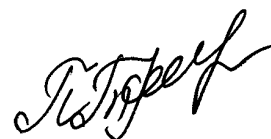


Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

ПАНЧЕНКО ТЕТЯНА ІВАНІВНА



УДК 541.49+546.562+546.74+546.73

**СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОМЕТАЛЕВИХ
КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ДЕЯКИХ 3d-МЕТАЛІВ
З N,N'-БІС(САЛЦИЛІДЕН)СЕМИ-, ТІОСЕМИКАРБАЗИДОМ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів – 2019

Дисертація є рукописом.

Роботу виконано на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник доктор хімічних наук, професор
Ранський Анатолій Петрович,
Вінницький національний технічний університет,
завідувач кафедри хімії та хімічної технології
м. Вінниця

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Кокозей Володимир Миколайович,
Київський національний університет імені Тараса
Шевченка, провідний науковий співробітник,
м. Київ

кандидат хімічних наук, доцент
Павлюк Олексій Вікторович,
Львівський національний університет імені Івана
Франка, доцент кафедри неорганічної хімії,
м. Львів

Захист відбудеться «15» травня 2019 року о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий «___» березня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10



З. М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Хімія гетерометалевих р-, d-, f-координаційних сполук в останні роки набула широкого розвитку. Це пов'язано з їх особливими фізико-хімічними властивостями, що обумовлені наявністю в одній молекулі декількох металів різної природи та можливістю використання таких сполук в електроніці, мікроелектроніці, ядерній енергетиці та інших наукоємних сучасних галузях промисловості.

Синтез таких координаційних сполук традиційними методами є складним та багатостадійним процесом, проте використання матричного методу дозволяє отримати гетерометалеві координаційні сполуки з O-, N-, S-вмісними лігандними системи, добування яких інколи можливе лише з використанням вищезазначеного синтетичного підходу. Крім того, не дивлячись на широке використання в синтетичній координаційній хімії класичних лігандних систем (основ Шиффа) з різними металами, питанням дослідження їх реакційної здатності та виявленню закономірностей проходження процесів їх утворення присвячено досить обмежену кількість робіт, що, безумовно, пов'язано із складністю проходження таких хімічних перетворень. Між іншим, саме природа катіона металу, особливості його електронної будови та просторової геометрії, як матриці, на якій проходить «збірка» органічних лігандів, а також наявність в них координуючих O-, N-, S-електроннодонорних центрів визначають послідовність комплексоутворення, склад, будову та фізико-хімічні властивості кінцевих гетерометалевих координаційних сполук.

У зв'язку з вище зазначеним, розробка нових методів синтезу гетерометалевих координаційних сполук з різною комбінацією металів, виявлення основних закономірностей проходження реакції комплексоутворення, дослідження складу, будови, властивостей та можливого практичного використання отриманих сполук в наукоємних та сучасних галузях промисловості є актуальною задачею координаційної хімії як в теоретичному, так і в практичному плані.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету відповідно до науково-тематичного плану державної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України "Розробка наукових основ комплексоутворення 3d- та 4f-металів з N-, O-, S-вмісними органічними лігандами в водно-органічних та органічних розчинниках" (2014-2018 рр., № державної реєстрації 0114U004691).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є синтез гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, встановлення їх складу, будови та електропровідних властивостей, як потенційних напівпровідникових матеріалів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити наступні завдання наукового дослідження:

– розробити методики матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом;

– встановити склад та будову отриманих координаційних сполук;

– дослідити фізико-хімічні властивості синтезованих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом;

– встановити послідовність та основні закономірності хімічних перетворень в досліджених реакціях комплексоутворення;

– визначити можливість практичного використання синтезованих координаційних сполук як потенційних напівпровідникових матеріалів.

Об'єкт дослідження: комплексоутворення N-, O-, S-вмісних органічних лігандів з p-, d-, f-металами, будова та їх фізико-хімічні властивості.

Предмет дослідження: матричний синтез, будова, хімічні, спектральні та термогравіметричні властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом.

Методи дослідження. Вміст металів в синтезованих комплексах визначали після попереднього їх термічного розкладання: купрум – йодометрично; нікол, бісмут, барій і стронцій – гравіметрично; кобальт і кальцій – комплексонометричним титруванням, стибій – броматометричним титруванням, вміст нітрогену – мікрометодом за методикою Дюма, хлору – шляхом спалювання наважки в атмосфері кисню з подальшим потенціометричним титруванням. Склад та будову синтезованих координаційних сполук визначали елементним та рентгенофазовим аналізом, ІЧ-спектроскопією (спектрометр Perkin-Elmer-577) та ІЧ-спектроскопією дифузного відбиття (ІЧ-фур'є спектрометр Nicolet iS10), магнетохімією, термогравіметриєю, кондуктометриєю та рентгеноструктурним аналізом (РСА), а підтверджували – квантово-хімічними розрахунками. Електропровідні властивості сполук вивчали електрометром ІТН-7 та вольтметром електронним цифровим ВК7-10 або за допомогою тераомметра Е6-13А (діапазон вимірювань $10 - 10^{14}$ Ом). Температуру контролювали за допомогою термопари мідь-константан і потенціометра ПП-63.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше були синтезовані й виділені в індивідуальному стані 23 координаційні сполуки купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом трьох типів, 17 з яких є новими, склад і будову яких встановлено методами елементного, рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізу, кондуктометрії, магнетохімії, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. Показано, що у координаційних сполуках 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом центральний атом металу координується через атоми Оксигену та Нітрогену органічного ліганду з утворенням хелатного вузла $M^2O_2N_2$ ($M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$), тоді як за додаткового використання M^3Cl_3 ($M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$) вище зазначений хелатний вузол змінюється до наступного – $M^2O_2N_2 \cdot M^3Cl_3$.

Вперше методом матричного синтезу одержані гетерометалеві координаційні сполуки загальної формули $M^1[M^2L^1M^3Cl_3]$, ($M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$), до складу яких входять три різних за хімічною

природою катіони металу (s-, p-, d-), та чотири хелатних цикли. Комплексним фізико-хімічним дослідженням синтезованих сполук встановлено тип хімічного зв'язку (M^1-O) та центри координації катіонів металів (M^2, M^3) з трьохзарядним аніоном N,N'-біс(оксисаліциліден)семикарбазидом (L^1), збірка якого стала можлива лише при проведенні матричного синтезу вище означених гетерометалевих комплексів.

Вперше запропонована послідовність та обґрунтована особливість взаємодії семи-, тіосемикарбазону саліцилового альдегіду ($H_2L^{1,2}$) з деякими 3d-металами в водно-спиртовому розчині. Встановлено залежність σ -донорної активності депротонованого семи-, тіосемикарбазону саліцилового альдегіду ($H_2L^{1,2}$) або N,N'-біс(оксисаліциліден)семи-, тіосемикарбазиду (L^1, L^2) та катіонів металів (Cu^{2+}, Cd^{2+}), що призводить до утворення координаційних сполук різного складу та будови $[Cu(HL^1)Cl] \cdot 2H_2O$ та $H_2L^1 \cdot CdCl_2$.

Встановлено, що синтезовані гетерометалеві координаційні сполуки в залежності від природи металу та температури володіють різними електропровідними властивостями та можуть бути використані як напівпровідникові матеріали.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати сприяють подальшому розвитку цілеспрямованого методу матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом та розширенню меж його використання для одержання координаційних сполук, як потенційних напівпровідникових матеріалів в мікроелектроніці та вихідних речовин для отримання подвійних оксидів структури перовскіту. Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені М. Коцюбинського, на кафедрах хімії та хімічної технології, електроніки та наносистем Вінницького національного технічного університету. Практичне значення отриманих результатів підтверджено 3 патентами України на корисну модель та відповідними актами впровадження.

Особистий внесок здобувача. Постановка мети, визначення завдань досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка публікацій, обговорення висновків дисертаційної роботи здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., професором А. П. Ранським. Аналіз та систематизацію літературних джерел за темою досліджень, проведення експериментів, обробку експериментальних даних та апробацію отриманих наукових результатів роботи на наукових конференціях здійснено автором особисто за рекомендаціями наукового керівника.

Автор висловлює щире подяку к.х.н., доценту кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету Євсєєвій М. В. за допомогу при розробці методик синтезу гетерометалевих комплексів та методик дослідження їх електропровідних властивостей. Дослідження складу та будови зразків синтезованих сполук методом рентгеноструктурного аналізу виконано спільно з к.х.н., доц. Баумером В. М. в Інституті монокристалів НАН України (м. Харків), а методом ІЧ-спектроскопічного дослідження – спільно з

к.б.н., с.н.с. Балалаєвим О. К. в Інституті геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України (м. Дніпро).

Результати досліджень у роботах, що опубліковані у співавторстві, підготовлено здобувачем особисто або за його безпосередньої участі. Конкретна участь здобувача у кожній публікації відзначена у списку опублікованих праць за темою дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Викладені у дисертації положення висвітлено на таких наукових конференціях: VI та VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2013 р., 2015 р.); Міжнародна науково-практична конференція «IV та V Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю» (м. Вінниця, 2013 р., 2017 р.); V Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (м. Київ, 2014 р.); VII та VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р., 2016 р.); IX, X Українська та I Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, ДонНУ, 2016 р., 2017 р., 2018 р.); щорічна регіональна науково-технічна конференція професорсько-викладацького складу, співробітників та студентів Вінницького національного технічного університету за участю працівників науково-дослідних організацій та інженерно-технічних працівників підприємств м. Вінниці та області. (м. Вінниця, 2011 – 2018 р.р.); XX Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених (м. Дніпро, 17 – 20 вересня 2018).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 17 наукових працях. З них: 5 статей у фахових виданнях, 3 з них – у вітчизняному періодичному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus; 3 патенти України на корисну модель та 9 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із анотації, переліку умовних позначень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (197 найменувань) та 5-ти додатків. Зміст основної частини викладено на 94 сторінках друкованого тексту, містить 18 таблиць та 11 рисунків. Загальний обсяг дисертації складає 158 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, визначено мету, задачі, об'єкт та предмет досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів наукових досліджень. Наведено дані щодо особистого вкладу здобувача, апробацію та публікації основних результатів досліджень, наведено структуру та об'єм дисертаційної роботи.

