

УДК 546-3+54-386+66.095.34

А.П.Ранський, М.В.Євсєєва, Т.І.Панченко, О.А.Гордієнко

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОМЕТАЛЕВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II), НІКОЛУ(II) АБО КОБАЛЬТУ(II) І ЛУЖНО-ЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ З N,N'-БІС(САЛІЦИЛІДЕН)СЕМИКАРБАЗИДОМ

Синтезовано нові гетерометалеві координаційні сполуки купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом. На основі результатів елементного і рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного, термогравіметричного досліджень і даних молярної електропровідності диметилформамідних розчинів встановлено їх склад $E[ML']_2 \cdot xH_2O$ 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). Виходячи із отриманих фізико-хімічних характеристик синтезованих сполук, наведено вірогідний механізм утворення кінцевих сполук загальної формули $E[ML']_2 \cdot xH_2O$. Досліджено електричні властивості синтезованих сполук. Показано, що сполуки $Ba[NiL']_2 \cdot 5H_2O$ і $Ba[CoL'(H_2O)_2]_2 \cdot 4H_2O$ можна використовувати як вихідні речовини для отримання подвійних оксидів структури перовскіту.

ВСТУП. Синтезу гетерометалевих координаційних сполук та вивченню їх електричних, магнітних, каталітичних та біологічних властивостей присвячена велика кількість робіт [1—3]. Зокрема, інтерес до гетерометалевих координаційних сполук зумовлений об'єднанням в їх молекулі двох металів різної природи, що важливо при отриманні перспективних матеріалів для електронної техніки. Так, відомо [4—6], що гетероядерні координаційні сполуки знайшли широке використання на практиці як вихідні речовини (прекурсори) для отримання оксидних керамік різного складу та структури, які володіють різноманітними фізичними властивостями і широко застосовуються в електроніці, ядерній енергетиці, як електроди в паливних елементах, каталізатори окисно-відновних процесів тощо.

Разом з тим синтез координаційних сполук такого типу є досить складним і часто багатостадійним, що пов'язане з різною природою металів, які входять до їх складу. Тому розробка нових методів синтезу гетерометалевих координаційних сполук з різною комбінацією металів, дослідження їх складу, будови та властивостей є актуальною в наш час.

У даній роботі наведені експериментальні дані по синтезу, дослідженню складу, будови та властивостей гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліцилі-

ден)семикарбазидом.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідний семикарбазон саліцилового альдегіду (H_2L) отримували за методикою, яка описана в роботі [7]. Для синтезу сполук IX—XIV використовували $MCl_2 \cdot nH_2O$ ($M^{2+} = Cu, Ni$; $n = 2, 6$) і $E(OH)_2$ ($E^{2+} = Ca, Sr, Ba$); для XV—XVI — відповідно $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ і $E(OH)_2$ ($E^{+2} = Sr, Ba$), які відповідали класифікації ч.

Вміст металів в отриманих сполуках визначали після попереднього термічного розкладання комплексу: купрум — йодометрично [8]; нікол, барій і стронцій — гравіметрично [8, 9]; кобальт і кальцій — комплексонометричним титруванням [10, 11], а вміст нітрогену — мікрометодом за методикою Дюма [12].

ІЧ-спектри поглинання записували на спектрометрі Perkin-Elmer-577 в інтервалі 250—4000 cm^{-1} . Зразки готували розтиранням досліджуваних сполук у вазеліновій олії. Дериватограми записували на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей МОМ ОД-102 в атмосфері повітря в інтервалах температур 20—500 °С зі швидкістю зміни температури 2.5 град/хв і 20—1000 °С зі швидкістю 5 град/хв. Молярну електропровідність $1 \cdot 10^{-3}$ М розчинів сполук у ДМФА визначали за допомогою реохордного моста Р-38 при 20 °С, магнітну сприйнятливості сполук — при кімнатній температурі за методом Гуї. Як стандарт для калібровки використовували $Co[Ng-$

