Вінницький національний технічний університет
Міністерства освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПАНЧЕНКО ТЕТЯНА ІВАНІВНА

УДК 541.49+546.562+546.74+546.73

ДИСЕРТАЦІЯ
СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОМЕТАЛЕВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ДЕЯКИХ 3d-МЕТАЛІВ З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИ-, ТІОСЕМИКАРБАЗИДОМ

02.00.01 – неорганічна хімія
10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Т. І. Панченко

Науковий керівник Ранський Анатолій Петрович, доктор хімічних наук, професор

Вінниця 2018

АНОТАЦІЯ

Панченко Т. І. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія» (102 Хімія) – Вінницький національний технічний університет – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена синтезу гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, встановлення їх складу, будови та електропровідних властивостей, як потенційних напівпровідникових матеріалів.

Розроблено методики матричного синтезу 23 координаційних сполук купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом трьох типів, 17 з яких є новими та відповідають загальним формулам:

– $M^1[M^2L'^1]_2 \cdot xH_2O$ і $M^1[CoL'^1(H_2O)_2]_2 \cdot xH_2O$, де $M^1 = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}; $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; x = 0 – 5; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид;

– $M^1[M^2L'^2]_2 \cdot xH_2O$, де $M^1 = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}; $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; x = 1 – 4; H_3L^2 = N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазид;

– $M^1[M^2L'^1 \cdot M^3Cl_3]$, де $M^1 = K^+$, NH_4^+; $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; $M^3 = Sb^{3+}$, Bi^{3+}; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид.

Склад та будову отриманих гетерометалевих координаційних сполук встановлено методами елементного, рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів (РСА), магнетохімії, термогравіметрії, кондуктометрії та ІЧ-спектроскопії.

Досліджено вплив катіона металу і умов проведення матричного синтезу на склад гетерометалевих координаційних сполук 3d-металів (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом та показано, що:

– координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2L'^1]_2 \cdot xH_2O$ одержано матричним синтезом при стехіометричному співвідношенні $M^1 : M^2 : L'^1 = 1 : 1 : 1$,

в дві стадії (I ст.: pH = 6,5–8,5; II ст.: pH = 8,5–10,5), без виділення проміжного комплексу $M^2(HL^1)Cl$, що утворюється на I стадії. Установлено, що «збірка» кінцевого ліганду – L'^1 проходить на матриці катіону металу;

– координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2L'^2]_2 \cdot xH_2O$ одержано матричним синтезом при стехіометричному співвідношенні $M^1 : M^2 : L'^2 = 1 : 1 : 1$, в дві стадії (I ст.: pH = 7,5–8,5; II ст.: pH = 8,5–10,5), без виділення проміжного комплексу $M^2(HL^2)Cl$, що утворюється на I стадії. Установлено такий же порядок проходження матричного синтезу та наступну послідовність зміни лігандної складової: $H_2L^{1,2} \xrightarrow{pH = 6,5\text{-}8,5} HL^{1,2} \xrightarrow{pH = 8,5\text{-}10,5} L'^{1,2}$;

– координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2(L'^1) \cdot M^3Cl_3]$ одержували матричним синтезом (з врахуванням стадії отримання комплексу $M^1[M^2(L'^1)]$) при стехіометричному співвідношенні $M^1 : M^2 : L'^1 : M^3Cl_3 = 1 : 1 : 1 : 1$, в три стадії. Перша і друга стадія є класичним методом матричного синтезу координаційних сполук, а третя – кислотно-основною взаємодією «жорсткої» кислоти Льюїса M^3Cl_3 з «жорсткою» основою $M^1[M^2L'^1]$ в рамках теорії ЖМКО.

Установлено, що природа центрального йону металу визначає послідовність зміни лігандної складової та стадійність комплексоутворення:

– катіон кадмію(II) взаємодіє з салициліденсемикарбазидом (H_2L^1) в одну стадію з утворенням комплексу $H_2L^1 \cdot CdCl_2$;

– катіон купруму(II) взаємодіє з трьохзарядним аніоном N,N'-біс(оксисаліциліден)семикарбазидом (L'^1) в дві стадії з утворенням комплексу $M^1[M^2L'^1]_2 \cdot xH_2O$;

– комплекси $M^1[M^2L'^1] \cdot xH_2O$ взаємодіють у ацетонно-хлороформному розчині з M^3Cl_3 в три стадії (враховуючи синтез початкового комплексу) з утворенням координаційних сполук $M^1[M^2(L'^1) \cdot M^3Cl_3]$.

Досліджено електропровідні властивості синтезованих гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) і кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом і показано, що вони можуть застосовуватись як нові наноматеріали в електронній техніці. Виявлено, що гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II) або ніколу(II) і лужноземельних елементів з

N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом є діелектриками, а аналогічні за складом комплекси на основі кобальту(II) та гетерометалеві комплексні сполуки Cu(II) і Ni(II) на основі N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазиду – високочутливі напівпровідникові матеріали. Порівняльний аналіз електропровідних властивостей гетерометалевих комплексних сполук Cu(II) або Ni(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, чи тіосемикарбазидом показав, що заміна семикарбазона саліцилового альдегіда на тіосемикарбазон призводить до появи напівпровідникових властивостей в аналогічних за складом комплексних сполуках, а введення в склад комплексних сполук р-елементу призводить до розширення інтервалу робочих температур та пониження чутливості напівпровідникового матеріалу.

Крім того, синтезовані гетерометалеві сполуки можуть виступати як вихідні речовини для отримання простим і неенергоємним методом подвійних оксидів $BaNiO_3$ і $BaCoO_3$ структури перовскіту, які в техніці отримують довготривалим твердофазним спіканням суміші сполук металів.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше були синтезовані і виділені в індивідуальному стані 23 координаційні сполуки купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом трьох структурних типів, 17 з яких є новими, склад і будову яких встановлено методами елементного, рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізу, кондуктометрії, магнетохімії, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. Показано, що у координаційних сполуках 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом центральний атом металу координується через атоми Оксигену та Нірогену органічного ліганду з утворенням хелатного вузла $M^2O_2N_2$ (M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}), тоді як при додатковому використанні M^3Cl_3 (M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}) вище означений хелатний вузол змінюється до наступного $M^2O_2N_2 \cdot M^3Cl_3$.

Вперше методом матричного синтезу одержані гетерометалеві координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2L'^1M^3Cl_3]$, (M^1 = K^+, NH_4^+; M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}; M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}), до складу яких входять три різних за хімічною природою катіони металу (s-, p-, d-) та чотири хелатних цикли. Комплексним фізико-хімічним

дослідженням синтезованих сполук встановлено тип хімічного зв'язку (M^1–O) та центри координації катіонів металів (M^2, M^3) з трьохзарядним аніоном N,N'-біс(оксисаліциліден)семикарбазидом (L'^1), збірка якого стала можлива лише при проведенні матричного синтезу вище означених гетерометалевих комплексів.

Вперше запропонована послідовність та обґрунтована особливість взаємодії семи-, тіосемикарбазону саліцилового альдегіду ($H_2L^{1,\ 2}$) з деякими 3d-металами в водно-спиртовому розчині. Встановлено залежність σ-донорної активності депротонованого семи-, тіосемикарбазону саліцилового альдегіду ($H_2L^{1,\ 2}$) або N,N'-біс(оксисаліциліден)семи-, тіосемикарбазиду (L'^1, L'^2) та катіонів металів (Cu^{2+}, Cd^{2+}), що призводить до утворення координаційних сполук різного складу та будови $[Cu(HL^1)Cl \cdot H_2O]$ та $H_2L^1 \cdot CdCl_2$.

Встановлено, що синтезовані гетерометалеві координаційні сполуки в залежності від природи металу та температури володіють різними електропровідними властивостями та можуть бути використані як напівпровідникові матеріали.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати сприяють подальшому розвитку цілеспрямованого методу матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом та розширенню межі його використання для одержання координаційних сполук, як потенційних напівпровідникових матеріалів в мікроелектроніці та вихідних речовин для отримання подвійних оксидів структури перовскіту. Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету ім. М. Коцюбинського, кафедрах хімії та хімічної технології, електроніки та наносистем Вінницького національного технічного університету. Практичне значення отриманих результатів підтверджено 3 патентами України на корисну модель та відповідними актами впровадження.

Ключові слова: матричний синтез, гетерометалеві координаційні сполуки, 3d-метали, N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазид, електропровідні властивості, подвійні оксиди.

Список публікацій здобувача

Роботи, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, **Т. І. Панченко**, О. А. Гордієнко] // Укр. хім. журнал. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 74–79.

2. **Panchenko T.** Copper(II) and nickel(II) with N,N’-bis(salicylidene)thiosemicarbazide heterometal complex compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, No 3. – P. 243–248.

3. Synthesis and crystal structure of cadmium(II) dichloroaqua-salicylidenesemicarbazone / [**T. Panchenko**, M. Evseeva, A. Ranskiy, V. Baumer, O. Gordienko] // Chemistry and Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, No 3. – P. 285–290.

4. Євсєєва М. В. Гетерометалеві стибій(III) та бісмут(III)вмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / М. В. Євсєєва, **Т. І. Панченко**, А. П. Ранський // Укр. хім. журнал. – 2017. – Т. 83, № 6. – С. 81–88.

5. Матричний синтез комплексних сполук купруму(II) та кадмію(II) з саліциліденсемикарбазоном / [**Т. І. Панченко**, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський, Н. О. Діденко, В. М. Баумер] // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. – Т. 120, № 5. – С. 46–52.

6. Пат. 126163 Україна МПК C01G 55/00. Спосіб матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук / Ранський А. П., **Панченко Т. І.**, Євсєєва М. В. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201712879 ; заяв. 26.12.2017 ; опубл. 11.06.2018, Бюл. № 11.

7. Пат. 129202 Україна МПК C01G 55/00. Спосіб матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом / **Панченко Т. І.**, Ранський А. П., Євсєєва М. В. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201804083 ; заяв. 16.04.2018 ; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20.

8. Пат. 129207 Україна МПК C01G 55/00. Спосіб синтезу стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Євсєєва М. В., **Панченко Т. І.**, Ранський А. П. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201804132 ; заяв. 16.04.2018 ; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20.

Роботи, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

9. **Панченко Т. І.** Координаційні сполуки Купруму(II), Ніколу(II) або Кобальту(II) з похідними основ Шиффа / Т. І. Панченко, А. П. Ранський, М. В. Євсєєва // Тези допов. VI Міжнародн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 24-26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – Т. 1. – С. 67.

10. Гетерометалеві координаційні сполуки Cu(II), Ni(II) і Co(II) з основами Шиффа / [**Т. І. Панченко**, М. В. Євсєєва, Н. С. Звуздецька та ін.] // Збірник наук. статей [IV-й Всеукраїнський з’їзд екологів з міжнародною участю], (Вінниця, 25-27 вересня 2013 р.). – Вінниця, 2013. – С. 469–471.

11. **Панченко Т. І.** Гетерометалеві координаційні сполуки Cu(II), Ni(II) і Co(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Збірник тез допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. [«Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»], (Львів, 19-24 травня 2014 р.). – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С.140.

12. **Панченко Т. І.** Гетерометалеві координаційні сполуки як додатки до індустріальних олив / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Матеріали V Міжнародн. науково-техн. конф. [«Проблеми хіммотології. Теорія та практика

раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів»], (Київ, 6-10 жовтня 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 181–182.

13. **Панченко Т. І.** Координаційні сполуки купруму(II) та ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Тези допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. 1. – С. 103.

14. **Панченко Т. І.** Темплантний синтез координаційних сполук Купруму(II) і Ніколу(II) з деякими основами Шиффа / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Збірник тез допов. Дев'ята Українська наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 29-30 березня 2016 р.). – Вінниця, 2016. – С. 83.

15. **Панченко Т. І.** Синтез і властивості дихлороаквасаліциліден-семикарбазонкадмію(II) // Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Збірник тез допов. Десята Українська наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 27-29 березня 2017 р.). – Вінниця, 2017. – С. 96.

16. Гетерометалеві р-елементвмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з основами Шиффа / [**Т. І. Панченко**, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський, А. С. Прадівляна] // Збірник тез допов. Перша Міжнародна (Одинадцята Українська) наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 27-29 березня 2018 р.). – Вінниця, 2018. – С. 112.

17. **Панченко Т. І.** р-Елементвмісні координаційні сполуки купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Т. І. Панченко, А. П. Ранський, М. В. Євсєєва // Збірник тез допов. XX Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених (м. Дніпро, 17 – 20 вересня 2018). – Дніпро, 2018. – С. 68.

SUMMARY

Tetiana I. Panchenko. Synthesis and properties of heterometal coordination compounds of some 3d-metals with N,N'-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide. – Qualifying scientific work printed as manuscript.

The thesis for obtaining Ph.D. of chemical sciences (Doctor of Philosophy) by specialty 02.00.01 «Inorganic chemistry» (102 – Chemistry) – Vinnytsia National Technical University – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2018.

The thesis is dedicated to the synthesis of heterometal coordination compounds of some 3d-metals (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}) with N,N′-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide, establishing their composition, structure and electroconductive properties as potential semiconductor materials.

It has been developed methods of matrix synthesis of 23 coordination compounds of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Cadmium(II) with N,N′-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide of three types, 17 of which are new and correspond general formula:

– $M^1[M^2L'^1]_2 \cdot xH_2O$ and $M^1[CoL'^1(H_2O)_2]_2 \cdot xH_2O$, where $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; $M^1 = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}; x = 0 – 5; H_3L^1 = N,N′-bis(salicylidene)semicarbazide;

– $M^1[M^2L'^2]_2 \cdot xH_2O$, where $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; $M^1 = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}; x = 1–4; H_3L^2 = N,N′-bis(salicylidene)thiosemicarbazide;

– $M^1[M^2L'^1 \cdot M^3Cl_3]$, where $M^1 = K^+$, NH_4^+; $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; $M^3 = Sb^{3+}$, Bi^{3+}; H_3L^1 = N,N′-bis(salicylidene)semicarbazide.

Composition and structure of the obtained heterometal coordination compounds have been established by elemental, X-ray phase analysis and X-ray crystallography, magnetochemistry, thermogravimetric and conductivity analysis, IR-spectroscopy.

It has been investigated an influence of metal cation and conditions of matrix synthesis on the composition of heterometal coordination compounds of 3d-metals (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}) with N,N′-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide and shown that:

– coordination compounds of general formula $M^1[M^2L'^{1,2}]_2 \cdot xH_2O$ have been obtained by matrix synthesis with stoichiometric ratio $M^1 : M^2 : L'^1 : M^3Cl_3 = 1 : 1 : 1 : 1$

in two stages (I st.: pH = 6,5–8,5; II st.: pH = 8,5–10,5) without the selection of intermediate complex $M^2(HL^1)Cl$ which is formed in the first stage. It has been established that the «assemblage» of the final ligand – L'^1 is carried out on the matrix of metal cation.

– coordination compounds of general formula $M^1[M^2(L'^1) \cdot M^3Cl_3]$ have been obtained by matrix synthesis with stoichiometric ratio $M^1 : M^2 : L'^2 = 1 : 1 : 1$ in two stages, (I st.: pH = 7,5–8,5; II st.: pH = 8,5–10,5) without the selection of intermediate complex $M^2(HL^2)Cl$ which is formed in the first stage. The same sequence of matrix synthesis and the following sequence of change of the ligand component $H_2L^{1,2} \xrightarrow{pH = 6,5\text{-}8,5} HL^{1,2} \xrightarrow{pH = 8,5\text{-}10,5} L'^{1,2}$ has been established;

– coordination compounds of general formula $M^1[M^2(L'^1) \cdot M^3Cl_3]$ have been obtained by matrix synthesis (with considering the stage of the complex $M^1[M^2(L'^1)]$ obtaining) with stoichiometric ratio $M^1 : M^2 : L'^1 : M^3Cl_3 = 1 : 1 : 1 : 1$ in three stages. The first and second stage are the classical method of matrix synthesis of coordination compounds, and the third is the acid-base interaction of the «hard» Lewis acid M^3Cl_3 with the «hard» base $M^1[M^2L'^1]$ within of the HSAB theory.

It has been established that the nature of the central metal ion determines the change sequence of the ligand content and stages of the complexation:

– Cadmium(II) cation reacts with salicylidenesemicarbazide (H_2L^1) in one stage with the formation of a complex $H_2L^1 \cdot CdCl_2$;

– Copper(II) cation reacts with triple-charged N,N′-bis(oxy-salicylidene)semicarbazide anion (L'^1) in two stages with the formation of a complex $M^1[M^2L'^1]_2 \cdot xH_2O$;

– complexes $M^1[M^2L'^1] \cdot xH_2O$ react in acetone-chloroform solution with M^3Cl_3 in three stages (considering the synthesis of the initial complex) with the formation of coordination compounds $M^1[M^2(L'^1) \cdot M^3Cl_3]$.

The electroconductive properties of synthesized heterometal coordination compounds of Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) with N,N′-bis(salicylidene)semi-,

thiosemicarbazide have been investigated and shown that they can be used as new nanomaterials in electronics. It has been found that the heterometal coordination compounds of Copper(II) or Nickel(II) and alkaline-earth elements with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide are dielectrics, and similar Cobalt(II)-based complexes and heterometal Cu(II) and Ni(II) complex compounds based on N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide – highly sensitive semiconductor materials. A comparative analysis of the electroconductive properties of Cu(II) or Ni(II) heterometal complex compounds and alkaline-earth elements with N,N'-bis(salicylidene)semi- or thiosemicarbazide has been shown that the replacement of semicarbazone of salicylic aldehyde on thiosemicarbazone leads to the appearance of semiconducting properties in similar on the composition complex compounds, and the p-element introduction into the composition of complex compounds leads to an expansion of the operating temperature range and a decrease in the sensitivity of the semiconductor material.

In addition, synthesized heterometal compounds can act as initial materials for obtaining by simple and non-energetic method the double perovskite oxides $BaNiO_3$ and $BaCoO_3$, which in the technique are obtained by the long-term solid phase sintering of a mixture of metal compounds.

Scientific novelty of the obtained results. For the first time has been synthesized and isolated 23 coordinating compounds of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Cadmium(II) with N,N′-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide of three structural types, 17 of which are new and their composition and structure have been determined by elemental, X-ray phase analysis and crystallography, conductivity analysis, magnetochemistry, thermogravimetric and IR-spectroscopy. It has been shown that in the coordination compounds of 3d-metals with N,N′-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide the central metal atom is coordinated through the Oxygen and Nitrogen atoms of the organic ligand with the formation of chelate unit $M^2O_2N_2$ (M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}), while with the additional use of M^3Cl_3 (M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}), the above-mentioned chelate unit changes to the next $M^2O_2N_2 \cdot M^3Cl_3$.

For the first time using matrix synthesis have been obtained heterometal coordination compounds of the general formula $M^1[M^2L'^1M^3Cl_3]$, ($M^1 = K^+$, NH_4^+; $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; $M^3 = Sb^{3+}$, Bi^{3+}) which include three different in their nature metal cations (s-, p-, d-) and four chelate cycles. With the complex physicochemical research of the synthesized compounds has been determined the type of chemical bond (M^1–O) and coordination centers of metals cations (M^2, M^3) with triple-charged N,N′-bis(oxy-salicylidene)semicarbazide anion (L'^1), the assembly of which became possible only during the matrix synthesis of the above-mentioned heterometal complexes.

For the first time has been proposed sequence and explained feature of the interaction of semi-, thiosemicarbazone of salicylic aldehyde ($H_2L^{1,\ 2}$) with some 3d-metals in aqueous-alcohol solution. There has been established the σ-donor activity of deprotonated semi-, thiosemicarbazone of salicylic aldehyde ($H_2L^{1,\ 2}$) or N,N'-bis(oxysa-licylidene)semi-, thiosemicarbazide (L'^1, L'^2) with metal cations (Cu^{2+}, Cd^{2+}) which leads to the formation of the coordination compounds of different composition and structure $[Cu(HL^1)Cl \cdot 2H_2O]$ and $H_2L^1 \cdot CdCl_2$.

It also has been determined that synthesized coordination compounds depending on the metal nature and temperature have different electroconductive properties and can be used as semiconducting materials.

The practical value of the obtained results. The obtained results contribute to the further development of the purposeful method of matrix synthesis of heterometal coordination compounds of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Cadmium(II) with N,N′-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide and extending the limits of its use for the obtaining of coordination compounds as potential semiconductor materials in microelectronics and initial materials for the production of double perovskite oxides. The results of the thesis are used in educational process in Department of Chemistry and Teaching Methodology in M. Kotsubynskiy Vinnytsia National Pedagogical University, Department of Chemistry and Chemical Technology and Department of Electronics and Nanosystems in Vinnytsia National Technical University. The practical value of the obtained results is confirmed by 3 Ukrainian patents and corresponding implementation acts.

Keywords: matrix synthesis, heterometal coordination compounds, 3d-metals, N,N′-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide, electroconductive properties, double oxides.

List of publications

Publications in which are published the major scientific results of the thesis:

1. Synthesis and properties of heterometal coordination compounds of Copper(II), Nickel(II) or Cobalt(II) and alkaline-earth elements with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide / [A. P. Ranskiy, M. V. Evseeva, **T. I. Panchenko**, O. A. Gordienko] // Ukrainian Chemistry Journal. – 2013. – Vol. 79, No 2. – P. 74–79.

2. **Panchenko T.** Copper(II) and Nickel(II) with N,N’-bis(salicylidene)thiosemicarbazide heterometal complex compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, No 3. – P. 243–248.

3. Synthesis and crystal structure of Cadmium(II) dichloroaqua-salicylidenesemicarbazone / [**T. Panchenko**, M. Evseeva, A. Ranskiy, V. Baumer, O. Gordienko] // Chemistry and Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, No 3. – P. 285–290.

4. Evseeva M. V. Heterometal Antimony(III) and Bismuth(III)-containing coordination compounds of Copper(II) and Nickel(II) with N,N’-bis(salicylidene)semicarbazide / M. V. Evseeva, **T. I. Panchenko**, A. P. Ranskiy // Ukrainian Chemistry Journal. – 2017. – Vol. 83, No 6. – P. 81–88.

5. Template synthesis of copper(II) and cadmium(II) complex compounds with salicylidenesemicarbazone / [**T. Panchenko**, M. Evseeva, A. Ranskiy, N. Didenko, V. Baumer] // Issues of Chemistry and Chemical Technology. – 2018. – Vol. 120, No 5. – P. 46–52.

6. Patent for utility model 126163, UA, C01G 55/00. Method of matrix synthesis of heterometal coordination compounds. A. P. Ranskiy, **T. I. Panchenko**, M. V. Evseeva ; Vinnytsia National Technical University, 11.06.2018. – No 11.

7. Patent for utility model 129202, UA, C01G 55/00. Method of matrix synthesis of heterometal coordination compounds of Copper(II) and Nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide. **T. I. Panchenko**, A. P. Ranskiy, M. V. Evseeva ; Vinnytsia National Technical University, 25.10.2018. – No 20.

8. Patent for utility model 129207, UA, C01G 55/00. Method of synthesis of Antimony(III) and Bismuth(III)-containing coordination compounds of Copper(II) and Nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide. M. V. Evseeva, **T. I. Panchenko**, A. P. Ranskiy ; Vinnytsia National Technical University, 25.10.2018. – No 20.

Publications which sertify the approbation of the scientific results of the thesis:

9. **Panchenko T. I.** Coordination compounds of Copper(II), Nickel(II) or Cobalt(II) with Schiff base derivatives / T. I. Panchenko, A. P. Ranskiy, M. V. Evseeva // Proceedings of VI International scientific-technical conference [«Chemistry and modern technologies»], (Dnipro, April 24-26, 2013). – Dnipro, 2013. – Vol. 1. – P. 67.

10. Heterometal coordination compounds of Cu(II), Ni(II) and Co(II) with Schiff bases / [**T. I. Panchenko**, M. V. Evseeva, N. S. Zvuzdetska et al.] // Congress Proceedings [IV All-Ukrainian Congress of Ecologists with International Participation], (Vinnytsia, September 25-27, 2013). – Vinnytsia, 2013. – P. 469–471.

11. **Panchenko T. I.** Heterometal coordination compounds of Cu(II), Ni(II) and Co(II) with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide / T. I. Panchenko, M. V. Evseeva, A. P. Ranskiy // Proceedings of VII International scientific-technical conference [«Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry»], (Lviv, May 19-24, 2014). – Lviv, 2014. – P. 140.

12. **Panchenko T. I.** Heterometal coordination compounds as additives to industrial oils / T. I. Panchenko, M. V. Evseeva, A. P. Ranskiy // Proceedings of V International scientific-technical conference [«Problems of Chemmotology. Theory and Practice of Rational Use of Traditional and Alternative Fuel and Lubricants»], (Kyiv, October 6-10, 2014). – Kyiv, 2014. – P. 181–182.

13. **Panchenko T. I.** Coordination compounds of Copper(II) and Nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide / T. I. Panchenko, M. V. Evseeva, A. P. Ranskiy

// Proceedings of VII International scientific-technical conference [«Chemistry and modern technologies»], (Dnipro, April 27-29, 2015). – Dnipro, 2015. – Vol. 1. – P. 103.

14. **Panchenko T. I.** Template synthesis of coordination compounds of Copper(II) and Nickel(II) with some Schiff bases / T. I. Panchenko, M. V. Evseeva, A. P. Ranskiy // Proceedings of XI Ukrainian scientific conference with International Participation [«Current Chemical Problems»], (Vinnytsia, March 29-30, 2016). – Vinnytsia, 2016. – P. 83.

15. **Panchenko T. I.** Synthesis and properties of Cadmium(II)dichloro-akvasalicylidenesemicarbazone // T. I. Panchenko, M. V. Evseeva, A. P. Ranskiy // Proceedings of X Ukrainian scientific conference with International Participation [«Current Chemical Problems»], (Vinnytsia, March 27-29, 2017). – Vinnytsia, 2017. – P. 96.

16. Heterometal *p*-element-containig coordination compounds of Copper(II) and Nickel(II) with Schiff bases / [**T. I. Panchenko**, M. V. Evseeva, A. P. Ranskiy, A. S. Pradivliana] // Proceedings of I International (XI Ukrainian) scientific conference with International Participation [«Current Chemical Problems»], (Vinnytsia, March 27-29, 2018). – Vinnytsia, 2018. – P. 112.

17. **Panchenko T. I.** *p*-element-containig coordination compounds of Copper(II) with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide / T. I. Panchenko, A. P. Ranskiy, M. V. Evseeva // Proceedings of XX Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry with International Participation (Dnipro, September 17-20, 2018). – Dnipro, 2018. – P. 68.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ 5
ВСТУП 6
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 12
1.1. Особливості синтезу координаційних сполук та конденсації альдегідів і амінів різної будови «на матрицях» 12
1.2. Способи координації азометинових лігандів (основ Шиффа) з додатковими нуклеофільними центрами 13
1.2.1. Координаційні сполуки, що містять лігандні системи з азометиновим фрагментом та додатковою O-донуючою групою 14
1.2.1.1. O,N,O'-тридентатні ліганди та їх комплексні сполуки 14
1.2.1.2. N,N',O,O'-тетрадентатні ліганди та їх комплексні сполуки 19
1.2.2. Координаційні сполуки, що містять лігандні системи з азометиновим фрагментом та додатково S-донуючою групою 23
1.2.2.1. N,S,N'-тридентатні ліганди та їх комплексні сполуки 23
1.2.2.2. N,N',S,S'-тетрадентатні ліганди та їх комплексні сполуки 26
1.2.2.3. N,N',N'',S,S'-пентадентатні ліганди та їх комплексні сполуки 28
1.3. Дослідження координаційних сполук купруму(II), кобальту(II), ніколу(II), цинку(II) та кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, та тіосемикарбазидом фізико-хімічними методами 29
1.4. Висновки до першого розділу та обґрунтування задач наукових досліджень 32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 34
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК 45
2.1. Фізико-хімічні характеристики вихідних речовин 45
2.2. Методи фізико-хімічних і фізичних досліджень синтезованих гетерометалевих координаційних сполук 47
2.2.1. Загальні методики визначення складу синтезованих комплексних сполук 47

2.2.2. Визначення фізико-хімічних властивостей синтезованих комплексних сполук 53
2.2.3. Метод вивчення електропровідних властивостей синтезованих комплексних сполук та продуктів їх низькотемпературної деструкції 55
2.3. Синтез вихідних лігандів 58
2.4. Методики синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) та кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом 58
2.5. Методики синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом 60
2.6. Методика синтезу гетерометалевих стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом 61
2.7. Методика синтезу дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмію(II) 63
2.8. Висновки до другого розділу 63
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 65
РОЗДІЛ 3 КОМПЛЕКСИ Cu(II), Co(II), Ni(II) і Cd(II) З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИ- ТА ТІОСЕМИКАРБАЗИДОМ, ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА ПОСЛІДОВНІСТЬ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ 68
3.1. Комплексоутвоерння купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом 69
3.2. Комплексоутворення купруму(II) та ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом 76
3.3. Комплексоутворення стибій(III)- та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом 82
3.4. Особливості комплексоутворення деяких 3d-металів із саліциліденсемикарбазоном в умовах матричного синтезу 87
3.5. Висновки до третього розділу 99
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 101

РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОМЕТАЛЕВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ДЕЯКИХ 3d-МЕТАЛІВ З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИ-, ТА ТІОСЕМИКАРБАЗИДОМ 107
4.1. Електропровідні властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, та тіосемикарбазидом 109
4.1.1. Електропровідні властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом 109
4.1.2. Електропровідні властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом 111
4.1.3. Електропровідні властивості гетерометалевих стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом 112
4.2. Фазовий склад та електропровідні властивості продуктів низькотемпературної деструкції барійвмісних координаційних сполук ніколу(II) та кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом 114
4.3. Висновки до четвертого розділу 116
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 118
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ 124
Додаток А Список публікацій за темою дисертації 126
Додаток Б ІЧ-спектри лігандів та синтезованих координаційних сполук 130
Додаток В Розширені дані рентгеноструктурного аналізу координаційної сполуки [Cd H_2L^1 H_2O Cl_2] 136
Додаток Г Структури деяких сполук, досліджених та оптимізованих програмним пакетом GAUSSIAN-09 139
Додаток Д Акти впровадження результатів дисертаційного дослідження 141

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

РСА – рентгеноструктурний аналіз

ДМФА – диметилформамід

ДМСО – диметилсульфоксид

СК – семикарбазид

ТСК – тіосемикарбазид

ССА – семикарбазон саліцилового альдегіду

ТСА – тіосемикарбазон саліцилового альдегіду

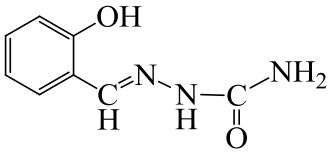
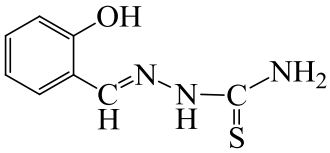
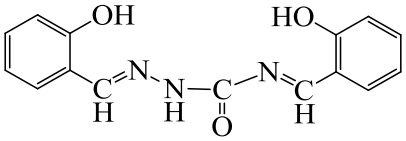
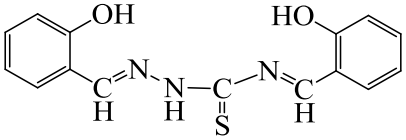
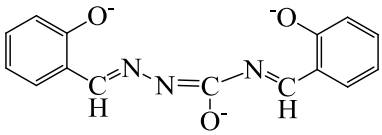
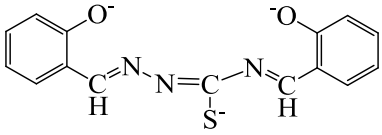
СА – саліциловий альдегід

ЖМКО – теорія «Жорстких, м’яких кислот і основ» Пірсона

$T_{розкл}$ – температура розкладання

ТКО – температурний коефіцієнт опору

В – чутливість

Умовне скорочення	Структурна формула	Назва ІЮПАК	Назва за раціонально-замісниковою номенклатурою
H_2L^1		(*E*)-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарбоксамід	Саліциліденсемикарбазид
H_2L^2		(*E*)-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоамід	Саліцилідентіосемикарбазид
H_3L^1		(2*E*,N*E*)-N,2-біс(2-гідроксибензиліден)гідразинкарбоксамід	N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид
H_3L^2		(2*E*,N*E*)-N,2-біс(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоамід	N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазид
L'^1		(1*E*, N*E*, N'*E*) -N,N'-біс (2-оксидобензиліден) карбамогідразонат	N,N'-біс(оксисаліциліден)семикарбазидо
L'^2		(1*E*, N*E*, N'*E*) -N,N'-біс (2-оксидобензиліден)карбамогідразонтіоат	N,N'-біс(оксисаліциліден)тіосемикарбазидо

ВСТУП

Актуальність роботи. Хімія гетерометалевих p-, d-, f-координаційних сполук в останні роки набула широкого розвитку. Це пов'язано з їх особливими фізико-хімічними властивостями, що обумовлені наявністю в одній молекулі декількох металів різної природи та можливістю використання таких сполук в електроніці, мікроелектроніці, ядерній енергетиці та інших наукоємних сучасних галузях промисловості.

Синтез таких координаційних сполук традиційними методами є складним та багатостадійним процесом, проте використання матричного методу дозволяє отримати гетерометалеві координаційні сполуки з O-, N-, S-вмісними лігандними системи, добування яких інколи можливе лише з використанням вищезазначеного синтетичного підходу. Крім того, не дивлячись на широке використання в синтетичній координаційній хімії класичних лігандних систем (основ Шиффа) з різними металами, питанням дослідження їх реакційної здатності та виявленню закономірностей проходження процесів їх утворення присвячено досить обмежену кількість робіт, що, безумовно, пов'язано із складністю проходження таких хімічних перетворень. Між іншим, саме природа катіона металу, особливості його електронної будови та просторової геометрії, як матриці, на якій проходить «збірка» органічних лігандів, а також наявність в них координуючих O-, N-, S-електроннодонорних центрів визначають послідовність комплексоутворення, склад, будову та фізико-хімічні властивості кінцевих гетерометалевих координаційних сполук.

У зв'язку з вище зазначеним, розробка нових методів синтезу гетерометалевих координаційних сполук з різною комбінацією металів, виявлення основних закономірностей проходження реакції комплексоутворення, дослідження складу, будови, властивостей та можливого практичного використання отриманих сполук в наукоємних та сучасних галузях промисловості є актуальною задачею координаційної хімії як в теоретичному, так і в практичному плані.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету відповідно до науково-тематичного плану державної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України "Розробка наукових основ комплексоутворення 3d- та 4f-металів з N-, O-, S-вмісними органічними лігандами в водно-органічних та органічних розчинниках" (2014-2018 рр., № державної реєстрації 0114U004691).

Мета і завдання дослідження. *Метою* роботи є синтез гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, встановлення їх складу, будови та електропровідних властивостей, як потенційних напівпровідникових матеріалів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити наступні *завдання* наукового дослідження:

– розробити методики матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом;

– встановити склад та будову отриманих координаційних сполук;

– дослідити фізико-хімічні властивості синтезованих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом;

– встановити послідовність та основні закономірності хімічних перетворень в досліджених реакціях комплексоутворення;

– визначити можливість практичного використання синтезованих координаційних сполук як потенційних напівпровідникових матеріалів.

Об'єкт дослідження: комплексоутворення N-, O-, S-вмісних органічних лігандів з p-, d-, f-металами, будова та їх фізико-хімічні властивості.

Предмет дослідження: матричний синтез, будова, хімічні, спектральні та термогравіметричні властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом.

Методи дослідження. Вміст металів в синтезованих комплексах визначали після попереднього їх термічного розкладання: купрум – йодометрично; нікол,

бісмут, барій і стронцій – гравіметрично; кобальт і кальцій – комплексонометричним титруванням, стибій – броматометричним титруванням, вміст нітрогену – мікрометодом за методикою Дюма, хлору – шляхом спалювання наважки в атмосфері кисню з подальшим потенціометричним титруванням. Склад та будову синтезованих координаційних сполук визначали елементним та рентгенофазовим аналізом, ІЧ-спектроскопією (спектрометр Perkin-Elmer-577) та ІЧ-спектроскопією дифузного відбиття (ІЧ-фур'є спектрометр Nicolet iS10), магнетохімією, термогравіметрією, кондуктометрією та рентгеноструктурним аналізом (РСА), а підтверджували – квантово-хімічними розрахунками. Електропровідні властивості сполук вивчали електрометром ІТН-7 та вольтметром електронним цифровим ВК7-10 або за допомогою тераомметра Е6-13А (діапазон вимірювань 10 – 10^{14} Ом). Температуру контролювали за допомогою термопари мідь-константан і потенціометра ПП-63.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше були синтезовані й виділені в індивідуальному стані 23 координаційні сполуки купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосеми-карбазидом трьох типів, 17 з яких є новими, склад і будову яких встановлено методами елементного, рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізу, кондуктометрії, магнетохімії, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. Показано, що у координаційних сполуках 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом центральний атом металу координується через атоми Оксигену та Нітрогену органічного ліганду з утворенням хелатного вузла $M^2O_2N_2$ ($M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$), тоді як за додаткового використання M^3Cl_3 ($M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$) вище зазначений хелатний вузол змінюється до наступного – $M^2O_2N_2 \cdot M^3Cl_3$.

Вперше методом матричного синтезу одержані гетерометалеві координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2L'^1M^3Cl_3]$, ($M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$), до складу яких входять три різних за хімічною природою катіони металу (s-, p-, d-), та чотири хелатних цикли. Комплексним фізико-хімічним дослідженням синтезованих сполук встановлено тип хімічного зв'язку (M^1–O) та центри координації катіонів металів (M^2, M^3) з трьохзарядним аніоном

N,N'-біс(оксисаліциліден)семикарбазидом (L'^1), збірка якого стала можлива лише при проведенні матричного синтезу вище означених гетерометалевих комплексів.

Вперше запропонована послідовність та обґрунтована особливість взаємодії семи-, тіосемикарбазону саліцилового альдегіду ($H_2L^{1,2}$) з деякими 3d-металами в водно-спиртовому розчині. Встановлено залежність σ-донорної активності депротонованого семи-, тіосемикарбазону саліцилового альдегіду ($H_2L^{1,2}$) або N,N'-біс(оксисаліциліден)семи-, тіосемикарбазиду (L'^1, L'^2) та катіонів металів (Cu^{2+}, Cd^{2+}), що призводить до утворення координаційних сполук різного складу та будови $[Cu(HL^1)Cl] \cdot 2H_2O$ та $H_2L^1 \cdot CdCl_2$.

Встановлено, що синтезовані гетерометалеві координаційні сполуки в залежності від природи металу та температури володіють різними електропровідними властивостями та можуть бути використані як напівпровідникові матеріали.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати сприяють подальшому розвитку цілеспрямованого методу матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом та розширенню меж його використання для одержання координаційних сполук, як потенційних напівпровідникових матеріалів в мікроелектроніці та вихідних речовин для отримання подвійних оксидів структури перовскіту. Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету ім. М. Коцюбинського, на кафедрах хімії та хімічної технології, електроніки та наносистем Вінницького національного технічного університету. Практичне значення отриманих результатів підтверджено 3 патентами України на корисну модель та відповідними актами впровадження.

Особистий внесок здобувача. Постановка мети, визначення завдань досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка публікацій, обговорення висновків дисертаційної роботи здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., професором А. П. Ранським. Аналіз та систематизацію літературних

джерел за темою досліджень, проведення експериментів, обробку експериментальних даних та апробацію отриманих наукових результатів роботи на наукових конференціях здійснено за рекомендаціями наукового керівника.

Автор висловлює щиру подяку к.х.н., доценту кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету Євсєєвій М. В. за допомогу при розробці методик синтезу гетерометалевих комплексів та методик дослідження їх електропровідних властивостей. Дослідження складу та будови зразків синтезованих сполук методом рентгеноструктурного аналізу виконано спільно з к.х.н., доц. Баумером В. М. в Інституті монокристалів НАН України (м. Харків), а методом ІЧ-спектроскопічного дослідження – спільно з к.б.н., с.н.с. Балалаєвим О. К. в Інституті геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України (м. Дніпро).

Результати досліджень у роботах, що опубліковані у співавторстві, підготовлено здобувачем особисто або за його безпосередньої участі. Конкретна участь здобувача у кожній публікації відзначена у списку опублікованих праць за темою дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Викладені у дисертації положення висвітлено на таких наукових конференціях: VI та VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2013 р., 2015 р.); Міжнародна науково-практична конференція «IV та V Всеукраїнський з’їзд екологів з міжнародною участю» (м. Вінниця, 2013 р., 2017 р.); V Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (м. Київ, 2014 р.); VII та VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р., 2016 р.); IX, X Українська та I Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, ДонНУ, 2016 р., 2017 р., 2018 р.); щорічна регіональна науково-технічна конференція професорсько-викладацького складу,

співробітників та студентів Вінницького національного технічного університету за участю працівників науково-дослідних організацій та інженерно-технічних працівників підприємств м. Вінниці та області. (м. Вінниця, 2011 – 2018 р.р.); XX Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених (м. Дніпро, 17 – 20 вересня 2018).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 17 наукових працях. З них: 5 статей у фахових виданнях, 3 з них – у вітчизняному періодичному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus; 3 патенти України на корисну модель та 9 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із анотації, переліку умовних позначень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (197 найменувань) та 5-ти додатків. Зміст основної частини викладено на 94 сторінках друкованого тексту, містить 18 таблиць та 11 рисунків. Загальний обсяг дисертації складає 158 сторінок.

РОЗДІЛ 1
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Комплекси перехідних металів з основами Шиффа складають обширний і дуже перспективний клас сполук. Незважаючи на те, що синтез і дослідження таких сполук здійснюється давно, інтерес до нових методів їх одержання зберігається і досі. Це пов'язано, головним чином, з можливістю широкого варіювання будови азометинової лігандної системи, що істотно впливає на просторову будову комплексних сполук та їх фізико-хімічні властивості [1 – 13]. Більшість таких сполук отримано традиційним методом синтезу при взаємодії відповідної солі металу з азометиновими лігандами в органічних або водно-органічних розчинниках.

Детальне вивчення координаційної хімії азометинів дозволяє цілеспрямовано синтезувати сполуки, які представляють практичний інтерес завдяки своїм оптичним і магнітним властивостям, а саме: металовмісні мономери і полімери, фотохромні й рідкокристалічні системи. Крім того, відомо, що комплексні сполуки 3d-металів з азометинами можуть бути каталізаторами окисно-відновних процесів, а також виявляти високу протимікробну, фунгіцидну та протипухлинну активність [14 – 19]. Важливе місце в сучасній координаційній хімії азометинів займають питання фундаментальних досліджень «структура – властивості» [4].

Необхідно зазначити, що особливий інтерес для хімії координаційних сполук становлять азометини на основі семикарбазиду та тіосемикарбазиду. Це пов'язано з тим, що, по-перше, семикарбазид і тіосемикарбазид та їх похідні широко використовуються в харчовій, целюлозно-паперовій промисловості, в сільському господарстві, фармації, а по-друге, вони є перспективними лігадами для синтезу комплексних сполук з малопередбачуваною просторовою будовою. Крім таких реакційних центрів, як (тіо)-карбонільна і амінна групи, вони додатково містять і гідразинний фрагмент –NH–NH_2 [20], що дозволяє розглядати їх як модельні системи при вивченні деяких теоретичних питань координаційної хімії [21 – 25].

1.1. Особливості синтезу координаційних сполук та конденсації альдегідів і амінів різної будови «на матрицях»

Широке використання традиційного методу синтезу дозволило отримати величезну кількість різних за складом та будовою координаційних сполук, які

знайшли широке використання в препаративній хімії, хімічній технології, біології, медицині та різних промислових галузях [22]. Однак, в останній час надзвичайної важливості в цілеспрямованому синтезі координаційних сполук набув «матричний» метод синтезу, який дозволяє конструювати складні комплекси шляхом їх збірки із використанням більш простих блоків в процесі самого синтезу [23]. Застосовуючи такий метод, як правило, використовують полідентатні ліганди, а сама збірка комплексу проходить «на матриці», якою виступає катіон металу [24]. Тобто, особливістю «матричного» синтезу є отримання в процесі комплексоутворення складних органічних лігандів, окремий синтез яких утруднений або взагалі неможливий. В багатьох випадках такі комплекси виступають як проміжні сполуки загальної реакції комплексоутворення, вивчення якої є важливим аспектом сучасної теоретичної та синтетичної координаційної хімії.

Найбільш дослідженим класом координаційних сполук є метал-хелати 3d-металів з органічними лігандами до складу яких входить азометиновий зв’язок (–CH=N–), що утворюється при конденсації спиртових розчинів О-заміщених ароматичних альдегідів, похідних семи- та тіосемикарбазиду.

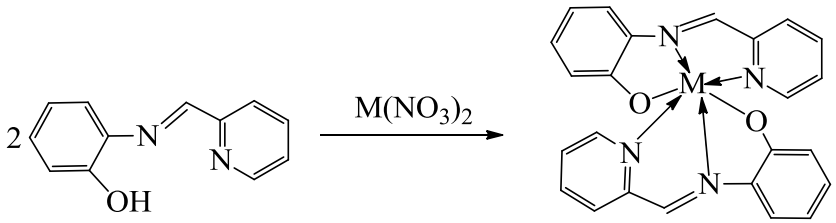
1.2. Способи координації азометинових лігандів (основ Шиффа) з додатковими нуклеофільними центрами

Для збільшення дентатності лігандних систем до їх складу додатково вводять функціональні групи, які теоретично здатні до координації з центральним йоном металу з утворенням ковалентних зв’язків за донорно-акцепторним механізмом, що обумовлює цим додаткову стеричну завантаженість металоцентру та забезпечує стабільність координаційних сполук. Функціалізація основ Шиффа найчастіше передбачає використання похідних вихідних реагентів органічних сполук: альдегідів (кетонів) або амінів. Поліфункціональні азометини, які містять додаткові нуклеофільні центри, можуть виступати в ролі моно-, бі-, три- і полідентатних ациклічних або хелатних O,N-, S,N-, N,N-, N_2,O-, O_2,N_2-, N_3,O-, S,N,O-лігандів [12, 24 – 26].

