

ГЕТЕРОМЕТАЛЕВІ ДІОКСИМАТИ НІКОЛУ(II) ТА КУПРУМУ(II)

Вінницький національний технічний університет

Анотація

Синтезовано гетерометалеві діоксिमати ніколу(II) та купруму(II) загальної формули $M(\text{Dioxim})_2(\text{M}'\text{Cl}_2)_2$ і $M(\text{DioximH})(\text{Dioxim})\text{M}'\text{Cl}_2$ ($M = \text{Ni(II), Cu(II)}$; $\text{M}' = \text{Sb(III), Bi(III)}$; $\text{DioximH}_2 = \text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{NOH}) - \text{C}(\text{NOH}) - \text{CH}_3$), які володіють напівпровідниковими властивостями і можуть бути використані як напівпровідниковий матеріал для виготовлення терморезисторів. На основі виділених сполук розроблені сенсори вологості.

Ключові слова: гетерометалеві комплексні сполуки, нікель, мідь, діоксими, напівпровідники, терморезистори, сенсори вологості.

Abstract

The synthesis of the heterometal dioximate of nicole (II) and cuprum (II) of the general formula $M(\text{Dioxim})_2(\text{M}'\text{Cl}_2)_2$ and $M(\text{DioximH})(\text{Dioxim})\text{M}'\text{Cl}_2$ ($M = \text{Ni(II), Cu(II)}$; $\text{M}' = \text{Sb(III), Bi(III)}$, $\text{DioximH}_2 = \text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{NOH}) - \text{C}(\text{NOH}) - \text{CH}_3$), which have semiconductor properties and can be used as semiconductor material for the manufacture of thermistors. On the basis of the selected compounds, humidity sensors are developed.

Keywords: hetero-metallic complex compounds, nicol, copper, dioxims, semiconductors, thermistors, humidity sensors.

Вступ

Для розвитку нанотехнологій, необхідним є проведення досліджень, які пов'язані з отриманням, встановленням будови, вивченням властивостей і реакційної здатності нових координаційних сполук. Особливий інтерес серед них викликають гетерометалеві комплекси, які містять у своєму складі два або більше атомів металу з різними хелатуючими лігандами. Такі сполуки є модельними системами для встановлення різних закономірностей магнітних, оптичних, електричних та інших властивостей хімічних сполук [1–4]. Інтерес до цього класу речовин обумовлений також можливістю отримання на їх основі поліметалічних неорганічних матеріалів з точно визначеним складом і властивостями. З літератури [5, 6] відомо, що гетерометалеві комплексні сполуки є перспективними прекурсорами для отримання нових наноматеріалів, оскільки в стереохімії вихідного комплексу уже на стадії синтезу закладені склад утворених при термолізі високодисперсних змішаних оксидних або поліметалічних фаз і при цьому термоліз протікає при відносно невисоких температурах.

Відомо [7–9], що діоксимати перехідних металів утворюють з кислотами Льюїса гетерометалеві полядерні комплексні сполуки, в яких центральний йон комплексоутворювач зв'язаний з кислотою Льюїса як безпосередньо зв'язком метал-метал, так і через різні неорганічні місткові ліганди. Інтерес до гетерометалевих діоксиматів зумовлений наявністю в них напівпровідникових або діелектричних властивостей та можливістю їх застосування в електроніці у вигляді порошків та плівок.

З метою пошуку нових гетерометалевих координаційних сполук, які володіють цінними практичними властивостями була розроблена методика синтезу стибій та бісмутвмісних діоксиматів ніколу(II) та купруму(II).

Результати дослідження

Експеримент показав, що при взаємодії диметилгліоксимау ніколу(II) з безводним хлоридом стибію(III) або бісмуту(III) у середовищі хлороформу, у співвідношенні 1:1 утворюються однорідні дрібнокристалічні сполуки I, II бузкового кольору, для яких на основі даних елементного аналізу встановлений склад: $\text{Ni}(\text{DioximH})(\text{Dioxim})\text{SbCl}_2$ (I); $\text{Ni}(\text{DioximH})(\text{Dioxim})\text{BiCl}_2$ (II), де $\text{DioximH}_2 = \text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{NOH}) - \text{C}(\text{NOH}) - \text{CH}_3$.