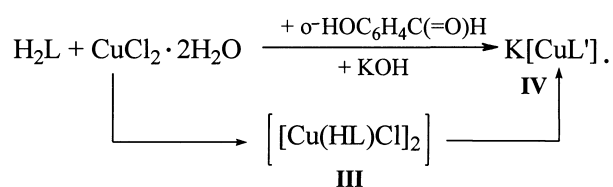
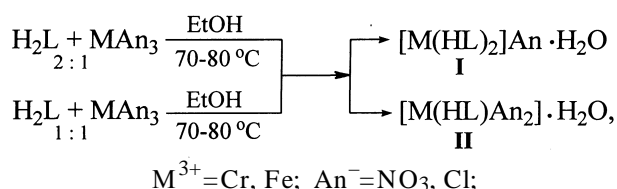
(CNS)₄]. Діамагнітні поправки враховували відповідно до даних роботи [13]. Ефективні магнітні моменти визначали за формулою:

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

Електричні властивості синтезованих сполук та продуктів піролізу вивчали у вигляді спресованих зразків за допомогою електрометра ІТН-7, вольтметра електронного цифрового ВК7-10. Температуру контролювали за допомогою термopари мідь–константан і потенціометра ПП-63. Характеристики напівпровідникових матеріалів розраховували за формулами, наведеними в роботі [14]. Дифрактограми комплексів (ІХ–ХVІ) записували на дифрактометрі УРС-50І (невідфільтроване Со-випромінювання) з автоматичною реєстрацією кривої інтенсивностей дифракційних максимумів.

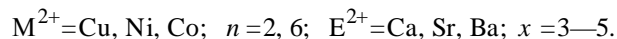
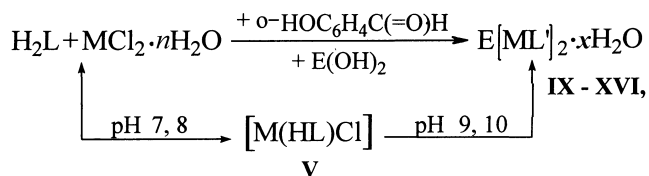
Синтез досліджуваних координаційних сполук проводили при змішуванні гарячих етанольних розчинів $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Cu, Ni, Co}; n = 2, 6$), семикарбазону саліцилового альдегіду і саліцилового альдегіду в мольному співвідношенні 1:1:1. Отриману суміш нагрівали до 60 °С та витримували 30–40 хв на водяній бані при інтенсивному перемішуванні, поступово додаючи до неї водно-етанольний (1:1) розчин гідроксиду лужно-земельного металу (Са, Sr або Ва) до рН 9–10. При цьому колір реакційної суміші змінювався з зеленого на коричневий, а при використанні $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — із зеленого на оранжевий. З гарячого розчину випадали дрібнокристалічні осадки, які після охолодження відфільтровували на фільтрі Шотта, ретельно промивали етанолом, етером і сушили до постійної маси при кімнатній температурі.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Раніше досліджено взаємодію семикарбазону саліцилового альдегіду (H_2L) та можливого $\text{N,N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазиду ($\text{H}_3\text{L}'$) з солями купруму(ІІ) [15, 16], ніколу(ІІ), купруму(ІІ) і оксованадію(ІV) [17], феруму(ІІІ) і хрому(ІІІ) [18], рідкісноземельних елементів (Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb) [19] у спиртових розчинах за схемами:

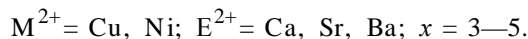
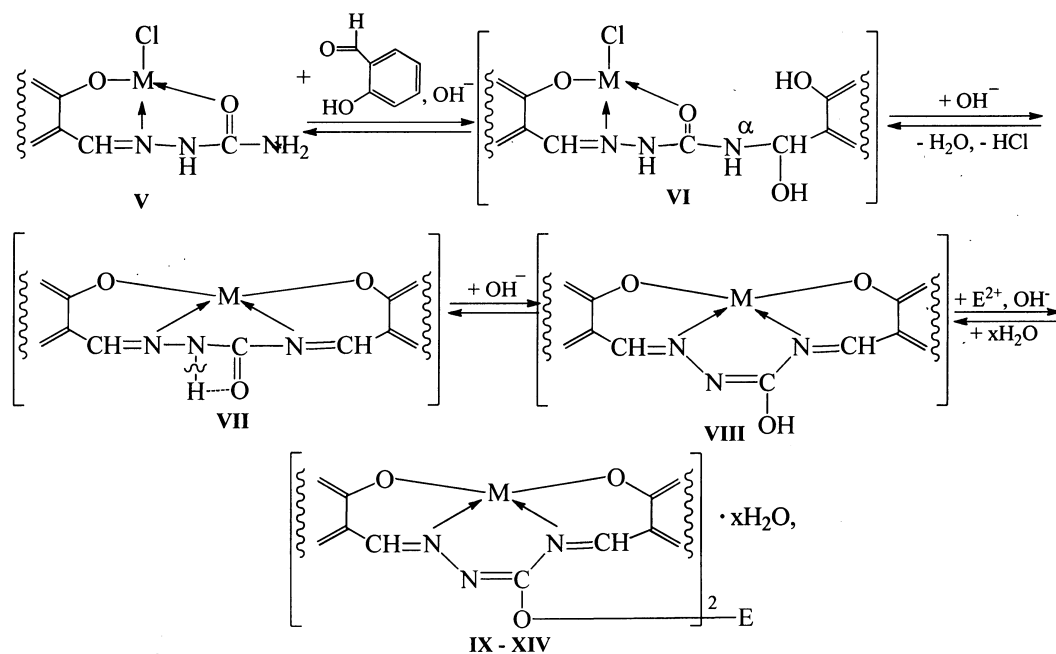


Аналіз літературних даних свідчить про те, що сполуки ІІІ виступають інтермедіатами при утворенні кінцевих комплексів ІV. При цьому всі теоретичні узагальнення наведених досліджень свідчать про наступне: органічна сполука H_2L виступає як двохосновна кислота і після протонування є тридентатним О,О,Н-лігандом [18–20]; органічна сполука $\text{H}_3\text{L}'$, за даними робіт [15, 21–23], може утворюватись при конденсації семикарбазону саліцилового альдегіду з саліциловим альдегідом у лужному середовищі та виступати як триосновна кислота, а після протонування — як О,О',N,N'-тетрадентатний ліганд; синтез нового ліганда $\text{H}_3\text{L}'$ проходить лише на матрицях купруму(ІІ), ніколу(ІІ), та оксованадію(ІV) в лужному середовищі; вихід сполук ІІІ залежить від природи центрального атома і збільшується за можливості утворення стехіометрично та термодинамічно вигідних площинноквдратних комплексних сполук.

У продовження даних досліджень нами синтезовані нові гетерометалеві координаційні сполуки купруму(ІІ), ніколу(ІІ) або кобальту(ІІ) і лужно-земельних металів з $\text{N,N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазидом за схемою:



При цьому лужне середовище створювали додаванням водно-спиртових розчинів E(OH)_2 . Отримані дані вказують на те, що реакція утворення кінцевих комплексних сполук ІХ–ІV проходить через стадію утворення інтермедіатів V–VIII (схема наведена нижче). На наш погляд, у проміжному комплексі V перерозподіл електронної густини приводить до лабілізації атома гідрогену по зв'язку N–H амідної групи та утворення кінцевих макроциклічних сполук у такій послідовності:



Важливим було розглянути механізм утворення третього хелатного циклу в сполуках VI за рахунок додаткової конденсації саліцилового альдегіду до комплексу V. Відомо [20, 23], що в результаті взаємодії амінів, які знаходяться у складі комплексних сполук, з альдегідами або кетонами утворюються основи Шиффа, і це підвищує стійкість комплексів за рахунок утворення хелатного циклу. В нашому випадку утворюється α -аміноспиртовий фрагмент саліцилового альдегіду (інтермедіат VI), який у присутності луку легко відщеплює молекулу HCl та утворює інтермедіат VII. Ізмеризація останнього за рахунок лабільного атома гідрогену N-H зв'язку в присутності лужного розчину $E(\text{OH})_2$ приводить до утворення кінцевих хелатів IX–XIV. У загальному вигляді необхідно відмітити, що зсув рівноважних перетворень в ряду $V \rightleftharpoons VI \rightleftharpoons VII \rightleftharpoons VIII \rightleftharpoons IX$ викликаний присутністю луку, який виконує роль як реагента, так і каталізатора досліджених кислотно-основних перетворень. Крім того, симетричні саліцилалімідні фрагменти сполук IX–XIV мають площинну будову ($-C_{sp^2}H=N_{sp^2}-$) за рахунок sp^2 -гібридизації атомів карбону та нітрогену, тому в подібні реакції, як відмічалось раніше, краще вступають йони металів, для яких більш характерним є утворення

площинноквадратних комплексних сполук. Дані елементного аналізу та практичний вихід синтезованих сполук загальної формули $E[\text{ML}'_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M^{2+} = \text{Cu, Ni, Co}; E^{2+} = \text{Ca, Sr, Ba}; x = 3-5; \text{H}_3\text{L}' = \text{N,N}'\text{-біс(саліциліден)семикарбазид}$) наведено в табл. 1. Встановлено, що синтезовані комплекси нерозчинні у воді, бензені, хлороформі, ацетонітрилі, етері, погано розчинні в аліфатичних спиртах і ацетоні, краще в ДМФА і ДМСО. При цьому в залежності від природи d -елемента комплекси мають різне забарвлення: IX–XI і XV, XVI — коричневе, а XII–XIV — оранжеве.

На основі даних елементного аналізу (табл. 1) продуктів синтезу гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужно-земельних елементів з $\text{N,N}'\text{-біс(саліциліден)семикарбазидом}$ встановлено, що незалежно від природи йона d -металу у виділених сполуках реалізується співвідношення $M : E : L' = 2:1:2$ ($M^{2+} = \text{Cu, Ni, Co}; E^{2+} = \text{Ca, Sr, Ba}; \text{H}_3\text{L}' = \text{N,N}'\text{-біс(саліциліден)семикарбазид}$). Практичний вихід виділених сполук IX–XVI складає 60–72 %.

За результатами рентгенофазового аналізу комплекси IX–XVI є дрібнокристалічними, їх штрихрентгенограми характеризуються власним набором міжплощинних відстаней, що виклю-

Т а б л и ц я 1

Результати елементного аналізу сполук IX–XVI

Сполука	Вихід, %	Брутто-формула	Знайдено Розраховано, %				
			H	C	N	M ²⁺ (Cu, Ni, Co)	E ²⁺ (Ca, Sr, Ba)
IX	67	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₉ Cu ₂ Ca	3.45	45.96	10.63	16.42	5.18
			3.32	46.04	10.74	16.37	5.12
X	72	C ₃₀ H ₂₀ N ₆ O ₆ Cu ₂ Sr	2.31	46.55	10.65	16.58	11.23
			2.58	46.39	10.82	16.49	11.34
XI	70	C ₃₀ H ₂₀ N ₆ O ₆ Cu ₂ Ba	2.31	43.52	10.32	15.31	16.82
			2.42	43.64	10.18	15.52	16.61
XII	65	C ₃₀ H ₂₈ N ₆ O ₁₀ Ni ₂ Ca	3.70	45.71	10.42	15.08	4.91
			3.54	45.57	10.63	14.94	5.06
XIII	70	C ₃₀ H ₃₀ N ₆ O ₁₁ Ni ₂ Sr	3.36	42.24	10.04	13.65	10.40
			3.50	42.06	9.81	13.79	10.28
XIV	72	C ₃₀ H ₃₀ N ₆ O ₁₁ Ni ₂ Ba	3.24	39.61	9.33	12.87	15.27
			3.31	39.78	9.28	13.04	15.14
XV	60	C ₃₀ H ₃₂ N ₆ O ₁₂ Co ₂ Sr	4.21	40.84	9.86	13.96	10.39
			4.29	41.19	9.61	13.50	10.07
XVI	64	C ₃₀ H ₃₆ N ₆ O ₁₄ Co ₂ Ba	3.63	37.45	8.64	12.18	14.19
			3.75	37.54	8.76	12.30	14.29