1.2.1. Координаційні сполуки, що містять лігандні системи з азометиновим фрагментом та додатковою О-донуючою групою

1.2.1.1. O,N,O'-тридентатні ліганди та їх комплексні сполуки

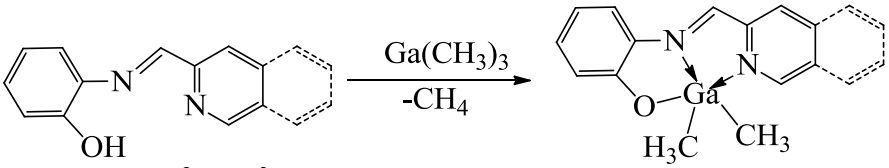
Взаємодією альдегіда α-піколінової кислоти та о-амінофенола отримано основи Шиффа 1.1 (HL^1), які при взаємодії нітратів цинку та купруму(II) в мольному співвідношенні 2 : 1 утворюють шестикоординаційні металокомплекси 1.2, в яких ліганд координується тридентатно за допомогою фенолятного атома Оксигену та двох атомів Нітрогену імінопіридинового фрагменту (схема 1.1) [27]:



1.1 (HL^1) 1.2 (ML_2^1), M^{2+} = Cu, Zn (1.1)

Рентгеноструктурні дослідження показали, що ліганди за рахунок спряження в комплексах 1.2 мають плоску структуру і розміщуються у взаємно перпендикулярних площинах одна відносно другої. Комплексоутворення цього ж ліганда HL^1, але з ацетатами металів, дозволило отримати більш складні бі- та триядерні координаційні сполуки [28]. Так, при дії цинк ацетату на HL^1 в співвідношенні 1 : 1 отримано комплекси $ZnL_2^1 \cdot Zn(OAc)_4 \cdot ZnL_2^1$, в яких моноядерні фрагменти ZnL_2^1 пов'язані між собою містковими ацетатними і фенолятними групами центрального атома Цинку. Відповідно до даних РСА ліганди в комплексі розміщуються ортогонально.

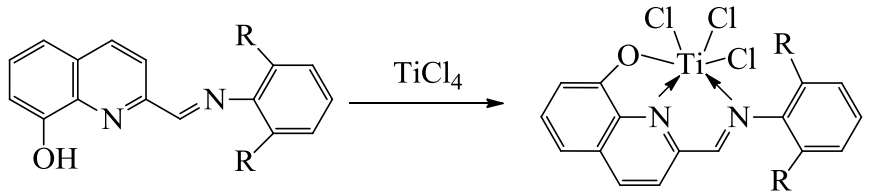
Конденсацією о-амінофенола і піридин- / ізохінолінкарбоксальдегідів у етанолі були отримані ліганди HL^2 / HL^3, які при взаємодії з триалкілгалієм утворюють комплекси 1.3 [29, 30]:



HL^2 / HL^3 1.3 ($GaL^2(CH_3)_2$ / $GaL^3(CH_3)_2$) (1.2)

Відповідно до даних ЯМР-спектроскопії і РСА основним продуктом взаємодії за схемою (1.2) є комплекси 1.3.

Взаємодією 8-гідрокси-2-хінолінкарбальдегіда із заміщеними ароматичними амінами були отримані ліганди HL^4, які з $TiCl_4$ утворюють комплекси складу TiL^4Cl_3 [31]:

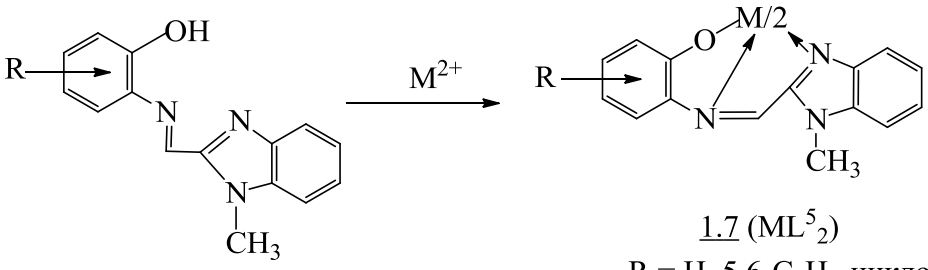


(1.3)

1.4 (HL^4) R = R' = H, CH_3, C_2H_5, i-Pr, Cl 1.5 (TiL^4Cl_3)

Аналогічно, взаємодією $Al(CH_3)_3$ з HL^4 утворюються фенолятні комплекси $[AlL^4(CH_3)_2]$, [32]. Відповідно до даних РСА комплекс є димером, ліганди в якому пов'язані містковими атомами Оксигену фенолятних груп.

В роботі [33] конденсацією N-метил-2-карбальдегіда бензімідазола і похідних о-амінофенола були отримані тридентатні органічні ліганди 1.6 та їх хелати з деякими 3d-металами [33, 34]:



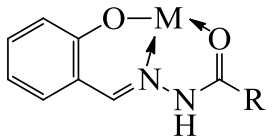
(1.4)

1.6 (HL^5)

1.7 ($ML^5{}_2$)
R = H, 5,6-C_6H_4-цикло
M^{2+} = Co, Mn, Ni, Zn, Cd

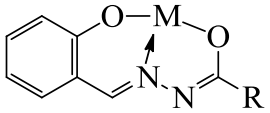
Ацилгідразони саліцилового альдегіду також є поширеними тридентатними O,N,O-вмісними лігандами, які в залежності від таутомерної форми можуть утворювати з іонами металів стійкі п'яти- та шестичленні хелатні металоцикли. Входження їх до складу комплексів в кето- чи енольній формі залежить від умов синтезу та природи замісників в органічному ліганді. З цілим рядом перехідних металів вони здатні утворювати біс- [35, 36] чи трислігандні (для лантанідів) [37, 38] координаційні сполуки. Так, при співвідношенні M : L = 1 : 1 утворюються комплекси, в яких вільні координаційні положення центрального атому займають аніонні [35, 39, 40] чи нейтральні [41, 42] молекули іншого гетероліганду або розчинника [39, 40]. Здатність таких лігандних систем до амідо-імідольної таутомерії робить можливою їх координацію як у вигляді моно- (1.8) чи дианіону (1.9), так і в

молекулярній формі (1.10), в останньому варіанті без їх додаткового депротонування.



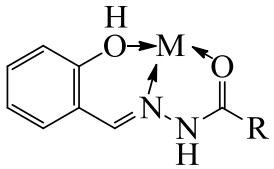
1.8 (ML^6)

M = Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}



1.9 (ML^6)

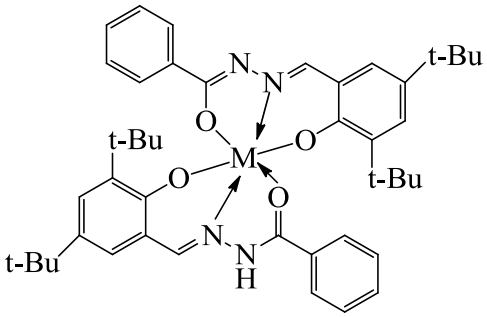
M =Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, VO^{2+}



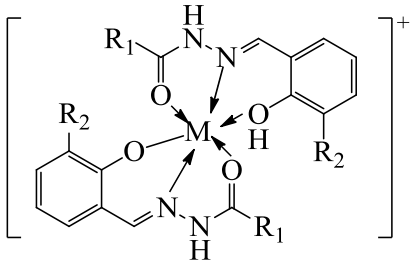
1.10 (ML^6)

M = Ni^{2+}, Co^{2+}

В роботах [43 – 45] показана можливість реалізації одночасно декількох типів координації гідразонів (1.8 та 1.9) в молекулах комплексів з йонами Fe^{3+}, Mn^{3+} з утворенням моно- та поліядерних координаційних сполук. Одна молекула ліганду координована в енольній, друга – в кетоформі, що призводить до утворення внутрішньо-комплексних (ВКС) сполук з йонами металів зі ступенем окиснення +3 (1.11) [45]. В роботах [46, 47] показано утворення координаційних сполук Co(II) та Ni(II) катіонного типу, в яких обидві молекули гідразону саліцилового альдегіда координовані за типом (1.8) в кетонній таутомерній формі, але одна координована з депротонізацією (OH) групи феноксильного ядра, що забезпечує її функціонування в ролі одноосновної кислоти, а друга – в молекулярній формі (1.10) без депротонування (1.12).



1.11 $(ML^7)_2$; M = Fe^{3+}, Mn^{3+}



1.12 ($M(L^8)(HL^8)$); M = Ni^{2+}, Co^{2+};
R_1 = CH_3, C_6H_5,
R_2 = OH, OCH_3

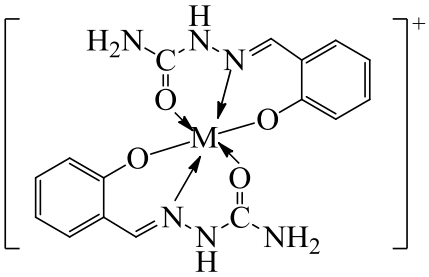
Як вже зазначали, модифікація замісників гідразогрупи шляхом введення додаткових донорних центрів різних функціональних груп збільшує дентатність та стабільність координаційних сполук. Широко використовується як комплексоутворювач і семикарбазон саліцилового альдегіду (H_2L^9), який подібно до ацилгідразонів є тридентатним O, N, O-вмісним лігандом [48 – 54] та, в

залежності від таутомерної форми, утворює подібні комплексні сполуки як нейтрального, так і катіонного типу, що знайшли практичне використання [55, 56].

Координація 3d-металів з депротонованою молекулою семикарбазону саліцилового альдегіду $(HL^9)^-$ відбувається через атом Оксигену фенольного фрагменту, Нітроген гідразинового залишку та Оксиген карбонільної групи з утворенням п'яти- і шестичленних хелатних циклів. Були синтезовані наступні координаційні сполуки: $[M(HL^9)_2]X \cdot H_2O$ (M^{3+} = Cr, Fe, Co; X^- = NO_3, Cl); $[M(HL^9)(L^9)] \cdot H_2O$ (M^{3+} = Cr, Fe, Co); $[FeCl_2(HL^9)\ H_2O] \cdot H_2O$ (при співвідношенні $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ з семикарбазоном саліцилового альдегіду 1 : 1) [48, 49]. Встановлено, що катіон $[M(HL^9)_2]^+$ (M^{3+} = Cr, Fe) в водному розчині дає кислу реакцію (pH = 4), яка підтверджує наявність рівноважних перетворень [48]:

$$[M(HL^9)_2]^+ \rightleftarrows [M(HL^9)(L^9)]^0 + H^+ \rightleftarrows [M(L^9)_2]^- + 2H^+.$$

Даний катіон $[M(HL^9)_2]^+$ 1.13 в зазначених комплексах має таку будову:

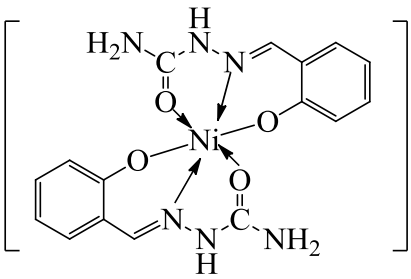


1.13 ($[M(HL^9)_2]^+$); M = Fe^{3+}, Cr^{3+}

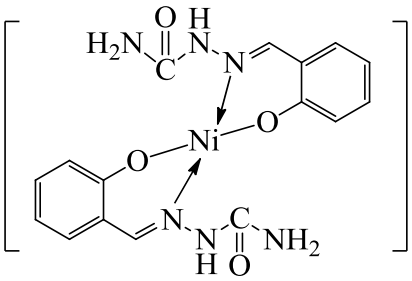
При дії на катіон $[M(HL^9)_2]^+$ спиртового розчину КОН, або амоніаку (pH = 8 – 9) відбувається депротонування координованого семикарбазону саліцилового альдегіду з утворенням аніону $[M(L^9)_2]^-$ (M^{3+} = Cr, Fe). У кристалічному вигляді були отримані такі комплексні сполуки: 1.14 $NH_4[M(L^9)_2]$ (M^{3+} = Cr, Fe), 1.15 $K[Cr(L^9)_2]$ [48]. Слід зазначити, що при дії більш слабких основ (піридин, анілін), відщеплення протону від координованого семикарбазону саліцилового альдегіду не відбувається. При взаємодії $[Fe(HL^9)_2]Cl \cdot H_2O$ з амінами відносно слабкої основності відбувається заміщення молекул води на останні з утворенням комплексів: $[Fe(HL^9)_2]Cl \cdot$ Амін, де Амін = Py, $H_2NC_6H_5$ [48].

Аналогічно 1.14, 1.15, отримано комплексні сполуки: 1.16 $[M(H_2L^9)_2](NO_3)_2$, (M^{2+} = Ni, Co) і 1.17 $[M(HL^9)_2] \cdot H_2O$, (M^{2+} = Ni, Co) [49]. При цьому, сполука $Ni(H_2L^9)_2](NO_3)_2$, аналогічно комплексам Cr(III) та Fe(III), має світло-зелений колір,

є парамагнітною і має октаєдричну форму, але при дії на неї спиртовим розчином гідроксиду лужного металу семикарбазон саліцилового альдегіду депротонується і утворюється внутрішньокомплексна парамагнітна сполука темно-зеленого кольору $[Ni(HL^9)_2] \cdot H_2O$, а при нагріванні $[Ni(HL^9)_2] \cdot H_2O$ з водним розчином амоніаку відбувається зміна забарвлення комплексу із зеленого на червоний, і за даними молярної електропровідності утворюється діамагнітна сполука площинної структури складу $[Ni(HL^9)_2]$ 1.17*. Цей факт свідчить про те, що в даній сполуці семикарбазон саліцилового альдегіду має не три центра координації, а два [49]:



1.17



1.17*

Слід зазначити, що H_2L^9 взаємодіє з Co^{2+} (pH = 4, 5) з утворенням парамагнітних комплексів, а при його окисненні киснем повітря в спиртово-водній суміші (pH = 7, 8) – утворюються діамагнітні комплекси світло-коричневого кольору складу 1.18 $[Co(HL^9)(L^9)] \cdot H_2O$, з ступенем окиснення Co^{3+}. Якщо pH суміші підвищити аж до 9, 10, то утворюються сполуки складу 1.19 $E[Co(L^9)_2]$, (E^+ = NH_4, K), які містять, подібно до ферум- та хромвмісних комплексів, аніон $[Co^{3+}(L^9)_2]^-$.

З йонами Cu^{2+} семикарбазон саліцилового альдегіду утворює як нейтральні, так і катіонні комплекси складу: 1.20 $[Cu(HL^9)_2]$, 1.21 $[Cu(HL^9)]X \cdot H_2O$, (X^- = Cl, Br, NO_3); 1.22 $Cu(L^9)NH_3$ та 1.23 $[Cu(5\text{-}BrHL^9)]$, 1.24 $[Cu(5\text{-}BrL^9)]Cl$, де H_2L^9 проявляє себе як тридентатний ліганд [51 – 53].

В [54] синтезовано нейтральні біядерні координаційні сполуки рідкоземельних елементів з семикарбазоном саліцилового альдегіду складу: 1.25 $Ln(HL^9)_3 \cdot nH_2O$, 1.26 $Ln(HL^9)L^9 \cdot mH_2O$ (Ln^{3+} = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb; H_2L = $2\text{-}HOC_6H_4CH{=}NNHC(O)NH_2$; n = 1, 2, 3; m = 2, 3, 4), в яких одна молекула ліганду координована в енольній, а друга – в кетоформі. Фізико-хімічні дані вказують на те, що в комплексах 1.25 центральний атом координує три

аніона $^{-}OC_6H_4CH{=}NNHC(O)NH_2$ через атоми Оксигену фенольної та карбонільної груп і гідразиновий Нітроген з утворенням п’яти-і шестичленних металоциклів, координаційне число Ln становить 9, а всі молекули води є зовнішньосферними. В сполуках 1.26 $Ln(HL^9)L^9 \cdot mH_2O$ разом із монодепротонованим аніоном $(HL^9)^-$ в координаційну сферу Ln входить і аніон $(L^9)^{2-}$ та дві молекули H_2O. Координаційне число в комплексах 1.26 дорівнює 8.

Наведені в підрозділі особливості синтезу та просторової будови комплексів 1.1 – 1.26 вказують на те, що:

– додаткове введення до складу основ Шиффа О-донуючої групи (о-амінофенол, 8-гідрокси-2-хінолінкарбальдегід, саліциловий альдегід) дозволяє одержати О, N, О-тридентантні лігандні системи, які з переважною більшістю 3d-металів утворюють комплексні сполуки до складу яких входять п’яти та шестичленні хелатні металоцикли;

– наведені координаційні сполуки отримано традиційним методом синтезу з використанням заміщених основ Шиффа та солей металів;

– депротонування координованого семикарбазону саліцилового альдегіду можливе лише в присутності сильноосновних спиртово-лужних розчинів; при дії більш слабких основ (аналін, піридин) відщеплення протону не відбувається;

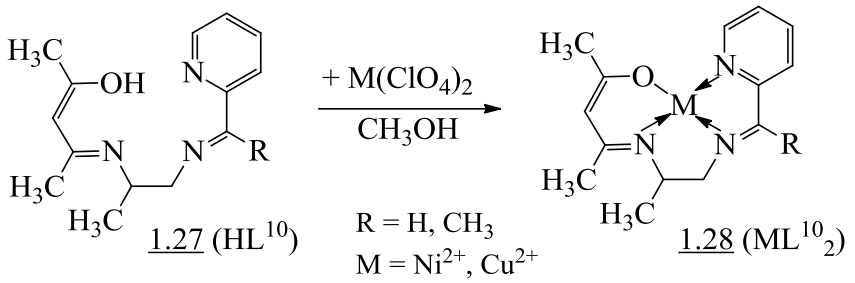
– в роботі [49] встановлено, що при зміні pH середовища до 7, 8 відбувається окиснення $Co^{2+} \xrightarrow{"O"} Co^{3+}$ киснем повітря з утворенням комплексних сполук $[Co(HL^9)(L^9)] \cdot H_2O$ або при підвищенні лужності середовища $K[Co(L^9)_2]$;

– в наведених літературних даних відсутні посилання на одержання комплексів 1.1 – 1.26 з використанням матричного методу синтезу, а також обґрунтування реакційної спроможності в реакції комплексоутворення саліциліденсемикарбазону (H_2L^9).

1.2.1.2. N,N',O,O'-тетрадентатні ліганди та їх комплексні сполуки

Конденсацією похідних аліфатичних амінів та гліоксалю були отримані несиметричні імінопіридинові ліганди 1.27, взаємодія яких із перхлоратами

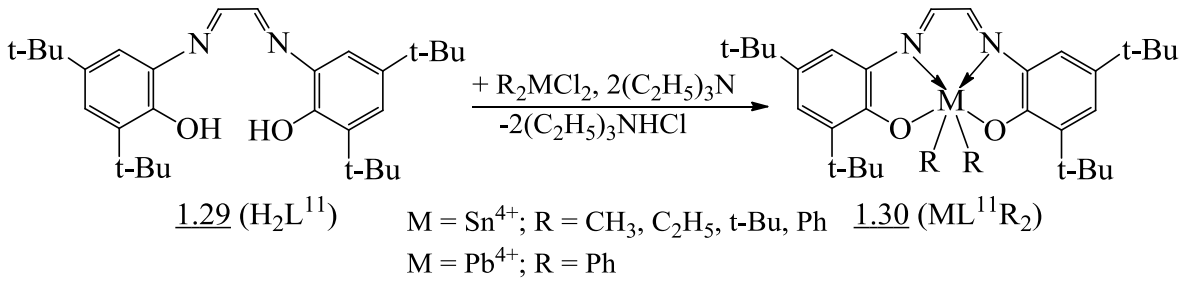
деяких металів $M(ClO_4)_2$ ($M = Ni^{2+}$, Cu^{2+}) приводить до площинно-квадратних комплексів 1.28 [56]:



(1.5)

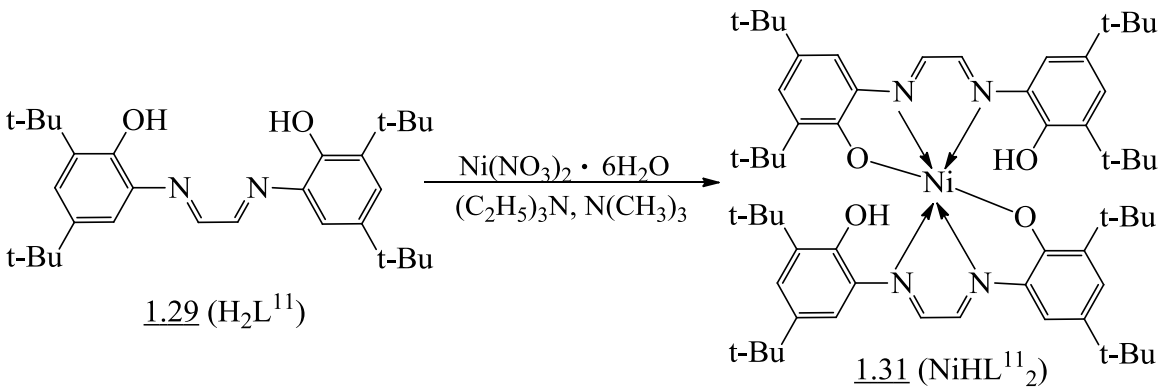
При дослідженні будови отриманих комплексів 1.28 методом РСА встановлено, що в кристалічній комірці площини двох молекул, практично паралельні між собою, а між атомами металів існують короткі Cu–Cu (3,458 Å) і Ni–Ni (3,563 Å) зв'язки.

Інший, але симетричний тетрадентатним ліганд 1.29 був отриманий конденсацією гліоксалю з 3,5-ди-трет-бутил-о-амінофенолом в ацетонітрилі, координація якого з діорганогалогенідами станум(IV) і плюмбуму(IV) приводить до утворення відповідних координаційних сполук 1.30 [57]:



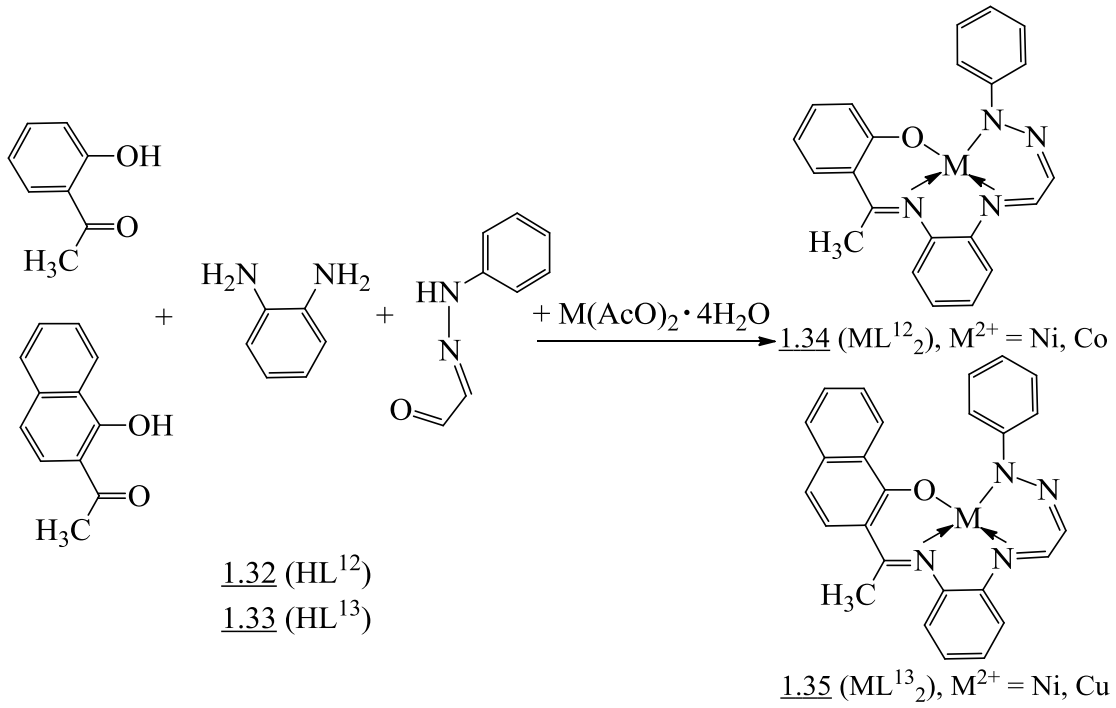
(1.6)

Необхідно зазначити, що вказаний ліганд 1.29 (H_2L^{11}) при взаємодії з $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в етиловому спирті утворює комплекс ніколу(II) 1.31 з тридентатною координацією [58]:



(1.7)

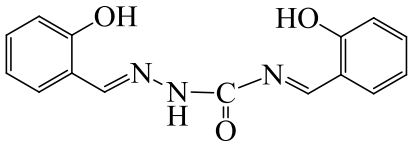
Серед несиметричних тетрадентатних лігандів складу 1.27 були отримані ліганди 1.32 та 1.33 з О-вмісно-донуючою групою [59]:



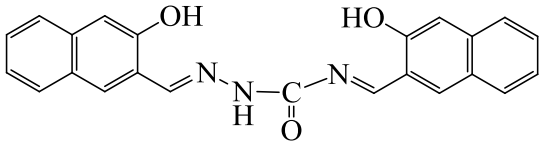
(1.8)

При цьому збірка лігандів 1.32 (HL^{12}) і 1.33 (HL^{13}) проводилась «на матрицях» з використанням відповідно, метил-α-гідроксифеніл- і метил-α-гідроксинафтилкетонів та о-фенілендиаміну взаємодія яких з солями ніколу(II) та купруму(II) в спиртовому середовищі призводить до утворення комплексів 1.34 та 1.35. Будову комплексів 1.35, до складу яких входить тетрадентатний моноліганд, підтверджено даними ІЧ-спектроскопії та РСА.

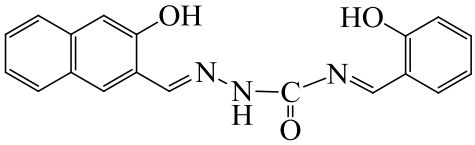
Тетрадентатніть може проявляти і семикарбазон саліцилового альдегіду (H_2L^9) та семикарбазон 2-оксинафтальдегіду, який з йоном купруму(II) утворює нові хелатні сполуки. Встановлено [60], що в лужному середовищі йон купруму здатен виступати матрицею, на якій проходить конденсація семикарбазона саліцилового альдегіда з саліциловим альдегідом (1.36) і семикарбазона 2-оксинафтальдегіда з оксинафтальдегідом (1.37). В лужному метанольному розчині при додаванні КОН вперше отримано сполуки складу $K[Cu(L^{14})]$ (1.39), $K[Cu(L^{15})] \cdot H_2O$ (1.40), а в амоніачному середовищі – $NH_4[Cu(L^{14})] \cdot H_2O$ (1.41) та $NH_4[Cu(L^{15})] \cdot H_2O$ (1.42). При взаємодії 2-оксинафтальдегіду і саліцилового альдегіду (1.38) з сіллю купруму(II) в присутності КОН отримано комплекс складу $K[Cu(L^{16})] \cdot H_2O$ (1.43).



1.36 (H_3L^{14})

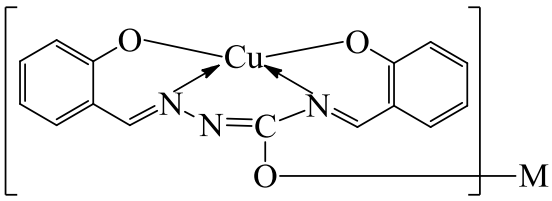


1.37 (H_3L^{15})



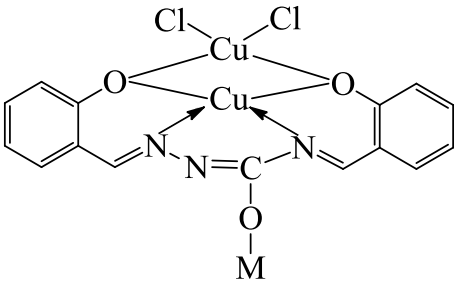
1.38 (H_3L^{16})

В даному випадку чотиридентатні ліганди приєднуються до центрального атома через фенільні гідроксили і атоми Нітрогену N^1, N^4. Варто зазначити, що семикарбазони саліцилового та 2-оксинафтальдегідів вступають в реакцію конденсації за амідним нітрогеном з альдегідами лише у лужному середовищі й при наявності купруму(II), чого раніше не спостерігалось. Отримані комплекси мають таку структуру:



1.39, 1.41 M = K^+, NH_4^+

Комплексні сполуки купруму(II) типу: $M[Cu(L^{14})]$ (M = K^+, NH_4^+) можуть виступати лігандами й утворювати з сіллю $CuCl_2$ димерні сполуки купруму(II) типу $M[Cu(L^{14})] \cdot CuCl_2$ (M = K^+, NH_4^+) (1.44, 1.45). Даний факт підтверджують проведені магнетохімічні дослідження в [61], які вказують, що у $K[Cu(L^{14})]$ і $NH_4[Cu(L^{14})] \cdot H_2O$ ефективні магнітні моменти практично постійні й відповідають мономерним сполукам Cu(II), а комплекси типу $M[Cu(L^{14})] \cdot CuCl_2$ (K^+, NH_4^+) – мають димерну будову типу:



1.44, 1.45 M = K^+, NH_4^+

Аналіз наведених структур органічних лігандів та їх координаційних сполук в підрозділі 1.2.1 вказує на використання в реакціях комплексоутворення органічних лігандів до складу яких входить один або декілька азометинових фрагментів та О-донуючих груп. При цьому:

– кінцеві метал-хелати утворюються при координації депротонованих за оксифенільним фрагментом лігандів з відповідними катіонами металів;

– депротонування однієї оксофенільної групи проходить легко в спиртовому або водно-спиртовому середовищі;

– депротонування двох оксофенільних груп можливе при збільшенні значення pH середовища лише в органічних розчинниках з сильними нуклеофільними властивостями;

– в залежності від умов проведення реакції комплексоутворення та лігандного оточення кінцеві комплексні сполуки мають різну молекулярну та просторову будову;

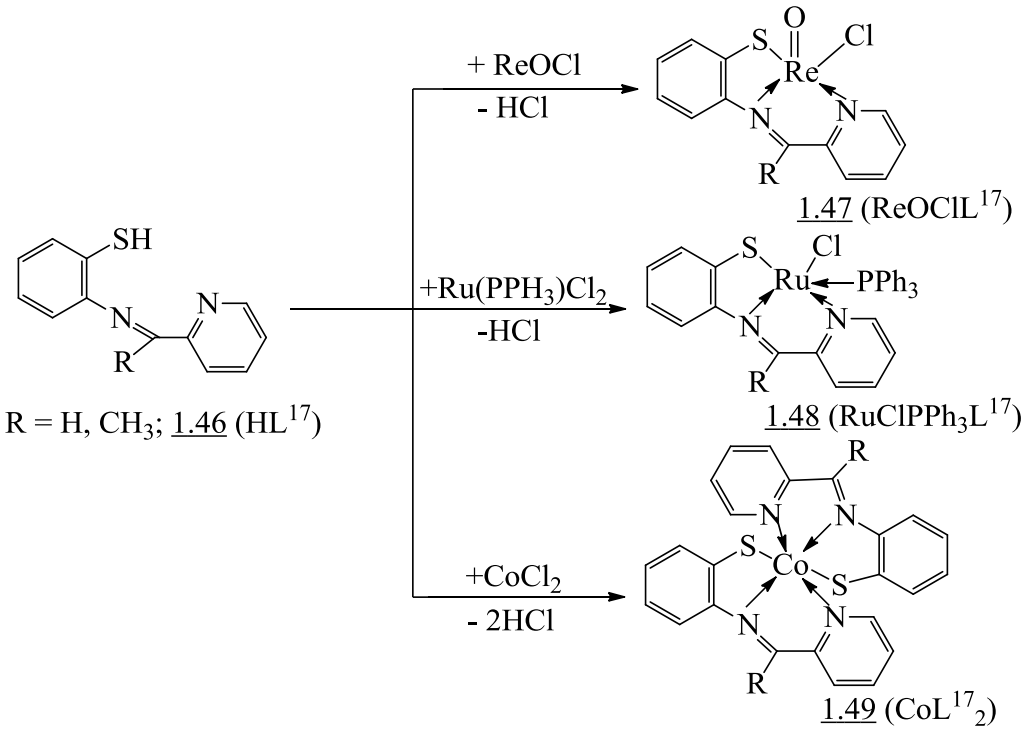
– конденсація відповідних органічних альдегідів / кетонів та заміщених діамінів з утворенням O,O',N,N'-тетрадентатних лігандів до складу яких входить два азометинових фрагменти та одержання відповідних координаційних сполук: 1.28, 1.30, 1.31, 1.34, 1.35 можливе лише в умовах матричного синтезу, де матрицею виступає катіон металу.

1.2.2. Координаційні сполуки, що містять лігандні системи з азометиновим фрагментом та додатково S-донуючою групою

Функціоналізація вище зазначених лігандів, що розглянуті нами поєднує, як правило, конденсацію вихідних 2-меркаптоаніліну, 2-метилмеркаптоаніліну, тіосемикарбазиду з ароматичними та гетероциклічними альдегідами або гліоксалем.

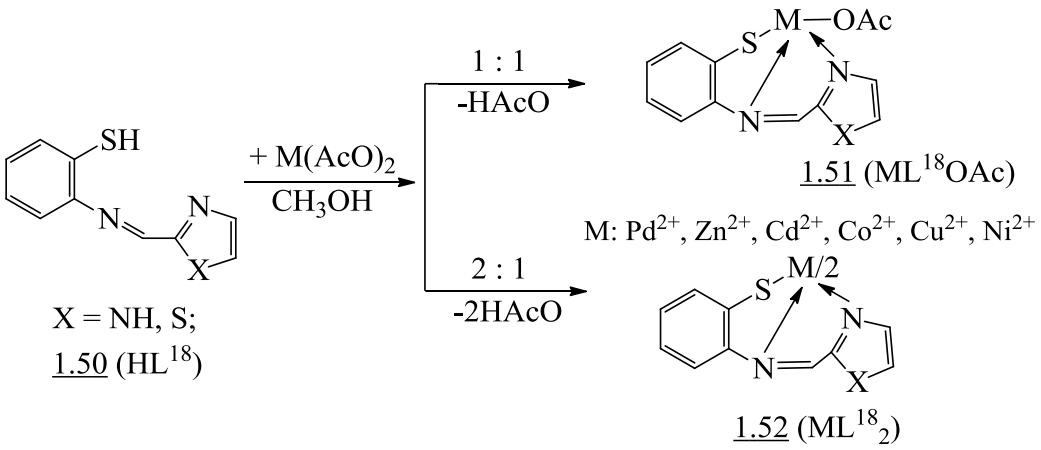
1.2.2.1. N,S,N'-тридентатні ліганди та їх комплексні сполуки

Конденсацією 2-меркаптоаніліну з альдегідом α-піколінової кислоти в етанолі були отримані ліганди 1.46 (HL^{17}), які при взаємодії з різними галогенідами металів утворюють координаційні сполуки 1.47 – 1.49 з тридентатною координацією ліганда HL^{17} [62 – 64]:



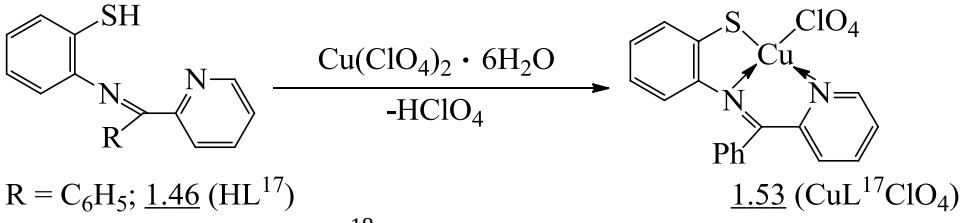
(1.9)

Взаємодією 2-альдегідазолів (X = NH, S) з 2-меркаптоаналіном були отримані сульфурвмісні ліганди 1.50, які в CH_3OH з ацетатами металів в співвідношенні 1 : 1 або 2 : 1 утворюють, відповідно, комплексні сполуки 1.51 і 1.52 [65]:



(1.10)

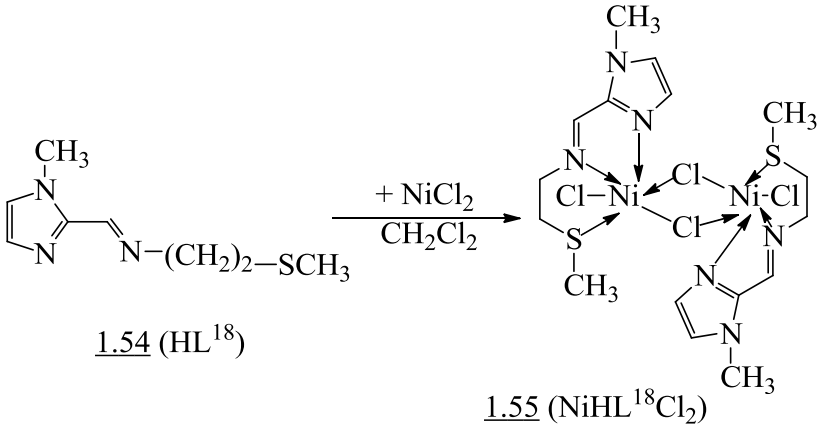
Подібно комплексоутворенню, що наведене за схемою (1.9), проходить взаємодія і купрум(II) перхлорату з лігандами HL^{17} [66]:



(1.11)

Тридентатний ліганд HL^{18} з додатковою донуючою CH_3S-групою отримують конденсацією 2-альдегід-1-метилімідазола з 1-метилмеркапто-2-аміноетаном,

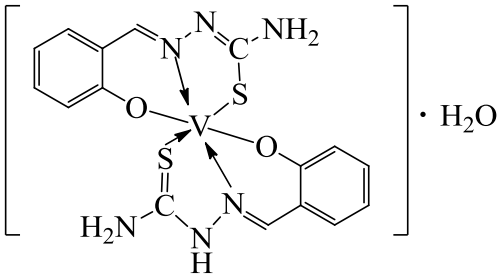
взаємодія якого з $NiCl_2$ в дихлорметані призводить до утворення координаційної сполуки 1.55 [67]:



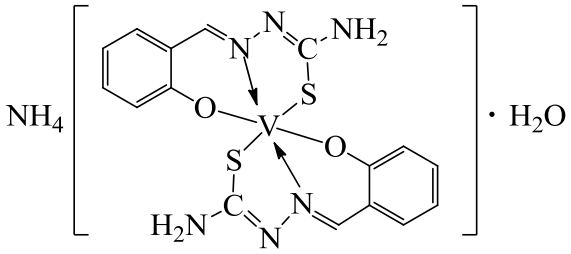
(1.12)

В комплексі 1.55 ліганд представлений нейтрально-координованим фрагментом, а сам комплекс згідно даних РСА є димером, в якому атоми ніколу поєднані між собою хлоридним містком. Відстань між атомами Ніколу складає 3,586 Å, а відстань між введеною координаційно-донорною групою $S\text{-}CH_3$ та атомом Ніколу складає 2,524 Å.

Полідентатним лігандом, який утворює з 3d-металами різноманітні за складом і практичними властивостями комплексні сполуки [68, 69] є і тіосемикарбазон саліцилового альдегіду (H_2L^{19}) в яких він є переважно тридентатним O-, N-, S-вмісним лігандом. При комплексоутворенні з 3d-металами, які здатні проявляти змінну валентність, такими як йони кобальту, хрому, феруму та купруму, H_2L^{19} стабілізує лише їх певні ступені окиснення не залежно від валентності солі металу, яка використовувалась для проведення реакції [70]. Так, з трьохвалентними кобальтом [71], хромом та ферумом [72], а також з двохвалентними ніколом, купрумом та цинком [73] H_2L^{19} утворює міцні хелатні комплексні сполуки з утворенням п’яти- і шестичленних циклів складу: $[M(HL^{19})_2]Cl \cdot 4H_2O$; $[M(HL^{19})(L^{19})] \cdot H_2O$; $NH_4[M(L^{19})_2]$, (M^{3+} = Co, Cr, Fe); $[Cu(HL^{19})]$; $[Cu(L^{19})]Cl \cdot H_2O$; $[Ni(HL^{19})_2] \cdot 2H_2O$; $[Ni(H_2L^{19})_2] \cdot (NO_3)_2$; $Ni(L^{19}) \cdot 1{,}5H_2O$; $CuX(HL^{19}) \cdot H_2O$, (X = Cl, HCOO); $ZnX(H_2L^{19})$, (X = Cl, NO_3). Аналогічно описаним комплексам [71 – 73] H_2L^{19} поводить себе в хімічному плані й з ванадієм(III) та утворює компллекси таких типів: $[V(HL^{19})(L^{19})] \cdot H_2O$ 1.56; $NH_4[V(L^{19})_2] \cdot H_2O$ 1.57 [70]. Встановлено, що введення замісників в ароматичну частину молекули тіосемикарбазону саліцилового альдегіду не впливає на його комплексоутворюючу здатність [74].



1.56 $[V(HL^{19})(L^{19})] \cdot H_2O$



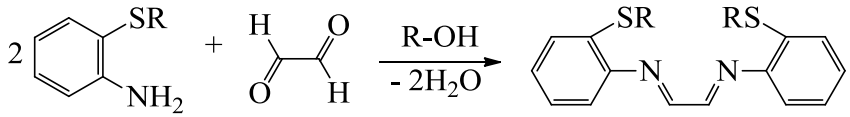
1.57 $NH_4[V(L^{19})_2] \cdot H_2O$

В комплесних сполуках описаних в [70 – 74] H_2L^{19} виступає як тридентатний ліганд, який приєднується до центрального атома металу через Оксиген феноксильного радикалу, Нітроген гідразинового залишку і Сульфур тіокарбонільної групи з утвореннями стійких п’яти- і шестичленних циклів.

Разом з тим, необхідно зазначити, що розглянуті координаційні сполуки: 1.47 – 1.49, 1.51 – 1.53, 1.55 – 1.57 були одержані із використанням традиційного методу синтезу, взаємодією «зібраних» уже лігандів з солями відповідних металів.

1.2.2.2. N,N',S,S'-тетрадентатні ліганди та їх комплексні сполуки

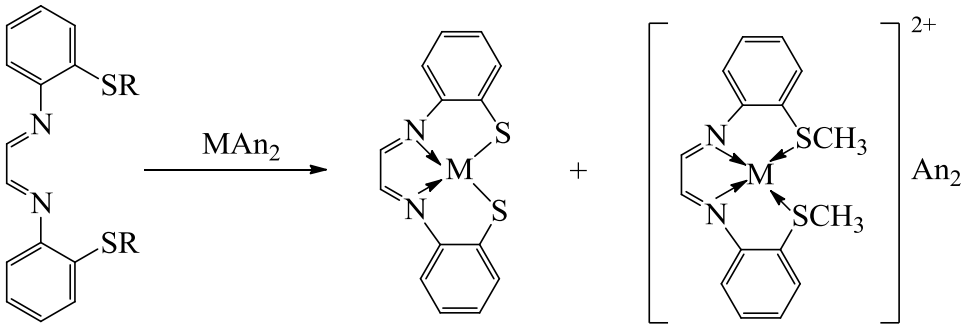
Тетрадентатні основи Шиффа з додатковою тіольною групою 1.58, 1.59 отримують конденсацією 2-меркапто- або 2-метилмеркаптоаніліну з гліоксалем в спиртовому середовищі за схемою [75 – 77]:



(1.13)

R = H, CH_3 1.58 (R = H), 1.59 (R = CH_3)

З використанням синтезованих S, S', N, N' тетрадентатних лігандів 1.58, 1.59 було синтезовано ряд координаційних сполук цинку [75, 76, 79, 80], кадмію [75, 76], ніколу [81 – 83] та феруму [84, 85] за загальною схемою:



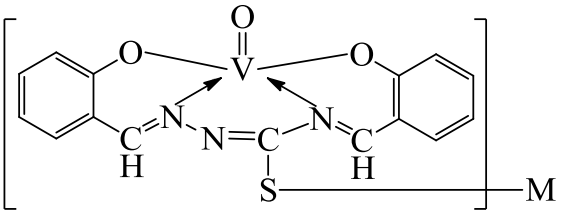
(1.14)

1.58 (H_2L^{20})
1.59 ($L\text{-}SCH_3$)

1.60 (ML^{20}), 1.61 $[M(L\text{-}SCH_3)An_2]$
$M = Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}$

Тетрадентатний ліганд отримували і при взаємодії тіосемикарбазону саліцилового альдегіду H_2L^{19} з саліциловим альдегідом в лужному середовищі «на матрицях» оксованадію(IV), купруму(II) та ніколу(II) шляхом додаткової конденсації Нітрогену амідної групи [86 – 89]. В результаті такої незвичної конденсації утворюється новий органічний ліганд H_3L^{21} (де H_3L^{21} – N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазид, який утворює міцні хелатні сполуки з центральним атомом металу.

При взаємодії H_2L^{19} з VO(IV) у водному розчині амоніаку утворюється комплексна сполука складу M[VO(L^{21})] 1.62 – 1.66 (де H_3L^{21} – N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазид, M = K^+, NH_4^+, H^+, CH_3^+, ½Ba^{2+}), можливість утворення якої виникає при конденсації саліцилового альдегіду з тіосемикарбазоном саліцилового альдегіду H_2L^{19} за амідним атомом Нітрогену та утворенню додаткового циклу з VO(IV). В даному випадку істотну роль відіграє природа центрального атома та pH середовища, оскільки раніше такого явища не спостерігалось ні для вільного H_2L^{19}, ні при взаємодії його з іншими 3d-металами [87]. Цікавим в даному випадку є те, що ймовірність утворення нового тетрадентатного H_3L^{21} є настільки високою, що реакція відбувається навіть без додавання саліцилового альдегіду, за рахунок гідролізу частини тіосемикарбазону саліцилового альдегіду H_2L^{19} на тіосемикарбазид і саліциловий альдегід, з конденсацією останнього з H_2L^{19}, який не гідролізувався, по амідному Нітрогену [86]. В [87] показано, що H_3L^{21} виділити у чистому вигляді неможливо при дії на отримані комплекси кислот чи ацетилацетону, тому що в результаті виділяється H_2L^{19} та стехіометрична кількість саліцилового альдегіду. Отримані комплекси мають таку структуру:



1.62 - 1.66 M[VOL' ^{21}], M = K^+, NH_4^+, H^+, CH_3^+, 1/2 Ba^{2+}

Подібно VO(IV) у лужному середовищі поводять себе Cu(II) та Ni(II) і виступають «матрицею», на якій проходить конденсація амідного Нітрогену тіосемикарбазону саліцилового альдегіду з саліциловим альдегідом з утворенням

нової органічної сполуки H_3L^{21}, яка з іонами Ni(II) та Cu(II) утворює хелатні комплексні сполуки складу $M^1[M^2(L^{21})] \cdot nH_2O$ 1.67 – 1.78 (де H_3L^{21} – N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазид, $M^1 = H^+, K^+, Na^+, NH_4^+, CH_3^+, C(=O)CH_3$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; n = 0 – 2) [88]. Як і у випадку з оксованадієм, H_3L^{21} з Cu(II) та Ni(II) поводить себе як чотиридентатний наближено плоский ліганд, який приєднується до центрального атома металу через Оксигени депротонованих гідроксильних груп та Нітрогени гідразинового (N^1) та амідного (N^4) залишків.

