



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **129202** (13) **U**  
(51) МПК (2018.01)  
**C01G 55/00**

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

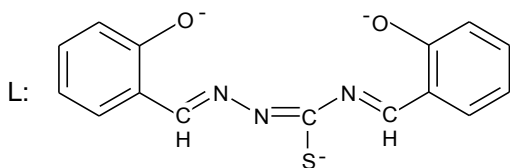
**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2018 04083</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Панченко Тетяна Іванівна (UA), Ранський Анатолій Петрович (UA), Євсєєва Марія Василівна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>16.04.2018</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.10.2018</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.10.2018, Бюл.№ 20</b>	

**(54) СПОСІБ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗУ ГЕТЕРОМЕТАЛЕВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПЛУК КУПРУМУ (II) ТА НІКОЛУ (II) З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)ТІОСЕМИКАРБАЗИДОМ****(57) Реферат:**

Спосіб матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму (II) та ніколу (II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом полягає у взаємодії етанольних розчинів ліганду, солі d-металу, саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1 (розчин I, стадія I) та водно-етанольного розчину гідроксиду лужноземельного металу до рН=9,0-10,0 (розчин II, стадія II), їх перемішуванні та нагріванні (t=65-70 °C). Як ліганд використовують тіосемикарбазон саліцилового альдегіду та полягає в тому, що на стадії I створюють слаболужне середовище (рН=8) шляхом введення розчину II в розчин I. Після завершення реакції з реакційної суміші виділяють гетерометалеві координаційні сполуки загальної формули:

$M^1[M^2L]_2 \cdot xH_2O$ ,  
де  $M^1=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ;  $M^2=Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $x=1-4$ ,

**UA 129202 U**



Корисна модель належить до способів одержання координаційних сполук, що містять s-(Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) і d-(Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) елементи металів з N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом, 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 тіосемикарбазами 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 координаційних сполук купруму(II) або ніколу(II) і лужних металів з N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом [Журн. неорган. хімії. - 1972. - Т. 17, Вып. 4. - С. 2176-2180], який полягає у взаємодії гарячих водно-етанольних розчинів тіосемикарбазону саліцилового альдегіду, саліцилового альдегіду, неорганічної солі d-елемента в мольному співвідношенні 1:1:1 та водно-етанольного розчину КОН чи NaOH, перемішуванні реакційної суміші протягом 3 год.

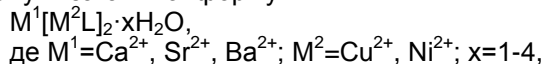
15 Недоліком такого способу синтезу є те, що він стосується координаційних сполук d-(Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) металів на основі тіосемикарбазону саліцилового альдегіду, які мають у своєму складі три хелатних цикли і зовнішньолігандний зв'язок лише з s-(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)метал-S, та не включає синтез подібних координаційних сполук на основі інших s-(Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) металів, що суттєво звужує можливості синтезу координаційних сполук даним способом, а також відсутність контролю pH середовища при проведенні реакції. Крім цього низький вихід кінцевих комплексних сполук, який складає лише 50 % мас.

20 Найбільш близьким за технічною суттю та очікуваним результатом можна вважати спосіб матричного синтезу гетерометалевих N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-біс(саліциліден)ізосемикарбазидатокупруму(II), ніколу(II) і лужноземельних елементів, вибраний за прототип [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 лужноземельного металу, перемішуванні та нагріванні (t~60 °C) реакційної суміші протягом 40 хв. при pH=8-9.

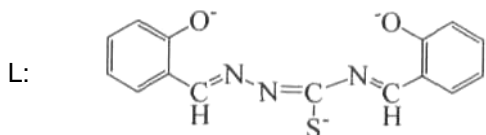
30 Недоліком прототипу є те, що він стосується синтезу координаційних сполук d-(Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) металів на основі семикарбазону саліцилового альдегіду, які мають у своєму складі три хелатних цикли і зовнішньолігандний зв'язок s-(Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) метал-O та не включає синтез подібних координаційних сполук на основі тіосемикарбазону саліцилового альдегіду, що суттєво звужує можливості даного способу синтезу координаційних сполук темплантним методом, а також відсутність стадійного контролю pH середовища при проведенні реакції, що знижує вихід кінцевих координаційних сполук, який складає лише 65-72 % мас.

