

УДК 546-3+54-386

М.В.Євсєєва, Т.І.Панченко\*, А.П.Ранський

## ГЕТЕРОМЕТАЛЕВІ СТИБІЙ (III)- ТА БІСМУТ (III)ВМІСНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КУПРУМУ (II) І НІКОЛУ (II) З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИКАРБАЗИДОМ

Вінницький національний технічний університет,  
Хмельницьке шосе, 95, Вінниця, 21021, Україна

\* e-mail: [tpanchenko88@gmail.com](mailto:tpanchenko88@gmail.com)

Синтезовано нові гетерометалеві стибій (III)- та бісмут (III)вмісні координаційні сполуки купруму (II) і ніколу (II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом. На основі даних елементного аналізу, ІЧ-спектроскопічних, магнетохімічних та термогравіметричних досліджень встановлено склад та вірогідну будову координаційних сполук загальної формули  $M^1[M^2L'M^3Cl_3]$  ( $M^1 = K^+, NH_4^+$ ;  $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$ ;  $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид). Вивчено електричні властивості сполук і показано, що вони є низькоомними напівпровідниками і можуть знайти застосування на практиці при виготовленні термочутливих елементів у терморезисторах.

**Ключові слова:** гетерометалеві координаційні сполуки, стибій (III), бісмут (III), купрум (II), нікол (II), семикарбазон саліцилового альдегіду, напівпровідники.

*ВСТУП.* Гетерометалеві координаційні сполуки — перспективні нові матеріали, що мають цінні електрохімічні, магнітні, електричні, електронні, каталітичні та біологічні властивості [1–3]. Вони також можуть використовуватись як прекурсори для отримання оксидних керамік різного типу і призначення [4, 5]. Проте одержання таких координаційних сполук традиційним методом синтезу є багатостадійним і складним процесом, має ряд недоліків у порівнянні з прямим [6] і матричним [7] способами, які успішно використовуються та досліджуються в останні 40–50 років.

Раніше [8] нами були синтезовані гетерометалеві координаційні сполуки купруму (II), ніколу (II) або кобальту (II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом загальної формули  $E[ML']_2 \cdot xH_2O$  і  $E[CoL'(H_2O)_2]_2 \cdot 4H_2O$  ( $M^{2+} = Cu, Ni$ ;  $E^{2+} = Ca, Sr, Ba$ ;  $x = 3 - 5$ ;  $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид) та вивчені їх фізико-хімічні властивості.

У даній роботі наведені результати експериментальних досліджень з синтезу гетерометалевих координаційних сполук загальної формули  $M^1[M^2L'M^3Cl_3]$  I–VIII ( $M^1 = K^+, NH_4^+$ ;

$M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$ ;  $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид), для яких на основі даних магнетохімічних, термогравіметричних та ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено склад та будову.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Для синтезу семикарбазону саліцилового альдегіду ( $H_2L$ ), вихідних комплексних сполук і сполук I–VIII використовували органічні сполуки —  $H_2NC(=O)NHNH_2 \cdot HCl$ , 2-ОНС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(=O)H,  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ; органічні розчинники — хлороформ, ацетон та неорганічні сполуки —  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $SbCl_3$ ,  $BiCl_3$ ,  $NH_4OH$ ,  $KOH$ . Всі речовини класифікації ч.

Вміст металів у вихідних та отриманих сполуках визначали після попереднього термічного розкладання синтезованих комплексів у суміші концентрованих розчинів нітратної та сульфатної кислот: купрум — йодометрично [9]; нікол і бісмут — гравіметрично [9, 10], стибій — бромометричним титруванням [11]. Вміст нітрогену в  $H_2L$ , вихідних та синтезованих сполуках I–VIII визначали мікрометричним методом по Дюма [12], а хлору — шляхом спалювання наважки в атмосфері кисню з подаль-

шим потенціометричним титруванням [12].

ІЧ-спектри поглинання записували на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet iS10 фірми Thermo Fisher Scientific в інтервалі 4000–375  $\text{cm}^{-1}$  з максимальною роздільною здатністю 0,4  $\text{cm}^{-1}$ . Співвідношення сигнал/шум: 35000/1 пік-до-піку при вимірюванні протягом однієї хвилини при роздільній здатності 4  $\text{cm}^{-1}$ . Обробку спектрів здійснювали на ліцензійному русифікованому програмному забезпеченні OMNIC 8.0 (Windows XP, Vista). Зразки досліджували в природному стані, без виконання спеціальної пробопідготовки. Дериватограми записували на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей MOM ОД-102 в атмосфері повітря в інтервалах температур 20–500  $^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю зміни температури 2,5 град/хв і 20–1000  $^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю 5 град/хв. Магнітну сприйнятливість сполук визначали при кімнатній температурі методом Гуї. Стандартом для калібрування служив  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ . Діамагнітні поправки враховували відповідно до роботи [13]. Ефективні магнітні моменти визначали за формулою:

$$\mu_{\text{еф}} = (8\chi_{\text{м}}T)^{1/2}.$$

Електричні властивості синтезованих сполук вивчали у вигляді спресованих зразків за допомогою тераомметра Е6-13А в діапазоні вимірювань 10–10<sup>14</sup> Ом. Температуру контролювали за допомогою термопари мідь-константан і потенціометра ПП-63. Характеристики напівпровідникових матеріалів розраховували за формулами, наведеними в роботі [14].

