



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **126163** (13) **U**
(51) МПК (2018.01)
C01G 55/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

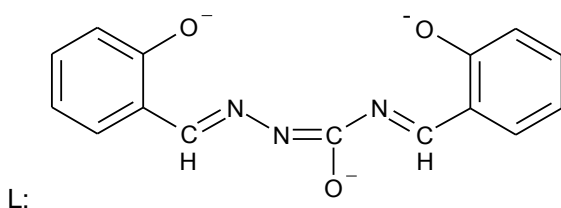
(21) Номер заявки: u 2017 12879	(72) Винахідник(и): Ранський Анатолій Петрович (UA), Панченко Тетяна Іванівна (UA), Євсєєва Марія Василівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 26.12.2017	(73) Власник(и): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.06.2018	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.06.2018, Бюл.№ 11	

(54) СПОСІБ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗУ ГЕТЕРОМЕТАЛЕВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

(57) Реферат:

Спосіб матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук включає взаємодію етанольних розчинів семикарбазону саліцилового альдегіду, солей d-металів, саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1 (розчин I, стадія I) та водно-етанольного розчину гідроксидів s-металів (розчин II, стадія II), їх перемішування та нагрівання ($t=65-70$ °C) впродовж 1,5-2,0 годин при $pH=9-10$. При цьому в розчин I додають каталітичну кількість алкоголяту лужного металу, що забезпечує на стадії I слаболужне середовище ($pH=7,5-8$), та розчин II, який складається із еквівалентної кількості гідроксиду s-металу в розчині $C_2H_5OH - ДМСО$ (3:1), що забезпечує на стадії II лужне середовище ($pH=9,0-10,0$); реакційну масу витримують впродовж 0,5 години та виділяють із неї гетерометалеві координаційні сполуки загальної формули:

$M^1[M^2L(H_2O)_a]_2 \cdot bH_2O$,
де $M^1=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$; $M^2=Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$; $a=0,2$; $b=0-5$.



UA 126163 U

Корисна модель належить до способів одержання координаційних сполук, що містять s- (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) і d- (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) елементи металів з N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, які можуть бути застосовані як нові матеріали з цінними електрохімічними, магнітними, електричними, електронними та каталітичними властивостями.

5 В сучасній координаційній хімії реакції комплексоутворення великої кількості d- та f-металів з семикарбазонами саліцилового альдегіду добре відомі. Утворення конкретного типу гетерометалевих координаційних сполук залежить від умов проведення синтезу, природи комплексоутворюючого металу, природи розчинника та pH середовища.

10 Відомий спосіб матричного синтезу гетерометалевих N^1, N^4 -біс(саліциліден)ізосемикарбазидатоміді(II), нікелю(II) і лужноземельних елементів [Журн. общей химии. - 1997. - Т. 67, вып. 5. - С. 838-841], який полягає у взаємодії етанольних розчинів семикарбазону саліцилового альдегіду, неорганічної солі d-елементу, саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1 та водно-етанольного розчину гідроксиду s-елементу, перемішуванні та нагріванні ($t \sim 60^\circ \text{C}$) реакційної суміші протягом 40 хв. при $\text{pH} = 8-9$.

15 Недоліком такого способу синтезу є те, що він стосується координаційних сполук d- (Cu^{2+} , Ni^{2+}) металів на основі семикарбазону саліцилового альдегіду, які мають у своєму складі три хелатних цикли і зовнішньолігандний зв'язок s- (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) метал-О та не включає синтез подібних кобальтових координаційних сполук, що суттєво звужує можливості даного способу синтезу координаційних сполук темплантним методом. Крім цього, низький вихід кінцевих