Перший розділ містить огляд узагальнених і систематизованих літературних даних про основні реакції прямого та матричного методів синтезу координаційних сполук 3d- та лужних металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-,

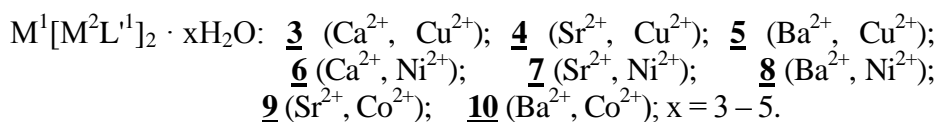
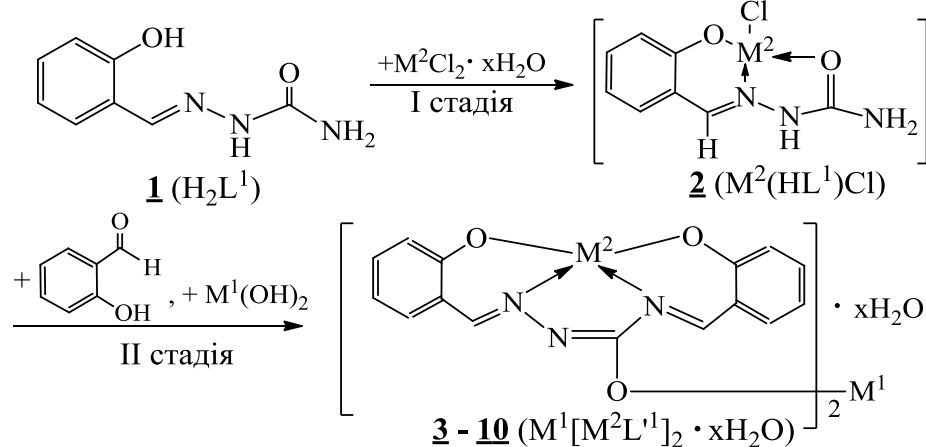
тіосемикарбазидом, а також споріднених органічних лігандів із класу заміщених основ Шиффа в органічних та водно-органічних розчинниках. Проаналізовано способи їх координації в 3d-комплексах та утворення хелатних 5- та 6-членних металоциклів в залежності від природи металу та лігандного оточення. На підставі проведеного аналізу літературних джерел сформульовано мету і основні задачі роботи.

У другому розділі наведено експериментальні методики синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II), кобальту(II), кадмію(II) та лужних металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, а також фізико-хімічні методи дослідження їх складу та будови. Наведено розроблені методики дослідження електропровідних властивостей синтезованих гетерометалевих координаційних сполук.

У третьому розділі наведено результати матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом в водно-органічних розчинниках, а також обговорення їх складу, будови, фізико-хімічних властивостей, послідовності та основних закономірностей структурних перетворень. В окремий підрозділ винесено обговорення результатів матричного синтезу досліджених катіонів металів (Cu^{2+} , Cd^{2+}) в залежності від їх хімічної природи та ефективних зарядів на O-, N-нуклеофільних координуючих центрах досліджених похідних основ Шиффа.

Назви та умовні скорочення досліджених похідних основ Шиффа на базі саліцилового альдегіду: саліциліденсемикарбазид (H_2L^1); саліцилідентіосемикарбазид (H_2L^2); N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид (H_3L^1); N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазид (H_3L^2); N,N'-біс(оксисаліциліден)семикарбазидо (L^1); N,N'-біс(оксисаліциліден)тіосемикарбазидо (L^2) та позначання йонів металів M^1 : K^+ , NH_4^+ ; M^2 : Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ; M^3 : Sb^{3+} ; Bi^{3+} .

Синтез координаційних сполук купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і лужноземельних металів з саліциліденсемикарбазидом (H_2L^1) у водно-етанольному розчині проводили за схемою (1):



Реакцію проводили в дві стадії з послідовним додаванням до спиртового розчину ліганду H_2L^1 , хлоридної солі d-металу (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}), який утворює центральний хелатний вузол $\text{M}^2\text{O}_2\text{N}$ (I стадія, pH = 6,5–8,5) та саліцилового альдегіду і водно-спиртового розчину гідроксиду s-металу

(Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺), II стадія, рН = 8,5–10,5), який виступає зовнішньосферним катіоном кінцевих комплексів $M^1[M^2L^1]_2 \cdot xH_2O$. Матричний синтез координаційних сполук **3** – **10** контролюється центральним катіоном металу на якому проходить «збірка» кінцевого ліганду L^1 в сполуках $M^1[M^2L^1]_2 \cdot xH_2O$. Рентгенофазові дослідження синтезованих комплексів **3** – **10**, свідчать про те, що вони є дрібнокристалічними сполуками, а їх штрихрентгенограми характеризуються власним набором міжплощинних відстаней, що виключає наявність домішок інших речовин. Дифрактограми сполук **3** – **8** подібні між собою, що вказує на їх ізоструктурність.

Таблиця 1

Результати магнетохімічного дослідження та молярна електропровідність сполук **3** – **10**

Сполука	$\mu_{\text{эф}}$, М. Б.*	μ_{1000}^{20} (ДМФА), Ом ⁻¹ · см ² · моль ⁻¹
3	1,71	245
4	1,73	240
5	1,79	256
6	діамагн.	260
7	діамагн.	244
8	діамагн.	252
9	(5,84)	261
10	(5,92)	249

* При 294 К, на один йон d-елемента

Визначення молярної електропровідності диметилформамідних розчинів сполук **3** – **10** (табл. 1) свідчить про те, що всі комплекси є трійонними електролітами. Вимірювання молярної магнітної сприйнятливості сполук **3** – **5** (табл. 1) показало, що величини їх $\mu_{\text{эф}}$ близькі до чисто спінового значення ($\mu_{\text{эф}} = 1,73$ М. Б.) для одного неспареного електрона, що вказує на відсутність обмінної взаємодії між йонами Cu^{2+} в комплексах. Нікольмісні сполуки **6** – **8** є діамагнітними. Чіткого значення $\mu_{\text{эф}}$ для сполук **9**, **10** не вдалось зафіксувати.

Термогравіметричне дослідження сполук **3** – **10** (табл. 2) показало, що їх термоліз протікає через ряд стадій. На дериватограмах сполук **3**, **6** – **10** в області температур 65 – 95 °С спостерігається перший ендоефект, який за величиною зменшення маси відповідає відщепленню кристалізаційних молекул води. Другий ендоефект на дериватограмах сполук **9**, **10** спостерігається в інтервалі температур 140 – 165 °С. Цей факт свідчить про наявність молекул води у внутрішній сфері комплексів **9**, **10**. Всі виділені сполуки є термічно стійкими до 300 – 320 °С. З подальшим підвищенням температури спостерігається термоокиснювальна деструкція ліганда, яка переходить в процес згоряння органічного залишку і супроводжується рядом екзоефектів. Повне термічне розкладання сполук **3** – **10** відбувається при 340 – 410 °С не залежно від природи s-металу, тоді як природа d-елемента впливає на стійкість виділених речовин. Так, температура повного розкладання кобальтвмісних сполук **9**, **10** на 40 – 50 °С вища, ніж для аналогічних купрум- і нікольвмісних комплексів.

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів ліганду H_2L^1 і виділених комплексів показав, що в результаті комплексоутворення в спектрах сполук **3** – **10** відсутні смуги поглинання деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу на ділянці 1215 – 1270 см⁻¹ і смуги поглинання $\nu_{\text{ас}}(NH_2)$ на ділянці 3410 см⁻¹. Крім того, зміщуються в довгохвильову ділянку смуги $\nu(C=N)$ на 40 – 50 см⁻¹, $\nu(C-O)$ на 30 – 40 см⁻¹ і з'являються нові смуги на ділянці 300 – 360 см⁻¹ і 410 –

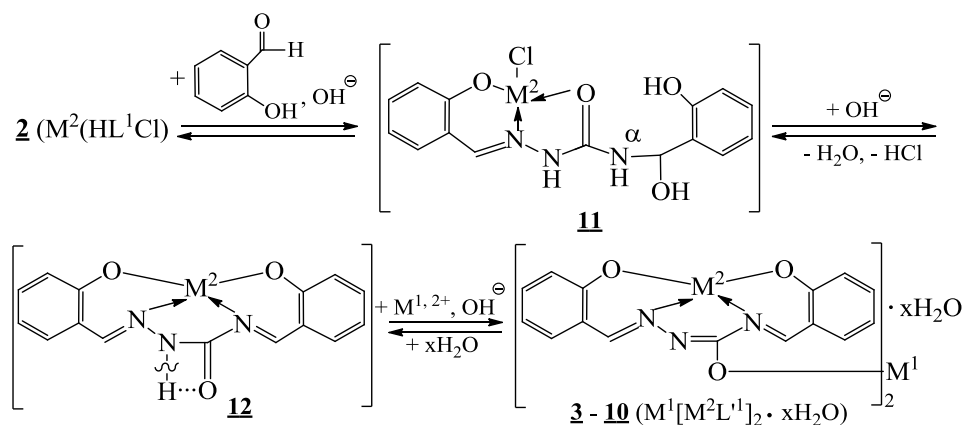
440 cm^{-1} , які можна віднести до $\nu(\text{M}-\text{O})$ і $\nu(\text{M}-\text{N})$ коливань, де $\text{M}^{2+} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$. Що стосується молекул води, то частина з них може бути внутрішньосферними, а інша – кристалізаційними. В ІЧ-спектрах сполук **3**, **6** – **10** присутні смуги валентних коливань на ділянці $\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ 3450 – 3520 cm^{-1} і $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ 1600 – 1630 cm^{-1} . Крім того, в ІЧ-спектрах сполук **9**, **10** присутня додаткова смуга поглинання на ділянці 760 – 780 cm^{-1} , яку відповідно до літературних даних можна зарахувати до $\gamma(\text{H}-\text{O}-\text{H})$. Наявність цієї смуги в ІЧ-спектрах сполук **9**, **10** свідчить про участь молекул води в координації з іоном металу. Для підтвердження цього факту проведено ІЧ-спектроскопічне дослідження зразків сполук **9**, **10**, попередньо витриманих в сушильній шафі при 170 $^{\circ}\text{C}$ впродовж однієї години, яке показало, що на зазначеній ділянці смуги поглинання зникають. Це свідчить про відсутність як кристалізаційних так і координованих молекул води у зразках сполук **9**, **10**.