$\text{H}_2\text{L}$ . Семикарбазон саліцилового альдегіду отримували при змішуванні 1,12 г (0,01 моль) семикарбазиду солянокислого, 1,22 г (0,01 моль) саліцилового альдегіду і 1,36 г (0,01 моль)  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл водно-етанольної суміші (1:1). Реакційну суміш перемішували при нагріванні на водяній бані при температурі 60  $^{\circ}\text{C}$  упродовж 30 хв. Після охолодження з реакційної суміші випадав світло-жовтий осад, який фільтрували на фільтрі Шотта, промивали холодним етанолом і висушували на повітрі при кімнатній температурі до постійної маси. Вихід — 1,71 г. (95,5 %).  $T_{\text{пл}} = 174$   $^{\circ}\text{C}$ .

Знайдено, %: N 23,18.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ . Розраховано, %: N 23,46.

$\text{K}[\text{CuL}']$ . Комплексну сполуку  $\text{K}[\text{CuL}']$  ( $\text{H}_3\text{L}' = \text{N},\text{N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазид) отримували шляхом взаємодії гарячого етанольного розчину  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , семикарбазону саліцилового альдегіду  $\text{H}_2\text{L}$ , саліцилового альдегіду і калій гідроксиду у мольному співвідношенні 1:1:1:5 відповідно. Вихід — 1,4 г. (73 %).

Знайдено, %: N 10,51, Cu 16,55.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{KCu}$ . Розраховано, %: N 10,97, Cu 16,59.

Аналогічно синтезували і інші комплексні сполуки складу  $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}']\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^1 = \text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{M}^2 = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $x = 0, 1-5$ ;  $\text{H}_3\text{L}' = \text{N},\text{N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазид). Результати елементного аналізу і фізико-хімічні властивості сполук складу  $\text{M}^1[\text{M}^2\text{L}']\cdot x\text{H}_2\text{O}$  наведено в роботах [15, 16].

$\text{K}[\text{Cu}(\text{L}')\cdot \text{SbCl}_3]$  (I). Наважку 0,96 г (0,0025 моль)  $\text{K}[\text{CuL}']\cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_3\text{L}' = \text{N},\text{N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазид) попередньо витримували при 105  $^{\circ}\text{C}$  в сушильній шафі до припинення зміни маси зразка, а потім розчиняли в 50 мл хлороформу при нагріванні. Отриману суспензію фільтрували і додавали до гарячого (65  $^{\circ}\text{C}$ ) фільтрату 0,57 г (0,0025 моль)  $\text{SbCl}_3$ , розчиненого в мінімальній кількості ацетону. При цьому колір реакційної суміші змінювався з коричневого на темно-зелений. З гарячого розчину випадав дрібнокристалічний осад темно-зеленого 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  $\text{CaCl}_2$  до постійної маси. Вихід 1,48 г (96,7 %). Аналогічно синтезували інші (II–VIII) гетерометалеві комплексні сполуки. Результати елементного аналізу сполук I–VIII наведено в табл. 1.

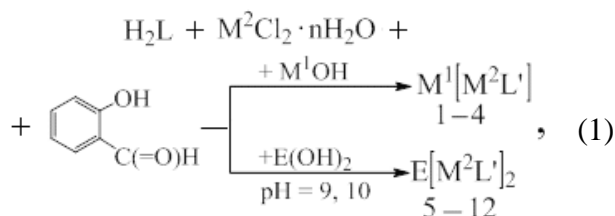
**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Раніше нами [8] та в роботах [15, 16] взаємодією семикарбазону саліцилового альдегіду ( $\text{H}_2\text{L}$ ), етанольних розчинів солей  $\text{M}^2\text{Cl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^2 = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ;  $n = 2, 6$ ), саліцилового альдегіду та водно-етанольних розчинів гідроксидів амонію, калію і лужно-земельних металів (Ca, Sr, Ba) були отримані координаційні сполуки 1–12 за загальною схемою:

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики комплексних сполук I–VIII

