

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

Н.М. Лазарев, Б.И. Петров, А.В. Пискунов, Т.С. Почекутова, В.В. Семёнов
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
г. Нижний Новгород, Россия

Настоящая работа является продолжением начатых ранее исследований термических свойств комплексов Sn(IV) с тридентатными иминопиридиновыми лигандами. Изучение термических свойств и получение температурных зависимостей давления насыщенного пара комплексов Sn(IV) с тридентатными иминопиридиновыми 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: 2,4-ди-трет-бутил-6-((фенил(пиридин-2-ил)метил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**1**), 4-метил-2-((фенил(пиридин-2-ил)метил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**2**) и 4-хлор-2-((фенил(пиридин-2-ил)метил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**3**). Соединения, имеющие иминопиридиновую функцию и способную к ковалентному связыванию с металлом фенольную группу были получены методом темплатного синтеза из тетрахлорида олова, различных *o*-аминофенолов и α -карбонилзамещённых пиридинов. Методом ДСК в интервале температур 25–500 °С изучены фазовые переходы соединений **1–3**. 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: 300, 320 и 330 °С для **1–3** соответственно. Для изученных комплексов получены температурные зависимости давления насыщенного пара с помощью эффузионного метода Кнудсена с весовой регистрацией количества сублимированного вещества. В результате проведённых экспериментов выяснено, что соединения **1–3** сублимируют в диапазонах температур 239–244, 228–260 и 226–256 °С соответственно. Рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации.

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

Введение

Известно, что основания Шиффа составляют важный класс наиболее широко используемых органических соединений и имеют широкий спектр применения во многих областях, включая аналитическую, биологическую и неорганическую химию [1–4]. Основания Шиффа приобрели значение в области медицины и фармацевтики благодаря широкому спектру биологических свойств, таких как противовоспалительные [5–9], анальгетические [6–9], противомикробные [10–15], противогрибковые [16–17], противосудорожные [18], противотуберкулезные [19–20], противораковый [21–24]. Помимо этого основания Шиффа также используются в качестве катализаторов, промежуточных соединений в органическом синтезе, красителей, пигментов, полимерных стабилизаторов [25–28] и ингибиторов коррозии [29]. Основания Шиффа сыграли важную роль в развитии координационной химии и стали ключевым моментом в развитии неорганической биохимии и оптических материалов [30–32].

Ранее в работе [33] было проведено изучение термических свойств, а также были получены температурные зависимости давления насыщенного пара для тридентатных оснований Шиффа,

представляющих собой иминопиридиновые комплексы олова(IV) с незамещённым атомом углерода при иминном азоте, отличающиеся заместителями в фенолятном фрагменте. Целью настоящей работы является исследование термических свойств аналогичных соединений олова(IV), в которых дополнительно введён фенольный заместитель у атома углерода в иминной группе и, в соответствии с этим, проведена оценка влияния состава лигандов исследуемых комплексов 1–3 и ранее изученных соединений [33] на их летучесть.

Экспериментальная часть

Комплексы олова 1–3 с тридентатными ONN-лигандами (рис. 1) синтезировали по методике, описанной в работе [34].

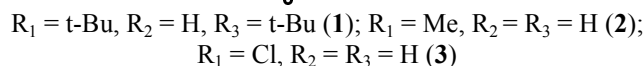
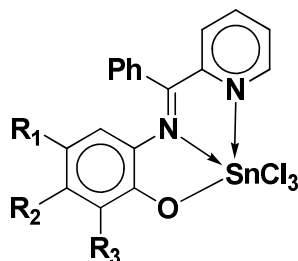


Рис. 1. Строение комплексов Sn(IV) с тридентатными иминопиридиновыми лигандами

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) была использована для изучения фазовых переходов соединений 1–3 с помощью прибора DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch Geratebau, Германия) в интервале температур 25–500 °С. Надежность работы прибора проверяли с помощью стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. Выяснено, что устройство и методика измерений позволяют оценивать температуры превращения с точностью $\pm 0,5$ °С, а энтальпии фазовых переходов – с погрешностью эксперимента не выше ± 1 %. Измерения комплексов проводились в атмосфере аргона со скоростью нагрева 5 град./мин [35–36].

Для получения температурных зависимостей давления насыщенного пара комплексов 1–3 использовался эффузионный метод Кнудсена [37–38]. Для этого применялась эффузионная камера из нержавеющей стали диаметром 9 мм и высотой 11 мм. Эффузионное отверстие представляет 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 $K \cdot S = 8,14 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$.

