

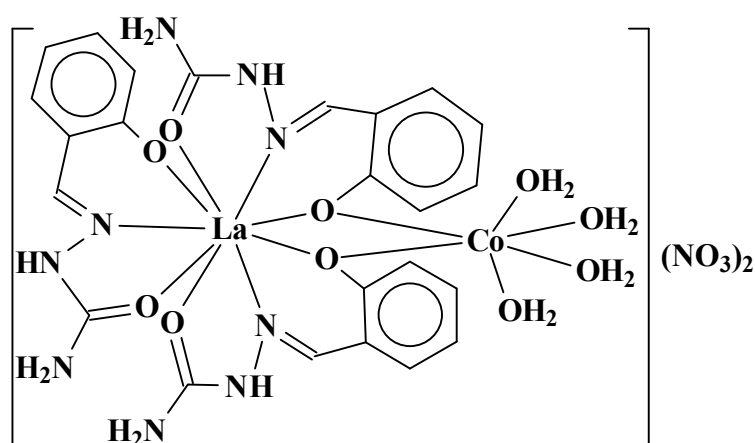
Invenția se referă la chimia combinațiilor coordinative heteronucleare și anume la  $\mu$ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)aminometano]lantani-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt}.

Complexul dat poate forma după piroliză la temperatură joasă și prelucrare ulterioară de scurtă durată la temperatură înaltă pulbere policristalină a cobaltului de lantan  $\text{LaCoO}_3$  utilizată în radioelectronică și industria chimică în calitate de catalizator.

Compusul coordinativ declarat, proprietățile lui și procedeul de obținere din el a  $\text{LaCoO}_3$  nu sunt descrise în literatură.

Ca precursori ai  $\text{LaCoO}_3$  servește amestecul echimolar de oxizi, hidroxizi, nitrați sau carbonați de lantan și cobalt. Obținerea fazei policristaline omogene de ceramică a cobaltului de lantan se efectuează după metoda cunoscută [1], care constă (prototipul) în calcinarea la temperatura  $900\text{...}1500^\circ\text{C}$  în decurs de  $2\text{...}72$  ore a acestui amestec. Dezavantajele acestei metode constau în folosirea în calitate de precursor a unui amestec de substanțe, temperaturile înalte de prelucrare termică, durata de obținere considerabil de mare și necesitatea repetării acestei operații pentru obținerea compusului final monofazic.

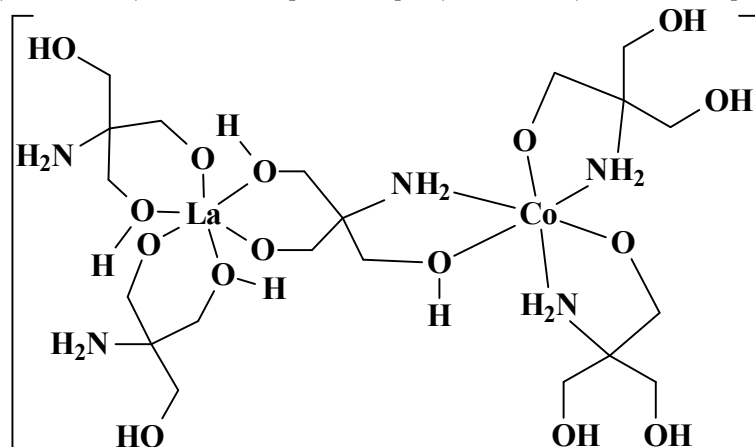
Cel mai apropiat compusului declarat după structura, esența și rezultatul obținut este nitratul de tetraaqua[tris(salicilidensemicarbazido)lantani]-cobalt(II), cu formula :



Pentru obținerea  $\text{LaCoO}_3$ , acest complex se supune pirolizei la temperatură joasă ( $350\text{...}400^\circ\text{C}$ ) cu calcinarea ulterioară în cuptor la  $800^\circ\text{C}$  timp de o oră [2]. Dezavantajul acestei metode constă în utilizarea în calitate de precursor complexului heteronuclear, care conține trei inele benzenice (pentru arderea cărora este necesar mult oxigen și temperaturi înalte), nitro-grupe (care inițiază explozia complexului la încălzire neatentă) și are durată considerabilă de prelucrare termică a produsului de piroliză.