Таблиця 2

Результати термогравіметричного дослідження сполук **3** – **10**

Сполука	Номер піка на кривій ДТА	Характеристика піка на кривій ДТА	$\Delta t, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta m, \%$		Температура повного розкладання, $^{\circ}\text{C}$
				знайдено / розраховано	відповідає відщепленню	
3	1	ендо	70 – 95	7,92 / 6,91	3 H_2O	360
4	–	–	–	–	–	360
5	–	–	–	–	–	370
6	1	ендо	70 – 90	8,85 / 9,11	4 H_2O	340
7	1	ендо	75 – 85	10,30 / 10,51	5 H_2O	360
8	1	ендо	65 – 90	9,55 / 9,94	5 H_2O	360
9	1	ендо	65 – 85	3,91 / 4,12	2 H_2O	400
	2	ендо	140 – 160	7,85 / 8,24	4 H_2O	
10	1	ендо	70 – 80	7,90 / 7,51	2 H_2O	410
	2	ендо	145 – 165	7,26 / 7,51	4 H_2O	

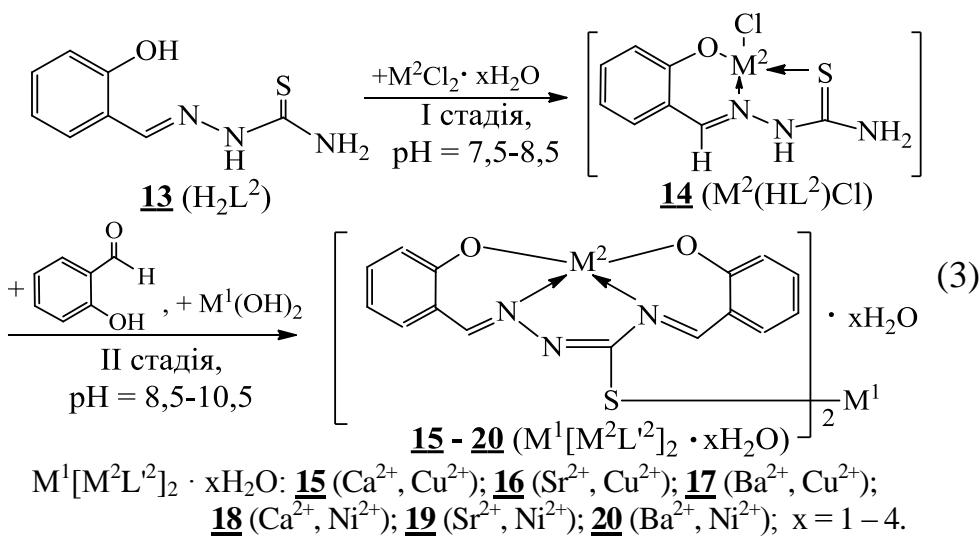
Отримані дані елементного і рентгенофазового аналізів, магнетохімії, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії одержаних сполук **3** – **10** дозволяють навести наступну послідовність хімічних перетворень:



Вплив центрального йону, як матриці наведених перетворень $2 \leftrightarrow 11 \leftrightarrow 12 \leftrightarrow 3 - 10$, зводиться до перерозподілу електронної густини на координуючих атомах Оксигену

та Нітрогену проміжних сполук **11** і **12** та утворенню стійких координаційних сполук **3** – **8** до складу яких входять три хелатних цикли (хелатний ефект). Що стосується сполук **9**, **10**, то вони, ймовірно теж мають аналогічну будову з тією лише відмінністю, що до внутрішньої сфери комплексів входять дві молекули води. Необхідно підкреслити, що при комплексоутворенні (схема 2), зміна лігандної складової $H_2L^1 \xrightarrow{pH=6,5-8,5} HL^1 \xrightarrow{pH=8,5-10,5} L^1$, крім катіону металу, визначається збільшенням основності реакційного середовища, що сприяє депротонуванню інтермедіатів **11** та **12**.

Синтез координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) і лужноземельних металів з саліцилідентіосемикарбазидом (H_2L^2) у водно-етанольному розчині проводили за схемою (3):



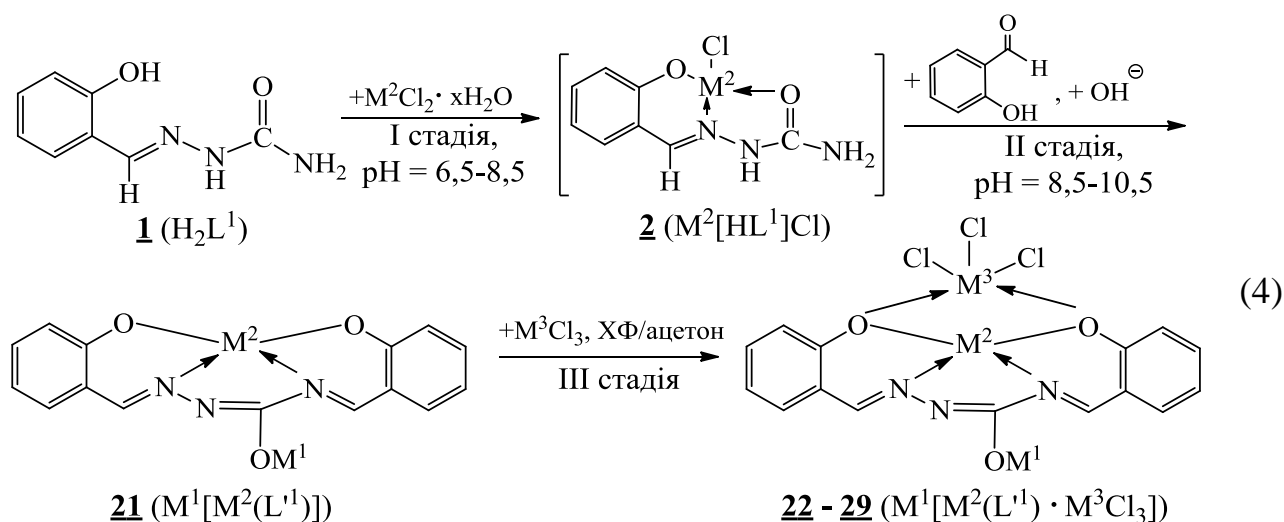
Синтез координаційних сполук **15** – **20** проводили в дві стадії подібно синтезу раніше досліджених координаційних сполук **3** – **10**. При цьому встановлена визначальна роль впливу катіона металу на лігандну «збірку» та утворення кінцевих

координаційних сполук **15** – **20**, а також суттєвий вплив збільшення основності реакційної маси, що сприяло депротонуванню проміжних сполук реакції. Встановлено, що незалежно від природи йона d-металу у виділених сполуках **15** – **20** реалізується співвідношення $M^2 : M^1 : L^2 = 2 : 1 : 2$. Практичний вихід забарвлених (**15** – **17** – коричневі; **18** – **20** – вишневі), дрібнокристалічних порошків складає 57 – 63 % мас., що не суттєво (на 3 – 9 % мас.) нижче ніж у їх оксигеновмісних аналогів (**3** – **10**) 60 – 72 %.

Спосіб координації ліганду в синтезованих сполуках **15** – **20** визначали порівнянням ІЧ-спектрів ліганду H_2L^2 з відповідними комплексами. Для виключення накладання в ІЧ-спектрах сполук **15** – **20** смуг валентних коливань молекул H_2O на ділянках $\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ 3550 – 3200 cm^{-1} і $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ 1630 – 1600 cm^{-1} з деякими смугами поглинання ліганду, виділені комплекси були попередньо витримані в сушильній шафі при 105 °С до постійної маси. В ІЧ-спектрах сполук **15** – **20** відсутня смуга деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в діапазоні 1270 – 1215 cm^{-1} , що пов'язано з її депротонуванням і утворенням ковалентного зв'язку з атомом металу. Зникнення смуг поглинання $\delta(\text{NH}_2)$ при 1610 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ при 3410 cm^{-1} в спектрах комплексів **15** – **20** у порівнянні з H_2L^2 також свідчить про участь Нітрогену амідної групи в реакції з M^{2+} ($M^{2+} = \text{Cu}, \text{Ni}$) і утворення метал-хелатного вузла $M^2O_2N_2$, що підтверджується наявністю у ІЧ-спектрах виділених комплексів смуг

поглинання в інтервалі $1620 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, які відносять до $\nu(\text{C}=\text{N})$ і $\nu(\text{C}-\text{N})$ та в порівнянні з ІЧ-спектрами H_2L^2 зміщені, відповідно, в низькочастотну ділянку на $40 - 30 \text{ cm}^{-1}$ і $50 - 40 \text{ cm}^{-1}$. Утворення N,N' -біс(саліциліден)тіосемикарбазиду, як аніону в комплексних сполуках **15** – **20**, підтверджується і зниженням частот $\nu(\text{C}-\text{S})$ на 30 cm^{-1} в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L^2 ($830 - 820 \text{ cm}^{-1}$).

Синтез стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) і ніколу(II) з саліциліденсемикарбазидом (H_2L^1) у органічному розчині проводили за схемою (4):



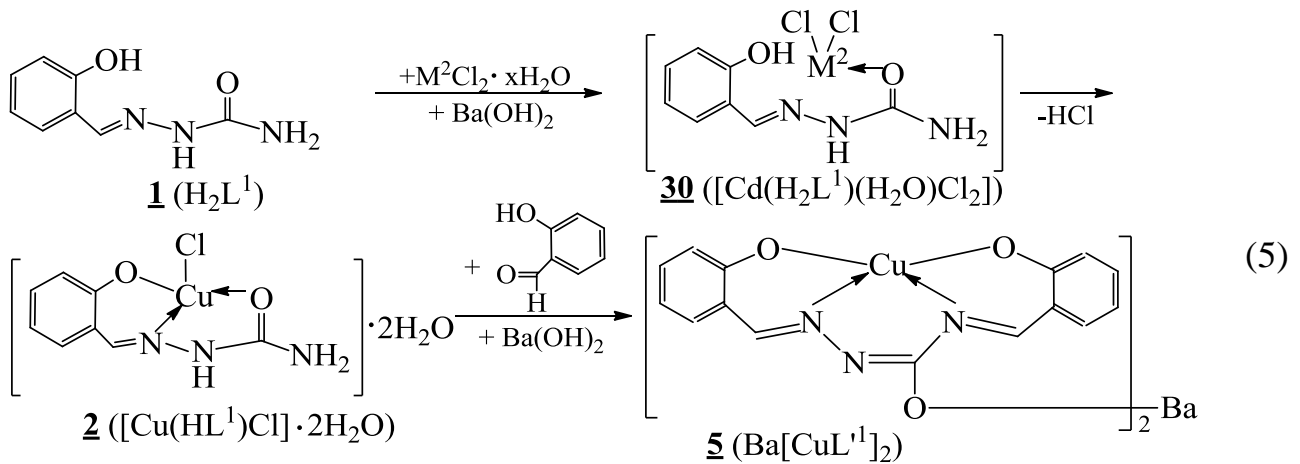
$\text{M}^1[\text{M}^2(\text{L}^1) \cdot \text{M}^3\text{Cl}_3]$: **22** (K^+ , Cu^{2+} , Sb^{3+}); **23** (NH_4^+ , Cu^{2+} , Sb^{3+}); **24** (K^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+}); **25** (NH_4^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+}); **26** (K^+ , Ni^{2+} , Sb^{3+}); **27** (NH_4^+ , Ni^{2+} , Sb^{3+}); **28** (K^+ , Ni^{2+} , Bi^{3+}); **29** (NH_4^+ , Ni^{2+} , Bi^{3+}).