Сполука	Загальна формула	Колір	T <sub>розкл.</sub> , °C	Знайдено / Розраховано, %				Брутто-формула	Вихід, %
				M <sup>2+</sup> (Cu, Ni)	M <sup>3+</sup> (Sb, Bi)	N	Cl		
I	K[Cu(L')SbCl <sub>3</sub> ]	Темно-зелений	380	<u>10.12</u> 10.39	<u>19.58</u> 19.95	<u>6.82</u> 6.87	<u>17.42</u> 17.39	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> KCuSb	96.7
II	NH <sub>4</sub> [Cu(L')SbCl <sub>3</sub> ]	Зелений	390	<u>10.34</u> 10.76	<u>20.81</u> 20.66	<u>9.27</u> 9.48	<u>18.09</u> 18.01	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> CuSb	95.6
III	K[Cu(L')BiCl <sub>3</sub> ]	Темно-зелений	330	<u>9.12</u> 9.10	<u>29.25</u> 29.92	<u>5.82</u> 6.01	<u>14.98</u> 15.23	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> KCuBi	93.7
IV	NH <sub>4</sub> [Cu(L')BiCl <sub>3</sub> ]	Зелений	340	<u>9.26</u> 9.38	<u>30.77</u> 30.85	<u>8.30</u> 8.27	<u>15.75</u> <del>15.70</del>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> CuBi	93.2
V	K[Ni(L')SbCl <sub>3</sub> ]	Коричневий	400	<u>9.73</u> 9.69	<u>20.18</u> 20.15	<u>6.86</u> 6.94	<u>17.44</u> 17.57	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> KNiSb	97.0
VI	NH <sub>4</sub> [Ni(L')SbCl <sub>3</sub> ]	„	420	<u>10.06</u> 10.02	<u>20.78</u> 20.84	<u>9.61</u> 9.56	<u>18.19</u> 18.17	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> NiSb	96.4
VII	K[Ni(L')BiCl <sub>3</sub> ]	„	370	<u>8.52</u> 8.46	<u>29.83</u> 29.99	<u>5.99</u> 6.06	<u>14.41</u> 15.34	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> KNiBi	95.7
VIII	NH <sub>4</sub> [Ni(L')BiCl <sub>3</sub> ]	„	380	<u>8.69</u> 8.73	<u>30.98</u> 31.08	<u>8.31</u> 8.33	<u>15.77</u> 15.82	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> NiBi	94.3

Примітка. H<sub>3</sub>L' = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид.

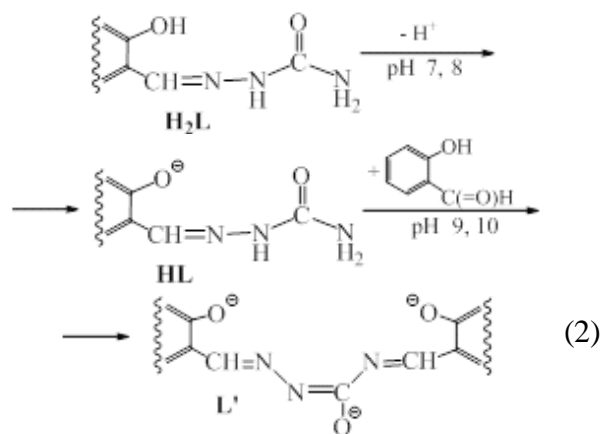


M<sup>1</sup> = K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; M<sup>2</sup> = Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>; E = Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>; H<sub>3</sub>L' = N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид.

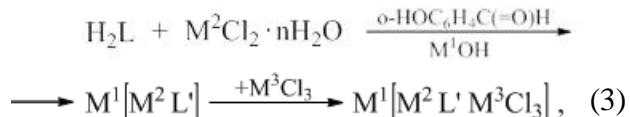
Встановлено [8], що виділення комплексів 5–12 проходить через утворення проміжних координаційних сполук [M<sup>2</sup>(HL)Cl] та супроводжується зміною складу і реакційної спроможності ліганду, який вже входить до складу проміжних координаційних сполук у послідовності, поданій на схемі (2).

У проміжному комплексі [M<sup>2</sup>(HL)Cl] зміщення електронної густини до кінцевої аміногрупи збільшує значення від'ємного заряду на атомі N<sup>+</sup>, що приводить до взаємодії з молекулою саліцилового альдегіду та утворення комплексів складу M<sup>1</sup>[M<sup>2</sup>L'].

У продовження цих робіт [8, 17] та з метою отримання нових гетерометалевих ком-



плексів, до складу яких входять три катіони металу, нами були синтезовані координаційні сполуки M<sup>1</sup>[M<sup>2</sup>L'M<sup>3</sup>Cl<sub>3</sub>] за схемою:



M<sup>1</sup> = K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; M<sup>2</sup> = Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>; M<sup>3</sup> = Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>; H<sub>2</sub>L – семикарбазон саліцилового альдегіду; H<sub>3</sub>L' – N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид.

