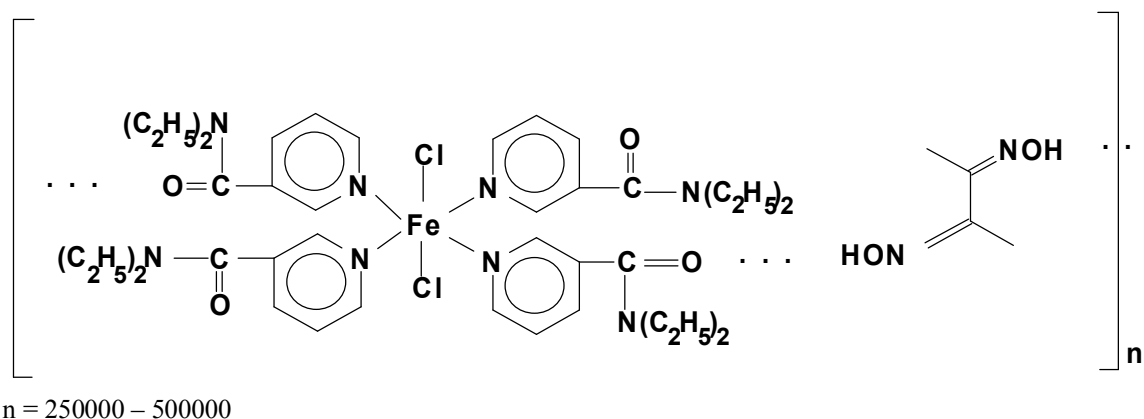


Invenția se referă la un grup de compuși coordinativi heteronucleari din clasa aminopolicarboxilaților bismutului(III) cu unele elemente din blocul *d*. Acești complecși au conductibilitatea electrică specifică ( $\rho$ ) înaltă și pot fi utilizați în electrotehnică în calitate de materiale dielectrice.

Compușii declarați, proprietățile lor și metoda de obținere nu sunt descrise în literatură. În calitate de cea mai apropiată soluție pentru substanțele declarate pot servi așa materiale dielectrice folosite în industrie ca porțelanul electrotehnic, sticla, rășinile epoxidice, getinaxul, textolitul etc. [1]. Producerea lor tehnologică este destul de anevoioasă și complicată, din cauza temperaturilor înalte și duratei considerabile a proceselor de obținere. Dezavantajul materialelor cunoscute constă în faptul că ele posedă o rezistență specifică insuficient de mare.

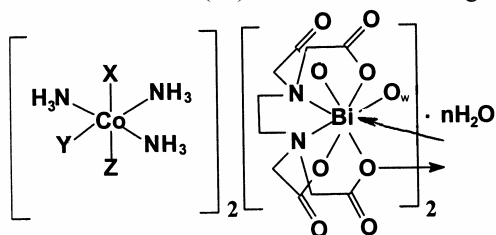
Din compușii complecși cunoscuți ai metalelor tranzitive cu proprietăți dielectrice, compusul catena- $\mu$ -dimetilgioximidiclorotetra(N,N-dietilnicotin-amid)fier(II) (analogul structural [2]) cu formula:



manifestă una dintre cele mai înalte rezistențe ( $\rho=1013 \Omega \cdot m$ ), dar nu poate fi folosit în cazurile când este necesar un material dielectric cu  $\rho$  mai mare.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor astfel de complecși care ar asigura o rezistență specifică mai sporită.

Esența invenției constă în obținerea dimerilor acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,6-[dinitrotetraaminocobalt(III)] trihidrat, acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,2-[dinitrotetraaminocobalt(III)], etilendiamintetraacetatobismutat(III) de carbonatotetraaminocobalt(III) trihidrat și etilendiamintetraacetatobismutat(III) de oxalatotetraaminocobalt(III) dihidrat cu formula generală:



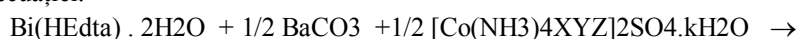
I-IV

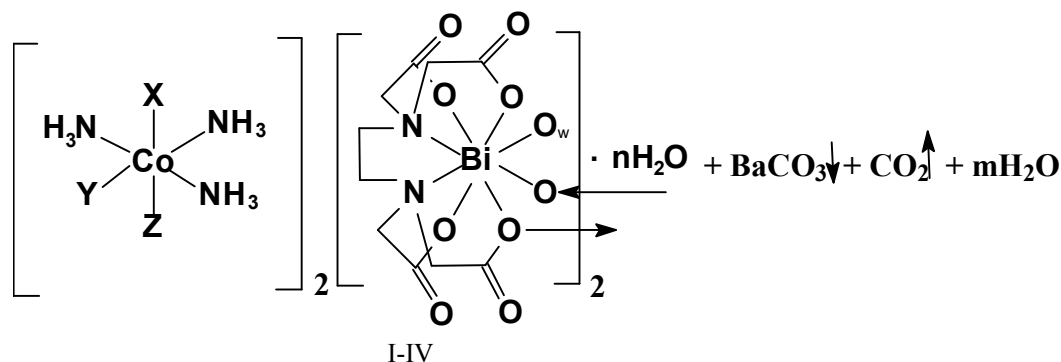
unde  $X = \text{NO}_2$  ( I, II ),  $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ (III),  $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ (IV);  $Y = \text{NH}_3$  ( I ),  $\text{NO}_2$  ( II ),  $\frac{1}{2} \text{CO}_3$  ( III ),  $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$  ( IV );  $Z = \text{NO}_2$  ( I ),  $\text{NH}_3$  ( II-IV );  $n = 0$  ( II ), 2 ( IV ), 3 ( I, III );  $\text{O}_w = \text{H}_2\text{O}$  ( I, II).

Rezultatul invenției constă în sinteza compușilor I-IV care au o rezistență specifică la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie, așa ca porțelanul electrotehnic, rășinile epoxidice, sau au  $\rho$  mai mare decât sticla, getinaxul, textolitul și de 2...8 ori depășesc rezistența analogului lor structural.

Analiza comparativă a complecșilor declarați cu analogul structural demonstrează că ei se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute din cauza că ele se referă la diferite clase de combinații coordinative polinucleare care conțin diferiți atomi centrali și liganzi. Datorită particularităților caracteristice compușilor I-IV se obține un rezultat net superior în comparație cu analogul structural.

Complecșii declarați se obțin la interacțiunea soluției apoase de  $\text{Bi}(\text{HEDta})$  [ $\text{H}_4\text{Edta} = (\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ] cu  $\text{BaCO}_3$  și 1,6- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{SO}_4$ , 1,2- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sau  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  luate în raport molar 1:0.5:0.5 timp de jumătate de oră cu separarea ulterioară a sedimentului de sulfat de bariu și evaporarea soluției obținute. Reacția decurge conform următoarei scheme a ecuației:





unde H4Edta = (HOOCCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>; X = NO<sub>2</sub> (I, II), ½ CO<sub>3</sub>(III), ½ C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(IV); Y = NH<sub>3</sub> (I), NO<sub>2</sub> (II), ½ CO<sub>3</sub> (III), ½ C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (IV); Z = NO<sub>2</sub> (I), NH<sub>3</sub> (II-IV); n = 0 (II), 2 (IV), 3 (I, III); O<sub>w</sub> = H<sub>2</sub>O (I, II). Mecanismul reacției date constă în aceea că în amestecul reactant acidul complex Bi(HEdta) se neutralizează cu o cantitate echivalentă de BaCO<sub>3</sub>. În acest moment în soluție se formează Ba[BiEdta]<sub>2</sub>, care reacționează cu soluția saturată a sulfatului corespunzător [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>XYZ]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·kH<sub>2</sub>O într-un raport strict stoichiometric. După separarea sedimentului de BaSO<sub>4</sub> și evaporarea ulterioară a amestecului reactant se obțin complexii I-IV.

Exemplu de obținere a dimerului acvaetilendiamintetraacetatobismutatului(III) de 1,6-dinitrotetraamincobalt(III) trihidrat. Se amestecă soluția apoasă saturată, care conține 10 mmoli de Bi(HEdta) · 2H<sub>2</sub>O cu 5 mmoli de BaCO<sub>3</sub>. La soluția obținută se adaugă soluția apoasă saturată de 5 mmoli a sulfatului de 1,6-dinitrotetraamincobalt(III). Cu ajutorul agitatorului magnetic amestecul reactant obținut se amestecă intens timp de jumătate de oră, după care sedimentul BaSO<sub>4</sub> se separă prin filtrare, iar soluția complexului heterometalic I se lasă pentru cristalizare la temperatura camerei. Peste 2...3 zile din soluție se depun cristale mărunte de culoare galbenă intensă, care sunt filtrate prin filtru de sticlă, spălate cu etanol, eter și uscate la aer până la masă constantă.

După o metodă analogică, folosind în calitate de substanțe inițiale Bi(HEdta) · 2H<sub>2</sub>O, BaCO<sub>3</sub> și hidrații sulfatilor de 1,2-dinitrotetraamincobalt(III), carbonatotetraamincobalt(III) sau oxalatotetraamincobalt(III) luate în raport molar de 2:1:1 se sintetizează compușii I-IV. Randamentul lor, denumirile chimice și unele caracteristici fizico-chimice sunt prezentate în tabelele 1-3.