Одержання сполук **22** – **29** проходить в три стадії. При цьому перша і друга стадія комплексоутворення проходить із зміною лігандної частини в раніше встановленій послідовності: $\text{H}_2\text{L}^1 \rightarrow \text{HL}^1 \rightarrow \text{L}^1$, повністю контролюється катіоном металу і є класичним методом матричного синтезу координаційних сполук. Третя стадія передбачає взаємодію комплексних сполук **21** ($\text{M}^1[\text{M}^2(\text{L}^1)]$) з солями M^3Cl_3 у, відповідно, хлороформно-ацетонному розчині та стехіометричному співвідношенні 1 : 1. Реакцію можна розглядати як кислотно-основну взаємодію в рамках теорії ЖМКО, де M^3Cl_3 виступає як «жорстка» кислота Льюїса, а комплекс $\text{M}^1[\text{M}^2(\text{L}^1)]$ (внутрішня сфера метал-хелатного вузла $\text{M}^2\text{O}_2\text{N}_2$) як «жорстка» основа, що забезпечує активну взаємодію означених складових та майже кількісний вихід (93 – 97 %) кінцевих комплексів **22** – **29**. Координаційні сполуки **22** – **29** ($\text{M}^1[\text{M}^2(\text{L}^1) \cdot \text{M}^3\text{Cl}_3]$), до складу яких входять три різних за своєю хімічною природою катіони металу, є забарвленими, дрібнокристалічними сполуками з високими ($> 340 \text{ }^\circ\text{C}$) температурами плавлення. Встановлено, що на термічну стійкість гетерометалевих координаційних сполук впливає природа d-елемента і кислоти Льюїса. Так, заміна йона купруму(II) на нікол(II) в аналогічних за складом сполуках приводить до підвищення температури повного розкладання комплексів на $20 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Крім того, стибійвмісні гетерометалеві комплекси купруму(II) і ніколу(II) розкладаються при більш високій температурі (на $30 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$), ніж аналогічні за складом бісмутвмісні сполуки.

Визначення молярної магнітної сприйнятливості гетерометалевих комплексних сполук **22** – **29** при кімнатній температурі показало, що купрумвмісні сполуки **22** – **25** є парамагнітними. Розраховані для них значення ефективних магнітних моментів μ_{ef} близькі до чисто спінового значення ($\mu_{\text{ef}} = 1,73 \text{ М. Б.}$) для одного неспареного електрона, що свідчить про мономерність сполук **22** – **25**. Проте, ніколвмісні сполуки **26** – **29** є діамагнітними. Аналіз даних магнетохімічних досліджень виділених сполук **22** – **29** та порівняння їх з літературними даними для вихідних сполук **21** ($M^1[M^2L^1] \cdot xH_2O$, де $M^1 = K^+, NH_4^+$; $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$; $x = 0, 1 - 5$; $H_2L^1 = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид) свідчить про те, що комплекси **21** та **22** – **29** характеризуються майже подібними магнітними властивостями.

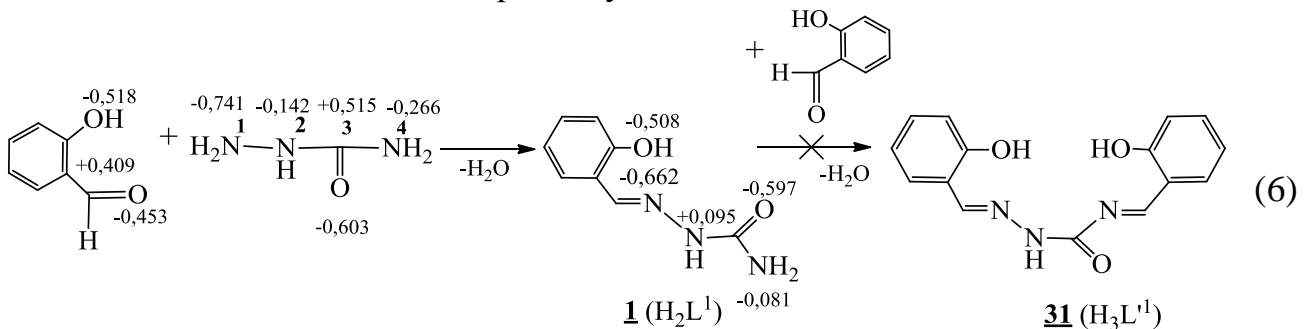
Був проведений порівняльний аналіз ІЧ-спектрів H_2L^1 , вихідних сполук $M^1[M^2L^1] \cdot xH_2O$ і виділених гетерометалевих комплексних сполук **22** – **29**. Для виключення накладання в ІЧ-спектрах сполук $M^1[M^2L^1] \cdot xH_2O$ смуг валентних коливань молекул H_2O з деякими смугами поглинання ліганду, їх попередньо витримували в сушильній шафі при $105^\circ C$ до постійної маси. В ІЧ-спектрах, як вихідних сполук $M^1[M^2L^1]$, так і в спектрах синтезованих комплексів **22** – **29** відсутні смуги деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в діапазоні $1270 - 1215 \text{ см}^{-1}$, смуги $\delta(NH_2)$ при 1610 см^{-1} і $\nu_{\text{as}}(NH_2)$ при 3410 см^{-1} в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L^1 . Це підтверджує участь фенільного атома Оксигену і атомів Нітрогену амідної групи в конденсації H_2L^1 з молекулою саліцилового альдегіду на матриці катіона d-елемента з утворенням нового тетрадентатного ліганда, який утворює з атомом металу два шести- і один п'ятичленний металоцикли. Підтвердженням факту утворення тетрадентатного ліганда N,N' -біс(саліциліден)семикарбазиду можна вважати також наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук $M^1[M^2L^1]$ і р-елементвмісних комплексів **22** – **29** на ділянці $1620 - 1400 \text{ см}^{-1}$, які відносять до $\nu(C=N)$ і $\nu(C-N)$, при цьому вони зміщені в довгохвильову ділянку на $40 - 30 \text{ см}^{-1}$ і $50 - 40 \text{ см}^{-1}$ в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L^1 . Слід зазначити, що смуга $\nu(C-O)$, яка в ІЧ-спектрах вихідних сполук $M^1[M^2L^1]$ присутня у вигляді одинарного сигналу на ділянці 1315 см^{-1} у спектрах сполук **22** – **29** розщеплюється на три смуги: $1360 - 1350$, $1345 - 1340$, $1305 - 1300 \text{ см}^{-1}$. Це дозволяє стверджувати, що атом Оксигену фенільної групи бере участь в утворенні місткового зв'язку з гетероатомом $Sb(III)$ або $Bi(III)$, як складової кислоти Льюїса. Доказом цього є наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах гетерометалевих комплексних сполук **22** – **29** на ділянці $685 - 670 \text{ см}^{-1}$, які характерні для валентних коливань $\nu(M^{3+}-O)$, ($M^{3+} = Sb, Bi$).

Дослідження взаємодії, встановлення послідовності та основних закономірностей матричного синтезу гетерометалевих комплексних сполук купруму(II) і кадмію(II) з саліциліденсемикарбазидом (H_2L^1) проводили за схемою (5):



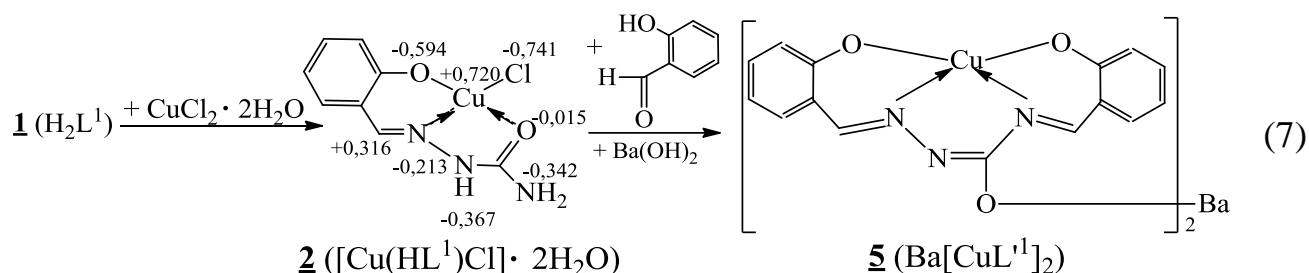
Необхідність у проведенні додаткових досліджень послідовності зміни лігандної складової при матричному синтезі: $H_2L^1 \rightarrow HL^1 \rightarrow L^1$, що наведена на схемах (1) – (3), виникла у зв'язку з тим, що при комплексоутворенні кадмій хлориду з лігандом H_2L^1 не були виділені раніше зафіксовані проміжні **2** або кінцеві **5** гетерокомплексні сполуки кадмію. Передбачалось, що це залежить від суттєво меншої комплексоутворюючої здатності катіону кадмію(II) у порівнянні з іншими дослідженими d-металами, адже він замикає ряд активності Ірвінга-Уільямса при утворенні саме площинних комплексів із O-, N-координацією. Крім того, зміна зазначеної лігандної складової $H_2L^{1,2} \rightarrow HL^{1,2} \rightarrow L^{1,2}$ в процесі матричного синтезу потребує на наш погляд більш глибокого наукового обґрунтування зміни реакційної здатності H_2N^4 -групи в проміжних сполуках **2**, **14** ($M(HL^{1,2})Cl$) та можливість останніх вступати в реакцію конденсації з другою молекулою саліцилового альдегіду (схеми (1) – (4)). Означені наукові задачі було вирішено з використанням поглиблених експериментальних досліджень (схема(5)), широким використанням рентгеноструктурних досліджень виділених координаційних сполук **2** ($[Cu(HL^1)Cl] \cdot 2H_2O$), **30** ($[Cd(H_2L^1)(H_2O)Cl_2]$), побічного саліцилальдазину **32** та використанням квантово-хімічних розрахунків.