Реакцію (схема (3)) проводили при незначному нагріванні (65 °С) суміші калій або амоній [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупратів (II)] чи ніколатів (II) у хлороформі і хлоридів стибію (III) або бісмуту (III) в ацетоні, перемішуючи реакційну масу. При цьому для купрумвмісних сполук коричневий колір реакційної маси змінювався на темно-зелений, а для ніколвмісних — оранжевий на коричневий, що вказує як на проходження реакції комплексоутворення, так і, очевидно, на зміну координації катіонів металу. Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук I–VIII наведено в табл. 1. Встановлено, що ці комплексні сполуки практично нерозчинні у спиртах, етері, ацетоні, бензені, гексані, погано розчинні в ДМФА і ДМСО, у воді при нагріванні розкладаються.

Виявлено, що в залежності від природи *d*-елемента комплекси мають різне забарвлення: I–IV — зелене різних відтінків, а V–VIII — коричневе.

Вимірювання молярної магнітної сприйнятливості гетерометалевих комплексних сполук I–VIII при кімнатній температурі показало, що купрумвмісні сполуки I–IV є парамагнітними. Розраховані для них значення ефективних магнітних моментів близькі до чисто спінового значення ( $\mu_{\text{ef}} = 1.73$  М. Б.) для одного неспареного електрона, що свідчить про мономерність сполук I–IV, у той час як ніколвмісні сполуки V–VIII є діамагнітними. Аналіз даних магнетохімічних досліджень виділених сполук I–VIII та порівняння їх з літературними даними для вихідних сполук  $M^1[M^2L'] \cdot xH_2O$  [15, 16, 18] ( $M^1 = K^+, NH_4^+$ ;  $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $x = 0, 1-5$ ;  $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид) свідчить про те, що введення у внутрішню сферу комплексу купруму (II) або ніколу (II) кислоти Льюїса ( $SbCl_3$  або  $BiCl_3$ ) не приводить до зміни їх магнітних властивостей.

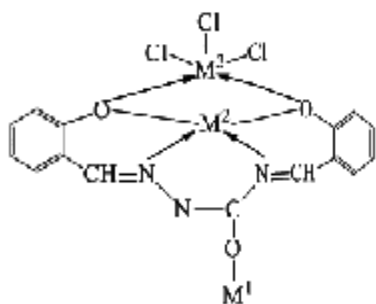
Для з'ясування способу координації лігандів у досліджуваних сполуках був проведений порівняльний аналіз ІЧ-спектрів  $H_2L$ , вихідних сполук  $M^1[M^2L'] \cdot xH_2O$  і виділених комплексів I–VIII. Для виключення накладання в ІЧ-спектрах сполук  $M^1[M^2L'] \cdot xH_2O$  смуг валентних коливань молекул  $H_2O$  з деякими

смугами поглинання ліганду їх попередньо витримували в сушильній шафі при 105 °С до постійної маси. В ІЧ-спектрах як вихідних сполук  $M^1[M^2L']$ , так і в спектрах синтезованих комплексів I–VIII відсутні смуги деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в діапазоні 1270–1215  $cm^{-1}$ , смуги  $\delta(NH_2)$  при 1610  $cm^{-1}$  і  $\nu_{as}(NH_2)$  при 3410  $cm^{-1}$  у порівнянні з ІЧ-спектром  $H_2L$ . Цей факт, згідно з роботами [15, 19], підтверджує участь фенольного атома оксигену і атомів нітрогену амідної групи в конденсації  $H_2L$  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, за аналогією з літературними даними [8, 15, 17, 20]. Підтвердженням факту утворення тетрадентатного ліганда N,N'-біс(саліциліден)семикарбазиду можна вважати також наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук  $M^1[M^2L']$  і *p*-елементвмісних комплексів I–VIII в області 1620–1400  $cm^{-1}$ , які відносяться до  $\nu(C=N)$  і  $\nu(C-N)$  [21, 22], причому вони зміщені в довгохвильову область на 40–30 і 50–40  $cm^{-1}$  у порівнянні з ІЧ-спектром  $H_2L$ . Слід зазначити, що смуга  $\nu(C-O)$ , яка в ІЧ-спектрах вихідних сполук  $M^1[M^2L']$  присутня у вигляді одинарного сигналу в області 1315  $cm^{-1}$ , у спектрах сполук I–VIII розщеплюється на три смуги: 1360–1350, 1345–1340, 1305–1300  $cm^{-1}$ . Це дозволяє, аналогічно даним роботи [23], стверджувати, що атом оксигену фенольної групи бере участь в утворенні місткового зв'язку з гетероатомом Sb або Bi кислоти Льюїса. Доказом є наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук I–VIII в області 685–670  $cm^{-1}$ , які характерні для валентних коливань [24]  $\nu(M^{3+}-O)$  ( $M^{3+} = Sb, Bi$ ).

Експериментальні дані по термогравіметричному дослідженню сполук I–VIII подані в табл. 1, з якої видно, що на термічну стійкість виділених гетерометалевих сполук впливає природа і *d*-елемента, і кислоти Льюїса. Так, заміна іона купруму (2+) на нікол (2+) в аналогічних за складом сполуках приводить до підвищення температури повного розкладання комплексної сполуки на 20–40 °С. Крім того, сти-

бійвмісні гетерометалеві комплекси купруму (2+) і ніколу (2+) розкладаються при більш високій температурі (на 30–50 °С), ніж аналогічні за складом бісмутвмісні сполуки.