*Problema* pe care o rezolvă invenția revendicată este sinteza compusului coordinativ nou, ca precursor al  $\text{LaCoO}_3$ , care se obține într-un termen mai scurt și la temperatură mai joasă.

*Esența* invenției constă în faptul, că se propune  $\mu$ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)aminometano]lantani-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt} cu formula :



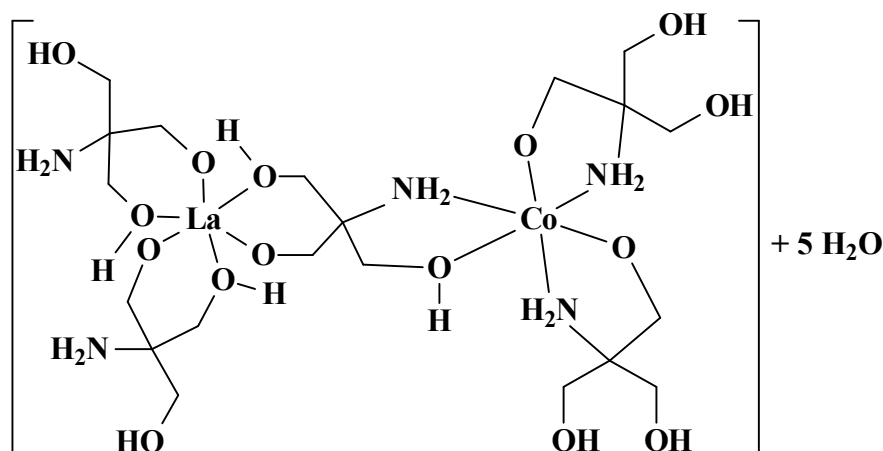
ca precursor al cobaltului de lantan.

*Rezultatul* invenției constă în sinteza compusului, care după piroliză la temperatură joasă și prelucrarea ulterioară de scurtă durată la temperatură înaltă formează pulbere policristalină de  $\text{LaCoO}_3$  cu structura asemănătoare perovskitului. Obținerea cobaltatului de lantan în acest caz decurge într-o singură etapă, la temperatură mai joasă (de 1,2...2 ori decât în cazul celei mai apropiate soluții și de 1,1 ori în comparație cu analogul structural) și într-un termen mai scurt (de 4...144 ori decât după tehnologia tradițională și de 2 ori decât în cazul analogului structural).

Rezultatul obținut este condiționat de faptul că în calitate de precursor a  $\text{LaCoO}_3$  se folosește  $\mu$ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)aminometano]lantan-di[tris-(hidroximetil)aminometano]cobalt, care se deosebește de analogul structural printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute și anume:

- înlocuirea în sfera interioară a ionului de lantan(3+), a monoanionilor semicarbazonei aldehidei salicilice cu trei molecule de tris(hidroximetil)aminometan (TRIS) monodeprotonizate, una dintre care joacă rolul de ligand-punte;
- înlocuirea în sfera interioară a ionului de cobalt(2+), a moleculelor de apă cu două molecule monodeprotonizate de TRIS;
- în sfera exterioară a analogului structural se află două nitrato-grupe (compus-electrolit), iar substanța declarată – complex intern (compus-neelectrolit).

$\mu$ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)aminometano]lantan-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt} se obține la interacțiunea suspensiei hidroxidului de lantan în etanol fierbinte (45...50°C) cu TRIS (raportul molar 1:3) pe parcurs de o oră, cu adaos ulterior în amestecul reactant al hidroxidului de cobalt și TRIS [raportul molar final  $\text{La}(\text{OH})_3:\text{TRIS}:\text{Co}(\text{OH})_2=1:5:1$ ]. Procesul de formare al complexului declarat poate fi prezentat prin următoarea schemă:



Tris(hidroximetil)aminometan  $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  (TRIS) conține un spectru larg de grupe funcționale și este un amfolit [se comportă în soluții atât ca acid (mono-, bi- sau tribazic), cât și ca bază (monoacidă)]. În afară de aceasta, TRIS poate forma cu ionii metalelor de tranziție combinații coordinative, în care el manifestă proprietăți de ligand mono-, bi- și tridentat sau punte între atomii unuia și aceluiași sau a diferitor elemente.

