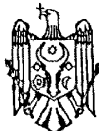




MD 1102 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1102 (13) G2 (51) Int. Cl.⁶: C 01 G 21/00, 21/22; C 01 F 11/00

(12) BREVET DE INVENȚIE

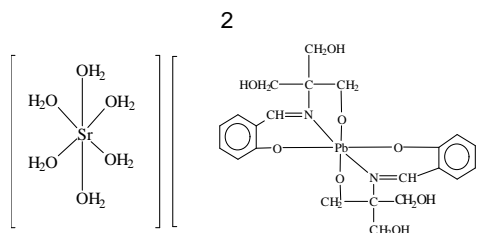
Table with 2 columns: (21) Nr. depozit: 98-0060, (22) Data depozit: 26.02.1998, (42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 30.11.1998, BOPI nr. 11/98, (71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD, (72) Inventatori: Țapcov Victor, MD; Samusi Nina, MD; Gulea Aurelian, MD; Kurkin Maxim, MD; Kiosse Gheorghe, MD, (73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(54) Procedeu de obținere a ceramicii policristaline a metaplumbatului de stronțiu

(57) Rezumat:

Invenția se referă la procedeul de obținere a ceramicii policristaline a metaplumbatului de stronțiu SrPbO3 de modificare rombică utilizand o combinație coordinativă heterometalică din clasa arilidenaminoalcoolaților. Invenția poate fi utilizată în radioelectronică.

Esența invenției constă în elaborarea procedeuului de obținere a ceramicii policristaline a metaplumbatului de stronțiu SrPbO3 de modificare rombică prin piroliza la temperatură joasă a unui compus precursor conținând plumb și stronțiu și prelucrarea ulterioară la temperatură înaltă. În calitate de precursor se utilizează complexul heterometalic nou bis[2-(aminosalicilidenato)-2-oxido-metil-(1,3-propandiol)(2-)-O,N,O']plumbit(II) de hexaaquastronțiu(II), reprezentat prin formula:



Rezultatul tehnic al invenției constă în micșorarea temperaturii de piroliză a precursorului conținând raportul de metale necesar pentru obținerea ceramicii.

Revendicări: 1

MD 1102 G2

MD 1102 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a ceramicii policristaline a metaplumbatului de stronțiu SrPbO_3 de modificare rombică utilizând o combinație coordinativă heterometalică din clasa arilidenaminoalcoolaților. Invenția poate fi utilizată în radioelectronică.

5 Compusul menționat, proprietățile lui și procedeu de obținere din el a SrPbO_3 în literatura de specialitate nu sunt descrise.

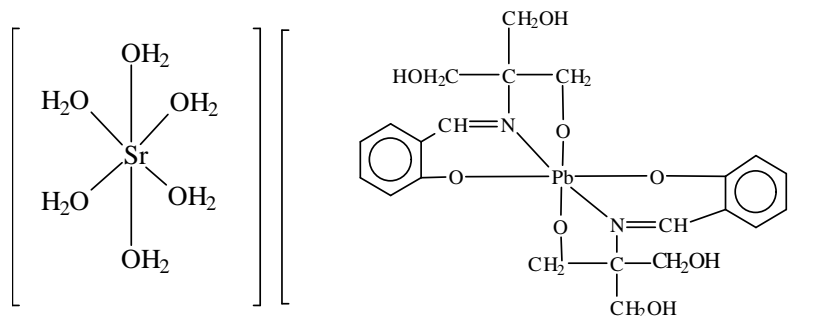
Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut (analogul proxim), este procedeu de sinteză pe parcursul a 6...12 ore a ceramicii metaplumbatului de stronțiu prin calcinare la temperaturi înalte (840...870 °C) prin tehnologia tradițională a amestecului de oxizi, hidroxizi, nitrați sau carbonați de stronțiu și plumb [1]. Metaplumbatul de stronțiu de modificare rombică, obținut în așa fel, se folosește la aliere cu plumb a ceramicilor polimetalice de tip Bi-Sr-Ca-O, care au temperatura de trecere în starea de supraconductibilitate mai înaltă de 100 K.

