

# ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ФІЗИЧНІ ПАРАМЕТРИ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНОЇ КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ КУПРУМУ(II) З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)ТІОСЕМИКАРБАЗИДОМ

<sup>1</sup>Вінницький національний технічний університет

<sup>2</sup>Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова

## Анотація

Синтезовано новий напівпровідниковий матеріал стронцій ді[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрат(II)] тетрагідрат такого складу:  $Sr[CuL']_2 \cdot 4H_2O$ , де  $L' = C_{15}H_{10}N_3O_2S$ . Проведено експериментальні вимірювання та теоретичні розрахунки основних фізичних параметрів даного матеріалу. Доведено, що даний матеріал є напівпровідником. Отримано залежності питомої провідності, опору, густини струму, концентрації носіїв заряду та сталої Холла від температури.

**Ключові слова:** гетерометалічні комплексні сполуки, купрум, напівпровідник, індукція, магнітне поле.

## Abstract

A new material of strontium di[N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazidatocuprate(II)] tetrahydride with composition  $Sr[CuL']_2 \cdot 4H_2O$ , where  $L' = C_{15}H_{10}N_3O_2S$  has been synthesized. The basic physical parameters of the material have been experimentally measurements and theoretically calculated. The material has been proved to be a semiconductor. Dependences of specific conductivity, resistance, current density, charge carrier concentration and the Hall constant on temperature have been obtained.

**Keywords:** heterometallic complex compounds, copper, semiconductor, induction, magnetic field.

## Вступ

Сучасна координаційна хімія дозволяє синтезувати різноманітні гетерометалічні комплексні сполуки з широким спектром фізико-хімічних властивостей та практичним їх застосуванням в різних галузях. Зокрема інтерес до гетерометалічних 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 – 4] та сполуки з цінними біологічними, триботехнічними, електричними, магнітними та люмінесцентними властивостями.

Проблема створення нових комплексних сполук з наперед заданими характеристиками, з яких можна виготовляти сенсори магнітного поля або температури, існує досить давно. Розв'язком цієї проблеми можуть бути матеріали створені на основі гетерометалічних координаційних сполук, які, з одного боку, володіють значно більшою розмаїтістю структурних і фізико-хімічних властивостей, в порівнянні з неорганічними напівпровідниками, а з іншого – можливістю їх хімічного модифікування. Синтез та дослідження створених напівпровідникових матеріалів дозволяє реалізувати нові фізичні принципи, що дає можливість підвищити надійність, ефективність, якість та знизити матеріаломісткість виробів.

В наш час розроблена і впроваджена у виробництво велика кількість сенсорів різних фізичних величин, які відрізняються за принципом дії та робочими параметрами. В більшості із них чутливий елемент виготовлений на основі металів, сплавів, неорганічних та органічних речовин. Особливий інтерес викликає розробка сенсорів температури та магнітного поля на основі гетерометалічних комплексних сполук, які володіють напівпровідниковими властивостями [5, 6].

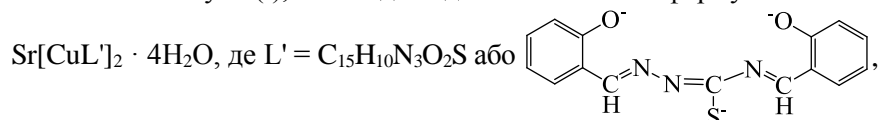
Метою роботи є розробка та дослідження властивостей нового сенсора на основі синтезованої гетерометалічної координаційної сполуки купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом.

### Результати дослідження

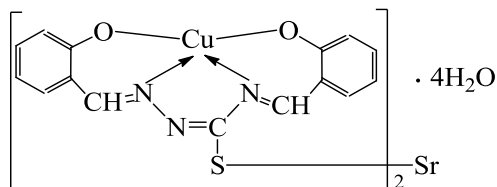
З літератури відомо [7 – 9], що гетерометалічні комплексні сполуки в твердому спресованому стані володіють широким спектром електропровідних властивостей, які залежать від природи центрального атома, гетероатома та хелатуючого і місткового лігандів і змінюються в широкому інтервалі від діелектрика до низькоомного напівпровідника. На практиці такі сполуки можуть бути використані як напівпровідниковий матеріал для виготовлення терморезисторів.

