



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **142719** (13) **U**
(51) МПК (2020.01)
C01G 55/00
C01G 29/00

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

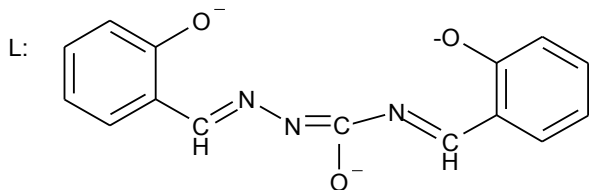
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2019 11891	(72) Винахідник(и): Сидорук Тетяна Іванівна (UA), Євсєєва Марія Василівна (UA), Ранський Анатолій Петрович (UA)
(22) Дата подання заявки: 13.12.2019	(73) Власник(и): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця 21021 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.06.2020	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.06.2020, Бюл.№ 12	

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ СТИБІЙ(III)- ТА БІСМУТ(III)ВМІСНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК НІКОЛУ(II) З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИКАРБАЗИДОМ**(57) Реферат:**

Спосіб синтезу стибієй(III)- та бісмут(III)вмісних координаційних сполук ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом включає взаємодії гетерометалічної комплексної сполуки в хлороформі з хлоридом металу у ацетоні в мольному співвідношенні 1:1, їх перемішування та нагрівання ($t=65-70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Як гетерометалічну комплексну сполуку використовують калію або амонію [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидоніколат(II)] та отримують заявлені гетерометалічні координаційні сполуки загальної формули:

$M^1[NiLM^2Cl_3]$,
де $M^1=K^+, NH_4^+$; $M^2=Sb^{3+}, Bi^{3+}, \dots$,

**UA 142719 U**

Корисна модель належить до способів одержання координаційних сполук, що містять NH_4^+ -іони, s- (K^+) , p- $(\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+})$ і d- (Ni^{2+}) елементи металів з N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, які завдяки наявності в одній молекулі декількох металів різної природи мають особливі фізико-хімічні властивості і можуть бути застосовані в електроніці, мікроелектроніці, ядерній енергетиці та інших наукоємних сучасних галузях промисловості.

В сучасній координаційній хімії реакції комплексоутворення великої кількості f- та d-металів з семикарбазами саліцилового альдегіду повністю вивчені. Утворення конкретного типу гетерометалічних координаційних сполук залежить від умов проведення синтезу, рН середовища, природи комплексоутворюючого металу та природи розчинника.

Відомий спосіб синтезу координаційних сполук ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом в лужному середовищі в присутності гідроксидів калію або амонію [Журн. не орган. хімії. - 1980. - Т. 25, вып. 7. - С. 1862-1867, який 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.

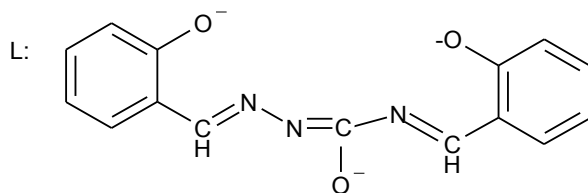
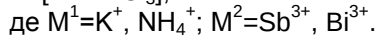
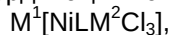
Недоліком такого способу синтезу є те, що він проводиться з використанням токсичного розчинника метанолу, а також отримані координаційні сполуки мають у своєму складі лише три хелатні цикли та не включає синтез подібних координаційних сполук, які мають чотири хелатні цикли. Крім цього, низький вихід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

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 за прототип [Патент 129207 А UA, МПК C01G 55/00. Опубл. 25.10.2018, Бюл. 20], який включає взаємодію калію або амонію [N,N'- біс(саліциліден)семикарбазидатокупрату(II)] з хлоридом Sb чи Bi в мольному співвідношенні 1:1, розчинених, відповідно, у хлороформі та ацетоні, їх перемішуванні та нагріванні ($t=65-70^\circ\text{C}$).

Недоліком такого способу є те, що він стосується синтезу лише 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 3d-метал. Крім того, синтезовані гетерометалічні комплекси купруму(II) мають невисоку термічну стійкість, що призводить до звуження функціональних можливостей використання даного способу синтезу.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу синтезу нових стибій(III)- та бісмут(III)вмісних координаційних сполук ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, в якому за рахунок використання калію або амонію [N,N'- біс(саліциліден)семикарбазидатоніколатів(II)] отримують заявлені більш термічно стійкі гетерометалічні координаційні сполуки, що призводить до розширення функціональних можливостей використання даного способу.

Поставлена задача вирішується тим, спосіб синтезу стибій(III)- та бісмут(III)вмісних координаційних сполук ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, який полягає у взаємодії гетерометалічної комплексної сполуки в хлороформі з хлоридом металу у ацетоні в мольному співвідношенні 1:1, їх перемішуванні та нагріванні ($t=65-70^\circ\text{C}$), при цьому як гетерометалічну комплексну сполуку використовують калію або амонію [N,N'- біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)] та отримують заявлені гетерометалічні координаційні сполуки загальної формули:



Конкретний приклад реалізації способу, що заявляється.

Приклад

Синтез гетерометалічних координаційних сполук загальної формули $\text{M}^1[\text{NiLM}^2\text{Cl}_3]$ (де $\text{M}^1=\text{K}^+, \text{NH}_4^+; \text{M}^2=\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$).