Исследуемое вещество возгоняется при нагревании эффузионной камеры в вакууме ($1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.), 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 термодпары ($\pm 0,1$ °С).

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, см^2 ; 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 литературные данные [39]. Температурная зависимость давления пара $\text{Cr}(\text{CO})_6$ для интервала 305–330 К описывается уравнением $\lg p(\text{мм рт. ст.}) = 11,299 - 3413,5/T$ ($R^2 = 0,998$), 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

Фазовые переходы комплексов 1–3 в конденсированной фазе изучались с помощью метода ДСК в интервале температур 25–500 °С. 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: 300, 320 и 330 °С для 1–3 соответственно.

Измерения давлений насыщенных паров комплексов 1–3 в температурных диапазонах 239–244, 228–260 и 226–256 °С соответственно (рис. 2) проводились методом Кнудсена с массовой регистрацией количества сублимированных соединений. На рис. 3 для сравнения приведены температурные зависимости давления насыщенного пара ранее изученных соединений: 2,4-дитретбутил-6((пиридин-2-илметил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (4), 4-метил-2((пиридин-2-илметил)амино)-фенолятотрихлоролово(IV) (5) и 4-хлор-2((пиридин-2-имметил)амино)-фенолятотрихлоролово(IV) (6) [33].

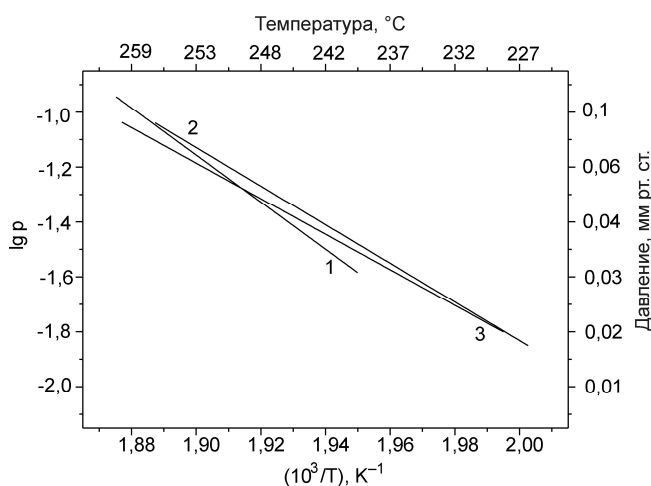


Рис. 2. Температурные зависимости давления насыщенного пара соединений 1–3

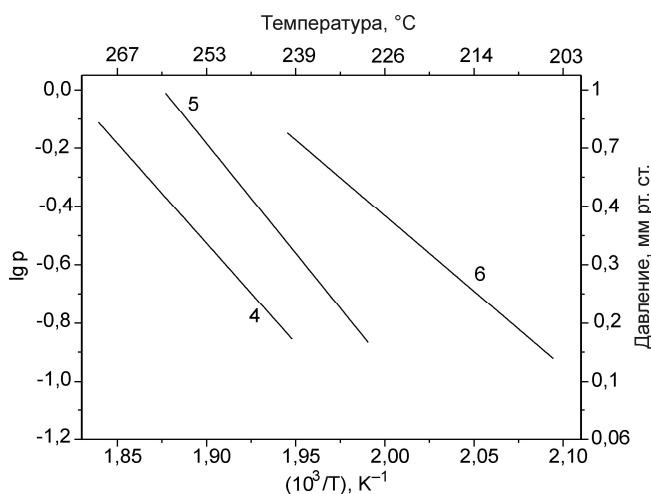


Рис. 3. Температурные зависимости давления насыщенного пара соединений 4–6 [33]

Физическая химия

Значения коэффициентов уравнений давления пара $\lg p$ (мм рт. ст) = $-A/T + B$, а также термодинамические параметры сублимации – энтальпии сублимации ($\Delta_{\text{субл}}H$) и энтропии сублимации ($\Delta_{\text{субл}}S$) для соединений **1–3** и данные для ранее изученных комплексов **4–6** [33], приведены в таблице.