Отже, отримані дані елементного аналізу та фізико-хімічних досліджень дозволяють констатувати, що гетерометалеві стибій (III)- та бісмут (III)вмісні координаційні сполуки купруму (II) і 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:



$M^1 = K^+, NH_4^+$ ;  $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$ .

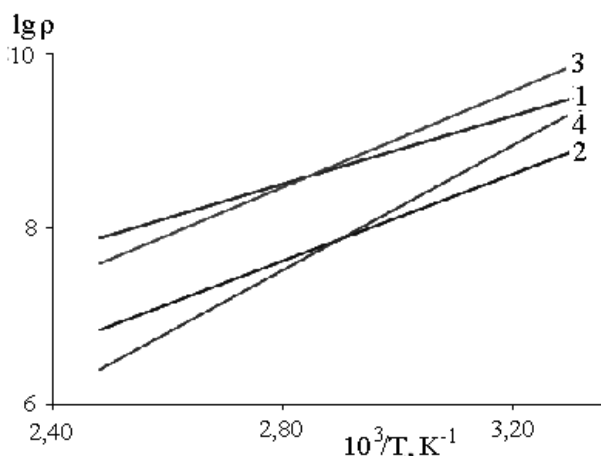
Утворення трьох хелатних циклів: двох  $M^2NO$  та одного  $M^2N_2$  досліджено в ряді робіт [8, 15, 16], тоді як координаційні сполуки наведеного типу, до складу яких входить четвертий хелатний цикл з координаційним вузлом  $M^3O_2$  отриманий вперше. Синтез комплексів  $M^1[M^2L^3M^3Cl_3]$  добре узгоджується в рамках теорії жорстких і м'яких кислот і основ (принцип ЖМКО) [25], згідно до якої реакцію, що наведена на схемі (3), розглядаємо як кислотно-основну. При цьому комплекс  $M^1[M^2L^3]$  виступає як жорстка основа, а сіль  $MCl_3$  ( $M^{3+} = Sb, Bi$ ) — як жорстка кислота (кислота Льюїса).

Таким чином, можна стверджувати, що у виділених сполуках I–VIII N,N'-біс(саліциліден)семикарбазид веде себе як чотирьохдентатний ліганд і утворює з атомом *d*-елемента один п'яти- і два шестичленні цикли, негативний заряд карбонільної групи компенсується катіоном  $K^+$  або  $NH_4^+$ , а приєднання кислоти Льюїса здійснюється через фенольні атоми оксигену матричного ліганду L'. Для точ-

ного встановлення будови виділених сполук необхідні додаткові дослідження.

Вивчення температурної залежності питомого опору ( $\rho$ ) у вигляді спресованих зразків вихідних сполук  $M^1[M^2L^x]$  ( $M^{2+} = K, NH_4$ ;  $M^{2+} = Cu, Ni$ ;  $x = 0, 1-5$ ;  $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)-семикарбазид) і синтезованих комплексів I–VIII показало, що вихідні сполуки є діелектриками ( $\rho = 10^{12}$  Ом·см), а для синтезованих сполук I–VIII, подібно до інших гетерометалевих комплексів [26], при підвищенні температури від 30 до 130 °С спостерігається типова для напівпровідникових матеріалів прямолінійна залежність між величиною питомого опору і температурою (рисунок).

Експериментальні дані дослідження електричних властивостей сполук I, III, V, VII наведено в табл. 2, з якої видно, що на параметри



Залежність питомого опору ( $\rho$ ) від температури ( $T$ ) для сполук I (1), III (2), V (3) та VII (4).

Таблиця 2

Характеристики напівпровідникових властивостей синтезованих сполук

Сполука	Загальна формула	Зміна питомого опору*, Ом·см	– ТКО при 30 °С, %/К	$B, K$
I	$K[Cu(L')SbCl_3]$	$3 \cdot 10^9 - 8 \cdot 10^7$	4.82	4425.6
III	$K[Cu(L')BiCl_3]$	$8 \cdot 10^8 - 7 \cdot 10^6$	6.30	5786.4
V	$K[Ni(L')SbCl_3]$	$7 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^7$	6.87	6306.7
VII	$K[Ni(L')BiCl_3]$	$2 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^6$	8.65	7939.9

\* В інтервалі робочих температур 30–130 °С.

напівпровідникового матеріалу (ТКО — температурний коефіцієнт опору, В — чутливість) впливає природа і центрального іона *d*-елемента, і кислоти Льюїса. Так, заміна іона ніколу (2+) на купрум (2+) у синтезованих комплексах I—VIII та іона бісмуту (3+) на стибій (3+) призводить до зниження ТКО і В.

