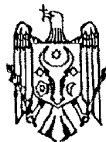




MD 2214 B1 2003.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2214⁽¹³⁾ B1
(51) Int. Cl.⁷: C 07 F 5/00, 15/06;
C 07 C 215/10;
C 01 F 17/00;
C 01 G 51/04

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2001 0292 (22) Data depozit: 2001.09.11	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.07.31, BOPI nr. 7/2003
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: ȚAPCOV Victor, MD; SAMUSI Nina, MD; PETRENCO Petru, MD; PARASCHIVESCU Adrian, RO; CECAL Alexandru, RO; GULEA Aurelian, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

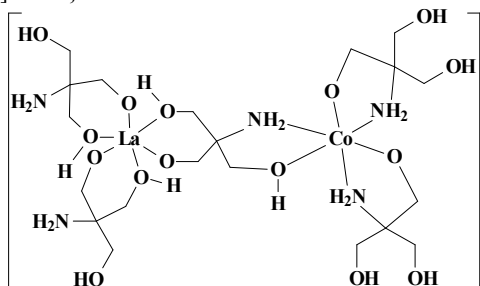
(54) μ -[Tris(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)amino-
metano]lantani-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt} ca precursor al
cobaltatului de lantan

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la chimia combinațiilor coordonative heteronucleare.

Esența invenției constă în aceea că se propune μ -
[tris(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)-
aminometano]lantani-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt} cu formula:



10

15

2

ca precursor al cobaltatului de lantan.

Complexul dat, după piroliză la temperatură joasă și prelucrare ulterioară de scurtă durată la temperatură înaltă, formează pulbere policristalină de cobaltat de lantan LaCoO₃. Compusul poate fi utilizat în radio-electronică și în industria chimică, unde acest oxid dublu se folosește în calitate de catalizator.

Revendicări: 1

MD 2214 B1 2003.07.31

MD 2214 B1 2003.07.31

3

Descriere:

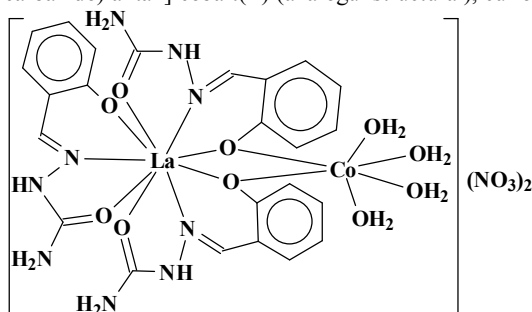
Invenția se referă la chimia combinațiilor coordinative heteronucleare, și anume la μ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)aminometano]lantan-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt}.

Complexul dat, după piroliză la temperatură joasă și prelucrare ulterioară de scurtă durată la temperatură înaltă, poate forma pulbere policristalină a cobaltatului de lantan LaCoO_3 utilizată în radioelectronică și industria chimică în calitate de catalizator.

Compusul coordinativ declarat, proprietățile lui și procedeul de obținere din el a LaCoO_3 nu sunt descrise în literatură.

Ca precursori ai LaCoO_3 servește amestecul echimolar de oxizi, hidroxizi, nitrați sau carbonați de lantan și cobalt. Obținerea fazei policristaline omogene de ceramică a cobaltatului de lantan se efectuează după metoda cunoscută [1], care constă în calcinarea la temperatura $900 \dots 1500^\circ\text{C}$ în decurs de $2 \dots 72$ ore a acestui amestec fiind considerată ca cea mai apropiată soluție. 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.

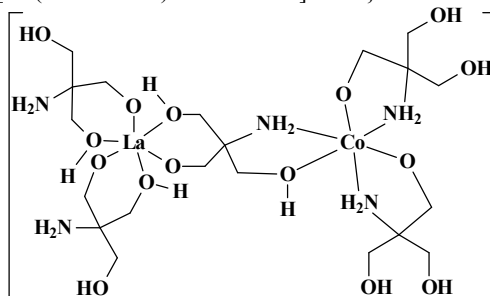
Cel mai apropiat compusului declarat după structură, esență și rezultatul obținut este nitratul de tetraaqua[tris(salicilidensemicarbazido)lantan]-cobalt(II) (analogul structural), cu formula :



Pentru obținerea LaCoO_3 , acest complex se supune pirolizei la temperatură joasă ($350 \dots 400^\circ\text{C}$) cu calcinarea ulterioară în cuptor la 800°C timp de o oră [2]. Dezavantajul acestei metode constă în utilizarea în calitate de precursor al complexului heteronuclear, care conține trei inele benzenice (pentru arderea cărora este necesar mult oxigen și temperaturi înalte), nitrato-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 unui compus coordinativ nou, ca precursor al LaCoO_3 , care se obține într-un termen mai scurt și la temperatură mai joasă.

Esența invenției constă în faptul că se propune μ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)aminometano]lantan-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt} cu formula:



ca precursor al cobaltatului 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 LaCoO_3 cu structura asemănătoare perovskitului. Obținerea cobaltatului de lantan în acest caz decurge într-o singură etapă, la temperatură mai joasă (de $1,2 \dots 2$ 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 $4 \dots 144$ 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 al LaCoO_3 se folosește μ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)aminometano]lantan-di[tris(hidroximetil)aminometano]}

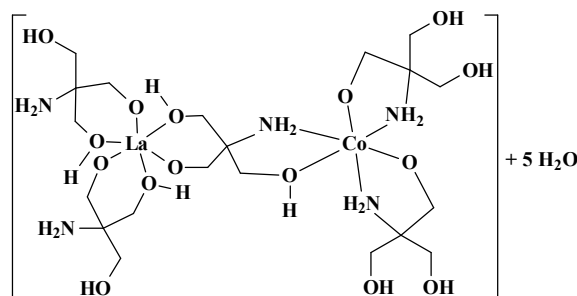
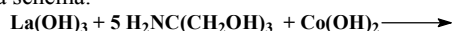
MD 2214 B1 2003.07.31

4

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).