Procedeele de obținere a compușilor declarați este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile [3, 4], iar randamentul constituie 66...95% față de cel calculat teoretic. Compusul II este de culoare galbenă aurie, III și IV – sunt roze. Ei sunt stabili în contact cu aerul, bine solubili în apă (excepție – II), dimetilformamidă și dimetilsulfoxidă, puțin solubili în alcooli alifatici, practic insolubili în eter.

La recristalizarea substanțelor I și III din soluția apoasă au fost obținute monocristale, structura cărora a fost stabilită cu ajutorul analizei cu razele X. Compușii studiați sunt formați din cationi complecși izolați și lanțuri polimerice anionice, precum și din molecule de apă de cristalizare. În compusul I (grupa spațială P2<sub>1</sub>/n, a=21.368 Å, b=8.458 Å, c=26.103 Å, α=90°, β=93.32°, γ=90°, Z=8, V=4710(4) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>calc</sub>=2.173 g/cm<sup>3</sup>) cationul complex [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> prezintă un octaedru, în care grupele NO<sub>2</sub> se află în poziție trans (Fig. 1). Structură asemănătoare are cationul complex [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> al compusului III (grupa spațială P2<sub>1</sub>/C, a=9.335 Å, b=21.587 Å, c=11.427 Å, α=90°, β=106.39°, γ=90°). Deosebirea constă numai în aceea că ionul carbonat ocupă două locuri vecine în sfera coordinativă internă. Interacțiunea dintre cation și anion în I și III se realizează prin intermediul legăturilor de hidrogen, ca punte servind moleculele de apă de cristalizare.

Numărul de coordinare al atomului de bismut în anionii complecși ai compușilor I și III este egal cu 8 (Fig. 2). Poliedrul de coordinare poate fi prezentat ca o antiprismă tetragonală deformată. Atomii de azot ai ionului etilendiamintetraacetat ocupă vârfurile cis pe muchia laterală a antiprismei. Pozițiile O(21) și O(61) (Fig. 2) sunt ocupate de atomii de oxigen. În complexul I o vacanță este ocupată de o moleculă de apă, iar în III – ambele poziții vacante sunt ocupate de atomii de oxigen ai grupelor carboxilice vecine.

Structura compușilor II și IV a fost determinată în consecința analizei comparative a spectrelor lor IR cu spectrele I și III (tabelul 2). S-a determinat că pozițiile principalelor benzi de absorbție caracteristice coincid, ceea ce confirmă identitatea structurilor complecșilor I-IV. În spectrele lor IR absorbția datorită legăturii Co-NH<sub>3</sub> se realizează în patru regiuni: 3500, 1600, 1300 și 1000 cm<sup>-1</sup>. Aceste linii au fost atribuite respectiv oscilației de valență N-H, oscilației de deformare NH<sub>3</sub>, oscilației simetrice de deformare și oscilației de vibrație NH<sub>3</sub>. În afară de aceasta, poziția benzii de absorbție vas (C-O) în regiunea 1530...1580 cm<sup>-1</sup> conform datelor luate din literatură face posibilă afirmația despre caracterul predominant ionic al legăturii Bi-O în compușii I-IV.

Analiza termică a complecșilor declarați (tabelul 3) a demonstrat că termoliza lor decurge în două trepte: în intervalul de temperaturi 50...140°C are loc efectul endotermic cu micșorarea masei, care corespunde detașării moleculelor de apă de cristalizare (excepție – compusul II), iar la 200-420°C cu efect exotermic decurge distrucția lor termooxidativă completă.

Astfel în baza rezultatelor investigării substanțelor I-IV cu ajutorul razelor X și metodelor fizico-chimice a fost stabilită structura lor.

Studiul proprietăților electrice (electrometrul ИТН-7, diapazonul măsurărilor de la 106 până la 1016 Ω, precizia 2.0, eroarea ±1.5%) ale I-IV a demonstrat (tabelul 4) că acești compuși posedă proprietăți dielectrice puternic evidențiate. Rezistența lor specifică (ρ) posedă valorile 2...8 • 1013 Ω • cm, adică se află la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie așa ca porțelanul electrotehnic, rășinile epoxidice, sau au ρ mai mare decât sticla, getinaxul, textolitul și de 2...8 ori depășesc rezistența analogului lor structural.

Proprietățile depistate ale complecșilor declarați prezintă interes pentru tehnică electrică în aspectul lărgirii arsenalului de materiale dielectrice.

