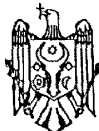




MD 1101 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1101 (13) G2 (51) Int. Cl. 6: C 01 G 3/00; C 01 F 17/00

(12) BREVET DE INVENȚIE

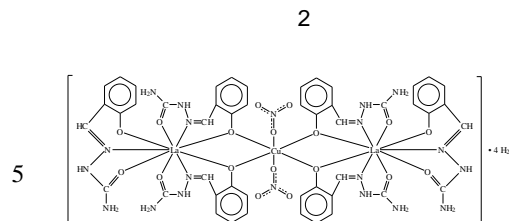
Table with 2 columns: (21) Nr. depozit: 98-0092, (22) Data depozit: 03.04.1998, (42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 30.11.1998, BOPI nr. 11/98, (71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD, (72) Inventatori: Samusi Nina, MD; Țapcov Victor, MD; Stasiuc Victor, MD, (73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(54) Procedeu de obținere a cupratului de lantan

(57) Rezumat:

Invenția se referă la procedeul de obținere a ceramicii policristaline a cupratului de lantan La2CuO4 de modificare monoclinică utilizând un compus coordinativ din clasa o-oxiarilidensemicarbazidaților heterometalici. Invenția propusă poate fi utilizată în radioelectronică.

Esența invenției constă în obținerea cupratului de lantan prin piroliza compusului coordinativ de lantan-cupru, în care în calitate de precursor se utilizează complexul din clasa salicilidensemicarbazidaților heterometalici, și anume tetrahidratul de di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]dinitratocupru, reprezentat prin formula:



Complexul dat poate să formeze, după piroliza la temperatură joasă și tratarea ulterioară de scurtă durată la temperatură înaltă, pulbere policristalină de La2CuO4.

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

MD 1101 G2

**Descriere:**

Invenția se referă la procedeul de obținere a ceramicii policristaline a cupratului de lantan  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  de modificare monoclinică utilizând un compus coordinativ din clasa o-

oxiarilidensemicarbaziților heterometalici. Invenția propusă poate fi utilizată în radioelectronică.

5

Compusul coordinativ declarat, proprietățile lui și procedeul de obținere din el a cupratului de lantan nu sunt descrise în literatură. Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut (analogul proxim) este procedeul de obținere timp de 4 ore a cupratului de lantan prin calcinare la temperatură înaltă ( $800^\circ\text{C}$ ) prin

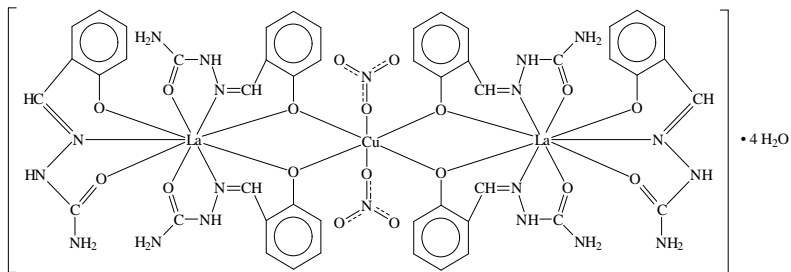
10

tehnologia tradițională în fază solidă [1] a amestecului de oxizi, hidroxizi, nitrați sau carbonați de cupru și lantan. Cupratul de lantan obținut în așa fel, se folosește în știință și tehnică în calitate de material, care posedă supraconductibilitate la temperaturi joase ( $T \leq 30 \text{ K}$ ) și de asemenea ca precursor la obținerea supraconductoarelor la temperaturi înalte ( $T \geq 77 \text{ K}$ ) de compoziția  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (v.  $\text{R}'\text{f}'\text{r}'\text{m}'\text{c}'\text{i} \text{ R.}\text{D.}, \text{D}'\text{i}'\text{s}'\text{t}'\text{r}'\text{c}'\text{i} \text{ \u0162.}\text{C.}, \text{R}'\text{f}'\text{r}'\text{m}'\text{c}'\text{i} \text{ \u0162.}\text{D.} \text{C}\u010c\text{O}\u0162 \text{ \u015c.} \text{\u0162.}\text{C.} \text{E}\u0162\text{i}\u0162\text{e}\u0162\text{l}\u0162\text{r}$  (Moscova, RU), 1989, N. 34, \u0162\u0177d. 4, n. 15 504-508).