Утворення саліциліденсемикарбазону **1** (H_2L^1) та неможливість взаємодії H_2L^1 з наступною молекулою саліцилового альдегіду за H_2N^4 -групою було підтверджено розрахунком ефективних зарядів на реакційних центрах саліцилового альдегіда і семикарбазиду:



Утворення сполуки **1** (H_2L^1) є класичною реакцією нуклеофільного приєднання семикарбазиду (H_2N^1 -група, $pK_a' = 10,57$) за електрофільним

центром карбонільної групи з наступним елімінуванням молекули води та утворенням азометинового зв'язку ($-\text{CH}=\text{N}-$), що підтверджується ефективними зарядами на реакційних центрах розрахованих квантово-хімічним методом. Очевидно, за рахунок низької нуклеофільності атома Нітрогену (H_2N^4 -група, $-0,081$) сполука **1** (H_2L^1) не взаємодіє з черговою молекулою саліцилового альдегіду та не утворює ліганд H_3L^1 . Однак, при наявності в реакційній масі катіона купруму(II), як матричного центру, реакція проходить швидко з високим виходом (70 % мас.):



Безумовно, це пояснюється матричним ефектом катіона купруму(II), тобто дуже суттєвою зміною зарядової складової на потенційних центрах комплексоутворення. Так, заряд атома Нітрогену H_2N^4 -групи змінюється від $-0,081$ (сполука H_2L^1) до $-0,342$ (комплекс **2**), що підвищує його реакційну здатність та сприяє утворенню комплексу **5**. Склад і будову виділеного в даній роботі хлоро(саліциліденсемикарбазону)купрум(II) дигідрату **2** було встановлено елементним і рентгеноструктурним аналізом*, а також ІЧ-спектроскопією. З метою з'ясування способу координації ліганду в синтезованому комплексі **2** було проведено порівняльний аналіз ІЧ-спектрів семикарбазону саліцилового альдегіду **1** (H_2L^1) і виділеного комплексу. Для виключення накладання в ІЧ-спектрах сполуки **2** смуг валентних коливань молекул H_2O з характеристичними смугами поглинання ліганду, виділений комплекс було попередньо витримано в сушильній шафі при $105\text{ }^\circ\text{C}$ до постійної маси. Аналіз ІЧ-спектрів ліганду **1** (H_2L^1) і виділеного комплексу **2** показав, що внаслідок комплексоутворення в спектрах сполук **2** зникають смуги поглинання деформаційних коливань OH -групи ароматичного циклу на ділянці $1270 - 1215\text{ cm}^{-1}$ і смуги поглинання $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ на ділянці 3410 cm^{-1} . Крім того, в ІЧ-спектрах комплексу **2** смуга поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ зміщується в довгохвильову область на 40 cm^{-1} , а $\nu(\text{C}=\text{N})$ на $40 - 50\text{ cm}^{-1}$, в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L^1 . Цей факт свідчить про те, що в координацію з металом вступає Оксиген карбонільної групи та атом Оксигену фенільного гідроксиду. При цьому комплекс **2** складається із катіона купруму(II), саліциліденсемикарбазону H_2L^1 та хлорид-аніону складу 1:1:1, гідратованого двома молекулами води та має викривлену квадратноплосинну геометрію, де катіон купруму(II) лежить трохи нижче площини донорних атомів ліганду.

Таким чином, ґрунтуючись на даних РСА та квантово-хімічних розрахунках, нами не лише підтверджена послідовність хімічних перетворень матричного синтезу комплексів купруму(II) (схема (5)), а і реакційна спроможність проміжного

* Структуру сполуки **2** ($\text{Cu}(\text{HL}^1)\text{Cl}$) описано вперше в *Inorganica Chimica Acta*. – 2001. – Vol. 318. – P. 207–211.

комплексу **2** вступати в реакцію з черговою молекулою саліцилового альдегіду та утворювати кінцевий комплекс **5**.

У випадку синтезу координаційних сполук кадмію(II) реакція зупиняється на стадії комплексу **30** (схема (5)), що пояснюється, як ми відмічали раніше, значно меншою його комплексоутворюючою спроможністю у порівнянні із катіоном купруму(II). Склад і будову комплексу **30** дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмію(II) було вперше встановлено нами елементним і рентгеноструктурним аналізом, а також ІЧ-спектроскопією. Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів ліганду H_2L^1 і комплексу **30** свідчить про те, що основні смуги поглинання залишаються майже незмінними, а смуга поглинання $\nu(C=O)$ зміщується в довгохвильову область на 40 см^{-1} в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L^1 . Це свідчить про те, що в координацію з металом вступає лише Оксиген карбонільної групи, а атом Оксигену фенільного гідроксилу не бере участі в координації з атомом Кадмію.

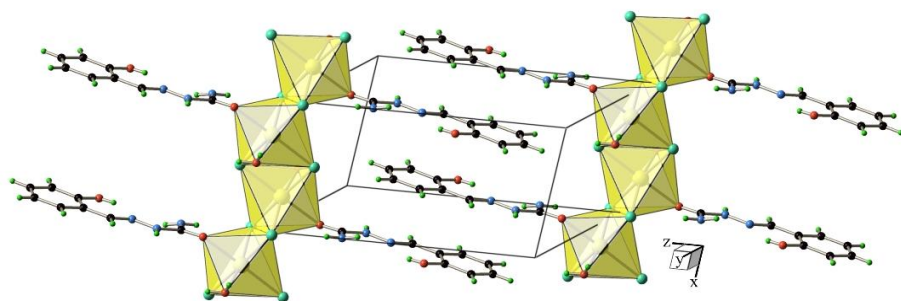


Рис. 1 Будова шару в структурі $[Cd(H_2L^1)(H_2O)Cl_2]$, **30**

Основні довжини зв'язків (Å): Cd(1)-O(3) 2,3406(12); Cd(1)-O(2) 2,3427(11); Cd(1)-Cl(1) 2,5764(5); Cd(1)-Cl(2) 2,6069(5); O(1)-C(2) 1,367(2); O(2)-C(8) 1,250(2); N(1)-C(7) 1,284(2); N(1)-N(2) 1,370(2); N(2)-C(8) 1,348(2); N(3)-C(8) 1,324(2).

Валентні кути (°): O(3)Cd(1)O(2) 81,85(4); O(2)Cd(1)Cl(1) 91,35(3); O(3)Cd(1)Cl(2) 90,68(3); O(2)Cd(1)Cl(2) 86,35(3); Cl(1)Cd(1)Cl(2) 176,840(13); C(7)N(1)N(2) 116,00(13); C(8)N(2)N(1) 122,13(13); C(8)N(3)N(3A) 117,0(13); N(3A)N(3)N(3B) 122,1(17); O(2)C(8)N(3) 123,49(15); O(2)C(8)N(2) 117,53(14); N(3)C(8)N(2) 118,96(15).

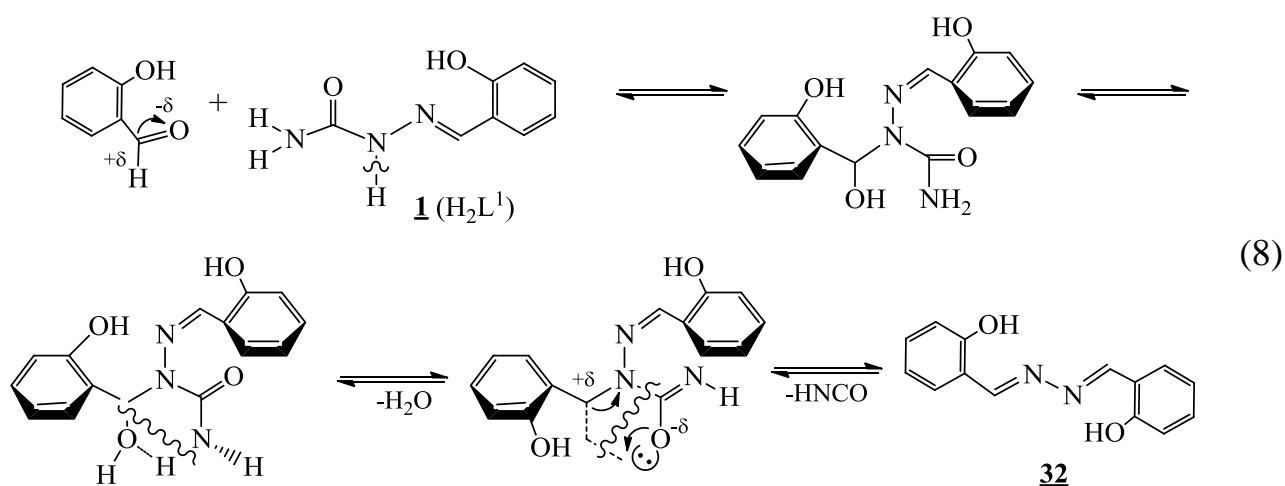
За даними РСА кристалічна структура комплексу **30** складається із катіона кадмію, який координований двома йонами хлору, а також молекулами семикарбазону саліцилового альдегіду (H_2L^1) і води складу 1:2:1:1. Основні довжини зв'язків і валентні кути наведені на рис. 1, а сама сполука є викривленим октаедром в якому кадмій координований двома атомами Оксигену води і карбамідного фрагмента ліганду H_2L^1 ,

розташованих в цис-положеннях, інші чотири положення зайняті атомами Хлору та утворюють координаційний вузол CdO_4Cl_2 , який складає два ребра сусідніх октаєдрів. Результати структурного дослідження комплексу **30** депоновано в Кембриджський банк даних (CCDC 1035625).