Коэффициенты уравнений A и B зависимости давления насыщенного пара $\lg p = -A/T + B$ и термодинамические параметры процесса сублимации для комплексов **1–3**

Соединение	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	A	B	$\Delta_{\text{субл}}H,$ (кДж·моль ⁻¹)	$\Delta_{\text{субл}}S,$ (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	Ссылка
1	239–244	8,58 ± 0,58	15,14 ± 1,12	164,16 ± 2,5	234,63 ± 4,6	Данная работа
4	240–270	7,52 ± 0,21	14,11 ± 0,39	143,91 ± 1,9	214,92 ± 2,7	[33]
2	228–260	7,03 ± 1,29	12,23 ± 2,53	134,59 ± 2,7	178,94 ± 5,1	Данная работа
5	229–259	6,84 ± 0,35	12,47 ± 0,67	130,9 ± 1,7	183,53 ± 2,6	[33]
3	226–256	6,47 ± 1,52	11,11 ± 2,94	123,89 ± 2,2	157,51 ± 4,5	Данная работа
6	204–240	5,18 ± 0,11	9,94 ± 0,23	99,13 ± 1,3	135,11 ± 2,1	[33]

Сравнительный анализ термохимических свойств и давления насыщенных паров исследуемых комплексов **1–3** показывает, что в ряду соединений с идентичными заместителями при иминном атоме углерода и различными углеводородными заместителями (Me, t-Bu) в фенолятном фрагменте наблюдаются близкие значения температур плавления, интервалов сублимации, температуры начала термического разложения и термодинамических параметров сублимации. Незначительное увеличение энтальпии сублимации в случае введения Ph-заместителя при переходе от комплекса **4** к **1** или **5** к **2** можно объяснить увеличением молекулярной массы. В случае Cl-содержащих комплексов **3** и **6** следует отметить более низкую летучесть по сравнению с аналогичными комплексами, содержащими углеводородные заместители в фенольном кольце (Me, t-Bu).

Заключение

В работе проведено исследование термических свойств комплексов олова(IV), содержащих тридентатные иминопиридиновые лиганды, а также фенольный фрагмент при иминном атоме углерода. Фазовые переходы комплексов в конденсированной фазе изучали с помощью метода ДСК в интервале температур 25–500 °С. Для всех изученных комплексов выявлен эндотермический переход, связанный с плавлением ($T_{\text{пл}} = 300, 320$ и 330 °С для **1–3** соответственно). Измерения давлений насыщенных паров комплексов **1–3** проводились эффузионным методом Кнудсена с массовой регистрацией количества сублимированных соединений. Данные соединения конгруэнтно сублимируют в температурных диапазонах 239–244, 228–260 и 226–256 °С для **1–3** соответственно.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

Литература

1. Dhar, D.N. Schiff Bases and Their Applications / D.N. Dhar, C.L. Taploo // J. Sci. Ind. Res. (India). – 1982. – V. 41, iss. 8. – P. 501–506.
2. Schiff Bases: a Versatile Pharmacophore / A. Kajal, S. Bala, S. Kamboj et al. // J. Catal. – 2013. – V. 2013. – P. 1–15. DOI: 10.1155/2013/893512.
3. Metal Complexes Driven from Schiff Bases and Semicarbazones for Biomedical and Allied Applications: a Review / M.S. More, P.G. Joshi, Y.K. Mishra et al. // Mater. Today Chem. – 2019. – V. 14. – 100195. DOI: 10.1016/j.mtchem.2019.100195.