Tabelul 1

Denumirea, randamentul și rezultatele analizei elementelor compușilor declarați

Com- pusul	Denumirea chimică	Formula brută	ηa, %	Determinat / calculat , %		
				Co	Bi	N
I	Dimerilor acvaetilendiamintetraacetatobismutatului (III) de 1,6-[dinitrotetraamincobalt(III)] trihidratul	C10H30BiCoN8O15	92	7.81/7.56	26.62/27.13	14.84/14.55
II	Dimerilor acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,2-[dinitrotetraamincobalt(III)]	C10H24BiCoN8O12	66	8.12/8.23	28.93/29.18	15.82/15.64
III	Dimerilor etilendiamintetra- acetatobismutatului(III) de carbonato- tetraamincobalt(III) trihidratului	C11H30BiCoN8O14	95	8.22/7.98	28.33/28.31	11.42/11.67
IV	Dimerilor etilendiamintetraaceta- tobismutatului(III) de oxalatotetraamin- cobalt(III) dihidratul	C12H28BiCoN8O14	90	8.13/7.88	27.72/27.93	11.81/11.23

a) Notă : η - randamentul

Tabelul 2

Frecvențele caracteristice din spectrele IR ale complecșilor I-IV

Compusul	Benzile caracteristice, v cm-1				
	(OH) H2O	(C=O) COOH	vas(C-O) COO -	vs (C-O) COO -	C-N (CN)
H4Edta		1675			1080 1040
I	3350 3175	-	1570	1330	1080 1040
II		-	1570	1340	1080 1040
III	3300 3100	-	1550	1350	1070 1030
IV	3350 3125	-	1560	1350	1080 1040

Tabelul 3  
Datele analizei termice ale compușilor declarați

Compusul	Deshidratarea, oC			Descompunerea termică, ° C	
	începutul	sfârșitul	-nH <sub>2</sub> O	începutul	sfârșitul
I	60	140	3	200	400
II	-	-	-	200	400
III	60	130	3	210	420
IV	50	120	2	220	420

Tabelul 4  
Rezultatele studierii proprietăților dielectrice ale complexilor I-IV

Nr.	Material dielectric	Rezistența specifică ( $\rho$ ) la 293 K ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
1	Porțelanul electrotehnica	1013...1015
2	Rășinile epoxidicea	1013...1014
3	Sticlaa	108...1013
4	Getinaxula	1010...1011
5	Textolitula	109...1010
6	Analogul structurala	1013
7	I	$8 \cdot 10^{13}$
8	II	$2 \cdot 10^{13}$
9	III	$4 \cdot 10^{13}$
10	IV	$5 \cdot 10^{13}$

a Notă : Valorile rezistenței specifice ale materialelor 1-5 sunt luate din [1], iar 6 – din [2].

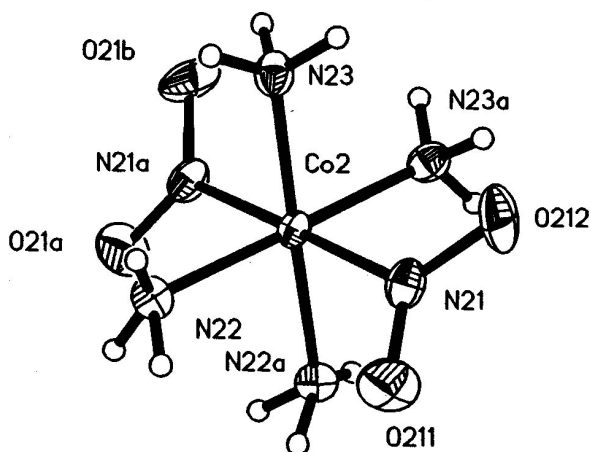


Fig.1. Structura cationului complex al compusului I

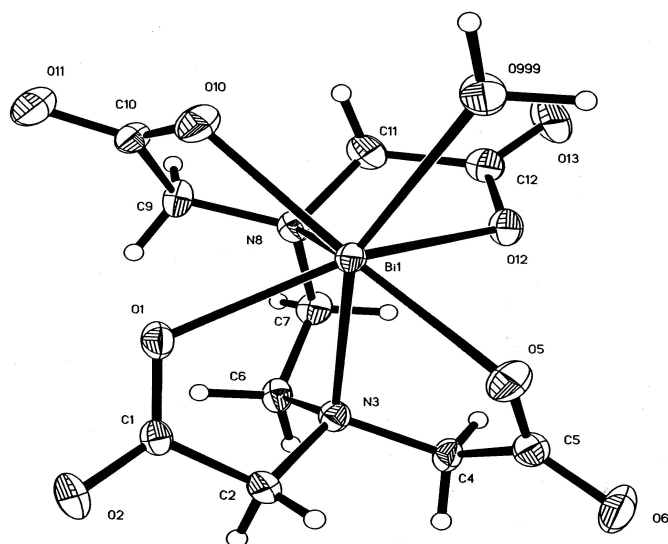


Fig.2 Structura anionului complex al compusului I