При синтезі координаційних сполук кадмію(II) (схема(5)) отримано із світло-жовтого фільтрату саліцилальдазин **32**. Будова виділеної сполуки **32** схема (8) доведена нами методом РСА*.

Наявність азометинового зв'язку в сполуках **2** та **32**, в першому наближенні, передбачає його утворення за подібним механізмом (схема (6)). Тобто, взаємодія саліциліденсемикарбазону з саліциловим альдегідом може каталізуватись катіоном кадмію(II) (матричні перетворення) та проходити таким чином:

* Структуру сполуки **32** описано вперше в J. of Molecular Structure. – 2004. – Vol. 693. – P. 161–165.



Формально утворення азометинового зв'язку ($-\text{CH}=\text{N}-$) та кінцевого саліцилальдазину **32**, проходить з послідовним внутрішньомолекулярним відщепленням молекули води, а потім ізоціанової кислоти.

Результати, які наведені на схемі (8), свідчать про складний характер хімічних перетворень, що проходять при проведенні матричного синтезу, а також вказують на невичерпні синтетичні можливості цього напрямку в галузі координаційної, металоорганічної та органічної хімії.

У четвертому розділі наведені результати дослідження електропровідності синтезованих гетерометалевих координаційних сполук та обґрунтовано можливість їх використання як напівпровідникових матеріалів.

Електропровідні властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з *N,N'*-біс(саліциліден)семикарбазидом. Вивчення електропровідних властивостей синтезованих сполук **3** – **8** проводили у вигляді спресованих зразків і виявили, що вони володіють сильно вираженими діелектричними властивостями. Так, питомий опір сполук **3** – **8** при 20 °С знаходиться в межах $4 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17}$ Ом · см (табл. 3), тобто вищий або на рівні величин питомого опору деяких діелектричних матеріалів, таких як алюміній оксид ($\rho = 10^{16}$ Ом · см), скло ($\rho = 10^8 - 10^{13}$ Ом · см), ебоніт ($\rho = 10^{15} - 10^{16}$ Ом · см), які використовуються на практиці. Природа лужноземельного металу практично не впливає на величину питомого опору сполук **3** – **8**.

Дослідження електропровідних властивостей сполук **9**, **10** у вигляді спресованих зразків показало (табл. 3), що при температурі 20 °С їх питомий опір складає $8 \cdot 10^{12}$ Ом · см і $5 \cdot 10^{12}$ Ом · см, відповідно, а при підвищенні температури від 20 °С до 150 °С для них спостерігається типова для напівпровідникових матеріалів прямолінійна залежність між величиною питомого опору (ρ) і температурою (Т).

Розраховані значення температурного коефіцієнту опору (ТКО) при 20 °С для **9**, **10** (табл. 3) та чутливості (В) напівпровідникових матеріалів дають можливість стверджувати, що вони є напівпровідниками середньої чутливості в інтервалі робочих температур 20 – 150 °С у порівнянні з іншими аналогічними матеріалами на напівпровідникові характеристики яких впливає природа

лужноземельного металу, так заміна Sr на Ba призводить до значного зростання чутливості напівпровідника.

Таблиця 3

Електропровідні властивості синтезованих сполук **3** – **10**

Сполука	Загальна формула	Зміна питомого опору в інтервалі робочих температур, Ом · см	– ТКО при 20 °С, %/К	В, К
3	Ca[CuL ¹] ₂ · 3H ₂ O	6 · 10 ¹⁶ – 8 · 10 ¹⁶	–	–
4	Sr[CuL ¹] ₂	4 · 10 ¹⁶ – 2 · 10 ¹⁷	–	–
5	Ba[CuL ¹] ₂	8 · 10 ¹⁶ – 4 · 10 ¹⁶	–	–
6	Ca[NiL ¹] ₂ · 4H ₂ O	4 · 10 ¹⁶ – 1 · 10 ¹⁷	–	–
7	Sr[NiL ¹] ₂ · 5H ₂ O	7 · 10 ¹⁶ – 2 · 10 ¹⁷	–	–
8	Ba[NiL ¹] ₂ · 5H ₂ O	6 · 10 ¹⁶ – 9 · 10 ¹⁶	–	–
9	Sr[CoL ¹ (H ₂ O) ₂] ₂ · 2H ₂ O	8 · 10 ¹² – 6 · 10 ⁸	10,55	9055
10	Ba[CoL ¹ (H ₂ O) ₂] ₂ · 2H ₂ O	5 · 10 ¹² – 3 · 10 ⁷	13,30	11463

Примітка: інтервал робочих температур 20 – 150 °С; H₃L¹ = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид), похибка вимірювань ≤ 5%.

Дослідження електропровідних властивостей гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом (**15** – **20**) проводили в спресованому вигляді, експериментальні дані яких наведені в табл. 4, з якої видно, що на параметри напівпровідникового матеріалу (ТКО і В) впливає лише природа s-елементу, а найбільш чутливою до зміни температури є сполука **18**. Крім того, в залежності від природи s-елементу напівпровідникові властивості послаблюються в ряду: Ca > Sr > Ba (табл. 4).

Таблиця 4

Характеристики напівпровідникових властивостей сполук **15** – **20**

Сполука	Загальна формула M ¹ [M ² L ²] ₂ · xH ₂ O		Інтервал робочих температур, °С	Зміна питомого опору в інтервалі робочих температур, Ом · см	– ТКО при 60 °С, %/К	В, К
	M ¹	M ²				
15	Ca	Cu	40 – 130	3 · 10 ¹⁴ – 4,4 · 10 ⁸	16,97	18823
16	Sr	Cu	50 – 140	1,2 · 10 ¹² – 3,6 · 10 ⁷	13,91	15430
17	Ba	Cu	40 – 140	6 · 10 ¹² – 3,4 · 10 ⁸	11,39	12630
18	Ca	Ni	40 – 130	2,4 · 10 ¹⁴ – 2,7 · 10 ⁸	17,32	19201
19	Sr	Ni	50 – 140	0,8 · 10 ¹² – 1,7 · 10 ⁷	14,38	15947
20	Ba	Ni	40 – 140	2,5 · 10 ¹² – 3,2 · 10 ⁸	10,45	11587

Вивчення температурної (Т) залежності питомого опору (ρ) підготовлених зразків **15** – **20** в інтервалі температур 40 – 140 °С показало зменшення опору з ростом температури, що є типовим для напівпровідникових матеріалів (рис. 2).

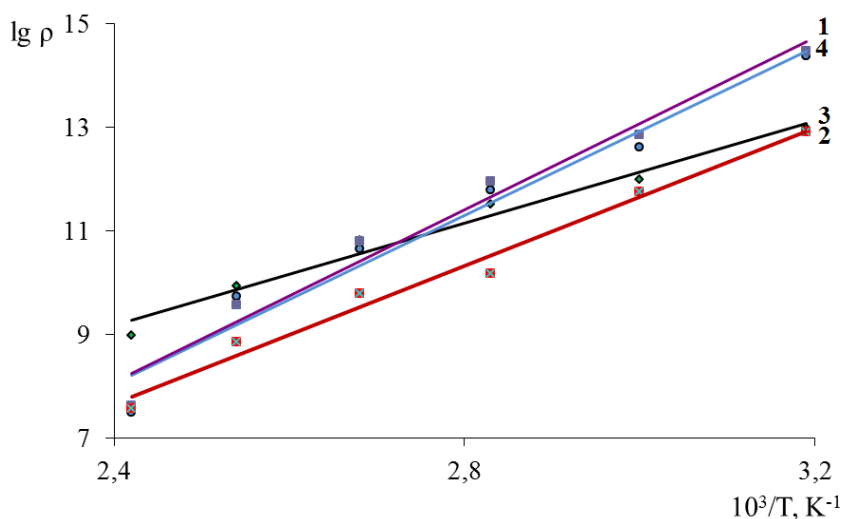


Рис. 2. Залежність питомого опору від температури для сполук **15** (1), **16** (2), **17** (3) та **18** (4)

Вцілому синтезовані гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II) та ніколу(II) і лужноземельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом можуть бути використані як високочутливі терморезистори в техніці, оскільки їх характеристики напівпровідникових властивостей знаходяться на рівні тих, що описані в літературі.

Дослідження електропровідних властивостей гетерометалевих стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом **22** – **29**. Дане дослідження показало, що для синтезованих сполук **22** – **29**, подібно до інших гетерометалевих комплексів, при підвищенні температури від 30 °С до 130 °С спостерігається типова для напівпровідникових матеріалів прямолінійна залежність між величиною питомого опору (ρ) і температурою (Т). Експериментальні дані дослідження електропровідних властивостей сполук **22** – **29** наведено в табл. 5, з якої видно, що на параметри напівпровідникового матеріалу (ТКО і В) впливає, як природа центрального йона d-елемента, так і природа кислоти Льюїса. Так, заміна йона ніколу(II) на купрум(II) в синтезованих комплексах **22** – **29**, та заміна йона бісмуту(III) на стибій(III) призводить до зниження ТКО і В. Залежність питомого опору від температури для сполук **22** – **29** наведена на рис. 3.