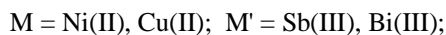
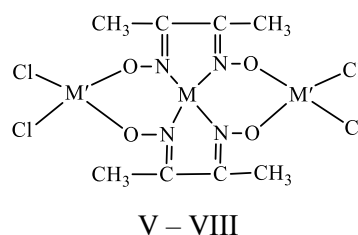
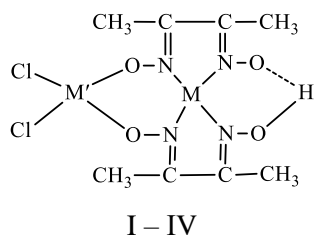
Аналогічно, використовуючи вихідну речовину диметилгліоксимау купруму(II) виділені сполуки світло-зеленого кольору складу: $\text{Cu}(\text{DioximH})(\text{Dioxim})\text{SbCl}_2$ (III); $\text{Cu}(\text{DioximH})(\text{Dioxim})\text{BiCl}_2$ (IV).

Гетерометалеві комплекси бузкового кольору $\text{Ni}(\text{Dioxim})_2(\text{SbCl}_2)_2$ (V) та $\text{Ni}(\text{Dioxim})_2(\text{BiCl}_2)_2$ (VI)

отримано при взаємодії диметилгліоксимату ніколу(II) з безводним хлоридом стибію(III) або бісмуту(III) у середовищі хлороформу, у співвідношенні 1:2. За аналогічною методикою виділені сполуки $\text{Cu}(\text{Dioxim})_2(\text{SbCl}_2)_2$ (VII); $\text{Cu}(\text{Dioxim})_2(\text{BiCl}_2)_2$ (VIII).

Встановлено, що синтезовані гетерометалеві комплексні сполуки I – VIII практично нерозчинні в спиртах, ацетоні, бензені, погано розчинні в диметилформаміді і диметилсульфоксиді та є гігроскопічними і здатні змінювати забарвлення із зміною відносної вологості навколишнього середовища.

Склад, будова та фізико-хімічні властивості комплексних сполук I – VIII доведено на основі даних елементного, рентгенофазового аналізу, магнетохімічного, ІЧ-спектроскопічного і термогравіметричного досліджень. Для виділених сполук на основі проведених досліджень запропоновано таку схему розміщення хімічних зв'язків :



Вивчення температурної (Т) залежності питомого опору (ρ) підготовлених зразків I–VIII в інтервалі температур 30 – 130 °С показало, що для них спостерігається пряmlinійна залежність між ρ і Т, типова для напівпровідникових матеріалів. Розраховані напівпровідникові характеристики температурний коефіцієнт опору (ТКО) та чутливість (В) свідчать про те, що вони є напівпровідниковими матеріалами в інтервалі робочих температур 30 – 130 °С і можуть бути використані для виготовлення резистивних елементів терморезисторів. На параметри напівпровідникового матеріалу ТКО і В впливає як природа центрального атома так і гетероатома. Так, заміна йона ніколу(II) на купрум(II) та йона бісмуту(III) на стибій(III) приводить до зниження чутливості напівпровідникового матеріалу.

Оскільки виділені гетерометалеві комплекси є вологочутливими, про що свідчить зміна їх кольору при зміні відносної вологості повітря, то на їх основі були виготовлені експериментальні зразки сенсорів вологості емнісного типу, вологочутливі шари в яких виготовлені на основі ніколвмісних гетерометалевих комплексів I, II, V, VI.