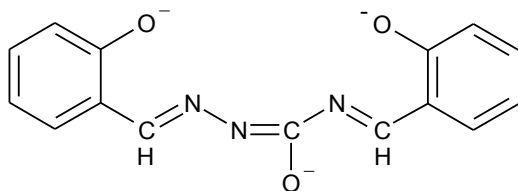
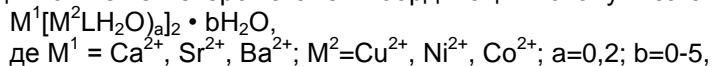
20 координаційних сполук, який складає лише 65-72 % мас.
Відомий спосіб синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), нікелю(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, обраний за прототип [Укр. хім. журн. - 2013. - 79, № 2. - С. 74-80], який полягає у взаємодії етанольних розчинів семикарбазону саліцилового альдегіду заявлених солей 3d-металів, саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1 та водно-етанольного розчину гідроксидів s-металів, перемішуванні та нагріванні ($t = 65-70^\circ \text{C}$) реакційної суміші впродовж 1,5-2,0 годин при $\text{pH} = 9-10$.

25 Недоліком такого способу синтезу гетерометалевих координаційних сполук є велика тривалість проведення реакції (1,5-2,0 годин) та низький вихід кінцевих продуктів реакції 60-72 % мас., а також відсутність стадійного контролю pH середовища при проведенні реакції, що знижує вихід кінцевих координаційних сполук. Вказані недоліки суттєво зменшують синтетичні можливості матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук.

30 В основу корисної моделі поставлена задача створення способу матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук, в якому за рахунок постадійного контролю pH середовища при комплексоутворенні, використання додаткового органічного розчинника та порядку його введення до реакційного середовища отримують заявлені координаційні сполуки, що зменшує тривалість проведення реакції, а також збільшує вихід синтезованих сполук.

35 Поставлена задача вирішується тим, що у способі матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук, що полягає у взаємодії етанольних розчинів семикарбазону саліцилового альдегіду, солей d-металів, саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1 (розчин I, стадія I) та водно-етанольного розчину гідроксидів s-металів (розчин II, стадія II), їх перемішуванні та нагріванні ($t = 65-70^\circ \text{C}$) впродовж 1,5-2 годин при $\text{pH} = 9-10$, згідно з корисною моделлю, в розчин I додають каталітичну кількість алкоголяту лужного металу, що забезпечує на стадії I слаболужне середовище ($\text{pH} = 7,5-8$) та розчин II, який складається із еквівалентної кількості гідроксиду s-металу в розчині $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{DMCO}$ (3:1), що забезпечує на стадії II лужне

45 середовище ($\text{pH} = 9,0-10,0$). Реакційну масу при цьому витримують впродовж 0,5 години та виділяють із неї гетерометалеві координаційні сполуки загальної формули:



L:

50 Авторами корисної моделі підтверджена "збірка" лігандної складової на основі семикарбазону саліцилового альдегіду та іонів d-металів з утворенням заявлених гетерометалевих координаційних сполук загальної формули наведеної вище.

Конкретний приклад реалізації способу, що заявляється.

Приклад. Матричний синтез гетерометалевих координаційних сполук загальної формули $M^1[M^2L(H_2O)_a]_2 \cdot bH_2O$ (де $M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$; $a=0,2$; $b=0-5$).

Кальцій ди[N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)] три гідрат (I). Наважку семикарбазону саліцилового альдегіду 1,79 г (0,01 моль) розчиняли в 20 мл етанолу на водяній бані ($t \sim 65^\circ C$). В отриманий розчин вносили 1,35 г (0,01 моль) $CuCl_2$ розчиненого в 20 мл етанолу та 1,22 г (0,01 моль) саліцилового альдегіду. Отриману суміш нагрівали до $65^\circ C$, вносили каталітичну кількість алкоголята кальцію до $pH=7,5-8$ та витримували на водяній бані 20 хв. при інтенсивному перемішуванні. В нагріту реакційну суміш ($t \sim 65^\circ C$) поступово додавали еквівалентну кількість $Ca(OH)_2$ розчиненого в $C_2H_5OH + DMSO$ (3:1) до $pH=9-10$. При цьому колір реакційної суміші змінювався з зеленого (при $pH=8$) на коричневий (при $pH=10$) з утворенням кінцевого дрібнокристалічного осаду. Реакційну суміш витримували на водяній бані впродовж 0,5 години, далі охолоджували та залишали на ніч при кімнатній температурі. Коричневий осад відфільтровували на фільтрі Шотта, ретельно промивали холодним етанолом, етером і сушили в екскаторі над $CaCl_2$ до постійної маси при кімнатній температурі. Вихід 5,86 г (75%). Аналогічно синтезували і інші II-VIII гетерометалеві комплексні сполуки (табл. 1) використовуючи відповідно M^2Cl_2 ($M^2=Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$) і $M^1(OH)_2$ ($M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$).