Таблиця 5

Характеристики напівпровідникових властивостей синтезованих сполук **22** – **29**

Сполука	Загальна формула $M^1[M^2L^1M^3Cl_3]$			Зміна питомого опору в інтервалі робочих температур, Ом · см	– ТКО при 30 °С, %/К	В, К
	M^1	M^2	M^3			
22	К	Cu	Sb	$3 \cdot 10^9 - 8 \cdot 10^7$	4,82	4425,6
23	NH ₄	Cu	Sb	$7 \cdot 10^9 - 6 \cdot 10^7$	6,33	5812,4
24	К	Cu	Bi	$8 \cdot 10^8 - 7 \cdot 10^6$	6,30	5786,4
25	NH ₄	Cu	Bi	$3 \cdot 10^8 - 9 \cdot 10^6$	4,66	4273,8
26	К	Ni	Sb	$7 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^7$	6,87	6306,7
27	NH ₄	Ni	Sb	$4 \cdot 10^9 - 6 \cdot 10^7$	5,59	5128,6
28	К	Ni	Bi	$2 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^6$	8,65	7939,9
29	NH ₄	Ni	Bi	$5 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^6$	11,33	10403,7

Примітка: інтервал робочих температур 30 – 130 °С

Отже, синтезовані комплексні сполуки **22** – **29**, в порівнянні з гетерометалевими координаційними сполуками **15** – **20** є низькоомними ($\rho = 10^9 -$

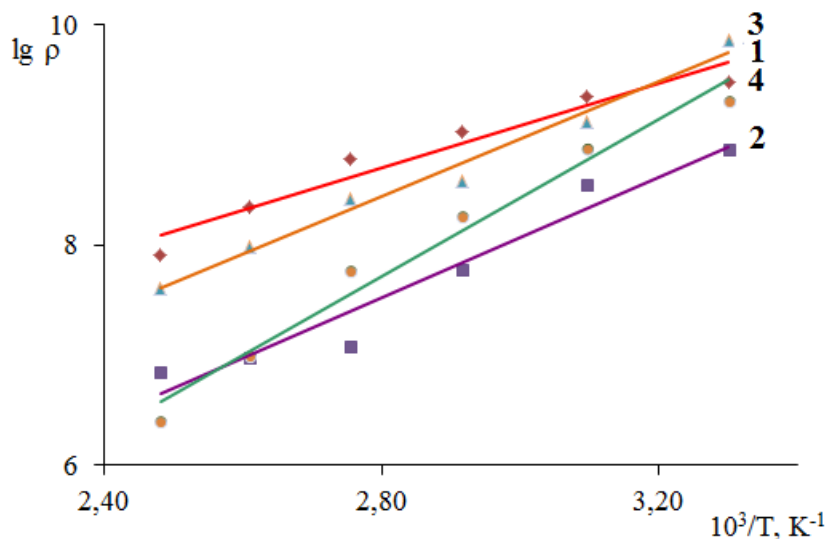


Рис. 3. Залежність питомого опору від температури для сполук **22** (1), **24** (2), **26** (3) та **28** (4)

$10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) напівпровідниками з низькою чутливістю. Виявлено, що введення в склад комплексних сполук р-елементу приводить до розширення інтервалу робочих температур, але пониження чутливості напівпровідникового матеріалу.

Отже, вище наведені результати досліджень показують, що зміна складу гетерометалевих комплексних сполук з

основами Шиффа дає можливість отримати матеріали, які володіють широким діапазоном зміни електропровідних властивостей – від діелектрика до низькоомного напівпровідника.

Фазовий склад та електропровідні властивості продуктів низькотемпературної деструкції барійвмісних координаційних сполук ніколу(II) та кобальту(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом.

З метою встановлення фазового складу та електропровідних властивостей продуктів піролізу сполук **8**, **10** було проведено їх низькотемпературне випалювання з подальшим прожарюванням твердого залишку при 850°C в атмосфері кисню. При цьому спостерігали утворення полікристалічних порошків темно-зеленого (для **8**) і чорного (для **10**) кольорів, елементний аналіз яких показав, що до їх складу входить s- і d-метал у співвідношенні 1 : 2. На основі даних рентгенофазового аналізу встановлено, що продукт піролізу **8** містить BaNiO_3 , який має гексагональну решітку типу перовскіту з параметрами: $a = 5,576 \text{ \AA}$ і $c = 4,837 \text{ \AA}$. Крім основної фази в порошку виявлено домішки NiO . Низькотемпературна деструкція комплексу **10** за таких самих умов призводить до утворення BaCoO_3 гексагональної перовскітоподібної модифікації із параметрами: $a = 5,656 \text{ \AA}$ і $c = 4,759 \text{ \AA}$. Отримані результати рентгенофазового аналізу практично співпадають з параметрами відповідних подвійних оксидів структури перовскіту, які отримані традиційним твердофазним методом.

Для спресованих порошків BaNiO_3 і BaCoO_3 , отриманих при піролізі сполук **8**, **10** проводили вивчення електропровідних властивостей, яке показало, що BaNiO_3 має металічний характер електропровідності з питомим опором при кімнатній температурі $\rho = 8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а BaCoO_3 є напівпровідником з питомим опором при кімнатній температурі $\rho = 3 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Виявлені електропровідні властивості BaNiO_3 і BaCoO_3 також співвідносні з аналогічними характеристиками цих подвійних оксидів отриманих традиційними методами.

Таким чином, синтезовані сполуки **8**, **10** можна використовувати як вихідні речовини для отримання простим і неенергоємним методом подвійних оксидів BaNiO_3 і BaCoO_3 структури перовскіту, які в техніці отримують довготривалим твердофазним спіканням суміші сполук металів.

ВИСНОВКИ

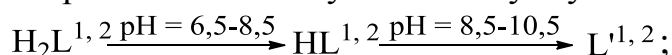
У дисертаційній роботі вирішено наукове завдання – синтез гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, встановлення їх складу, будови та електропровідних властивостей, як потенційних напівпровідникових матеріалів.

1. Розроблено методики матричного синтезу трьох типів гетерометалевих координаційних сполук 3d-металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, що дозволило вперше отримати та вивчити фізико-хімічні властивості 17 нових сполук.

2. Досліджено вплив катіона металу і умов проведення матричного синтезу на склад гетерометалевих координаційних сполук 3d-металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом та показано, що:

– координаційні сполуки загальної формули $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}^1]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ одержували при стехіометричному співвідношенні $\text{M}^1 : \text{M}^2 : \text{L}^1 = 1 : 1 : 1$, в дві стадії (I ст.: $\text{pH} = 6,5-8,5$; II ст.: $\text{pH} = 8,5-10,5$), без виділення проміжного комплексу $\text{M}^2(\text{HL}^1)\text{Cl}$, що утворюється на I стадії. Установлено, що «збірка» кінцевого ліганду – L^1 проходить на матриці катіону металу;

– координаційні сполуки загальної формули $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}^2]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ одержували при стехіометричному співвідношенні $\text{M}^1 : \text{M}^2 : \text{L}^2 = 1 : 1 : 1$, в дві стадії (I ст.: $\text{pH} = 7,5-8,5$; II ст.: $\text{pH} = 8,5-10,5$), без виділення проміжного комплексу $\text{M}^2(\text{HL}^2)\text{Cl}$, що утворюється на I стадії. Установлено такий же механізм матричного синтезу та наступну послідовність зміни лігандної складової:



– координаційні сполуки загальної формули $\text{M}^1[\text{M}^2(\text{L}^1) \cdot \text{M}^3\text{Cl}_3]$ одержували при стехіометричному співвідношенні $\text{M}^1 : \text{M}^2 : \text{L}^1 : \text{M}^3\text{Cl}_3 = 1 : 1 : 1 : 1$, в три стадії. Перша і друга стадія є класичним методом матричного синтезу координаційних сполук, а третя – кислотно-основною взаємодією «жорсткої» кислоти Льюїса M^3Cl_3 з «жорсткою» основою $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}^1]$ в рамках теорії ЖМКО.

3. За допомогою методів елементного, рентгенофазового та ретгеноструктурного аналізу, дослідження магнітних, термогравіметричних, кондуктометричних, ІЧ-спектроскопічних властивостей встановлено склад і будову синтезованих координаційних сполук. Показано, що у координаційних сполуках Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом, останній виступає як тетрадентатний ліганд з утворенням метал-хелатного вузла $\text{M}^2\text{O}_2\text{N}_2$.

4. Установлено, що природа центрального йону металу визначає послідовність зміни лігандної складової та стадійність комплексоутворення:

– катіон кадмію(II) взаємодіє з саліциліденсемикарбазидом (H_2L^1) в одну стадію з утворенням комплексу $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$;

– катіон купруму(II) взаємодіє з трьохзарядним аніоном N,N' -біс(оксисаліциліден)семикарбазидом (L^1) в дві стадії з утворенням комплексу $M^1[M^2L^1]_2 \cdot xH_2O$;

– комплекси $M^1[M^2L^1] \cdot xH_2O$ взаємодіють у ацетоно-хлороформному розчині з M^3Cl_3 в три стадії (враховуючи синтез початкового комплексу) з утворенням координаційних сполук $M^1[M^2(L^1) \cdot M^3Cl_3]$.

5. Встановлено, що гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II), ніколу(II) і кобальту(II) з N,N' -біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом можуть застосовуватись як нові наноматеріали в електронній техніці, а також можуть виступати як вихідні речовини для отримання подвійних оксидів структури перовскіту.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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. журнал. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 74–79. *(Особистий внесок здобувача: здійснено синтез гетерометалевих координаційних сполук та проведено елементний і термогравіметричний аналізи, досліджено електропровідні властивості синтезованих сполук).*

2. **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. *(Особистий внесок здобувача: синтезовано гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II) та ніколу(II) і проведено експериментальні дослідження їх фізико-хімічних властивостей).*

3. Synthesis and crystal structure of cadmium(II) dichloroaquasalicylidenesemicarbazone / [**T. Panchenko**, M. Evseeva, A. Ranskiy, V. Baumer, O. Gordienko] // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, № 3. – P. 285–290. *(Особистий внесок здобувача: синтезовано кристалічну сполуку дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмію(II) та вирощено її монокристал).*

4. Євсєєва М. В. Гетерометалеві стибій(III) та бісмут(III)вмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з N,N' -біс(саліциліден)семикарбазидом / М. В. Євсєєва, **Т. І. Панченко**, А. П. Ранський // Укр. хім. журнал. – 2017. – Т. 83, № 6. – С. 81–88. *(Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу гетерометалевих координаційних сполук та проведено дослідження їх фізико-хімічних властивостей).*

5. Матричний синтез комплексних сполук купруму(II) та кадмію(II) з саліциліденсемикарбазоном / [**Т. І. Панченко**, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський, Н. О. Діденко, В. М. Баумер] // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. – Т. 120, №5. – С. 46–52. *(Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу матричним способом координаційних сполук купруму(II) та кадмію(II) з саліциліденсемикарбазоном та проведено квантово-хімічні розрахунки зарядів на атомах означених координаційних сполук).*

6. Пат. 126163 Україна МПК C01G 55/00. Спосіб матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук / Ранський А. П., **Панченко Т. І.**,

Євсєєва М. В. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201712879 ; заяв. 26.12.2017 ; опубл. 11.06.2018, Бюл. № 11. *(Особистий внесок здобувача: досліджено умови матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук та синтезовано заявлені сполуки, проведено дослідження їх фізико-хімічних властивостей, оформлено заявку на патент).*