Отже, порівняльний аналіз електричних властивостей вихідних сполук  $M^I[M^2L']$  та синтезованих комплексів I—VIII показав, що введення кислоти Льюїса приводить до появи напівпровідникових властивостей. При цьому виділені сполуки I—VIII є низькоомними ( $\rho = 10^9-10^6$  Ом·см) напівпровідниками з низькою чутливістю при 30–130 °С у порівнянні з літературними аналогами [8, 17, 26].

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СУРЬМУ (III)- И ВИСМУТ (III)СОДЕРЖАЩИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II) С N,N'-БИС(САЛИЦИЛИДЕН)СЕМИКАРБАЗИДОМ

М.В.Євсєєва, Т.І.Панченко\*, А.П.Ранський

Винницький національний технічний університет, Хмельницьке шосе, 95, Винниця, 21021, Україна

\* e-mail: [tpanchenko88@gmail.com](mailto:tpanchenko88@gmail.com)

Синтезированы новые гетерометаллические сурьму (III)- и висмут (III)содержащие координационные соединения меди (II) и никеля (II) с N,N'-бис(салицилиден)семикарбазидом взаимодействием комплексом  $M^I[M^2L'] \cdot xH_2O$  ( $M^I = K^+, NH_4^+$ ;  $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $x = 0, 1-5$ ;  $H_3L' = N,N'$ -бис(салицилиден)семикарбазид) с кислотами Льюїса  $MCl_3$  ( $M^{3+} = Sb, Bi$ ). На основе данных элементного анализа, ИК-спектроскопического, магнетохимического и термогравиметрического исследований установлены их состав  $M^I[M^2L', M^3Cl_3]$  ( $M^I = K^+, NH_4^+$ ;  $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$ ;  $H_3L' = N,N'$ -бис(салицилиден)семикарбазид) и строение. Исследованы электрические свойства синтезированных соединений и показано, что они являются низькоомными полупроводниками.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гетерометаллические координационные соединения, сурьма (III), висмут (III), медь (II), никель (II), семикарбазон салицилового альдегида, полупроводники.

HETEROMETAL ANTIMONY (III)- AND BISMUTH (III)CONTAINING COORDINATION COM-

POUNDS OF COPPER (II) AND NICKEL (II) WITH N,N'-BIS(SALICYLIDENE)SEMICARBAZIDE

М.В.Євсєєва, Т.І.Панченко\*, А.П.Ранський

Vinnitsa National Technical University, 95 Khmelnytske shose, Vinnitsia, 21021, Ukraine \* e-mail: [tpanchenko88@gmail.com](mailto:tpanchenko88@gmail.com)

New heterometal antimony (III)- and bismuth (III)containing coordination compounds of copper (II) and nickel (II) with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide have been synthesized. They have been obtained by the reaction between complexes  $M^I[M^2L'] \cdot xH_2O$  ( $M^I = K^+, NH_4^+$ ;  $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $x = 0, 1-5$ ;  $H_3L' = N,N'$ -bis(salicylidene)semicarbazide) and Lewis acids  $MCl_3$  ( $M^{3+} = Sb, Bi$ ). Using element analysis, IR-spectroscopy, magneto-chemical and thermogravimetric investigations have been examined the composition and structure of the complexes  $M^I[M^2L', M^3Cl_3]$  ( $M^I = K^+, NH_4^+$ ;  $M^2 = Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $M^3 = Sb^{3+}, Bi^{3+}$ ;  $H_3L' = N,N'$ -bis(salicylidene)semicarbazide). It was investigated the electrical properties of the synthesized compounds and shown that they are low-semiconductors.

К e y w o r d s: heterometal coordination compounds, antimony (III), bismuth (III), copper (II), nickel (II), salicyl aldehyde semicarbazone, semiconductors.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Васильченко И.С. и др. Молекулярный дизайн координационных соединений азометинов // Координац. химия. -2010. -**36**, № 2. -С. 83–98.
2. Xue L.W., Li X.W., Zhao G.Q., Yang W.C. Synthesis, Structures, and Antimicrobial Activity of Nickel (II) and Zinc (II) Complexes with Schiff Bases Derived from 3-bromosalicylaldehyde // Russian J. Coord. Chem. -2013. -**39**, № 12. -С. 872–876.
3. Шевченко Д.В. Прямий темплатний синтез гетерометалевих комплексів 3*d*-металів: автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2005.
4. Цанков В.И., Гандзий М.В., Самусь Н.М. Смешанные ацетилацетонатные комплексы лантаноидов и меди // Координац. химия. -1991. -**17**, № 9. -С. 1249–1253.
5. Thurston J.H., Trahan D., Ould-Ely T., Whitmire K.H. Toward a General Strategy for the Synthesis of Heterobimetallic Coordination Complexes for Use as Precursors to Metal Oxide Materials: Synthesis, Characterization, and Thermal Decomposition of  $Bi_2(Hsal)_6 \cdot M(Acac)_3$  ( $M = Al, Co, V, Fe, Cr$ ) // Inorg. Chem. -2004. -**43**, № 10. -P. 3299–3505.
6. Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Козкозей В.Н. и др.

