



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **152502** (13) **U**  
(51) МПК (2023.01)  
**C01G 53/00**НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ  
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

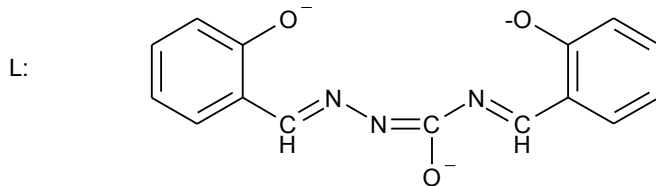
<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2022 00004</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Сидорук Тетяна Іванівна (UA), Євсєєва Марія Василівна (UA), Ранський Анатолій Петрович (UA), Ющенко Тетяна Іванівна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>04.01.2022</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>16.02.2023</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>15.02.2023, Бюл.№ 7</b>	<b>(73)</b> Володілець (володільці): <b>ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)</b>

**(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ СТАНУМВМІСНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК НІКОЛУ(II) З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМІКАРБАЗИДОМ****(57) Реферат:**

Спосіб синтезу станумвмісних координаційних сполук ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семікарбазидом включає взаємодію калію або амонію N,N'-біс(саліциліден)семікарбазидатоніколатів(II)] в хлороформі з хлоридом металу в ацетоні в мольному співвідношенні 1:1, їх перемішування та нагрівання. До реакційного середовища вводять хлорид стануму. Нагрівання здійснюють при  $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Отримують заявлені гетерометалічні координаційні сполуки загальної формули:

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

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



UA 152502 U



Корисна модель належить до способів одержання координаційних сполук, що містять  $\text{NH}_4^+$ -іони, s- ( $\text{K}^+$ ), p- ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) і d- ( $\text{Ni}^{2+}$ ) 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 Поліядерні комплекси з гетерометалічними 3d-центрами все більше привертають увагу дослідників через їх цікаві фізико-хімічні та біологічні властивості, які можуть бути використані для створення сучасних функціональних матеріалів, а також слугувати моделями для вивчення важливих біологічних систем. Проте утворення конкретного типу гетерометалічних координаційних сполук залежить від умов проведення синтезу, природи комплексоутворюючого металу, природи розчинника та рН середовища.

10 Відомий спосіб синтезу координаційних сполук ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом в лужному середовищі в присутності гідроксидів калію або амонію [Журн. Неорган. хімії. - 1980. - Т. 25, Вып. 7. - С. 1862-1867], що полягає у взаємодії метанольних розчинів семикарбазону саліцилового альдегіду, ніколу(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 впродовж 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, та не включає синтез подібних координаційних сполук, які мають чотири хелатні цикли. Це дозволяє отримати новий тип комплексних сполук з більшою стійкістю. Крім цього, низький вихід кінцевих комплексних сполук, який складає лише 60-70 % мас.

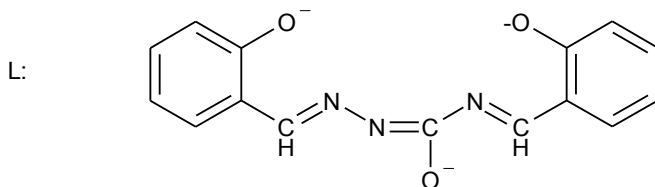
20 Найбільш близьким аналогом корисної моделі є спосіб синтезу стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом [патент UA № 142719 U, МПК С01G 55/00. Опубл. 25.06.2020, Бюл. 12], що включає взаємодію калій або амоній N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколату(II)] 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 ніколу(II) на основі семикарбазону саліцилового альдегіду, які мають чотири хелатних цикли, та не включає синтез подібних координаційних сполук, які містили би інший р-метал. Це призводить до звуження функціональних можливостей використання даного способу синтезу і крім цього спосіб є енергоємним (довготривалим і проводиться при значному нагріванні).

35 В основу корисної моделі поставлена задача створити спосіб синтезу станумвмісних координаційних сполук ніколу(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.

40 Поставлена задача вирішується тим, що у способі синтезу станумвмісних координаційних сполук ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, що включає взаємодію калій або амоній [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколатів(II)] в хлороформі з хлоридом металу в ацетоні в мольному співвідношенні 1:1, їх перемішування та нагрівання, згідно з корисною моделлю, до реакційного середовища вводять хлорид стануму та нагрівання здійснюють при  $t=50^\circ\text{C}$  і отримують заявлені гетерометалічні координаційні сполуки загальної формули:

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



Конкретний приклад реалізації способу.

50 Приклад. Синтез гетерометалічних координаційних сполук загальної формули  $\text{M}^1[\text{NiLM}^2\text{Cl}_n]$  (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)семикарбазидатоніколат(II)] (I). Наважку 1,9 г (0,005 моль) калій [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколату(II)] моногідрату попередньо витримували при  $105^\circ\text{C}$  в сушильній шафі до припинення зміни маси зразка, а потім розчиняли в 100 мл хлороформу при нагріванні. Отриману суспензію фільтрували, нагрівали ( $50^\circ\text{C}$ ) і до фільтрату додавали 0,94 г (0,005 моль)  $\text{SnCl}_2$ , розчиненого в мінімальній кількості ацетону. При цьому колір реакційної

5 суміші змінювався з оранжевого на темно-коричневий. З гарячого розчину випадав дрібнокристалічний осад темно-коричневого кольору, який витримували на водяній бані впродовж 20 хвилин, далі охолоджували, а потім фільтрували на фільтрі Шотта, ретельно промивали попередньо зневодненим етанолом, етером і сушили в ексікаторі над  $\text{CaCl}_2$  до постійної маси. Вихід 2,58 г (90,5 %). Аналогічно синтезували і інші II-IV гетерометалічні комплексні сполуки з тією лише відмінністю, що для синтезу сполук III-IV використовували  $\text{SnCl}_4$  (Таблиця 1).