Ținând cont de spuse mai sus, se poate presupune, că mecanismul primei trepte de formare a complexului declarat este legat cu neutralizarea grupelor hidroxil  $\text{La}(\text{OH})_3$  cu trei molecule de TRIS și adăugarea ulterioară la ionul de lantan(3+) a trei monoanioni de aminoalcool, care joacă rolul de ligand-O,O bidentat. Pe parcursul unei ore în amestecul reactant se formează complexul  $\text{La}(\text{TRIS-H})_3$  (acest compus intermediar a fost separat din amestecul reactant și studiat prin metode fizico-chimice). La următoarea treaptă de sinteză are loc neutralizarea grupelor hidroxil  $\text{Co}(\text{OH})_2$  cu două molecule de TRIS, coordonarea acestor liganzi-O,N bidentați la ionul de cobalt(2+) și formarea particulei complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TRIS-H})_2]$ . La ultima treaptă moleculele de apă din sfera interioară a atomului de cobalt sunt înlocuite cu complexul  $\text{La}(\text{TRIS-H})_3$ , care joacă rolul de ligand-O,N bidentat. Una din moleculele TRIS-ului, care arțicipă în acest proces începe să funcționeze ca ligand-punte.

Procesul de obținere a compusului coordinativ declarat este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile, randamentul constituie 90% față de cel teoretic calculat.

Exemplu de obținere a  $\mu$ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)amino-metano]lantan-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt}. La suspensia fierbinte (45...50°C) care conține 10 mmoli (1,90 g) de hidroxid de lantan în 50 ml de etanol se adaugă la încălzire și agitare cu un agitator magnetic soluția din 30 mmoli (3,63 g) de TRIS în 30 ml de alcool. Amestecul reactant se încălzește cu refrigerent ascendent timp de o oră. În acest termen

în soluție se formează substanța omogenă de culoare albă, la care se adaugă 10 mmoli (0,93 g) de hidroxid de cobalt(II) proaspăt pregătit și 20 mmoli (2,42 g) de TRIS în 30 ml de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Amestecul reactant obținut se încălzește cu agitare permanentă încă 30 min, după ce se răcește. Substanța omogenă de culoare cafenie deschisă, care s-a format, se filtrează printr-un filtru de sticlă, se spală cu alcool etilic, eter și se usucă în exicator în vid deasupra clorurii de calciu anhidre. Complexul sintetizat este insolubil în eter, benzen, hexan, puțin solubil în alcoolii alifatici, solubil în dimetilformamidă și dimetilsulfoxidă.

Determinat, %: C – 29,94, H – 6,01, Co – 7,10, La – 17,19, N – 8,62; pentru C<sub>20</sub>H<sub>50</sub>CoLaN<sub>5</sub>O<sub>15</sub> calculat, % : C – 30,08, H – 6,27, Co – 7,39, La – 17,42, N – 8,77.

Cercetarea vizuală microscopică a compusului declarat a demonstrat, că el se caracterizează prin omogenitate de fază. În absența monocristalelor acestui complex pentru stabilirea individualității componenței și structurii au fost utilizate magnetochimia, spectroscopia IR și analiza termică.

Cercetarea magnetochimică la temperatura camerei (291 K) a LaCo(TRIS-H)<sub>5</sub> a demonstrat, că el este paramagnetic și, conform valorii momentului magnetic efectiv ( $\mu_{\text{ef}} = 5,12$  m. B.), atomul de cobalt în complexul sintetizat se află în stare de oxidare +2, într-un anturaj pseudo-octaedric de liganzi.