7. Пат. 129202 Україна МПК C01G 55/00. Спосіб матричного синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом / **Панченко Т. І.**, Ранський А. П., Євсєєва М. В. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201804083 ; заяв. 16.04.2018 ; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20. *(Особистий внесок здобувача: вивчено умови утворення та розроблено спосіб темплантного синтезу гетерометалевих координаційних сполук, синтезовано заявлені сполуки, проведено дослідження їх фізико-хімічних властивостей, оформлено заявку на патент).*

8. Пат. 129207 Україна МПК C01G 55/00. Спосіб синтезу стибій(III) та бісмут(III)вмісних координаційних сполук купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Євсєєва М. В., **Панченко Т. І.**, Ранський А. П. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201804132 ; заяв. 16.04.2018 ; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20. *(Особистий внесок здобувача: вивчено умови утворення та синтезовано заявлені гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II), проведено дослідження їх фізико-хімічних властивостей, оформлено заявку на патент).*

9. **Панченко Т. І.** Координаційні сполуки Купруму(II), Ніколу(II) або Кобальту(II) з похідними основ Шиффа / Т. І. Панченко, А. П. Ранський, М. В. Євсєєва // Тези допов. VI Міжнародн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 24-26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – Т. 1. – С. 67. *(Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень, підготовлено тези доповіді).*

10. Гетерометалеві координаційні сполуки Cu(II), Ni(II) і Co(II) з основами Шиффа / [Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, Н. С. Звездецька та ін.] // Збірник наук. статей [IV-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю], (Вінниця, 25-27 вересня 2013 р.). – Вінниця, 2013. – С. 469–471. *(Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді).*

11. **Панченко Т. І.** Гетерометалеві координаційні сполуки Cu(II), Ni(II) і Co(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Збірник тез допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. [«Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»], (Львів, 19-24 травня 2014 р.). – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С. 140. *(Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень та підготовлено тези доповіді).*

12. **Панченко Т. І.** Гетерометалеві координаційні сполуки як добавки до індустриальних олив / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Матеріали V Міжнародн. науково-техн. конф. [«Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів»], (Київ, 6-10 жовтня 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 181–182. *(Особистий внесок здобувача: досліджено імовірність використання гетерометалевих координаційних сполук в якості додатків до індустриальних олив та підготовлено тези доповіді).*

13. **Панченко Т. І.** Координаційні сполуки купруму(II) та ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Тези допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. 1. – С. 103. *(Особистий внесок здобувача: синтезовано та досліджено фізико-хімічні властивості координаційних сполук купруму(II) та ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидом, узагальнено отримані результати та підготовлено тези доповіді).*

14. **Панченко Т. І.** Темплантний синтез координаційних сполук Купруму(II) і Ніколу(II) з деякими основами Шиффа / Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Збірник тез допов. Дев'ята Українська наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 29-30 березня 2016 р.). – Вінниця, 2016. – С. 83. *(Особистий внесок здобувача: досліджено умови темплантного синтезу координаційних сполук купруму(II) і ніколу(II) та підготовлено тези доповіді).*

15. **Панченко Т. І.** Синтез і властивості дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмію(II) // Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський // Збірник тез допов. Десята Українська наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 27-29 березня 2017 р.). – Вінниця, 2017. – С. 96. *(Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень, підготовлено тези доповіді).*

16. Гетерометалеві р-елементвмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з основами Шиффа / [Т. І. Панченко, М. В. Євсєєва, А. П. Ранський, А. С. Прадівляна] // Збірник тез допов. Перша Міжнародна (Одинадцята Українська) наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 27-29 березня 2018 р.). – Вінниця, 2018. – С. 112. *(Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів досліджень, обробку та узагальнення отриманих результатів та підготовлено тези доповіді).*

17. **Панченко Т. І.** р-елементвмісні координаційні сполуки купруму(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Т. І. Панченко, А. П. Ранський, М. В. Євсєєва // Збірник тез допов. XX Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених (м. Дніпро, 17 – 20 вересня 2018). – Дніпро, 2018. – С. 68. *(Особистий внесок здобувача: досліджено спосіб синтезу р-елементвмісних гетерометалевих координаційних сполук та підготовлено тези доповіді).*

АНОТАЦІЯ

Панченко Т. І. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2019.

Дисертаційна робота присвячена синтезу гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) з N,N'-біс(саліциліден)семи-,

тіосемикарбазидом, встановлення їх складу, будови та електропровідних властивостей, як потенційних напівпровідникових матеріалів. Досліджено вплив катіона металу і умов проведення матричного синтезу на склад гетерометалевих координаційних сполук 3d-металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом та показано, що координаційні сполуки загальної формули $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}^{1,2}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ одержували при стехіометричному співвідношенні $\text{M}^1 : \text{M}^2 : \text{L}^{1,2} = 1 : 1 : 1$ в дві стадії, а координаційні сполуки загальної формули $\text{M}^1[\text{M}^2(\text{L}^1) \cdot \text{M}^3\text{Cl}_3]$ – при співвідношенні $\text{M}^1 : \text{M}^2 : \text{L}^1 : \text{M}^3\text{Cl}_3 = 1 : 1 : 1 : 1$ в три стадії, перша і друга з яких є класичним методом матричного синтезу координаційних сполук, а третя – кислотно-основною взаємодією «жорсткої» кислоти Льюїса M^3Cl_3 з «жорсткою» основою $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}^1]$ в рамках теорії ЖМКО. Встановлено, що «збірка» кінцевого ліганду – $\text{L}^{1,2}$ проходить на матриці катіону металу. Розроблено методики матричного синтезу 23 координаційних сполук купруму(II), ніколу(II), кобальту(II) і кадмію(II) з N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазидом трьох типів, 17 з яких є новими, встановлено їх склад та будову сучасними фізико-хімічними методами. Досліджено електропровідні властивості синтезованих сполук і показано, що вони можуть застосовуватись як нові наноматеріали в електронній техніці, а також можуть виступати як вихідні речовини для отримання подвійних оксидів структури перовскіту.

Ключові слова: матричний синтез, гетерометалеві координаційні сполуки, 3d-метали, N,N'-біс(саліциліден)семи-, тіосемикарбазид, електропровідні властивості, подвійні оксиди.

АННОТАЦИЯ

Панченко Т. И. Синтез и свойства гетерометаллических координационных соединений некоторых 3d-металлов с N,N'-бис(салицилиден)семи-, тиосемикарбазидом. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Львовский национальный университет имени Ивана Франка, Львов, 2019.

Диссертационная работа посвящена синтезу гетерометаллических координационных соединений некоторых 3d-металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) с N,N'-бис(салицилиден)семи-, тиосемикарбазидом, установлению их состава, строения и электропроводящих свойств, как потенциальных полупроводниковых материалов. Исследовано влияние катиона металла и условий проведения матричного синтеза на состав гетерометаллических координационных соединений 3d-металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) с N,N'-бис(салицилиден)семи-, тиосемикарбазидом и показано, что координационные соединения общей формулы $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}^{1,2}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ получали при стехиометрическом соотношении $\text{M}^1 : \text{M}^2 : \text{L}^{1,2} = 1 : 1 : 1$ в две стадии, а координационные соединения общей формулы $\text{M}^1[\text{M}^2(\text{L}^1) \cdot \text{M}^3\text{Cl}_3]$ – при соотношении $\text{M}^1 : \text{M}^2 : \text{L}^1 : \text{M}^3\text{Cl}_3 = 1 : 1 : 1 : 1$ в три стадии, первая и вторая из которых представляют собой классический метод матричного синтеза координационных соединений, а третья – кислотно-основное

взаимодействие «жесткой» кислоты Льюиса M^3Cl_3 с «жесткой» основой $M^1[M^2L^1]$ в рамках теории ЖМКО. Установлено, что «сборка» конечного лиганда – $L^{1,2}$ проходит на матрице катиона металла. Разработаны методики матричного синтеза 23 координационных соединений меди(II), никеля(II), кобальта(II) и кадмия(II) с N,N'-бис(салицилиден)семи-, тиосемикарбазидом трех типов, 17 из которых являются новыми, установлено их состав и строение современными физико-химическими методами. Исследовано электропроводящие свойства синтезированных соединений и показано, что они могут применяться как новые наноматериалы в электронной технике, а также могут выступать в качестве исходных веществ для получения двойных оксидов структуры перовскита.

Ключевые слова: матричный синтез, гетерометаллические координационные соединения, 3d-металлы, N,N'-бис(салицилиден)семи-, тиосемикарбазид, электропроводящие свойства, двойные оксиды.

ABSTRACT

Tetiana I. Panchenko. Synthesis and properties of heterometal coordination compounds of some 3d-metals with N,N'-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide. – Manuscript.

The thesis for obtaining Ph.D. of chemical sciences by specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2019.

The thesis is devoted to the synthesis of heterometal coordination compounds of some 3d-metals (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) with N,N'-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide, establishing their composition, structure and electroconductive properties as potential semiconductor materials. It has been investigated an influence of metal cations and conditions of matrix synthesis on the composition of heterometal coordination compounds of 3d-metals (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) with N,N'-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide and shown that coordination compounds of general formula $M^1[M^2L^{1,2}]_2 \cdot xH_2O$ have been obtained with stoichiometric ratio $M^1 : M^2 : L^1 : M^3Cl_3 = 1 : 1 : 1 : 1$ in two stages and coordination compounds of general formula $M^1[M^2(L^1) \cdot M^3Cl_3]$ – with a ratio $M^1 : M^2 : L^1 : M^3Cl_3 = 1 : 1 : 1 : 1$ in three stages, the first and second of which are the classical method of matrix synthesis of coordination compounds, and the third is the acid-base interaction of the «hard» Lewis acid M^3Cl_3 with the «hard» base $M^1[M^2L^1]$ within of the HSAB theory. It has been established that the «assembly» of the final ligand – $L^{1,2}$ passes on the matrix of the metal cation. It have been developed methods of matrix synthesis of 23 coordination compounds of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Cadmium(II) with N,N'-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide of three types, 17 of which are new. Their composition and structure have been established by modern physico-chemical methods. It has been investigated the electroconductive properties of the synthesized compounds and shown that they can be used as new nanomaterials in electronics and initial materials for the obtaining of double perovskite oxides.

Keywords: matrix synthesis, heterometal coordination compounds, 3d-metals, N,N'-bis(salicylidene)semi-, thiosemicarbazide, electroconductive properties, double oxides.