4. Application of Metal Complexes of Schiff Bases-a Review / S. Kumar, D. Nath Dhar, P.N. Saxena et al. // J. Sci. Ind. Res. (India). – 2009. – V. 68, iss. 3. – P. 181–187.
5. Synthesis, Characterization and Anti-inflammatory Evaluation of New Fluorobenzothiazole Schiff's Bases / B.S. Sathe, E. Jaychandran, V.A. Jagtap et al. // Int. J. Curr. Pharm. Res. – 2011. – V. 3, iss. 3. – P. 164–169.
6. A Systemic Review of Schiff Bases as an Analgesic, Anti-inflammatory / K.Rana, A. Panduran-gan, N. Singh et al. // Int. J. Curr. Pharm. Res. – 2011. – V. 4, iss. 2. – P. 5–11.
7. Synthesis of Schiff Bases of 2-Amino-5-aryl-1,3,4-thiadiazole and its Analgesic, Anti-Inflammatory, Anti-Bacterial and Anti-Tubercular Activity / A. Pandey, D. Dewangan, S. Verma et al. // Int. J. Chemtech. Res. – 2011. – V. 3, iss. 1. – P. 178–184. DOI: 10.1155/2012/145028.
8. Synthesis and Biological Screening of Certain New Triazole Schiff Bases and Their Derivatives Bearing Substituted Benzothiazole Moiety / C. Chandramouli, M.R. Shivanand, T.B. Nayanbhai et al. // J. Chem. Pharm. – 2012. – V. 4, iss. 2. – P. 1151–1159.
9. Synthesis and Biological Evaluation of Schiff Bases of 4-Iminophenazone as an Anti-inflammatory, Analgesic and Antipyretic Agent / S. Murtaza, M.S. Akhtar, F. Kanwal et al. // J. Saudi Chem. Soc. – 2017. – V. 21, iss. 1. – P. 359–372.
10. Antimicrobial Activity Studies of Mononuclear and Binuclear Mixed-Ligand Copper(II) Complexes Derived from Schiff Base Ligands and 1,10-Phenathroline / M. Tumer, H. Koksall, S. Serin et al. // Transit. Met. Chem. – 1999. – V. 24. – P. 13–17. DOI: 10.1023/A:1006996722406.
11. Schiff Bases: a Short Review of Their Antimicrobial Activities / C.M. das Silva, D.L. da Silva, L.V. Modolo et al. // J. Adv. Res. – 2011. – V. 2, Iss. 1. – P. 1–8. DOI: 10.1016/j.jare.2010.05.004
12. Synthesis and Antimicrobial Activities of Schiff Bases Derived from 5-Chloro-salicylaldehyde / L. Shi, H.-M. Ge, S.-H. Tan et al. // Eur. J. Med. Chem. – 2007. – V. 42, iss. 4. – P. 558–564. DOI: 10.1016/j.ejmech.2006.11.010
13. Synthesis of Schiff Bases of 4-(4-Aminophenyl)-morpholine as Potential Antimicrobial Agents / P. Panneerselvam, R.R. Nair, G. Vijayalakshmi et al. // Eur. J. Med. Chem. – 2005. – V. 40, iss. 2. – P. 225–229. DOI: 10.1016/j.ejmech.2004.09.003.
14. Ispir, E. Synthesis, Characterization, Antimicrobial and Genotoxic Activities of New Schiff Bases and Their Complexes / E. Ispir, S. Toroglu, A. Kayraldiz // Transit. Metal Chem. – 2008. – V. 33, iss. 8. – P. 953–960. DOI: 10.1007/s11243-008-9135-2.
15. Antibacterial, Antifungal and *in vitro* Antileukaemia Activity of Metal Complexes with Thiosemicarbazones / E. Pahonty, F. Julea, T. Rosu et al. // J. Cell. Mol. Med. – 2015. – V. 19, iss. 4. – P. 865–878. DOI: 10.1111/jcmm.12508.
16. Characteristic Spectral Studies and *in vitro* Antifungal Activity of Some Schiff Bases and Their Organotin(IV) Complexes / W. Rehman, M.K. Baloch, B. Muhammad et al. // Chi. Sci. Bull. – 2004. – V. 49. – P. 119–122. DOI: 10.1360/03wb0174.
17. Schiff Bases as Potential Fungicides and Nitrification Inhibitors / N. Aggarwal, R. Kumar, P. Dureja et al. // J. Agric. Food Chem. – 2009. – V. 57, Iss. 18. – P. 8520–8525. DOI: 10.1021/jf902035w
18. Chaubey, A. N. Synthesis and Anticonvulsant Activity (Chemo Shock) of Schiff and Mannich Bases of Isatin Derivatives with 2-amino Pyridine (Mechanism of Action) / A.N. Chaubey S.N. Pandeya // Int. J. Pharmtech. Res. – 2012. – V. 4, iss. 4. – P. 590–598. DOI: 10.11648/j.ajhc.20190502.12
19. Hearn, M. J. Design and Synthesis of Antituberculars: Preparation and Evaluation Against Mycobacterium Tuberculosis of an Isoniazid Schiff Base / M.J. Hearn, M.H. Cynamon // J. Antimicrob. Chem. – 2004. – V. 53, iss. 2. – P. 185–191. DOI: 10.1093/jac/dkh041.
20. Aboul-Fadl, T. Synthesis, Antitubercular Activity and Pharmacokinetic Studies of some Schiff Bases Derived from 1-Alkylisatin and Isoicotinic Acid Hydrazide (INH) / T. Aboul-Fadl, F.A. Mohammed, E.A. Hassan // Arch. Pharm. Res. – 2003. – V. 26, iss. 10. – P. 778–784. DOI: 10.1007/BF02980020
21. Recent Advances in Iron Complexes as Potential Anticancer Agents / W.A. Wani, U. Baig, S. Shreaz et al. // New J. Chem. – 2016. – V. 40, iss. 2. – P. 1063–1090. DOI: 10.1039/C5NJ01449B.
22. Sridevi, G. Schiff Bases Metal Complexes as Anticancer Agents / G. Sridevi, S. A. Antony, R. Angayarkani // Asian J. Chem. – 2019. – V. 31, iss. 3. – P. 493–504. DOI: 10.14233/ajchem.2019.21697