10 Neajunsurile procedurii cunoscute de sinteză a SrPbO_3 sunt: utilizarea în calitate de compuși inițiali a amestecului de substanțe, temperaturile înalte de tratare termică, durata considerabilă și necesitatea repetării acestor operații pentru obținerea ceramicii de componență individuală.

15 Pană în prezent compușii coordinativi heterometalici n-au fost utilizați pentru obținerea plumbaților de stronțiu, în nici o modificare.

20 Problema pe care o rezolvă invenția dată este sinteza unui nou compus coordonativ, care în rezultatul pirolizei la temperatură joasă și tratării ulterioare la temperatură înaltă poate forma ceramica metaplumbatului de stronțiu.

25 Esența invenției constă în elaborarea procedurii de obținere a ceramicii policristaline a metaplumbatului de stronțiu SrPbO_3 de modificare rombică prin piroliza compusului coordinativ de plumb și stronțiu, în care în calitate de compus inițial se folosește complexul din clasa arilidenaminoalcoolaților heterometalici, și anume bis[2-(aminosalicilidenato)-2-oxidometil-(1,3-propandiol)(2-)-O,N,O']plumbit(II) de hexaaquastronțiu(II), reprezentat prin formula:



care a fost obținut prin interacțiunea soluției etanolice fierbinți de trihidrat de acetat de plumb cu 2-(2-hidroxibenzal)amino-2-hidroximetil-1,3-propandiol și hidratul acetatului de stronțiu, luați în raportul molar 1:2:1.

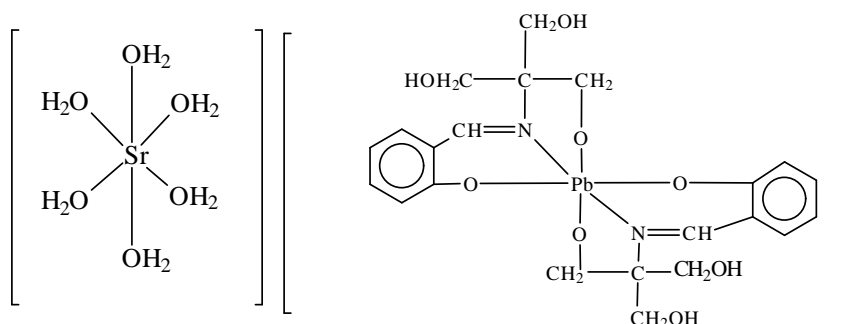
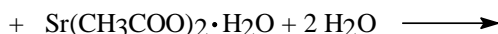
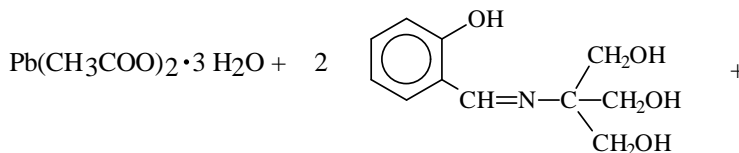
30 Rezultatul tehnic al invenției constă în micșorarea temperaturii de piroliză a precursorului conținând raportul de metale necesar pentru obținerea ceramicii.

Rezultatul tehnic obținut este condiționat de următorii factori: formarea SrPbO_3 din complexul heterometalic revendicat decurge într-o treaptă, într-o perioadă de timp considerabil mai scurtă (1,5...2 ore) și la temperaturi mai joase (820...830 °C).

35 Bis[2-(2-oxobenzal)amino-2-oxometil-1,3-propandiol]plumbit(II) de hexaaquastronțiu(II) se obține prin interacțiunea soluțiilor etanolice fierbinți (45...50 °C) de trihidrat al acetatului de plumb cu 2-(2-hidroxibenzal)amino-2-hidroximetil-1,3-propandiol și hidratul acetatului de stronțiu, luați în raportul molar 1:2:1. Procesul de formare a complexului declarat poate fi prezentat prin următoarea schemă:

MD 1102 G2

4



Mecanismul prezentei reacții este legat de adăugarea la ionul de plumb (2+) a două molecule de azometin, deprotonizată dublu cu ajutorul acetat-ioniilor și coprecipitarea anionului complex, obținut în așa mod, cu hexaaquaacationul de stronțiu.