Склад та будову отриманих гетерометалевих координаційних сполук I-VIII доведено на основі даних елементного аналізу (табл. 1), ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного та термогравіметричного досліджень і даних молярної електропровідності.

Таблиця 1

Результати елементного аналізу та практичний вихід гетерометалевих координаційних сполук загальної формули: $M^1[M^2L(H_2O)_a]_2 \cdot bH_2O$

Сполука	Назва сполуки	Брутто-формула	Знайдено Розраховано, %			Вихід, %
			M ¹ (Ca, Sr, Ba)	M ² (Cu, Ni, Co)	N	
I	Кальцій ди[N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)] тригідрат	$C_{30}H_{26}N_6O_9Cu_2Ca$	5,18	16,42	10,63	75
			5,12	16,37	10,74	
II	Стронцій ди[N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	$C_{30}H_{20}N_6O_6Cu_2Sr$	11,23	16,58	10,65	79
			11,34	16,49	10,82	
III	Барій ди[N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	$C_{30}H_{20}N_6O_6Cu_2Ba$	16,82	15,31	10,32	77
			16,61	15,52	10,18	
IV	Кальцій ди[N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидато-ніколат(II)] тетрагідрат	$C_{30}H_{28}N_6O_{10}Ni_2Ca$	4,91	15,08	10,42	72
			5,06	14,94	10,63	
V	Стронцій ди[N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидато-ніколат(II)] пентагідрат	$C_{30}H_{30}N_6O_{11}Ni_2Sr$	10,40	13,65	10,04	77
			10,28	13,79	9,81	
VI	Барій ди[N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидато-ніколат(II)] пентагідрат	$C_{30}H_{30}N_6O_{11}Ni_2Ba$	15,27	12,87	9,33	79
			15,14	13,04	9,28	
VII	Стронцій ди[діакваN, N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокобальтат(II)] дигідрат	$C_{30}H_{32}N_6O_{12}Co_2Sr$	10,39	13,96	9,86	67
			10,07	13,50	9,61	
VIII	Барій ди[діакваN, N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокобальтат(II)] тетрагідрат	$C_{30}H_{36}N_6O_{14}Co_2Ba$	14,19	12,18	8,64	71
			14,29	12,30	8,76	

Для розчинних в ДМФА комплексних сполук I-VIII було визначено молярну електропровідність (табл. 2) та показано, що вони є триіонними електролітами. На основі даних магнетохімічного дослідження ніколвмісних сполук IV-VI встановлено, що вони є діаманітними. Вимірювання молярної магнітної сприйнятливості сполук I-III (табл. 2) показало, що величини їх μ_{ef} близькі до чисто спінового значення ($\mu_{ef} = 1,73$ М. Б.) для одного неспареного електрона,

що вказує на відсутність обмінної взаємодії між йонами Cu^{2+} в синтезованих комплексах. Значення $\mu_{\text{еф}}$ для сполук VII, VIII відповідає ступеню окиснення кобальту 2+.

5 Термогравіметричне дослідження сполук I-VIII показало (табл. 2), що всі виділені сполуки є термічно стійкими аж до 300-340 °С, при цьому виділені гетерометалеві кобальтвмісні сполуки VII, VIII на 40-50 °С більш термічно стійкі ніж аналогічні купрум- і ніколвмісні комплекси I-VI.