Т а б л и ц я 2

Результати магнетохімічного дослідження та молярна електропровідність сполук IX–XVI

Сполука	μ _{еф} , М.Б.*	μ ₁₀₀₀ ²⁰ (ДМФА), Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹
IX	1.71	245
X	1.73	240
XI	1.79	256
XII	Діамагнітна	260
XIII	”	244
XIV	”	252
XV	5.84	261
XVI	5.92	249

* При 294 К, на один йон *d*-елемента.

чає наявність домішок інших речовин. Дифрактограми сполук IX–XIV подібні між собою, що вказує на їх ізоструктурність.

Визначення молярної електропровідності диметилформамідних розчинів синтезованих сполук (табл. 2) свідчить про те, що всі комплекси є

трийонними електролітами [24].

Вимірювання молярної магнітної сприйнятливості сполук IX–XI показало (табл. 2), що величини їх μ_{еф} близькі до чисто спінового значення (μ_{еф} = 1.73 М.Б.) для одного неспареного електрона, що вказує на відсутність обмінної взаємодії між йонами Cu²⁺ у комплексах. Нікольмісні сполуки XII–XIV є діамагнітними. Значення μ_{еф} для сполук XV, XVI відповідає ступеню окиснення кобальту 2+.

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

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів семикарбазону салцилового альдегіду і виділених комплексів показав, що в результаті комплексоутворення в спектрах сполук IX–XVI зникають смуги поглинання деформаційних коливань ОН-групи ароматичного циклу в області 1215–1270 см⁻¹ і смуги поглинання ν_{ас}(NH₂) — в області 3410 см⁻¹. Крім того, зміщуються в довгохвильову область смуги ν(C=N) на 40–50 см⁻¹, ν(C=O) — на 30–40 см⁻¹ і з'являються нові смуги в об-

Т а б л и ц я 3

Результати термогравіметричного дослідження сполук IX–XVI

Сполука	Пік на кривій ДТА	Характеристика піка	ΔT , °C	Δm		$T_{\text{розкл}}$, °C
				Знайдено/розраховано, %	Відповідає відщепленню H_2O	
IX	1	Ендо	70–95	7.92 / 6.91	$3\text{H}_2\text{O}$	360
X	—	—	—	—	—	360
XI	—	—	—	—	—	370
XII	1	Ендо	70–90	8.85 / 9.11	$4\text{H}_2\text{O}$	340
XIII	1	"	75–85	10.30 / 10.51	$5\text{H}_2\text{O}$	360
XIV	1	"	65–90	9.55 / 9.94	$5\text{H}_2\text{O}$	360
XV	1	"	65–85	3.91 / 4.12	$2\text{H}_2\text{O}$	400
	2	"	140–160	7.85 / 8.24	$4\text{H}_2\text{O}$	400
XVI	1	"	70–80	7.90 / 7.51	$2\text{H}_2\text{O}$	410
	2	"	145–165	7.26 / 7.51	$4\text{H}_2\text{O}$	410

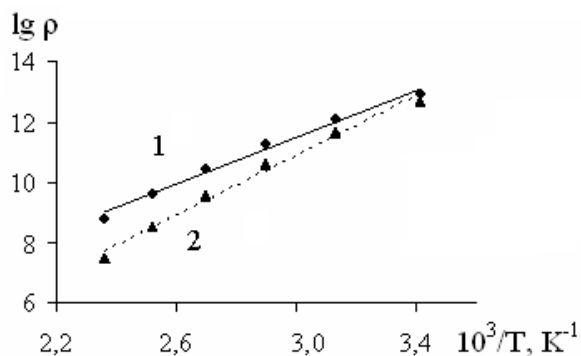
ласті 300–360 і 410–440 см^{-1} , які можна віднести до $\nu(\text{M}-\text{O})$ і $\nu(\text{M}-\text{N})$ коливань, де $\text{M}^{2+} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$. Що стосується молекул води, то частина з них може бути внутрішньосферними, а інша — кристалізаційними. В ІЧ-спектрах сполук IX, XII–XVI присутні смуги валентних коливань в області $\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ 3450–3520 см^{-1} і $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ 1600–1630 см^{-1} . Крім того, в ІЧ-спектрах сполук XV, XVI присутня додаткова смуга поглинання в області 760–780 см^{-1} , яку згідно з [25] можна віднести до $\gamma(\text{H}-\text{O}-\text{H})$. Наявність цієї смуги в ІЧ-спектрах сполук XV, XVI свідчить про участь молекул води в координації з йоном металу. Для підтвердження цього факту проведено ІЧ-спектроскопічне дослідження зразків сполук XV, XVI, попередньо витриманих у сушильній шафі при 170 °C впродовж однієї години, яке показало, що в зазначеній області смуги поглинання зникають. Це свідчить про відсутність як кристалізаційних, так і координованих молекул води у зразках сполук XV, XVI.

Таким чином, проведений комплекс фізико-хімічних досліджень сполук IX–XIV дозволяє запропонувати синтезованим сполукам структуру, що наведена формулою IX, а що стосується кобальтвмісних сполук, то вони, ймовірно, теж мають аналогічну будову, з тією лише відмінністю, що до внутрішньої сфери комплексів XV, XVI входять дві молекули води. Для точного

встановлення будови виділених сполук IX–XVI необхідні додаткові дослідження.

Для дослідження електричних властивостей синтезовані сполуки попередньо витримували при 105 °C у сушильній шафі до припинення зміни маси зразка. Вивчення електричних властивостей гетерометалевих координаційних сполук купруму(II) або ніколу(II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом у вигляді спресованих зразків показало, що вони володіють сильно вираженими діелектричними властивостями. Так, питомий опір сполук IX–XIV при 20 °C знаходиться в межах $4 \cdot 10^{16}$ – $2 \cdot 10^{17}$ Ом·см, тобто вище або на рівні величин питомого опору деяких діелектричних матеріалів, які використовуються на практиці. Природа лужно-земельного металу практично не впливає на величину питомого опору сполук IX–XIV. Дослідження електричних властивостей сполук XV, XVI у вигляді спресованих зразків показало, що при температурі 20 °C їх питомий опір складає $8 \cdot 10^{12}$ і $5 \cdot 10^{12}$ Ом·см відповідно, а при підвищенні температури від 20 до 150 °C для них спостерігається типова для напівпровідникових матеріалів прямолінійна залежність між величиною питомого опору (ρ) і температурою (T) (рисунк). Розраховані значення температурного коефіцієнту опору при 20 °C для XV, XVI (–10.55, –13.30 % K^{-1}) та чутливості напівпровідникових матеріалів (9055, 11463 K) дають можливість стверджувати, що на

встановлення будови виділених сполук IX–XVI необхідні додаткові дослідження.



Залежність питомого опору від температури для комплексів XV (1), XVI (2).