23. Tadele, K.T. Schiff Bases and Their Metal Complexes as Potential Anticancer Candidates: a Review of Recent Works / K.T. Tadele, T.W. Tsega // *AntiCancer Agents Med. Chem.* – 2019. – V. 19, iss. 15. – P. 1786–1795. DOI: 10.2174/18715206196661902271716.
24. Miri, R. QM Study and Conformational Analysis of am Isatin Schiff Base as a Potential Cytotoxic Agent / R. Miri, N. Razzaghi-asl, M.K. Mohammadi // *J. Mol. Mod.* – 2013. – V. 19. – P. 727–735. DOI: 10.1007/s00894-012-1586-x.
25. The Role of Aromatic Schiff Bases in the Dyes Techniques / K.M. Abuamer, A.A. Maihub, M.M. El-Ajaily et al. // *Inter. J. Organic. Chem.* – 2014. – V. 4, iss. 1. – P. 7–15. DOI: 10.4236/ijoc,2014.41002.
26. Visual-Pigment Spectra: Implications of the Protonation of the Retinal Schiff Base / B. Honig, A. D. Greenberg, U. Dinur et al. // *Biochem.* – 1976. – V. 15, iss. 21. – P. 4593–4599. DOI: 10.1021/bi00666a008.
27. A Highly Sensitive and Selective Fluorescent Sensor for the Determination of Copper(II) Based on a Schiff Base. // N Aksuner, E Henden, I Yilmaz et al. // *Dyes Pigm.* – 2009. – V. 83, iss. 2. – P. 211–217. DOI: 10.1016/j.dyepig.2009.04.012.
28. Tanaka, K. Synthesis, Crystal Structures and Photochromic Properties of Novel Chiral Schiff Base Macrocycles / K. Tanaka, R. Shimoura, M.R. Caira // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – V. 51, Iss. 2. – P. 449–452. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.11.062.
29. Investigation on Some Schiff Bases as HCl Corrosion Inhibitors for Copper/ S. Li, S. Chen., S. Lei et al. // *Corros. Sci.* – 1999. – V. 41, iss. 7. – P. 1273–1287. DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00183-8.
30. Blue Electroluminescence in Thin Films of Azomethin-zinc Complexes / Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 32, iss. 4. – P. L511–L513. DOI: 10.1143/JJAP.32.L511.
31. Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Study of Green Light Emitting bis(1[4-butylphenyl]imino)methyl haphthalen-2-ol) Ni (II) Complex / M. Srinivas, T.O. Shrungesh Kumar, K.M. Mahadevan et al. // *J. Science: Adv. Mater. and Devices.* – 2016. – V. 1. – P. 324–329. DOI: 10.1016/j.samd.2016.07.002.
32. Coordination of N,O-donor Appended Schiff Base Ligand (H2L1) towards Zinc(II) in Presence of Pseudohalides: Syntheses, Crystal Structures, Photoluminescence, Antimicrobial Activities and Hirshfeld Surfaces / D. Majumdar, J.K. Biswas, M. Mondal et al. // *J. Mol. Struct.* – 2018. – V. 1155. – P. 745–757. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.052.
33. Температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов олова(IV) с тридендатными 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.
34. Темплатный синтез комплексов олова(IV) с тридендатными иминопиридиновыми лигандами / А.В. Пискунов, О.Ю. Трофимова, А.В. Малеева, А.В. Черкасов // *Координационная химия.* – 2019. – Т. 45, № 3. – С. 158–169. DOI: 10.1134/S0132344X1902004X
35. Hohne, G. W. H. Differential Scanning Calorimetry / G.W.H. Hohne, W.F. Hemminger, H.F. Flammersheim. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. – 299 p.
36. 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
37. 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
38. Лебедев, Ю.А. Термохимия парообразования органических веществ / Ю.А. Лебедев, Е.А. Мирошниченко. – М.: Наука, 1981. – 216 с.
39. Сыркин В.Г. Карбонилы металлов / В.Г. Сыркин. – М.: Наука, 1983. – 200 с.

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

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

Почекутова Татьяна Семёновна – научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 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 Российской академии наук, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 5 октября 2021 г.

