

## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $\mu$ -ІЗОПРОПОКСО(КУПРУМ (II), БІСМУТ(III))АЦЕТИЛАЦЕТОНАТУ

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

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

### Анотація

Синтезовано  $\mu$ -ізопропокси(купрум(II), бісмут(III))ацетилацетонат (I), для якого на основі даних елементного аналізу, магнетохімічного, ІЧ-спектроскопічного і термогравіметричного досліджень встановлено такий склад:  $[Cu_3Bi(C_5H_7O_2)_4(OC_3H_7-i)_5]$ , де  $C_5H_7O_2 = H_3C-C(O)-CH-C(O)-CH_3$ . Показано, що виділений гетерометалічний комплекс в спресованому вигляді є напівпровідником з носіями струму обох знаків. Розглянуто можливість використання нового синтезованого  $\mu$ -ізопропокси(купрум(II), бісмут(III))ацетилацетонату, в якості напівпровідникового матеріалу чутливого до зміни температури та дії магнітного поля.

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

### Abstract

Synthesized  $\mu$ -isopropoxo(copper(II), bismuth(III))acetylacetonate (I), for which the following composition was established on the basis of elemental analysis, magnetochemical, IR spectroscopic and thermogravimetric studies:  $[Cu_3Bi(C_5H_7O_2)_4(OC_3H_7-i)_5]$ , where  $C_5H_7O_2 = H_3C-C(O)-CH-C(O)-CH_3$ . It is shown that the isolated heterometallic complex in compressed form is a semiconductor with current carriers of both signs. The possibility of using a new synthesized  $\mu$ -isopropoxo (copper (II), bismuth (III))acetylacetonate as a semiconductor material sensitive to changes in temperature and magnetic field is considered.

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

### Вступ

Використання напівпровідникових сенсорів в виробництві, техніці, сільському господарстві є невід'ємною складовою сьогодення, а тому вимірювання параметрів електричних та неелектричних величин є доволі актуальною науково-технічною задачею [1]. Сенсори поділяються на первинні, на які діє вимірювана величина і, в наслідок цієї дії змінюються фізичні параметри чутливого матеріалу; та вторинні, які, при необхідності, підсилюють та вимірюють зміну цих фізичних параметрів. Перетворений сигнал подається на мікроконтролер та виводиться на дисплей. Для отримання більшої чутливості пристрою велике значення відіграють матеріали з яких виготовляються первинні сенсори. В більшості випадків, ці елементи створені на основі напівпровідникового матеріалу. На сьогодні синтез нових напівпровідникових матеріалів, фізичні параметри яких змінюються під дією температури та магнітного поля є доволі актуальною задачею [2-3]. Створені первинні сенсори на основі таких матеріалів дають можливість розробляти нові більш чутливі термо- та магніточутливі вторинні давачі [4-5].

Метою роботи є дослідження залежності фізичних властивостей синтезованого нового напівпровідникового матеріалу, виготовленого на основі  $\mu$ -ізопропокси(купрум(II), бісмут(III))-ацетилацетонату від зміни температури та дії магнітного поля.

### Результати дослідження

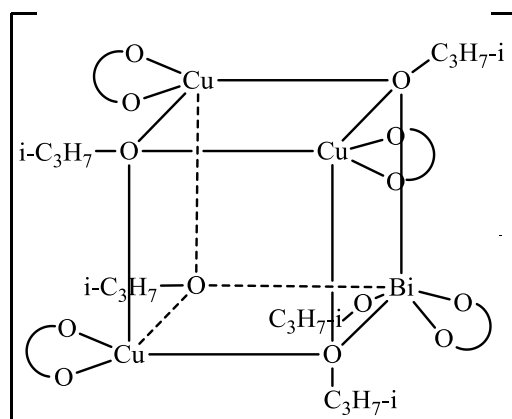
З літератури [6-9] відомо, що гетерометалічні комплексні сполуки володіють різноманітними фізико-хімічними властивостями і знаходять застосування в різних галузях техніки. В спресованому вигляді такі сполуки володіють широким спектром електропровідних властивостей, які залежать від природи металів та лігандів і змінюються від діелектрика до низькоомного напівпровідника. На напівпровідникові характеристики та інтервал робочих температур гетерометалічних комплексних сполук впливає природа центрального атома металу, гетероатома, та хелатуючого і місткового лігандів. 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 гетерометалічного  $\mu$ -ізопропокси(купрум(II), бісмут(III))ацетилацетонату (I), такого складу:  $[\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_5]$ , де  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 = \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ .

Гетерометалічну комплексну сполуку (I) синтезували в конічній колбі з оборотним водяним холодильником шляхом змішування безводного купрум (II) хлориду 1,62 г (12 ммоль) і бісмут (III) хлориду 1,27 г (4 ммоль) розчинених в 120 мл ізопропилового спирту при безперервному перемішуванні та нагріванні ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) з 1,70 мл (16 ммоль) ацетилацетону та з додаванням піперидину до  $\text{pH} = 8$ . При цьому утворювався однорідний дрібнокристалічний осад блакитного кольору, кількість якого зростала при охолодженні реакційної маси. Після охолодження осад фільтрували на скляному фільтрі, промивали невеликою кількістю безводного етилового спирту, діетиловим етером і висушували у вакуум-ексикаторі над силікагелем. Практичний вихід дорівнює 3,58 г, що складає 82% від теоретично розрахованого. Виділена комплексна сполука (I) розчинна в суміші диметилформаміду з хлороформом (1:1), важко розчинна в спиртах, етері, краще розчиняється в диметилсульфоксиді, диметилформаміді, у воді руйнується.