- 5 Procedura de obținere a compusului revendicat este simplă în executare, substanțele inițiale sunt accesibile, randamentul constituie 75% de la cel teoretic. El are culoare galben-deschis, este insolubil în eter, benzen, hexan, solubil în apă ($\mu_{1000}^{20} = 112 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) și alcoolii, solubil în dimetilformamidă și dimetilsulfoxidă.

- 10 **Exemplu de obținere a bis[2-(2-oxobenzal)amino-2-oxometil-1,3-propandiol]plumbitului(II) de hexaaquastronțiu(II).** La 20 mL de soluție etanolică fierbinte (45...50°C), care conține 10 mmol (3,79 g) de trihidrat acetat de plumb, în condițiile încălzirii și agitării permanente cu ajutorul agitatorului magnetic, se adaugă 20 mmol (4,5 g) de 2-(2-hidroxi-benzal)amino-2-hidroxi-metil-1,3-propandiol, dizolvat în 30 mL de alcool. Amestecul reactant se refluxează în continuare pe parcursul a 1...1,5 ore. Apoi, la soluția oranj-intunecată obținută au fost adăugați 10 mmol (2,24 g) de hidrat acetat de stronțiu în 15 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Peste 15...20 min din amestecul reactant a început să cadă precipitat galben-deschis, ce constă din cristale mici, care se filtrează prin filtru de sticlă, se spală cu cantitatea mică de alcool, eter și se usucă la aer.

- 20 Cercetarea vizuală cu ajutorul microscopului a compusului separat a demonstrat că el este omogen și constă din cristale mici în formă de prisme subțiri. Pentru determinarea individualității compoziției și structurii lui s-au folosit metode de analiză elementară, spectroscopie IR și termogravimetrie.

S-a determinat, %: C- 31.39, H- 4.59, N- 2.79, Pb- 24.09, Sr- 10.12.

Pentru $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{PbSr}$ calculat % : C- 31.00, H- 4.48, N- 3.00, Pb-24.38, Sr- 10.37.

- 25 Rezultatele spectroscopiei IR, cm^{-1} : $\nu(\text{OH}) = 2900$; $\delta(\text{OH}) = 1610, 1270, 1140$; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1550$, $\delta(\text{CH}_2) = 1450, 1360$; $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1330, 1170, 1050, 960$; $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1040, 990, 870$; $\nu(\text{C}-\text{C}) = 1010$; $\rho_r(\text{H}_2\text{O}) = 855$; $\gamma(\text{CNC}) = 740$; $\rho_w(\text{H}_2\text{O}) = 540$; $\nu(\text{Pb}-\text{N}) = 525, 410$; $\nu(\text{Pb}-\text{O}) = 470, 460$.

- 30 Analiza comparată a spectrelor IR ale compusului revendicat și 2-(2-hidroxi-benzal)amino-2-hidroxi-metil-1,3-propandiolului a demonstrat că coordonarea azometinului cu ionul de plumb se realizează prin azotul azometinic, precum și prin oxigenii fenolic și alcoolici deprotonați cu formarea de metalocicluri din cinci și șase atomi. În confirmarea celor spuse poate fi adusă dispariția în spectrul compusului coordonativ a benzii de adsorbție a oscilațiilor de valență a grupei OH fenolice

MD 1102 G2

5

la 3300 cm^{-1} , precum și scindarea cu deplasarea în domeniul cu frecvență mai joasă cu $25\text{...}40\text{ cm}^{-1}$ a benzilor $\delta(\text{OH})$ și $\nu(\text{C}=\text{N})$. Metoda sus-menționată de coordonare a azometinului indică, de asemenea, apariția în domeniul $550\text{...}400\text{ cm}^{-1}$ a unui șir de benzi de adsorbție, condiționate de oscilațiile de valență a legăturilor Pb-N ($525, 410\text{ cm}^{-1}$) și Pb-O ($470, 460\text{ cm}^{-1}$). Prezența în sfera internă a complexului revendicat a moleculelor de apă se confirmă prin prezența în spectrul lui IR a benzilor de adsorbție caracteristice.