Встановлено, що в діапазоні відносної вологості 7 ÷ 27% найчутливішим до змін вмісту води в повітрі є емнісний елемент виготовлений на основі $\text{Ni}(\text{Dioxim})_2(\text{SbCl}_2)_2$ (V), який містить два йони стибію на один йон ніколу(II), чутливість такого сенсора складає 285 pF/%. В діапазоні відносної вологості 75 ÷ 95% спостерігається різке зростання чутливості датчиків до 450 pF/% не залежно від складу гетерометалевих комплексних сполук з яких виготовлені вологочутливі шари експериментальних зразків сенсорів.

Висновки

Синтезовано гетерометалеві діоксидати ніколу(II) та купруму(II). На основі даних елементного та рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного і термогравіметричного досліджень встановлено склад та будову синтезованих комплексних сполук. Досліджено температурну залежність питомого опору виділених сполук та встановлено, що вони мають властивості напівпровідникових матеріалів і можуть бути використані для виготовлення резистивних елементів терморезисторів.

Розроблено експериментальні зразки емнісних вологочутливих елементів на основі виділених гетерометалевих комплексів ніколу(II) та встановлена залежність ємності сенсора від кількості адсорбованої водяної пари.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N, N'-біс(салициліден)семикарбазидом / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Т. І. Панченко, О. А. Гордієнко] // Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 74-79.
2. Panchenko T. Copper(II) and nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide heterometal complex compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // J. Chem. & Chem. Technology. – 2014. – V.8, № 3. – P. 243-248.
3. Гетерометаллические (лантаноид или иттрий, р- или d-элемент)содержащие N, N'-этилен-бис-салицилидениминаты / [Н. М. Самусь, И. В. Хорошун, И. В. Сеница, М. В. Гандзий] // Коорд. химия. – 1993. – Т. 19, № 9. – С. 729-732.

4. Пат. SU № 1806463 АЗ СРСР, С 07 F 1/08/. Гетероядерные μ -алкокс(медь, висмут)ацетилацетонаты как полупроводниковые материалы для изготовления термоуправляемых терморезисторов / В. И. Цапков, М. В. Гандзий, И. В. Хорошун, Н. М. Самусь; заявитель и патентообладатель – Молдавский государственный университет – № 4911842/04; опубл. 15.02.91.

5. Самусь Н. М. Гетероядерные μ -метоксо(медь-, иттрий) или лантоноид ацетилацетонаты / Н. М. Самусь, М. В. Гандзий, В. И. Цапков // Журнал общей химии. – 1992. – Т. 62, В. 3 – С.510-515.

6. Многоядерные гетерометаллические (Y или Ln, Ba, Cu) содержащие ацетилацетонаты как исходные вещества для получения ВТСП – оксидов $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$ / [И. В. Хорошун, Н. М. Самусь, М. В. Гандзий и др.] // Коорд. химия.– 1993. – Т.19, №7. – С. 548-552.

7. Самусь Н. М. Сурьму- или висмутсодержащие диоксиматы кобальта (III) / Н. М. Самусь, В. И. Цапков, М. В. Гандзий // Журнал не орган. химии. – 1994. – Т 39, №2. – С. 252-256.

8. Строение $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Py}_2][\text{InPy}_2\text{Cl}_4]$ и $[\text{Co}(\text{DfH})_2(4\text{-Pic})_2][\text{In}(4\text{-Pic})_2\text{Cl}_4]$ и их электрические свойства / [Н. М. Самусь, В. И. Цапков, М. В. Гандзий, В. .Н. Биюшкин] // Тезисы доклада на XVII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений. – Минск, 1990. – Ч.3 – С. 548.

9. Самусь Н. М. Строение и электрические свойства некоторых пиридин и 4-пиколинсодержащих диоксиматов кобальта(III) / Н. М. Самусь, В. И. Цапков, М. В. Гандзий // Тезисы доклада на VI совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений – Львов, 1992 – С. 116.

Марія Василівна Євсєєва – канд. хім. наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: evseevamv359@gmail.com;

Evseeva Maria V. – Cand. Sc. (Chem.), Assistant Professor of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, email: evseevamv359@gmail.com;