Утворені комплекси мають площинну будову, в яких атом Сульфуру утворює іонний зв'язок з катіоном металу зовнішньої сфери, а не ковалентний зв'язок з центральним атомом 3d-елементу. Важливо зазначити, що синтез нового ліганду H_3L^{21} проходить лише в лужному середовищі і «на матрицях» VO(IV), Cu(II) та Ni(II). Сполуки [87, 88], подібно до комплексів описаних в [74], легко піддаються алкілуванню за атомом сульфуру, при дії йодистих алкілів [89], але це не впливає на дентатність ліганду. Отримані сполуки за своїми властивостями дуже схожі на комплекси, які були отримані та досліджені в роботах [87, 88].

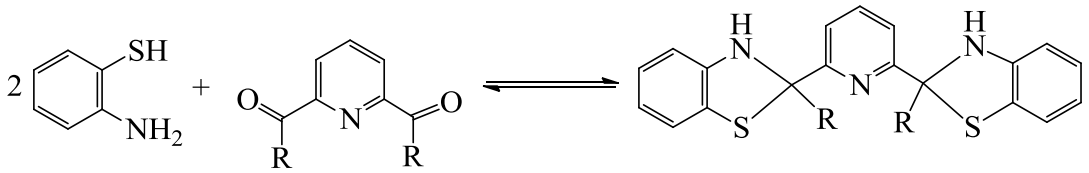
Проведений аналіз синтезу координаційних сполук 1.62 – 1.66 показує, що:

– N,N',S,S'-тетрадентантна координація лігандів з 3d-металами має місце з симетричними лігандами 1.58 та проходить у випадку класичного синтезу координаційних сполук при їх взаємодії з солями відповідних металів;

– O,O',N,N'-тетрадентатна координація з 3d-металами має місце з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом в лужному середовищі і проходить при використанні матричного методу синтезу та утворенні йонного типу зв'язку S – M із зовнішньосферним катіоном металу.

1.2.2.3. N,N',N'',S,S'-пентадентатні ліганди та їх комплексні сполуки

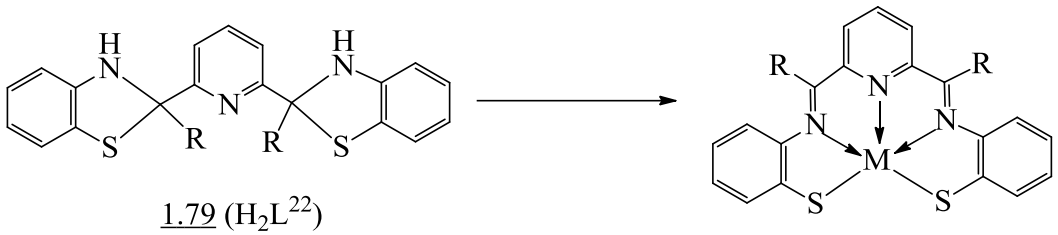
Конденсацією 2,6-дикетонів піридину з 2-меркаптоаніліном були отримані біс-імінопіридини (схема 1.15), які існують переважно в закритій біс-бензольній формі (1.79).



(1.15)

1.79 (H_2L^{22})

В розчині пентадентатні N, N', N'', S, S' ліганди переходять в ациклічну форму і при взаємодії з ацетатами металів утворюють відповідні координаційні сполуки 1.80, до складу яких входять чотири п’ятичленні цикли [77, 84]:



1.79 (H_2L^{22}) (1.16)

M: Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+} 1.80 (ML^{22})

Таким чином, наведена схема(1.16) показує, що дентатність потенційних лігандних систем може бути збільшена переведенням арільного фрагменту в гетероарільний за рахунок додаткового гетероатома (O-, N-, S) з подальшим утворенням більш стійких метал-хелатів з чотирма п’ятичленними циклами.

1.3. Дослідження координаційних сполук купруму(II), кобальту(II), ніколу(II), цинку(II) та кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, та тіосемикарбазидом фізико-хімічними методами

Для встановлення складу та будови описаних вище комплексів 3d-металів з азометиновими три- і тетрадентатними лігадами та виявлення способу координації ліганду з 3d-металами в роботах [48 – 94] використовувався цілий ряд сучасних фізико-хімічних методів дослідження: елементний, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи, ЯМР- та ІЧ-спектроскопічні, магнетохімічні, термогравіметричні дослідження, а також визначення молярної електропровідності диметилформамідних розчинів.

Метод ІЧ-спектроскопії є дуже важливим при дослідженні координаційних сполук, оскільки завдяки йому можна з’ясувати природу атомних груп у сполуці, симетрію координаційної сфери і, особливо, спосіб координації ліганду. Для з’ясування способу координації лігандів в згаданих вище координаційних сполуках проводили порівняльний аналіз ІЧ-спектрів лігандів і вихідних сполук [91– 94]. Відповідно до літературних даних [18] семикарбазон саліцилового альдегіду (H_2L^9) має наступні основні характеристичні смуги поглинання: ІЧ (см$^{-1}$): δ(OH) 1270, $\nu_{as}(NH_2)$ 3410, δ(NH) 2987, ν(C=N) 1590, ν(C=O) 1680–1690.

На користь утворення тетрадентатного ліганду в означених вище комплексах 1.13 – 1.24 (підрозділ 1.2.1.1) та утворення тридентатного ліганду з трьома центрами координації через фенільний гідроксил, карбонільний Оксиген та Нітроген гідразинового залишку слугують ІЧ-спектри поглинання даних комплексних сполук, які в порівнянні з ІЧ-спектром ліганду H_2L^9 показують для $\nu(C=N)$ і $\nu(C=O)$ зсув в низькочастотну ділянку на 25 см$^{-1}$, а на ділянці 1270 – 1215 см$^{-1}$ зникнення деформаційних коливань δ(OH), що підтверджує участь Оксигену фенільного гідроксилу в координації з металом [48 – 51]. Про утворення тетрадентатного ліганду H_3L^{14} в означених вище комплексних сполуках типу 1.39 – 1.41 (підрозділ 1.2.1.2) свідчать їх ІЧ-спектри, в яких відсутні смуги деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в діапазоні 1270 – 1215 см$^{-1}$, смуги $\delta(NH_2)$ при 1610 см$^{-1}$ і $\nu_{as}(NH_2)$ при 3410 см$^{-1}$ в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L^9. Цей факт підтверджує участь фенільного атома Оксигену і атомів Нітрогену амідної групи в конденсації семикарбазону саліцилового альдегіду з молекулою саліцилового альдегіду на матриці катіона Cu^{2+} з утворенням нового тетрадентатного ліганду, який утворює з атомом Купруму(II) два шести- і один п’ятичленний металоцикли. На користь утворення такого ліганду в ІЧ-спектрах комплексних сполук 1.39 – 1.41 (підрозділ 1.2.1.2) свідчить і зниження частот $\nu(C-O)$ на 30 – 40 см$^{-1}$ в порівнянні з ІЧ-спектром семикарбазону саліцилового альдегіду H_2L^9. Що ж стосується тіосемикарбазона саліцилового альдегіду H_2L^{19}, то для нього характерні смуги поглинання на таких ділянках: ІЧ (см$^{-1}$): δ(OH) 1270, $\nu_{as}(NH_2)$ 3410, δ(NH) 1614–1610, δ (C=N) 1610, ν_s(C=S) 1070 [70]. Підтвердженням тридентатного ліганду в означених вище комплексах 1.56, 1.57 (підрозділ 1.2.2.1) слугують їх ІЧ-спектри [70] з яких видно, що смуга деформаційних коливань NH_2 практично залишається без змін, що вказує на те, що Нітроген амідної групи не приймає участь в утворенні зв’язку ліганду з металом. Крім того, смуга поглинання ν_s(C=S) на ділянуі 1070 см$^{-1}$ зникає, а смуга, яка характерна для H_2L^{19} стає менш інтенсивною і зміщується в довгохвильову ділянку в сторону менших частот, що підтверджує наявність в означених комплексах зв’язку V–S. Інтенсивність амідної смуги при 1550 см$^{-1}$ зменшується за рахунок міграції протона від NH з утворенням –SH і переходом

вторинного аміну в третинний. Означений факт теж слугує підтвредженням факту утворення зв'язку металу з лігандом через атом Сульфуру. На користь утворення нового тетрадентатного ліганду H_3L^{21} в комплексах 1.62 – 1.66 (підрозділ 1.2.2.2) свідчать їх ІЧ-спектри в яких спостерігається зниження частот ν(C – S) на 30 – 40 $см^{-1}$ в порівнянні з ІЧ-спектрами H_2L^{19} та відсутні смуги поглинання деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу на ділянці 1215 – 1270 $см^{-1}$ та смуги поглинання $\delta(NH_2)$ при 1610 $см^{-1}$ і $\nu_{as}(NH_2)$ при 3410 $см^{-1}$. Цей факт підтверджує координацію фенільного атома Оксигену та участь атомів Нітрогену амідної групи в конденсації з молекулою саліцилового альдегіду на матриці катіона d-елемента з утворенням нового тетрадентатного ліганда.

Будову комплексних сполук встановлюють дослідженням температурної залежності їх магнітної сприйнятливості та завдяки прогнозованому синтезу отримуваних координаційних сполук з наперед заданими магнітними властивостями [95]. Проведені магнетохімічні дослідження комплексних сполук на основі семи- чи тіосемикарбазону саліцилового альдегіду в ряді робіт [48 – 53, 60, 61, 70, 71, 87, 89, 92 – 94] з тетрадентатними лігандами показало, що в переважній більшості ніколвмісні комплексні сполуки мають діамагнітні властивості. Вимірювання молярної магнітної сприйнятливості купрум(II)вмісних сполук показало, що величини їх $\mu_{еф.}$ близькі до чисто спінового значення ($\mu_{еф.}$ = 1,73 М. Б.) для одного неспареного електрона, що вказує на відсутність обмінної взаємодії між йонами Cu^{2+} в синтезованих комплексах [61]. Комплекси на основі оксованадію, аналогічно купрум(II)вмісним сполукам, також мають ефективні магнітні моменти близькі до 1,73 М. Б зі ступенем окиснення ванадію в них +4 [87].

Термогравіметричне дослідження комплексних сполук з три- чи тетрадентатними лігандами, що проведені в ряді робіт [96, 97] свідчить про те, що температура їх повного розкладання залежить як від природи ліганда та центрального метала комплексоутворювача, так і від кількості металоциклів, які вони утворюють. З літератури відомо [53], що термоліз комплексів протікає через ряд стадій. Термогравіметричне дослідження семи- чи тіосемикарбазонних комплексів дає можливість встановити наявність в них кристалізаційних та внутрішньосферних молекул води, а також встановити температуру повного

розкладання комплексів та виявити фактори, які на це впливають. Для означених вище комплексів виявлено, що в інтервалі температур 65 – 95 ºС спостерігається перший ендоефект, який за величиною зменшення маси відповідає відщепленню кристалізаційних молекул води. Другий ендоефект на дериватограмах сполук спостерігається в інтервалі температур 140 – 150 ºС [53]. Всі виділені сполуки є термічно стійкими до 250 – 300 ºС. З подальшим підвищенням температури спостерігається термоокиснювальна деструкція ліганда, яка переходить в процес згоряння органічного залишку і супроводжується рядом потужних екзоефектів. Повне термічне розкладання сполук відбувається в інтервалі температур 330 – 850 ºС не залежно від природи лужного металу, тоді як природа d-елемента та природа азометинового ліганда впливає на стійкість виділених речовин [53, 96, 97].

1.4. Висновки до першого розділу та обґрунтування задач наукових досліджень

Систематизуючи та узагальнюючи наведені в огляді літератури наукові дані можна зробити наступні висновки:

1. Хімії 3d-металів та основам Шиффа з додатковою O-, S-координацією, отриманих конденсацією альдегідів (кетонів), або гліоксалю з амінами (діамінами) присвячено велику кількість робіт. Разом з тим комплексні сполуки d-металів із саліциліденсеми-, тіосемикарбазидом отримують, як правило, класичним методом синтезу, тоді як із N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом лише методом матричного синтезу. В останньому випадку катіон металу виступає «матрицею» на якій проходить «збірка» кінцевого ліганду – N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазиду.

2. Основні три-, та тетрадентатні способи координації розглянутих саліциліденсеми-, тіосемикарбазидів та N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидів з деякими 3d-металами залежать від природи металу-комплексоутворювача, аніону вихідної солі металу, розчинника, наявності додаткових O-, N-, S-донорних центрів в лігандних структурах та pH середовища, що дозволяє, змінюючи ці параметри, отримувати координаційні сполуки заданого складу та будови. Дентатність лігандних систем може збільшуватись шляхом введення до їх складу гетероароматичних (піридин, хінолін) фрагментів.

3. В наведеному огляді літератури відсутні дані щодо впливу природи (електронної будови) металу, як «матриці», на якій проходить «збірка» органічних лігандів, pH середовища, інших факторів, на послідовність такої «збірки» та основні закономірності проходження комплексоутворення в умовах матричного синтезу.

Виходячи з вище зазначеного, були поставлені наступні задачі наукових досліджень:

1. Синтез, встановлення складу, будови та центрів координації нових гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом в залежності від природи металу, органічного ліганду з додатковими O-, N-, S-координуючими центрами та pH середовища.

2. Встановлення послідовності та основних закономірностей хімічних перетворень комплексоутворення деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом в водно-органічних розчинниках.

3. Визначення можливостей практичного використання синтезованих гетерометалевих координаційних сполук як потенційних напівпровідникових матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. – М.: Химия, 1971. – 631 с.
2. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
3. Костромина Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Кумок. – М.: Высшая школа, 1990. – 432 с.
4. Васильченко И. С. Моно- и биядерные комплексы азометинов с потенциально координационно-активными заместителями при иминном атоме азота : автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук : спец. 21.00.01 «Неорганическая химия» / И. С. Васильченко. – Ростов-на-Дону, 2000. – 22 с.
5. .Стецюк О. М. Синтез, структура та властивості гомо- і гетерометалічних комплексів 3d-металів з N- та N,O-донорними лігандами : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / О. М. Стецюк. – Київ, 2018. – 20 с.
6. Гарновский А. Д. Современные аспекты синтеза металлокомплексов / А. Д. Гарновский, И. С. Васильченко, Д. А. Гарновский. – Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000. – 355 с.
7. Панова Р. В. Пространственное строение четырех координационных хелатных соединений из шиффовых оснований и их аналогов / Р. В. Панова, Н. К. Викулова, В. М. Потапов // Успехи химии. – 1980. – Т. 49, № 7. – С. 1237–1259.
8. Азолиганды и стереохимия металлокомплексов на их основе / А. Д. Гарновский, В. А. Алексеенко, А. С. Бурлов, В. С. Недзвецкий // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т.36, № 4. – С. 886–901.
9. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами / [Н. А. Парпиев, В. Г. Юсупов, С. И. Якимович, Х. Т. Шарипов]. – Ташкент: ФАН, 1988.– 164 с.
10. Гарновский А. Д. Комплексы металлов с азометиновыми лигандами / А. Д. Гарновский // Координац. химия. – 1993. – Т. 19, № 5. – С. 394–408.

11. Комплексы переходных металлов с гидразонами / [В. А. Коган, В. В. Зеленцов, Г. М. Ларин, В. В. Луков]. – М.: Наука, 1980. – 112 с.

12. Kokozay V. N. Direct synthesis as a new approach to heteropolynuclear complexes / V. N. Kokozay, D. V. Shevchenko // Material Science-Poland – 2005. – V. 23, № 1. – P. 287–312.

13. Китаев Ю. П. Гидразоны как комплексоны. В кн. «Гидразоны» / Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин. – М.: Наука, 1974. – С. 219–234.

14. Кокшарова Т. В. Каталитическая активность семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода / Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко // Вісник Одеського нац. ун-ту. – 2007. – Т. 12, вип. 1. Хімія. – С. 71–77.

15. Heterometallic $Co^{III}_4Fe^{III}_2$ Schiff Base Complex: Structure, Electron Paramagnetic Resonance, and Alkane Oxidation Catalytic Activity / [D. S. Nesterov, E. N. Chygorin, V. N. Kokozay at al.] // Inorganic Chemistry. – 2012. – Vol. 51, No. 16. – P. 9110–9122.

16. Synthesis, Structures, and Antimicrobial Activity of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Schiff Bases Derived from 3-bromosalicylaldehyde / [L. W. Xue, X. W. Li, G. Q. Zhao, W. C. Yang] // Russian J. of Coord. Chem. – 2013. –Т. 39, № 12. – С. 872–876.

17. Направленный синтез, строение, люминесцентные, магнитные и трибохимические свойства координацыонных соединений азометинов / [Д. А. Гарновський, А. С. Бурлов, И. С. Васильченко и др.] // Кооординац. химия. – 2014. – Т. 10, № 3. – С. 35–53.

18. Sulekh Chandra. Lead(II) Selective PVC Membrane Electrode Based on Zinc Complex of Salicylaldehyde Semicarbazone as an Ionophore ZSSC /Sulekh Chandra, Kusum Sharma, Adarsh kumar // Anal. Bioanal. Electrochem. – 2010. – Vol. 2, No. 3. – P. 125–138.

19. Гетерометаллические (лантаноид или иттрий, *p*- или *d*-элементсодержащие N,N'-этилен-*бис*-салицилидениминаты / [Н. М. Самусь, И. В. Хорошун, И. В. Синица, М. В. Гандзий] // Коорд. химия. – 1993. – Т. 19, № 9. – С. 729-732.

20. Ташенов Ауэзхан. Взаимодействие и характеристка соединений в системах неорганическая кислота – (тио)-семикарбазид – вода : дис. … канд. хим. наук : 21.00.01 / Ташенов Ауэзхан. – Алма-Ата, 1984. – 233 с.

21. Молекулярный дизайн координационных соединений азометинов / [А. Д. Гарновский, А. С. Бурлов, И. С. Васильченко и др.] // Координац. химия. – 2010. – Т. 36, № 2. – С. 83–98.

22. Прямой синтез координационных соединений / [В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей и др.]. – К.: Вентури, 1997. – 172 с.

23. Шевченко Д. В. Прямий темплатний синтез гетерометалевих комплексів 3d-металів : автореф. дис. …канд. хім. наук : спец. 21.00.01 «Неорганічна хімія» / Д. В. Шевченко. – Київ, 2005. – 18 с.

24. Гэрбэлэу Н. В. Темплатный синтез макроциклических соединений / Н. В. Гэрбэлэу, В. Б. Арион. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 373 с.

25. Кристаллическая и молекулярная структура $Zn(H_2NNHCONH_2)Cl_2$ и $ZnCl_2 \cdot 2(H_2NCONHNH_2 \cdot HCl)$ / Е. Б. Чукланова, А. Токтомаматов, Б. Мурзубраимов, А. И. Гусев // Координац. химия. – 1988. – Т. 14, № 4. – С. 519–523.

26. Мурзубраимов Б. Исследование ИК спектров поглощения комплексных соединений семикарбазида и тиосемикарбазида с хлоридами некоторых переходных металлов / Б. Мурзубраимов, Г. И. Штремплер // Журн. неорган. химии. – 1982. – Т. 27, № 6. – С. 1473–1475.

27. Grid-corner analogues: Synthesis, characterisation and spectroscopic properties of meridional complexes of tridentate N,N,O Schiff-base ligands / [A. R. Stefankiewicz, M. W. Wałę˛sa-Chorab, H. B. Szczes´niak et al.] // Polyhedron. – 2010. – Vol. 29. – P. 178–187.

28. Synthesis, structures and fluorescence of nickel, zinc and cadmium complexes with the N,N,O-tridentate Schiff base N-2-pyridylmethylidene-2-hydroxy-phenylamine / [A. Majumder, G. M. Rosair, A. Mallick et al.] // Polyhedron –2006. – Vol. 25. – P. 1753–1762.

29. Synthesis, characterization and luminescence study of dimethyl[2-(arylmethyleneimino)phenolato]gallium complexes: Crystal structure of dimethyl[N-(4-

N,N0-dimethylamino) phenylmethyleneiminophenolato]gallium / [Y. Shen, Y. Wang, Y. Zhang et al.] // Journal of Organometallic Chemistry –2007. – Vol. 692. – P. 5345–5350.

30. Synthesis, characterization and luminescence study of dialkyl[1-arylmethyleneimino-2-naphthonato]gallium complexes: Crystal structure of dimethyl[1-(2-pridyl) methyleneimino-2-naphthonato]gallium / [Y. Shen, H. Gu, Y. Zhu, Y. Pan] // Journal of Organometallic Chemistry – 2006. – Vol. 691. – P. 1817–1824.

31. Syntheses, Characterization, and Ethylene Polymerization of Titanium Complexes with Double-Duty Tridentate [ONN] Ligands / [P. Hu, Y.-L. Qiao, J. Q. Wang, G.-X. Jin] // Organometallics – 2012. – Vol. 31. – P. 3241–3247.

32. Methylaluminium 8-quinolinolates: synthesis, characterization and use in ring-opening polymerization (ROP) of e-caprolactone / [W.-H. Sun, M. Shen, W. Zhang et al.] // Dalton Trans. – 2011. – Vol. 40. – P. 2645–2653.

33. Комплексные соединения металлов с некоторыми азотсодержащими лигандами / [А. Д. Гарновский, В. А. Коган, О. А. Осипов и др.] // Журн. общ. химии. – 1971. – Vol. 41. – P. 1370–1376.

34. Комплексы двухвалентных металлов с кислород- и серусодержащими анилами бензазольного ряда / [А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Д. Д. Долгатов и др.] // Журн. общ. химии. – 1964. – Vol. 34. – P. 3407.

35. Polynuclear Fe_n Complexes (n = 1, 2, 4, 5) of Polytopic Hydrazone Ligands with Fe(II), Fe(III) and Mixed Oxidation State Combinations / [M. U.Anwar, K. V. Shuvaev, L. N. Dawe, L. K. Thompson] // Inorg. Chem. – 2011. –Vol. 50, – P. 12141–12154.

36. Ligational behaviour of (E)-2-amino-N’-[1-(2-hydroxyphenyl) ethylide-ne]benzohydrazide towards later 3d metal ions: X-ray crystal structure of nickel(IV) complex / [K. B. Gudasi, S. A. Patil, R. P. Bakale, M. Nethaji] // J. Mol. Struct. – 2014. – Vol. 1065-1066, – P. 179–185.

37. Novel homobinuclear lanthanide(III) complexes with isonicotinoyl hydrazone: synthesis and coordination chemistry / [X.-H. Bu, M. Du, L. Zhang et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2000. – Vol. 308, – P. 143–149.

38. Albrecht M. Decorating the lanthanide terminus of self-assembled heterodinuclear lanthanum(III)/gallium(III) helicates / M. Albrecht, I. Latorre, G. Mehmeti // Dalton Trans. – 2011. – Vol. 40, – P. 12067.

39. Iron(III) aroylhydrazone complexes: Structure, electrochemical studies and catalytic activity in oxidation of olefins / [H. H.Monfared, S. Sadighian, M.-A. Kamyabia, P. Mayer] // J. Mol. Catal. – 2009. –Vol. 304, – P. 139–146.

40. Antitumour copper(II) salicylaldehyde benzoylhydrazone (H_2sb) complexes: physicochemical properties and the single-crystal X-ray structures of $[\{Cu(H_2sb)(CCl_3CO_2)_2\}_2]$ and $[\{Cu(Hsb)(ClO_4)(C_2H_5OH)\}_2]$ and the related salicylaldehyde acetylhydrazone (H_2sa) complex, $[Cu(Has)Cl(H_2O)]\cdot H_2O$ / [E. W. Ainscough, A. M. Brodie, A. J. Dobbs et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – Vol. 267, – P. 27–38.

41. Series of *O*,*N*,*O*-Tridentate Ligands Zinc(II) Complexes with High Solid-State Photoluminescence Quantum Yield / [F. Borbone, U. Caruso, M. Causa et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 2014, iss. 16. – P. 2695–2703.

42. Das S. Copper(II) complexes with tridentate N-(benzoyl)-N’-(salicylidine)-hydrazine and monodentate N-heterocycles: Investigations of intermolecular interactions in the solid state / S. Das, S. Pal // J. Mol. Struct. – 2005. – Vol. 753, – P. 68–79.

43. Iron(III) Complexes with a Biologically Relevant Aroylhydrazone: Crystallographic Evidence for Coordination Versatility / [D. Matoga, J. Szklarzewicz, K. Stadnicka, M. S. Shongwe] // Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 46, – P. 9042–9044.

44. Molecule Cleft and Squares with Binicotinic Bishydrazone Ligand: Crystal Structures, Spectroscopic Properties, and Calculation / [B. Wu, C. Liu, D. Yuan et al.] // Crystal Growth & Design, – 2008. – Vol. 8, № 10, – P. 3791–3802.

45. Coordination-Driven Face-Directed Self-Assembly of a M_9L_6 Hexahedral Nanocage from Octahedral Ni(II) Ions and Asymmetric Hydrazone Ligands / [Q. Zhang, F. Jiang, Y. Huang et al.] // Crystal Growth & Design – 2009. – Vol. 9, № 1, – P. 28–31.

46. Weak Interactions Modulating the Dimensionality in Supramolecular Architectures in Three New Nickel(II)-Hydrazone Complexes, Magnetostructural Correlation, and

Catalytic Potential for Epoxidation of Alkenes under Phase Transfer Conditions / [D. Sadhukhan, A. Ray, G. Pilet et al.] // Inorg. Chem. – 2011. – Vol. – 50. – P. 8326–8339.

47. Synthesis and Crystal Structures of Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with 3-Methoxysalicylaldehyde Benzoylhydrazide / [L.-F. Zou, X.-Y. Yang, D.-X. Wang et al.] // Asian Journal of Chemistry; – 2012. – Vol. 24, № 7. – P. 2909-2912.

48. Самусь Н. М. Комплексные соединения Cr(III) и Fe(III) с семикарбазоном салицилового альдегида / Н. М. Самусь, В. Г. Чебану // Журн. неорган. химии. – 1969. – Т. 14, вып. 8. – С. 2089–2093.

49. Самусь Н. М. Комплексные соединения никеля и кобальта с семикарбазоном салицилового альдегида / Н. М. Самусь, В. Г. Чебану // Журн. неорган. химии. – 1970. – Т. 15, вып. 4. – С. 2182–2187.

50. Чебану В. Г. Комплексные соединения железа(III), хрома(III) и кобальта (III) с семикарбазонами 5Cl- и 5 Br-салицилового альдегидов / В. Г. Чебану, Н. М. Самусь // Журн. неорган. химии. – 1976. – Т. 21, вып. 8. – С. 3280–3284.

51. Самусь Н. М. Координационные соединения Cu(II) с семикарбазоном салицилового альдегида и фурфурола / Н. М. Самусь, В. Г. Чебану // Журн. неорган. химии. – 1971. – Т. 16, вып. 10. – С. 2669–2673.

52. Muto Y. Metal Complexes with Terdentate Ligands. I. Synthesis of Copper(II) and Nickel (II) Complexes having Salicylaldehydesemicarbazone and Related Compounds as Ligands / Y. Muto // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1958. – Vol. 31, № 9. – P. 1017–1020.

53. Физико-химическое и структурное исследование координационных соединений меди(II) с семикарбазоном салицилового альдегида / [И. Д. Самусь, Г. Г. Таран, М. Д. Мазус и др.] // Координац. химия. – 1990. – Т. 16, вып. 8. – С. 1067–1071.

54. Координационные соединения редкоземельных элементов с семикарбазоном салицилового альдегида / Н. М. Самусь, М. В. Гандзий, И. В. Синица, В. И. Цапков // Координац. химия. – 1992. – Т. 18, вып. 1. – С. 107–111.

55. Котова О. В. Новые координационные соединения для органических электролюминесцентных устройств : автореф. дис. на соискание ученой степени

канд. хим. наук : спец. «Неорганическая химия» / О. В. Котова. – Москва, 2008. – 22 с.

56. Nickel(II) and Copper(II) Complexes of tetradentate unsymmetrical Schiff base ligands: First evidence of positional isomerism in such system / [S. Chattopadhyay, M. S. Ray, S. Chaudhuri et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – V. 359. – P. 1367–1375.

57. Tin(IV) and lead(IV) complexes with a tetradentate redox-active ligand / A. V. Piskunov, O. Y. Trofimova, G. K. Fukin et al.] // Dalton Trans. – 2012. – Vol. 41. – P. 10970–10979.

58. Tetradentate Bis(o-iminobenzosemiquinonate(1−)) Radical Ligands and Their o-Aminophenolate(1−) Derivatives in Complexes of Nickel(II), Palladium(II), and Copper(II) / [K. S. Min, T. Weyhermller, E. Bothe, K. Wieghardt] // Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 43. – P. 2922–2931.

59. Lashanizadegan M. Template synthesis and x-ray structure determination of unsymmetrical tetradentate Schiff base complexes of nickel(II) and copper(II) / M. Lashanizadegan, D. M. Boghaei // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. – 2001. – Vol. 31. – P. 1519–1529.

60. Самусь Н. М. Координационные соединения меди(II) с семикарбазонами салицилового альдегида и 2-оксинафтальдегида / Н. М. Самусь, Реда Гад Эбу Эл-Магд // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т. 24, вып. 4. – С. 982–987.

61. Магнитная восприимчивость соединений меди(II), полученных на основе семикарбазона салицилового альдегида / [В. В. Зеленцов, А. К. Строеску, Реда Гад Эбу Эл-Магд и др.] // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, вып. 5. – С. 1416–1418.

62. Zhang C. Synthesis, Structure, and Catalytic Reactivity of N,N,S- and O,N, S-Tridentate Oxorhenium(V) Complexes / C. Zhang, I. A. Guzei, J. H. Espenson // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40. – P. 2437–2438.

63. Hossain M. Chattopadhyay. Synthesis and characterization of ruthenium(II) complexes of the NNS-donor Schiff-base derived from 2-methyl-2-(2-pyridyl)benzothiazoline / M. Hossain, S. Ghosh, S. K. Chattopadhyay // Transition Met. Chem. – 1997. – Vol. 22. – P. 497–507.

64. Tyler L. A. Conversion of Azomethine Moiety to Carboxamido Group at Cobalt(III) Center in Model Complexes of Co-Containing Nitrile Hydratase / L. A. Tyler, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40. – P. 5408–5414.

65. Synthesis of transition metal complexes with heteroazomethinic ligands: a comparison of traditional and electrochemical methods / [B. I. Kharisov, L. M. Blanco, A. D. Garnovskii et al.] // Polyhedron. – 1998. – Vol. 17. – P. 381–389.

66. Rawat S. P. Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical Studies on Some New Copper(II) Complexes Containing 2-{[(Z)-Phenyl (Pyridine-2-yl) Methylidene] Amino}Benzenethiol and Monodentate Ligands / S. P. Rawat, M. Choudhary // International Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1–8.

67. Nickel(II) Complexes with Imino-imidazole Chelating Ligands Bearing Pendant Donor Groups (SR, OR, NR2, PR2) as Precatalysts in Ethylene Oligomerization / [A. Boudier, P.-A. R. Breuil, L. Magna et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2012. – Vol. 718. – P. 31–37.

68. Синтез и противомикробная активность координационных соединений меди с тиосемикарбазонами замещенных салицилового альдегида / [В. И. Присакарь, В. И. Цапков, С. А. Бурачева и др.] // Химико-фармацевтический журнал. – 2005. – Т. 39, № 6. – С. 30–32.

69. Кокшарова Т. В. Взаємний вплив амідних і тіоамідним лігандів та аніонів на структуру та властивості координаційних сполук 3d-металів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. хім. наук : спец. «Неорганічна хімія» / Т. В. Кокшарова. – Одеса, 2013. – 40 с.

70. Гэрбэлэу Н. В. Производные тиосемикарбазона салицилового альдегида с трехвалентным ванадием / Н. В. Гэрбэлэу // Журн. неорган. химии. – 1968. – Т. 13, вып. 9. – С. 2467–2471.

71. Аблов А. В. Производные тиосемикарбазона салицилового альдегида с трехвалентным кобальтом / А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу // Журн. неорган. химии. – 1964. – Т. 9, вып. 10. – С. 2325–2332.

72. Аблов А. В. Координационные соединения Fe(III) и Cr(III) с тиосемикарбазоном салицилового альдегида / А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, вып. 1. – С. 61–68.

73. Аблов А. В. Производные тиосемикарбазона салицилового альдегида с Cu(II), Ni(II) и Zn(II) / А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, вып. 4. – С. 1135–1141.

74. Бовыкин Б. А. Комплексные соединения никеля(II) и меди(II) с производными тиосемикарбазона салицилового альдегида / Б. А. Бовыкин, Н. А. Барба // Журнал неорган. химии. – 1971. – Т. 16, вып. 1. – С. 172–175.

75. Jadamus H. Metal Ion Induced Rearrangements of Bisbenzthiazolines to Schiff-Base Chelates / H. Jadamus, Q. Fernando, H. Freiser // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86. – P. 3056–3059.

76. Bayer E. Umlagerung und Komplexbildung des Glyoxal-bis-[2-mercapto-anils] und anderer Mercaptoanile / E. Bayer, E. Breitmaier // Chem. Ber. – 1968. – V. 101. – P. 1579–1593.

77. Lindoy L. F. The Metal-Ion Induced Rearrangement of 2-(2-Pyridyl)benzothiazoline / L. F. Lindoy, S. E. Livingstone // Inorg. Chim. Acta. – 1967. – Vol.1. – P. 365–370.

78. Lindoy L. F. Metal-ion Control in the Synthesis of Schiff Base Complexes / L. F. Lindoy // Q. Rev. Chem. Soc. – 1971. – Vol. 25, iss. 3. – P. 379–391.

79. Corbin J. L. Nitrogen–Sulfur Ligand Systems via Reduction of Schiff's Base – Zinc Complexes Derived from Benzothiazolines / J. L. Corbin, D. E. Work // Can. J. Chem. – 1974. – Vol. 52. – P. 1054–1058.

80. Oxidation of $Zn(N_2S_2)$ complexes to disulfonates: relevance to zinc-finger oxidation under oxidative stress / [R. A. d. Sousa, E. Galardon, M. Rat et al.] // J. Inorg. Biochem. – 2005. – Vol. 99. – P. 690–697.

81. The Myth of Nickel(III) and Nickel(IV) in Planar Complexes / [E. I. Stiefel, J. H. Waters, E. Billig, H. B. Gray] // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – Vol. 87. – P. 3016–3017.

82. Identification of two reduction products of glyoxal bis(2-mercaptoanil)nickel. Characterization of the one-electron reduction product and the partially hydrogenated

anion / [M. F. H. F. Lalor, August H. Maki, K. Darlington et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – Vol. 89. – P. 2278–2281.

83. Complexes of nickel (II) with cyclic tetradentate Schiff bases derived from 2-mercaptoaniline / [M. S. Elder, G. M. Prinz, P. Thornton, D. H. Busch] // Inorg. Chem. – 1968. – Vol. 7. – P. 2426–2430.

84. Karsten P. Synthese und Eigenschaften von Eisen(I1)-Komplexen mit vier- und funfzahnigen N,S-Chelatliganden. Kristallstruktur von [Fe(GBMA)py] py (GBMA% = Glyoxal-bis-(2-mercaptoanil)) / P. Karsten, C. Maichle-Mossmer, J. Strahle // Z. anorg. allg. Chem. – 1997. – Vol. 623. – P. 1644–1650.

85. Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, XCII. Oxidation von Thiolat-Amin- zu Schiffbase-Eisen(II)-Komplexen. Röntgenstrukturanalyse und Reaktivität von $[Fe('N_2S_2')]_2$ ($'N_2S_2'^{2}$- = Glyoxal-bis(2-mercaptoanil)(2–)) / Transition Metal Complexes with Sulfur Ligands, XCII. Oxidation of Thiolate Amine to Schiff Base Iron(II) Complexes. X-Ray Structure Analysis and Reactivity of $[Fe('N_2S_2')]_2$ ($'N_2S_2'^{2}$- = Glyoxal-bis(2-mercaptoanil)($^{2-}$)) / [D. Sellmann, M. Hannakam, F. Knoch, M. Moll] // Zeitschrift für Naturforschung. – 1992. – Vol. 47. – P. 1545–1550.

86. Гэрбэлэу Н. В. Реакции на матрицах / Н. В. Гэрбэлэу. – Кишинев: Штиинца, 1980. – 183 с.

87. Гэрбэлэу Н. В. Продукты взаимодействия солей оксованадия(IV) с тиосемикарбазоном салицилового альделида / Н. В. Гэрбэлэу, М. Д. Ревенко // Журн. неорган. химии. – 1971. – Т. 16, вып. 4. – С. 1046–1051.

88. Гэрбэлэу Н. В. Случай проявления новых химических свойств тио- и селеносемикарбазонами салицилового альдегида при комплексообразовании с солями никеля и меди(II) /Н. В. Гэрбэлэу, М. Д. Ревенко // Журн. неорган. химии. – 1972. – Т. 17, вып. 8. – С. 2176–2180.

89. Гэрбэлэу Н. В. Продукты взаимодействия солей оксованадия(IV), никеля и меди(II) с тиосемикарбазоном салицилового альдегила и салициловым льдегидом в щелочной среде. Реакции лиганда / Н. В. Гэрбэлэу, М. Д. Ревенко // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т. 18, вып. 9. – С. 2397–2401.

90. Шевченко Д. В. Дослідження водних розчинів гетерометалевих комплексів 3d-металів з поліамінними лігандами методом кондуктометрії / Д. В. Шевченко, В. С. Судавцова // Вісник КНУ ім. Т. Шевченка. Хімія. – 2004. – Вип. 41. – С. 20–21.

91. Синтез и люминисцентные свойства комплексов цинка с азометиновими производными 3-приридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1н-1,2,4-триазолов / [А. Н. Гусев, З. М. Топилова, С. Б. Мешкова, В. Ф. Шульгин] // Укр. хим. журнал. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 7–10.

92. Хитрич Г. Н. Синтез, строение, спектральные и магнитные характеристики координацыонных соединений хлорида меди(II) с тиокарбамоилсульфенамидами / Г. Н. Хитрич, И. И. Сейфулина, В. Я. Зуб // Укр. хим. журнал. – 2011. – Т. 77, № 5. – С. 12–16.

93. Координационное соединение ацетата кадмия с продуктом конденсации салицилового альдегида и 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1н-1,2,4-триазола / [А. Н. Гусев, В. Ф. Шульгин, М. А. Кискин, И. Л. Еременко] // Координац. химия. – 2011. – Т. 37, № 2. – С. 119–123.

94. Координационные соединение палладия(II) с салицилидентио-семикарбазонами / [Н. И. Дорохова, А. С. Бурлов, Е. Г. Амарский и др.] // Координац. химия. – 1994. – Т. 20, № 5. – С. 387–390.

95. Коган В. А. Особенности магнитного обмена в би- и полиядерных комплексах переходных металов с гидразонами и азометинами / В. А. Коган, В. В. Луков, И. Н. Щербаков // Координац. химия. – 2010. – Т. 36, № 6. – С. 403–432.

96. Синтез, люминисцентные и термические свойства координационных соединений цинка с функциализированными 1,2,4-триазолами / [А. Н. Гусев, С. Б. Мешкова, З. М. Топилова, В. Ф. Шульгин] // Укр. хим. журнал. – 2010. – Т. 76, № 10. – С. 80–84.

97. Синтез и люминисцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1н-1,2,4-триазолов / [А. Н. Гусев, З. М. Топилова, С. Б. Мешкова, В. Ф. Шульгин] // Укр. хим. журнал. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 7–10.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК

У розділі наведені дані щодо синтезу вихідних лігандів ($H_2L^{1,\ 2}$) за відомими методиками [1] та синтезу нових координаційних сполук досліджених 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом темплантним методом [2 – 5]; наведені методи дослідження будови та фізико-хімічних властивостей одержаних гетерометалевих координаційних сполук; методи дослідження їх властивостей, які визначали їх можливе практичне використання в електротехніці.

2.1. Фізико-хімічні характеристики вихідних речовин

Неорганічні реагенти, що були використані при синтезі координаційних сполук та визначенні їх складу, наведені в табл. 2.1, основні характеристики яких були взяті із довідників [6 – 8].

Таблиця 2.1

Неорганічні реагенти, які були використані для синтезу координаційних сполук та при визначенні їх складу

Назва	Формула	% основної речовини	Номер CAS*
1	2	3	4
Неорганічні речовини			
Купрум(II) хлорид дигідрат «ч»	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	≥ 98,5	10125-13-0
Нікол(II) хлорид гексагідрат «ч»	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	≥ 97	7791-20-0
Кобальт(II) хлорид гексагідрат «ч»	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	≥ 99	7791-13-1
Кадмій(II) хлорид «ч»	$CdCl_2$	≥ 99	7790-78-5
Стибій(III) хлорид «ч»	$SbCl_3$	≥ 99	10025-91-9
Бісмут(III) хлорид «ч»	$BiCl_3$	≥ 98	7787-60-2
Калій гідроксид «чда»	KOH	≥ 90	1310-58-3

Продовж. табл. 2.1

1	2	3	4
Натрій гідроксид «хч»	$NaOH$	≥ 99	1310-73-2
Кальцій гідроксид «ч»	$Ca(OH)_2$	≥ 99	1305-62-0
Стронцій гідроксид «ч»	$Sr(OH)_2$	97 – 99	18480-07-4
Барій гідроксид октагідрат «хч»	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	≥ 98	12230-71-6
Амоній гідроксид «хч»	$NH_3 \cdot H_2O$	≥ 25	1336-21-6
Кальцій хлорид «ч»	$CaCl_2$	≥ 98,4	10043-52-4
Нітратна кислота «хч»	HNO_3	≥ 65	7697-37-2
Сульфатна кислота, «хч»	H_2SO_4	95 – 97	7664-93-9
Хлоридна кислота «ч»	HCl	35 – 38	7647-01-0

Примітка: CAS – хімічна реферативна служба (англ. Chemical Abstracts Service)

Органічні реагенти, які були використані при синтезі лігандів, координаційних сполук, визначенні їх складу та фізико-хімічних властивостей, наведені в табл. 2.2, основні характеристики яких було взято з довідників [6 – 8].

Таблиця 2.2

Органічні реагенти, які були використані для синтезу координаційних сполук, визначенні їх складу та фізико-хімічних властивостей

Назва ІЮПАК	Формула	% основної речовини	Номер CAS
1	2	3	4
Саліциловий альдегід «чда»	$2\text{-}HOC_6H_4C(=O)H$	≥ 99,5	90-02-8
Карбамілгідразин солянокислий «ч»	$H_2NNHC(=O)NH_2 \cdot HCl$	≥ 98,5	7-56-7
Тіокарбамілгідразин	$H_2NNHC(=S)NH_2$	≥ 98	79-19-6
Трихлорметан «хч»	$CHCl_3$	99,7	67-66-3
N,N-диметилформамід «ч»	$(CH_3)_2NC(=O)H$	≥ 99,7	68-12-2
Диметилсульфоксид «хч»	$(CH_3)_2SO$	≥ 99,8	67-68-5

Продовж. табл. 2.2

1	2	3	4
Діетиловий етер «хч»	$C_2H_5–O–C_2H_5$	≥ 99,8	60-29-7
Тетрахлорметан «хч»	CCl_4	≥ 99,0	56-23-5
Етанол «ч»	C_2H_5OH	≥ 96,0	64-17-5
Пропанол-2 «хч»	$CH_3CH(OH)\ CH_3$	≥ 99,8	67-63-0
Динатрій етилендіамінтетраацетат дигідрат «ч»	$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2·2H_2O$	≥ 98,5	6381-92-6
2,3-бутандиондиоксим «ч»	$C_4H_8N_2O_2$	≥ 98,5	95-45-4
Ацетонітрил «ч»	C_3H_3CN	≥99,7	75-05-8
Бензен «ч»	C_6H_6	≥ 99,8	71-43-2
Пропанон «ч»	C_3H_6O	≥99,5	67-64-1
Натрій ацетат тригідрат «ч»	$CH_3COONa·3H_2O$	≥ 99,0	127-09-3

Як вихідні сполуки для синтезу координаційних сполук 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом використовували семикарбазон та тіосемикарбазон саліцилового альдегіду, які є ефективними хелатуючими реагентами завдяки присутності в їх складі декількох координаційних центрів: (C=O), (C=S), (C=N), (–OH), наявність та просторове угрупування яких робить можливим утворення стійких п’яти- і шестичленних металоциклів.

2.2. Методи фізико-хімічних і фізичних досліджень синтезованих гетерометалевих координаційних сполук

2.2.1. Загальні методики визначення складу синтезованих комплексних сполук

Для встановлення складу синтезованих комплексних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом проводили елементний аналіз на вміст у них Нітрогену, Хлору та катіонів металів. Аналітичне визначення вмісту атомів цих хімічних елементів, що входять до

складу синтезованих комплексів проводили згідно до методик, які наведені в хімічній літературі [9 – 16].

Вміст всіх металів в отриманих комплексах визначали після їх розкладання в суміші концентрованих розчинів нітратної та сульфатної кислот при нагріванні.

Визначення купруму. Вміст купруму(II) в синтезованих комплексах визначали йодометричним методом, який ґрунтується на окисно-відновній взаємодії йонів Cu^{2+} з I^- та супроводжується утворенням молекулярного I_2 з подальшим його титруванням стандартним розчином натрій тіосульфату в присутності крохмалю [9].

Визначення ніколу проводили гравіметрично після відділення бісмуту(III) та стибію(III) у вигляді гідроксидів [9]. Метод ґрунтується на осадженні ніколу(II) спиртовим розчином диметилгліоксиму в присутності амоніаку (pH = 8) з утворенням яскраво-червоного нікол(II) диметилгліоксимату, який практично не розчиняється у надлишку диметилгліоксиму, розведених розчинах амоніаку та солях амонію. Гравіметричною формою є нікол диметилгліоксимат $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$. Вміст ніколу(II) в досліджуваних комплексах розраховували за формулою:

$$\omega(Ni) = \frac{m \cdot F_{Ni}}{m_н} \cdot 100\%, \qquad (2.1)$$

де $\omega(Ni)$ – вміст ніколу в досліджуваних комплексах, %;

m – маса гравіметричної форми $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$, *г*;

$m_н$ – маса наважки досліджуваного комплексу, *г*;

F_{Ni} – гравіметричний фактор (F_{Ni} = 0,2032).

Визначення барію та стронцію. Вміст барію(II) та стронцію(II) визначали гравіметрично, при осадженні їх у вигляді нерозчинних сульфатів [9, 10]. Для цього розчини, після попереднього термічного розкладання синтезованих комплексів, нагрівали до кипіння і додавали 2М розчин H_2SO_4 до утворення білого осаду, який фільтрували на беззольному фільтрі, промивали дистильованою H_2O і прокалювали в муфельній печі при t ~ 900 ºС до постійної маси.

Визначення кобальту та кальцію. Наважку 0,2–0,3 г координаційної сполуки розкладали при нагріванні в суміші концентрованих розчинів нітратної та сульфатної кислот. Отриманий розчин кількісно переносили в мірну колбу об'ємом 50 мл, доводили дистильованою водою до мірної позначки та перемішували. Розчин використовували для визначення вмісту кобальту(II) або кальцію(II) комплексонометричним титруванням розчином динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в присутності індикатору мурексиду [11, 12].

Вміст кадмію(II) в отриманій сполуці визначали після попереднього його розкладання у суміші концентрованих сульфатної та нітратної кислот. Далі залишки кислот нейтралізували насиченим розчином натрій карбонату і кількісно переносили в мірну колбу на 100 мл. Аліквоту приготовленого розчину титрували стандартним розчином динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в присутності амонійної буферної суміші (pH = 10) й індикатора хрому чорного Т [13].

Вміст стибію в синтезованих сполуках визначали броматометричним титруванням стибію(III) до стибію(V) при t ~ 70 ºС в присутності концентрованого розчину HCl [14]. В якості індикатора використовували метиловий оранжевий, а саме титрування проводили до знебарвлення розчину.

Визначення бісмуту (III) проводили гравіметрично, при осадженні його розбавленим розчином ортофосфатної кислоти до середньої солі $BiPO_4$. Осадження проводили із кислого розчину (pH = 2) в присутності нітратної кислоти [15].

Вміст нітрогену визначали мікрометричним методом за методикою Дюма шляхом спалювання наважки дослідженої сполуки в кварцевій трубці та інертній атмосфері карбон(IV) оксиду [16].

Вміст хлору визначали методом Шенігера шляхом спалювання наважки дослідженої сполуки в колбі наповненій киснем в присутності платинового каталізатора. Продукти згорання поглинали водним розчином лугу з наступним потенціометричним титруванням аліквоти утвореного розчину титрантом $AgNO_3$ [16].

Статистичну обробку отриманих даних результатів аналізів проводили за загальноприйнятою методикою, розраховуючи такі основні характеристики вибірки: середнє значення (математичне очікування), дисперсію, стандартне відхилення та довірчий інтервал.

Середнє значення $\bar{x}$ для вибірки обчислювали за формулою [17]:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}, \tag{2.2}$$

де $\bar{x}$ – середнє значення для вибірки;

x_i – одиничний результат серії (варіанта);

n – число варіант.

Дисперсію вибірки V, яка характеризує розсіювання результатів відносно середнього визначали за формулою [17]:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \tag{2.3}$$

де V – дисперсія вибірки.

Для оцінки розсіювання результатів вибірки розраховували стандартне s та відносне стандартне відхилення s_r за формулами (2.4, 2.5) [17]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \tag{2.4}$$

де s – стандартне відхилення, яке є квадратним коренем з дисперсії і має розмірність вимірюваної величини [17].

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}. \tag{2.5}$$

де s_r – відносне стандартне відхилення.

Далі обчислювали довірчий інтервал δ, в який із заданою ймовірністю (P = 0,95) потрапляє істинне значення [17]:

$$\delta = \frac{s \cdot t_{p,f}}{\sqrt{n}}, \qquad (2.6)$$

де δ – довірчий інтервал;

s - стандартне відхилення вибірки з n вимірювань;

$t_{p,f}$ - коефіцієнт Стюдента;

f – число ступенів свободи, яке розраховували за формулою:

$$f = n - 1. \qquad (2.7)$$

Результати статистичної обробки даних елементних аналізів наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Результати статистичної обробки даних елементного аналізу на вміст купруму(II) або ніколу(II) в синтезованих комплексних сполуках

Спо-лука	Одиничні результати x_i, %	Середнє значення $\bar{x}$, %	Дисперсія вибірки V, %	Стандартне відхилення s, %	Відносне стандартне відхилення s_r	Довірчий інтервал δ	Результат, %
1	2	3	4	5	6	7	8
2.1	16,51 16,34 16,40	16,42	0,01	0,09	0,01	0,21	16,42±0,21
2.2	16,63 16,60 16,52	16,58	0	0,06	0	0,14	16,58±0,14
2.3	15,25 15,35 15,33	15,31	0	0,05	0	0,13	15,31±0,13
2.4	15,10 15,01 15,14	15,08	0	0,07	0	0,17	15,08±0,17
2.5	13,55 13,68 13,71	13,65	0,01	0,09	0,01	0,21	13,65±0,21
2.6	12,81 12,85 12,94	12,87	0	0,07	0,01	0,17	12,87±0,17
2.9	15,83 15,87 15,66	15,79	0,01	0,11	0,01	0,28	15,79±0,28

Продовж. табл. 2.3

1	2	3	4	5	6	7	8
2.10	14,30 14,39 14,43	14,37	0	0,07	0	0,17	14,37±0,17
2.11	14,58 14,49 14,69	14,59	0,01	0,1	0,01	0,25	14,59±0,14
2.12	14,28 14,40 14,43	14,37	0,01	0,08	0,01	0,2	14,37±0,2
2.13	13,62 13,79 13,75	13,72	0,01	0,09	0,01	0,22	13,72±0,22
2.14	13,45 13,58 13,61	13,55	0,01	0,09	0,01	0,21	13,55±0,21
2.15	10,10 10,06 10,19	10,12	0	0,07	0,01	0,17	10,12±0,17
2.16	10,24 10,33 10,45	10,34	0,01	0,11	0,01	0,26	10,34±0,26
2.17	9,03 9,15 9,18	9,12	0,01	0,08	0,01	0,2	9,12±0,2
2.18	9,16 9,39 9,23	9,26	0,01	0,12	0,01	0,29	9,26±0,29
2.19	9,61 9,77 9,81	9,73	0,01	0,11	0,01	0,26	9,73±0,26
2.20	10,05 09,96 10,18	10,06	0,01	0,11	0,01	0,27	10,06±0,27
2.21	8,63 8,43 8,51	8,52	0,01	0,1	0,11	0,25	8,52±0,25
2.22	8,62 8,72 8,74	8,69	0	0,06	0,01	0,16	8,69±0,16

Результати проведених аналітичних досліджень визначення вмісту атомів хімічних елементів у виділених координаційних сполуках наведені нижче в табл. 2.4 – 2.6.

2.2.2. Визначення фізико-хімічних властивостей синтезованих комплексних сполук

ІЧ-спектральні дослідження. Зразки досліджуваних комплексних сполук (2.1 – 2.8) готували шляхом розтирання їх у вазеліновій олії. ІЧ-спектри поглинання синтезованих сполук в інтервалі 4000 – 250 $см^{-1}$ записували на спектрометрі Perkin-Elmer-577 та методом ІЧ-спектроскопії дифузного відбиття на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet iS10 фірми Thermo Fisher Scientific в інтервалі 4000 – 375 $см^{-1}$ з максимальною розподільчою здатністю 0,4 $см^{-1}$. Співвідношення сигнал/шум: 35000 : 1 пік-до-піку при вимірюванні протягом однієї хвилини при розподільчій здатності 4 $см^{-1}$. Обробка спектрів здійснювалась на ліцензійному русифікованому програмному забезпеченні OMNIC 8.0 (Windows XP, Vista). Зразки (2.9 – 2.23) досліджували у природному стані, без виконання спеціальної пробопідготовки.

ІЧ-спектроскопічні дослідження показують, що для гетерометалевих координаційних сполук Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} та їх органічних лігандів найбільш важливі характеристичні смуги поглинання (СП) розміщенні у високочастотній (ν = 3600 – 1500 $см^{-1}$) області поглинання. Так, для (OH, NH_2, NH, C=N та C–N, C=S, C=O) характерні СП на ділянках 1270–1215 $см^{-1}$, 3410 та 1610 $см^{-1}$, 1620–1400 $см^{-1}$, 830–820 $см^{-1}$, 1697–1647 $см^{-1}$відповідно.

Отримані дані для лігандів та синтезованих сполук наведено в розділі 3 (п. 3.1, 3.2, 3.3, 3.4) та на рис. Б.1 – Б.6 (Додаток Б). Результати інтерпретували на основі даних класичної літератури та оригінальних статей [18 – 22].

Дослідження магнітної сприйнятливості. Магнітну сприйнятливість сполук визначали при кімнатній температурі за методом Гуї. За стандарт для калібровки використовували $Co[Hg(CNS)_4]$. Діамагнітні поправки враховували відповідно до [23]. Ефективні магнітні моменти в магнетонах Бора розраховували за формулою [23]:

$$\mu_{еф.} = (8\chi_м T)^{1/2}, \qquad (2.8)$$

де $\mu_{еф.}$ – магнітний момент;

$\chi_м$ – молярна магнітна сприйнятливість з урахуванням поправки на діамагнетизм;

T – абсолютна температура.

Термогравіметричні дослідження. Термогравіметричні дослідження використовували для визначення термічної стійкості одержаних гетерометалевих координаційних сполук, встановлення кількості молекул кристалізаційної або внутрішньосферної води, що входить до їх складу та твердого залишку після терморозкладу. Дериватограми записували на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей МОМ ОД-102 в атмосфері повітря в інтервалах температур 20 – 500 ºС з швидкістю зміни температури 2,5 град/хв і 20 – 1000 ºС з швидкістю 5 град/хв. Чутливість ДТА-1/3, ДТГ-1/5. При цьому досліджувані комплексні сполуки масою до 200 мг поміщали в кварцевий тигель.

Рентгенофазові дослідження. Дифрактограми синтезованих комплексів записували на дифрактометрі УРС-50І (невідфільтроване Co-випромінюваня) з автоматичною реєстрацією кривої інтенсивностей дифракційних максимумів.

Кондуктометричні дослідження. Молярну електропровідність $1 \cdot 10^{-3}$ М розчинів синтезованих комплексних сполук в ДМФА визначали за допомогою реохордного моста Р-38 при 20 ºС.

Рентгеноструктурні дослідження (РСА). Дослідження сполук $[Cu(C_8H_8N_3O_2)Cl] \cdot 2H_2O$, $[Cd(C_8H_9N_3O_2)(H_2O)Cl_2]n$ та $C_{14}H_{12}N_2O_2$ виконано на дифрактометрі «Xcalibur-3» (Oxford Diffraction Ltd), (MoKα- випромінювання, графітовий монохроматор, CCD-детектор «Sapphire-3»). Структуру розшифровано та уточнено з використанням комплексу програм SHELX-97 [24]. Атоми Гідрогену знайдені із різницевого синтезу і уточнені в моделі вершника, за винятком атомів Гідрогену аміногрупи і води, які уточнені в анізотропному наближенні із загальною тепловою поправкою. Для аналізу структури та виготовлення ілюстрацій використані програми WinGX [25] і Balls&Sticks [26]. Дані експерименту та параметри кристалічної ґратки комплексу наведено в додатку В, табл. В.1 – В.3.

Квантово-хімічні розрахунки. Квантово-хімічні розрахунки зарядів на атомах виконували в програмному пакеті GAUSSIAN-09 [27], до якого входить програма Gauss View версії 5.0, що є стандартним засобом інтерпретації результатів квантово-хімічних розрахунків, виконаних в GAUSSIAN-09. Оптимізацію

геометрії молекул та комплексних сполук проводили з використанням напівемпіричних методів в наближенні PM6 [28, 29]. Такий вибір пояснюється тим, що в порівнянні з іншими методами (молекулярна механіка, метод Хартрі-Фока, теорія функціоналу густини тощо), використання напівемпіричних методів суттєво знижує витрати часу при виконанні обчислень, а наближення PM6 є найповнішим та найточнішим серед всіх емпіричних наближень на сьогодні та підходить як для органічних молекул, так і для комплексних сполук. Дане наближення також ґрунтується на більш ніж 9 тис. експериментальних даних для органічних молекул та металокомплексів [28].

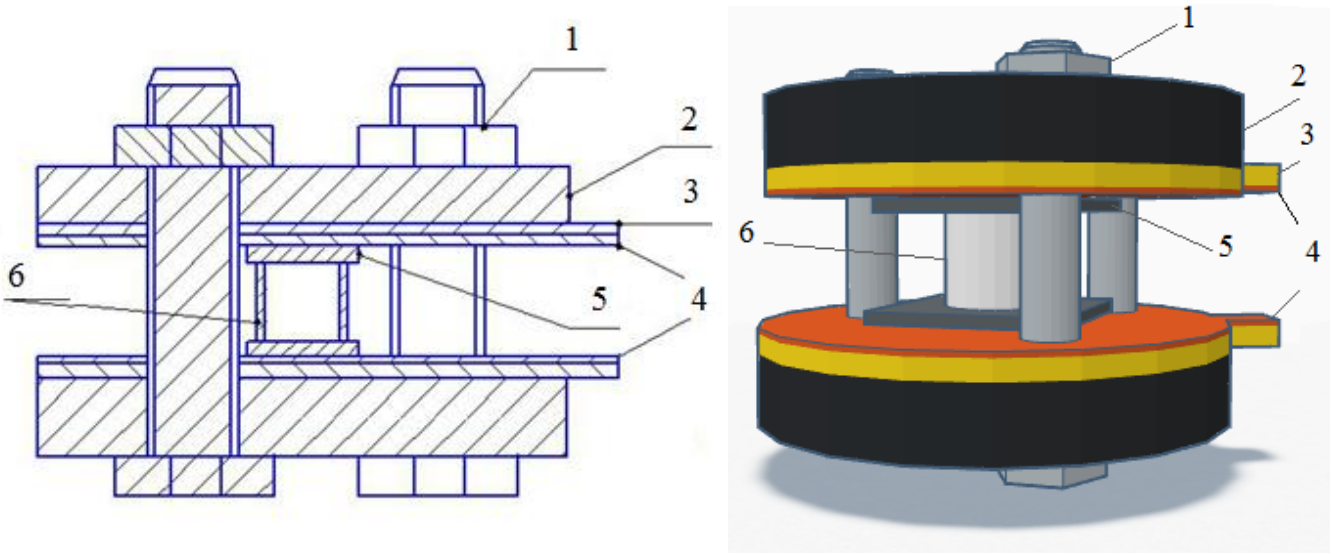
Структури деяких сполук, оптимізовані програмним пакетом GAUSSIAN-09, наведено на рис. Г.1 – Г.4 (додаток Г).

2.2.3. Метод вивчення електропровідних властивостей синтезованих комплексних сполук та продуктів їх низькотемпературної деструкції

Дослідження електропровідних властивостей синтезованих координаційних сполук та продуктів їх низькотемпературної деструкції проводили з метою їх подальшого практичного використання, як потенційних напівпровідникових матеріалів.

Приготування досліджуваних зразків. Отримані комплексні сполуки та продукти їх піролізу являють собою дрібнокристалічні порошки, тому їх електропровідні властивості вивчали у вигляді спресованих зразків, які готували за допомогою розробленого нами спеціального пристрою (рис. 2.1).

Попередньо виготовляли тефлоновий циліндр висотою 1 см з отвором у центрі діаметром 0,3 см, який розміщували на титановій пластинці. У отвір тефлонового циліндра вносили зразок досліджуваної сполуки і механічно максимально її ущільнювали. Після цього наповнений тефлоновий циліндр накривали зверху титановою пластинкою і розміщували в центрі між двома склотекстолітовими пластинами, які покриті шаром міді (рис. 2.1.(б)). Потім їх механічно поєднували з іншою за допомогою трьох болтів, що розміщені в отворах стальних і склотекстолітових пластин. За рахунок стиснення відбувалось пресування зразка досліджуваної сполуки, а товщина тефлонового циліндра при цьому зменшувалась від 1 см до 0,3 – 0,5 см.



а) б)

Рис. 2.1. Пристрій для виготовлення спресованих зразків комплексних сполук та продуктів їх низькотемпературної деструкції в поперечному зрізі (а) та в 3D вимірі (б): 1 – болт шестигранний з гайкою; 2 – сталева пластина; 3 – склотекстоліт; 4 – мідний шар; 5 – титанова пластинка; 6 – тефлоновий циліндр

Методика дослідження електропровідних властивостей. Вивчення електропровідних властивостей синтезованих координаційних сполук та продуктів їх низькотемпературної деструкції проводили за допомогою експериментальної установки [30], схема якої наведена на рис. 2.2.

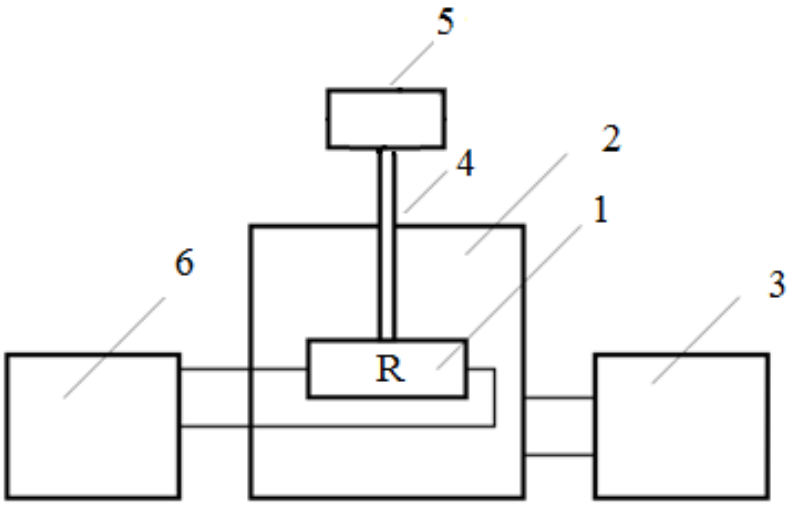


Рис. 2.2. Схема установки для дослідження електропровідних властивостей: 1 – досліджуваний спресований зразок; 2 – термостат; 3 – джерело живлення; 4 – термопара; 5 – вольтметр; 6 – прилад для вимірювання опору.

Досліджувані спресовані зразки, які знаходились в пристрої для їх виготовлення, витримували в термостаті, температуру в якому регулювали за допомогою джерела живлення, а контроль температури здійснювали за допомогою термопари мідь-константан і потенціометра ПП-63. Опір попередньо підготовлених зразків синтезованих гетерометалевих координаційних сполук та продуктів їх низькотемпературної деструкції вимірювали за допомогою електромметра ІТН-7, вольтметра електронного цифрового ВК7-10 та тераомметра Е6-13А (діапазон вимірювань 10 – 10^{14} Ом).

Вимірювання проводили в інтервалі температур 20 – 150 °С. Відлік температури і опору проводили при стаціонарних значеннях температури, яка встановлювалась впродовж 5 хвилин. Аналогічні вимірювання проводили при поступовому охолодженні досліджуваного зразка. Контактами слугували титанові пластинки, які з обох боків впресовувались в досліджуваний зразок.

Характеристики напівпровідникових матеріалів, такі як ТКО (температурний коефіцієнт опору) і В (температурна чутливість терморезистора у всьому діапазоні робочих температур) розраховували за формулою [31]:

$$B = \ln \frac{\rho_T}{\rho_0} \cdot \frac{T \cdot T_0}{T_0 - T}, \qquad (2.9)$$

де B – температурна чутливість терморезистора при температурах T_0 і T;

ρ_0, ρ_T – опір терморезистора при температурах T_0 і T;

T_0, T – початкова та кінцева температури вимірювання.

Температурний коефіцієнт опору, який характеризує відносну зміну опору термочутливого матеріалу при зміні температури на один градус від заданої (Т), знаходили за формулою [31]:

$$ТКО = -\frac{B}{T^2}, \qquad (2.10)$$

де $ТКО$ – температурний коефіцієнт опору;

B – температурна чутливість терморезистора у всьому діапазоні робочих температур;

T – задана температура.

2.3. Синтез вихідних лігандів

Семикарбазон саліцилового альдегіду (H_2L) отримували при змішуванні 1,12 г (0,01 моль) семикарбазиду солянокислого, 1,22 г (0,01 моль) саліцилового альдегіду і 0,82 г (0,01 моль) CH_3COONa в 50 мл водно-етанольної суміші (1:1). Реакційну суміш перемішували при нагріванні на водяній бані при температурі 60 °С впродовж 30 хв. Після охолодження з реакційної суміші випадав світло-жовтий осад, який фільтрували на фільтрі Шотта, промивали холодним етанолом і висушували на повітрі при кімнатній температурі до постійної маси.

Вихід – 1,90 г (97,7 %). $T_{пл.}$ 174 ºС. Знайдено для $C_8H_9N_3O_2$, %: N 23,18. Обчислено, %: N 23,46.

Тіосемикарбазон саліцилового альдегіду отримували шляхом взаємодії водно-етанольного (1 : 1) розчину тіосемикарбазиду з саліциловим альдегідом у співвідношенні 1 : 1 за методикою, яка подібна тій, що наведена в роботі [1].

Вихід – 1,90 г (97,7 %). $T_{пл.}$ 180 ºС. Знайдено для $C_8H_9N_3SO$, %: N 21,32. Обчислено, %: N 21,54.

2.4. Методики синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) та кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом

Кальцій ди[N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)] тригідрат. Наважку семикарбазону саліцилового альдегіду 1,79 г (0,01 моль) розчиняли в 20 мл етанолу на водяній бані (t ~ 60 ºС). В отриманий розчин вносили 1,71 г (0,01 моль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ розчиненого в 20 мл етанолу та 1,22 г (0,01 моль) саліцилового альдегіду. Отриману суміш нагрівали до 60 ºС та витримували на водяній бані 30-40 хв при інтенсивному перемішуванні. В нагріту реакційну суміш (t ~ 60 ºС) поступово додавали водно-етанольний (1 : 1) розчин $Ca(OH)_2$ до pH = 9 – 10. При цьому колір реакційної суміші постійно змінювався з зеленого (при pH = 8) на коричневий (при pH = 10) з утворенням кінцевого дрібнокристалічного осаду. Реакційну суміш витримували на водяній бані впродовж години, охолоджували та залишали на ніч при кімнатній температурі.

Коричневий осад, що утворився, відфільтровували на фільтрі Шотта, ретельно промивали холодним етанолом, етером і сушили в ексикаторі над $CaCl_2$ до постійної маси при кімнатній температурі. Вихід 2,62 г (67 %).

Аналогічно синтезували й інші (2.2 – 2.6) гетерометалеві комплексні сполуки використовуючи відповідно $M^2Cl_2 \cdot nH_2O$ (M^2= Cu^{2+}, Ni^{2+}; n = 2, 6) і $M^1(OH)_2$ (M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}); а для 2.7 – 2.8 – $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ і $M^1(OH)_2$ (M^1 = Sr^{2+}, Ba^{2+}). Дані елементного аналізу та практичний вихід синтезованих сполук 2.1 – 2.8 загальної формули $M^1[M^2L'^1]_2 \cdot xH_2O$ (M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}; M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}; x = 3 – 5; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид) наведено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Результати елементного аналізу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) та кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом

Сполука	Назва	Знайдено/Розраховано, %			Брутто-формула	Вихід, %
		N	M^2 (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+})	M^1 (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})		
2.1	кальцій ди[N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)] тригідрат	10,63	16,42	5,18	$C_{30}H_{26}N_6O_9Cu_2Ca$	67
		10,74	16,37	5,12		
2.2	стронцій ди[N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	10,65	16,58	11,23	$C_{30}H_{20}N_6O_6Cu_2Sr$	72
		10,82	16,49	11,34		
2.3	барій ди[N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	10,32	15,31	16,82	$C_{30}H_{20}N_6O_6Cu_2Ba$	70
		10,18	15,52	16,61		
2.4	кальцій ди[N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидато-ніколат(II)] тетрагідрат	10,42	15,08	4,91	$C_{30}H_{28}N_6O_{10}Ni_2Ca$	65
		10,63	14,94	5,06		
2.5	стронцій ди[N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)] пентагідрат	10,04	13,65	10,40	$C_{30}H_{30}N_6O_{11}Ni_2Sr$	70
		9,81	13,79	10,28		
2.6	барій ди[N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)] пентагідрат	9,33	12,87	15,27	$C_{30}H_{30}N_6O_{11}Ni_2Ba$	72
		9,28	13,04	15,14		
2.7	стронцій тетрааквади[N,N'-біс(саліци-лціден)семикарбазидатокобальтат(II)] дигідрат	9,86	13,96	10,39	$C_{30}H_{32}N_6O_{12}Co_2Sr$	60
		9,61	13,50	10,07		
2.8	барій тетрааквади[N,N'-біс(саліци-ліден)семикарбазидатокобальтат(II)] тетрагідрат	8,64	12,18	14,19	$C_{30}H_{36}N_6O_{14}Co_2Ba$	64
		8,76	12,30	14,29		

Виділені комплекси 2.1 – 2.8 нерозчинні у воді, бензені, хлороформі, ацетонітрилі, етері, погано розчинні в аліфатичних спиртах і ацетоні, краще в ДМФА і ДМСО.

2.5. Методики синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом

Кальцій ди[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрат(II)] дигідрат. Наважку тіосемикарбазону саліцилового альдегіду 1,95 г (10 ммоль) розчиняли в 20 мл водно-етанольної суміші (1 : 1) на водяній бані (t ~ 70 ºС). До отриманої суміші порціями додавали водний розчин $Ca(OH)_2$ до pH = 8, а потім ще 1,22 г (10 ммоль) саліцилового альдегіду. В нагріту до 70 ºС реакційну суміш вносили 1,71 г (10 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ розчиненого в 20 мл етанолу. Після утворення прозорого розчину при постійному перемішуванні і нагріванні (t = 60 – 70 ºС) продовжували додавати водний розчин кальцій гідроксиду до pH = 9 – 10. При цьому спостерігали утворення дрібнокристалічного осаду спочатку зеленого, а потім коричневого кольору. Реакційну суміш витримували на водяній бані впродовж години, далі охолоджували. Осад залишали на ніч під маточним розчином, а потім фільтрували на фільтрі Шотта. Утворений осад коричневого кольору промивали холодним етанолом та етером і сушили в ексикаторі над $CaCl_2$ до постійної маси. Вихід 2,35 г (59 %).

Аналогічно синтезували інші (2.10 – 2.14) гетерометалеві комплексні сполуки використовуючи відповідно $M^2Cl_2 \cdot nH_2O$ (M^2= Cu^{2+}, Ni^{2+}; n = 2, 6) і $M^1(OH)_2$ (M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}). Результати елементного аналізу і практичний вихід сполук 2.9 – 2.14 загальної формули $M^1[M^2L'^2]_2 \cdot xH_2O$ (M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}; M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}; x = 1 – 4; H_3L^2 = N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазид) наведено в табл. 2.5.

Виділені гетерометалеві комплексні сполуки 2.9 – 2.14 добре розчинні в ДМФА та ДМСО, гірше – етанолі, ацетоні, практично нерозчинні в воді, хлороформі, ацетонітрилі та тетрахлорметані.

Таблиця 2.5

Результати елементного аналізу і практичний вихід сполук 2.9 – 2.14

Сполука	Назва	Знайдено / Розраховано, %			Брутто-формула	Вихід, %
		N	M^2 (Cu^{2+}, Ni^{2+})	M^1 (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})		
2.9	кальцій ди[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрат(II)] дигідрат	10,68	15,79	5,27	$C_{30}H_{24}N_6O_6S_2Cu_2Ca$	59
		10,57	15,97	5,03		
2.10	стронцій ди[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрат(II)] тетрагідрат	9,62	14,37	9,96	$C_{30}H_{28}N_6O_4S_2Cu_2Sr$	57
		9,56	14,45	10,01		
2.11	барій ди[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидато-купрат(II)] моногідрат	9,70	14,59	15,73	$C_{30}H_{22}N_6O_5S_2Cu_2Ba$	61
		9,61	14,53	15,67		
2.12	кальцій ди[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатоніколат(II)] тригідрат	10,38	14,57	5,04	$C_{30}H_{26}N_6O_7S_2Ni_2Ca$	60
		10,46	14,62	4,98		
2.13	стронцій ди[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатоніколат(II)] тригідрат	9,73	13,72	10,34	$C_{30}H_{26}N_6O_7S_2Ni_2Sr$	59
		9,87	13,80	10,29		
2.14	барій ди[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатоніколат(II)] моногідрат	9,68	13,55	15,24	$C_{30}H_{22}N_6O_5S_2Ni_2Ba$	63
		9,72	13,59	15,36		

2.6. Методика синтезу гетерометалевих стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом

Калій [трихлорстибій N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]. Наважку 0,96 г (0,0025 моль) калій [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрату(II)] моногідрату, синтезованого за методикою наведеною в [21], попередньо витримували при 105 ºС в сушильній шафі до припинення зміни маси зразка, а потім розчиняли в 50 мл хлороформу при нагріванні. Отриману суспензію фільтрували і додавали до гарячого (65 ºС) фільтрату 0,57 г (0,0025 моль) $SbCl_3$ розчиненого в мінімальній кількості ацетону. При цьому колір реакційної суміші змінювався з коричневого на темно-зелений. З гарячого розчину випадав дрібнокристалічний осад темно-зеленого кольору, який витримували на водяній бані впродовж години, далі охолоджували. Осад залишали на ніч під маточним розчином, а потім фільтрували на фільтрі Шотта,

ретельно промивали попередньо зневодненим етанолом, етером і сушили в ексикаторі над $CaCl_2$ до постійної маси. Вихід 1,48 г (96,7 %).

Аналогічно синтезували інші (2.16 – 2.22) гетерометалеві комплексні сполуки загальної формули $M^1[M^2L'^1M^3Cl_3]$ використовуючи відповідно комплексні сполуки загальної формули $M^1[M^2L'^1]$ (де $M^1 = K^+$, NH_4^+; $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид) синтезовані за методиками описаними в [21, 32] і M^3Cl_3 ($M^3 = Sb^{3+}$, Bi^{3+}). Результати елементного аналізу і практичний вихід сполук 2.15 – 2.22 наведено в табл. 2.6.

Встановлено, що синтезовані комплексні сполуки 2.15 – 2.22 практично нерозчинні у спиртах, етері, ацетоні, бензені, гексані, погано розчинні в ДМФА і ДМСО, а у воді при нагріванні гідролізуються з розкладанням.

Таблиця 2.6

Результати елементного аналізу і практичний вихід сполук 2.15 – 2.22

Сполука	Назва	Знайдено / Розраховано, %				Брутто-формула	Вихід, %
		M^2 (Cu^{2+}, Ni^{2+})	M^3 (Sb^{3+}, Bi^{3+})	N	Cl		
2.15	калій [трихлорстибій N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	10,12	19,58	6,82	17,42	$C_{15}H_{10}N_3O_3Cl_3KCuSb$	96,7
		10,39	19,95	6,87	17,39		
2.16	амоній [трихлорстибій N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	10,34	20,81	9,27	18,09	$C_{15}H_{14}N_4O_3Cl_3CuSb$	95,6
		10,76	20,66	9,48	18,01		
2.17	калій [трихлорбісмут N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	9,12	29,25	5,82	14,98	$C_{15}H_{10}N_3O_3Cl_3KCuBi$	93,7
		9,10	29,92	6,01	15,23		
2.18	амоній [трихлорбісмут N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	9,26	30,77	8,30	15,75	$C_{15}H_{14}N_4O_3Cl_3CuBi$	93,2
		9,38	30,85	8,27	15,70		
2.19	калій [трихлорстибій N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)]	9,73	20,18	6,86	17,44	$C_{15}H_{10}N_3O_3Cl_3KNiSb$	97,0
		9,69	20,15	6,94	17,57		
2.20	амоній [трихлорстибій N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)]	10,06	20,78	9,61	18,19	$C_{15}H_{14}N_4O_3Cl_3NiSb$	96.4
		10,02	20,84	9,56	18,17		
2.21	калій [трихлорбісмут N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)]	8,52	29,83	5,99	14,41	$C_{15}H_{10}N_3O_3Cl_3KNiBi$	95,7
		8,46	29,99	6,06	15,34		
2.22	амоній [трихлорбісмут N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)]	8,69	30,98	8,31	15,77	$C_{15}H_{14}N_4O_3Cl_3NiBi$	94,3
		8,73	31,08	8,33	15,82		

2.7. Методика синтезу дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмію(II)

1,79 г (0,01 моль) семикарбазону саліцилового альдегіду розчиняли на водяній бані при температурі 60 °С в 50 мл етанолу. В гарячий розчин порціями додавали водно-спиртовий розчин $Ba(OH)_2$ до pH = 9 – 10, а потім 1,22 г (0,01 моль) саліцилового альдегіду. При перемішуванні і витримуванні температури ~ 60°С в реакційну суміш вводили 1,83 г (0,01 моль) кадмій(II) хлориду в 40 мл етанолу. Реакційну масу витримували ще одну годину, охолоджували і фільтрували на фільтрі Шотта.

Фільтрат світло-жовтого кольору залишали на місяць, з якого при повільному випаровуванні випадали світло-жовті монокристали дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмію(II) (2.23) придатні для РСА.

Вихід – 2,77 г (85 %). Знайдено для $C_8H_{11}N_3O_3Cl_2Cd$, %: N 10,86; Cd 29,71. Обчислено, %: N 11,04; Cd 29,54.

2.8. Висновки до другого розділу

1. Розроблено методики синтезу 23 гетерометалевих координаційних сполук, 17 з яких є новими, лужного (K^+), лужноземельних (Ca, Sr, Ba), деяких p (Sb, Bi) та d (Cu, Ni, Cd) металів із N,N'-біс(саліциліден)семи- та тіосемикарбазидом загальних формул:

– $M^1[M^2L'^1]_2 \cdot xH_2O$ і $M^1[CoL'^1(H_2O)_2]_2 \cdot xH_2O$, де $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; $M^1 = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}; x = 2 – 5; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид;

– $M^1[M^2L'^2]_2 \cdot xH_2O$, де $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; $M^1 = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}; x = 1 – 4; H_3L^2 = N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазид;

– $M^1[M^2L'^1 \cdot M^3Cl_3]$, де $M^1 = K^+$, NH_4^+; $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; $M^3 = Sb^{3+}$, Bi^{3+}; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид.

2. Наведено методики по визначенню складу та будови ситезованих сполук з використанням елементного, рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-спектроскопічних, магнетохімічних, термогравіметричних та кондуктометричних досліджень.

3. Обгрунтовано вибір методу для визначення ефективних зарядів на реакційних центрах органічних лігандів та проміжного комплексу $Cu[HL^1]Cl \cdot 2H_2O$.

4. Розроблено пристрій для пресування синтезованих комплексних сполук і продуктів їх низькотемпературної деструкції та методика дослідження їх електропровідних властивостей.

Основні результати досліджень, наведені в розділі 2, були опубліковані в роботах [2 – 5].

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sulekh Chandra. Lead(II) Selective PVC Membrane Electrode Based on Zinc Complex of Salicylaldehyde Semicarbazone as an Ionophore ZSSC /Sulekh Chandra, Kusum Sharma, Adarsh kumar // Anal. Bioanal. Electrochem. – 2010. – Vol. 2, No. 3. – P. 125–138.

2. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Т. І. Панченко, О. А. Гордієнко] // Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 74–80.

3. Panchenko T. Copper(II) and Nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide Heterometal Complex Compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // Chem. & Chem. Technology. – 2014. – Vol. 8, № 3. – С. 243–248.

4. Synthesis and Crystal Structure of Cadmium(II) Dichloro-aquasalicylidenesemicarbazone / [T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy et al.] // Chem. & Chem. Technology. – 2016. – Vol. 10, № 3. – С. 285–290.

5. Євсєєва М. В. Гетерометалеві стибій(III) та бісмут(III)вмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / М. В. Євсєєва, Т. І. Панченко, А. П. Ранський // Укр. хім. журн. – 2017. – Т. 83, № 6. – С. 81–88.

6. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / [А. Вайсбергер, Э. Проскуэр, Дж. Руддих, Э. Тупс]. – М. : Иностранная литература. – 1958. – 518 с.

7. Свойства органических соединений. Справочник / [под ред. Потехина А. А.]. – Л. : Химия. – 1984. – 520 с.

8. Крестов Г. А. Термодинамика процессов в растворах / Г. А. Крестов. – Л. : Химия. – 1984. – 272 с.

9. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М. : Химия, 1965. – 976 с.

10. Аналитическая химия стронция / [Н. С. Полуэктов, В. Т. Мищенко, Л. И. Кононенко, С. В. Бельтюкова]. – М. : Наука, 1978. – 223 с.

11. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.

12. Фрумина Н. С. Аналитическая химия кальция / Н. С. Фрумина, Е. С. Кручкова, С. П. Муштакова. – М. : Наука, 1974. – 252 с.

13. Щербов Д. П. Аналитическая химия кадмия / Д. П. Щербов, М. А. Матвеец. – М. : Наука, 1973. – 255 с.

14. Немодрук А. А. Аналитическая химия сурьмы / А. А. Немодрук. – М. : Наука, 1978. – 222 с.

15. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута / А. И. Бусев. – М. : Изд-во АН СССР, 1953. – 382 с.

16. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – М. : Химия, 1975. – 224 с.

17. Основы аналитической химии. Практическое руководство / [В. И. Фадеева, Т. Н. Шеховцова, В. М. Иванов и др.] – М. : Высш. шк., 2001. – 463 с.

18. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 536 с.

19. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – М. : Высшая школа, 1985. – 457 с.

20. Гэрбэлэу Н. В. Реакции на матрицах / Н. В. Гэрбэлэу. – Кишинев : Штиинца, 1980. – 183 с.

21. Самусь Н. М. Координационные соединения меди(II) с семикарбазонами салицилового альдегида и 2-оксинафтальдегида / Н. М. Самусь, Реда Гад Эбу Эл-Магд // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т. 24, № 4. – С. 982–987.

22. Бонь В. В. Особливості формування нових комплексних сполук Rh(III) з 2-(2-гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарботіоамідом / В. В. Бонь, С. І. Орисик, В. І. Пехньо // Укр. хім. журнал. – 2008. – Т. 74, №5-6. – С. 71–76.

23. Калинников В. Т. Введение в магнитохимию / В. Т. Калинников, Ю. В. Ракитин. – М. : Наука, 1980. – 302 с.

24. Sheldrick G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // Acta Cryst. – 2008. – Vol. 64, Part 1. – P. 112–122.

25. Farrugia L. J. WinGX suite for smallmolecule single-crystal crystallography / L. J. Farrugia // J. Appl. Cryst. – 1999. – Vol. 32. – P. 837–838.

26. Ozawa T. C. Balls&Sticks: easy-to-use structure visualization and animation program / T. C. Ozawa, S. J. Kang // J. Appl. Cryst. – 2004. – Vol. 37. – P. 679.

27. Серба П. В. Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу "Физика низкоразмерных структур" / П. В. Серба, С. П. Мирошниченко, Ю. Ф. Блинов. – Таганрог : ТТИ ЮФУ, 2012. – 100 с.

28. Introduction Gaussian 09 and how to GaussView 5 Programs [електронний ресурс] / Режим доступу : https://wenku.baidu.com/view/b798b53a87c24028915fc31b.html.

29. Мокрушин В. С. Основы химии и технологии биоорганических и синтетических лекарственных веществ / В. С. Мокрушин, Г. А. Вавилов. – Санкт-Петербург : Проспект Науки, 2009. – 496 с.

30. Электронное материаловедение: Лабораторный практикум / В. А. Титов, В. В. Рыбкин, В. Ф. Соколов и др. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2003. – 108 с.

31. Шалимова К. В. Практикум по полупроводниковым приборам / К. В. Шалимова. – М. : Высшая школа, 1968. – 461 с.

32. Самусь Н. М. Реакции конденсации салицилового альдегида с некоторыми амид(амин)содержащими органическими молекулами на матрицах меди(II), никеля(II) и оксованадия(IV) / Н. М. Самусь , Реда Гад Эбу Эл-Магд, В. Г. Бодю // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 7. – С. 1862 – 1867.

РОЗДІЛ 3

КОМПЛЕКСИ Cu(II), Co(II), Ni(II) і Cd(II) З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИ- ТА ТІОСЕМИКАРБАЗИДОМ, ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА ПОСЛІДОВНІСТЬ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

Гетерометалеві координаційні сполуки є об’єктами досліджень як перспективні нові матеріали, що володіють на практиці низкою цінних електрохімічних, магнітних, електричних, електронних, каталітичних та біологічних властивостей [1 – 3]. Такі сполуки можуть використовуватись також як прекурсори для отримання оксидних керамік різного типу та призначення [4, 5]. Синтезу гетерометалевих координаційних сполук та вивченню їх властивостей присвячена велика кількість робіт [6 – 8], зокрема інтерес до них зумовлений об’єднанням в одній молекулі двох або більше металів різної природи, що важливо при отриманні нових перспективних матеріалів для електронної техніки. Проте отримання таких координаційних сполук традиційним методом синтезу є багатостадійним складним процесом, що має ряд недоліків у порівнянні з прямим [9] та матричним [10] способами синтезу, які успішно використовуються та досліджуються в останні 40 – 50 років. Тому розробка нових методів синтезу гетерометалевих координаційних сполук з комбінацією у їх складі металів різної природи, дослідження їх складу, будови та властивостей є актуальною в наш час.

Матричний синтез комплексних сполук має ряд переваг над іншими методами, оскільки дозволяє отримати нові сполуки з новими макроциклічними лігандами та цінними практичними властивостями. При цьому матрицею, що формує лігандне оточення і якою контролюється сам процес комплексоутворення виступає, як правило, центральний йон металу[10]. Визначальною тенденцією цього перспективного напрямку залишається синтез нових сполук, дослідження фізико-хімічних властивостей та їх можливого практичного використання в різних галузях діяльності людини [11, 12]. Однак, питанню дослідження механізмів утворення таких комплексів та послідовності їх комплексоутворення за винятком, мабуть, лише краун-ефірів присвячено незначну кількість робіт.

Проте, саме природа катіона металу, особливості його електронної будови та просторової геометрії як матриці, а також наявність координуючих та реакційно здатних центрів органічного ліганду визначають послідовність комплексоутворення, склад, будову та властивості кінцевих гетерометалевих координаційних сполук.

3.1. Комплексоутвоерння купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом

В зв’язку з вище зазначеним, нами розроблено новий матричний метод синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, досліджено їх склад, будову, властивості та можливості їх практичного використання.

Раніше досліджено взаємодію семикарбазона саліцилового альдегіда (H_2L^1) та можливого N,N'-біс(саліциліден)семикарбазида (H_3L^1) з солями купруму(II) [13, 14], ніколу(II), купруму(II) і оксованадію(IV) [15], феруму(III) і хрому(III) [16], рідкоземельних елементів (Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb) [17] в спиртових розчинах за схемою:

$$\begin{array}{l} H_2L^1 + MAn_3 \xrightarrow[70\text{-}80\,^{o}C]{EtOH} \\ \quad\;\; 2:1 \\ H_2L^1 + MAn_3 \xrightarrow[70\text{-}80\,^{o}C]{EtOH} \\ \quad\;\; 1:1 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} [M(HL^1)_2]An \cdot H_2O \\ \underline{3.1} \\ [M(HL^1)An_2] \cdot H_2O, \\ \underline{3.2} \end{array} \qquad (3.1)$$

де M^{3+} = Cr, Fe; An^- = NO_3, Cl.

$$\begin{array}{ccc} H_2L^1 + CuCl_2 \cdot 2H_2O & \xrightarrow[+\,KOH]{+\,o\text{-}HOC_6H_4C(=O)H} & K[CuL'^1] \\ & & \underline{3.4} \\ \downarrow & & \uparrow \\ & [Cu(HL^1)Cl] & \\ & \underline{3.3} & \end{array} \qquad (3.2)$$

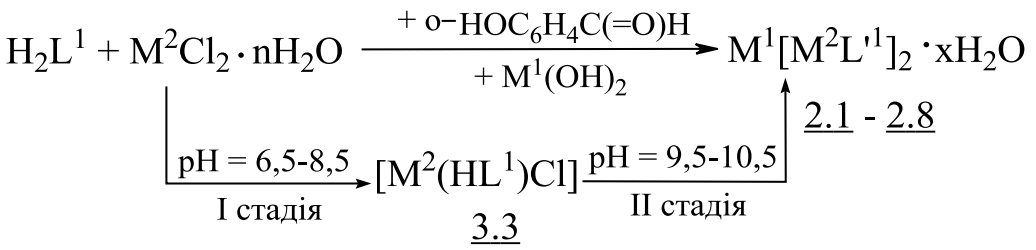
Аналіз літературних даних свідчить про те, що сполуки 3.3 виступають інтермедіатами при утворенні кінцевих комплексів 3.4. При цьому всі теоретичні узагальнення наведених досліджень вказують про наступне [13 – 21]:

– органічна сполука H_2L^1 виступає як двохосновна кислота і після протонування є тридентатним O,O,N-лігандом [16 – 18];

– органічна сполука H_3L^1, як свідчать дані робіт [13, 19 – 21], може утворюватись при конденсації семикарбазону саліцилового альдегіду з саліциловим альдегідом у лужному середовищі та виступати як триосновна кислота, а після протонування як O,O',N,N'-тетрадентатний ліганд;

– синтез нового ліганда H_3L^1 проходить лише на матрицях купруму(II), ніколу(II), та оксованадію(IV) в лужному середовищі [14, 15].

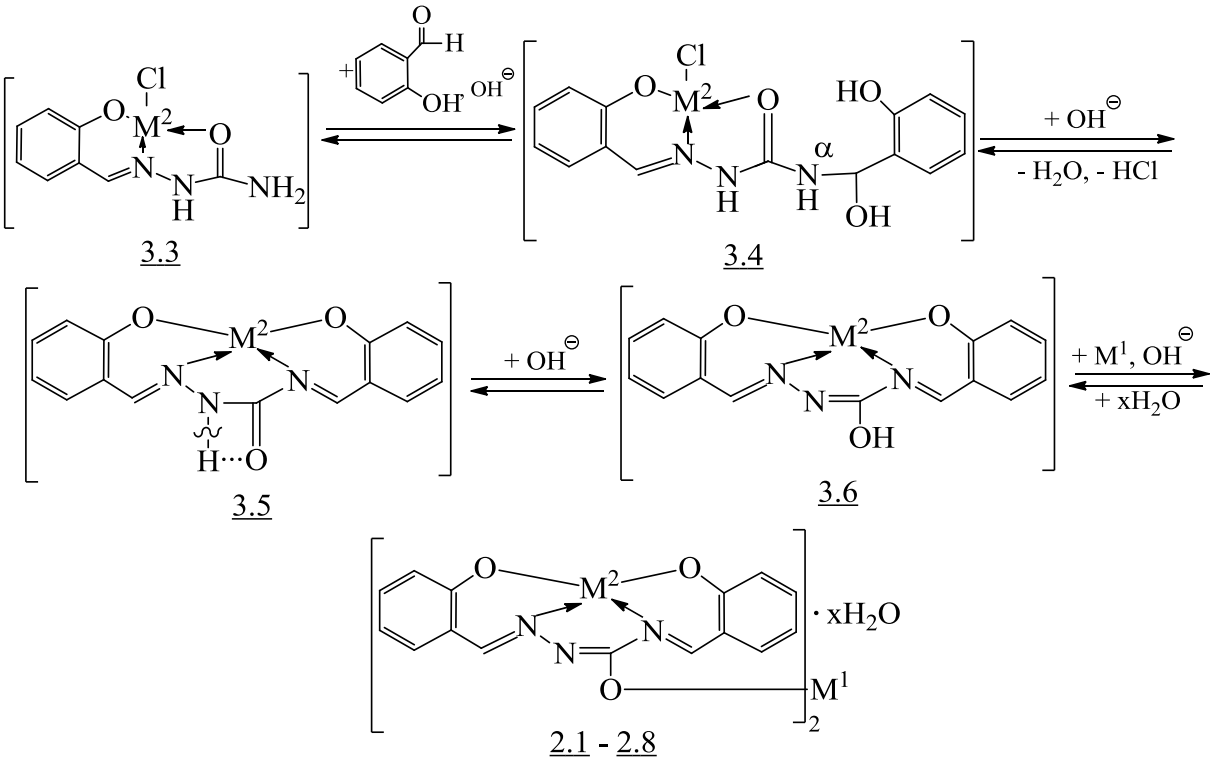
В продовження даних досліджень нами синтезовані нові гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних металів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом за схемою:



(3.3)

де $M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$; n = 2, 6; x = 0 – 5.

При цьому лужне середовище створювали додаванням водно-спиртових розчинів $M^1(OH)_2$ ($M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$). Отримані дані вказують на те, що формування кінцевих комплексних сполук 2.1 – 2.6 проходить через стадію утворення проміжних сполук 3.3 – 3.6 (схема 3.4). На наш погляд в проміжному комплексі 3.3 перерозподіл електронної густини призводить до лабілізації атома Гідрогену за зв’язком N–H амідної групи та утворення кінцевих макроциклічних сполук в такій послідовності:



(3.4)

де $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$; $M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$; x = 0 – 5.

При дослідженні цих перетворень важливим було розглянути послідовність утворення третього хелатного циклу в проміжній сполуці 3.4 за рахунок додаткової конденсації саліцилового альдегіду до комплексу 3.3. Відомо [18, 21], що в результаті взаємодії амінів, які знаходяться у складі комплексних сполук з альдегідами або кетонами утворюються основи Шиффа, що підвищує стійкість комплексів за рахунок утворення хелатного циклу. В нашому випадку утворюється α-аміноспиртовий фрагмент саліцилового альдегіду (проміжна сполука 3.4), який в присутності лугу легко відщеплює молекулу HCl та утворює проміжну сполуку 3.5. Ізомеризація останнього за рахунок лабільного атома Гідрогену N–H зв'язку в присутності лужного розчину $M^1(OH)_2$ призводить до утворення кінцевих хелатів 2.1 – 2.6. В загальному вигляді необхідно зазначити, що зсув рівноважних перетворень в ряду 3.3 ⇌ 3.4 ⇌ 3.5 ⇌ 3.6 ⇌ 2.1 викликаний присутністю лугу, призводить до проходження наведених кислотно-основних перетворень. Крім того, симетричні саліцилальімідні фрагменти сполук 2.1 – 2.6 мають площинну будову та краще вступають у взаємодію з йонами

металів з утворенням площинноквадратних комплексних сполук. Що стосується сполук 2.7 – 2.8, то вони ймовірно теж мають аналогічну будову з тією лише відмінністю, що до внутрішньої сфери комплексів входять дві молекули води.

Оптимальні умови синтезу координаційних сполук 2.1 – 2.8 наведено в табл. 3.1. Встановлено, що склад означених комплексів не залежить від співвідношення ліганд (H_2L^1) : катіон металу (M^1, M^2), а визначається лужністю середовища та водно-органічним або органічним розчинником. Для синтезованих гетерометалевих координаційних сполук загальної формули $M^1[M^2L'^1]_2 \cdot xH_2O$ стехіометричне співвідношення компонентів складає $M^1 : M^2 : L'^1 = 1 : 1 : 1$. Водночас на першій стадії використовували як органічний розчинник етиловий спирт, а на другій – суміш етилового спирту та води в співвідношенні 1 : 1.

Таблиця 3.1

Оптимальні умови синтезу гетерометалевих координаційних сполук 2.1 – 2.8

Сполука	Склад комплексу	t, °C	τ, хв	Вихід, %
2.1	$Ca[CuL'^1]_2 \cdot 3H_2O$	65	45	67
2.2	$Sr[CuL'^1]_2$	60	40	72
2.3	$Ba[CuL'^1]_2$	60	30	70
2.4	$Ca[NiL'^1]_2 \cdot 4H_2O$	65	45	65
2.5	$Sr[NiL'^1]_2 \cdot 5H_2O$	65	40	70
2.6	$Ba[NiL'^1]_2 \cdot 5H_2O$	60	30	72
2.7	$Sr[CoL'^1(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$	70	55	60
2.8	$Ba[CoL'^1(H_2O)_2]_2 \cdot 4H_2O$	70	50	64

Примітка: pH: I стадія – 6,5–8,5; II стадія – 8,5–10,5

Дані елементного аналізу синтезованих сполук 2.1 – 2.8 (60 – 72 % мас.) загальної формули $M^1[M^2L'^1]_2 \cdot xH_2O$ ($M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}, Co^{2+}; $M^1 = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}; x = 0 – 5; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид) наведено в табл. 2.4. Встановлено, що синтезовані комплекси нерозчинні у воді, бензені, хлороформі, ацетонітрилі, етері, погано розчинні в аліфатичних спиртах і ацетоні, краще в

ДМФА і ДМСО. Разом з тим, в залежності від природи d-елемента, комплекси мають різне забарвлення: 2.1 – 2.3 і 2.7, 2.8 – коричневе, а 2.4 – 2.6 – оранжеве.

На основі даних елементного аналізу (табл. 2.4) та фізико-хімічних методів дослідження встановлено склад і будову гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом.

Дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук проводили з використанням сучасних приладів, які зазначені в розділі 2. Так, за результатами рентгенофазового аналізу комплекси 2.1 – 2.8 є дрібнокристалічними сполуками, їх штрихрентгенограми характеризуються власним набором міжплощинних відстаней, що виключає наявність домішок інших речовин. Дифрактограми сполук 2.1 – 2.6 подібні між собою, що вказує на їх ізоструктурність.

Визначення молярної електропровідності диметилформамідних розчинів синтезованих сполук (табл. 3.2) свідчить про те, що всі комплекси є трийонними елекролітами [22].

Таблиця 3.2

Магнетохімічні дослідження, молярна електропровідність та колір синтезованих сполук 2.1 – 2.8

Сполука	Колір	$\mu_{еф}$, М. Б. (при 20 °С)	Молярна електропровідність в ДМФА, $Ом^{-1} \cdot см^{2} \cdot моль^{-1}$
2.1	коричневий	1,71	245
2.2	коричневий	1,73	240
2.3	коричневий	1,79	256
2.4	оранжевий	діамагнітний	260
2.5	оранжевий	діамагнітний	244
2.6	оранжевий	діамагнітний	252
2.7	коричневий	(5,84)	261
2.8	коричневий	(5,92)	249

Визначення молярної магнітної сприйнятливості сполук 2.1 – 2.3 показало (табл. 3.2), що величини їх $\mu_{еф.}$ близькі до чисто спінового значення ($\mu_{еф.}$ = 1,73 М. Б.) для одного неспареного електрона, що вказує на відсутність обмінної взаємодії між йонами Cu^{2+} в комплексах. Ніколвмісні сполуки 2.4 – 2.6 є діамагнітними. Чіткого значення $\mu_{еф.}$ для сполук 2.7, 2.8 не вдалося зафіксувати.

Термогравіметричне дослідження сполук 2.1 – 2.8 (табл. 3.3) показало, що їх термоліз протікає через ряд стадій. На дериватограмах сполук 2.1, 2.4 – 2.8 в області температур 65 – 95 ºС спостерігається перший ендоефект, який за величиною зменшення маси відповідає відщепленню кристалізаційних молекул води. Другий ендоефект на дериватограмах сполук 2.7, 2.8 спостерігається в інтервалі температур 140 – 165 ºС. Це відповідає наявності молекул води у внутрішній сфері комплексів 2.7, 2.8. Всі виділені сполуки є термічно стійкими до 300 – 320 ºС. З подальшим підвищенням температури спостерігається термоокиснювальна деструкція ліганда, яка переходить в процес згоряння органічного залишку і супроводжується рядом екзоефектів. Повне термічне розкладання сполук 2.1 – 2.8 відбувається при 340 – 410 ºС не залежно від природи s-металу, тоді як природа d-елемента впливає на стійкість виділених речовин. Так, температура повного розкладання кобальтвмісних сполук 2.7, 2.8 на 40 – 50 ºС вища, ніж для аналогічних купрум- і ніколвмісних комплексів.

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів семикарбазону саліцилового альдегіду (H_2L^1) і виділених комплексів показав (рис. Б.1, Б.2 , додаток Б), що в результаті комплексоутворення в спектрах сполук 2.1 – 2.8 відсутні смуги поглинання деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу органічного ліганду на ділянці 1215 – 1270 $см^{-1}$ і смуги поглинання $\nu_{as}(NH_2)$ на ділянці 3410 $см^{-1}$. Крім того, зміщуються в довгохвильову ділянку смуги $\nu(C=N)$ на 40 – 50 $см^{-1}$, $\nu(C-O)$ на 30 – 40 $см^{-1}$ і з'являються нові смуги на ділянці 300 – 360 $см^{-1}$ і 410 – 440 $см^{-1}$, які можна віднести до $\nu(M-O)$ і $\nu(M-N)$ коливань, де M^{2+} = Cu, Ni, Co. Що стосується молекул води, то частина з них може бути внутрішньосферними, а інша – кристалізаційними. В ІЧ-спектрах сполук 2.1, 2.4 –

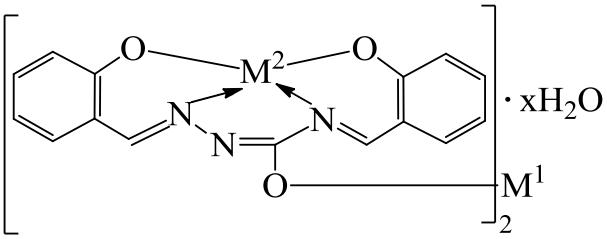
2.8 присутні смуги валентних коливань на ділянці ν(H – O – H) 3450 – 3520 $см^{-1}$ і δ(H – O – H) 1600 – 1630 $см^{-1}$. Крім того, в ІЧ-спектрах сполук 2.7, 2.8 присутня додаткова смуга поглинання на ділянці 760 – 780 $см^{-1}$, яку відповідно до [23] можна зарахувати до γ(H – O – H). Наявність цієї смуги в ІЧ-спектрах сполук 2.7, 2.8 свідчить про участь молекул води в координації з йоном металу. Для підтвердження цього факту проведено ІЧ-спектроскопічне дослідження зразків сполук 2.7, 2.8, попередньо витриманих в сушильній шафі при 170 °С впродовж однієї години, яке показало, що на зазначеній ділянці смуги поглинання зникають. Це свідчить про відсутність як кристалізаційних так і координованих молекул води у зразках сполук 2.7, 2.8.

Таблиця 3.3

Термогравіметричні дослідження синтезованих сполук 2.1 – 2.8

Сполука	Пік на кривій ДТА	Характеристика піка на кривій ДТА	Δ t, ºС	Δ m, %		Температура повного розкладання, ºС
				знайдено / розраховано	відповідає відщепленню	
2.1	1	ендо	70 – 95	7,02 / 6,91	3 H_2O	360
2.2	–	–	—	–	–	360
2.3	–	–	—	–	–	370
2.4	1	ендо	70 – 90	8,85 / 9,11	4 H_2O	340
2.5	1	ендо	75 – 85	10.30 / 10,51	5 H_2O	360
2.6	1	ендо	65 – 90	9,55 / 9,94	5 H_2O	360
2.7	1	ендо	65 – 85	3,91 / 4,12	2 H_2O	400
	2	ендо	140 – 160	7,85 / 8,24	4 H_2O	
2.8	1	ендо	70 – 80	7,90 / 7,51	2 H_2O	410
	2	ендо	145 – 165	7,26 / 7,51	4 H_2O	

Таким чином, проведений комплекс фізико-хімічних досліджень сполук 2.1 – 2.8 дозволяє запропонувати синтезованим сполукам структуру, що наведена на схемі (3.5). Кобальтвмісні сполуки ймовірно мають аналогічну будову, з тією лише відмінністю, що до внутрішньої сфери комплексів 2.7, 2.8 входять дві молекули води.



(3.5)

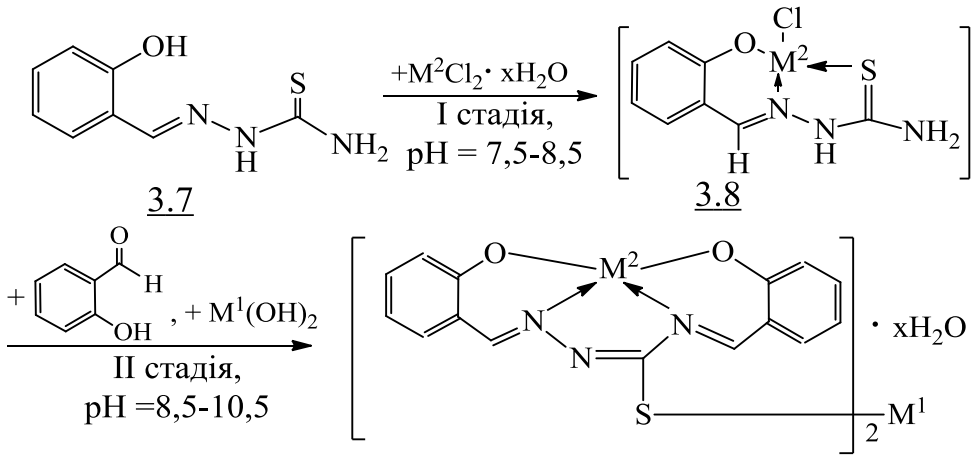
де 2.1: $M^2 = Cu^{2+}$, $M^1 = Ca^{2+}$, x = 3; 2.2: $M^2 = Cu^{2+}$, $M^1 = Sr^{2+}$, x = 0; 2.3: $M^2 = Cu^{2+}$, $M^1 = Ba^{2+}$, x = 0; 2.4: $M^2 = Ni^{2+}$, $M^1 = Ca^{2+}$, x = 4; 2.5: $M^2 = Ni^{2+}$, $M^1 = Sr^{2+}$, x = 5; 2.6: $M^2 = Ni^{2+}$, $M^1 = Ba^{2+}$, x = 5; 2.7: $M^2 = Co^{2+}$, $M^1 = Sr^{2+}$, x = 2; 2.8: $M^2 = Co^{2+}$, $M^1 = Ba^{2+}$, x = 2.

3.2. Комплексоутворення купруму(II) та ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом

З літератури відомо, що тіосемикарбазони ароматичних і гетероциклічних альдегідів, подібно похідним семикарбазонів, здатні утворювати з йонами 3d-металів різноманітні комплексні сполуки [10, 21, 24 – 26], в яких ці ліганди виступають як одно- або двохосновні кислоти [27 – 32]. Так, тіосемикарбазон саліцилового альдегіду (H_2L^2) утворює міцні хелатні комплекси з Co(III) [29], Cr(III) і Fe(III) [33], а також з Cu(II) і Ni(II) [34] в яких він є тридентатним лігандом, який приєднується до центрального атома металу через Оксиген феноксильного радикалу, Нітроген гідразинового залишку і Сульфур тіокарбонільної групи, утворюючи стійкі п’яти- і шестичленні цикли. Крім того, в роботі [35] показано, що тіосемикарбазони та їх похідні в лужному середовищі здатні вступати в реакцію темплантного синтезу на матрицях Cu(II), Ni(II) та VO(IV) з саліциловим альдегідом за Нітрогеном амідної групи [36, 37]. В результаті такої незвичної конденсації утворюється нова органічна молекула H_3L^2, яка є чотиридентатним лігандом і утворює міцні хелатні сполуки з центральним атомом металу. Важливо відмітити, що синтез нового ліганду H_3L^2 проходить

лише в лужному середовищі на матрицях Cu(II), Ni(II) і VO(IV) та неможливий в інших умовах.

Раніше [38] методом темплантного синтезу нами було синтезовано ряд гетерометалевих комплексних сполук купруму(II), ніколу(II) та кобальту(II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, а також досліджено їх склад, будову та властивості. В продовження цих робіт та з метою пошуку нових гетерометалевих координаційних сполук, які на практиці можуть володіти цінними практичними властивостями, нами було досліджено реакцію комплексоутворення купруму(II) та ніколу(II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом за загальною схемою:



(3.6)

де $M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; x = 1 – 4.

Реакцію за схемою (3.6) проводили в дві стадії, подібно до реакції з використанням саліциліденсемикарбазиду H_2L^1 (схема (3.3)). Лужне середовище створювали додаванням до водно-спиртових розчинів $M^1(OH)_2$. Нами встановлено, що склад отриманих координаційних сполук 2.9 – 2.14 не залежить від співвідношення ліганд (H_2L^2) : катіон металу (M^1, M^2) і визначається лужністю середовища та природою розчинника, що використовується. Для синтезованих гетерометалевих координаційних сполук загальної формули $M^1[M^2L'^2]_2 \cdot xH_2O$ стехіометричне співвідношення компонентів складає $M^1 : M^2 : L'^2 = 1 : 1 : 1$. Встановлені оптимальні умови синтезу комплексів загальної формули $M^1[M^2L'^2]_2 \cdot xH_2O$ наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Оптимальні умови синтезу гетерометалевих координаційних сполук 2.9 – 2.14

Сполука	Склад комплексу	t, °C	τ, год	Вихід, %
2.9	$Ca[CuL'^2]_2 \cdot 2H_2O$	70	2	59
2.10	$Sr[CuL'^2]_2 \cdot 4H_2O$	60	2,5	57
2.11	$Ba[CuL'^2]_2 \cdot H_2O$	65	1,5	61
2.12	$Ca[NiL'^2]_2 \cdot 3H_2O$	70	1,5	60
2.13	$Sr[NiL'^2]_2 \cdot 3H_2O$	65	2	59
2.14	$Ba[NiL'^2]_2 \cdot H_2O$	70	1,5	63

Розчинник: I стадія – $H_2O+C_2H_5OH$ (1:1); II стадія – H_2O.
pH: I стадія – 7,5–8,5; II стадія – 8,5–10,5

Реакцію проводили в дві стадії протягом 1,5 –2,0 годин при температурі 60 – 70 °C, забезпечуючи при цьому необхідну лужність реакційної маси. Вихід кінцевих координаційних сполук 2.9 – 2.14 склав 57 – 63 % мас.

Для синтезованих нових комплексів купруму(II) та ніколу(II) і лужноземельних металів з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом встановлено склад, будову та досліджено їх фізико-хімічні властивості, які наведено в табл. 2.5, 3.5 та 3.6. Виявлено, що в залежності від природи 3d-елемента комплекси мають різне забарвлення: 2.9 – 2.11 – коричневе, а 2.12 – 2.14 – вишневе. На основі даних елементного аналізу (табл. 2.4) в комплексах 2.9 – 2.14 встановлено, що не залежно від природи йона 3d-метала у виділених сполуках реалізується співвідношення $M^2 : M^1 : L'^2 = 2 : 1 : 2$ ($M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; $M^1 = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}; H_3L^2 = N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазид).

Сполуки 2.9 – 2.14 добре розчинні в ДМФА та ДМСО, гірше – етанолі, ацетоні, практично нерозчинні в воді, хлороформі, ацетонітрилі, тетрахлорметані.

Для розчинних в ДМФА комплексних сполук 2.9 – 2.14 було визначено молярну електропровідність (табл. 3.5) та показано, що вони є трийонними елекролітами [22].

На основі даних магнетохімічного дослідження ніколвмісних сполук 2.12 – 2.14 встановлено, що вони є діамагнітними. Визначення молярної магнітної сприйнятливості сполук 2.9 – 2.11 (табл. 3.5) показало, що величини їх $\mu_{еф.}$ близькі до чисто спінового значення ($\mu_{еф.}$ = 1,73 М. Б.) для одного неспареного електрона, що вказує на відсутність обмінної взаємодії між йонами Cu^{2+} в синтезованих комплексах.

Таблиця 3.5

Магнетохімічні дослідження, молярна електропровідність та колір синтезованих сполук 2.9 – 2.14

Сполука	Колір	$\mu_{еф}$, М. Б. (при 20 °С)	Молярна електро-провідність, $Ом^{-1} \cdot см^{2} \cdot моль^{-1}$
2.9	коричневий	1,73	252
2.10	коричневий	1,71	245
2.11	коричневий	1,77	242
2.12	вишневий	діамагнітний	250
2.13	вишневий	діамагнітний	261
2.14	вишневий	діамагнітний	244

Термічну стійкість отриманих сполук 2.9 – 2.14 досліджували термогравіметричним аналізом, який показав, що на дериватограмах сполук 2.9 – 2.14 в інтервалі температур 70 – 100 ºС спостерігається ендотермічний ефект, який за величиною зменшення маси на кривій ТГ відповідає відщепленню кристалізаційних молекул води (табл. 3.6). Сполуки 2.9 – 2.14 стійкі до температури 310 – 360 ºС. Подальше нагрівання призводить до окиснювальної деструкції комплексів, що супроводжується рядом послідовних потужних екзотермічних ефектів на кривій ДТА. Процес закінчується при 450 – 500 ºС повним згоранням органічних залишків. Аналіз дериватограм сполук 2.9 – 2.14 свідчить про те, що не залежно від природи 3d- і s-елементу, їх повне термічне розкладання відбувається в інтервалі температур 410 – 440 ºС.

Таблиця 3.6

Термогравіметричні дослідження синтезованих сполук 2.9 – 2.14

Сполу-ка	Пік на кривій ДТА	Характеристика піка на кривій ДТА	Δ t, ° C	Δ m, %		Температура повного розкладання, ° C
				Знайдено / Розраховано	Відповідає відщепленню H_2O	
2.9	1	ендо	85 – 95	5,01 / 4,53	2 H_2O	420
	2	екзо	310 – 480			
2.10	1	ендо	80 – 95	7,74 / 8,19	4 H_2O	440
	2	екзо	340 – 500			
2.11	1	ендо	85 – 90	2,31 / 2,06	1 H_2O	430
	2	екзо	340 – 470			
2.12	1	ендо	70 – 80	6,41 / 6,72	3 H_2O	410
	2	екзо	320 – 450			
2.13	1	ендо	80 – 90	6,72 / 6,35	3 H_2O	430
	2	екзо	350 – 480			
2.14	1	ендо	90 – 100	1,96 / 2,08	1 H_2O	440
	2	екзо	360 – 490			

При цьому слід відмітити, що виділені гетерометалеві N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидати Cu(II) і Ni(II) на 60 – 80 ºС більш термічно стійкі ніж аналогічні комплексні сполуки Cu(II) і Ni(II) отримані на основі семикарбазиду, які описані в підрозділі 3.1 та роботі [38].

З метою з’ясування будови та способу координації катіона металу до органічного ліганду в синтезованих сполуках було проведено порівняльний аналіз ІЧ-спектрів тіосемикарбазону саліцилового альдегіду (H_2L^2) і виділених комплексів 2.9 – 2.14 (рис. 3.1, (рис. Б.3, Б.4, додаток Б).

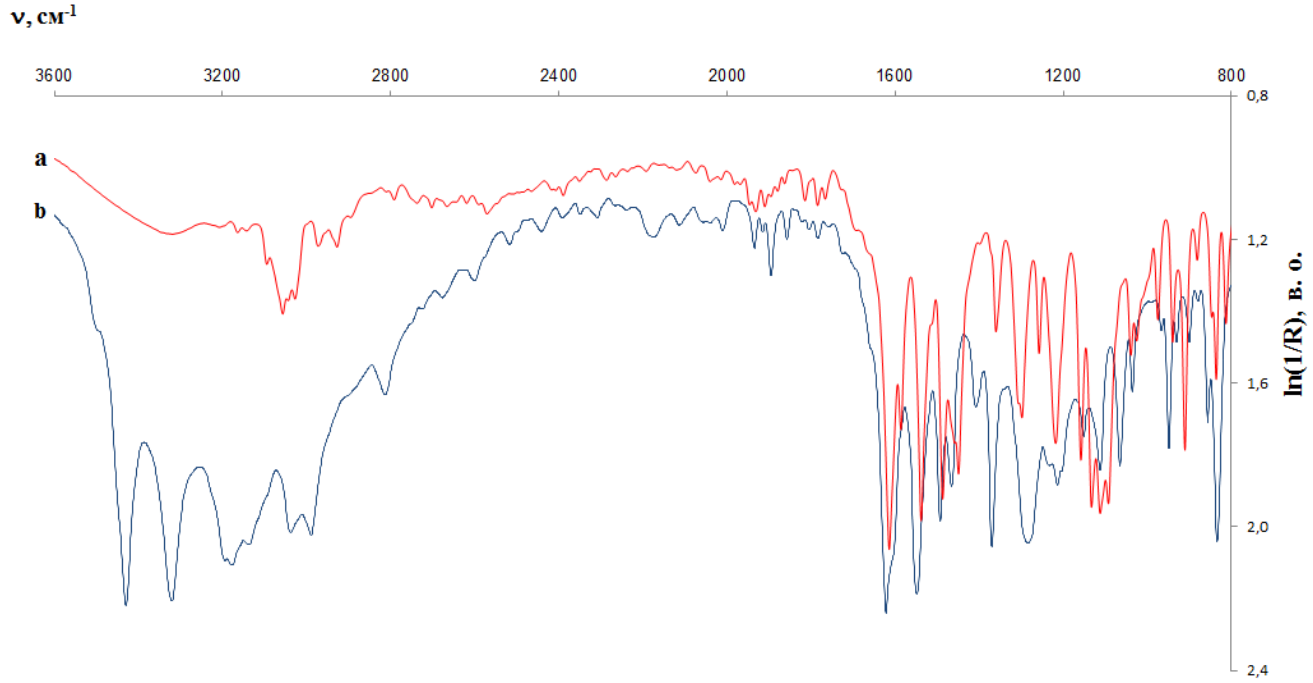
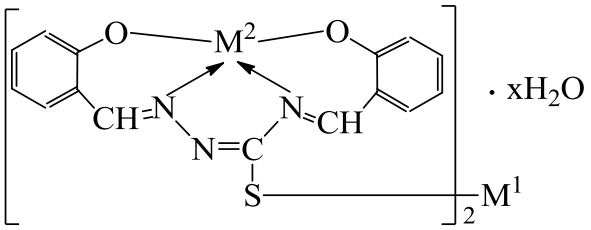


Рис. 3.1. ІЧ-спектри поглинання тіосемикарбазону саліцилового альдегіду (H_2L^2) (**a**) та комплексу 2.14 (**b**)

Для виключення накладання в ІЧ-спектрах сполук 2.9 – 2.14 смуг валентних коливань молекул H_2O на ділянках ν(H – O – H) 3550 – 3200 см$^{-1}$ і δ(H – O – H) 1630 – 1600 см$^{-1}$ з деякими смугами поглинання ліганду, виділені комплекси були попередньо витримані в сушильній шафі при 105 ºС до постійної маси. Встановлено, що після цього в ІЧ-спектрах сполук 2.9 – 2.14 (рис. 3.1) відсутня смуга деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в діапазоні 1270 – 1215 см$^{-1}$, що пов’язано з її депротонуванням і утворенням ковалентного зв’язку з атомом металу [39]. Зникнення смуг δ(NH_2) при 1610 см$^{-1}$ і ν_{as}(NH_2) при 3410 см$^{-1}$ в ІЧ-спектрах комплексів 2.9 – 2.14 в порівнянні з H_2L^2 свідчить також і про участь Нітрогену амідної групи в реакції конденсації H_2L^2 з саліциловим альдегідом на матриці M^{2+} (M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}) з утворенням нового тетрадентатного ліганду аналогічного описаному в [40]. Підтвердженням цього факту є наявність в ІЧ-спектрах виділених комплексів смуг поглинання в інтервалі 1620 – 1400 см$^{-1}$, що відповідно до [41, 42] відносять до ν(C = N) і ν(C – N), які в порівнянні з ІЧ-спектрами H_2L^2 зміщені відповідно в низькочастотну ділянку на 40 – 30 см$^{-1}$ і 50 – 40 см$^{-1}$. На користь утворення N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазиду в

комплексних сполуках 2.9 – 2.14 свідчить і зниження частот ν(C – S) на 30 $см^{-1}$ в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L^2 (830 – 820 $см^{-1}$) [43].

Отримані фізико-хімічні дані дозволяють запропонувати наступну схему координації катіонів металів в сполуках 2.9 – 2.14:

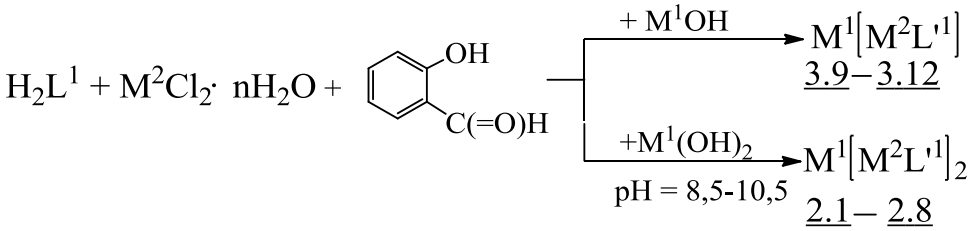


(3.7)

де 2.9: $M^2 = Cu^{2+}$, $M^1 = Ca^{2+}$, x = 2; 2.10: $M^2 = Cu^{2+}$, $M^1 = Sr^{2+}$, x = 4; 2.11: $M^2 = Cu$, $M^1 = Ba^{2+}$, x = 1;
2.12: $M^2 = Ni^{2+}$, $M^1 = Ca^{2+}$, x = 3; 2.13: $M^2 = Ni^{2+}$, $M^1 = Sr^{2+}$, x = 3; 2.14: $M^2 = Ni^{2+}$, $M^1 = Ba^{2+}$, x = 1.

3.3. Комплексоутворення стибій(III)- та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом

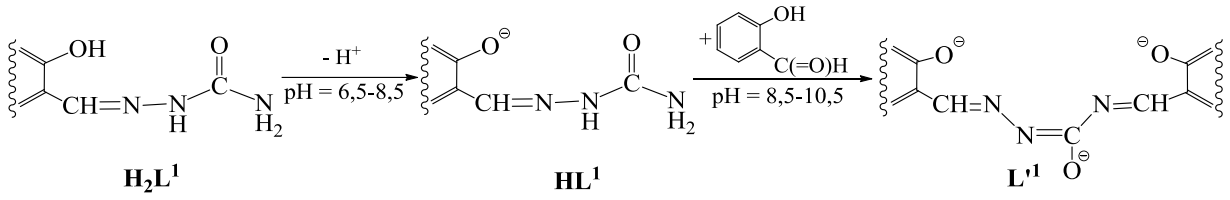
Раніше нами [38] (підрозділ 3.1) та в роботах [15, 40] взаємодією семикарбазону саліцилового альдегіду (H_2L^1), етанольних розчинів солей $M^2Cl_2 \cdot nH_2O$ ($M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}, Co^{2+}; n = 2, 6), саліцилового альдегіду та водно-етанольних розчинів гідроксидів амонію, калію та лужно-земельних металів (Ca, Sr, Ba) були отримані координаційні сполуки 3.9 – 3.12, 2.1 – 2.8 за загальною схемою:



(3.8)

де $M^1 = K^+$, NH_4^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}; $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}, Co^{2+};
H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид.

Встановлено [38], що утворення комплексів 2.1 – 2.8 проходить через проміжні координаційні сполуки $[M^2(HL^1)Cl]$ та супроводжується зміною складу і реакційної спроможності лігандової складової у такій послідовності:



(3.9)

В проміжному комплексі $[M^2(HL^1)Cl]$ зміщення електронної густини до кінцевої аміногрупи збільшує нуклеофільність атома N^4, що призводить до додаткової його взаємодії з молекулою саліцилового альдегіду та утворення комплексів складу $M^1[M^2L'^1]$.

В продовження цих робіт [11, 38] та з метою отримання нових гетерометалевих комплексів до складу яких входило б три катіони металу нами були синтезовані координаційні сполуки 2.15 – 2.22 загальної формули $M^1[M^2L'^1M^3Cl_3]$ за схемою:

$$H_2L^1 + M^2Cl_2 \cdot nH_2O \xrightarrow[M^1OH]{o\text{-}HOC_6H_4C(=O)H} \underset{3.9\ -\ 3.12}{M^1[M^2L'^1]} \xrightarrow{+M^3Cl_3} \underset{2.15\ -\ 2.22}{M^1[M^2L'^1M^3Cl_3]}, \quad (3.10)$$

де $M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$; H_2L^1 = семикарбазон саліцилового альдегіду; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид

Реакцію (схема (3.10)) проводили при незначному нагріванні (65 °С) суміші калій або амоній [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупратів(II)] чи ніколатів(II) в хлороформі і хлоридів стибію(III) або бісмуту(III) в ацетоні та перемішуванні реакційної маси. При синтезі купрумвмісних сполук коричневий колір реакційної маси змінювався на темно-зелений, а для ніколвмісних – оранжевий на коричневий, що вказує як на проходження реакції комплексоутворення, так і, очевидно, на зміну координації та просторової орієнтації катіонів металу. Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук 2.15 – 2.22 наведено в табл. 2.6, 3.7. Встановлено, що синтезовані комплексні сполуки 2.15 – 2.22 практично нерозчинні у спиртах, етері, ацетоні, бензені, гексані, погано розчинні в ДМФА і ДМСО, у воді при нагріванні розкладаються.

Виявлено, що в залежності від металу синтезовані комплекси мають різне забарвлення: 2.15 – 2.18 – зелене різних відтінків, а 2.19 – 2.22 – коричневе.

Таблиця 3.7

Фізико-хімічні характеристики комплексних сполук 2.15 – 2.22

Сполука	Колір	$\mu_{еф}$, М. Б. (при 20 °С, на один йон d-елемента)	$T_{розкл}$, ºС
2.15	темно-зелений	1,71	380
2.16	зелений	1,73	390
2.17	темно-зелений	1,77	330
2.18	зелений	1,74	340
2.19	коричневий	діамагнітний	400
2.20	коричневий	діамагнітний	420
2.21	коричневий	діамагнітний	370
2.22	коричневий	діамагнітний	380

Визначення молярної магнітної сприйнятливості гетерометалевих комплексних сполук 2.15 – 2.22 за кімнатної температури показало, що купрумвмісні сполуки 2.15 – 2.18 є парамагнітними (табл. 3.7). Розраховані для них значення ефективних магнітних моментів $\mu_{еф.}$ близькі до чисто спінового значення ($\mu_{еф.}$ = 1,73 М. Б.) для одного неспареного електрона, що свідчить про мономерність сполук 2.15 – 2.18. Проте, ніколвмісні сполуки 2.19 – 2.22 є діамагнітними. Аналіз даних магнетохімічних досліджень виділених сполук 2.15 – 2.22 та порівняння їх з літературними даними для вихідних сполук $M^1[M^2L'^1] \cdot xH_2O$ [13, 15, 44] (де $M^1 = K^+$, NH_4^+; $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; x = 0, 1 – 5; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид) свідчить про те, що комплекси 3.9 – 3.12 та 2.15 – 2.22 характеризуються майже однаковими магнітними властивостями.

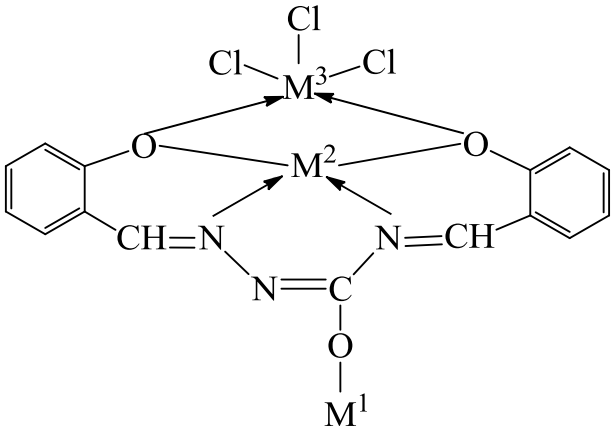
Для з’ясування способу координації лігандів в досліджуваних сполуках був проведений порівняльний аналіз ІЧ-спектрів H_2L^1, вихідних сполук $M^1[M^2L'^1] \cdot xH_2O$ і виділених комплексів 2.15 – 2.22 (рис. Б.1, Б.5, Б.6, додаток Б).

Для виключення накладання в ІЧ-спектрах сполук $M^1[M^2L'^1] \cdot xH_2O$ смуг валентних коливань молекул H_2O з деякими смугами поглинання ліганду, їх попередньо витримували в сушильній шафі при 105 ºС до постійної маси. В ІЧ-спектрах як вихідних сполук $M^1[M^2L'^1]$, так і в спектрах синтезованих комплексів 2.15 – 2.22 відсутні смуги деформаційних коливань ОН-групи ароматичного фрагменту в діапазоні 1270 – 1215 $см^{-1}$, смуги $\delta(NH_2)$ при 1610 $см^{-1}$ і $\nu_{as}(NH_2)$ при 3410 $см^{-1}$ в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L^1. Цей факт згідно з [39, 40] підтверджує участь фенільного атома Оксигену і атомів Нітрогену амідної групи в конденсації H_2L з молекулою саліцилового альдегіду на матриці катіона d-елемента з утворенням нового тетрадентатного ліганда, який утворює з атомом металу два шести- і один п’ятичленний металоцикли, за анологією з літературними даними [11, 21, 38, 40]. Підтвердженням утворення тетрадентатного ліганда N,N'-біс(саліцилціден)семикарбазиду можна вважати також наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук $M^1[M^2L'^1]$ і p-елементвмісних комплексів 2.15 – 2.22 на ділянці 1620 – 1400 $см^{-1}$, які згідно з [41, 42] відносять до $\nu(C = N)$ і $\nu(C – N)$, при цьому вони зміщуються в довгохвильову ділянку на 40 – 30 $см^{-1}$ і 50 – 40 $см^{-1}$ в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L1. Слід зазначити, що смуга $\nu(C – O)$, яка в ІЧ-спектрах вихідних сполук $M^1[M^2L'^1]$ присутня у вигляді одинарного сигналу на ділянці 1315 $см^{-1}$ у спектрах сполук 2.15 – 2.22 розщеплюється на три смуги: 1360 – 1350, 1345 – 1340, 1305 – 1300 $см^{-1}$. Цей факт аналогічно даним роботи [44] дозволяє стверджувати, що атом Оксигену фенільної групи бере участь в утворенні місткового зв’язку з гетероатомом Sb(III) або Bi(III) кислоти Льюїса. Підтвердженням цього слугує наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук 2.15 – 2.22 на ділянці 685 – 670 $см^{-1}$, які характерні для валентних коливань $\nu(M^{3+} – O)$, (M^{3+} = Sb, Bi) [7].

Експериментальні дані з термогравіметричного дослідження сполук 2.15 – 2.22 наведено в табл. 3.7, з якої видно, що на термічну стійкість виділених гетерометалевих сполук впливає як природа d-елемента, так і природа кислоти Льюїса. Так заміна йона купруму(II) на нікол(II) в аналогічних за складом

сполуках призводить до підвищення температури повного розкладання комплексної сполуки на 20 – 40 ºС. Крім того, стибійвмісні гетерометалеві комплекси купруму(II) і ніколу(II) розкладаються при більш високій температурі (на 30 – 50 ºС), чим аналогічні за складом бісмутвмісні сполуки.

Таким чином, отримані дані елементного аналізу та фізико-хімічних досліджень дозволяють констатувати, що гетерометалеві стибій(III)- та бісмут(III)вмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом мають у своєму складі три різних за хімічною природою метали (s-, p-, d-) та чотири хелатних цикли такого типу:



(3.11)

де 2.15: $M^2 = Cu^{2+}$, $M^1 = K^+$, $M^3 = Sb^{3+}$; 2.16: $M^2 = Cu^{2+}$, $M^1 = NH_4^+$, $M^3 = Sb^{3+}$; 2.17: $M^2 = Cu^{2+}$, $M^1 = K^+$, $M^3 = Bi^{3+}$; 2.18: $M^2 = Cu^{2+}$, $M^1 = NH_4^+$, $M^3 = Bi^{3+}$;
2.19: $M^2 = Ni^{2+}$, $M^1 = K^+$, $M^3 = Sb^{3+}$; 2.20: $M^2 = Ni^{2+}$, $M^1 = NH_4^+$, $M^3 = Sb^{3+}$; 2.21: $M^2 = Ni^{2+}$, $M^1 = K^+$, $M^3 = Bi^{3+}$; 2.22: $M^2 = Ni^{2+}$, $M^1 = NH_4^+$, $M^3 = Bi^{3+}$.

Утворення трьох хелатних циклів: двох M^2NO та одного M^2N_2 досліджено у цілому ряді робіт [15, 38, 40], тоді як координаційні сполуки наведеного типу до складу яких входить четвертий хелатний цикл з координаційним вузлом M^3O_2 отримано нами вперше. Синтез комплексів $M^1[M^2L'^1M^3Cl_3]$ добре узгоджується в рамках теорії жорстких і м’яких кислот і основ (принцип ЖМКО), [45], відповідно до якої реакцію, що наведена на схемі (3.9), розглядаємо як кислотно-основну. При цьому комплекс $M^1[M^2L'^1]$ виступає як «жорстка» основа, а сіль MCl_3 (M^{3+} = Sb, Bi) як «жорстка» кислота (кислота Льюїса).

Отже, можна стверджувати, що у виділених сполуках 2.15 – 2.22 N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид веде себе як чотирьохдентатний ліганд і утворює з атомом d-елемента один п’яти- і два шестичленні цикли, негативний заряд карбонільної групи компенсується катіоном K^+ або NH_4^+, а приєднання кислоти Льюїса здійснюється через фенільні атоми Оксигену матричного ліганду L'^1.

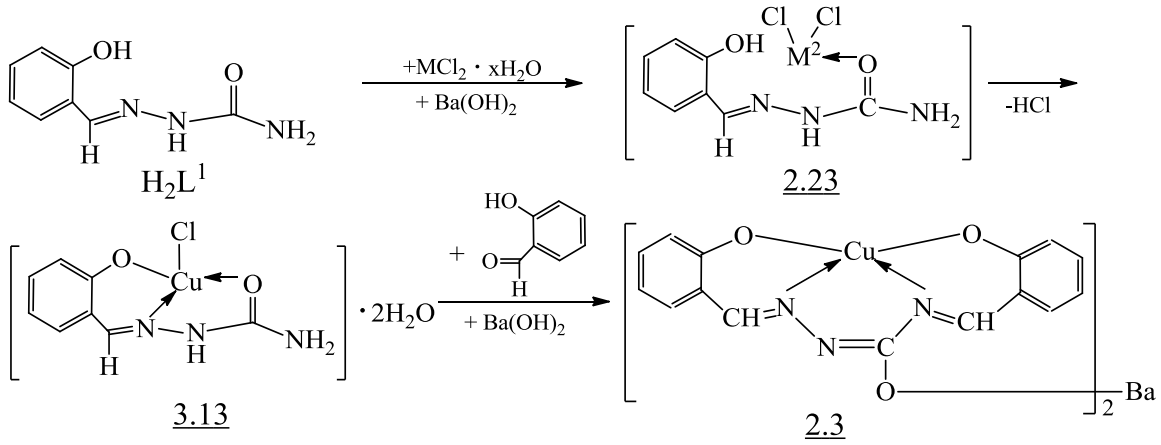
3.4. Особливості комплексоутворення деяких 3d-металів із саліциліденсемикарбазоном в умовах матричного синтезу

Матричний синтез комплексних сполук, як вже зазначалося раніше, має ряд переваг над іншими методами, оскільки дозволяє отримати нові макроциклічні координаційні сполуки з цінними практичними властивостями. При цьому склад, будова та властивості кінцевих комплексних сполук залежать як від природи катіона металу, так і від наявності координуючих центрів органічного ліганду.

В підрозділі 3.1 та роботах [38, 46] наведені загальні результати отримання координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом та саліциліденсемикарбазоном, проте проведені нами в останній час додаткові дослідження з використанням перш за все методу рентгеноструктурного аналізу (РСА) та квантово-хімічних розрахунків дозволяють більш глибоко і детально дослідити закономірності зазначених хімічних перетворень в рамках матричного синтезу.

Так, нами встановлено особливості комплексоутворення купруму(II) і кадмію(II) з саліциліденсемикарбазоном та підтверджено визначальну роль природи металу (Cu^{2+}, Cd^{2+}) в матричному синтезі одержаних координаційних сполук, а також досліджено їх склад та просторову будову, які розглядались як проміжні сполуки загальної реакції комплексоутворення.