Problema pe care o rezolv\u0102 invenția dat\u0102 este sinteza unui nou compus coordinativ precursor, care \u00een rezultatul pirolizei la temperatur\u0102 joas\u0102 \u0157i prelucr\u0102rii ulterioare la temperatur\u0102 \u00eenalt\u0102 poate forma cuprat de lantan.

20

Esența invenției const\u0102 \u00een obținerea cupratului de lantan prin piroliza compusului coordinativ de lantan-cupru, \u00een care \u00een calitate de precursor se utilizeaz\u0102 complexul din clasa salicilidensemicarbaziților heterometalici, \u0157i anume tetrahidratul de di[tris(salicilidensemicarbaziato)lantan]dinitratocupru, reprezentat prin formula:



25

care a fost obținut la interacțiunea soluțiilor de cloroform-metanol (3:1) fierbinți de trihidrat al nitratului de cupru \u0157i dihidrat de tris(salicilidensemicarbaziato)lantan, luate \u00een raportul molar de 1:2.

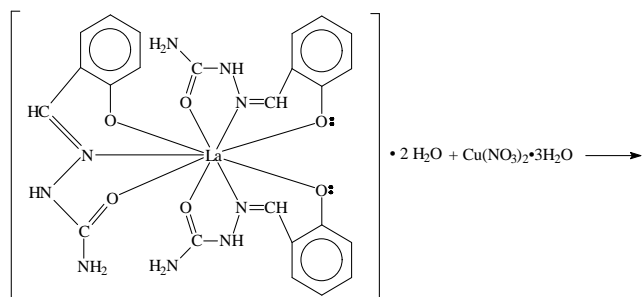
Rezultatul tehnic al invenției const\u0102 \u00een micșorarea temperaturii de piroliz\u0102 a precursorului conținând raportul de metale necesar pentru obținerea ceramicii.

30

Rezultatul tehnic obținut este condiționat de urm\u0102torii factori: formarea cupratului de lantan din complexul heterometalic revendicat decurge \u00eentr-o treapt\u0102 \u0157i \u00eentr-o perioad\u0102 de timp mai scurt\u0102 (2 ore).

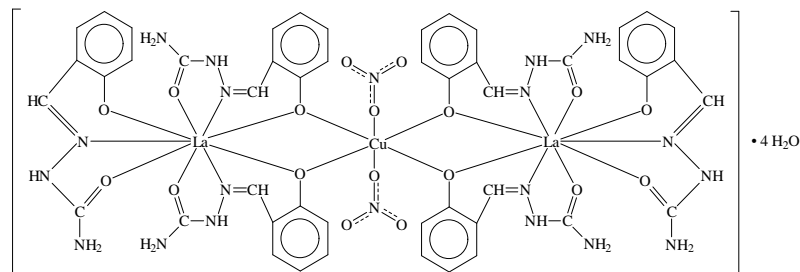
Di[tris(salicilidensemicarbaziato)lantan]dinitratocuprul tetrahidrat se obține la interacțiunea soluțiilor cloroform-metanolice (3:1) fierbinți ( $40...45^\circ\text{C}$ ) de trihidrat al nitratului de cupru \u0157i dihidrat de tris(salicilidensemicarbaziato)lantan, luate \u00een raportul molar de 1:2. Procesul de formare a complexului declarat poate fi prezentat prin urm\u0102toarea schem\u0102:

35



## MD 1101 G2

4



Mecanismul prezentei reacții este legat cu adăugarea la trihidratul de nitrat de cupru coordinativ nesaturat a două molecule ale dihidratului de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan prin intermediul atomilor de oxigen fenolici deprotonați, care adăugător cupluri de electroni. În rezultatul acestui tip de interacțiune se realizează mecanismul donor-acceptor de formare a legăturii chimice, la care în calitate de donor de electroni servesc atomii de oxigen ai semicarbazonei aldehidei salicilice, iar ca acceptor - ionul de cupru(2+). Ionul de lantan(3+) în acest caz își păstrează numărul de coordinație egal cu 9, iar ionul de cupru(2+) își mărește numărul de coordinație până la 6.

Procedeul de obținere a compusului declarat este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile (v. Nřeóńń ŀ.Ě., ĀřřăĉĉĔ Ĕ.Ā., Nĉřĉńř Ć.Ā., Őřđĕřă Ā.Ć. Ĕřřđă.ńĉĉĉ. 1992, N.18, Āđđ.1, N.116-120), randamentul constituie 89% de la cel teoretic calculat.