35 В основу корисної моделі поставлена задача створення способу матричного синтезу нових гетерометалевих координаційних сполук з стадійним контролем pH середовища, що розширяє синтетичні можливості використання даного способу.

40 Поставлена задача вирішується тим, що в способі матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) з N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом, який полягає у взаємодії етанольних розчинів ліганду, солі d-металу, саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1 (розчин I, стадія I) та водно-етанольного розчину гідроксиду лужноземельного металу до pH=9,0-10,0 (розчин II, стадія II), їх перемішуванні та нагріванні (t=65-70 °C), як ліганд використовують тіосемикарбазон саліцилового альдегіду та полягає в тому, що на стадії I створюють слаболужне середовище (pH=8) шляхом введення розчину II в розчин I. Після завершення реакції з реакційної суміші виділяють гетерометалеві координаційні сполуки загальної формули:



50



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

55 Конкретний приклад реалізації способу, що заявляється.

Приклад. Матричний синтез гетерометалевих координаційних сполук загальної формули  $M^1[M^2L]_2 \cdot xH_2O$  (де  $M^1=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ;  $M^2=Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $x=1-4$ ).

Кальцій ди[N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрат(II)] дигідрат (I). Наважку тіосемикарбазону саліцилового альдегіду 1,95 г (10 ммоль) розчиняли в 20 мл водно-етанольної суміші (1:1) на водяній бані ( $t \sim 70^\circ C$ ). До отриманої суміші порціями додавали водно-етанольний розчин  $Ca(OH)_2$  до  $pH=8$ , а потім ще 1,22 г (10 ммоль) саліцилового альдегіду. В нагріту до  $70^\circ C$  реакційну суміш вносили 1,35 г (10 ммоль)  $CuCl_2$  розчиненого в 20 мл етанолу. Після утворення прозорого розчину при постійному перемішуванні і нагріванні ( $t=60-70^\circ C$ ) додавали розчин гідроксиду кальцію розчиненого в  $C_2H_5OH$  до  $pH=9-10$ . При цьому спостерігали утворення дрібнокристалічного осаду спочатку зеленого, а потім коричневого кольору. Реакційну суміш витримували на водяній бані впродовж 0,5 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 2,75 г (69%). Аналогічно синтезували інші II-VI гетерометалеві комплексні сполуки, використовуючи відповідно  $M^2Cl_2$  ( $M^2=Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ) і  $M^1(OH)_2$  ( $M^1=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ), фізико-хімічні властивості та практичний вихід яких наведено в табл. 1, 2.

Склад та будову отриманих гетерометалевих координаційних сполук I - VI 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:  $M^1[M^2L]_2 \cdot xH_2O$

Сполука	Назва сполуки	Брутто-формула	Знайдено			Вихід, %
			Розраховано, %			
			$M^1$ (Ca, Sr, Ba)	$M^2$ (Cu, Ni)	N	
I	Кальцій ди[N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрат(II)]дигідрат	$C_{30}H_{24}N_6O_6S_2Cu_2Ca$	5,27	15,79	10,68	69
			5,03	15,97	10,57	
II	Стронцій ди[N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрат(II)]тетрагідрат	$C_{30}H_{28}N_6O_4S_2Cu_2Cr$	9,96	14,37	9,62	67
			10,01	14,45	9,56	
III	Барій ди[N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрат(II)]моногідрат	$C_{30}H_{22}N_6O_5S_2Cu_2Ba$	15,73	14,59	9,70	72
			15,67	14,53	9,61	
IV	Кальцій ди[N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатоніколат(II)]тригідрат	$C_{30}H_{26}N_6O_7S_2Ni_2Ca$	5,04	14,57	10,38	70
			4,98	14,62	10,46	
V	Стронцій ди[N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатоніколат(II)]тригідрат	$C_{30}H_{26}N_6O_7S_2Ni_2Sr$	10,34	13,72	9,73	69
			10,29	13,80	9,87	
VI	Барій ди[N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатоніколат(II)]моногідрат	$C_{30}H_{22}N_6O_5S_2Ni_2Ba$	15,24	13,55	9,68	73
			15,36	13,59	9,72	

Для розчинних в ДМФА комплексних сполук I - VI 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 діамантними. Вимірювання молярної магнітної сприйнятливості сполук I - III (табл. 2) показало, що величини їх  $\mu_{ef}$  близькі до чисто спінового значення ( $\mu_{ef}=1,73$  М. Б.) для одного неспареного електрона, що вказує на відсутність обмінної взаємодії між іонами Cu в синтезованих комплексах.