DOI: 10.14529/chem220111

TEMPERATURE DEPENDENCES OF THE SATURATED VAPOR PRESSURE OF TIN (IV) COMPLEXES WITH POLYDENTATE LIGANDS

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

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

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

The present paper is a continuation of the previously pursued studies of thermal properties of the Sn(IV) complexes with tridentate iminopyridine ligands. The study of thermal properties including temperature dependences of the saturated vapor pressure for Sn(IV) complexes with the tridentate iminopyridine ligands by differential scanning calorimetry (DSC) and the Knudsen effusion method leads to the use of the studied compounds as luminescent materials, as well as components for nonlinear optics. Coordination compounds of tin (IV) containing tridentate Schiff bases were chosen as objects of research: 2,4-di-tert-butyl-6-((phenyl (pyridin-2-yl)methylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**1**), 4-methyl-2-((phenyl (pyridin-2-yl)methylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**2**), 4-chloro-2-((phenyl (pyridin-2-yl)methylene)amino) phenolatotrichlorotin(IV) (**3**). These compounds were obtained by template synthesis from tin tetrachloride, various o-aminophenols, and α -carbonyl substituted pyridines; they contain an iminopyridine function and are capable of covalently binding to a metal by a phenolic group. Phase transitions of compounds **1–3** were studied by DSC in the temperature range 25–500 °C. For all studied complexes an endothermic transition correlated to melting was revealed. The melting points of the studied compounds were taken to be the temperature values corresponding to the onset of the transition, according to the standard Netzsch Software Proteus method: 300, 320 and 330 °C for **1–3**, respectively. The temperature dependences of the saturated vapor pressure were obtained for the studied complexes, using the Knudsen effusion method with the weight recording of the amounts of sublimated substances. As a result of the experiments it was found that compounds **1–3** sublimated in the temperature ranges of 239–244, 228–260 and 226–256 °C, respectively. Thermodynamic parameters of sublimation processes were calculated.

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

References

1. Dhar D.N., Taploo C.L. Taploo Schiff Bases and Their Applications. *J. Sci. Ind. Res.*, 1982., vol. 41, no. 8, pp. 501–506.