Таблиця 1

Результати елементного аналізу гетерометалічних координаційних сполук загальної формули:  $\text{M}^1[\text{NiLM}^2\text{Cl}_n]$

Сполука	Назва сполуки	Брутто-формула	Знайдено % Розраховано,			
			Ni	$\text{M}^2 (\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+})$	N	Cl
I	Калій [дихлорстанум(II) N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)]	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2\text{KNiSn}$	10,28	20,76	7,48	12,33
			10,34	20,91	7,40	12,49
II	Амоній [дихлорстанум(II) N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)]	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_2\text{NiSn}$	10,56	21,67	10,15	12,72
III	Калій [тетрахлоретанум(IV) N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_4\text{KNiSn}$	10,74	21,72	10,25	12,97
			9,27	18,46	6,47	22,13
			9,19	18,59	6,58	22,21
IV	Амоній [тетрахлоретанум(IV) N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)]	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_4\text{NiSn}$	9,48	19,18	9,13	22,87
			9,50	19,22	9,07	22,96

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 (Таблиця 1), ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного та термогравіметричного досліджень. Вимірювання молярної магнітної сприйнятливості гетерометалічних комплексних сполук I-IV (Таблиця 2) при кімнатній температурі показало, що вони є діамагнітними.

Таблиця 2

Практичний вихід та фізико-хімічні властивості сполук I-IV

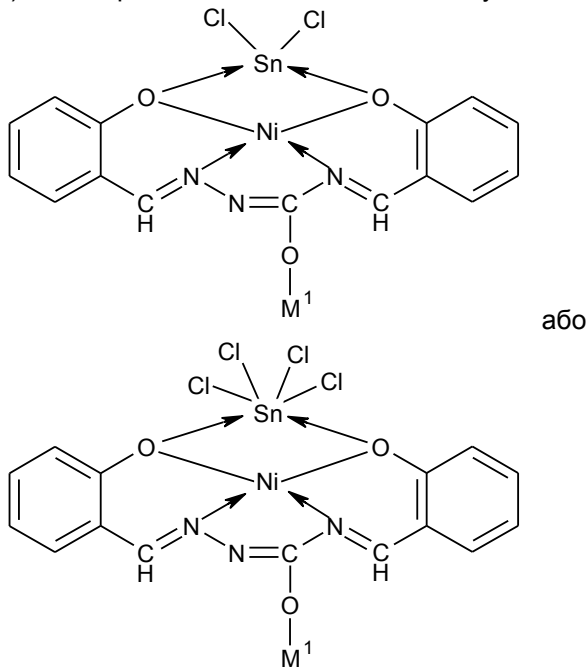
Сполука	Вихід, %	Колір	T °C
I	90,5	темно-коричневий	390
II	89,6	темно-коричневий	410
III	92,3	темно-коричневий	335
IV	91,8	темно-коричневий	340

20 Термогравіметричне дослідження гетерометалічних сполук I-IV показало (Таблиця 2), що вони є стійкими до 330 °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.

25 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)семикарбазидатоніколатів(II)] і виділених комплексів I-IV. В ІЧ-спектрах як вихідних сполук  $\text{M}^1[\text{NiL}]$  ( $\text{M}^1=\text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ) так і в спектрах синтезованих комплексів I-IV відсутні смуги деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в діапазоні 1270-1215  $\text{cm}^{-1}$ , смуги  $\delta(\text{NH}_2)$  при 1610  $\text{cm}^{-1}$  і  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  при 3410  $\text{cm}^{-1}$  порівняно з ІЧ-спектром семикарбазону

саліцилового альдегіду. Цей факт підтверджує участь фенільного атома Оксигену і атомів Нітрогену амідної групи в конденсації семікарбазону саліцилового альдегіду з молекулою саліцилового альдегіду на матриці катіону  $Ni^{2+}$  з утворенням нового тетрадентатного ліганду, який утворює з атомом Ніколу(II) два шести- і один п'ятичленний металоцикли. Підтвердженням факту утворення тетрадентатного ліганду N,N'-біс(саліциліден)семікарбазиду можна вважати також наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук  $M^1[NiL]$  і р-елементвмісних комплексів I-IV в області 1620-1400  $cm^{-1}$ , які належать до  $\nu(C=N)$  і  $\nu(C-N)$ , причому вони зміщені в довгохвильову область на 40-30  $cm^{-1}$  і 50-40  $cm^{-1}$  порівняно з ІЧ-спектром семікарбазону саліцилового альдегіду. Слід зазначити, що смуга  $\nu(C-O)$ , яка в ІЧ-спектрах вихідних сполук  $M^1[CuL]$  присутня у вигляді одинарного сигналу в області 1315  $cm^{-1}$  у спектрах сполук I-IV розщеплюється на три смуги: 1360-1350, 1345-1340, 1305-1300  $cm^{-1}$ . 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 560-540  $cm^{-1}$ , які характерні для валентних коливань  $\nu(M^2 - O)$ , ( $M^2=Sn(II), Sn(IV)$ ).

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



де  $M^1=K^+, NH_4^+$ .

25

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб синтезу станумвмісних координаційних сполук ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семікарбазидом, що включає взаємодію калію або амонію N,N'-біс(саліциліден)семікарбазидатоніколатів(II) в хлороформі з хлоридом металу в ацетоні в мольному співвідношенні 1:1, їх перемішування та нагрівання, який **відрізняється** тим, що до реакційного середовища вводять хлорид стануму та нагрівання здійснюють при  $t=50\text{ }^\circ C$  і отримують заявлені гетерометалічні координаційні сполуки загальної формули:



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

30

L:

