

УДК 54-386:546.562:546.47/.49

*Т.І. Панченко^a, М.В. Євсєєва^a, А.П. Ранський^a, Н.О. Діденко^b, В.М. Баумер^{c,d}***МАТРИЧНИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II) ТА КАДМІЮ(II) З САЛІЦИЛІДЕНСЕМИКАРБАЗОНОМ**^a Вінницький національний технічний університет^b Вінницький національний медичний університет ім. М.І. Пирогова^c Інститут монокристалів НАН України, м. Харків^d Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

Матричний синтез комплексних сполук має низку переваг над іншими методами, так як дозволяє одержати нові макроциклічні координаційні сполуки з цінними практичними властивостями. При цьому склад, будова та властивості кінцевих комплексних сполук залежать як від природи катіона металу, так і від наявності реакційноздатних центрів органічного ліганду. Метою даної роботи було встановлення особливостей комплексоутворення купруму(II) і кадмію(II) з саліциліденсемикарбазоном, а також дослідження складу та просторової будови синтезованих координаційних сполук. В роботі наведені дані з синтезу координаційних сполук $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (I), $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{L}')_2]$ (III) та саліцилальдазину (IV) (де H_2L – семикарбазон саліцилового альдегіду, $\text{H}_3\text{L}'=\text{N},\text{N}'$ -біс(саліциліден)-семикарбазид). Синтез досліджуваних координаційних сполук здійснювали шляхом взаємодії гарячих етанольних розчинів семикарбазону саліцилового альдегіду, $\text{MCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+}=\text{Cd}, \text{Cu}; x=0; 2$) і саліцилового альдегіду у мольному співвідношенні 1:1:1 при рН 9–10, яке створювали за допомогою $\text{Ba}(\text{OH})_2$ розчиненого в водно-етанольній суміші (1:1). Склад і будову синтезованих комплексних сполук I–III підтверджено елементним та ІЧ-спектроскопічним аналізами, а у випадку сполук I, II, IV – методом РСА. Досліджено комплексоутворення солей купруму(II) і кадмію(II) з саліциліденсемикарбазоном в умовах матричного синтезу та показано, що у випадку купруму(II), як матричного центру, реакція протікає швидко з утворенням хлоро(саліциліденсемикарбазон)купруму(II) дигідрату, а у випадку кадмію(II) закінчується утворенням комплексу дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмію(II). Це пояснюється матричним ефектом катіона купруму(II), тобто дуже суттєвою зміною зарядової складової на потенційних центрах комплексоутворення, що підтверджено квантово-хімічними розрахунками. Для саліцилальдазину, виділеного в умовах матричного синтезу комплексу кадмію(II), запропоновано механізм утворення з використанням вихідних саліциліденсемикарбазону та саліцилового альдегіду.

Ключові слова: матричний синтез, купрум, кадмій, саліциліденсемикарбазон, рентгеноструктурний аналіз.

Вступ

В останній час синтезами на матрицях було одержано велику кількість нових, перш за все, макроциклічних сполук [1]. При цьому матрицею, що формує лігандне оточення і якою контролюється сам процес комплексоутворення виступає, як правило, центральний іон металу. Визначальною тенденцією цього перспективного напрямку залишається синтез нових сполук,

дослідження фізико-хімічних властивостей та їх можливого практичного використання в різних галузях діяльності людини [2,3]. Однак, питання дослідження механізмів таких перетворень за винятком, мабуть, лише краун-ефірів присвячено незначну кількість робіт. Між тим, саме природа катіона металу, особливості його електронної будови та просторової геометрії, як матриці, а також наявність координуючих і реак-

ційно здатних центрів органічного ліганду визначають послідовність комплексоутворення, склад, будову та властивості кінцевих координаційних сполук. У зв'язку з вище означеним, нами був досліджений матричний синтез координаційних сполук купруму(II) і кадмію(II) з лігандною системою (схема 1), збільшення потенційних O-, N-донорних координуючих центрів якої, збільшує вірогідність утворення комплексів різного складу та будови. Незважаючи на велику кількість подібних синтетичних робіт [1,3,4] питання глибоких хімічних перетворень при одержанні координаційних сполук матричним синтезом досліджено не достатньо.

В роботах [4,5] наведені загальні результати одержання координаційних сполук купруму(II) та кадмію(II), відповідно, з N,N'-біс(саліциліден) семикарбазидом та саліциліденсемикарбазоном, проте здійснені нами в останній час додаткові дослідження з використанням перш за все методу рентгеноструктурного аналізу (РСА) та квантово-хімічних розрахунків дають можливість більш глибоко і детально дослідити закономірності зазначених хімічних перетворень в рамках матричного синтезу.