2. Kajal A., Bala S., Kamboj S., Sharma N., Saini V. Schiff bases: a Versatile Pharmacophore. *J. Catal.*, 2013, vol. 2013, pp. 1–15. DOI: 10.1155/2013/893512.
3. More M.S., Joshi P.G., Mishra Y.K., Khanna P.K. Metal Complexes Driven from Schiff Bases and Semicarbazones for Biomedical and Allied Applications: a Review. *Mat. Today Chem.*, 2019, vol. 14, pp. 100195–100200. DOI: 10.1016/j.mtchem.2019.100195.
4. Kumar S., Nath Dhar D., Saxena P.N., Kanpur T. Application of Metal Complexes of Schiff Bases-A Review. *J Sci Ind Res.*, 2009, vol. 68, no. 3, pp. 181–187.
5. Sathe B.S., Jaychandran E., Jagtap V.A., Sreenuvasa G.M. Synthesis Characterization and Anti-Inflammatory Evaluation of New Fluorobenzothiazole Schiff's Bases. *Inter. J. Pharm. Res. and Devel-op.*, 2011, vol. 3, no. 3, pp. 164–169.
6. Rana K., Pandurangan A., Singh N., Tiwari A. K. A Systemic Review of Schiff Bases as an Analgesic, Anti-Inflammatory. *Inter. J. Curr. Pharm. Res.*, 2012, vol. 4, no. 2, pp. 5–11.
7. Pandey A., Dewangan D., Verma S., Mishra A., Duney R.D. Synthesis of Schiff Bases of 2-Amino-5-aryl-1,3,4-thiadiazole and its Analgesic, Anti-Inflammatory, Anti-Bacterial and Anti-Tubercular Activity. *Inter. J. Chem. Tech Res.*, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 178–184. DOI: 10.1155/2012/145028.
8. Chandramouli C., Shivanand M.R., Nayanbhai T.B., Bheemachari B., Udupi R.H. Synthesis and Biological Screening of Certain New Triazole Schiff Bases and Their Derivatives Bearing Substituted Benzothiazole Moiety. *J. Chem. Pharm. Res.*, 2012, vol. 4, no. 2, pp. 1151–1159.
9. Murtaza S., Akhtar M.S., Kanwal F., Abbas A., Ashiq A., Shamim A. Synthesis and Biological Evaluation of Schiff Bases of 4-Iminophenazone as an Anti-Inflammatory, Analgesic and Antipyretic Agent. *J. Saud. Chem. Soc.*, 2017, vol. 21, iss.1, pp. 359–372.
10. Tumer M., Koksall H., Serin S., Digrak M. Antimicrobial Activity Studies of Mononuclear and Binuclear Mixed-Ligand Copper(II) Complexes Derived from Schiff Base Ligands and 1,10-phenathroline. *Transit. Met. Chem.*, 1999, vol. 24, pp. 13–17. DOI: 10.1023/A:1006996722406.
11. Da Silva C.M., Da Silva D.L., Modolo L.V., Alves R.B., De Resendr M.A. Schiff Bases: a Short Review of Their Antimicrobial Activities. *J. Advan. Res.*, 2011, vol. 2, no. 1, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.jare.2010.05.004
12. Shi L., Ge H.-M., Tan S.-H., Li H.-Q., Song Y.-C., Shu H.-L., Tan R.-X. Synthesis and Antimi-crobal Activities of Schiff Bases Derived from 5-Chloro-salicylaldehyde. *Europ. J. Med. Chem.*, 2007, vol. 42, no. 4, pp.558–564. DOI: 10.1016/j.ejmech.2006.11.010.
13. Pannerselvam P., Nair R.R., Vijayalakshmi G., Subramanian E.H., Sridhar S.K. Synthesis of Schiff Bases of 4-(4-Aminophenyl)-morpholine as Potential Antimicrobial Agents. *Europ. J. Med. Chem.*, 2005 vol. 40, no. 2, pp. 225–229. DOI: 10.1016/j.ejmech.2004.09.003.
14. Ispir E., Toroglu S., Kayraldiz A. Synthesis, Characterization, Antimicrobial and Genotoxic Ac-tivities of New Schiff Bases and Their Complexes. *Trans. Met. Chem.*, 2008, vol. 33, no. 8, pp. 953–960. DOI: 10.1007/s11243-008-9135-2.
15. Pahontu E., Julea F., Rosu T., Purcares V., Chumakov Y., Petrenco P., Gulea A. Antibacterial, Antifungal and in vitro Antileukaemia Activity of Metal Complexes with Tiosemicarbazones. *J. Cel. Mol. Med.*, 2015, vol. 19, no. 4, pp. 865–878. DOI: 10.1111/jcmm.12508.
16. Rehman W., Baloch M.K., Muhammad B., Badshah A., Khan K.M. Characteristic Spectral Stu-dies and in vitro Antifungal Activity of Some Schiff Bases and Their Organotin(IV) Complexes. *Chin. Sci. Bull.*, 2004, vol. 49, pp. 119–122. DOI: 10.1360/03wb0174.
17. Aggarwal N. Kumar R., Dureja P., Rawar D.S. Schiff Bases as Potential Fungicides and Nitrifi-cation Inhibitors. *J. Agricul. Food Chem.*, 2009, vol. 57, no. 18, pp. 8520–8525. DOI: 10.1021/jf902035w.
18. Chaubey A.N., Pandeya S.N. Synthesis and Anticonvulsant Activity (Chemo Shock) of Schiff and Mannich Bases of Isatin Derivatives with 2-Amino Pyridine (Mechanism of Action). *Inter. J. Pharmatech.*, vol. 4, no. 4, pp. 590–598. DOI: 10.11648/j.ajhc.20190502.12.
19. Hearn M.J., Cynamon M.H. Design and Synthesis of Antituberculars: Preparation and Evalua-tion Against Mycobacterium Tuberculosis of an Isoniazid Schiff Base. *J. Antimicrob. Chemother.*, 2004, vol. 53, no. 2, pp. 185–191. DOI: 10.1093/jac/dkh041.

