



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **142299** (13) **U**

(51) МПК (2020.01)

C01G 19/00

C01G 3/14 (2006.01)

C07C 281/06 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2019 12110	(72) Винахідник(и): Сидорук Тетяна Іванівна (UA), Євсєєва Марія Василівна (UA), Ранський Анатолій Петрович (UA), Ющенко Тетяна Іванівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 21.12.2019	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.05.2020	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.05.2020, Бюл.№ 10	(73) Власник(и): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ СТАНУМВМІСНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПЛУК КУПРУМУ(II) З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИКАРБАЗИДОМ

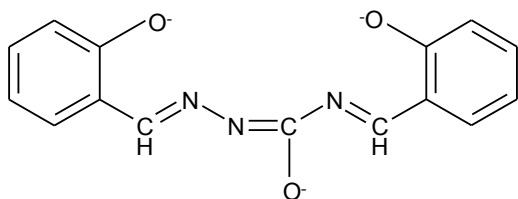
(57) Реферат:

Спосіб синтезу станумвмісних координаційних сполук купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом включає взаємодію калій- або амоній [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупратів(II)] в хлороформі з хлоридом металу у ацетоні в мольному співвідношенні 1:1, їх перемішування та нагрівання (t=65-70 °C). При цьому до реакційного середовища вводять хлорид іншого металу та отримують заявлені гетерометалічні координаційні сполуки загальної формули:

$M^1[CuLM^2Cl_n]$,

де $M^1=K^+, NH_4^+$; $M^2=Sn^{2+}, Sn^{4+}$; n=2, 4,

L:



UA 142299 U

Корисна модель належить до способів одержання координаційних сполук, що містять NH_4^+ -іони, s- (K^+) , p- $(\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+})$ і d- (Cu^{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 Синтезу гетерометалічних комплексних сполук з основами Шиффа в сучасній синтетичній координаційній хімії присвячено значну кількість робіт, оскільки завдяки наявності в одній молекулі металів різної природи вони володіють цікавими фізико-хімічними властивостями. Проте утворення конкретного типу гетерометалічних координаційних сполук залежить від умов проведення синтезу, природи комплексоутворюючого металу, природи розчинника та pH середовища.

10 Відомий спосіб синтезу координаційних сполук купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом у лужному середовищі в присутності гідроксидів калію або амонію [Журн. общей химии. - 1997. - Т. 67, вып. 5. - С. 838-841], який полягає у взаємодії метанольних розчинів семикарбазону саліцилового альдегіду, купрум(II) хлориду, саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1 та метанольних розчинів гідроксидів калію або амонію, перемішуванні та нагріванні реакційної суміші на водяній бані протягом 20 хв.

Недоліком такого способу синтезу є те, що він проводиться з використанням токсичного розчинника метанолу, а також отримані координаційні сполуки мають у своєму складі лише три хелатні цикли і зовнішньолігандний зв'язок K^+-O або NH_4^+-O та не включає синтез подібних координаційних сполук, які мають чотири хелатні цикли. Крім цього, низький вихід кінцевих комплексних сполук, який складає лише 60-70 % мас.

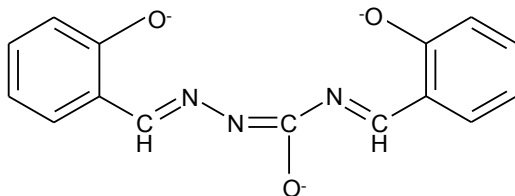
20 Найбільш близьким до способу, що заявляється, є спосіб синтезу стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, вибраний як найближчий аналог [Патент 129207 А UA, МПК C01G 55/00. Опубл. 25.10.2018, Бюл. 20], який включає взаємодію калій або амоній [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрату(II)] з хлоридом Sb чи Bi в мольному співвідношенні 1:1, розчинених, відповідно, у хлороформі та ацетоні, їх перемішування та нагрівання ($t=65-70^\circ\text{C}$).