5
10 Analiza termică a bis[2-(2-oxobenzal)amino-2-oxometil-1,3-propandiol]plumbit(II) de hexa-aquastronțiu(II) a relevat că termoliza lui decurge prin treaptă de deshidratare (maxim pe curba DTA la $125\text{ }^\circ\text{C}$) și prin descompunerea completă (maxim la $395\text{ }^\circ\text{C}$). În calitate de reziduu în acest moment se formează amestecul de cristale mărunte în care, conform rezultatelor de analiză prin difracția razelor X, se află PbO și SrCO_3 .

15 **Exemplu de obținere a metaplumbatului de stronțiu.** Produsul de piroliză la temperatura joasă ($400\text{ }^\circ\text{C}$) a complexului revendicat a fost călit în cuptor la temperatura $820\text{...}830\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 1,5 ore, apoi s-a răcit încet ($5\text{...}6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) până la temperatura camerei. În urma acestui procedeu se formează un praf omogen policristalin de culoare brun-intunecat, identificarea căruia prin metoda difracției razelor X denotă în el numai SrPbO_3 de modificare rombică cu următorii parametri ai celulei elementare: $a = 5.860$; $b = 5.967$, și $c = 8.323\text{ \AA}$. Parametrii stabiliți corespund datelor din literatură [2] pentru metaplumbatul de stronțiu, obținut prin tehnologia tradițională de sinteză în faza solidă.

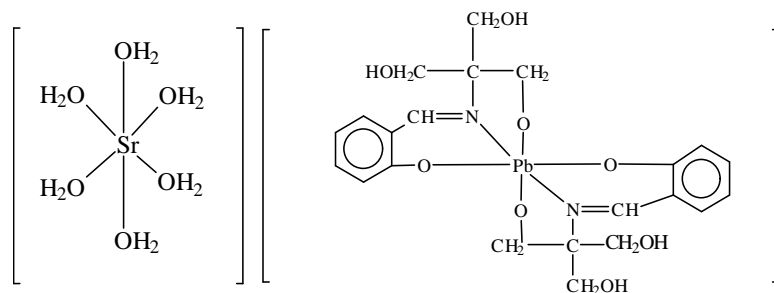
20 Astfel, bis[2-(2-oxobenzal)amino-2-oxometil-1,3-propandiol]plumbit(II) de hexa-aquastronțiu(II) poate servi drept precursor pentru obținerea SrPbO_3 de modificare rombică. În acest caz formarea lui are loc într-o treaptă, într-un timp mai scurt (de $3\text{...}8$ ori) și la temperatură mai joasă (de 1,1 ori), decât folosind tehnologiile tradiționale.

25

(57) Revendicare:

Procedeu de obținere a ceramicii policristaline a metaplumbatului de stronțiu SrPbO_3 de modificare rombică prin calcinarea compușilor precursori care conțin plumb și stronțiu, **caracterizat prin aceea că** în calitate de compus precursor se utilizează complexul din clasa arilidenaminoalcoolaților heterometalici, și anume bis[2-(aminosalicilidenato)-2-oxidometil-(1,3-propandiol) (2-)-*O,N,O'*]plumbit(II) de hexa-aquastronțiu (II), reprezentat prin formula:

30



35

(56) Referințe bibliografice:

1. Shannon A. J. Solid State Commun. 1971. v. 3. N 1. p. 184-185
2. Țîrîță R.D., Dîrîci A.C., Rîrînci A.D. Cădîr A.M. Oțel. Îașîrîrîr c.ș. A.C. Țîrîță R.D. 1989. N. 34. Așd. 4. n. 504-508

Șef secție: CRECETOV Veaceslav

Examinator: JOVMIR Tudor

Redactor: ANDRIUȚĂ Victoria