їх напівпровідникові характеристики впливає природа лужно-земельного металу, а самі вони є напівпровідниками середньої чутливості в інтервалі робочих температур 20—150 °С у порівнянні з іншими аналогічними матеріалами.

З метою встановлення фазового складу та електричних властивостей продуктів піролізу сполук XIV, XVI було проведено їх низькотемпературне випалювання (~450 °С, впродовж 1 год) з подальшим прокалюванням в печі при 850 °С в атмосфері кисню впродовж 3 год. При цьому спостерігали утворення полікристалічних порошоків темно-зеленого (для XIV) і чорного (для XVI) 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 XIV містить BaNiO₃, який має гексагональну ґратку типу перовскіту з параметрами: *a* = 5.576, *c* = 4.837 Å. Крім основної фази, в порошок виявлено домішки NiO. Піроліз комплексу XVI за таких самих умов приводить до утворення BaCoO₃ гексагональної перовскітоподібної модифікації із параметрами: *a* = 5.656, *c* = 4.759 Å. Крім основної фази, в продукті піролізу XVI виявлена незначна кількість Co₃O₄. Результати рентгенофазового аналізу практично співпадають з параметрами відповідних подвійних оксидів структури перовскіту, які отримані традиційним твердофазним методом [26, 27].

Вивчення електропровідних властивостей спресованих порошоків BaNiO₃ і BaCoO₃, отриманих при піролізі XIV і XVI, показало, що BaNiO₃ має металічний характер електропровідності з питомим опором при кімнатній температурі $\rho = 8 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, а BaCoO₃ є напівпровідником з питомим опором при кімнатній температурі $\rho = 3 \cdot 10^2$ Ом·см. Виявлені електричні властивості BaNiO₃ і BaCoO₃ також співпадають з аналогічними характеристиками цих подвійних оксидів, отриманих традиційними методами [28].

Таким чином, синтезовані сполуки XIV і XVI можна використовувати як вихідні речовини для отримання простим і неенергоємним методом подвійних оксидів BaNiO₃ і BaCoO₃ структури перовскіту.

РЕЗЮМЕ. Исследована реакция взаимодействия семикарбазона салицилового альдегида, сали-

цилового альдегида и солей некоторых 3*d*-переходных металлов. Показано, что координация способствует объединению лигандов и образованию макроциклических соединений состава E[ML'₂]₂·xH₂O и E[CoL'(H₂O)₂]₂·4H₂O. Найдено, что N,N'-бис(салицилиден)семикарбазид (H₃L') образуется реакцией "на матрицах" в присутствии ионов 3*d*-металлов (M²⁺ = Cu, Ni, Co) в водно-спиртовых растворах E(OH)₂ (E²⁺ = Ca, Sr, Ba). На основе полученных физико-химических данных синтезированных соединений предложен вероятный механизм образования конечных соединений общей формулы E[ML'₂]₂·xH₂O. Из температурной зависимости удельного сопротивления синтезированных соединений установлено, что на их электрические свойства сильно влияет природа *d*-элемента. Изучены фазовый состав и электрические свойства продуктов пиролиза соединений Ba[NiL']₂·5H₂O и Ba[CoL'(H₂O)₂]₂·4H₂O.

SUMMARY. The reaction of interaction of salicyl aldehyde semikarbazone, salicylic aldehyde and salts of some 3*d*-transition metals has been researched and found that the coordination promotes association of ligands and the formation of macrocyclic compounds of E[ML'₂]₂·xH₂O and E[CoL'(H₂O)₂]₂·4H₂O. It has been found that N,N'-bis(salicyliden)semikarbazide (H₃L') formed by reaction "on matrix" in the presence of 3*d*-metal ions (M²⁺ = Cu, Ni, Co) in aqueous-alcohol solutions E(OH)₂ (E²⁺ = Ca, Sr, Ba). Based on the obtained physicochemical data of synthesized compounds it has been shown the probable mechanism of the final compounds formation of general formula E[ML'₂]₂·xH₂O. Based on the temperature dependence of resistivity of the synthesized compounds it has been shown that the nature of *d*-element strongly influences on their electrical properties. The phase composition and electrical properties of pyrolysis products of compounds Ba[NiL']₂·5H₂O and Ba[CoL'(H₂O)₂]₂·4H₂O has been researched.

ЛІТЕРАТУРА

1. Самусь Н.М., Гандзій М.В., Цапков В.И. // Журн. общ. химии. -1992. -**62**, № 3. -С. 510—515.
2. Гандзій М.В. Дис. ... канд. хим. наук. - Кишинев, 1990.
3. Хорошун И.В., Самусь Н.М., Гандзій М.В. и др. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 7. -С. 548—552.
4. Цапков В.И., Гандзій М.В., Самусь Н.М. // Там же. -1991. -**17**, № 9. -С. 1249—1253.
5. Spacu P., Patron L., Plostinary S. et al. // Rev. Roum. Chim. -1989. -**34**, № 5. -P. 1275—1278.
6. Thurston J.H., Trahan D., Ould-Ely T. et al. // Inorg. Chem. -2004. -**43**, № 10. -P. 3299—3505.
7. Sulekh Chandra, Kusum Sharma, Adarsh Kumar // Anal. Bioanal. Electrochem. -2010. -**2**, № 3. -P. 125—138.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1965.

9. *Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т., Кононенко Л.И., Бельтюкова С.В.* Аналитическая химия стронция. -М.: Наука, 1978. -С. 80.
10. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970. -С. 243.
11. *Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П.* Аналитическая химия кальция. -М.: Наука, 1974. -С. 37.
12. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд. 2-е доп. -М.: Химия, 1975. -С. 91.
13. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Введение в магнитохимию. -М.: Наука, 1980. -С. 302.
14. *Шалимова К.В.* Практикум по полупроводниковым приборам. -М.: Высш. шк., 1968. -С. 364.
15. *Зеленцов В.В., Строев А.К., Реда Гад Эбу Эл-Магд и др.* // Журн. неорган. химии. -1981. -**26**, № 5. -С. 1416—1418.
16. *Самусь И.Д., Таран Г.Г., Мазус М.Д. и др.* // Координац. химия. -1990. -**16**, № 8. -С. 1067—1071.
17. *Самусь Н.М., Реда Гад Эбу Эл-Магд, Бодю В.Г.* // Журн. неорган. химии. -1980. -**25**, № 7. -С. 1862—1867.
18. *Самусь Н.М., Чебану В.Г.* // Там же. -1969. -**14**, № 8. -С. 2089—2093.
19. *Самусь Н.М., Гандзий М.В., Саница И.В.* // Координац. химия. -1992. -**18**, № 1. -С. 107—111.
20. *Кукушкин Ю.Н.* Реакционная способность координационных соединений. -Л.: Химия, 1987.
21. *Самусь Н.М., Реда Гад Эбу Эл-Магд, Чебану В.Г.* // Координац. химия. -1980. -**6**, № 4. -С. 584—589.
22. *Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И.* Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
23. *Гэрбэлэу Н.В.* Реакции на матрицах. -Кишинев: “Штиинца”, 1980.
24. *Herrick R.S., Ziegler C.I., Sripathongnak S. et al.* // J. Organomet. Chem. -2009. -**694**, № 24. -P. 3925—3934.
25. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. -М.: Высш. шк., 1985. -С. 137.
26. *Takeda Y., Kanamura F., Shimada M., Koizumi M.* // Acta Cryst. -1976. -**32**. -P. 2464.
27. *Botta P.M., Pardo V., Baldomir D. et al.* // Physical review. -2006. -**74**, № 21. -P. 214415—214421.
28. *Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С.* Электропроводность окисных систем и пленочных структур. -М.: Наука, 1978.