Недоліком такого способу є те, що він стосується синтезу стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) на основі семикарбазону саліцилового альдегіду, які мають чотири хелатних цикли та не включає синтез подібних координаційних сполук, які містили би інший р-метал. Крім цього, синтез проводиться при нагріванні ($65-70^\circ\text{C}$) впродовж години, що призводить до звуження функціональних можливостей використання даного способу синтезу.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу синтезу станумвмісних координаційних сполук купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, в якому за рахунок введення кислот Льюїса ($\text{SnCl}_2, \text{SnCl}_4$) до реакційного середовища отримують заявлені координаційні сполуки, що призводить до зниження тривалості синтезу та розширення функціональних можливостей використання даного способу.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі синтезу станумвмісних координаційних сполук купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, який полягає у взаємодії калій- або амоній-[N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидато-купратів(II)] в хлороформі з хлоридом металу у ацетоні в мольному співвідношенні 1:1, їх перемішування та нагрівання ($t=65-70^\circ\text{C}$), згідно з корисною моделлю, до реакційного середовища вводять хлорид іншого металу та отримують заявлені гетерометалічні координаційні сполуки загальної формули:

45
$$\text{M}^1[\text{CuLM}^2\text{Cl}_n],$$
 де $\text{M}^1=\text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{M}^2=\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$; $n=2, 4$,
L:



Конкретний приклад реалізації способу, що заявляється.

50 Приклад. Синтез гетерометалічних координаційних сполук загальної формули $\text{M}^1[\text{CuLM}^2\text{Cl}_n]$ (де $\text{M}^1=\text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{M}^2=\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$; $n=2, 4$).

Калій [дихлорстанум(II) N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)] (I). Наважку 0.96 г (0.0025 моль) калій [N,N'-біс(саліциліден)семикарбази-датокупрату(II)] моногідрату попередньо витримували при 105°C в сушильній шафі до припинення зміни маси зразка, а потім розчиняли в 50 мл хлороформу при нагріванні. Отриману суспензію фільтрували, нагрівали (50°C) і до

5 фільтрату додавали 0.47 г (0.0025 моль) SnCl_2 , 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 20 хвилин, далі охолоджували, а потім фільтрували на фільтрі Шоста, ретельно промивали попередньо зневодненим етанолом, етером і сушили в ексікаторі над CaCl_2 до постійної маси. Вихід 1.31 г (91.7 %). Аналогічно синтезували і інші II-IV гетерометалічні комплексні сполуки з тією лише відмінністю, що для синтезу сполук III-IV використовували SnCl_4 (табл. 1).

Таблиця 1

Результати елементного аналізу гетерометалічних координаційних сполук загальної формули:
 $M^I[\text{CuLM}^2\text{Cl}_n]$

Сполука	Назва сполуки	Брутто-формула	Знайдено Розраховано, %			
			Cu	M^{2+} (Sn^{2+} , Sn^{4+})	N	Cl
I	Калій [дихлорстанум(II) N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2\text{KCuSn}$	11.08	20.56	7.28	12.43
			11.10	20.73	7.34	12.38
II	Амоній [дихлорстанум(II) N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_2\text{CuSn}$	11.43	21.60	10.05	12.72
			11.52	21.53	10.16	12.86
III	Калій [тетрахлорстанум(IV) N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_4\text{KCuSn}$	9.97	18.53	6.38	21.92
			9.88	18.45	6.53	22.04
IV	Амоній [тетрахлорстанум(IV) N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)]	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_4\text{CuSn}$	10.08	19.29	9.13	22.64
			10.21	19.07	9.00	22.79

10

Встановлено, що синтезовані речовини I-IV практично нерозчинні у спиртах, етері, ацетоні, бензені, гексані, погано розчинні в ДМФА і ДМСО, у воді при нагріванні розкладаються.

15 Склад та будову отриманих гетерометалічних координаційних сполук I-IV доведено на основі даних елементного аналізу (табл. 1), ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного та термогравіметричного досліджень.

20 Вимірювання молярної магнітної сприйнятливості гетерометалічних комплексних сполук I-IV (табл. 2) при кімнатній температурі показало, що вони є парамагнітними, розраховані для них значення ефективних магнітних моментів $\mu_{\text{еф}}$ близькі до чисто спінового значення ($\mu_{\text{еф}}=1.73$ М. Б.) для одного неспареного електрона.

Таблиця 2

Практичний вихід та фізико-хімічні властивості сполук I-IV

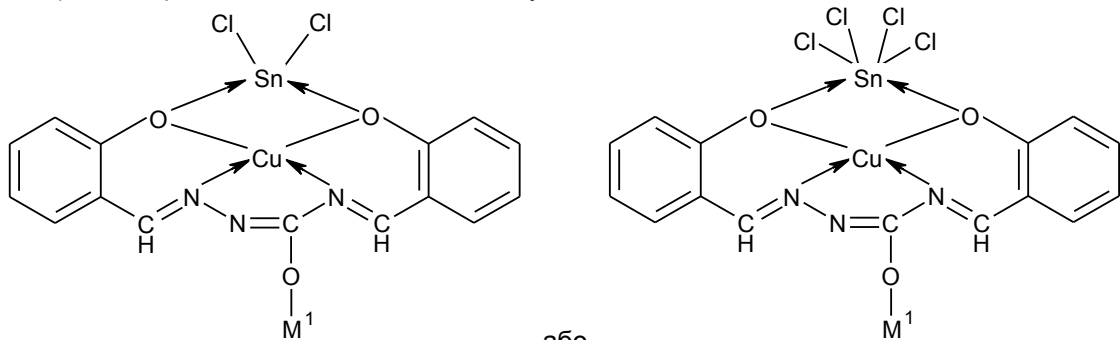
Сполука	Вихід, %	Колір	$\mu_{\text{еф}}$, М.Б. (293 К)	$T_{\text{розкл.}}$, °C
I	91.7	темно-зелений	1.72	340
II	90.6	темно-зелений	1.71	345
III	93.7	темно-зелений	1.76	315
IV	93.2	темно-зелений	1.75	320