10 μ -[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:



15

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 poate fi punte între atomii unuia și aceluiași sau a diferitor elemente.

20

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 adăuția 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 participă în acest proces începe să funcționeze ca ligand-punte.

25

30

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 μ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)aminometano]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 timp în soluție se formează o substanță 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 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 alcooli alifatici, solubil în dimetilformamidă și dimetilsulfoxidă.

35

40

Determinat, %: C – 29,94, H – 6,01, Co – 7,10, La – 17,19, N – 8,62;

pentru $\text{C}_{20}\text{H}_{50}\text{CoLaN}_5\text{O}_{15}$ calculat, % : C – 30,08, H – 6,27, Co – 7,39, La – 17,42, N – 8,77.

45

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.

MD 2214 B1 2003.07.31

5

Cercetarea magnetochimică la temperatura camerei (291 K) a $\text{LaCo}(\text{TRIS-H})_5$ 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 pseudooctaedric de liganzi.

5 În baza analizei comparative a spectrelor IR ale TRIS-ului și complexului declarat s-a determinat, că aminoalcoolul în $\text{LaCo}(\text{TRIS-H})_5$ 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 [$\nu(\text{OH}) = 3160 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{OH}) = 1335 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-O}) = 1060 \text{ cm}^{-1}$], care sunt deplasate în domeniul frecvențelor joase cu 25...20 cm^{-1} 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^{-1} . Luând în considerare afinitatea mai mare a ionului de lantan(3+) spre atomi-donori de oxigen, se poate de presupus, că $M = \text{La}$. În favoarea acestei concluzii vorbește și compararea spectrelor IR de $\text{La}(\text{TRIS-H})_3$ și complexului declarat: în primul compus benzile de absorbție a amino-grupeii [$\nu(\text{NH}_2) = 3305 \text{ cm}^{-1}$ și $\delta(\text{NH}_2) = 1580 \text{ cm}^{-1}$] se observă în aceleași domenii ca și în cazul TRIS-ului, iar în $\text{LaCo}(\text{TRIS-H})_5$ ele sunt deplasate cu 20...15 cm^{-1} 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^{-1} 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 : $\nu(\text{OH}) = 3163, 3160, 3153 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{OH}) = 1342, 1335, 1328 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-O}) = 1060, 1055, 1050, 1045 \text{ cm}^{-1}$. Datele vorbesc despre aceea, că una din moleculele TRIS-ului îndeplinește funcția de ligand-punte pentru ionii heterometalelor.

10
15
20
25 Analiza termică a demonstrat că complexul declarat este stabil până la 185°C . La această temperatură (maxim la 200°C) 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).

30 **Exemplu de obținere a cobaltului de lantan.** Produsul de piroliză la temperatură joasă ($250 \dots 300^\circ\text{C}$) a complexului declarat, a fost calcinat în cuptor la temperatura de 750°C timp de o jumătate de oră și răcit ulterior (cu viteză de $4 \dots 5^\circ\text{C}/\text{min}$) până la temperatura camerei. În urma acestui procedeu se formează o pulbere omogenă de culoare neagră, identificarea căreia cu ajutorul metodei de difracție a razelor X, denotă în ea prezența numai a LaCoO_3 ($a = 5,481$ și $c = 13,09$ Å) cu structura perovskitului romboedric denaturat. Rezistența specifică a LaCoO_3 obținut din μ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)aminometano]lantan-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt} este egală cu $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ și posedă proprietăți de semiconductor, și anume conductibilitate. Parametrii celulei elementare și proprietățile electrice ale LaCoO_3 coincid cu datele din literatură [1, 2] pentru cobaltatul de lantan, obținut prin tehnologia tradițională de sinteză în faza solidă.

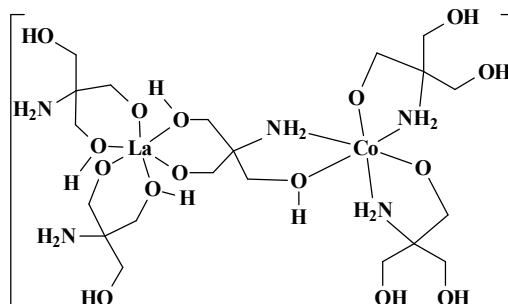
35
40 Astfel, μ -[tris-(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)aminometano]lantan-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt} poate servi ca precursor al LaCoO_3 cu structura asemănătoare perovskitului. Obținerea cobaltului de lantan în acest caz decurge într-o singură etapă, la temperatură mai 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).

MD 2214 B1 2003.07.31

6

(57) Revendicare:

μ -[Tris(hidroximetil)aminometano]-{di[tris(hidroximetil)aminometano]lantan-di[tris(hidroximetil)aminometano]cobalt} cu formula:



5

ca precursor al cobaltatului de lantan.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. FR 2237985 1975.02.14
2. MD 1302 G2 1999.08.31

Șef Direcție:

CRECETOV Veaceslav

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

LOZOVANU Maria