În baza analizei comparative a spectrelor IR ale TRIS-ului și complexului declarat s-a determinat, că aminoalcoolul în LaCo(TRIS-H)<sub>5</sub> se comportă ca ligand atât O,O- cât și O,N-bidentat. Cele spuse se confirmă prin prezența în spectrul compusului coordinativ heteronuclear a benzilor grupelor OH alcoolice [ $\nu(\text{OH}) = 3160$  cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{OH}) = 1335$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-O}) = 1060$  cm<sup>-1</sup>], care sunt deplasate în domeniul frecvențelor joase cu 25...20 cm<sup>-1</sup> în comparație cu benzile respective ale TRIS-ului. Despre un astfel de mod de coordonare a aminoalcoolului vorbește și apariția benzii de absorbție  $\nu(\text{M-O})$  la 475 cm<sup>-1</sup>. Luând în considerare afinitatea mai mare a ionului de lantan(3+) spre atomi-donori de oxigen, se poate de presupus, că M = La. În favoarea acestei concluzii vorbește și compararea spectrelor IR de La(TRIS-H)<sub>3</sub> și complexului declarat: în primul compus benzile de absorbție a amino-grupeii [ $\nu(\text{NH}_2) = 3305$  cm<sup>-1</sup> și  $\delta(\text{NH}_2) = 1580$  cm<sup>-1</sup>] se observă în aceleași domenii ca și în cazul TRIS-ului, iar în LaCo(TRIS-H)<sub>5</sub> ele sunt deplasate cu 20...15 cm<sup>-1</sup> spre frecvențe joase. Afinitatea mai înaltă spre atomi-donori de azot din doi ioni de metal, care intră în componența complexului heteronuclear are atom de cobalt. Posibil, că deplasarea benzilor caracteristice amino-grupeii este cauzată de coordonarea ei la ionul elementului 3d. Acest fapt este confirmat și de apariția în spectrul IR a complexului heteronuclear la 525 și 410 cm<sup>-1</sup> a benzilor de absorbție noi, care conform datelor luate din literatură, se detectează ca  $\nu(\text{Co-N})$ . În afară de aceasta, spectrul compusului declarat se deosebește și prin domeniul benzilor de absorbție ale grupelor OH alcoolice. Ele se scindează în 3-4 benzi :  $\nu(\text{OH}) = 3163, 3160, 3153$  cm<sup>-1</sup>;  $\delta(\text{OH}) = 1342, 1335, 1328$  cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C-O}) 1060, 1055, 1050, 1045$  cm<sup>-1</sup>. Datele vorbesc despre aceea, că una din moleculele TRIS-ului îndeplinește funcția de ligand-punte pentru ionii heterometalelor.

Analiza termică a demonstrat că complexul declarat este stabil până la 185°C. La această temperatură (maxim la 200°C) se începe distrucția termooxidativă a liganzilor chelați TRIS, care se termină la temperatura de 250°C. În calitate de reziduu se obține amestecul de cristale mărunte, în care conform rezultatelor analizei prin difracția razelor X, se află oxizii de lantan și cobalt(II).

*Exemplu de obținere a cobaltatului de lantan.* Produsul de piroliză la temperatură joasă (250...300° C) a complexului declarat, a fost calcinat în cuptor la temperatura de 750°C timp de o jumătate de oră și răcire ulterior (cu viteza 4...5° C/min) până la temperatura camerei. În urma acestui procedeu se formează de o pulbere omogenă de culoare neagră, identificarea căreia cu ajutorul metodei de difracție a razelor X, denotă în ea prezența numai a LaCoO<sub>3</sub> (a = 5,481 și c = 13,09 Å) cu structura perovskitului romboedric denaturat. Rezistența specifică a LaCoO<sub>3</sub> obținut din  $\mu$ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)amino-metano]lantan-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt} este egală cu  $2 \cdot 10^{-3}$  Ohm · cm și posedă proprietăți de semiconductor, și anume conductibilitate. Parametrii celulei elementare și proprietățile electrice ale LaCoO<sub>3</sub> coincid cu datele din literatură [1, 2] pentru cobaltatul de lantan, obținut prin tehnologia tradițională de sinteză în faza solidă.

Astfel,  $\mu$ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)amino-metano]lantan-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt} poate servi ca precursor al LaCoO<sub>3</sub> cu structura asemănătoare perovskitului. Obținerea cobaltatului de lantan în acest caz decurge într-o singură etapă, la temperatură mai joasă (de 1,2...2 ori decât în cazul celei mai apropiate soluții și de 1,1 ori comparativ cu analogul structural), în termen mai scurt (de 4...144 ori decât după tehnologia tradițională și de 2 ori decât în cazul analogului structural).