25 Термогравіметричне дослідження гетерометалічних сполук I-IV показало (табл. 2), що вони є стійкими до 310 °C і на їх термічну стійкість впливає природа кислоти Льюїса. Виділені комплекси I-II розкладаються при більш високій температурі, чим аналогічні за складом сполуки III-IV.

30 ІЧ-спектроскопічне дослідження. Для з'ясування способу координації ліганду в досліджуваних сполуках був проведений порівняльний аналіз ІЧ-спектрів семикарбазону саліцилового альдегіду, вихідних сполук калій або амоній [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупратів(II)] і виділених комплексів I-IV. В ІЧ-спектрах як вихідних сполук $M^I[\text{CuL}]$ ($M^I=\text{K}^+$, NH_4^+) так і в спектрах синтезованих комплексів I-IV відсутні смуги деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в діапазоні 1270-1215 cm^{-1} , смуги $\delta(\text{NH}_2)$ при 1610 cm^{-1} і $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$ при 3410 cm^{-1} в порівнянні з ІЧ-спектром семикарбазону саліцилового альдегіду. 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. Підтвердженням факту утворення тетрадентатного ліганду $\text{N,N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазиду можна вважати також наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук $\text{M}^1[\text{CuL}]$ і елементвмісних комплексів I-IV в області $1620\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, які належать до $\nu(\text{C}=\text{N})$ і $\nu(\text{C}-\text{N})$, причому вони зміщені в довгохвильову область на $40\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ і $50\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ в порівнянні з ІЧ-спектром семикарбазону саліцилового альдегіду. Слід зазначити, що смуга $\nu(\text{C}-\text{O})$, яка в ІЧ-спектрах вихідних сполук $\text{M}^1[\text{CuL}]$ присутня у вигляді одинарного сигналу в області 1315 cm^{-1} у спектрах сполук I-IV розщеплюється на три смуги: $1360\text{-}1350$, $1345\text{-}1340$, $1305\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Цей факт дозволяє стверджувати, що атом Оксигену фенільної групи бере участь в утворенні місткового зв'язку з гетероатомом Sn^{2+} або Sn^{4+} кислоти Льюїса. Підтвердженням цього є наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук I-IV в області $560\text{-}540\text{ cm}^{-1}$, які характерні для валентних коливань $\nu(\text{M}^2 - \text{O})$, ($\text{M}^2 = \text{Sn(II)}, \text{Sn(IV)}$).

Таким чином, отримані дані елементного аналізу та фізико-хімічних досліджень дозволяють вважати, що гетерометалічні станумвмісні координаційні сполуки купруму(II) з $\text{N,N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазидом мають у своєму складі три різних за хімічною природою метали (s-, p-, d-) та чотири хелатних цикли такого типу:

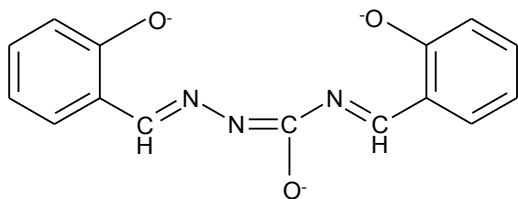


де $\text{M}^1 = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб синтезу станумвмісних координаційних сполук купруму(II) з $\text{N,N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазидом, що включає взаємодію калій- або амоній-[$\text{N,N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазидатокупратів(II)] в хлороформі з хлоридом металу у ацетоні в мольному співвідношенні 1:1, їх перемішування та нагрівання ($t=65\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$), який **відрізняється** тим, що до реакційного середовища вводять хлорид іншого металу та отримують заявлені гетерометалічні координаційні сполуки загальної формули:

$\text{M}^1[\text{CuLM}^2\text{Cl}_n]$,
де $\text{M}^1 = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{M}^2 = \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$; $n=2, 4$,
L:



Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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