20. Aboul-Fadl T., Mohammed F.A., Hassan E.A. Synthesis, Antitubercular Activity and Pharmacokinetic Studies of Some Schiff Bases Derived from 1-Alkylisatin and Isoicotinic Acid Hydrazide (INH). *Arch. Pharmacol. Res.*, 2003, vol. 26, no. 10, pp. 778–784. DOI: 10.1007/BF02980020.
21. Wani W.A., Baig U., Shreaz S., Shiekh R.A. Iqbal P.F., Jammel E., Ahmadi A., Mohd-Setapar S.H., Mushtaque Md., Hun L.T. Recent Advances in Iron Complexes as Potential Anticancer Agents. *New J. Chem.*, 2016, vol. 40, no. 2, pp. 1063–1090. DOI: 10.1039/C5NJ01449B.
22. Sridevi G., Antony S.A., Angayarkani R. Schiff Bases Metal Complexes as Anticancer Agents. *Asia J. Chem.*, 2019, vol. 31, no. 3, pp. 493–504. DOI: 10.14233/ajchem.2019.21697
23. Tadele K.T., Tsega T.W. Schiff Bases and Their Metal Complexes as Potential Anticancer Candidates: a Review of Recent Works. *Anti-Cancer Agent. Med. Chem.*, 2019, vol. 19, no. 15, pp. 1786–1795. DOI: 10.2174/18715206196661902271716.
24. Miri R., Razzaghi-asl N., Mohammadi M.K. QM Study and Conformational Analysis of am Isatin Schiff Base as a Potential Cytotoxic Agent. *J. Molecul. Model.*, 2013, vol. 9, pp. 727–735. DOI: 10.1007/s00894-012-1586-x.
25. Abuamer K.M., Maihub A.A., El-Ajaily M.M., Etoriki A.M., Abou-krissha M.M., Almagani M.A. The Role of Aromatic Schiff Bases in the Dyes Techniques. *Intern. J. Organic. Chem.*, 2014, vol. 4, no. 1, pp. 7–15. DOI: 10.4236/ijoc.2014.41002.
26. Honig B., Greenberg A.D., Dinur U., Ebrey T.G. Visual-Pigment Spectra: Implications of the Protonation of the Retinal Schiff Base. *Biochem.*, 1976, vol. 15, no. 21, pp. 4593–4599. DOI: 10.1021/bi00666a008
27. Aksuner N., Henden E., Yilmaz I., Cukurovali A. A highly Sensitive and Selective Fluorescent Sensor for the Determination of Copper(II) Based on a Schiff Base. *Dyes Pigm.*, 2009, vol. 83, no. 2, pp. 211–217. DOI: 10.1016/j.dyepig.2009.04.012.
28. Tanaka K., Shimoura R., Caira M. R. Synthesis, Crystal Structures and Photochromic Properties of Novel Chiral Schiff Base Macrocycles. *Tetrahedr. Lett.*, 2010, vol. 51, no. 2, pp. 449–452. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.11.062.
29. Li S., Chen S., Lei S., Ma H., Yu R., Liu D. Investigation on Some Schiff Bases as HCl Corrosion Inhibitors for Copper. *Corr. Scien.*, 1999, vol. 41, no. 7, pp. 1273–1287. DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00183-8
30. Hamada Y., Sano T., Fujita M., Fujii T., Nishio Y., Shibata K. Blue Electroluminescence in Thin Films of Azomethin-Zinc Complexes. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1993 vol. 32, no. 4, pp. L511–L513. DOI: 10.1143/JJAP.32.L511.
31. Srinivas M., Shringesh Kumar T.O., Mahadevan K.M., Naveen S., Vijayakumar G.R., Hagabushana H., Kumara M.N., Lokanath N.K. Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Study of Green Light Emitting Bis(1[94-butylphenyl]imino)methyl haphthalen-2-ol) Ni (II) Complex. *J. Science: Adv. Mater. Devices.*, 2016, vol. 1, pp. 324–329. DOI: 10.1016/j.samd.2016.07.002.
32. Majumdar D., Biswas J.K., Mondal M., Babu M.S.S., Metre R.K., Das S., Bankura K., Mishra D. Coordination of N,O-Donor Appended Schiff Base Ligand (H2L1) towards Zinc(II) in Presence of Pseudohalides: Syntheses, Crystal Structures, Photoluminescence, Antimicrobial Activities and Hirshfeld Surfaces. *J. Molecul. Struct.*, 2018. vol. 1155, pp. 745–757. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.052.
33. 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.
34. 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. DOI: 10.1134/S1070328419020040
35. Hohne G. W. H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. Differential Scanning Calorimetry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
36. Drebuschak V.A. Calibration Coefficient of a Heat-Flow DSC. Part II. Optimal Calibration Procedure. *J. Therm. Cal.*, 2005, vol. 79, no. 1, pp. 213–218. DOI: 10.1007/s10973-004-0586-1.
37. 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

38. Lebedev Yu. A., Miroshnichenko E.A. *Termokhimiya Paroobrazovaniya Organicheskikh Veshchestv* [Thermochemistry of Vaporization of Organic Compounds], Moscow; Nauka, 1981. 216 p.
39. Syrkin V.G. *Karbonily Metallov* [Metal Carbonyls], Moscow; Khimiya, 1983. 200 p.

Received 5 October 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов олова(IV) с полидентатными лигандами / Н.М. Лазарев, Б.И. Петров, А.В. Пискунов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 1. – С. 95–104. DOI: 10.14529/chem220111

FOR CITATION

Lazarev N.M., Petrov B.I., Piskunov A.V., Pohekutova T.S., Semenov V.V. Temperature Dependences of the Saturated Vapor Pressure of Tin (IV) Complexes with Polydentate Ligands. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 1, pp. 95–104. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220111