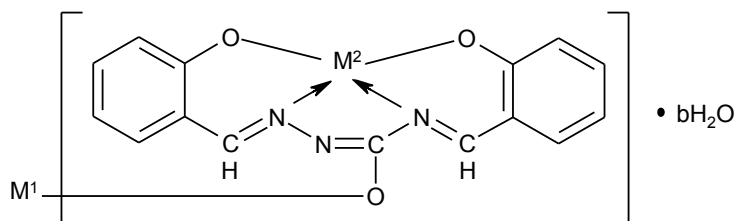
Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості сполук I-VIII

Сполука	Колір	Молярна електропровідність в ДМФА, $\text{Ом}^{-1}\text{-см}^2\text{ моль}^{-1}$	$\mu_{\text{еф}}$, М. Б. (293 К)	$T_{\text{розкл}}$, °С
I	коричневий	245	1,71	360
II	коричневий	240	1,73	360
III	коричневий	256	1,79	370
IV	оранжевий	260	діамагн.	340
V	оранжевий	244	діамагн.	360
VI	оранжевий	252	діамагн.	360
VII	коричневий	261	5,84	400
VIII	коричневий	249	5,92	410

10 ІЧ-спектроскопічне дослідження. Для виключення накладання в ІЧ-спектрах сполук I-VIII смуг валентних коливань молекул H_2O в областях $\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ 3550-3200 см^{-1} і $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ 1630-1600 см^{-1} з деякими смугами поглинання ліганду, їх попередньо витримували в сушильній шафі при 105 °С до постійної маси. В ІЧ-спектрах синтезованих сполук I-VIII відсутні смуги поглинання деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в області 1215-1270 см^{-1} та смуги поглинання $\delta(\text{NH}_2)$ при 1610 см^{-1} і $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$ при 3410 см^{-1} в порівнянні з ІЧ-спектром семикарбазону саліцилового альдегіду. Цей факт підтверджує координацію фенольного атома 15 кисню та участь атомів нітрогену амідної групи в конденсації з молекулою саліцилового альдегіду на матриці катіона d-елемента з утворенням нового тетрадентатного ліганду. На користь утворення такого ліганду в ІЧ-спектрах комплексних сполук I-VIII свідчить і зниження частот $\nu(\text{C}-\text{O})$ на 30-40 см^{-1} в порівнянні з ІЧ-спектром семикарбазону саліцилового альдегіду. В ІЧ-спектрах сполук VII, VIII в області 760-780 см^{-1} присутня додаткова смуга поглинання, яку 20 можна віднести до $\gamma(\text{H}-\text{O}-\text{H})$, що свідчить про участь молекул води в координації з іоном металу.

На основі отриманих фізико-хімічних даних запропоновано таку координацію катіонів металів в сполуках I-VI:

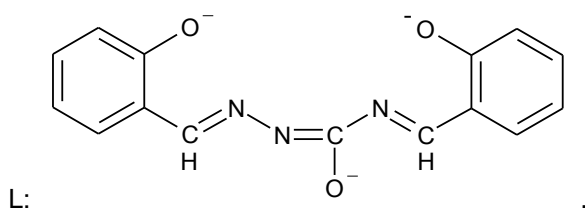


25 де $M^1 = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; $M^2 = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $b=0-5$.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

30 Спосіб матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук, що включає взаємодію етанольних розчинів семикарбазону саліцилового альдегіду, солей d-металів, саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1 (розчин I, стадія I) та водно-етанольного розчину гідроксидів s-металів (розчин II, стадія II), їх перемішування та нагрівання ($t=65-70$ °С) впродовж 1,5-2,0 годин при $\text{pH}=9-10$, який **відрізняється** тим, що в розчин I додають каталітичну кількість 35 алкоголю лужного металу, що забезпечує на стадії I слаболужне середовище ($\text{pH}=7,5-8$), та розчин II, який складається із еквівалентної кількості гідроксиду s-металу в розчині $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - ДМСО (3:1), що забезпечує на стадії II лужне середовище ($\text{pH}=9,0-10,0$); реакційну масу витримують впродовж 0,5 години та виділяють із неї гетерометалеві координаційні сполуки загальної формули:

$M^1[M^2L(H_2O)_a]_2 \cdot bH_2O$,
де $M^1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$; $a=0,2$; $b=0-5$,



Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601