В роботі наведені дані про синтез і будову координаційних сполук $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (I), $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) та $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{L}')_2]$ (III), лігандна частина яких в процесі комплексоутворення змінювалась в такій послідовності ($\text{H}_2\text{L} \rightarrow \text{HL} \rightarrow \text{L}'$) (схема 1).

Наведені нижче результати свідчать про визначальну роль природи металу (Cu^{2+} , Cd^{2+}) в матричному синтезі досліджених координаційних сполук, що слугувало предметом наведених нижче досліджень.

Мета роботи – встановлення особливостей та послідовності хімічних перетворень комплексоутворення купруму(II) і кадмію(II) з саліциліденсемикарбазоном в умовах матричного синтезу, а також дослідження складу та просторової будови синтезованих координаційних сполук.

Експериментальна частина

Для синтезу комплексних сполук викорис-

товували вихідний семикарбазон саліцилового альдегіду (H_2L), одержаний за методикою [6], саліциловий альдегід; органічні розчинники: етанол, діетиловий етер; солі: CdCl_2 , $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та основу $\text{Ba}(\text{OH})_2$, які відповідали класифікації «ч».

Вміст металів в отриманих комплексах визначали після попереднього термічного розкладання комплексів в суміші концентрованих розчинів нітратної та сульфатної кислот: купрум – йодометрично [7], кадмій – комплексометричним титруванням [8], а барій – гравіметрично [7]. Вміст нітрогену в H_2L і комплексних сполуках визначали мікрометричним методом Дюма [9], а хлору – шляхом спалювання наважки в атмосфері кисню з подальшим потенціометричним титруванням [9].

ІЧ-спектри поглинання записували на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet iS10 в інтервалі $4000\text{--}375\text{ см}^{-1}$ та спектрометрі Perkin-Elmer-577 в інтервалі $250\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Зразки досліджували в природному стані, без виконання спеціальної пробопідготовки.

Рентгеноструктурний аналіз (РСА) сполуки $[\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]_n$ (I) був виконаний нами вперше в роботі [5]. Здійснені рентгеноструктурні дослідження сполуки $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) і сполуки $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (IV) відповідали тим, що наведені раніше у роботах [10,11].

Квантово-хімічні розрахунки синтезованих сполук виконували в програмному пакеті GAUSSIAN-09 [12], до якого входить програма Gauss View версії 5.0. Оптимізацію геометрії молекул та комплексних сполук проводили з використанням напівемпіричних методів в наближенні РМ6.

Методика синтезу сполуки I, що наведена в роботі [5], відрізняється від наведеної нижче методики сумісного синтезу сполук I і IV використанням двостадійної їх кристалізації із світлового фільтрату.

Дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмій(II), I 1,79 г (0,01 моль) семикарбазону саліцилового альдегіду розчиняли в 50 мл етанолу на водяній бані при температурі 60°C . У гарячий

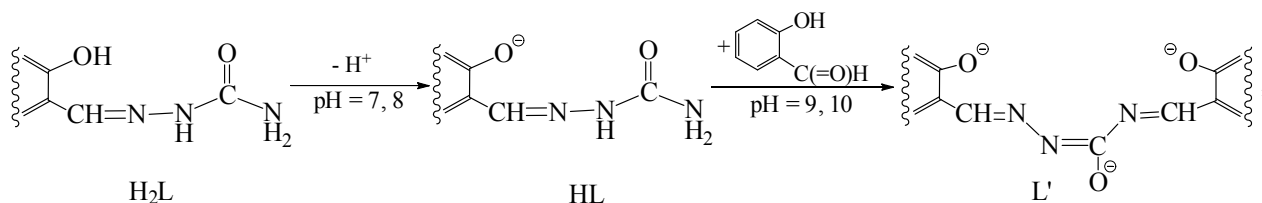


Схема 1

розчин додавали водно-спиртовий розчин Ва(ОН)₂ до рН 9–10, а потім 1,22 г (0,01 моль) саліцилового альдегіду. При перемішуванні і витримуванні при температурі ~60°C в реакційну суміш вводили 1,83 г (0,01 моль) кадмій хлориду в 40 мл етанолу. Реакційну масу витримували при температурі 60°C одну годину, охолоджували і фільтрували на фільтрі Шотта. Очікувана барієва сіль Ва[СdL']₂·xН₂О не була виділена. В подальшому фільтрат світло-жовтого кольору залишали на місяць, з якого при повільному випаровуванні розчинника випадали світло-жовті кристали дихлороаквасаліциліден-семикарбазонкадмію(II). Вихід 2,77 г (85%). Т_{пл}=227–232°C.

Знайдено, %: N 10,86; Cl 18,45; Cd 29,71. Обчислено для C₈H₁₁N₃O₃Cl₂Cd, %: N 11,04; Cl 18,66; Cd 29,54. ІЧ (ν, см⁻¹): ν_{ас}(ОН) 1270, ν_{ас}(NH₂) 3410, (NH) 2987, (C=N) 1590, (C=O) 1689.

Після декантування розчинника та механічного відділення світло-жовтих кристалів сполуки I, фільтрат-2 залишали ще на два тижні, з якого при повільному випаровуванні розчинника виділяли безбарвні кристали саліцилальдазину IV, склад і будову якого ідентифікували методом РСА.

Методика синтезу сполуки III, що наведена в роботі [4], відрізняється від наведеної нижче методики сумісного синтезу сполук III і II додатковим витримуванням темно-коричневого фільтрату протягом місяця, з якого при повільному випаровуванні розчинника виділяли чорні кристали сполуки II, що при цьому утворилися.

Барій ди[N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокупрат(II)], III

Наважку семикарбазону саліцилового аль-

дегіду 1,79 г (0,01 моль) розчиняли в 20 мл етанолу на водяній бані (~60°C). В одержаний розчин вносили 1,71 г (0,01 моль) CuCl₂·2H₂O розчиненого в 20 мл етанолу та 1,22 г (0,01 моль) саліцилового альдегіду. Одержану суміш нагрівали до 60°C та витримували на водяній бані 30–40 хв при інтенсивному перемішуванні. В нагріту реакційну суміш (~60°C) поступово додавали 1,71 г (0,01 моль) Ва(ОН)₂, розчиненого в водно-етанольній суміші (1:1) (рН 10). При цьому колір реакційної суміші змінювався з зеленого (при рН 8) на коричневий (при рН 10) з утворенням дрібнокристалічного осаду. Реакційну суміш витримували на водяній бані впродовж години, далі охолоджували та залишали на ніч при кімнатній температурі. Коричневий осад, що утворився, відфільтровували на фільтрі Шотта, ретельно промивали холодним етанолом, діетиловим етером і сушили в ексікаторі над СаСl₂ до постійної маси при кімнатній температурі. Вихід 2,89 г (70%). Т_{пл} (з розкл.)=338–374°C.

Знайдено, %: N 10,32; Cu 15,31; Ва 16,82. Обчислено для C₃₀H₂₀N₆O₆Cu₂Ва, %: N 10,18; Cu 15,52; Ва 16,61. ІЧ (ν, см⁻¹): (C=N) 1618, (Cu–O) 300, 360 і (Cu–N) 410, 440.

Фільтрат коричнево-зеленого кольору, який залишився після виділення сполуки III, залишали на місяць для повільного випаровування розчинника при кімнатній температурі. Утворились чорні голкоподібні кристали *хлоро(саліциліденсемикарбазоно)купруму(II) дигідрату II*, придатні для РСА. Вихід 0,27 г. Т_{пл}=271–277°C.

Знайдено, %: N 13,26; Cl 11,32; Cu 20,21; Н₂О 11,39. Обчислено для C₈H₁₂N₃O₄ClCu, %: N 13,40; Cl 11,16; Cu 20,28; Н₂О 11,47. ІЧ (ν, см⁻¹): (C=O) 1652, (C=N) 1602.

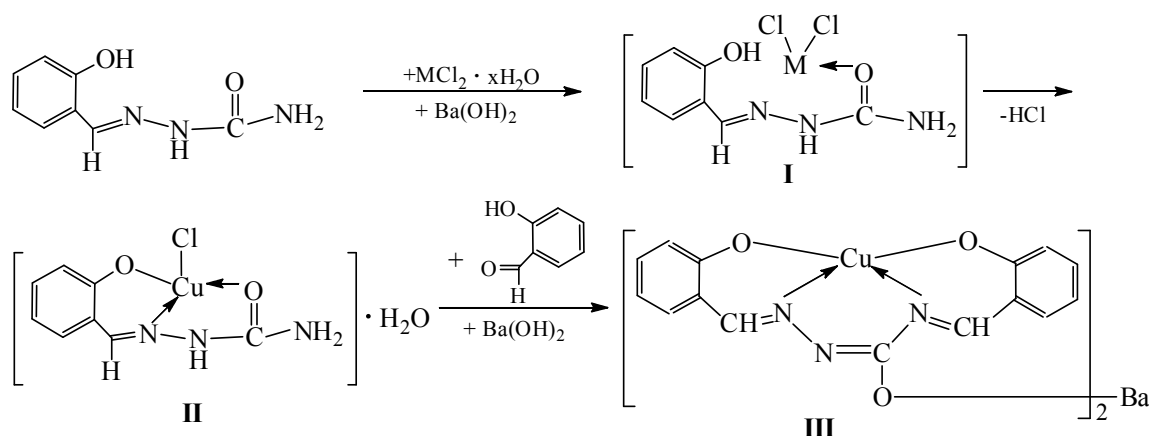


Схема 2

Результати та їх обговорення

У роботі [2] нами одержані гетерометалеві координаційні сполуки на основі N,N'-біс(саліциліден)семикарбазиду (L') з виходом 94–97 мас.%, тоді як синтезовані у роботі [3] подібні координаційні сполуки на основі N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазиду (L') одержані лише з виходом 60–70 мас.%. Така суттєва різниця у виходах кінцевих координаційних сполук подібної будови спонукала нас більш ретельно дослідити одержані фільтрати, що суттєво доповнило синтетичну частину роботи та дало змогу отримати нові дані матричного синтезу досліджених координаційних сполук.

Досліджуваний матричний синтез координаційних сполук купруму(II) та кадмію(II) з саліциліденсемикарбазоном в водно-спиртовому розчині здійснювали за схемою 2.

При цьому в роботі [4] наведена подібна схема синтезу комплексів купруму(II) загальної формули $E[CuL']_2 \cdot xH_2O$ ($E^{2+} = Ca, Sr, Ba$; $x = 3-5$; $H_3L' = N,N'$ -біс(саліциліден)семикарбазид), однак додатково синтезовані і виділені в даній роботі сполуки $[Cd(H_2L)(H_2O)Cl_2]$ I та $[Cu(HL)Cl] \cdot 2H_2O$ II (схема 2) вказують на більш складний характер хімічної взаємодії дослідженої реакції комплексоутворення. В першу чергу нами була встановлена можливість утворення саліциліденсемикарбазону (H_2L) прямою взаємодією саліцилового альдегіду та семикарба-

зиду та не можливість його взаємодії з наступною молекулою саліцилового альдегіду по H_2N^4 – групі H_2L (схема 3).

Утворення сполуки H_2L є класичною реакцією нуклеофільного приєднання семикарбазиду (H_2N^1 –група, $pK_a' = 10,57$) по електрофільному центру карбонільної групи з наступним утворенням азометинового зв'язку ($-CH=N-$) та елімінуванням молекули води, що підтверджується ефективними зарядами на реакційних центрах розрахованих квантово-хімічним методом з використанням вище зазначеного програмного забезпечення [12]. Очевидно, за рахунок низької нуклеофільності атома нітрогену (H_2N^4 -група, $-0,081$) сполука H_2L не взаємодіє з черговою молекулою саліцилового альдегіду та не утворює ліганд H_3L' . Однак, при наявності в реакційній масі катіона купруму(II), як матричного центру, реакція протікає швидко з високим виходом (70 мас.%) (схема 4).

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) до $-0,342$ (комплекс II), що підвищує його реакційну здатність та сприяє утворенню комплексу III. Склад і будову виділеного в даній роботі хлоро(саліциліденсемикарбазоно)-купрум(II) дигідрату II було встановлено еле-

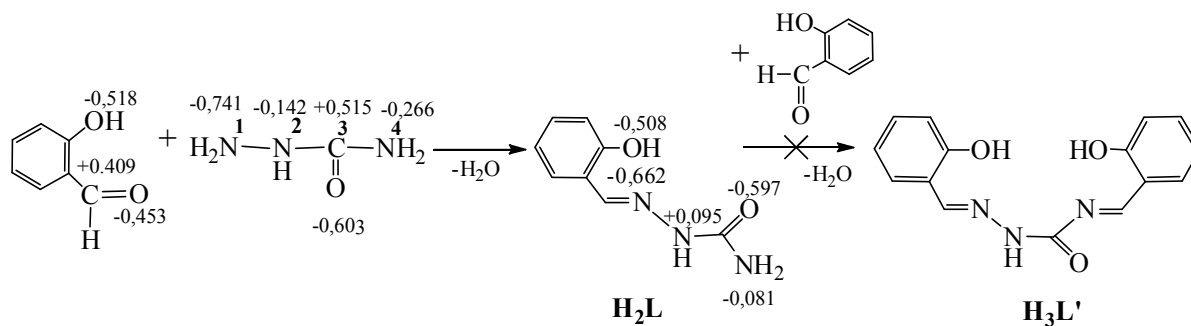


Схема 3

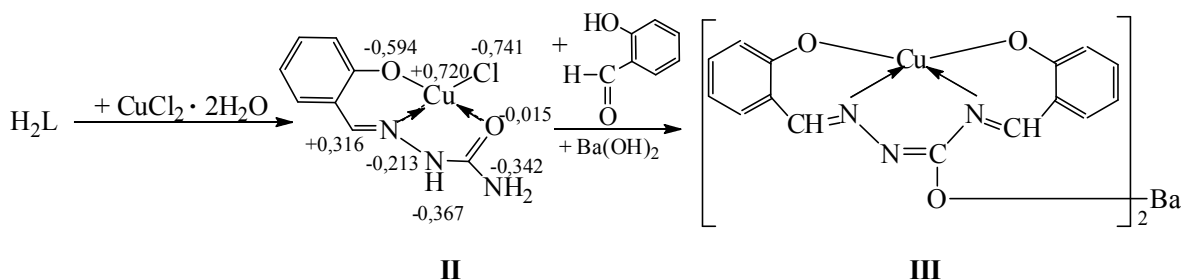


Схема 4

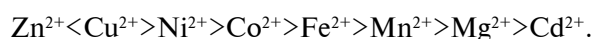
ментним і рентгеноструктурним аналізами, а також ІЧ-спектроскопією.

З метою з'ясування способу координації ліганду в синтезованому комплексі II було виконано порівняльний аналіз ІЧ-спектрів семикарбазону саліцилового альдегіду H_2L і виділеного комплексу. Для виключення накладання в ІЧ-спектрах сполуки II смуг валентних коливань молекул H_2O з характеристичними смугами поглинання ліганду, виділений комплекс було попередньо витримано в сушильній шафі при $105^\circ C$ до постійної маси. Аналіз ІЧ-спектрів ліганду H_2L і виділеного комплексу II показав, що в результаті комплексоутворення в спектрах сполук II зникають смуги поглинання деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в діапазоні $1270-1215\text{ см}^{-1}$ і смуги поглинання $\nu_{as}(NH_2)$ в діапазоні 3410 см^{-1} . Крім того, в ІЧ-спектрах комплексу II смуга поглинання $\nu(C=O)$ зміщується в довгохвильовий діапазон на 40 см^{-1} , а $\nu(C=N)$ на $40-50\text{ см}^{-1}$, в порівнянні з ІЧ-спектром H_2L . Цей факт свідчить про те, що в координацію з металом вступає оксиген карбонільної групи та атом оксигену фенольного гідроксиду.

За даними РСА кристалічна структура комплексу II складається із катіона купруму(II), саліциліденсемикарбазону H_2L та хлорид-аніона складу 1:1:1, гідратованого двома молекулами води. Сполука II має викривлену квадратну плоску геометрію де катіон купруму(II) лежить трохи нижче площини донорних атомів ліганду. Отримані нами дані РСА для структури II збіглися з такими, що описані раніше у роботі [10].

Таким чином, ґрунтуючись на даних РСА та квантово-хімічних розрахунках, нами не лише підтверджена послідовність хімічних перетворень матричного синтезу комплексів купруму(II) (схема (2)), а і реакційна спроможність проміжного комплексу II вступати в реакцію з черговою молекулою саліцилового альдегіду з утворенням кінцевого комплексу III.

У випадку синтезу координаційних сполук кадмію(II) реакція зупиняється на стадії комплексу I (схема (2)), що пояснюється значно меншою його комплексоутворюючою спроможністю у порівнянні із катіоном купруму(II). Це підтверджує і ряд Ірвінга-Уільямса для площинних комплексів із переважно О-, N-вмісними органічними лігандами:



Склад і будову комплексу I дихлороаква-

саліциліденсемикарбазонкадмію(II) було встановлено елементним і рентгеноструктурним аналізом, а також ІЧ-спектроскопією.

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів ліганду H_2L і комплексу I свідчить про те що основні смуги поглинання залишаються майже незмінними, а смуга поглинання $\nu(C=O)$ зміщується в довгохвильовий регіон на 40 см^{-1} у порівнянні з ІЧ-спектром H_2L . Це свідчить про те, що в координацію з металом вступає лише оксиген карбонільної групи, а атом оксигену фенольного гідроксиду не бере участі в координації з атомом кадмію.

За даними РСА кристалічна структура комплексу I складається із катіона кадмію, який координований двома іонами хлору, а також молекулами семикарбазону саліцилового альдегіду (H_2L) і води складу 1:2:1:1. Сама сполука I є викривленим октаедром в якому кадмій координований двома атомами оксигену води і карбамідного фрагмента ліганду H_2L , розташованих в цис-положеннях, інші чотири положення зайняті атомами хлору та утворюють координаційний вузол CdO_4Cl_2 , який складає два ребра сусідніх октаєдрів. РСА структури I був вперше наведений нами в роботі [5], а отримані дані зареєстровані в Кембриджському банку даних (CCDC 1035625).

При синтезі координаційних сполук кадмію(II) (схема 2) нами не очікувано був виділений із світло-жовтого фільтрату саліцилальдазин IV, який вперше був отриманий за органічною реакцією взаємодії саліцилового альдегіду та гідразингідрату в метанолі [11].

Будова виділеної сполуки IV була доведена методом РСА, а отримані дані співпали з такими, що наведені в роботі [11].

Наявність азометинового зв'язку в сполуках II та IV, в першому наближенні, передбачає його утворення за подібним механізмом (схема 3). Тобто, взаємодія саліциліденсемикарбазону з саліциловим альдегідом може каталізуватись катіоном кадмію(II) (матричні перетворення) та проходити таким чином (схема 5).

Формально утворення азометинового зв'язку ($-CH=N-$) та кінцевого саліцилальдазину IV, відбувається з послідовним внутрішньомолекулярним відщепленням молекули води, а потім ізоціанової кислоти, але механізм реакції, на відміну від схеми 3, може бути іншим та потребує додаткових досліджень.

Результати, що наведені на схемі 5, свідчать про складний характер хімічних перетворень у випадку використання матричного синтезу, а

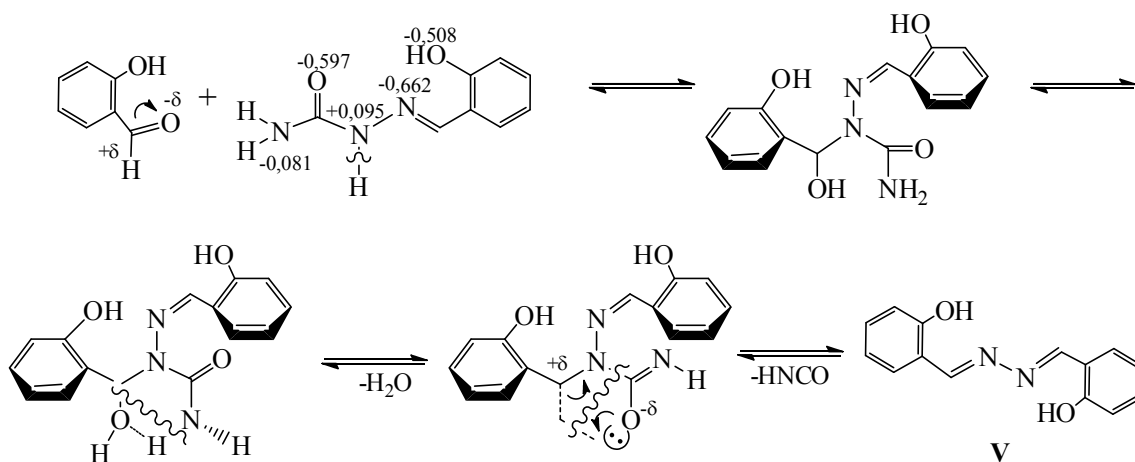


Схема 5

також вказують на невичерпні синтетичні можливості цього напрямку в галузі координаційної, металоорганічної та органічної хімії.

Висновки

Досліджено особливості комплексоутворення солей купруму(II) і кадмію(II) з саліциліден-семикарбазоном в умовах матричного синтезу. Показано, що у випадку купруму(II) реакція протікає через утворення хлоро(саліциліденсемикарбазон)купруму(II) дигідрату, а у випадку кадмію(II) закінчується утворенням комплексу дихлороаквасаліциліденсемикарбазонкадмію(II). Для саліцилальдазину, виділеного в умовах матричного синтезу комплексів кадмію(II), запропоновано механізм утворення з використанням вихідних саліциліденсемикарбазону та саліцилового альдегіду. Склад і будову комплексних сполук купруму(II) і кадмію(II) підтверджено ІЧ-спектроскопією, елементним та РСА аналізом, а у випадку саліцилальдазину – методом РСА.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гэрбэлэу Н.В., Арион В.Б. Темплатный синтез макроциклических соединений. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 372 с.
2. Євсєєва М.В., Панченко Т.І., Ранський А.П. Гетерометалеві стибій(III) та бісмут(III)вмісні координаційні сполуки купруму(II) і ніколу(II) з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом // Укр. хім. журн. – 2017. – Т.83. – № 6. – С.81-88.
3. Panchenko T., Evseeva M., Ranskiy A. Copper(II) and nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide heterometal complex compounds // Chem. & Chem. Technol. – 2014. – Vol.8. – No. 3. – P.243-248.

4. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму (II), ніколу (II) або кобальту (II) і лужноземельних елементів з N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / А.П. Ранський, М.В. Євсєєва, Т.І. Панченко, О.А. Гордієнко // Укр. хім. журн. – 2013. – Т.79. – № 2. – С.74-79.

5. Synthesis and crystal structure of cadmium(II) dichloro-aquasalicylidene semicarbazone / Panchenko T., Evseeva M., Ranskiy A. et al. // Chem. & Chem. Technol. – 2016. – Vol.10. – No. 3. – P.285-290.

6. Chandra S., Sharma K., Adarsh kumar. Lead(II) selective PVC membrane electrode based on zinc complex of salicylaldehyde semicarbazone as an ionophore ZSSC // Anal. Bioanal. Electrochem. – 2010. – Vol.2. – No. 3. – P.125-138.

7. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1965. – 976 с.

8. Шербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. – М.: Наука, 1973. – 255 с.

9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – Химия, Москва, 1975. – 224 с.

10. Tuning up superoxide dismutase activity of copper complex of salicylaldehyde semicarbazone by heterocyclic bases pyridine and N-methyl imidazole / J. Patole, S. Dutta, S. Padhye, E. Sinn // Inorg. Chim. Acta. – 2001. – Vol.318. – P.207-211.

11. Crystal structure and feasibility of intramolecular proton transfer reaction of salicylaldazine / Mijanuddin Md., Sheldrick W.S., Mayer-Figge H. et al. // J. Mol. Struct. – 2004. – Vol.693. – P.161-165.

12. Сєрба П.В., Мирошніченко С.П., Блинов Ю.Ф. Квантово-хімічні розрахунки в програмі GAUSSIAN по курсу «Фізика низкорозмерних структур». – Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2012. – 100 с.

Надійшла до редакції 30.05.2018

TEMPLATE SYNTHESIS OF COPPER (II) AND CADMIUM (II) COMPLEX COMPOUNDS WITH SALICYLIDENESEMICARBAZONE

T. Panchenko ^a, M. Evseeva ^a, A. Ranskiy ^a, H. Didenko ^b, V. Baumer ^{c,d}

^a Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, Ukraine

^b National Pirogov Memorial Medical University, Vinnytsia, Ukraine

^c Institute for Single Crystals of NAS of Ukraine Kharkiv, Ukraine

^d V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

The template synthesis of complex compounds has some advantages over other methods, because it allows producing new macrocyclic coordination compounds with valuable practical properties. At the same time, the composition, structure and properties of the final complex compounds depend both on the nature of the metal cation and the presence of reactive centers of the organic ligand. The purpose of this work was to establish the main features of the formation of copper(II) and cadmium(II) complexes with salicylidenesemicarbazone and determine the composition and spatial structure of the synthesized coordination compounds. The paper reports the data on the synthesis of coordination compounds [Cd(H₂L)(H₂O)Cl₂] (I), [Cu(HL)Cl]·2H₂O (II), Ba[Cu(L')₂] (III) and salicylaldazine (IV) (where H₂L and H₃L' represent salicylic aldehyde semicarbazone and N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide, respectively). The synthesis of the investigated coordination compounds was carried out by the interaction of hot ethanol solutions of salicylic aldehyde semicarbazone, MCl₂·xH₂O (M²⁺=Cd, Cu; x=0; 2) and salicylic aldehyde in a molar ratio of 1:1:1 at the pH value of 9–10 which was adjusted by the addition of Ba(OH)₂ dissolved in a water-ethanol mixture (1:1). The composition and structure of the synthesized complex compounds I–III were confirmed by elemental analysis and IR spectroscopy; X-ray diffraction analysis was also used in the case of compounds I, II and IV. The complexation of copper (II) and cadmium (II) salts with salicylidenesemicarbazone under the conditions of template synthesis was investigated. It was shown that the reaction proceeds rapidly with the formation of chloro (salicylidenesemicarbazone) copper(II) dihydrate in the case of copper(II) as a template center; the reaction yields cadmium (II) dichloroaquasalicylidenesemicarbazone complex in the case of cadmium (II). This is due to the template effect of the copper (II) cation, namely, a very significant change in the charge component at potential centers of complexation, which was confirmed by quantum chemical calculations. For salicylaldazine which was separated under the conditions of template synthesis of cadmium (II) complex, the mechanism of its formation with the use of initial salicylidenesemicarbazone and salicylic aldehyde was established.

Keywords: template synthesis; copper; cadmium; salicylidenesemicarbazone; XRD analysis.

REFERENCES

- Herbelevu N.V., Arion V.B., *Templantnyi sintez makrociklicheskih soedinenii* [Template synthesis of macrocyclic compounds]. Shtiintsa, Kishinev, 1990. 372 p. (in Russian).
- Evseeva M.V., Panchenko T.I., Ranskiy A.P. Heterometalevi stybii(III) ta bismut(III)vmisni koordynatsiini spoluky kuprumu(II) i nikolu(II) z N,N'-bis(salitsyliden)-semykarbazydom [Heterometal antimony(III)- and bismuth(III)-containing coordination compounds of copper(II) and nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide]. *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, 2017, vol. 83, no. 6, pp. 81-88. (in Ukrainian).
- Panchenko T., Evseeva M., Ranskiy A. Copper(II) and nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazide heterometal complex compounds. *Chemistry & Chemical Technology*, 2014, vol. 8, pp. 243-248.
- Ranskiy A.P., Evseeva M.V., Panchenko T.I., Gordienko O.A. Syntez i vlastyosti heterometalevykh koordynatsiinykh spoluk kuprumu(II), nikolu(II) abo kobaltu(II) i luzhnozemelnykh elementiv z N,N'-bis(salitsyliden) semykarbazydom [Synthesis and properties of heterometal coordination compounds of copper(II), nickel(II) or cobalt(II) and alkaline-earth metals with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide]. *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, 2013, vol. 79, no. 2, pp. 74-79. (in Ukrainian).
- Panchenko T., Evseeva M., Ranskiy A., Baumer V., Gordienko O. Synthesis and crystal structure of cadmium(II) dichloroaquasalicylidenesemicarbazone. *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, vol. 10, pp. 285-290.
- Chandra S., Sharma K., Adarsh kumar. Lead(II) selective PVC membrane electrode based on zinc complex of salicylaldehyde semicarbazone as an ionophore ZSSC. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 2010, vol. 2, pp. 125-138.
- Sharlo G., *Metody analiticheskoi khimii* [Methods of analytical chemistry]. Khimiya, Moscow, 1965. 976 p. (in Russian).
- Scherbov D.P., Matveets M.A., *Analiticheskaya khimiya kadmiya* [Analytical chemistry of cadmium]. Nauka, Moscow, 1973. 255 p. (in Russian).
- Klimova V.A. *Osnovnyye mikrometody analiza organicheskikh soedineniy* [Main micromethods of the analysis of organic compounds]. Khimiya, Moscow, 1975. 224 p. (in Russian).
- Patole J., Dutta S., Padhye S., Sinn E. Tuning up superoxide dismutase activity of copper complex of salicylaldehyde semicarbazone by heterocyclic bases pyridine and N-methyl imidazole. *Inorganica Chimica Acta*, 2001, vol. 318, pp. 207-211.
- Mijanuddin Md., Sheldrick W.S., Mayer-Figge H., Ali M., Chattopadhyay N. Crystal structure and feasibility of intramolecular proton transfer reaction of salicylaldazine. *Journal of Molecular Structure*, 2004, vol. 693, pp. 161-165.
- Serba P.V., Myroshnychenko S.P., Blynov Yu.F., *Kvantovo-khymicheskyye raschety v programme GAUSSIAN po kursu «Fyzyka nyzkorazmernykh struktur»* [Quantum-chemical calculations by means of the software GAUSSIAN in the course «Physics of low-dimensional structures»]. TTY YuFU Publishers, Taganrog, 2012. 100 p. (in Russian).