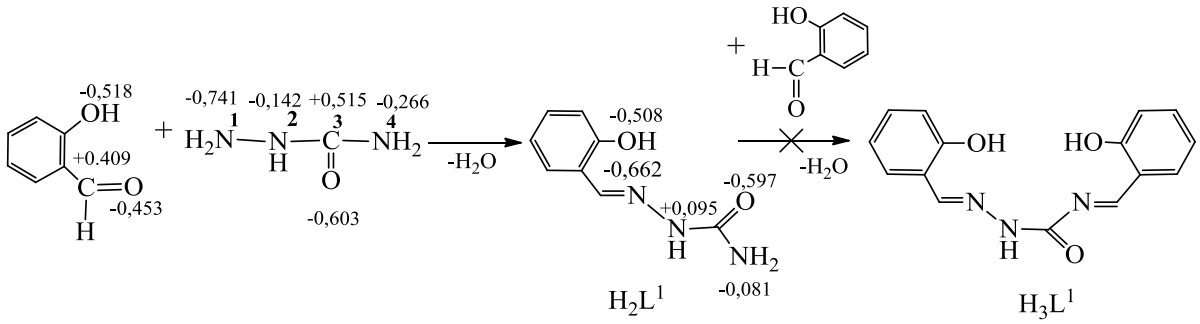
Досліджуваний матричний синтез координаційних сполук купруму(II) та кадмію(II) з саліциліденсемикарбазоном в водно-спиртовому розчині проводили за схемою:



(3.12)

$M = Cd^{2+}, Cu^{2+}; x = 0, 2.$

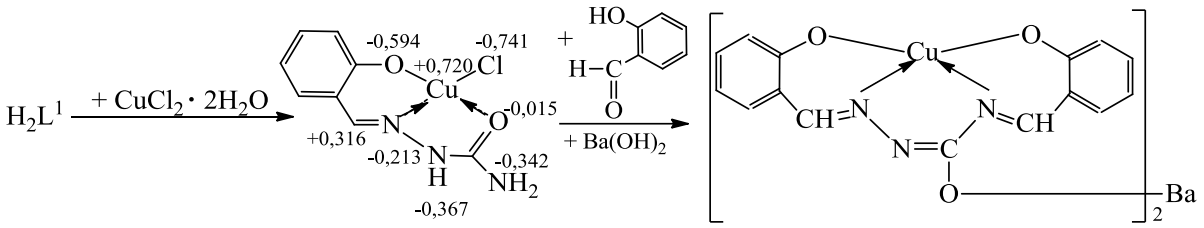
В підрозділі 3.1 та в роботі [38] наведена подібна схема синтезу комплексів купруму(II) загальної формули $M^1[CuL'^1]_2 \cdot xH_2O$ ($M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$; x = 0 – 3; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид), однак додатково синтезовані і виділені сполуки $[Cd(H_2L^1)(H_2O)Cl_2]$ 2.23 [46] та $[Cu(HL^1)Cl] \cdot 2H_2O$ 3.13 [47] (схема (3.12)) вказують на більш складний характер хімічної взаємодії та самих претворень при комплексоутворенні. Так, з використанням квантово-хімічних розрахунків нами в першу чергу була показана можливість утворення саліциліденсемикарбазону (H_2L^1) прямою взаємодією саліцилового альдегіду та семикарбазиду та не можливість його взаємодії з наступною молекулою саліцилового альдегіду за $H_2N^{\mathbf{4}}$–групою H_2L^1:



(3.13)

Поряд з цим, утворення сполуки H_2L^1 є класичною реакцією нуклеофільного приєднання семикарбазиду ($H_2N^{\mathbf{1}}$–група, pKa' = 10,57 [48],) за електрофільним центром карбонільної групи з наступним елімінуванням молекули води та утворенням азометинового зв’язку (–CH=N–), що підтверджується розрахованими ефективними зарядами на реакційних центрах [49]. Очевидно, за рахунок низької

нуклеофільності атома Нітрогену (H_2N^4–група, –0,081) сполука H_2L^1 не взаємодіє з черговою молекулою саліцилового альдегіду та не утворює ліганд H_3L^1. Однак, при наявності в реакційній масі катіона купруму(II), як матричного центру, реакція проходить швидко з високим виходом (70 % мас.):



(3.14)

3.13 2.3

Безумовно, це пояснюється матричним ефектом катіона купруму(II), тобто дуже суттєвою зміною зарядової складової на потенційних центрах комплексоутворення. Так, заряд атома Нітрогену H_2N^4–групи змінюється від –0,081 (сполука H_2L^1) до –0,342 (комплекс 3.13), що підвищує його реакційну здатність та сприяє утворенню комплексу 2.3.

Кристалічну сполуку хлоро(саліциліденсемикарбазоно)купрум(II) дигідрат 3.13 було отримано нами в результаті синтезу сполуки 2.3, яку отримували за методикою описаною в розділі 2 п. 2.4. Фільтрат коричнево-зеленого кольору, який отримали після виділення сполуки 2.3, залишали на місяць для повільного випаровування розчинника за кімнатної температури. Утворились чорні голкоподібні кристали хлоро(саліциліденсемикарбазоно)купруму(II) дигідрату, 3.13 придатні для РСА. Вихід 0,27 г. $T_{пл.}$ = 271 – 277º С.

Склад і будову виділеного в даній роботі хлоро(саліциліденсемикарбазоно)купрум(II) дигідрату 3.13 було встановлено елементним і рентгеноструктурним аналізами, а також ІЧ-спектроскопією.

Знайдено, %: N 13,26; Cl 11,32; Cu 20,21; H_2O 11,39. Обчислено для $C_8H_{12}N_3O_4ClCu$, %: N 13,40; Cl 11,16; Cu 20,28; H_2O 11,47. ІЧ (ν, см$^{-1}$): (C=O) 1652, (C=N) 1602.

З метою з’ясування способу координації ліганду в синтезованому комплексі 3.13 було проведено порівняльний аналіз ІЧ-спектрів семикарбазону саліцилового альдегіду H_2L^1 (рис. Б.1, додаток Б) і виділеного комплексу. Для виключення

накладання в ІЧ-спектрах сполуки 3.13 смуг валентних коливань молекул H_2O з характеристичними смугами поглинання ліганду, виділений комплекс було попередньо витримано в сушильній шафі при 105 ºС до постійної маси. Аналіз ІЧ-спектрів ліганду H_2L^1 і виділеного комплексу 3.13 показав, що в результаті комплексоутворення в спектрах сполук 3.13 зникають смуги поглинання деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу на ділянці 1270 – 1215 $см^{-1}$ і смуги поглинання $\nu_{as}(NH_2)$ на ділянці 3410 $см^{-1}$. Крім того в ІЧ-спектрах комплексу 3.13 смуга поглинання ν(C=O) зміщується в довгохвильову ділянку на 40 $см^{-1}$, а ν(C=N) на 40 – 50 $см^{-1}$, в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L^1. Цей факт свідчить про те, що в координацію з металом вступає Оксиген карбонільної групи та атом Оксигену фенільного гідроксилу.

За даними РСА кристалічна структура комплексу 3.13 складається із катіона купруму(II), саліциліденсемикарбазону H_2L^1 та хлорид-аніону складу 1:1:1, гідратованого двома молекулами води. Основні довжини зв’язків і валентні кути наведені на рис. 3.2, а сама сполука має викривлену квадратну плоску геометрію де катіон купруму(II) лежить трохи нижче площини донорних атомів ліганда. Отримані нами дані РСА для структури 3.13 співпали з такими, що описані раніше в роботі [47].

Таким чином, ґрунтуючись на даних РСА та квантово-хімічних розрахунках, нами не лише підтверджена послідовність хімічних перетворень лігандної частини при провведенні матричного синтезу комплексів купруму(II) (схема (3.12)), а і обґрунтована реакційна спроможність проміжного комплексу 3.13 вступати в реакцію з черговою молекулою саліцилового альдегіду з утворенням кінцевого комплексу 2.3.

У випадку синтезу координаційних сполук кадмію(II) реакція зупиняється на стадії комплексу 2.23 (схема (3.12)), що пояснюється значно меншою його комплексоутворюючою спроможністю у порівнянні із катіоном купруму(II). Це підтверджує і ряд Ірвінга-Уільямса для площинних комплексів із переважно O-,N-вмісними органічними лігандами: $Zn^{2+} < Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > Cd^{2+}$.

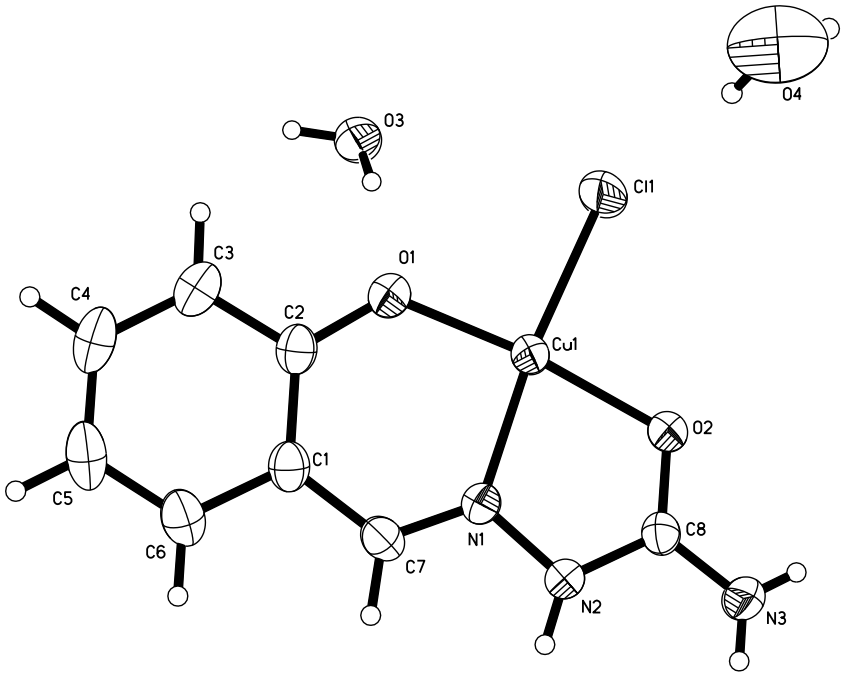


Рис. 3.2. Молекулярна структура комплексу $[Cu(HL^1)Cl] \cdot 2H_2O$, 3.13

Основні довжини зв'язків (Å): Cu(1)-Cl(1) 2,226(2); Cu(1)-N(1) 1,935(3); O(2)-C(8) 1,266(3); Cu(1)-O(1) 1,970(3); Cu(1)-O(2) 1,970(3).

Валентні кути (°):Cl(1)Cu(1)O(1) 93,4(1); N(1)Cu(1)O(1) 92,6(1); Cl(1)Cu(1)O(2) 93,3(1); N(1)-Cu(1)-O(2) 80,6(1).

Склад і будову комплексу 2.23 дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмію(II) було встановлено елементним і рентгеноструктурним аналізами, а також методом ІЧ-спектроскопії.

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів ліганду H_2L^1 (рис. Б. 1, додаток Б) і комплексу 2.23 показав, що смуга деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в діапазоні 1270 – 1215 $см^{-1}$ та основні смуги поглинання $\nu_{as}(NH_2)$ 3410 $см^{-1}$, ν(NH) 2987 $см^{-1}$, ν(C=N) 1590 $см^{-1}$ залишаються майже незмінними. Однак, в ІЧ-спектрах комплексу 2.23 смуга поглинання ν(C=O) зміщується в довгохвильову ділянку на 40 $см^{-1}$ в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L^1. Це свідчить про те, що в координацію з металом вступає лише Оксиген карбонільної групи, а атом Оксигену фенільного гідроксилу не бере участі в координації з атомом Кадмію.

Основні кристалографічні дані і результати уточнення структури 2.23: емпірична формула $C_8H_{11}CdCl_2N_3O_3$; сингонія триклинна; M_r = 380,50; пр.гр. P–1; параметри комірки a = 6,6359(3) Å, b = 6,9465(2) Å, c = 14,0811(5) Å, α = 77,641(3)°, β = 76,833(3)°, γ = 78,015(3)°; об'єм комірки дорівнює 608,70(4) Å^3 при T = 293(2) K; Z = 2; ρ = 2,231 г/см^3, F_{000} = 372, розмір кристалу 0,40x0,09x0,05мм; коефіцієнт поглинання μ = 2,231 мм$^{-1}$ (λ(MoKα) = 0,71073 Å); коефіцієнти пропускання T_{min} / T_{max} = 0,4689/0,8966; інтервали індексів $-6 \le h \le 8$, $-7 \le k \le 8$, $-17 \le l \le 17$; ω-сканування при $3{,}04 \le \theta \le 26{,}00°$, загальна кількість відображень 5677 з яких 2379 незалежних (R_{int} = 0,0252) і 2161 спостережуваних з $I_{hkl} > 2\sigma(I)$; повнота охоплення 99,0%; повноматричне уточнення за F^2: остаточні показники достовірності по спостережуваним віддзеркаленням: R_F = 0,0218, wR^2 = 0,0458 (R_F = 0,0255, wR^2 = 0,0477 за всіма незалежними відображеннями); S = 0,992; $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$= -0,302 / 0,624 эл. / Å^3.

За даними РСА кристалічна структура комплексу 2.23 складається із катіона кадмію(II), який координований двома йонами хлору, а також молекулами семикарбазону саліцилового альдегіду (H_2L) і води складу 1:2:1:1 – $[Cd(H_2L^1)(H_2O)Cl_2]$. Координаційне число кадмію в поліедрі викривленого октаедра 6. На рис. 3.3 показано схему нумерації атомів в структурі 2.23 й еліпсоїди теплових коливань в незалежній частині комірки. Табл. 3.8 містить основні довжини зв'язків і валентні кути, утворені не атомами Гідрогену в структурі, водневі зв'язки наведені в табл. 3.9.

Таблиця 3.8

Основні довжини зв'язків і валентні кути (Å, °) в структурі 2.23

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
Cd(1)-O(3)	2,3406(12)	O(1)-C(2)	1,367(2)	N(1)-N(2)	1,370(2)
Cd(1)-O(2)	2,3427(11)	O(2)-C(8)	1,250(2)	N(2)-C(8)	1,348(2)
Cd(1)-Cl(1)	2,5764(5)	N(1)-C(7)	1,284(2)	N(3)-C(8)	1,324(2)
Cd(1)-Cl(2)	2,6069(5)				

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(3)-Cd(1)-O(2)	81,85(4)	C(8)-N(2)-N(1)	122,13(13)
O(2)-Cd(1)-Cl(1)	91,35(3)	C(8)-N(3)-H(3A)	117,0(13)

Продовж. табл. 3.8

O(3)-Cd(1)-Cl(2)	90,68(3)	H(3A)-N(3)-H(3B)	122,1(17)
O(2)-Cd(1)-Cl(2)	86,35(3)	O(2)-C(8)-N(3)	123,49(15)
Cl(1)-Cd(1)-Cl(2)	176,840(13)	O(2)-C(8)-N(2)	117,53(14)
C(7)-N(1)-N(2)	116,00(13)	N(3)-C(8)-N(2)	118,96(15)

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:
#1: -x+3,-y,-z; #2: -x+2,-y,-z

Координати базисних атомів структури 2.23 депоновані в Кембриджський банк даних (CCDC 1035625) і можуть бути отримані з https://www.ccdc.cam.ac.uk/deposit на запит. Координати атомів ($\times 10^4$), еквівалентні теплові поправки, довжини зв'язків, валентні й торсійні кути для структури 2.23 наведено в табл. В.1 – В.3 (додаток В).

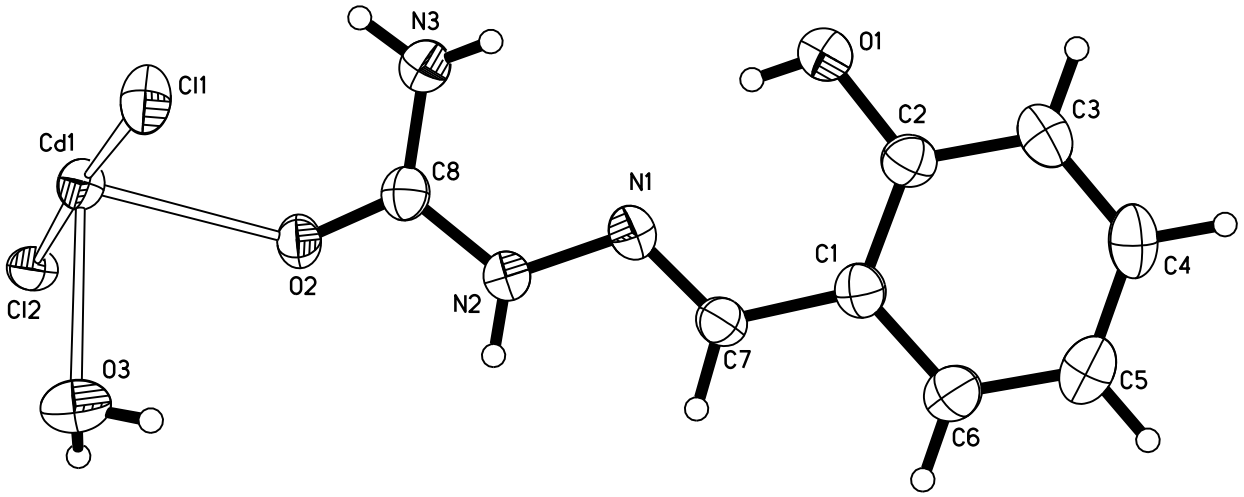


Рис. 3.3. Молекулярна структура комплексу $[Cd(H_2L^1)(H_2O)Cl_2]$, 2.23

За даними РСА (рис. 3.3) в незалежній частині комірки знаходиться атом Кадмію, два атоми Хлору, молекула нейтрального ліганду $C_8H_9N_3O_2$ (H_2L^1) і молекула води. При цьому в поліедрі викривленого октаедра атом Кадмію координований двома атомами Оксигену води і карбамідного фрагменту ліганду H_2L^1, розташованих в цис-положеннях, інші чотири положення зайняті атомами Хлору (координаційний вузол CdO_4Cl_2), які складають два ребра сусідніх октаедрів

і утворюють нескінченні зигзагоподібні ланцюжки октаедрів уздовж кристалографічної осі X (рис. 3.4).

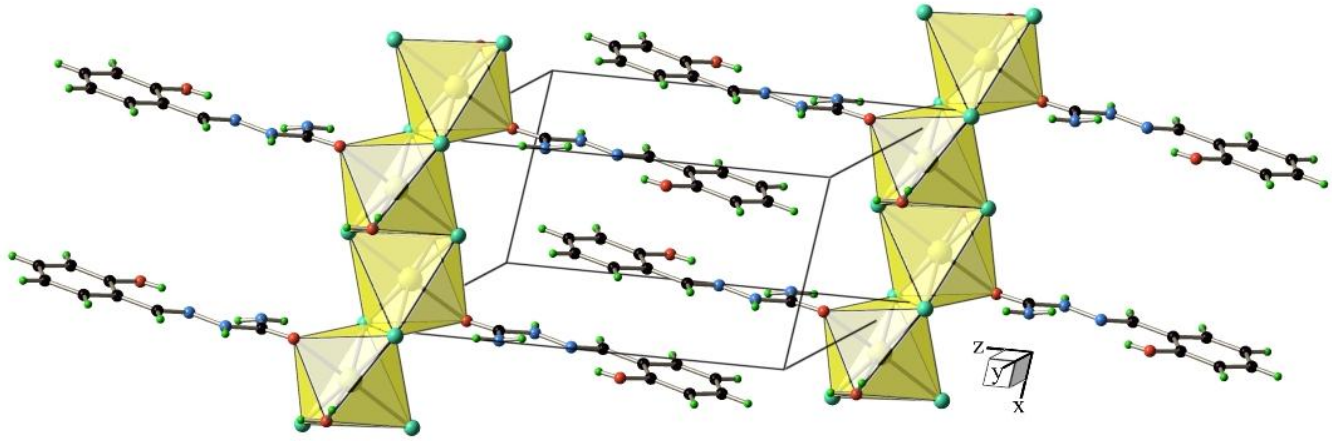


Рис. 3.4. Будова шару в структурі 2.23

В означеному координаційному вузлі (рис. 3.3, табл. 3.8) міжатомні відстані Cd(1)-O(2), Cd(1)-O(3), Cd(1)-Cl(1) і Cd(1)-Cl(2), відповідно, рівні 2,3427(11), 2,3406(12), 2,5764(5) і 2,6069(5) Å. При цьому значення зв'язку Cd(1)-O(2) відносяться до координації центрального атома і Оксигену карбамідної групи, а Cd(1)-O(3) до координації зв'язку з Оксигеном молекули води. В комплексних сполуках з подібними лігандами – семикарбазоном саліцилового альдегіду (хелатний вузол CuO_2NCl, [14]) довжина зв'язку Купрум-Оксиген фенільного фрагменту становить 1,918 (6) Å, а Купрум-Оксиген карбамідного фрагменту 1,997 (6) Å. Порівняння довжин зв'язків хелатного вузла CuO_2NCl і комплексу 2.23 (координаційний вузол CdO_4Cl_2) показує, що в нашому випадку не відбувається депротонування семикарбазону саліцилового альдегіду, а координація відбувається лише за карбамідним атомом Оксигену. Це відповідає загальним уявленням про утворення хімічного зв'язку і його енергії в координаційних сполуках хелатного типу. Підтвердженням цьому служить порівняння довжин зв'язків нашого комплексу CdO_4Cl_2 і комплексу кадмію з продуктом конденсації саліцилового альдегіду і 3-(піридин-2-іл)-5-(2-амінофеніл)-1H-1,2,4-триазолу (хелатний вузол біядерного комплексу CdO_4N_2) [50]. Довжина зв'язку Cd(1)-O(3) в нашому

комплексі CdO_4Cl_2 і комплексі CdO_4N_2, відповідно становить 2,3406(12) і 2,3282 Å, що підтверджує координацію атома Кадмію з Оксигеном карбонільної (>C=O) групи. Решта значень довжин зв'язків і валентних кутів молекулярних лігандів комплексу 2.23 мають звичайні значення і не потребують коментарів [50].

Молекула H_2L^1 є плоскою з точністю 0,05 Å, завдяки наявності внутрішньомолекулярного водневого зв'язку O(1)-H(1)...N(1) (табл.3.9). Максимальні відхилення від середньоквадратичної поверхні молекули спостерігаються для кінцевих атомів карбамідного фрагменту O(2) (-0,128 Å) і N(3) (0,061 Å). Плоскі молекули H_2L^1, що належать ланцюжкам октаедрів, розташованим за діагоналлю [011], укладаються в стопки, утворюючи разом з цими ланцюжками щільноупаковані шари в поверхні (рис. 3.4). Між сусідніми шарами спостерігаються водневі зв'язки, характеристики яких наведено в табл. 3.9.

Таблиця 3.9

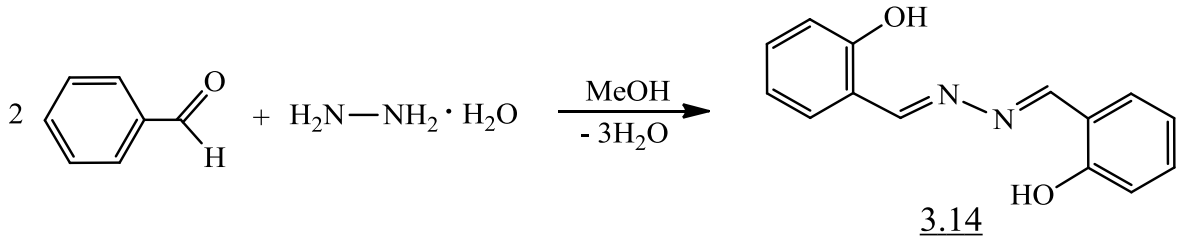
Характеристики водневих зв'язків D–H…A в структурі 2.23

Контакт D-H…A	Відстань, Å			Кут DHA, град
	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	
O(1)-H(1)...N(1)	0,79	1,97	2,6630(18)	145,9
O(3)-H(3C)...O(2)#3	0,821(4)	1,977(5)	2,7927(17)	172,8(10)
O(3)-H(3D)...Cl(2)#3	0,819(4)	2,705(7)	3,3551(13)	137,6(7)
N(2)-H(2)...Cl(2)#3	0,83	2,61	3,3504(14)	149,9
N(3)-H(3A)...O(1)#4	0,835(8)	2,476(13)	3,122(2)	134,9(15)
N(3)-H(3B)...Cl(2)#2	0,835(9)	2,606(11)	3,3859(15)	155,9(14)

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:
#1:-x+3,-y,-z; #2:-x+2,-y,-z; #3:-x+2,-y+1,-z; #4:-x+2,-y,-z+1

Крім того слід відзначити, що в структурі кристалу 2.23 є кілька коротких контактів N ·· H атома Нітрогену карбамідної групи і атома Гідрогену координованої молекули води, яка відповідає за можливе утворення внутрішньомолекулярних H-зв'язків. Характеристики таких водневих зв'язків наведено в табл. 3.9.

Необхідно зазначити, що при синтезі координаційних сполук кадмію(II) (схема(3.12)) нами не очікувано був виділений із світло-жовтого фільтрату після механічного відділення світло-жовтих кристалів сполуки 2.23, саліцилальдазин 3.14, який вперше був отриманий за органічною реакцією взаємодії саліцилового альдегіда та гідразингідрату в метанолі, що звичайно не має ніякого відношення до матричного синтезу [51]:



(3.15)

Будова виділеної сполуки 3.14 (рис. 3.5) була доведена методом РСА, а отримані дані співпали з такими, що наведені в роботі [51].

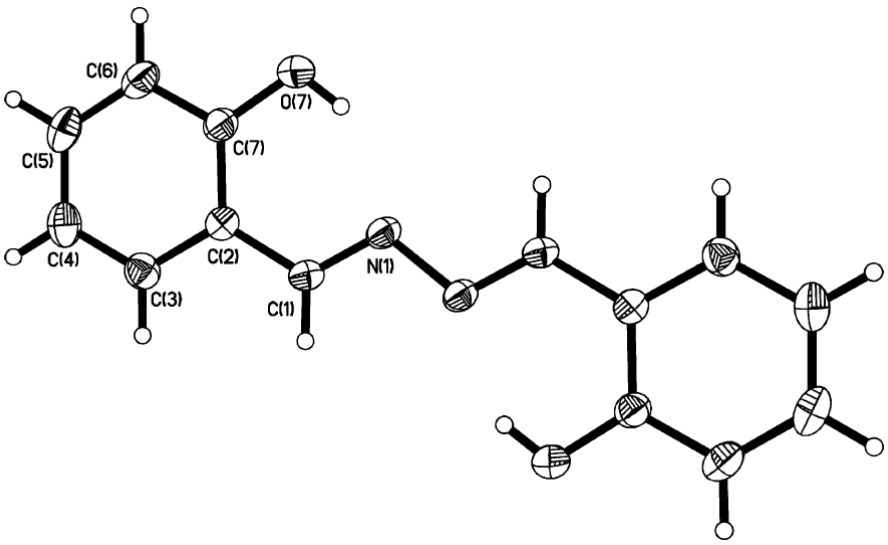
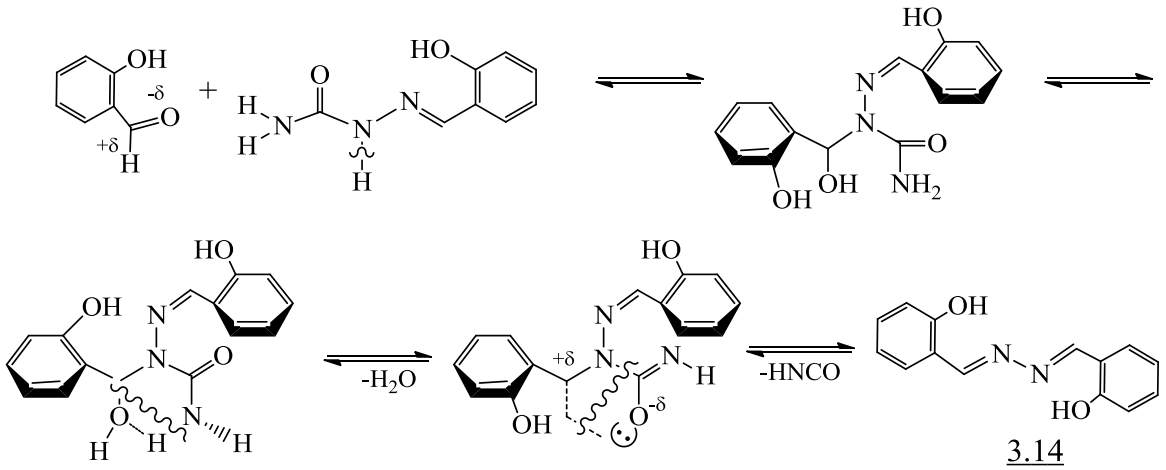


Рис. 3.5. Молекулярна будова саліцилальдазину 3.14

Основні довжини зв’язків (Å): N(1)-C(1) 1,284(2); N(1)-N(1a) 1,404(2); C(1)-C(2) 1,454(2); C(7)-O(7) 1,350(2).

Валентні кути (°): N(1)C(1)C(2) 121,40(1); N(1)C(1)H(1) 119,3; C(1)N(1)N(1a) 113,51(1); C(2)C(1)H(1) 119,3; C(3)C(2)C(1) 120,05(11); C(7)C(2)C(1) 121,59(11).

Наявність азометинового зв’язку в сполуках 3.13 та 3.14, в першому наближенні, передбачає його утворення за подібною схемою (схема (3.13)). Тобто, взаємодія саліциліденсемикарбазону з саліциловим альдегідом може каталізуватись катіоном кадмію(II) (матричні перетворення) та відбуватися таким чином:



3.14

(3.16)

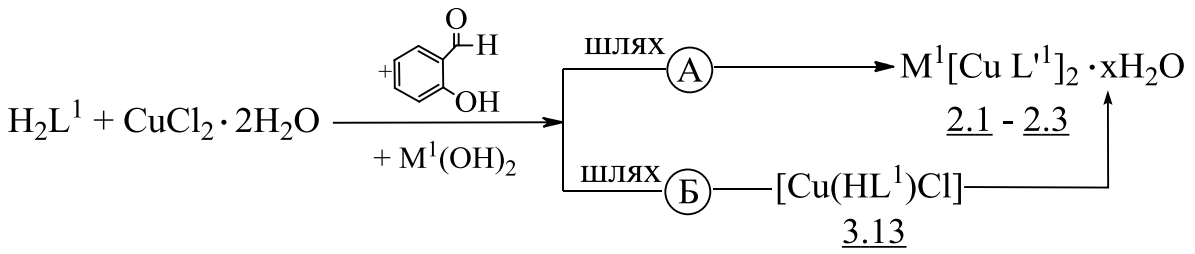
Формально утворення азометинового зв’язку (–CH=N–) та кінцевого саліцилальдазину 3.14, відбувається з послідовним внутрішньомолекулярним відщепленням молекули води, а потім ізоціанової кислоти, але схема реакції (3.16), на відміну від (3.13), може бути іншою та потребує додаткових досліджень. Результати досліджень, що наведені у схемі (3.16), свідчать про складний характер хімічних перетворень у випадку використання матричного синтезу, а також вказують на невичерпні синтетичні можливості цього напрямку в галузі координаційної, металоорганічної та органічної хімії.

Таким чином, для досліджених реакцій матричного синтезу (підрозділи 3.1, 3.2, 3.3) найбільш характерною є реакція конденсації органічних лігандів на матриці з утворенням ще одного азометинового –CH=N– зв’язку, якою виступає катіон металу (схема (3.12)). Разом з тим, встановлено, що склад і будова кінцевих координаційних сполук цілком залежить від природи металу (Cu^{2+}, Cd^{2+}), а сама реакція може зупинитись в залежності від цього на проміжній стадії або на стадії кінцевого комплексу. Так, відповідно до схеми (3.12) координація саліциліденсемикарбазиду (H_2L^1) катіоном Cd(II) закінчується утворенням комплексу $[Cd(H_2L^1)(H_2O)Cl_2]$, тоді як координація Cu(II) з H_2L^1 змінює реакційну спроможність останнього (комплекс 3.13) та закінчується утворенням кінцевого комплексу $M^1[Cu(L'^1)]_2 \cdot xH_2O$. Тобто, розглядаючи багатостадійний процес комплексоутворення можна констатувати, що розглянуті катіони металу можуть виконувати двояку функцію:

– комплексоутворюючу з формуванням на матриці кінцевих координаційних сполук $[Cd(H_2L^1)(H_2O)Cl_2]$, $M^1[Cu(L'^1)]_2 \cdot xH_2O$;

– каталізуючу з утворенням проміжного інтермедіату ($[Cu(HL^1)Cl] \cdot 2H_2O$), в якому суттєво змінюється реакційна спроможність проміжного уже координованого ліганду, про що свідчать наведені дані на рис. 3.6.

Враховуючи ці два фактори та виняткову стабільність досліджених кінцевих координаційних сполук, яка безумовно пов’язана із утворенням трьох або чотирьох хелатних циклів, можна навести в першому приближенні загальний вигляд енергетичної діаграми дослідженої реакції комплексоутворення на матриці (рис. 3.6) з використанням, наприклад, купрум(II) хлориду та саліциліденсемикарбазиду H_2L^1.



(3.17)

де $M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$; x = 3, 0, 0.

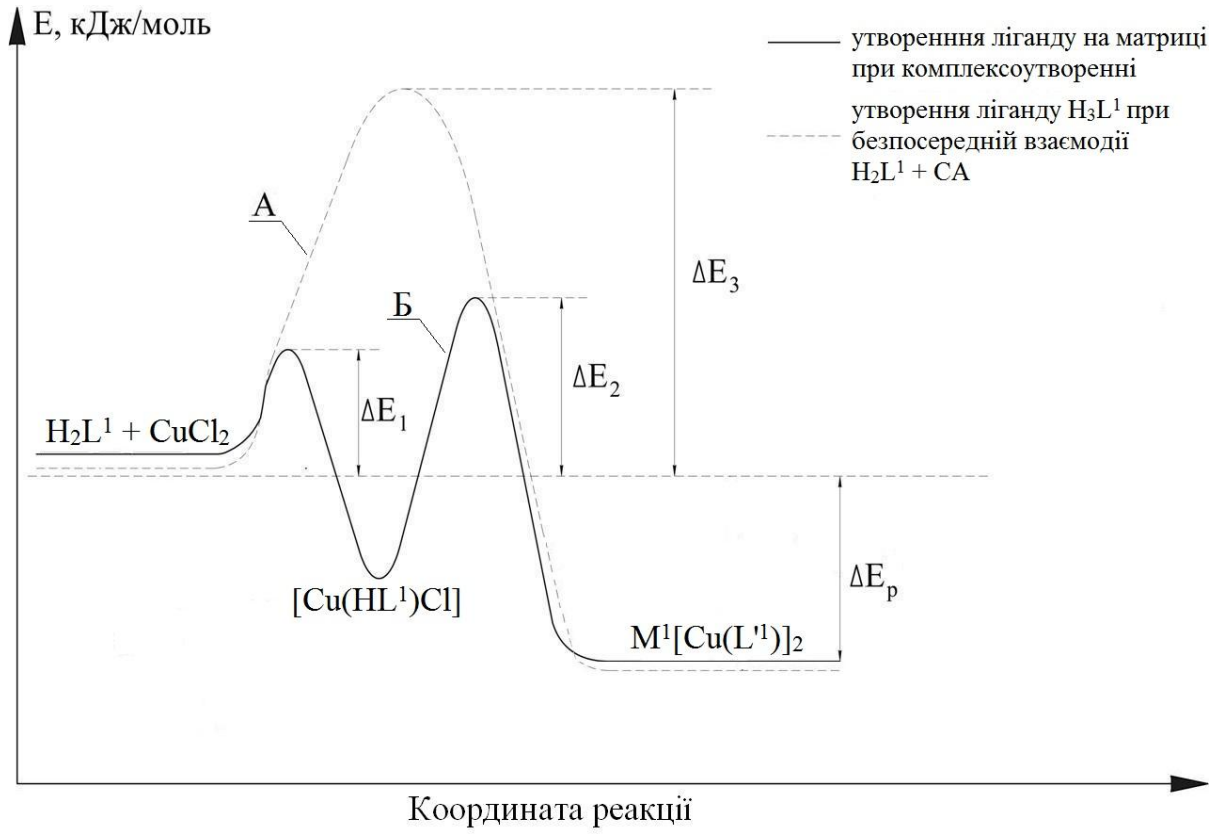


Рис. 3.6. Енергетична діаграма утворення координаційних сполук $M^1[Cu(L'^1)]_2$

Відповідно до (3.17) реакція комплексоутворення теоретично може проходити шляхом А або Б. Квантово-хімічні розрахунки (схеми (3.13), (3.14)) показують, що утворення N,N′-біс(саліциліден)семикарбазиду (H_3L^1) безпосередньо взаємодією H_2L^1 та саліцилового альдегіду дуже маловірогідне (шлях А). Тобто, енергія активації для проходження комплексоутворення за шляхом А ΔE_3 велика і реакція стає неможливою. З термодинамічної точки зору проходження реакції (3.17) за шляхом Б більш вигідне. Реакція йде через проміжний комплекс 3.13 (енергія активації ΔE_1) та утворення кінцевих комплексів 2.1 – 2.3 (енергія активації ΔE_2). Водночас сума енергій активації $\Delta E_1 + \Delta E_2$ суттєво менше ΔE_3, що підтверджується практичним виходом сполук 2.1 – 2.3 в розмірі 67 – 72 %.

3.5. Висновки до третього розділу

1. Координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2L'^1]_2 \cdot xH_2O$ одержували при стехіометричному співвідношенні $M^1 : M^2 : L'^1 = 1 : 1 : 1$, в дві стадії (I ст.: pH = 6,5–8,5; II ст.: pH = 8,5–10,5), без виділення проміжного комплексу $M^2(HL^1)Cl$, що утворюється на I стадії. Установлено, що «збірка» кінцевого ліганду – L'^1 проходить на матриці катіону металу;

2. Координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2L'^2]_2 \cdot xH_2O$ одержували при стехіометричному співвідношенні $M^1 : M^2 : L'^2 = 1 : 1 : 1$, в дві стадії (I ст.: pH = 7,5–8,5; II ст.: pH = 8,5–10,5), без виділення проміжного комплексу $M^2(HL^2)Cl$, що утворюється на I стадії. Установлено такий же механізм матричного синтезу та наступну послідовність зміни лігандної складової: $H_2L^{1,2} \xrightarrow{pH = 6,5\text{-}8,5} HL^{1,2} \xrightarrow{pH = 8,5\text{-}10,5} L'^{1,2}$;

3. Координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2(L'^1) \cdot M^3Cl_3]$ одержували при стехіометричному співвідношенні $M^1 : M^2 : L'^1 : M^3Cl_3 = 1 : 1 : 1 : 1$, в три стадії. Перша і друга стадія є класичним методом матричного синтезу координаційних сполук, а третя – кислотно-основною взаємодією «жорсткої» кислоти Льюїса M^3Cl_3 з «жорсткою» основою $M^1[M^2L'^1]$ в рамках теорії ЖМКО.

4. З використанням сучасних фізико-хімічних методів, а саме елементного, ренгенофазового, рентгеноструктурного аналізів, ІЧ-спектроскопії, магнетохімії,

термогравіметрії та кондуктометрії було встановлено склад та будову гетерометалевих координаційних сполук загальної формули: $M^1[M^2(L'^1)]_2 \cdot xH_2O$; $M^1[M^2(L'^2)]_2 \cdot xH_2O$; $M^1[M^2(L'^1) \cdot M^3Cl_3]$.

5. З використанням досліджених катіонів металів різної комплексоутворюючої здатності (Cu^{2+}, Cd^{2+}) встановлено порядок та послідовність зміни лігандної складової $H_2L^{1,2} \xrightarrow{pH = 6,5\text{-}8,5} HL^{1,2} \xrightarrow{pH = 8,5\text{-}10,5} L'^{1,2}$, що в умовах матричного синтезу забезпечило утворення різних за складом та будовою гетерометалевих координаційних сполук:

– при координації купруму(II) $M^1[Cu(L'^1)]_2 \cdot xH_2O$, $M^1[Cu(L'^2)]_2 \cdot xH_2O$, $[Cu(HL^1)Cl] \cdot 2H_2O$, $M^1[Cu(L'^1) \cdot M^3Cl_3]$;

– при координації кадмію(II) $[Cd(H_2L^1)(H_2O)Cl_2]$.

Основні результати досліджень, наведені в розділі 3, були опубліковані в роботах [11, 12, 38, 47].

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Молекулярный дизайн координационных соединений азометинов / [А. Д. Гарновский, А. С. Бурлов, И. С. Васильченко и др.] // Координац. химия. – 2010. – Т. 36, № 2. – С. 83 – 98.

2. Synthesis, Structures, and Antimicrobial Activity of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Schiff Bases Derived from 3-bromosalicylaldehyde / [L. W. Xue, X. W. Li, G. Q. Zhao, W. C. Yang] // Russian J. of Coord. Chem. – 2013. – Vol. 39, № 12. – P. 872–876.

3. Шевченко Д. В. Прямий темплатний синтез гетерометалевих комплексів 3d-металів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / Д. В. Шевченко. – Київ, 2005. – 18 с.

4. Цапков В. И. Смешанные ацетилацетонатные комплексы лантаноидов и меди / В. И. Цапков, М. В. Гандзий, Н. М. Самусь // Координац. химия. –1991. – Т. 17, № 9. – С. 1249–1253.

5. Toward a General Strategy for the Synthesis of Heterobimetallic Coordination Complexes for Use as Precursors to Metal Oxide Materials: Synthesis, Characterization, and Thermal Decomposition of $Bi_2(Hsal)_6 \cdot M(Acac)_3$ (M = Al, Co, V, Fe, Cr) / [J. H. Thurston, D. Trahan, T. Ould-Ely, K. H. Whitmire] // Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 43, № 10 . – P. 3299–3505.

6. Самусь Н. М. Гетероядерные μ-метоксо(медь-, иттрий или лантаноид) ацетилацетонаты / Н. М. Самусь, М. В. Гандзий, В. И. Цапков // Журнал общей химии. – 1992, – Т.62, вып. 3 – С.510–515.

7. Гандзий М. В. Гетерометаллические (p-, d- или f-элемент)содержащие диоксиматы и ацетилацетонаты кобальта, никеля и меди : автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук : спец. 02.00.01 «Неорганическая химия» / М. В. Гандзий. – Кишинев, 1990. – 20 с.

8. Многоядерные гетерометаллические (Y или Ln, Ba, Cu) содержащие ацетилацетонаты как исходные вещества для получения ВТСП

оксидов$LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [И. В.Хорошун, Н. М. Самусь, М. В. Гандзий и др.] // Координац. химия. – 1993. – Т.19, №7. – С.548–552.

9. Прямой синтез координационных соединений / [В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей и др.]. – К.: Вентури, 1997. – 172 с.

10. Гэрбэлэу Н. В. Темплатный синтез макроциклических соединений / Н. В. Гэрбэлэу, В. Б. Арион. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 373 с.

11. Panchenko T. Copper(II) and nickel(II) with N,N’-bis(salicylidene)thiosemicarbazide heterometal complex compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // Chem. & Chem. Technology. – 2014. – Vol 8, № 3. – P. 243–248.

12. Євсєєва М. В. Гетерометалеві стибій(III) та бісмут(III)вмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / М. В. Євсєєва, Т. І. Панченко, А. П. Ранський // Укр. хім. журнал. – 2017. – Т. 83, № 6. – С. 81–88.

13. Магнитная восприимчивость соединений меди (II), полученных на основе семикарбазона салицилового альдегида / [В. В. Зеленцов, А. К. Строеску, Реда Гад Эбу Эл-Магд и др.] // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, № 5. – С. 1416 – 1418.

14. Физико-химическое и структурное исследование координационных соединений меди(II) с семикарбазоном салицилового альдегида / И. Д. Самусь, Г. Г. Таран, М. Д. Мазус и др. // Координац. химия. – 1990. – Т. 16, № 8. – С. 1067–1071.

15. Самусь Н. М. Реакции конденсации салицилового альдегида с некоторыми амид(амин)содержащими органическими молекулами на матрицах меди(II), никеля(II) и оксованадия(IV) / Н. М. Самусь, Реда Гад Эбу Эл-Магд, В. Г. Бодю // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 7. – С. 1862–1867.

16. Самусь Н. М. Комплексные соединения Cr^{III} и Fe^{III} с семикарбазоном салицилового альдегида / Н. М. Самусь, В. Г. Чебану // Журн. неорган. химии. – 1969. – Т. 14, № 8. – С. 2089–2093.

17. Координационные соединения редкоземельных элементов с семикарбазоном силицилового альдегида / [Н. М. Самусь, М. В. Гандзий, И. В. Синица, В. И. Цапков] // Координац. химия. – 1992, – Т.18, вып.1 – С. 107–111.

18. Кукушкин Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – Л.: Химия, 1987. – 288 с.

19. Coordination compounds of cobalt, nickel, copper and zinc with thiosemicarbazone and 3-phenylpropenal semicarbazone / [N. M. Samus, A. P. Gulya, V. I. Tsapkov et all] // Russian Journal of General Chemistry. – 2006. – Vol. 76, No 7. – P. 1100–1105. DOI: 10.1134/S1070363206070164

20. Китаев Ю. П. Гидразоны как комплексоны. В кн. «Гидразоны» / Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин. – М.: Наука, 1974. – 416 с.

21. Гэрбэлэу Н. В. Реакции на матрицах / Н. В. Гэрбэлэу. – Кишинев: «Штиинца», 1980. – 183 с.

22. Preparation and characterization of rhenium (I) tricarbonyl dithiocarbamate compounds; $Re(CO)_3(S_2CNMe_2)(L)$ / [R. S. Herrick, C. I. Ziegler, S. Sripothongnak et all] // J. of Organomet. Chem. – 2009. – Vol. 694, Iss. 24. – P. 3929–3934.

23. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа, 1985. – С. 137.

24. Padhey S. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones / S. Padhyé, G. B. Kauffman // Coordination Chemistry Reviews. – 1985. – Vol. 63. – P. 127–160.

25. West D. X. Structural and physical correlations in the biological properties of transition metal heterocyclic thiosemicarbazone and S-alkyldithiocarbazate complexes / D. X. West, S. B. Padhey, P. B. Sonawane // Structure and Bonding. – 1991. – Vol. 76. – P. 1–50.

26. Thiosemicarbazone complexes of copper(II): structural and biological studies / [D. X. West, A. E. Liberta, S. B. Padhye et all] // Coordination Chemistry Reviews. – 1993. – Vol. 123, Iss. 1–2. – P. 49–71.

27. Аблов А. В. Металлические производные тиосемикарбазонов / А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу // Журн. неорган. химии. – 1964. – Т.9, вып. 10. – С.85–93.

28. Гэрбэлэу Николай Васильевич. Координационные соединения переходных элементов с полидентатными лигандами на основе тио- и семикарбазида : дис. … д-ра хим. наук : 02.00.01 / Николай Васильевич Гэрбэлэу. – М., 1973. – 256 с.

29. Аблов А. В. Производные тиосемикарбазона салицилового альдегида с трехвалентным кобальтом / А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу // Журн. неорган. химии. – 1964. – Т. 9, вып. 10. – С. 2325–2332.

30. Аблов А. В. Комплексные соединения никеля с диацетилселеносемикарбазоноксимом / А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, Н. Я. Негряцэ // Журн. неорган. химии. – 1970. – Т.15, № 1. – С. 119–122.

31. Комплексные соединения кобальта и никеля с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты / [А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, Н. Я. Негряцэ, М. Д. Ревенко] // Журн. неорган. химии. – 1970. – Т.15, № 1. – С. 123–127.

32. Арион В. Б. Темплатный синтез и исследование координационных соединений никеля с тетрадентатными лигандами на основе S-алкилтиосемикарбазидов и 2,4-пентадиона / В. Б. Арион, Н. В. Гэрбэлэу, К. М. Индричан // Журн. неорган. хим. – 1986. – Т. 31, вып. 1. – С. 126–130.