Термогравіметричне дослідження сполук I - VI показало (табл. 2), що всі виділені гетерометалеві N, N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидати Cu(II) і Ni(II) (I-VI) стійкі аж до температури  $310-360^\circ C$ . Подальше нагрівання приводить до окиснювальної деструкції

комплексів, що супроводжується рядом послідовних потужних екзотермічних ефектів на кривій ДТА. Процес закінчується при 450-500 °С повним згоранням органічних залишків.

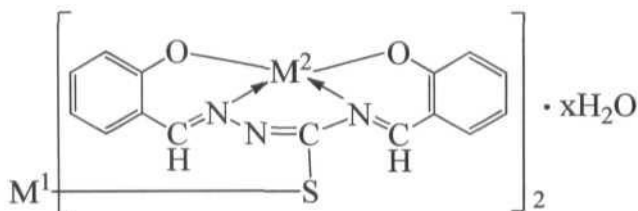
Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості сполук I - VI

Сполука	Колір	Молярна електропровідність в ДМФА, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	μ <sub>еф</sub> , М. Б. (293 К)	T <sub>розкл.</sub> , °С
I	коричневий	252	1,73	420
II	коричневий	245	1,71	440
III	коричневий	242	1,77	430
IV	вишневий	250	діамагн.	410
V	вишневий	261	діамагн.	430
VI	вишневий	244	діамагн.	440

- 5 ІЧ-спектроскопічне дослідження. Для виключення накладання в ІЧ-спектрах сполук I - VI смуг валентних коливань молекул Н<sub>2</sub>О в областях ν(Н-О-Н) 3550-3200 см<sup>-1</sup> і δ(Н-О-Н) 1630-1600 см<sup>-1</sup> з деякими смугами поглинання ліганду, їх попередньо витримували в сушильній шафі при 105 °С до постійної маси. В ІЧ-спектрах синтезованих сполук I - VI відсутні смуги поглинання деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в області 1215-1270 см<sup>-1</sup> та смуги поглинання δ(NH<sub>2</sub>) при 1610 см<sup>-1</sup> і ν<sub>ас</sub>(NH<sub>2</sub>) при 3410 см<sup>-1</sup> в порівнянні з ІЧ-спектрами тіосемікарбазону саліцилового альдегіду. Цей факт підтверджує координацію фенольного атома 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 - VI свідчить і зниження частот ν(C-S) на 30-40 см<sup>-1</sup> в порівнянні з ІЧ-спектрами тіосемікарбазону саліцилового альдегіду.

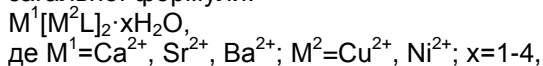
На основі отриманих фізико-хімічних даних запропоновано таку координацію катіонів металів в сполуках I - VI:



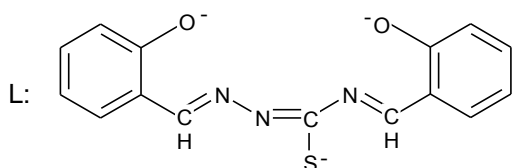
- 20 де M<sup>1</sup>=Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>; M<sup>2</sup>=Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>; x=1-4.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 25 Спосіб матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму (II) та ніколу (II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемікарбазидом, який полягає у взаємодії етанольних розчинів ліганду, солі d-металу, саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1 (розчин I, стадія I) та водно-етанольного розчину гідроксиду лужноземельного металу до рН=9,0-10,0 (розчин II, стадія II), їх перемішуванні та нагріванні (t=65-70 °С), який **відрізняється** тим, що як ліганд використовують тіосемікарбазон саліцилового альдегіду та полягає в тому, що на стадії I створюють слаболужне середовище (рН=8) шляхом введення розчину II в розчин I, після завершення реакції з реакційної суміші виділяють гетерометалеві координаційні сполуки загальної формули:



- 35



---

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

---

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

---

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