З метою пошуку нових гетерометалічних комплексних сполук, які володіють напівпровідниковими властивостями була розроблена методика синтезу *стронцій ди[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрату(II)] тетрагідрату*, такого складу  $\text{Sr}[\text{CuL}'_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , де  $\text{H}_3\text{L} = \text{N,N}'\text{-біс(саліциліден)тіосемикарбазид}$ . Стронцій ди[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрат(II)] тетрагідрат (I) синтезували шляхом змішування водно-етанольних (1:1) розчинів тіосемикарбазону саліцилового альдегіду,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1 та водного розчину  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  до pH = 9 – 10 при постійному перемішуванні та нагріванні ( $t = 65 - 70^\circ\text{C}$ ).

Синтезована гетерометалічна сполука (I), є дрібнокристалічним коричневим порошком, який добре розчинний в ДМФА та ДМСО, гірше – етанолі, ацетоні, практично нерозчинний в воді, хлороформі, ацетонітрилі та тетрахлорметані. На основі даних елементного аналізу, ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного, термогравіметричного досліджень і даних молярної електропровідності встановлено склад комплексної сполуки (I), який відповідає такій хімічній формулі:



а детальний аналіз отриманих фізико-хімічних даних дозволяє запропонувати наступну координацію катіонів металів в сполуці I [11]:



Оскільки, синтезована гетерометалічна координаційна сполука купруму(II) і стронцію з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом містить у своєму складі кристалізаційні молекули води, то вимірювання електропровідних властивостей проводили після витримання її в сушильній шафі при  $105^\circ\text{C}$  до постійної маси.

Молярна маса виділеної та зневодненої комплексної сполуки  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2\text{S})_2]$  дорівнює 807,37 г/моль, а кількість валентних електронів в одній молекулі – 210.

Для проведення експериментальних досліджень використовували циліндричний зразок масою 0,1 г та об'ємом  $17,67 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$ , який виготовляли з зневодненої комплексної сполуки (I) методом пресування за спеціально розробленою методикою. Проведено експериментальні вимірювання та теоретичні розрахунки основних фізичних параметрів даного матеріалу. Розраховано густину речовини –  $5,65 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , масу однієї молекули –  $134,07 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ , кількість молекул в об'ємі досліджуваного циліндричного зразка –  $7,46 \cdot 10^{19}$ , кількість валентних електронів –  $1566,69 \cdot 10^{19}$ .

Проведені дослідження електропровідних властивостей синтезованого, зневодненого та спресованого *стронцій ди[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрату(II)]* в інтервалі температур 323 – 413 К показали, що при збільшенні температури його питомий опір різко зменшується від  $1,2 \cdot 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  до  $3,6 \cdot 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , що є типовим для напівпровідникових матеріалів. Експериментальні вимірювання дали можливість розрахувати питому провідність матеріалу ( $\sigma$ ) для цих температур та визначити ширину забороненої зони. Для  $T_1 = 323 \text{ К}$  –  $\sigma_1 = 8,33 \cdot 10^{-13} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ , а для  $T_2 = 413 \text{ К}$  –  $\sigma_2 = 2,77 \cdot 10^{-8} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ . Ширина забороненої зони –  $\Delta E = 1,33 \text{ eV}$ .

На основі експериментальних даних отримано логарифмічні залежності питомої провідності, опору, густини струму, концентрації носіїв заряду та сталої Холла від температури, детальний аналіз яких показав, що в діапазоні температур від 273 К до 493 К: питома провідність досліджуваного зразка

зростає від  $1,32 \cdot 10^{-16}$  (Ом·см)<sup>-1</sup> до  $1,2 \cdot 10^{-5}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>; опір матеріалу зменшується з  $5,1 \cdot 10^{17}$  Ом до  $5,6 \cdot 10^6$  Ом; густина струму зростає від  $2,64 \cdot 10^{10}$  А/м до  $23,83$  А/м, при напрузі живлення 10 В; концентрація носіїв заряду зростає від  $1,4 \cdot 10^{26}$  м<sup>-3</sup> до  $1,26 \cdot 10^{37}$  м<sup>-3</sup>; константа Холла зменшується від  $5,243 \cdot 10^8$  м<sup>3</sup>·Кл<sup>-1</sup> до  $5,8 \cdot 10^{19}$  м<sup>3</sup>·Кл<sup>-1</sup>. Також отримано логарифмічні залежності напруженості електричного поля, всередині пластини розмірами  $0,5 \times 0,5 \times 0,15$  мм, від індукції магнітного поля та напруги Холла, на основі яких виявили, що напруженість збільшується від  $1,38 \cdot 10^{18}$  В/м до  $1,38 \cdot 10^{16}$  В/м, а Холлівська напруга зростає від  $6,9 \cdot 10^{-22}$  до  $6,9 \cdot 10^{-20}$  В.