33. Аблов А. В. Координационные соединения Fe(III) и Cr(III) с тиосемикарбазоном салицилового альдегида / А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, вып. 1. – С. 61–68.

34. Аблов А. В. Производные тиосемикарбазона салицилового альдегида с Cu(II), Ni(II) и Zn(II) / А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, вып. 4. – С. 1135–1141.

35. Гэрбэлэу Н. В. Случай проявления новых химических свойств тио- и селеносемикарбазонами салицилового альдегида при комплексообразовании с солями никеля и меди(II) / Н. В. Гэрбэлэу, М. Д. Ревенко // Журн. неорган. химии. – 1972. – Т. 17, вып. 8. – С. 2176–2180.

36. Гэрбэлэу Н. В. Продукты взаимодействия солей оксованадия(IV) с тиосемикарбазоном салицилового альдегида / Н. В. Гэрбэлэу, М. Д. Ревенко // Журнал неорган. химии. – 1971. – Т. 16, вып. 4. – С. 1046–1051.

37. Гэрбэлэу Н. В. Продукты взаимодействия солей оксованадия(IV), никеля и меди(II) с тиосемикарбазоном салицилового альдегида и салициловым льдегидом в щелочной среде. Реакции лиганда / Н. В. Гэрбэлэу, М. Д. Ревенко // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т. 18, вып. 9. – С. 2397–2401.

38. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Т. І. Панченко, О. А. Гордієнко] // Укр. хім. журнал. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 74–79.

39. Бонь В. В. Особливості формування нових комплексних сполук Rh(III) з 2-(2-гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарботіоамідом / В. В. Бонь, С. І. Орисик, В. І. Пехньо // Укр. хім. журн. – 2008. – Т. 74, №5-6. – С. 71–76.

40. Самусь Н. М. Координационные соединения меди(II) с семикарбазонами салицилового альдегида и 2-оксинафтальдегида / Н. М. Самусь, Реда Гад Эбу Эл-Магд. // Журн. неорган. химии. –1979. – Т. 24, № 4. – С. 982–987.

41. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; Пер. Л. В. Христенко; Ю. А. Пентин. – М.: Мир, 1991. – 535 с.

42. Гэрбэлэу Н. В. Производные тиосемикарбазона салицилового альдегида с трехвалентным ванадием / Н. В. Гэрбэлэу // Журн. неорган. химии. – 1968. – Т. 13, вып. 9. – С. 2467–2471.

43. Координационные соединения палладия (II) с салицилиден-тиосемикарбазонами / [Н. И. Дорохова, А. С. Бурлов, Е. Г. Амарский и др.] // Координац. хим. – 1994. – Т. 20, № 5. – С. 387–390.

44. Гетерометаллические (лантаноид или иттрий, p- или d-элемент)содержащие N,N'-этиленбис-салицилидениминаты / [Н. М. Самусь, И. В. Хорошун, И. В.Синица, М. В. Гандзий // Координац. химия. – 1993. – Т. 19, № 9. – С. 729–732.

45. Гарновский А. Д. Принцип ЖМКО и проблема конкурентной координации в химии комплексных соединений / А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. Б. Булгаревич // Успехи химии. – 1972. – Т. 41, № 1. – С. 648–678.

46. Synthesis and crystal structure of cadmium(II) dichloroaqua-salicylidenesemicarbazone / [T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy et al.] // Chem. & Chem. Technology. – 2016. – Vol. 10, № 3. – P. 285–290. DOI: 10.23939/chcht10.03.285

47. Tuning up superoxide dismutase activity of copper complex of salicylaldehyde semicarbazone by heterocyclic bases pyridine and N-methyl imidazole / [J. Patole, S. Dutta, S. Padhye, E. Sinn] // Inorganica Chimica Acta. – 2001. – Vol. 318. – P. 207–211. DOI: 10.1016 / S0020-1693 (01) 00416-9.

48. Лурьє Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1971. – с. 44.

49. Серба П. В. Квантово-химические рассчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур» / П. В. Серба, С. П. Мирошниченко, Ю. Ф. Блинов. – Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2012. – 100 с.

50. Координационное соединение ацетата кадмия с продуктом конденсации салицилового альдегида и 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1н-1,2,4-триазола/ [А. Н. Гусев, В. Ф. Шульгин, М. А. Кискин, И. Л. Еременко] // Координац. химия. – 2011. – Т. 37, № 2. – С. 119–123.

51. Crystal structure and feasibility of intramolecular proton transfer reaction of salicylaldazine / [Md. Mijanuddin, W. S. Sheldrickb, H. Mayer-Figgeb et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2004. – Vol. 693. – P. 161–165. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.02.030.

РОЗДІЛ 4
ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОМЕТАЛЕВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ДЕЯКИХ 3d-МЕТАЛІВ З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИ-, ТА ТІОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Сучасна координаційна хімія дозволяє синтезувати різноманітні гетерометалеві комплексні сполуки з широким спекром фізико-хімічних властивостей та практичним їх застосуванням в різних галузях. Зокрема інтерес до гетерометалевих координаційних сполук зумовлений об’єднанням в їх молекулі двох металів різної природи, що важливо для отримання перспективних матеріалів для електронної техніки. Властивості таких сполук залежать як від природи металів та їх ступеня окиснення, так і від природи органічного ліганда. Одним із найбільш досліджених класів органічних лігандів є основи Шиффа, при використанні яких отримані каталізатори реакцій органічного та неорганічного синтезу [1 – 7] та сполуки з цінними біологічними, триботехнічними, електричними, магнітними та люмінесцентними властивостями. Вивченню зазначених вище властивостей гетерометалевих координаційних сполук присвячена велика кількість робіт [8 – 22].

Так, в роботах [1 – 3] показано, що гетерометалеві комплексні сполуки на основі етилендіаміна та його похідних можуть бути використані як складові фотопровідних оптичних середовищ та як прекурсори для електрокаталізаторів відновлення кисню в повітряних електродах хімічних джерел струму, а водні розчини гетерометалевих комплексів Купруму проявляють каталітичну активність в реакції розкладу гідроген пероксиду. В роботах [5, 6] отримано комплексні сполуки рутенію, які є каталізаторами для селективного окиснення первинних і вторинних спиртів до відповідних карбонових кислот і кетонів та селективного гідролізу нітрилів до амідів.

З літератури відомо, що деякі основи Шиффа та їх похідні знаходять широке застосування в медицині як протимікробні, протитуберкульозні, протипухлинні та

протигрибкові препарати, а різноманітні комплексні сполуки d-елементів на їх основі також володіють біологічною активністю [8 – 13].

На онові азометинових металокомплексів створено ефективні мастильні композиції з високими технічними характеритсиками, які зменшують коефіцієнт тертя та зношуваність металів [14].

В роботі [15] показано, що йонселективні мембранні електроди, які використовуються для визначення Плюмбуму в об’єктах навколишнього середовища створено на основі комплексної сполуки цинку з семикарбазоном саліцилового альдегіду.

З літератури відомо [16 – 18], що гетерометалеві комплексні сполуки в твердому спресованому стані володіють широким спектром електропровідних властивостей, які залежать від природи металів та лігандів і змінюється в широкому інтервалі від діелектрика до низькоомного напівпровідника. На напівпровідникові характеристики та інтервал робочих температур впливає природа центрального атома, гетероатома та хелатуючого і місткового лігандів. В [19] отримані координаційні полімери Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) та Cd(II) з 4,4'-біс[(N-етансаліцилальдегідіамін-5)азо]біфенілом і показано, що в діапазоні температур 40–140 °C вони володіють напівпровідниковим типом провідності, електропровідність яких сильно залежить від природи d-металу. Найбільша електропровідність характерна для комплексних сполук цинку з 4,4'-біс[(N-етансаліцилальдегідіамін-5)азо]біфенілом.

Також відомо [20 – 23], що гетероядерні координаційні сполуки, які містять в своєму складі два різних атоми металів і більше знайшли широке використання на практиці як вихідні речовини (прекурсори) для отримання оксидних керамік різного складу та структури, які володіють різноманітними фізичними властивостями і широко застосовуються в електроніці, ядерній енергетиці, як електроди в паливних елементах, каталізатори окисно-відновних процесів тощо.

В зв’язку з вище зазначеним в цьому розділі наведено результати досліджень електропровідних властивостей синтезованих сполук та продуктів їх низькотемпературної деструкції.

Вивчення електропровідних властивостей зразків в спресованому вигляді проводили за розробленою нами спеціальною методикою, яка наведена в розділі 2.

4.1. Електропровідні властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, та тіосемикарбазидом

4.1.1. Електропровідні властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом

У роботах [24 – 26] були досліджені електропровідні властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом 2.1 – 2.8. Для дослідження електропровідних властивостей синтезовані сполуки 2.1 – 2.8 попередньо витримували при 105 ºС в сушильній шафі до припинення зміни маси зразка. Вивчення електропровідних властивостей гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) або ніколу(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом у вигляді спресованих зразків показало, що вони володіють сильно вираженими діелектричними властивостями. Так, питомий опір сполук 2.1 – 2.6 при 20 ºС знаходиться в межах $4 \cdot 10^{16} – 2 \cdot 10^{17}$ Ом · см (табл. 4.1), тобто вище або на рівні величин питомого опору деяких діелектричних матеріалів, таких як алюміній оксид ($\rho = 10^{16}$ Ом · см), скло ($\rho = 10^{8} – 10^{13}$ Ом · см), ебоніт ($\rho = 10^{15} – 10^{16}$ Ом · см), які використовуються на практиці. Природа лужноземельного металу практично не впливає на величину питомого опору сполук 2.1 – 2.6.

Дослідження електропровідних властивостей сполук 2.7, 2.8 у вигляді спресованих зразків показало (табл. 4.1), що при температурі 20 ºС їх питомий опір складає $8 \cdot 10^{12}$ Ом · см і $5 \cdot 10^{12}$ Ом · см, відповідно, а при підвищенні температури від 20 ºС до 150 ºС для них спостерігається типова для

напівпровідникових матеріалів прямолінійна залежність між величиною питомого опору (ρ) і температурою (T) (рис. 4.1).

Таблиця 4.1

Електропровідні властивості синтезованих сполук 2.1 – 2.8

Сполука	Загальна формула	Зміна питомого опору в інтервалі робочих температур, Ом · см	– ТКО при 20 °С, %/К	B, K
2.1	$Ca[CuL'^1]_2$	$6 \cdot 10^{16} – 8 \cdot 10^{16}$	–	–
2.2	$Sr[CuL'^1]_2$	$4 \cdot 10^{16} – 2 \cdot 10^{17}$	–	–
2.3	$Ba[CuL'^1]_2$	$8 \cdot 10^{16} – 4 \cdot 10^{16}$	–	–
2.4	$Ca[NiL'^1]_2$	$4 \cdot 10^{16} – 1 \cdot 10^{17}$	–	–
2.5	$Sr[NiL'^1]_2$	$7 \cdot 10^{16} – 2 \cdot 10^{17}$	–	–
2.6	$Ba[NiL'^1]_2$	$6 \cdot 10^{16} – 9 \cdot 10^{16}$	–	–
2.7	$Sr[CoL'^1(H_2O)_2]_2$	$8 \cdot 10^{12} – 6 \cdot 10^{8}$	10,55	9055
2.8	$Ba[CoL'^1(H_2O)_2]_2$	$5 \cdot 10^{12} – 3 \cdot 10^{7}$	13,30	11463

Примітка: інтервал робочих температур 20 – 150 °С; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид), похибка вимірювань ≤ 5%.

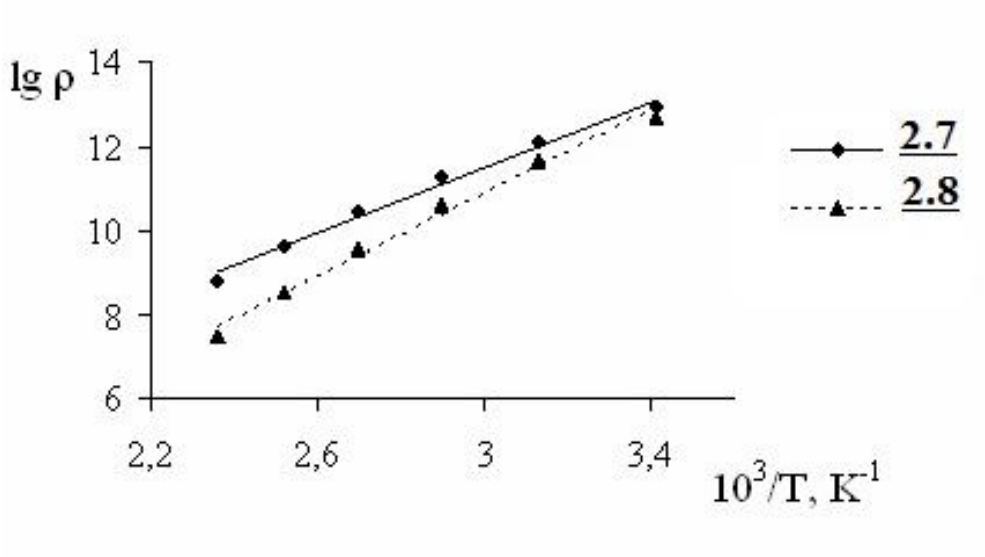


Рис. 4.1. Залежність питомого опору від температури для комплексів 2.7, 2.8

Розраховані значення температурного коефіцієнту опору (ТКО) при 20 ºС для 2.7, 2.8 (табл. 4.1) та чутливості (B) напівпровідникових матеріалів дають можливість стверджувати, що вони є напівпровідниками середньої чутливості в

інтервалі робочих температур 20 – 150 ºС у порівнянні з іншими аналогічними матеріалами [27, 28] на напівпровідникові характеристики яких впливає природа лужноземельного металу. Так заміна Sr на Ba призводить до зростання чутливості напівпровідника.

4.1.2. Електропровідні властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом

Електропровідні властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом 2.9 – 2.14 були досліджені у роботах [29, 30]. Вимірювання електропровідності синтезованих сполук 2.9 – 2.14 в спресованому вигляді проводили після витримування в сушильній шафі при 105 ºС до постійної маси. Експериментальні дані цих досліджень наведені в табл. 4.2, з якої видно, що при нагріванні електропровідність досліджуваних зразків зростає, що є типовим для напівпровідникових матеріалів. Залежність питомого опору від температури для сполук 2.9 – 2.12 наведена на рис. 4.2.

Таблиця 4.2

Характеристики напівпровідникових властивостей сполук 2.9 – 2.14

Сполука	Загальна формула $M^1[M^2L'^2]_2$		Інтервал робочих температур, °С	Зміна питомого опору в інтервалі робочих температур, Ом · см	– ТКО при 60 °С, %/К	В, К
	M^1	M^2				
2.9	Ca	Cu	40 – 130	$3 \cdot 10^{14} – 4{,}4 \cdot 10^{8}$	16,97	18823
2.10	Sr	Cu	50 – 140	$1{,}2 \cdot 10^{12} – 3{,}6 \cdot 10^{7}$	13,91	15430
2.11	Ba	Cu	40 – 140	$6 \cdot 10^{12} – 3{,}4 \cdot 10^{8}$	11,39	12630
2.12	Ca	Ni	40 – 130	$2{,}4 \cdot 10^{14} – 2{,}7 \cdot 10^{8}$	17,32	19201
2.13	Sr	Ni	50 – 140	$0{,}8 \cdot 10^{12} – 1{,}7 \cdot 10^{7}$	14,38	15947
2.14	Ba	Ni	40 – 140	$2{,}5 \cdot 10^{12} – 3{,}2 \cdot 10^{8}$	10,45	11587

Примітка: похибка вимірювань ≤ 5%.

Характеристики напівпровідникових матеріалів, такі як ТКО і B розраховували за формулами 2.9 і 2.10 (розділ 2) і виявили, що на їх параметри впливає лише природа s-елементу, а найбільш чутливою до зміни температури є сполука 2.12. Крім того, в залежності від природи s-елементу напівпровідникові характеристики зменшуються в ряду: Ca > Sr > Ba (табл. 4.2).

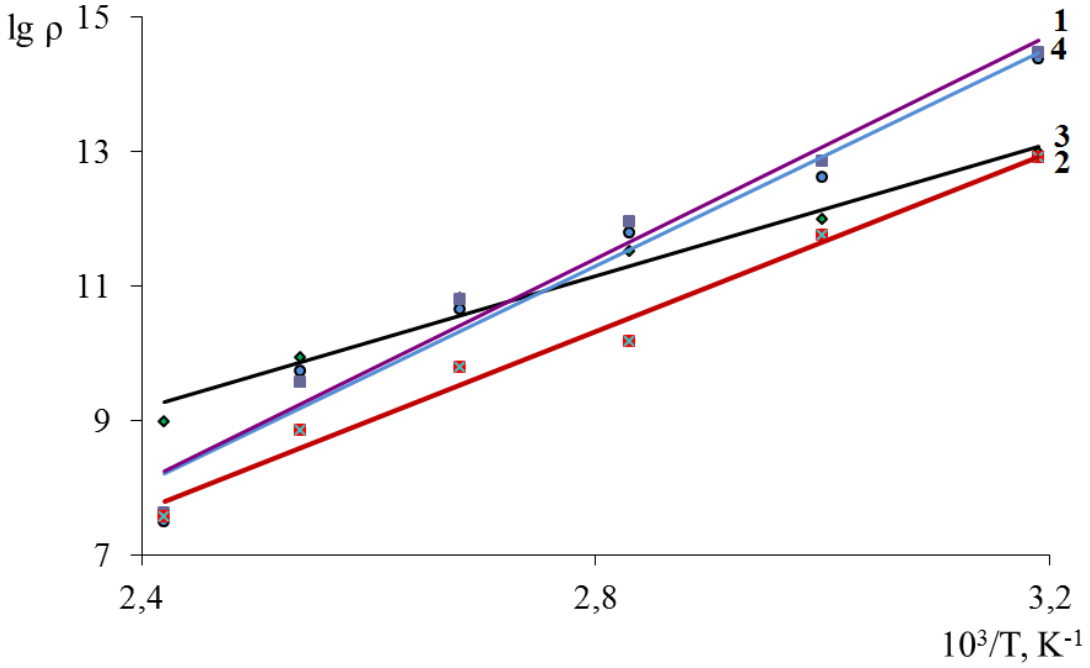


Рис. 4.2. Залежність питомого опору від температури для сполук 2.9 (1), 2.10 (2), 2.11 (3) та 2.12 (4)

Вцілому синтезовані гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II) та ніколу(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом можуть бути використані як високочутливі терморезистори в техніці, оскільки їх характеристики напівпровідникових властивостей знаходяться на рівні тих, що описані в літературі [27, 28].

4.1.3. Електропровідні властивості гетерометалевих стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом

Корисним було дослідити, як вплине введення кислоти Льюїса до калій або амонійвмісних N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупратів(II) чи ніколатів(II) на їх електропровідні властивості. Тому нами було досліджено температурну

залежність (T) питомого опору (ρ) у вигляді спресованих зразків вихідних сполук $M^1[M^2L'^1]$ (де $M^1 = K^+$, NH_4^+; $M^2 = Cu^{2+}$, Ni^{2+}; x = 0, 1 – 5; H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид) і синтезованих комплексів 2.15 – 2.22, експериментальні дані для яких наведені в табл. 4.3. Електропровідні властивості гетерометалевих стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом 2.15 – 2.22 було досліджено у роботах [31 – 33].

Таблиця 4.3

Характеристики напівпровідникових властивостей синтезованих сполук 2.15 – 2.22

Сполука	Загальна формула $M^1[M^2L'^1M^3Cl_3]$			Зміна питомого опору в інтервалі робочих температур, Ом · см	– ТКО при 30 °С, %/К	B, K
	M^1	M^2	M^3			
2.15	K	Cu	Sb	$3 \cdot 10^9 – 8 \cdot 10^7$	4,82	4425,6
2.16	NH_4	Cu	Sb	$7 \cdot 10^9 – 6 \cdot 10^7$	6,33	5812,4
2.17	K	Cu	Bi	$8 \cdot 10^8 – 7 \cdot 10^6$	6,30	5786,4
2.18	NH_4	Cu	Bi	$3 \cdot 10^8 – 9 \cdot 10^6$	4,66	4273,8
2.19	K	Ni	Sb	$7 \cdot 10^9 – 4 \cdot 10^7$	6,87	6306,7
2.20	NH_4	Ni	Sb	$4 \cdot 10^9 – 6 \cdot 10^7$	5,59	5128,6
2.21	K	Ni	Bi	$2 \cdot 10^9 – 3 \cdot 10^6$	8,65	7939,9
2.22	NH_4	Ni	Bi	$5 \cdot 10^9 – 1 \cdot 10^6$	11,33	10403,7

Примітка: інтервал робочих температур 30 – 130 °С, похибка вимірювань ≤ 5%.

Дане дослідження показало, що вихідні сполуки є діелектриками ($\rho \approx 10^{12}$ Ом · см), а для синтезованих сполук 2.15 – 2.22, подібно до інших гетерометалевих комплексів [34], при підвищенні температури від 30 ºС до 130 ºС спостерігається типова для напівпровідникових матеріалів прямолінійна залежність між величиною питомого опору (ρ) і температурою (T) (рис. 4.3).

Аналіз експериментальних даних дослідження електропровідних властивостей сполук 2.15 – 2.22 (табл.4.3), показав, що на параметри напівпровідникового матеріалу (ТКО і B) впливає як природа центрального йона

d-елемента, так і природа кислоти Льюїса. Так, заміна йона ніколу (2+) на купрум (2+) в синтезованих комплексах 2.15 – 2.22 та заміна йона бісмуту (3+) на стибій (3+) призводить до зниження ТКО і В.

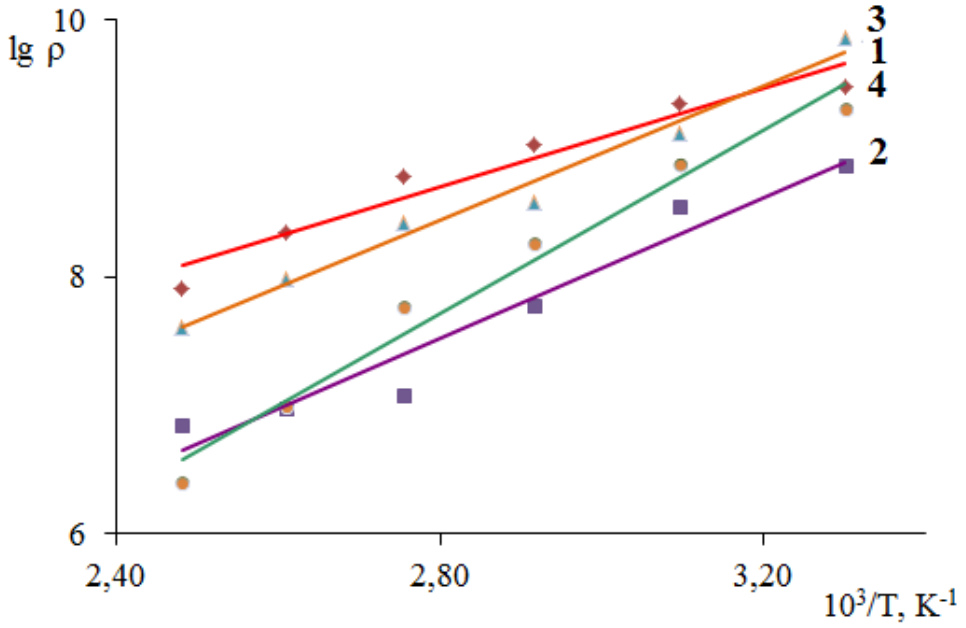


Рисунок 4.3. Залежність питомого опору від температури для сполук 2.15 (1), 2.17 (2), 2.19 (3) та 2.21 (4)

Отже, порівняльний аналіз електропровідних властивостей вихідних сполук $M^1[M^2L'^1]$ та синтезованих комплексів 2.15 – 2.22 показав, що введення кислоти Льюїса призводить до появи напівпровідникових властивостей. Водночас, виділені сполуки 2.15 – 2.22 є низькоомними ($\rho = 10^9–10^6$ Ом · см) напівпровідниками з низькою чутливістю в інтервалі робочих температур 30 – 130 °C у порівнянні з літературними аналогами [24, 29, 34].

4.2. Фазовий склад та електропровідні властивості продуктів низькотемпературної деструкції барійвмісних координаційних сполук ніколу(II) та кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом

Високотехнологічні сучасні виробництва потребують створення нових матеріалів, особливий інтерес серед яких належить оксидним системам структури перовскіту, які знаходять широке застосування в електронній техніці як матеріали для виготовлення резисторів, конденсаторів, елементів пам’яті в логічних схемах, в лазерній техніці, в оптичних квантових генераторах. Такі оксидні системи на

практиці найчастіше отримують за керамічною технологією, а також методом окиснення заздалегідь отриманих сплавів металів, які є досить енергоємними, довготривалими, потребують тривалого і ретельного подрібнення вихідних компонентів і не завжди дають можливість отримати чисті кінцеві продукти. В ряді робіт [35 – 37] запропоновано метод отримання оксидних керамік структури перовскіту, у якому в якості вихідних речовин (прекурсорів) використовують гетерометалеві комплексні сполуки з різними лігандами, серед яких найчастіше є β-дикетони та спирти. Водночас, отримання оксидних керамік таким способом має ряд переваг в порівнянні з традиційними методами їх отримання, оскільки дозволяє значно зменшити температуру синтезу кераміки, скоротити час спікання та підвищити однорідність і дисперсність кінцевих керамік.

У зв’язку з вище зазначеним, нами запропоновано отримання оксидних керамік структури перовскіту, методом низькотемпературної деструкції та спікання синтезованих гетерометалевих комплексних сполук з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом.

Як вихідні гетерометалеві комплексні сполуки для отримання оксидних керамік структури перовскіту нами були використані $Ba[NiL'^1]_2 \cdot 5H_2O$ (2.6) та $Ba[CoL'^1(2H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ (2.8) (H_3L^1 = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид).

З метою встановлення фазового складу та електропровідних властивостей продуктів піролізу сполук 2.6, 2.8 було проведено їх низькотемпературне випалювання (~450 ºС, впродовж 1 год) з подальшим прокалюванням в муфельній печі твердого залишку при 850 ºС в атмосфері кисню впродовж трьох годин. При цьому спостерігали утворення полікристалічних порошків темно-зеленого (для 2.6) і чорного (для 2.8) кольорів, елементний аналіз яких показав, що до їх складу входить s- і d-метал у співвідношенні 1 : 2. На основі даних рентгенофазового аналізу встановлено, що продукт піролізу 2.6 містить $BaNiO_3$, який має гексагональну решітку типу перовскіту з параметрами: a = 5,576 Å і c = 4,837 Å. Крім основної фази в порошку виявлено домішки NiO. Низькотемпературна деструкція комплексу 2.8 за таких самих умов призводить до утворення $BaCoO_3$ гексагональної перовскітоподібної модифікації із параметрами: a = 5,656 Å і

c = 4,759 Å. Крім основної фази в продукті піролізу 2.8 виявлена незначна кількість Co_3O_4. Отримані результати рентгенофазового аналізу практично співпадають з параметрами відповідних подвійних оксидів структури перовскіту, які отримані традиційним твердофазним методом [38, 39].

Вивчення електропровідних властивостей спресованих порошків $BaNiO_3$ і $BaCoO_3$, отриманих при піролізі сполук 2.6, 2.8 проводили за методикою наведеною в розділі 2. Експеримент показав, що $BaNiO_3$ має металічний характер електропровідності з питомим опором при кімнатній температурі $\rho = 8 \cdot 10^{-2}$ Ом · см, а $BaCoO_3$ – є напівпровідником з питомим опором при кімнатній температурі $\rho = 3 \cdot 10^{2}$ Ом · см. Виявлені електропровідні властивості $BaNiO_3$ і $BaCoO_3$ також співвідносні з аналогічними характеристиками цих подвійних оксидів отриманих традиційними методами [40].

Таким чином, синтезовані сполуки 2.6, 2.8 можна використовувати як вихідні речовини для отримання простим і неенергоємним методом подвійних оксидів $BaNiO_3$ і $BaCoO_3$ структури перовскіту.

4.3. Висновки до четвертого розділу

1. Порівняльний аналіз електропровідних властивостей гетерометалевих комплексних сполук Cu(II) або Ni(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, чи тіосемикарбазидом показав, що заміна семикарбазона саліцилового альдегіда на тіосемикарбазон призводить до появи напівпровідникових властивостей в аналогічних за складом комплексних сполуках. Крім того, гетерометалеві комплексні сполуки Cu(II) і Ni(II) на основі N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазиду є високочутливими напівпровідниковими матеріалами.

2. Виявлено, що введення в склад комплексних сполук р-елементу приводить до розширення інтервалу робочих температур але пониження чутливості напівпровідникового матеріалу.

3. Вище наведені результати досліджень показують, що зміна складу гетерометалевих комплексних сполук з основами Шиффа дає можливість

отримати матеріали, які володіють широким діапазоном зміни електропровідних властивостей – від діелектрика до низькоомного напівпровідника.

4. Крім того, синтезовані гетерометалеві сполуки можуть виступати як вихідні речовини для отримання простим і неенергоємним методом подвійних оксидів структури перовскіту, які в техніці отримують довготривалим твердофазним спіканням суміші сполук металів.

Основні результати, наведені в розділі 4, опубліковані у роботах [24 – 26, 29 – 33].

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Патент № 71308 А, Україна, МПК H01L31/00, G02F1/09, G11B27/26. Фотопровідне оптичне середовище для оптоелектроніки / Кокозей В. М., Давиденко М. О., Шевченко Д. В., Давиденко І. І. (Україна); № 20031110241; Заявл. 13.11.2003; Опубл. 15.09.2004; Бюл. № 9.

2. Патент № 71307 А, Україна, МПК H01M4/90, H01M4/92. Гетерометалевий комплекс $[Co(L)Cl_2][Zn(ДМФА)Cl_3]$ (L = 4,6,6-триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-3-єн, ДМФА = диметилформамід) як прекурсор для одержання електрокаталізатора відновлення кисню / Кублановський В. С., Кокозей В. М., Пірський Ю. К., Шевченко Д. В., Петрусенко С. Р., Левчук Я. М., Прокопчук О. Л. (Україна); № 20031211925; Заявл. 19.12.2003; Опубл. 15.11.2004; Бюл. №11.

3. Патент № 71308 А, Україна, МПК H01M4/90, H01M4/92. Гетерометалеві комплекси $[M(II)(L)][ZnCl_4]$ (M(II) = Cu, Ni; L = 4,6,6-триметил-1,9,діаміно-3,7-діазанона-3-єн) як прекурсори для одержання електрокаталізаторів відновлення кисню / Кублановський В. С., Кокозей В. М., Пірський Ю. К., Шевченко Д. В., Левчук Я. М., Прокопчук О. Л. (Україна); № 20031211926; Заявл. 19.12.2003; Опубл. 15.11.2004; Бюл. №11.

4. Heterometallic $Co^{III}_4Fe^{III}_2$ Schiff Base Complex: Structure, Electron Paramagnetic Resonance, and Alkane Oxidation Catalytic Activity / [D. S. Nesterov, E. N. Chygorin, V. N. Kokozay at al.] // Inorganic chemistry. – 2012. – Vol. 51, No. 16. – P. 9110–9122.

5. Hakimi M. Application of Nickel(II) Thiosemicarbazone Supported on Nano Porous Silica as a Catalyst for Selective Oxidation of Alcohols. / [M. Hakimi, R. Takjoo, A. Gholami, T. Tabari] // Materials Science and Engineering, B. – Journal – Elsevier. – 2011. – No.1. – P. 759–765.

6. Manikandan R. Ruthenium(II) Carbonyl Complexes Containing Pyridoxalthiosemicarbazone and Trans-bis(triphenylphosphine/arsine):Synthesis, Structure and their Recyclable Catalysis of Nitriles to Amidesand Synthesis of Imidazolines // [R. Manikandan, P. Anitha, G. Prakash at al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2015. – Vol. 398. – P. 312–324.

7. Шевченко Д. В. Прямий темплатний синтез гетерометалевих комплексів 3d-металів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / Д. В. Шевченко. – Київ, 2005. – 18 с.

8. Молекулярный дизайн координационных соединений азометинов / [А. Д. Гарновский, А. С. Бурлов, И. С. Васильченко и др.] // Координац. химия. – 2010. – Т. 36, № 2. – С. 83–98.

9. Орисик Світлана Іванівна. Координаційна хімія ряду 3d, 4d-металів з амбідентатними функціонально заміщеними гідразидами, імінами та карботіоамідами : дис. … докт. хім. наук : 02.00.01 / Орисик Світлана Іванівна. – Київ, 2016. – 338 с.

10. Synthesis, Structures, and Antimicrobial Activity of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Schiff Bases Derived from 3-bromosalicylaldehyde / [L. W. Xue, X. W. Li, G.Q. Zhao, W. C. Yang] // Russian J. of Coord. Chem. – 2013. – Т. 39, № 12. – P. 872–876.

11. Синтез и противомикробная активность координационных соедидений меди с тиосемикарбазонами замещенных салицилового альдегида / [В. И. Пискарь, В. И. Цапков, С. А, Бурачева и др.] // Химико-фармацевтический журнал. –2005. – Т. 39, № 6. – С. 30–32.

12. Синтез, строение и свойства разнометалльных Li-Ge(IV) комплексов с лимонной, винной и ксиларовой кислотами / [Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, Е. А. Чебаненко и др.] // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, вип. 3(59). – С. 32–41.

13. Марцинко Е. Э. Получение и характеристика разнометалльных комплексов s-(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты / Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, А. Г. Песарогло // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 3–6.

14. Направленный синтез, строение, люминесцентные, магнитные и трибохимические свойства координацыонных соединений азометинов / [Д. А. Гарновський, А. С. Бурлов, И. С. Васильченко и др.] // Кооординац. хим. – 2014. – Т. 10, № 3. – С. 35–53.

15. Sulekh Chandra. Lead(II) Selective PVC Membrane Electrode Based on Zinc Complex of Salicylaldehyde Semicarbazone as an Ionophore ZSSC /Sulekh Chandra, Kusum Sharma, Adarsh kumar // Anal. Bioanal. Electrochem. – 2010. – Vol. 2, No. 3. – P. 125–138.

16. Гетерометаллические (лантаноид или иттрий, *p*- или *d*-элементсодержащие N,N'-этилен-*бис*-салицилидениминаты / [Н. М. Самусь, И. В. Хорошун, И. В. Синица, М. В. Гандзий] // Коорд. химия. – 1993. – Т. 19, № 9. – С. 729-732.

17. Гандзий М. В. Гетерометаллические (p-, d- или f-элемент)содержащие диоксиматы и ацетилацетонаты кобальта, никеля и меди : автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук : спец. 02.00.01 «Неорганическая химия» / М. В. Гандзий. – Кишинев, 1990. – 20 с.

18. Solid State Conductivity and Catalytic Activity of Hexacyanoferrate(II)–Thiosemicarbazide Complexes of 3d-Metals / [T. V. Koksharova, N. V. Masleeva, A. A. Ptashchenko, S. V. Fel'dman] // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2002. – Vol. 38, No 4. – P. 263–267. DOI: 10.1023/A:1020524100707.

19. Synthesis, Characterization, Electrical Conductivity, and Catalytic Studies of Some Coordination Polymers of Salen-Type Schiff Base / [A. V. Pardhi, A. D. Bansod, A. R. Yaul, A. S. Aswar] // Координац. химия. – 2010 – Том 36, № 4, С. 298–303.

20. Цапков В. И. Смешанные ацетилацетонатные комплексы лантаноидов и меди / В. И. Цапков, М. В. Гандзий, Н. М. Самусь // Координац. химия. – 1991. –Т. 17, № 9. – С. 1249–1253.

21. Toward a General Strategy for the Synthesis of Heterobimetallic Coordination Complexes for Use as Precursors to Metal Oxide Materials: Synthesis, Characterization, and Thermal Decomposition of $Bi_2(Hsal)_6 \cdot M(Acac)_3$ (M = Al, Co, V, Fe, Cr) / [J. H. Thurston, D. Trahan, T. Ould-Ely, K. H. Whitmire] // Inorg. Chem. – 2004. – Т. 43, № 10 . – P. 3299–3505.

22. Гетероядерные комплексные соединения железа(III) и неодима(III) с оксикислотами как исходные вещества для синтеза наноматериалов /

[И. В. Шабанова, Т. П. Стороженко, В. И. Зеленов и др.] // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2004. №3. – С. 91–94.

23. Гетероядерные медь-, никель- или кобальтсодержащие ацетилацетонаты лантана как исходные вещества для получения двойных оксидов структуры перовскита / [Н. М. Самусь, М. В. Гандзий, В. И. Цапков и др.] // Координац. химия. – 1991. – Т. 17, № 2. – С. 183-187.

24. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Т. І. Панченко, О. А. Гордієнко] // Укр. хім. журнал. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 74–79.

25. Панченко Т. І. Координаційні сполуки Купруму(II), Ніколу(II) або Кобальту(II) з похідними основ Шиффа / Т. І. Панченко, А. П. Ранський, М. В. Євсєєва // Тези допов. VI Міжнародн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 24-26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – Т. 1. – С. 67.

26. Панченко Т. І. Гетерометалеві координаційні сполуки Cu(II), Ni(II) і Co(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Збірник тез допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. [«Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»], (Львів, 19-24 травня 2014 р.). – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С.140.

27. А. с. SU 1385567 A1 СССР, C 07 F 15/02. Сурьму-или висмутсодержащие диоксимины кобальта как материал для изготовления термоуправляэмых терморезисторов / Н. М. Самусь, В. И. Цапков, И. В. Хорошун, М. В. Гандзий. – № 1329151 ; заявл. 07.04.1986.

28. Пат. SU 1806463 A3 СССР, C 07 F 1/08/. Гетероядерные μ-алкоксо (медь, висмут) ацетилацетонаты как полупроводниковые материалы для изготовления термоуправляемых терморезисторов / В. И. Цапков, М. В. Гандзий, И. В. Хорошун, Н. М. Самусь; заявитель и патентообладатель – Молдавский государственный университет – № 4911842/04 ; опубл. 15.02.1991.

29. Panchenko T. Copper(II) and nickel(II) with N,N’-bis(salicylidene)thiosemicarbazide heterometal complex compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // Chem. & Chem. Technology. – 2014. – Vol 8, № 3. – P. 243–248.

30. Панченко Т. І. Координаційні сполуки купруму(II) та ніколу(II) з N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Тези допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. 1. – С. 103.

31. Євсєєва М. В. Гетерометалеві стибій(III) та бісмут(III)вмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / М. В. Євсєєва, Т. І. Панченко, А. П. Ранський // Укр. хім. журнал. – 2017. – Т. 83, № 6. – С. 81–88.

32. Гетерометалеві р-елементвмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з основами Шиффа / [Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський, А. С. Прадівляна] // Збірник тез допов. Перша Міжнародна (Одинадцята Українська) наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 27-29 березня 2018 р.). – Вінниця, 2018. – С. 112.

33. Панченко Т. І. р-елементвмісні координаційні сполуки купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Т. І. Панченко, А. П. Ранський, М. В. Євсєєва // Збірник тез допов. XX Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених (м. Дніпро, 17 – 20 вересня 2018). – Дніпро, 2018. – С. 68.

34. Самусь Н. М. Гетероядерные μ-метоксо (медь, иттрий или лантаноид) ацетилацетонаты / Н. М. Самусь, М. В. Гандзий, В. И. Цапков // Журн. общей химии. – 1992. – Т. 62, № 3. – С. 510–515.

35. Цапков В. И. Смешанные ацетилацетонатные комплексы лантаноидов и меди / В. И. Цапков, М. В. Гандзий, Н. М Самусь // Координац. химия. – 1991. – Т. 17, вып. 9 – С. 1249–1253.

36. Pia Werndrup. Application of $M^{II}_2M^{V}_2(acac)_2(OMe)_{12}$ Derivatives in Sol-Gel Preparation of Oxide and Oxide Nanocomposite Materials for Catalysis / Pia Werndrup, Vadim G. Kessler // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2003. – Vol. 26, Iss. 1–3. – P. 883–886.

37. The quest for single-source precursors for $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$ / [Liliane G. Hubert-Pfalzgraf, Stephane Daniele, Jean Manuel Decams, Jacqueline Vaissermann] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1997. – Vol. 8, Iss. 1–3. – P. 49–53.

38. The crystal structure of $BaNiO_3$ / [Y. Takeda, F. Kanamura, M. Shimada, M. Koizumi] // Acta Cryst. – 1976. – Vol. 32. – P.2464–2466. – doi.org/10.1107/S056774087600798X.

39. Dynamic magnetic behavior of $BaCoO_3$ quasi-one-dimensional perovskite / [P. M. Botta, V. Pardo, D. Baldomir et all] // Phys. Rev. – 2006. – Vol. 74. – P. 214415.

40. Лазарев В. Б. Электропроводность окисных систем и пленочных структур / В. Б. Лазарев, В. Г. Красов, И. С. Шаплыгин. – М.: Наука. – 1978. – 168 с.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене наукове завдання – синтез гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, встановлення їх складу, будови та електропровідних властивостей, як потенційних напівпровідникових матеріалів.

1. Розроблено методики матричного синтезу трьох типів гетерометалевих координаційних сполук 3d-металів (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, що дозволило вперше отримати та вивчити фізико-хімічні властивості 17 нових сполук.

2. Досліджено вплив катіона металу і умов проведення матричного синтезу на склад гетерометалевих координаційних сполук 3d-металів (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом та показано, що:

– координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2L'^1]_2 \cdot xH_2O$ одержували при стехіометричному співвідношенні $M^1 : M^2 : L'^1 = 1 : 1 : 1$, в дві стадії (I ст.: pH = 6,5–8,5; II ст.: pH = 8,5–10,5), без виділення проміжного комплексу $M^2(HL^1)Cl$, що утворюється на I стадії. Установлено, що «збірка» кінцевого ліганду – L'^1 проходить на матриці катіону металу;

– координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2L'^2]_2 \cdot xH_2O$ одержували при стехіометричному співвідношенні $M^1 : M^2 : L'^2 = 1 : 1 : 1$, в дві стадії (I ст.: pH = 7,5–8,5; II ст.: pH = 8,5–10,5), без виділення проміжного комплексу $M^2(HL^2)Cl$, що утворюється на I стадії. Установлено такий же механізм матричного синтезу та наступну послідовність зміни лігандної складової: $H_2L^{1,2} \xrightarrow{pH = 6,5\text{-}8,5} HL^{1,2} \xrightarrow{pH = 8,5\text{-}10,5} L'^{1,2}$;

– координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2(L'^1) \cdot M^3Cl_3]$ одержували при стехіометричному співвідношенні $M^1 : M^2 : L'^1 : M^3Cl_3 = 1 : 1 : 1 : 1$, в три стадії. Перша і друга стадія є класичним методом матричного синтезу координаційних сполук, а третя – кислотно-основною взаємодією «жорсткої» кислоти Льюїса M^3Cl_3 з «жорсткою» основою $M^1[M^2L'^1]$ в рамках теорії ЖМКО.

3. За допомогою методів елементного, рентгенофазового та ретгеностуркурного аналізу, дослідження магнітних, термогравіметричних,

кондуктометричних, ІЧ-спектроскопічних властивостей встановлено склад і будову синтезованих координаційних сполук. Показано, що у координаційних сполуках Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, останній виступає як тетрадентатний ліганд з утворенням метал-хелатного вузла $M^2O_2N_2$.

4. Установлено, що природа центрального йону металу визначає послідовність зміни лігандної складової та стадійність комплексоутворення:

– катіон кадмію(II) взаємодіє з салициліденсемикарбазидом (H_2L^1) в одну стадію з утворенням комплексу $[Cd(H_2L^1)(H_2O)Cl_2]$;

– катіон купруму(II) взаємодіє з трьохзарядним аніоном N,N'-біс(оксиса-ліциліден)семикарбазидом (L'^1) в дві стадії з утворення комплексу $M^1[CuL'^1]_2 \cdot xH_2O$;

– комплекси $M^1[M^2L'^1] \cdot xH_2O$ взаємодіють у ацетонно-хлороформному розчині з M^3Cl_3 в три стадії (враховуючи синтез початкового комплексу) з утворенням координаційних сполук $M^1[M^2(L'^1) \cdot M^3Cl_3]$.

5. Встановлено, що гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II), ніколу(II) і кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом можуть застосовуватись як нові наноматеріали в електронній техніці, а також можуть виступати як вихідні речовини для отримання подвійних оксидів структури перовскіту.

Додаток А

Список публікацій за темою дисертації

Роботи, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, **Т. І. Панченко**, О. А. Гордієнко] // Укр. хім. журнал. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 74–79. (*Особистий внесок здобувача: здійснено синтез гетерометалевих координаційних сполук та проведено елементний і термогравіметричний аналізи, досліджено електропровідні властивості синтезованих сполук*).

2. **Panchenko T.** Copper(II) and nickel(II) with N,N’-bis(salicylidene)thiosemicarbazide heterometal complex compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, № 3. – P. 243–248. (*Особистий внесок здобувача: синтезовано гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II) та ніколу(II) і проведено експериментальні дослідження їх фізико-хімічних властивостей*).

3. Synthesis and crystal structure of cadmium(II) dichloroaquasalicylidenesemicarbazone / [**T. Panchenko**, M. Evseeva, A. Ranskiy, V. Baumer, O. Gordienko] // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, № 3. – P. 285–290. (*Особистий внесок здобувача: синтезовано кристалічну сполуку дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмію(II) та вирощено її монокристал*).

4. Євсєєва М. В. Гетерометалеві стибій(III) та бісмут(III)вмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / М. В. Євсєєва, **Т. І. Панченко**, А. П. Ранський // Укр. хім. журнал. – 2017. – Т. 83, № 6. – С. 81–88. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу гетерометалевих координаційних сполук та проведено дослідження їх фізико-хімічних властивостей*).

5. Матричний синтез комплексних сполук купруму(II) та кадмію(II) з саліциліденсемикарбазоном / [**Т. І. Панченко**, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський, Н. О. Діденко, В. М. Баумер] // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. – Т. 120, №5. – С. 46–52. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу матричним способом координаційних сполук купруму(II) та кадмію(II) з*

саліциліденсемикарбазоном та проведено квантово-хімічні розрахунки зарядів на атомах означених координаційних сполук).

6. Пат. 126163 Україна МПК C01G 55/00. Спосіб матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук / Ранський А. П., **Панченко Т. І.**, Євсєєва М. В. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201712879 ; заяв. 26.12.2017 ; опубл. 11.06.2018, Бюл. № 11. (*Особистий внесок здобувача: досліджено умови матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук та синтезовано заявлені сполуки, проведено дослідження їх фізико-хімічних властивостей, оформлено заявку на патент*).