- Прямой синтез координационных соединений. -Киев: Вентури, 1997.
7. *Гэрбэлэу Н.В., Арион В.Б.* Темплатный синтез макроциклических соединений. -Кишинев: Штиинца, 1990.
  8. *Ранський А.П., Євсєєва М.В., Панченко Т.І., Гордієнко О.А.* Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму (II), ніколу (II) або кобальту (II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом // Укр. хім. журн. -2013. -**79**, № 2. -С. 74–80.
  9. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1965.
  10. *Бусев А.И.* Аналитическая химия висмута. -М.: Изд-во АН СССР, 1953.
  11. *Немодрук А.А.* Аналитическая химия сурьмы. -М.: Наука, 1978.
  12. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд. 2-е доп. -М.: Химия, 1975.
  13. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Введение в магнитохимию. -М.: Наука, 1980.
  14. *Шалимова К.В.* Практикум по полупроводниковым приборам. -М.: Высш. шк., 1968.
  15. *Самусь Н.М., Реда Гад Эбу Эл-Магд.* Координационные соединения меди (II) с семикарбазонами салицилового альдегида и 2-оксинафталяльдегида // Журн. неорган. химии. -1979. -**24**, № 4. -С. 982–987.
  16. *Самусь Н.М., Реда Гад Эбу Эл-Магд, Бодю В.Г.* Реакции конденсации салицилового альдегида с некоторыми амид(амин)содержащими органическими молекулами на матрицах меди (II), никеля (II) и оксованадия (IV) // Журн. неорган. химии. -1980. -**25**, № 7. -С. 1862–1867.
  17. *Panchenko T., Evseeva M., Ranskiy A.* Copper (II) and Nickel (II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide Heterometal Complex Compounds // J. Chem. & Chem. Technology. -2014. -**8**, № 3. -С. 243–248.
  18. *Зеленцов В.В., Строев А.К., Реда Гад Эбу Эл-Магд и др.* Магнитная восприимчивость соединений меди (II), полученных на основе семикарбазона салицилового альдегида // Журн. неорган. химии. -1981. -**26**, № 5. -С. 1416–1418.
  19. *Бонь В.В., Орисик С.І., Пехньо В.І.* Особливості формування нових комплексних сполук Rh(III) з 2-(2-гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарботіоамідом // Укр. хім. журн. -2008. -**74**, №5–6. -С. 71–76.
  20. *Гэрбэлэу Н.В.* Реакции на матрицах. -Кишинев: Штиинца, 1980.
  21. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
  22. *Гэрбэлэу Н.В.* Производные тиосемикарбазона салицилового альдегида с трехвалентным ванадием // Журн. неорган. химии. -1968. -**13**, № 9. -С. 2467–2471.
  23. *Самусь Н.М., Хорошун И.В., Сеница И.В., Гандзий М.В.* Гетерометаллические (лантаноид или иттрий, p- или d-элемент)содержащие N,N'-этиленбис-салицилиденимины // Координац. химия. -1993. -**19**, № 9. -С. 729–732.
  24. *Гандзий М.В.* Гетерометаллические (p-, d- или f-элемент)содержащие диоксиматы и ацетилацетонаты кобальта, никеля и меди: автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Кишинев, 1990.
  25. *Гарновский А.Д., Осипов О.А., Булгаревич С.Б.* Принцип ЖМКО и проблема конкурентной координации в химии комплексных соединений // Успехи химии. -1972. -**41**, № 1. -С. 648–678.
  26. *Самусь Н.М., Гандзий М.В., Цанков В.И.* Гетероядерные μ-метоксо (медь, иттрий или лантаноид) ацетилацетонаты // Журн. общей химии. -1992. -**62**, № 3. -С. 510–515.