## Висновки

Розроблено новий чутливий елемент на основі синтезованої гетерометалічної комплексної сполуки складу  $\text{Sr}[\text{CuL}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , де  $\text{H}_3\text{L} = \text{N}, \text{N}'$ -біс(саліциліден)тіосемикарбазид. Доведено, що даний матеріал є напівпровідником. Наведено методику синтезу такого матеріалу та досліджено вплив температури і магнітного поля на його фізичні властивості.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Патент № 71308 А, Україна, МПК H01M4/90, H01M4/92. Гетерометалеві комплекси  $[\text{M}(\text{II})(\text{L})][\text{ZnCl}_4]$  ( $\text{M}(\text{II}) = \text{Cu}, \text{Ni}$ ;  $\text{L} = 4,6,6$ -триметил-1,9,діаміно-3,7-діазанона-3-єн) як прекурсор для одержання електродокаталізаторів 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.
2. Heterometallic CoIII/FeIII 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.
3. Application of Nickel(II) Thiosemicarbazone Supported on Nano Porous Silica as a Catalyst for Selective Oxidation of Alcohols. / [M. Nakimi, R. Takjoo, A. Gholami, T. Tabari] // Materials Science and Engineering, B. – Journal – Elsevier. – 2011. – No.1. – P. 759–765.
4. Ruthenium(II) Carbonyl Complexes Containing Pyridoxalthiosemicarbazone and Trans-bis(triphenylphosphine/arsine): Synthesis, Structure and their Recyclable Catalysis of Nitriles to Amides and Synthesis of Imidazolines // [R. Manikandan, P. Anitha, G. Prakash at al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2015. – Vol. 398. – P. 312–324.
5. Дослідження впливу температури на фізичні параметри напівпровідника  $\mu$ -метоксо(купрум(II), бісмут(III)) ацетилацетонату / [О. В. Осадчук, В. В. Мартинюк, М. В. Євсєєва, О. О. Селецька] // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2019 – №4 (145). – С.80–86.
6. Сенсор на основі гетерометалічної комплексної сполуки Купруму(II) з  $\text{N}, \text{N}'$ -біс(саліциліден)тіосемикарбазидом / [О. В. Осадчук, В. В. Мартинюк, Т. І. Сидорук, М. В. Євсєєва] // Вісник Хмельницького національного університету. – 2019. – Т. 277, № 5. – С. 169–175.
7. 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.
8. Гетероядерные комплексные соединения железа(III) и неодима(III) с оксикислотами как исходные вещества для синтеза наноматериалов / [И. В. Шабанова, Т. П. Стороженко, В. И. Зеленев и др.] // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2004. №3. – С. 91–94.
9. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з  $\text{N}, \text{N}'$ -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.
10. Panchenko T. Copper(II) and nickel(II) with  $\text{N}, \text{N}'$ -bis(sali-cylidene)thiosemicarbazide heterometal complex compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // Chem. & Chem. Technology. – 2014. – Vol 8, № 3. – P. 243–248.

**Тетяна Іванівна Сидорук** – канд. хім. наук, старший викладач кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, email: [tpanchenko88@gmail.com](mailto:tpanchenko88@gmail.com).

**Sydoruk Tetiana I.** – Cand. Sc. (Chem.), Senior lecturer of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, email: [tpanchenko88@gmail.com](mailto:tpanchenko88@gmail.com);

**Марія Василівна Євсєєва** – канд. хім. наук, доцент кафедри фармацевтичної хімії, Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова, м. Вінниця, e-mail: [evseevamv359@gmail.com](mailto:evseevamv359@gmail.com);

**Evseeva Maria V.** – Cand. Sc. (Chem.), Associate Professor of the Department of Pharmaceutical Chemistry, National Pirogov Memorial Medical University, Vinnytsya, Vinnytsia, email: [evseevamv359@gmail.com](mailto:evseevamv359@gmail.com).