**Exemplu de obținere a tetrahidratului de di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]di-nitratocupru.** La suspensia fierbinte (40...45°C) a 10 mmol (7,09g) de dihidrat de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan în 30 mL de cloroform se adăugă în porții mici, în condiții de încălzire și agitare permanentă, cu ajutorul agitatorului magnetic, 5 mmol (1,21 g) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O în 10 mL de metanol. După aceasta, amestecul reactant se refluxează 1,5...2 ore. În acest timp în amestecul reactant se formează o substanță omogenă de culoare verde-deschis, care se filtrează pe filtru de sticlă, se spală cu cloroform și se usucă la aer. Complexul obținut este insolubil în eter, benzen, hexan, puțin solubil în metanol, în contact cu apa se descompune.

Cercetarea vizuală cu ajutorul microscopului a complexului sintetizat a demonstrat că el este omogen. Pentru determinarea individualității compoziției și structurii lui s-au aplicat metode de analiză elementară, spectroscopie IR și termogravimetrie.

S-a determinat, %: Cu-3,79; La-17,78; N-17,62. Pentru C<sub>48</sub>H<sub>56</sub>CuLa<sub>2</sub>N<sub>20</sub>O<sub>22</sub> s-a calculat, %: Cu-3,98; La-17,31; N-17,43. Rezultatele spectroscopiei IR, cm<sup>-1</sup>: ν<sub>as</sub>(CH)=3065; ν<sub>s</sub>(CH)=3020; ν(C=O)=1670; ν(C=N)=1580; ν(C<sup>≡</sup>C)+δ(CCH)=1596; δ(NH)=1535; δ<sub>as</sub>(CH)=1470; δ<sub>s</sub>(CH)=1400; γ(CCH)=1240; ν(C-O)=1270, 1245, 1225, 1200; ν(C-C)=1040; γ(CCC)=645; ν(La-N)=540, 415; ν(M-O)=490, 475 (M=La, Cu); benzile grupei nitrat - ν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>) = 1290; ν<sub>2</sub>(A<sub>2</sub>) = 1025; ν<sub>3</sub>(A<sub>1</sub>) = 720; ν<sub>4</sub>(B<sub>1</sub>) = 1480; ν<sub>5</sub>(B<sub>1</sub>) = 710; ν<sub>6</sub>(B<sub>2</sub>) = 800.

1. În baza analizei comparate a spectrelor IR ale complexului revendicat și semicarbazonei aldehidei salicilice (L) s-a determinat că L în el, ca și în dihidratul de tris(salicilidensemicarbazidato)lantan La(L-H)<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O inițial, se comportă ca un ligand-O,N,O tridentat. Ca confirmare a celor spuse o dovedește prezența în spectrul compusului coordinativ heterometalic a benzilor de adsorbție ν(C=O), ν(C=N), ν(La-N) și ν(La-O). Dar trebuie de menționat că dacă la complexul inițial La(L-H)<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O banda ν(C-O) se manifestă în spectru ca o singură linie la 1230 cm<sup>-1</sup>, atunci în spectrul substanței declarate ea se scindează în patru benzi: 1270, 1245, 1225 și 1200 cm<sup>-1</sup>. Așa schimbare a poziției de ν(C-O), cum este cunoscută din literatură (v. Ĕřřřř Ā.Ř., Ĕńńń Ā.Ā. Ĕřřđă.ńĉĉĉ, 1993, N.19, Āđđ.6, c. 476-486), poate fi explicată prin participarea atomilor de oxigen ai grupelor fenolice la formarea legăturii de punte cu atomii diferitelor metale. În favoarea acestui fapt indică și apariția în spectrul IR al complexului unei benzi noi la 475 cm<sup>-1</sup>, condiționate de ν(Cu-O). În afară de aceasta, cum a demonstrat analiza spectrului compusului studiat, în el sunt prezente toate benzile posibile pentru nitrat-grupa coordinată. Confruntarea maximelor benzilor de adsorbție determinate cu cele descrise în literatură (v. Őřđĉńřřă Ť.Ř., Ťđřřřř Ĕ.Ć., Đĕřřĵă Ā.Ā., Đĭđăńń Ā.Ā. Ć.ĭřřđăřř.ńĉĉĉ. 1965, N.10, Āđđ.4, c. 741-744), dovedește că grupa nitrat în compusul cercetat este monodentată (coincidență de intervale ale principalelor frecvențe de oscilație: ν<sub>1</sub>(A<sub>1</sub>) = 1295...1250; ν<sub>2</sub>(A<sub>1</sub>) = 1035...970; ν<sub>4</sub>(B<sub>1</sub>) = 1530...1480; ν<sub>6</sub>(B<sub>2</sub>) = 800...780 cm<sup>-1</sup> și prezența a două benzi slabe de adsorbție la 1780 și 1720 cm<sup>-1</sup>).