7. Пат. 129202 Україна МПК C01G 55/00. Спосіб матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом / **Панченко Т. І.**, Ранський А. П., Євсєєва М. В. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201804083 ; заяв. 16.04.2018 ; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20. (*Особистий внесок здобувача: вивчено умови утворення та розроблено спосіб темплантного синтезу гетерометалевих координаційних сполук, синтезовано заявлені сполуки, проведено дослідження їх фізико-хімічних властивостей, оформлено заявку на патент*).

8. Пат. 129207 Україна МПК C01G 55/00. Спосіб синтезу стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Євсєєва М. В., **Панченко Т. І.**, Ранський А. П. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201804132 ; заяв. 16.04.2018 ; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20. (*Особистий внесок здобувача: вивчено умови утворення та синтезовано заявлені гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II), проведено дослідження їх фізико-хімічних властивостей, оформлено заявку на патент*).

9. **Панченко Т. І.** Координаційні сполуки Купруму(II), Ніколу(II) або Кобальту(II) з похідними основ Шиффа / Т. І. Панченко, А. П. Ранський, М. В. Євсєєва // Тези допов. VI Міжнародн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 24-26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – Т. 1. – С. 67. (*Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень, підготовлено тези доповіді*).

10. Гетерометалеві координаційні сполуки Cu(II), Ni(II) і Co(II) з основами Шиффа / [**Т. І. Панченко**, М. В. Євсєєва, Н. С. Звуздецька та ін.] // Збірник наук. статей [IV-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю], (Вінниця, 25-27 вересня 2013 р.). – Вінниця, 2013. – С. 469–471. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

11. **Панченко Т. І.** Гетерометалеві координаційні сполуки Cu(II), Ni(II) і Co(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Збірник тез допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. [«Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»], (Львів, 19-24 травня 2014 р.). – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С.140. (*Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

12. **Панченко Т. І.** Гетерометалеві координаційні сполуки як додатки до індустріальних олив / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Матеріали V Міжнародн. науково-техн. конф. [«Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів»], (Київ, 6-10 жовтня 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 181–182. (*Особистий внесок здобувача: досліджено імовірність використання гетерометалевих координаційних сполук в якості додатків до індустріальних олив та підготовлено тези доповіді*).

13. **Панченко Т. І.** Координаційні сполуки купруму(II) та ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Тези допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. 1. – С. 103. (*Особистий внесок здобувача: синтезовано та досліджено фізико-хімічні властивості координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) з N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом, узагальнено отримані результати та підготовлено тези доповіді*).

14. **Панченко Т. І.** Темплантний синтез координаційних сполук Купруму(II) і Ніколу(II) з деякими основами Шиффа / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Збірник тез допов. Дев'ята Українська наукова конф. студентів,

аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 29-30 березня 2016 р.). – Вінниця, 2016. – С. 83. (*Особистий внесок здобувача: досліджено умови темплантного синтезу координаційних сполук купруму(II) і ніколу(II) та підготовлено тези доповіді*).

15. **Панченко Т. І.** Синтез і властивості дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмію(II) // Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Збірник тез допов. Десята Українська наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 27-29 березня 2017 р.). – Вінниця, 2017. – С. 96. (*Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень, підготовлено тези доповіді*).

16. Гетерометалеві р-елементвмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з основами Шиффа / [**Т. І. Панченко**, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський, А. С. Прадівляна] // Збірник тез допов. Перша Міжнародна (Одинадцята Українська) наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 27-29 березня 2018 р.). – Вінниця, 2018. – С. 112. (*Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів досліджень, обробку та узагальнення отриманих результатів та підготовлено тези доповіді*).

17. **Панченко Т. І.** р-елементвмісні координаційні сполуки купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Т. І. Панченко, А. П. Ранський, М. В. Євсєєва // Збірник тез допов. XX Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених (м. Дніпро, 17 – 20 вересня 2018). – Дніпро, 2018. – С. 68. (*Особистий внесок здобувача: досліджено спосіб синтезу р-елементвмісних гетерометалевих координаційних сполук та підготовлено тези доповіді*).

Додаток Б

ІЧ-спектри лігандів та синтезованих координаційних сполук

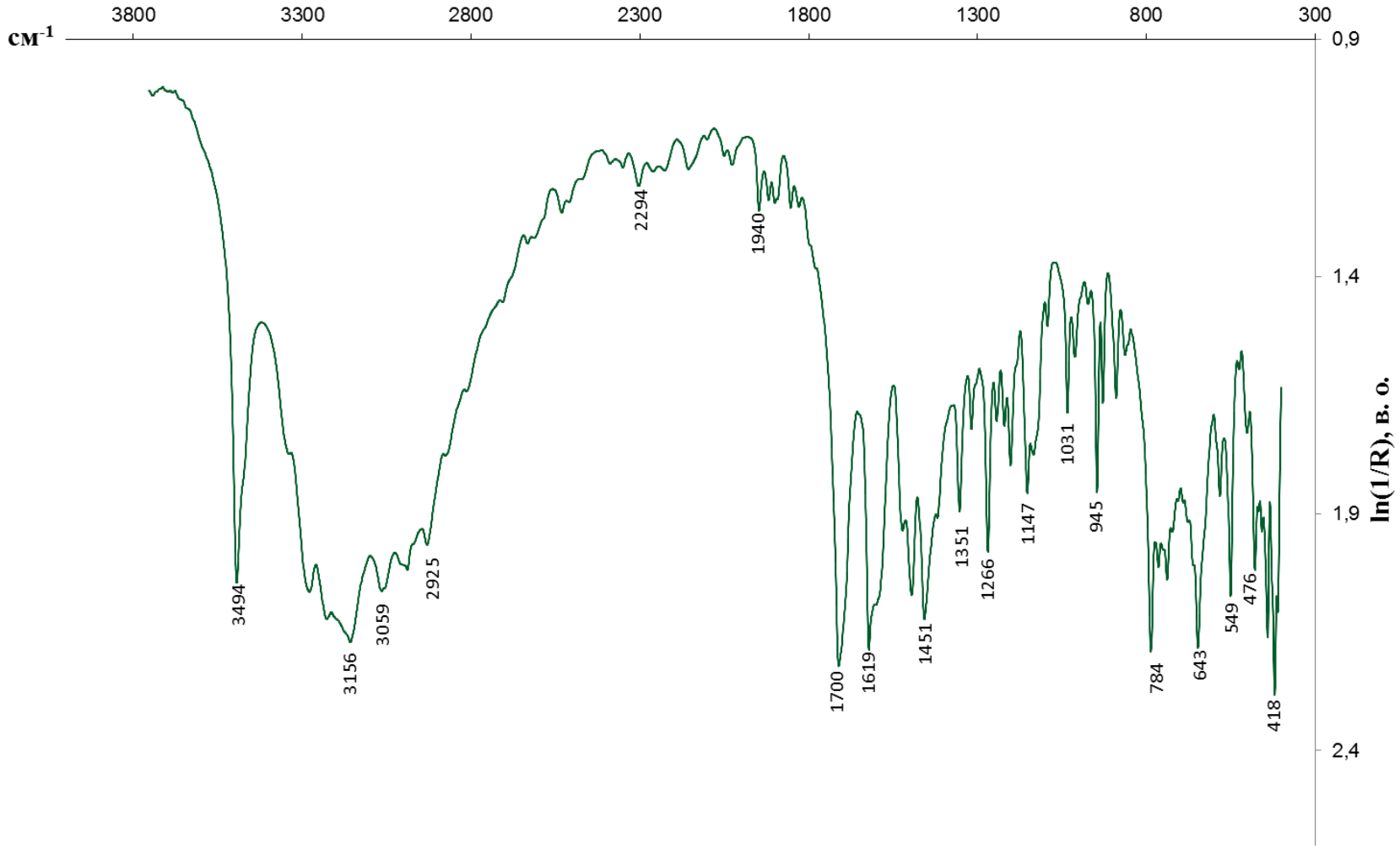


Рис. Б.1. ІЧ-спектр H_2L^1 (повний спектр 4000–400 см$^{-1}$)

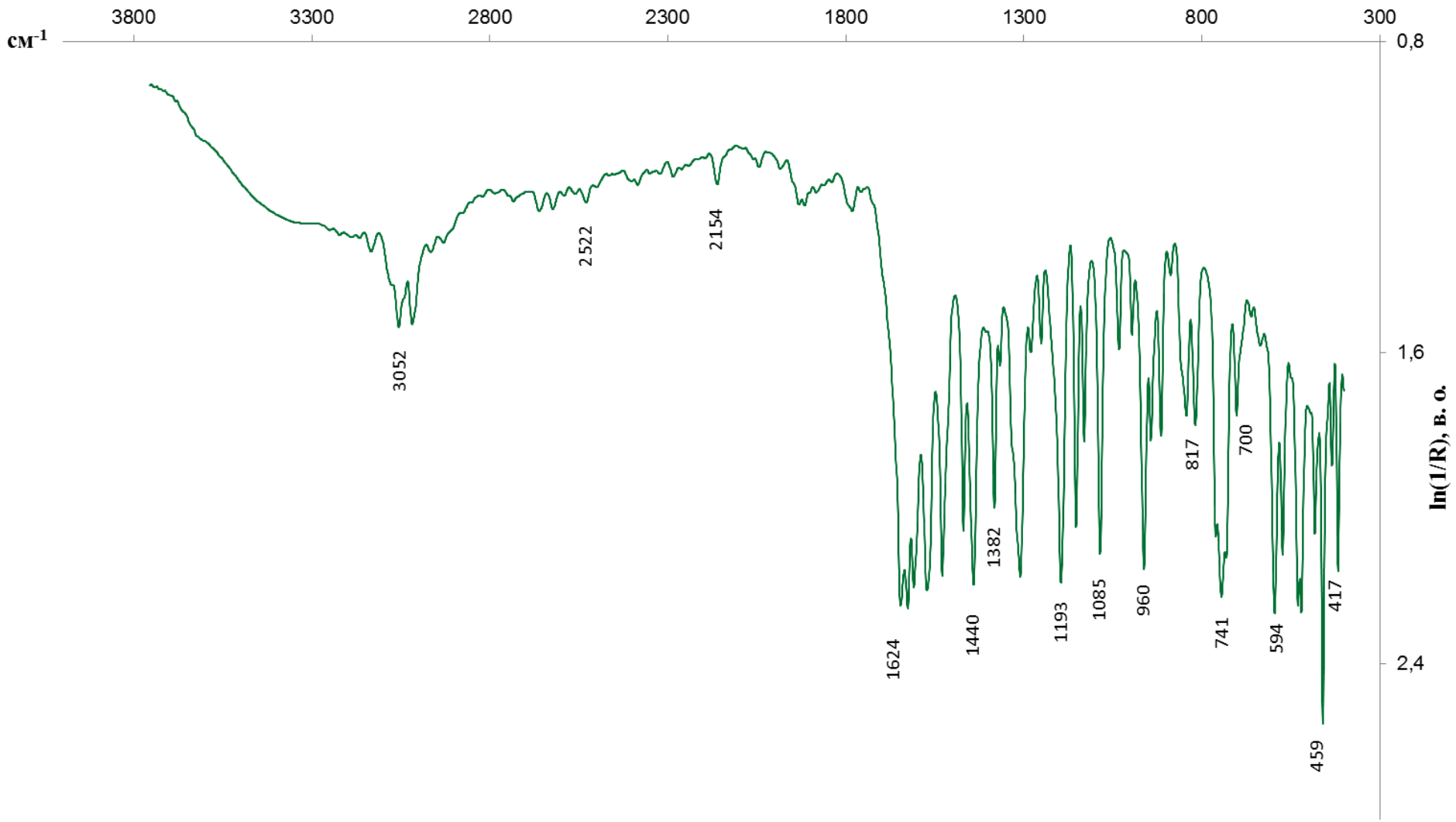


Рис. Б.2. ІЧ-спектр комплексу $Ca[CuL'^{1}]_2$ 2.1 (повний спектр 4000–400 $см^{-1}$)

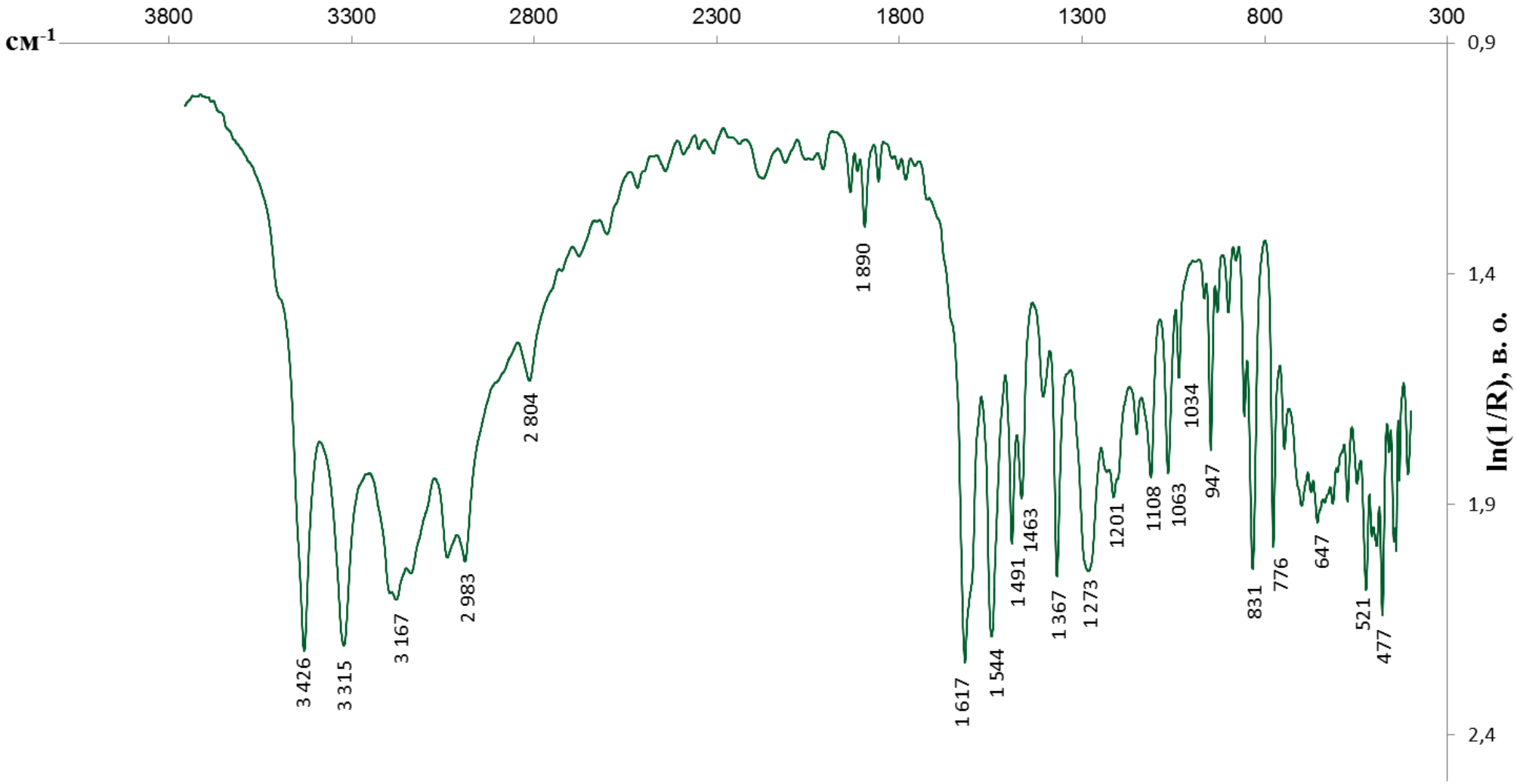


Рис. Б.3. ІЧ-спектр H_2L^2 (повний спектр 4000–400 см$^{-1}$)

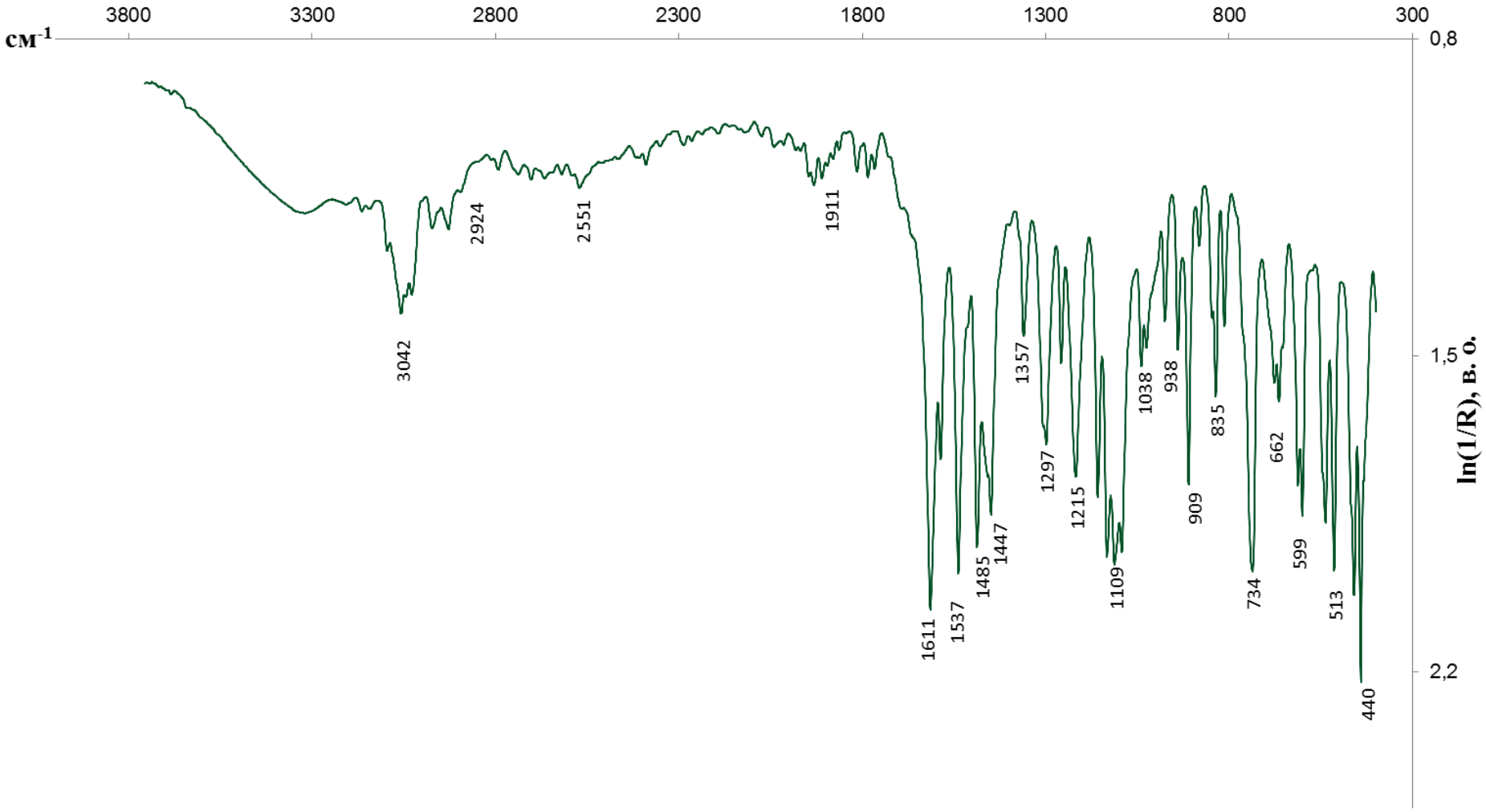


Рис. Б.4. ІЧ-спектр комплексу $Ca[NiL'^{2}]_2$ 2.12 (повний спектр 4000–400 $см^{-1}$)

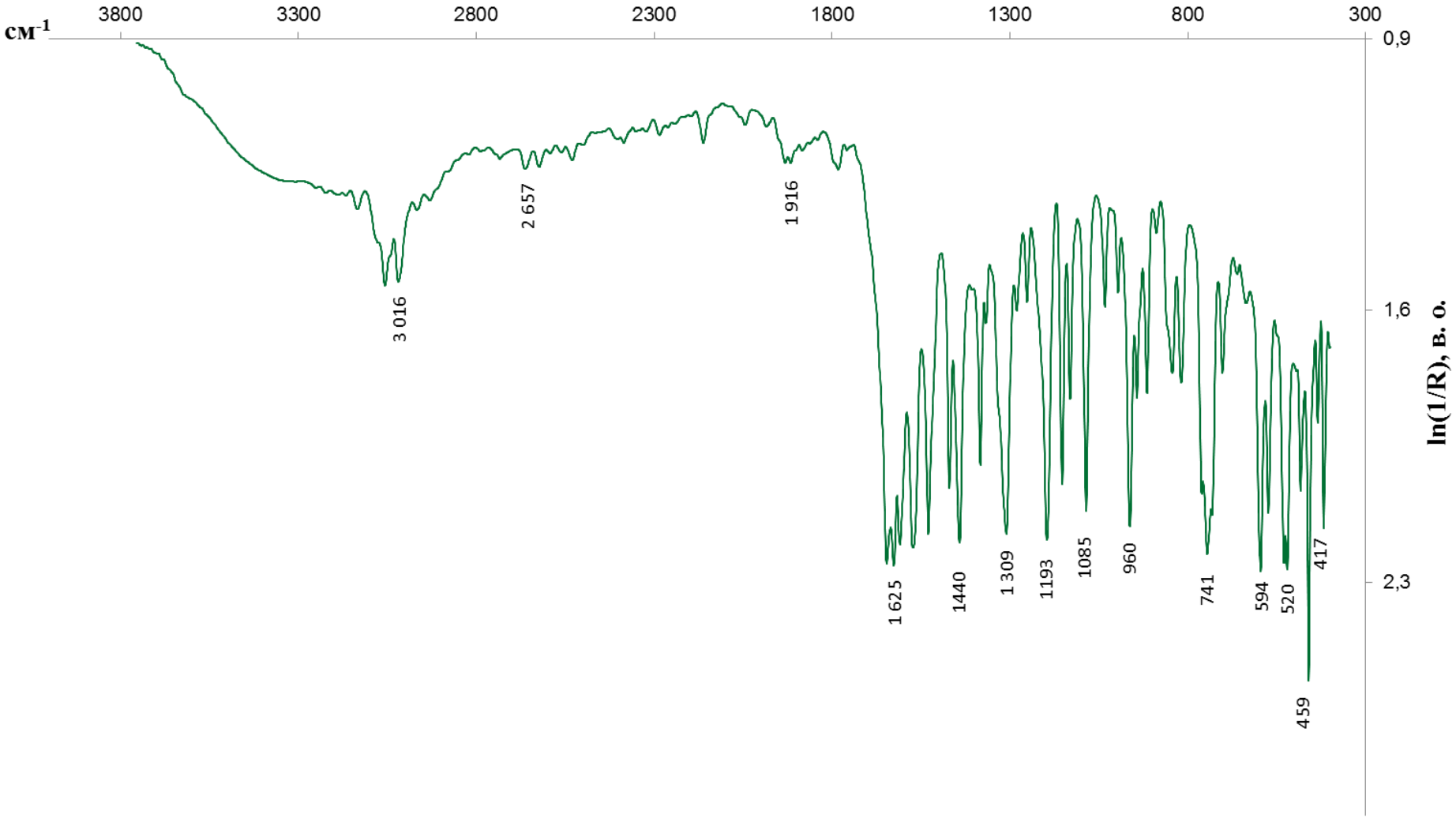


Рис. Б.5. ІЧ-спектр комплексу K[CuL'[1]] 3.9 (повний спектр 4000–400 см$^{-1}$)

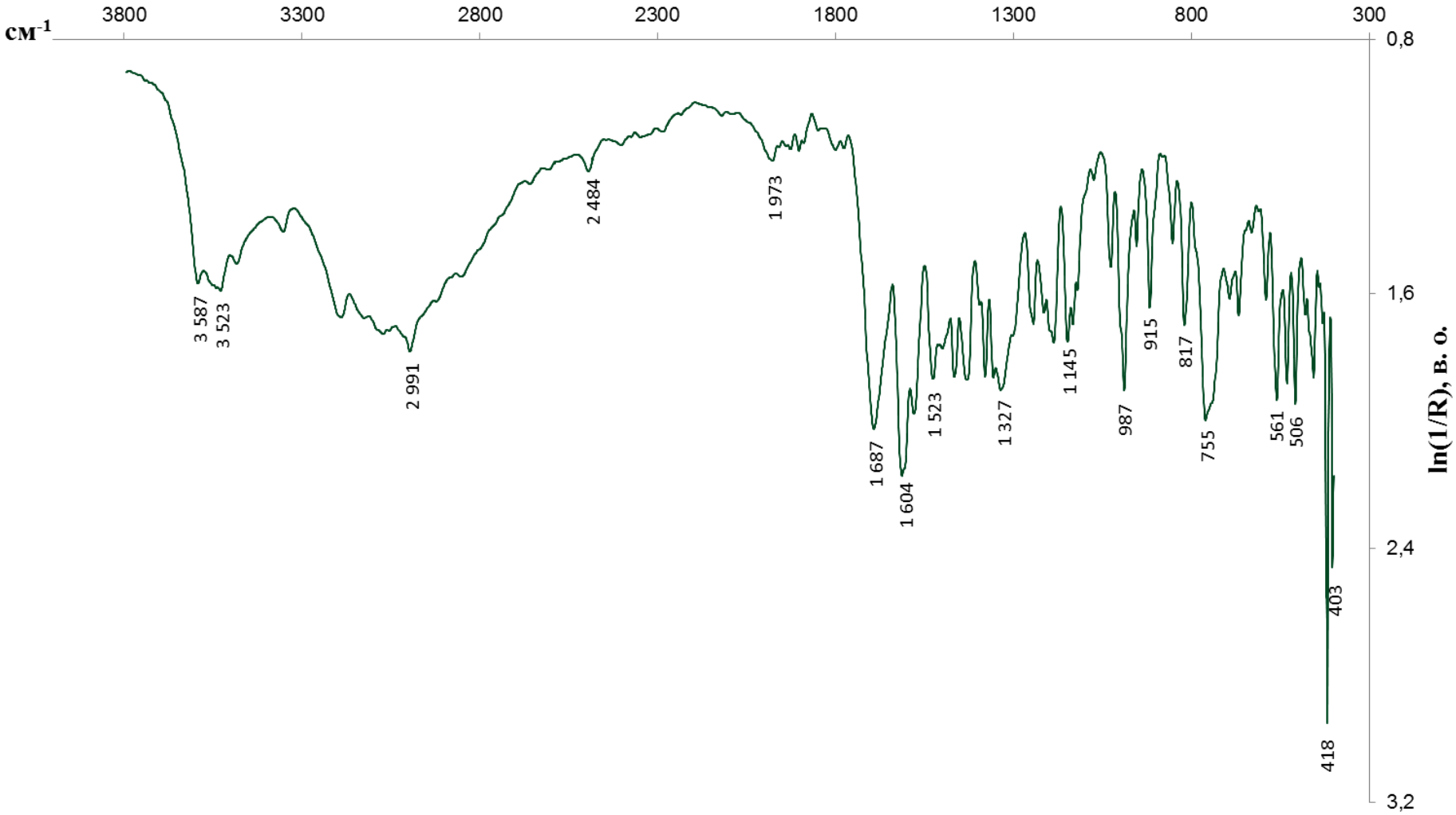


Рис. Б.6. ІЧ-спектр комплексу К[Cu(L'[1]) · $SbCl_3$] 2.15 (повний спектр 4000–400 см$^{-1}$)

Додаток В

Розширені дані рентгеноструктурного аналізу координаційної сполуки

[Cd H_2L^1 H_2O Cl_2]

Таблиця В.1

Координати атомів ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові поправки ($Å^2 \times 10^3$) у структурі [Cd H_2L^1 H_2O Cl_2]

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{экв}$
Cd(1)	12244(1)	1168(1)	122(1)	27(1)
Cl(1)	15019(1)	403(1)	1227(1)	33(1)
Cl(2)	9380(1)	2140(1)	-972(1)	29(1)
O(1)	7956(2)	1966(2)	5560(1)	43(1)
O(2)	9764(2)	2776(2)	1299(1)	32(1)
O(3)	13160(2)	4359(2)	-390(1)	40(1)
N(1)	8514(2)	3877(2)	3690(1)	29(1)
N(2)	8966(2)	4063(2)	2679(1)	31(1)
N(3)	9794(3)	653(2)	2765(1)	43(1)
C(1)	7344(3)	5557(2)	5083(1)	29(1)
C(2)	7338(3)	3826(2)	5809(1)	30(1)
C(3)	6698(3)	3955(3)	6806(1)	37(1)
C(4)	6121(3)	5808(3)	7087(1)	40(1)
C(5)	6138(3)	7532(3)	6393(2)	40(1)
C(6)	6725(3)	7402(3)	5404(1)	36(1)
C(7)	7921(3)	5517(2)	4033(1)	28(1)
C(8)	9540(3)	2462(2)	2222(1)	28(1)
H(1)	8135(6)	2061(3)	4980(18)	65
H(3C)	12258(7)	5118(14)	-665(4)	55(3)
H(3D)	13034(14)	4807(12)	116(4)	55(3)
H(2)	8884(3)	5200(30)	2338(9)	55(3)
H(3A)	10021(19)	570(30)	3333(5)	55(3)
H(3B)	10170(30)	-307(14)	2459(10)	55(3)
H(3)	6658	2799	7282	45
H(4)	5716	5891	7756	48
H(5)	5755	8773	6590	48
H(6)	6712	8571	4936	43
H(7)	7861	6722	3590	34

Таблиця В.2

Довжини зв’язків (Å) у структурі [Cd H_2L^1 H_2O Cl_2]

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
Cd(1)-O(3)	2,3406(12)	Cl(2)-Cd(1)#2	2,6715(4)	C(1)-C(6)	1,400(2)
Cd(1)-O(2)	2,3427(11)	O(1)-C(2)	1,367(2)	C(1)-C(2)	1,401(2)
Cd(1)-Cl(1)#1	2,5674(4)	O(2)-C(8)	1,250(2)	C(1)-C(7)	1,445(2)
Cd(1)-Cl(1)	2,5764(5)	N(1)-C(7)	1,284(2)	C(2)-C(3)	1,388(3)
Cd(1)-Cl(2)	2,6069(5)	N(1)-N(2)	1,370(2)	C(3)-C(4)	1,380(3)
Cd(1)-Cl(2)#2	2,6715(4)	N(2)-C(8)	1,348(2)	C(4)-C(5)	1,374(3)
Cl(1)-Cd(1)#1	2,5673(4)	N(3)-C(8)	1,324(2)	C(5)-C(6)	1,375(3)

Таблиця В.3

Валентні та торсійні кути (°) у структурі [Cd H_2L^1 H_2O Cl_2]

Кут	ω, град	Кут	ω, град
1	2	3	4
O(3)-Cd(1)-O(2)	81,85(4)	H(3C)-O(3)-H(3D)	102,4(6)
O(3)-Cd(1)-Cl(1)#1	95,14(3)	C(7)-N(1)-N(2)	116,00(13)
O(2)-Cd(1)-Cl(1)#1	176,81(3)	C(8)-N(2)-N(1)	122,13(13)
O(3)-Cd(1)-Cl(1)	86,84(4)	C(8)-N(3)-H(3A)	117,0(13)
O(2)-Cd(1)-Cl(1)	91,35(3)	C(8)-N(3)-H(3B)	116,6(9)
Cl(1)#1-Cd(1)-Cl(1)	89,544(15)	H(3A)-N(3)-H(3B)	122,1(17)
O(3)-Cd(1)-Cl(2)	90,68(3)	C(6)-C(1)-C(2)	117,57(16)
O(2)-Cd(1)-Cl(2)	86,35(3)	C(6)-C(1)-C(7)	119,19(15)
Cl(1)#1-Cd(1)-Cl(2)	92,636(14)	C(2)-C(1)-C(7)	123,24(16)
Cl(1)-Cd(1)-Cl(2)	176,840(13)	O(1)-C(2)-C(3)	118,00(15)
O(3)-Cd(1)-Cl(2)#2	168,75(3)	O(1)-C(2)-C(1)	121,29(15)
O(2)-Cd(1)-Cl(2)#2	86,90(3)	C(3)-C(2)-C(1)	120,71(16)
Cl(1)#1-Cd(1)-Cl(2)#2	96,102(14)	C(4)-C(3)-C(2)	119,60(17)
Cl(1)-Cd(1)-Cl(2)#2	93,681(14)	C(5)-C(4)-C(3)	121,00(17)
Cl(2)-Cd(1)-Cl(2)#2	88,364(13)	C(4)-C(5)-C(6)	119,33(17)
Cd(1)#1-Cl(1)-Cd(1)	90,455(15)	C(5)-C(6)-C(1)	121,76(17)
Cd(1)-Cl(2)-Cd(1)#2	91,637(13)	N(1)-C(7)-C(1)	122,31(15)
C(8)-O(2)-Cd(1)	130,06(10)	O(2)-C(8)-N(3)	123,49(15)
Cd(1)-O(3)-H(3C)	110,0(7)	O(2)-C(8)-N(2)	117,53(14)
Cd(1)-O(3)-H(3D)	106,0(6)	N(3)-C(8)-N(2)	118,96(15)
O(3)-Cd(1)-Cl(1)-Cd(1)#1	-95,18(3)	C(7)-C(1)-C(2)-O(1)	2,2(3)
O(2)-Cd(1)-Cl(1)-Cd(1)#1	-176,94(3)	C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1,3(3)
Cl(1)#1-Cd(1)-Cl(1)-Cd(1)#1	0,0	C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-177,72(17)

Продовж. табл. В.3

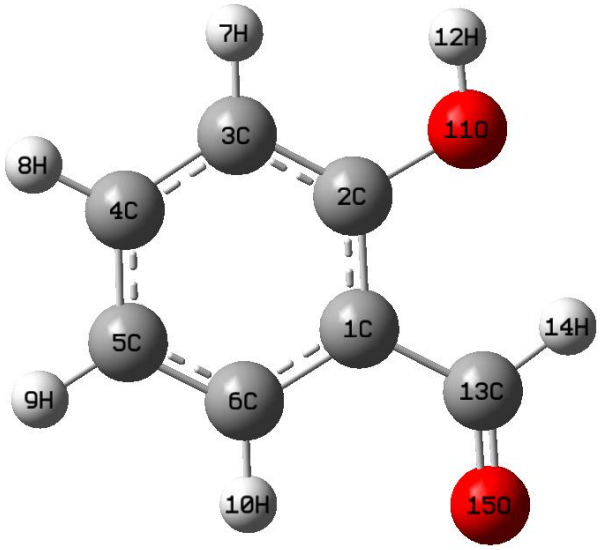
1	2	3	4
Cl(2)-Cd(1)-Cl(1)-Cd(1)#1	-133,7(2)	O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	178,13(17)
Cl(2)#2-Cd(1)-Cl(1)-Cd(1)#1	96,085(14)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2,0(3)
O(3)-Cd(1)-Cl(2)-Cd(1)#2	-168,78(3)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1,1(3)
O(2)-Cd(1)-Cl(2)-Cd(1)#2	-86,99(3)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0,4(3)
Cl(1)#1-Cd(1)-Cl(2)-Cd(1)#2	96,036(14)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-1,1(3)
Cl(1)-Cd(1)-Cl(2)-Cd(1)#2	-130,4(2)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0,2(3)
Cl(2)#2-Cd(1)-Cl(2)-Cd(1)#2	0,0	C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	179,29(18)
O(3)-Cd(1)-O(2)-C(8)	-117,41(15)	N(2)-N(1)-C(7)-C(1)	178,52(16)
Cl(1)#1-Cd(1)-O(2)-C(8)	-137,0(6)	C(6)-C(1)-C(7)-N(1)	179,60(17)
Cl(1)-Cd(1)-O(2)-C(8)	-30,79(15)	C(2)-C(1)-C(7)-N(1)	-1,4(3)
Cl(2)-Cd(1)-O(2)-C(8)	151,38(15)	Cd(1)-O(2)-C(8)-N(3)	-39,2(3)
Cl(2)#2-Cd(1)-O(2)-C(8)	62,82(15)	Cd(1)-O(2)-C(8)-N(2)	142,16(12)
C(7)-N(1)-N(2)-C(8)	-177,82(16)	N(1)-N(2)-C(8)-O(2)	174,62(15)
C(6)-C(1)-C(2)-O(1)	-178,80(17)	N(1)-N(2)-C(8)-N(3)	-4,0(3)

Операції симетрії для отримання еквавалентних атомів:

#1: -x+3,-y,-z; #2: -x+2,-y,-z

Додаток Г

Структури деяких сполук, досліджених та оптимізованих програмним пакетом GAUSSIAN-09



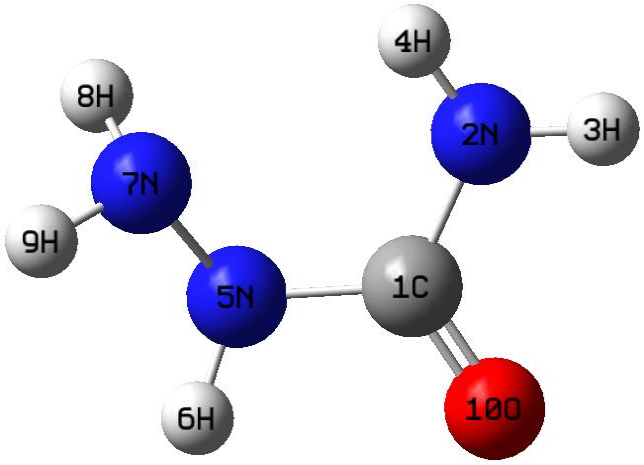
Довжина зв’язку, Å

C(2)–O(11)	C(1)–C(13)	C(13)–O(15)
1,371	1,483	1,213

Заряд за Маллікеном

O(11) –0,518	C(13) +0,409	O(15) –0,453

Рис. Г.1. Структура саліцилового альдегіду



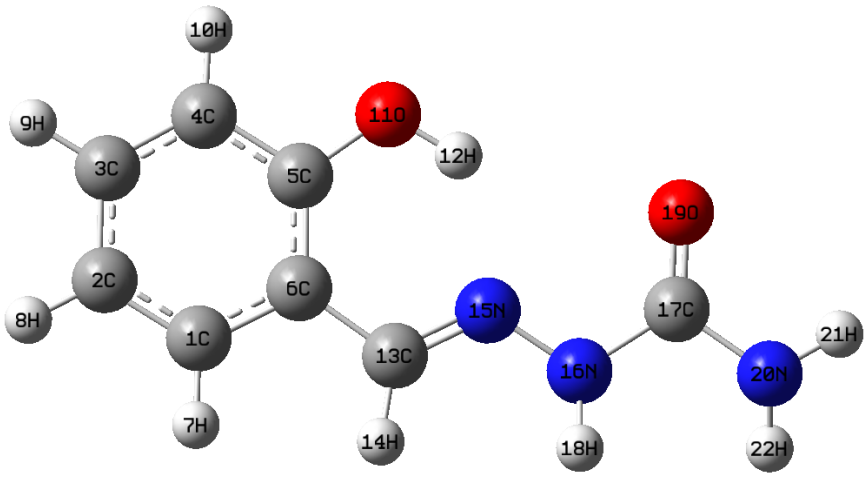
Довжина зв’язку, Å

C(1)–N(2)	C(1)–N(5)	N(5)–N(7)	C(1)–O(10)
1,391	1,451	1,433	1,223

Заряд за Маллікеном

N(7) –0,741	N(5) –0,142	C(1) +0,515	N(2) –0,266	O(10) –0,603

Рис. Г.2. Структура семикарбазиду



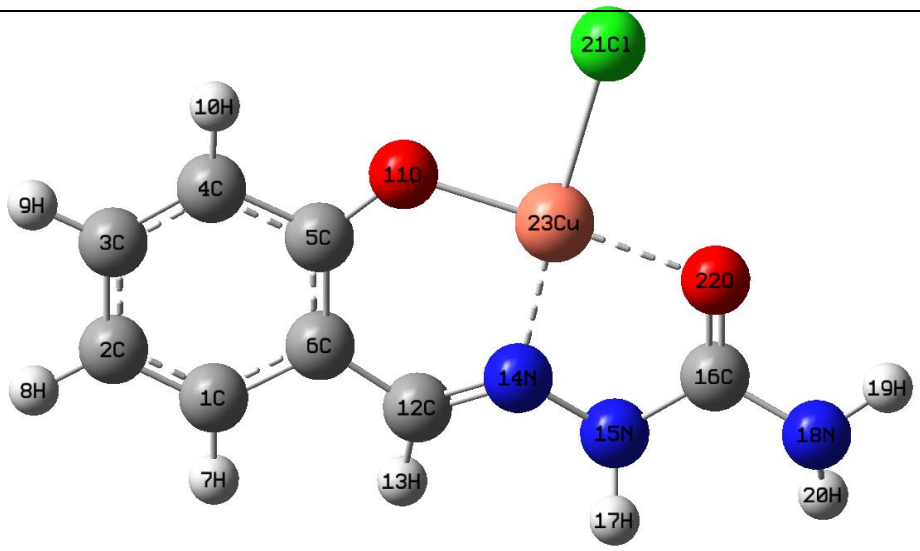
Довжина зв’язку, Å

C(5)–O(10)	C(6)–C(13)	C(13)–N(15)	N(15)–N(16)	N(16)–C(17)
1,352	1,465	1,305	1,376	1,441
C(17)–O(19)	C(17)–N(20)			
1,211	1,417			

Заряд за Маллікеном

O(11) –0,508	N(15) –0,662	N(16) +0,095	O(19) –0,597	N(20) –0,081

Рис. Г.3. Структура семикарбазону саліцилового альдегіду H_2L^1



Довжина зв’язку, Å

Cu(23)–Cl(21)	Cu(23)–N(14)	C(16)–O(22)	Cu(23)–O(11)
2,336	2,020	1,243	1,898
Cu(23)–O(22)	N(14)–N(15)	C(16)–N(15)	C(16)–N(18)
2,053	1,416	1,437	1,405

Заряд за Маллікеном

O(11) –0,594	Cu(23) +0,720	Cl(21) –0,741	O(22) –0,015
C(12) +0,316	N(14) –0,213	N(15) –0,367	N(18) –0,342

Рис. Г.4. Структура хлоро(саліциліденсемикарбазоно)купрум(II) 3.13

Додаток Д

Акти впровадження результатів дисертаційного дослідження

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Перший проректор з науково-педагогічної роботи по організації навчального процесу та його науково-методичного забезпечення

_____ О. М. Васілевський

«18» 09 2018 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи асистента кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету Панченко Тетяни Іванівни «Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом » у навчальний процес

Цим актом підтверджується, що у Вінницькому національному технічному університеті для студентів спеціальності 101 «Екологія» в навчальний процес впроваджено наступні результати дисертаційної роботи Панченко Т. І.:

– результати дослідження матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) та кадмію(II) з ароматичними основами Шиффа;

– результати дослідження складу та будови синтезованих гетерометалевих координаційних сполук з використанням сучасних фізико-хімічних методів аналізу.

Таким чином, комісія констатує, що наведені результати дисертаційної роботи Панченко Т. І. використовуються в навчальному процесі ВНТУ під час викладання таких дисциплін: «Органічна хімія в технологічних процесах», «Хімія з основами біогеохімії», «Фізико-хімічні методи аналізу навколишнього середовища».

Директор ІнЕБМД,
д.т.н., професор _____ В. Г. Петрук

Заступник директора ІнЕБМД
з навчально-методичної роботи
к.т.н., доцент _____ І. В. Васильківський

Завідувач кафедри
екології та екологічної безпеки
к.т.н., доцент _____ В. А. Іщенко

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Перший проректор з науково-педагогічної роботи по організації навчального процесу та його науково-методичного забезпечення

_____ О. М. Васілевський

«_11_» _____10_____ 2018 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи асистента кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету Панченко Тетяни Іванівни «Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом » у навчальний процес

Цим актом підтверджується, що у Вінницькому національному технічному університеті для студентів спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка» в навчальний процес впроваджено наступні результати дисертаційної роботи Панченко Т. І.:

- результати дослідження електричних властивостей гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) з ароматичними основами Шиффа;
- результати досліджень, які показують, що зміна складу гетерометалевих комплексних сполук з основами Шиффа дає можливість отримати матеріали, які володіють широким діапазоном зміни електричних властивостей – від діелектрика до низькоомного напівпровідника, які можна використовувати в електронній техніці.

Таким чином, комісія констатує, що наведені результати дисертаційної роботи Панченко Т. І. використовуються в навчальному процесі ВНТУ під час викладання таких дисциплін: «Основи мікро- та наноелектроніки», «Матеріали електронної техніки», «Матеріали мікро- та наносистемної техніки», «Фізика напівпровідників», «Фізико-хімічні основи мікро- та нанотехнологій», «Мікро- та наноелектронні сенсори».

Декан ФІРЕН,
д.т.н., професор _____ В. М. Кичак

Заступник декана ФІРЕН
з навчально-методичної роботи
к.т.н., професор _____ С. Т. Барась

Завідувач кафедри
електроніки та наносистем
д.т.н., професор _____ Й. Й. Білинський

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з наукової роботи Вінницького державного педагогічного університету ім. М. Коцюбинського

_____ А. М. Коломієць
«_____» листопада 2018 р.

АКТ
впровадження результатів дисертаційної роботи асистента кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету Панченко Тетяни Іванівни «Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом» у навчальний процес

Члени комісії у складі: завідувач кафедри хімії та методики навчання хімії, к.пед.н., доцента Блажка О. А.; к.т.н., доцента Василинич Т. М.; к.т.н., доцента Петрук Г. Д. склали цей акт про те, що у Вінницькому державному педагогічному університеті ім. М. Коцюбинського на кафедрі хімії та методики навчання хімії під час викладання дисциплін «Неорганічна хімія», «Органічна хімія», «Фізико-хімічні методи дослідження» для студентів спеціальності «Хімія» впроваджені в навчальний процес такі результати дисертаційної роботи Панченко Т. І.:

– результати дослідження матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом;
– результати дослідження складу та будови синтезованих гетерометалевих координаційних сполук з використанням сучасних фізико-хімічних методів аналізу.

Таким чином, комісія констатує, що наведені результати дисертаційної роботи Панченко Т. І. використовуються в навчальному процесі Вінницькому державному педагогічному університеті ім. М. Коцюбинського.

Завідувач кафедри хімії та методики навчання хімії к.пед.н., доцент _____ О. А. Блажко
Доцент кафедри хімії та методики навчання хімії, к.т.н., доцент _____ Т. М. Василинич
Доцент кафедри хімії та методики навчання хімії, к.т.н., доцент _____ Г. Д. Петрук