Для синтезованого гетерометалічного  $\mu$ -ізопропокси(купрум(II), бісмут(III))ацетилацетонату проведено елементний аналіз, а також магнетохімічне, ІЧ-спектроскопічне і термогравіметричне дослідження на основі яких встановлено склад сполуки (I), що відповідає такій хімічній формулі:  $[\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_5]$ , де  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 = \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$  та запропоновано схему розміщення хімічних зв'язків [10]:



Для виділеної комплексної сполуки  $[\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_5]$ , розраховано молярну масу, яка дорівнює 1090,5 г/моль та кількість валентних електронів в одній молекулі – 289.

Для проведення експериментальних досліджень використовували циліндричний зразок масою 0,14 г та об'ємом  $17,67 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$ , який виготовляли з комплексної сполуки (I) методом пресування. Проведено експериментальні вимірювання та теоретичні розрахунки основних фізичних параметрів даного матеріалу. Розраховано: густину речовини –  $7,923 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , масу однієї молекули –  $181,086 \cdot 10^{-20} \text{ кг}$ , кількість валентних електронів –  $2233,97 \cdot 10^{13}$  та концентрацію носіїв заряду –  $126,427 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$  в експериментальному зразку при температурі 313 К:

Експериментальні дослідження електропровідних властивостей  $\mu$ -ізопропокси(купрум(II), бісмут (III))ацетилацетонату в інтервалі температур 313 К – 413 К, в спресованому вигляді, показали, що при збільшенні температури його питомий опір різко зменшується від  $7 \cdot 10^{10}$  до  $4 \cdot 10^2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , що є типовим для напівпровідникових матеріалів. Проведені експериментальні вимірювання дали можливість розрахувати питому провідність матеріалу для  $T_1 = 313 \text{ К}$  -  $\sigma_1 = 1,43 \cdot 10^{-9} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$  та для  $T_2 = 413 \text{ К}$  -  $\sigma_2 = 25 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$ , а також дозволили визначити ширину забороненої зони –  $\Delta E = 2,116 \text{ eV}$ . Отримані результати свідчать про те, що досліджуваний новий матеріал є напівпровідником з носіями струму обох знаків.

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 при підвищенні температури в експериментальному зразку концентрація носіїв заряду зростає від  $1,3 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$  при 273 К до  $3,395 \cdot 10^{36} \text{ м}^{-3}$  при 493 К, при цьому константа Холла при збільшенні температури від 273 К до 493 К зменшується від  $0,566 \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$  до  $2,167 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$ , напруга Холла в діапазоні магнітного поля від 0 до 1000 мТ змінюється від  $8,32 \cdot 10^{-14}$  до  $8,32 \cdot 10^{-12} \text{ В}$ .

## Висновки

Синтезовано  $\mu$ -ізопропокси(купрум(II), бісмут(III))ацетилацетонат. Показано, що виділений гетерометалічний комплекс в спресованому вигляді є напівпровідником з носіями струму обох знаків. Розглянуто можливість використання нового синтезованого  $\mu$ -ізопропокси(купрум(II), бісмут(III))-ацетилацетонату, в якості напівпровідникового матеріалу чутливого до зміни температури та дії магнітного поля.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Осадчук В. С. Сенсори тиску і магнітного поля / В. С. Осадчук, О. В. Осадчук. – Вінниця: «Універсум-Вінниця», 2005. – 207 с.
2. Осадчук О. В. Перетворювач магнітного поля на основі магніточутливого діода та активно-індуктивного елемента / [О. В. Осадчук, В. В. Мартинюк, О. М. Жагловська, Л. В. Крилик] // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2017 – №1. – С. 93–98.
3. Осадчук О. В. Магніточутливий сенсор на основі гетерометалевої комплексної сполуки / [О. В. Осадчук, В. В. Мартинюк, М. В. Євсєєва, О. О. Селецька] // Вісник Хмельницького національного університету. – 2019 – №3. – С. 97–101.
4. Осадчук В. С. Сенсори магнітного поля на основі польових транзисторів / В. С. Осадчук, О. В. Осадчук, В. В. Мартинюк // Materialy VII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Naukowa myśl informacyjnej powieki – 2011» – Sp. z.o.o. «Nauka i studia». – 2011. – С. 38–42.
5. Осадчук В. С. Мікроелектронний перетворювач магнітної індукції з частотним виходом / [В. С. Осадчук, О. В. Осадчук, В. В. Мартинюк, О. П. Стівчата] // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2011. - № 5. – С. 157–163.
6. Ранський А. П. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Т. І. Панченко, О. А. Гордієнко] // Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 74–79.
7. Panchenko T. Copper(II) and nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide heterometal complex compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, № 3. – P. 243–248.
8. Самусь Н. М. 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.
9. Koksharova T. V. Solid State Conductivity and Catalytic Activity of Hexacyanoferrate(II)–Thiosemicarbazide Complexes of 3d-Metals / [T. V. Koksharova, N. V. Masleeva, A. A. Ptashchenko, S. V. Fel'dman] // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2002. – Vol. 38, No 4. – P. 263–267.
10. Самусь Н. М. Гетерометаллические  $\mu$ -алкокси(медь, висмут)содержащие ацетилацетонаты / Н. М. Самусь, В. И. Цапков, М. В. Гандзий // Журнал общей химии.– 1993. – Т. 63, № 1. – С. 177–182.

**Тетяна Іванівна Сидорук** – канд. хім. наук, доцент 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.), Associate Professor 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).