# MD 1101 G2

5

Cercetarea magnetochimică la temperatura camerei a substanței cercetate a demonstrat că valoarea calculată a momentului magnetic eficient este apropiată de valoarea de spin pentru un electron necuplat și alcătuiește 1,86  $\mu_B$ . Deci, în complex în condițiile efectuării măsurărilor nu se realizează interacțiunea de schimb între ionii de cupru(2+) paramagnetici.

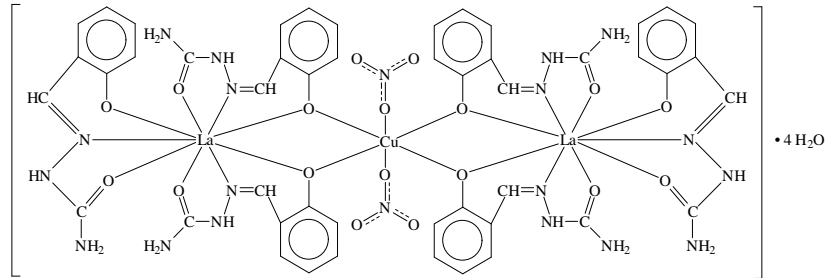
5 Analiza termică a complexului sintetizat decurge în două etape: în intervalul de temperaturi 85...95°C pe derivatograma lui are loc efectul endotermic, care după scăderea de masă corespunde ruperii moleculelor de apă de cristalizare (deshidratare), iar la 350°C decurge destrucția termooxidativă completă a liganzilor L chelatanți. 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 oxizii de lantan și cupru(2+).

10 **Exemplu de obținere a cupratului de lantan.** Pentru obținerea  $La_2CuO_4$  produsul de piroliză la temperatură joasă (380...400°C) a complexului precursor a fost călit în cuptor la temperatura 800°C timp de 2 ore, cu răcirea ulterioară (4...6 grad/min) până la temperatura camerei. Produsul final al acestui procedeu prezintă un praf omogen policristalin de culoare neagră, identificarea căruia cu ajutorul difracției razelor X, denotă în el numai  $La_2CuO_4$  de modificare monoclinică cu următorii parametri ai celei elementare:  $a=3,80\pm 0,01$ ,  $b=3,80\pm 0,01$ ,  $c=13,16\pm 0,03$  Å. Parametrii stabiliți coincid cu datele din literatură [1] pentru  $La_2CuO_4$ , obținut prin tehnologia tradițională de sinteză în fază solidă.

15 Astfel, di[tris(salicilidensemicarbazidato)lantan]dinitratocupru tetrahidrat poate servi ca precursor pentru obținerea cupratului de lantan de modificare monoclinică. Formarea  $La_2CuO_4$  în acest caz are loc într-o treaptă și în timp mai scurt (de două ori) decât folosind tehnologia tradițională.

## 25 (57) Revendicare:

Procedeu de obținere a cupratului de lantan prin calcinarea compușilor precursori care conțin lantan și cupru, **caracterizat prin aceea că** în calitate de compus precursor se folosește complexul din clasa salicilidensemicarbazidaților heterometalici, reprezentat prin formula:



30

## (56) Referințe bibliografice:

1. Іл'я́чуєв Н.Р., А́рн'я́ціф Д.А., Ні́цаїд'ю́ Є.Н., Л'д'єре́тар' Є.І., А́їца́қ'ціне́че Н.Є. О́еф. Xçë. Códifë (Kiev, UA), 1980, №. 46, А́уд. 3., н. 251-253

<b>Șef secție:</b>	CRECETOV Veaceslav
<b>Examinator:</b>	JOVMIR Tudor
<b>Redactor:</b>	ANDRIUȚĂ Victoria