

СТИБІЙ(III) ТА БІСМУТ(III)ВМІСНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КУПРУМУ(II) З ОСНОВАМИ ШИФФА

Вінницький національний технічний університет

Анотація

Синтезовано нові гетерометалеві стибій(III)- та бісмут(III)вмісні координаційні сполуки купруму(II) з *N,N'*-біс(саліциліден)семикарбазидом. На основі даних елементного аналізу, ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного та термогравіметричного досліджень встановлено їх склад $M^1[CuL'M^2Cl_3]$ (де $M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$; $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид) та будову. Досліджено електричні властивості синтезованих сполук і показано, що вони є низькоомними напівпровідниками.

Ключові слова: гетерометалеві координаційні сполуки, стибій(III), бісмут(III), купрум(II), семикарбазон саліцилового альдегіду, напівпровідники.

Abstract

New heterometal antimony(III)- and bismuth(III)containing coordination compounds of copper(II) with *N,N'*-bis(salicylidene)semicarbazide have been synthesized. Using element analysis, IR-spectroscopy, magneto-chemical and thermogravimetric investigations have been examined the composition and structure of the complexes $M^1[CuL'M^2Cl_3]$ (where $M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$; $H_3L' = N,N'$ -bis(salicylidene)semicarbazide). It was investigated the electrical properties of the synthesized compounds and shown that they are low-semiconductors.

Keywords: heterometal coordination compounds, antimony(III), bismuth(III), copper(II), salicyl aldehyde semicarbazone, semiconductors.

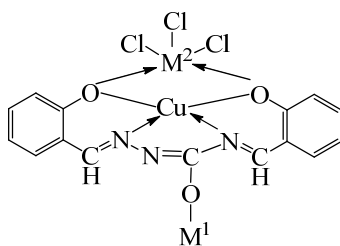
Вступ

Основи Шиффа, як органічні ліганди, займають чільне місце в сучасній синтетичній координаційній хімії завдяки наявності у їх складі ряду нуклеофільних центрів та функціональних груп, які координують з катіоном металу та утворюють цілий ряд нових моно-, бі- або поліядерних комплексів з цінними електрохімічними, магнітними, електричними, електронними та каталітичними властивостями [1, 2]. В сучасній координаційній хімії реакції комплексоутворення великої кількості f- та d-металів з семикарбазонами саліцилового альдегіду добре відомі. Проте отримання таких координаційних сполук традиційним методом синтезу є багатостадійним та складним процесом, має ряд недоліків у порівнянні з прямим [3] та матричним [4] способами, які успішно використовуються та досліджуються в останні роки.

Метою роботи був синтез нових гетерометалевих координаційних сполук загальної формули $M^1[CuL'M^2Cl_3]$ I – IV (де $M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$; $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид) і встановлення їх складу та властивостей.

Результати дослідження

Синтез гетерометалевих стибій(III)- та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) з *N,N'*-біс(саліциліден)семикарбазидом проводили при незначному нагріванні (65 °С) суміші калій або амоній [*N,N'*-біс(саліциліден)семикарбазидокупратів(II)] в хлороформі і хлориду стибію(III) або бісмуту(III) в ацетоні та перемішуванні реакційної маси. При цьому коричневий колір реакційної суміші змінювався на темно-зелений, що вказує як на проходження реакції комплексоутворення, так і очевидно, на зміну координації катіонів металу. Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук I – IV наведено в табл. Встановлено, що синтезовані комплексні сполуки I – IV практично нерозчинні у спиртах, етері, ацетоні, бензені, гексані, погано розчинні в ДМФА і ДМСО, у воді при нагріванні розкладаються. На основі даних елементного аналізу, ІЧ-спектроскопічних, магнетохімічних та термогравіметричних досліджень доведено, що гетерометалеві стибій(III)- та бісмут(III)вмісні координаційні сполуки купруму(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:



де $M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$.

Отже, можна стверджувати, що у виділених сполуках I – IV 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 фенольні атоми оксигену матричного ліганду L'.

Таблиця – Фізико-хімічні характеристики комплексних сполук I – IV

Сполука	Загальна формула	$T_{розкл}, ^\circ C$	Брутто-формула	Знайдено, % Розраховано				Вихід, %
				Cu	Sb або Bi	N	Cl	
I	$K [Cu(L') SbCl_3]$	380	$C_{15}H_{10}N_3O_3Cl_3KCuSb$	10.12	19.58	6.82	17.42	96.7
				10.39	19.95	6.87	17.39	
II	$NH_4 [Cu(L') SbCl_3]$	390	$C_{15}H_{14}N_4O_3Cl_3CuSb$	10.34	20.81	9.27	18.09	95.6
				10.76	20.66	9.48	18.01	
III	$K [Cu(L') BiCl_3]$	330	$C_{15}H_{10}N_3O_3Cl_3KCuBi$	9.12	29.25	5.82	14.98	93.7
				9.10	29.92	6.01	15.23	
IV	$NH_4 [Cu(L') BiCl_3]$	340	$C_{15}H_{14}N_4O_3Cl_3CuBi$	9.26	30.77	8.30	15.75	93.2
				9.38	30.85	8.27	15.70	

Дослідження електричних властивостей синтезованих сполук у вигляді спресованих зразків показало, що вони є низькоомними напівпровідниками, на параметри напівпровідникового матеріалу (ТКО – температурний коефіцієнт опору і В – чутливість) яких впливає природа кислоти Льюїса. Отримані гетерометалеві комплексні сполуки можуть знайти застосування на практиці при виготовленні термочутливих елементів в терморезисторах.

Висновки

Синтезовано нові гетерометалеві стибій(III)- та бісмут(III)вмісні координаційні сполуки купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом. На основі даних елементного аналізу, ІЧ-спектроскопічних, магнетохімічних та термогравіметричних досліджень встановлено склад та вірогідну будову координаційних сполук загальної формули $M^1[CuL'M^2Cl_3]$ (де $M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$; $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид). Досліджено електричні властивості синтезованих сполук та показано, що вони є низькоомними напівпровідниками і можуть знайти застосування на практиці при виготовленні термочутливих елементів в терморезисторах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

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. журн. – 2013. – 79, № 2. – С. 74 – 80.
2. 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. – 8, № 3. – С. 243 – 248.
3. Прямой синтез координационных соединений / [В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Козокзай и др.] – К.: Вентури, 1997.
4. Гэрбэлэу Н. В. Темплатный синтез макроциклических соединений / Н. В. Гэрбэлэу, В. Б. Арион. – Кишинев: Штиинца, 1990.

Тетяна Іванівна Панченко – асистент кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: tpanchenko88@gmail.com.

Panchenko Tetiana I. – Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, email: tpanchenko88@gmail.com.