#### REFERENCES

1. *Garnovskiy A.D., Burlov A.S., Vasilchenko I.S., Garnovskiy D.A., Uraev A.I., Sennikova E.V.* Molecular design of coordination compounds of azomethines. *Coord. Chem.* 2010. **36** (2): 83.
2. *Xue L.W., Li X.W., Zhao G.Q., Yang W.C.* Synthesis, Structures, and Antimicrobial Activity of Nickel (II) and Zinc (II) Complexes with Schiff Bases Derived from 3-bromosalicylaldehyde. *Russian J. of Coord. Chem.* 2013. **39** (12): 872.
3. *Shevchenko D. V.* Ph.D. (Chem.) Thesis. (Kyiv, 2005). [in Ukrainian].
4. *Tsapkov V.I., Gandzij M.V., Samus N.M.* Mixed acetylacetonate complexes of lanthanides and copper. *Coord. Chem.* 1991. **17** (9): 1249.
5. *Thurston J.H., Trahan D., Ould-Ely T., Whitmire K.H.* Toward a General Strategy for the Synthesis of Heterobimetallic Coordination Complexes for Use as Precursors to Metal Oxide Materials: Synthesis, Characterization, and Thermal Decomposition of  $\text{Bi}_2(\text{Hsal})_6\cdot\text{M}(\text{Acac})_3$  (M = Al, Co, V, Fe, Cr). *Inorg. Chem.* 2004. **43** (10): 3299.
6. *Skopenko V.V., Garnovskiy A.D., Kozozey V.N., Kuzharov A.S., Gokhon-Zorilla G., Burlov A.S., Vasilyeva O.Yu., Pavlenko V.A., Harisov B.I., Herets B.M., Blanco M.L., Garnovskiy D.A.* Direct synthesis of coordination compounds. (Kiev: Venturi, 1997). [in Russian].
7. *Herbeleu N.V., Arion V.B.* Template synthesis of macrocyclic compounds. (Kishinev: Shtiintsa, 1990). [in Russian].
8. *Ranskiy A.P., Evseeva M.V., Panchenko T.I., Gordienko O.A.* Synthesis and properties of heterome-

- tal coordination compounds of copper (II), nickel (II) or cobalt (II) and alkaline-earth metals with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide. *Ukr. Chem. J.* 2013. **79** (2): 74.
9. Sharlo G. *Methods of analytical chemistry*. (Moscow: Khimiya, 1965). [in Russian].
  10. Busev A.I. *Analytical chemistry of bismuth*. (Moscow: Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR, 1953). [in Russian].
  11. Nemodruk A.A. *Analytical chemistry of antimony*. (Moscow: Nauka, 1978). [in Russian].
  12. Klimova V.A. *Main micromethods of the analysis of organic compounds*. (Moscow: Khimiya, 1975). [in Russian].
  13. Kalinnikov V.T., Rakitin Yu.V. *Introduction to magnetochemistry*. (Moscow: Nauka, 1980). [in Russian].
  14. Shalimova K.V. *Workshop on semiconductor devices*. (Moscow: Vyshchaya Schkola, 1968). [in Russian].
  15. Samus N.M., Reda Gad Ebu. El-Magd. Coordination compounds of copper (II) with semicarbazones of salicylic aldehyde and 2-oxynaphthaldehyde. *J. Inorg. Chem.* 1979. **24** (4): 982.
  16. Samus N.M., Reda Gad Ebu. El-Magd, Bodi V.G. The condensation reactions of salicylic aldehyde with some amide(amine) containing organic molecules on the matrices of copper (II), nickel (II) and oxovanadium (IV). *J. Inorg. Chem.* 1980. **25** (7): 1862.
  17. Panchenko T., Evseeva M., Ranskiy A. Copper (II) and Nickel (II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide Heterometal Complex Compounds. *Ch& ChT.* 2014. **8** (3): 243.
  18. Zelentsov V.V., Stroesku A.K., Reda Gad Eb. El-Magd, Bodi V.G., Samus N.M. Magnetic susceptibility of copper (II) compounds, obtained on the basis of semicarbazone of salicylic aldehyde. *J. Inorg. Chem.* 1981. **26** (5): 1416.
  19. Bon V.V., Orysyk S.I., Pehno V.I. Features of formation of the new complex compounds of Rh(III) with 2-(2-hydroxybenzoyl)-N-methylhydrazinecarbothioamide. *Ukr. Chem. J.* 2008. **74** (5–6): 71.
  20. Herbeleu N.V. *Reactions on matrices*. (Kishinev: Shtiintsa, 1980). [in Russian].
  21. Nakamoto K. *IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. (Moscow: Mir, 1991). [in Russian].
  22. Herbeleu N.V. Thiosemicarbazone derivatives of salicylic aldehyde with trivalent vanadium. *J. Inorg. Chem.* 1968. **13** (9): 2467.
  23. Samus N.M., Khoroshun I.V., Sinitsa I.V., Gandzij M.V. Heterometallic (lanthanide or yttrium, *p*- or *d*-element)containing N,N'-ethylene bis(salicylideneimine). *Coord. Chem.* 1993. **19** (9): 729.
  24. Gandzii M.V. Ph.D. (Chem.) Thesis. (Kishinev, 1990). [in Russian].
  25. Garnovskiy A.D., Osipov O.A., Bulgarevich S.B. HSAB Principle and the Problem of Competitive Coordination in Complex Compounds. *Russ. Chem. Rev.* 1972. **41** (1): 341.
  26. Samus N.M., Gandzij M.V., Tsapkov V.I. Heteronuclear  $\mu$ -methoxy (copper, yttrium or lanthanoid)-acetylacetonates. *J. of Gen. Chem.* 1992. **62** (3): 510.

Надійшла 03.03.2017