Калію [трихлорстибій N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)] (I). Наважку 0,95 г (0,0025 моль) калію [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколату(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 і до гарячого (65°C) фільтрату додавали 0,57 г (0,0025 моль) SbCl_3 розчиненого в мінімальній кількості ацетону. При

цьому колір реакційної суміші змінювався з оранжевого на коричневий. З гарячого розчину випадав дрібнокристалічний осад коричневого кольору, який витримували на водяній бані впродовж години, далі охолоджували. Осад залишали на ніч під маточним розчином, а потім фільтрували на фільтрі Шотта, ретельно промивали попередньо зневодненим етанолом, етером і сушили в ексікаторі над CaCl_2 до постійної маси. Вихід 1,47 г (97 %). Аналогічно синтезували і інші II-IV гетерометалічні комплексні сполуки (Табл. 1).

Таблица 1

Результати елементного аналізу гетерометалічних координаційних сполук загальної формули: $\text{M}^1 [\text{NiLM}^2\text{Cl}_3]$

Сполука	Назва сполуки	Брутто-формула	Знайдено Розраховано, %			
			Ni	M^2 (Sb, Bi)	N	Cl
I	Калію [трихлорстибій N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)]	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{KNiSh}$	9,73	20,18	6,86	17,44
			9,69	20,15	6,94	17,57
II	Амонію [трихлорстибій N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)]	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{NiSh}$	10,06	20,78	9,61	18,19
			10,02	20,84	9,56	18,17
III	Калію [трихлорбісмут N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)]	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_3\text{KNiBi}$	8,52	29,83	5,99	14,41
			8,46	29,99	6,06	15,34
IV	Амонію [трихлорбісмут N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)]	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}_3\text{NiBi}$	8,69	30,98	8,31	15,77
			8,73	31,08	8,33	15,82

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.

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

Вимірювання молярної магнітної сприйнятливості гетерометалічних комплексних сполук I-IV (Табл. 2) при кімнатній температурі показало, що вони є діамагнітними.

Таблица 2

Практичний вихід та фізико-хімічні властивості сполук I-IV

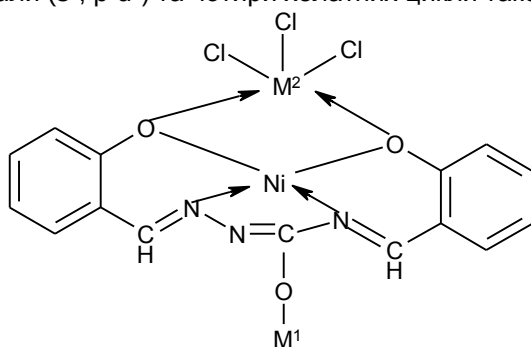
Сполука	Вихід, %	Колір	$\mu_{\text{эф}} > \text{М.Б. (293 K)}$	T° розкл. С
I	97,0	коричневий	діамагнітний	400
II	96,4	коричневий	діамагнітний	420
III	95,7	коричневий	діамагнітний	370
IV	94,3	коричневий	діамагнітний	380

Термогравіметричне дослідження сполук I-IV показало (Табл. 2), що на термічну стійкість виділених гетерометалічних сполук впливає природа кислоти Льюїса. Виділені стибиївмісні гетерометалічні комплекси ніколу(II) розкладаються при більш високій температурі, чим аналогічні за складом бісмутовмісні сполуки.

ІЧ-спектроскопічне дослідження. Для з'ясування способу координації ліганду в досліджуваних сполуках був проведений порівняльний аналіз ІЧ-спектрів семикарбазону саліцилового альдегіду, вихідних сполук калію або амонію $[\text{N,N}'\text{-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)}]$ і виділених комплексів I - IV. В ІЧ-спектрах як вихідних сполук $\text{M}^1[\text{NiL}]$ ($\text{M}^1=\text{K}^+$, NH_4^+), так і в спектрах синтезованих комплексів I-IV відсутні смуги деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в діапазоні $1270\text{-}1215\text{ см}^{-1}$, смуги $\delta(\text{NH}_2)$ при 1610 см^{-1} і $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$ при 3410 см^{-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 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)семикарбазиду можна вважати також наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук $M^1[NiL]$ і р-елементвмісних комплексів I-IV в області $1620-1400\text{ см}^{-1}$, які належать до $\nu(C=N)$ і $\nu(C-N)$, причому вони зміщені в довгохвильову область на $40-30\text{ см}^{-1}$ і $50-40\text{ см}^{-1}$ в порівнянні з ІЧ-спектром семикарбазону саліцилового альдегіду. Слід зазначити, що смуга $\nu(C-O)$, яка в ІЧ-спектрах вихідних сполук $M^1[NiL]$ присутня у вигляді одинарного сигналу в області 1315 см^{-1} у спектрах сполук I-IV розщеплюється на три смуги: $1360-1350$, $1345-1340$, $1305-1300\text{ см}^{-1}$. Цей факт дозволяє стверджувати, що атом Оксигену фенільної групи бере участь в утворенні місткового зв'язку з гетероатомом Sb або Bi кислоти Льюїса. Підтвердженням цього є наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук I-IV в області $685-670\text{ см}^{-1}$, які характерні для валентних коливань $\nu(M^{3+}-O)$, ($M^{3+}=Sb, Bi$).

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



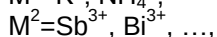
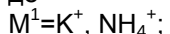
де $M^1=K^+, NH_4^+$; $M^2=Sb^{2+}, Bi$.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб синтезу стибій(III)- та бісмут(III)вмісних координаційних сполук ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом, який включає взаємодію гетерометалічної комплексної сполуки в хлороформі з хлоридом металу у ацетоні в мольному співвідношенні 1:1, їх перемішування та нагрівання ($t=65-70\text{ }^\circ\text{C}$), який **відрізняється** тим, що як гетерометалічну комплексну сполуку використовують калію або амонію [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатоніколат(II)] та отримують заявлені гетерометалічні координаційні сполуки загальної формули:



де



L:

