



MD 2638 F2 2004.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2638 (13) F2
(51) Int. Cl.⁷: C 01 G 29/00, 51/12;
C 07 C 55/24, 229/76,
251/70;
C 07 F 9/94, 15/06, 19/00

(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 2002 0249

(22) Data depozit: 2002.10.04

(41) Data publicării cererii:

2004.04.30, BOPI nr. 4/2004

(45) Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului:

2004.12.31, BOPI nr. 12/2004

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; STĂVILĂ Vitalie, MD; ȚAPCOV Victor, MD; PETRENCO Petru,
MD; ȘOVA Sergiu, MD; SIMONOV Yurie, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Decahidratul di(μ_2 -O)-bis{aquaetilendiamintetraacetatobismutatului(III)}
de 1,6-di(2-toluidin)bis(dimetilgloximato)cobalt(III) ca precursor al
cobaltatului de bismut

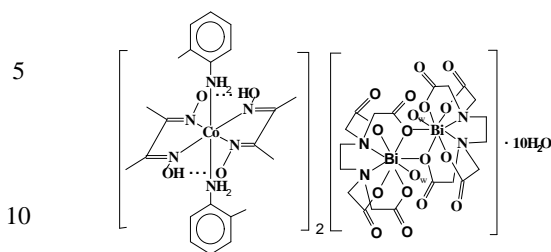
(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi heterometalici și anume la decahidratul di(μ_2 -O)-bis{aquaetilendiamintetraacetatobismutatului(III)} de {1,6-di(2-toluidin)bis(dimetilgloximato)cobalt(III)} 1,6-[Co(2-tol)₂(DH)₂]₂[Bi₂(H₂O)₂(Edta)₂]₂·10H₂O, unde 2-tol = 2-CH₃C₆H₄NH₂, DH₂ = CH₃C(NOH)C(NOH)CH₃, H₄Edta = (HOOCCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂COOH)₂, care poate fi utilizat în radioelectronică în calitate de compus inițial pentru obținerea cobaltatului de bismut.

Esența invenției constă în sinteza decahidratului di(μ_2 -O)-bis{aquaetilendiamintetraacetatobismutatului(III)} de 1,6-di(2-toluidin)bis(dimetilgloximato)cobalt(III) cu formula :

2



5
10
15
Compusul obținut în urma pirolizei la temperatură joasă și prelucrării ulterioare de scurtă durată la temperatură înaltă formează o pulbere policristalină de BiCoO₃.

Formarea cobaltatului de bismut în acest caz decurge într-o singură etapă, la o temperatură mai joasă (de 1,1...1,4 ori) și într-un timp mai redus (de 2...12 ori) comparativ cu cea mai apropiată soluție.

Revendicări: 2

Figuri: 5

MD 2638 F2 2004.12.31

MD 2638 F2 2004.12.31

3

Descriere:

Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi heterometalici și anume la decahidratul di(μ_2 -O)-bis{aquaetilendiamintetraacetatobismutatului(III)} de 1,6-di(2-toluidin)bis(dimetilglioimato)cobalt(III) {1,6-[Co(2-tol)(DH)₂]₂[Bi₂(H₂O)₂(Edta)₂]}·10H₂O, unde 2-tol = 2-CH₃C₆H₄NH₂, DH₂ = CH₃C(NOHC(OH)CH₃), H₄Edta = (HOOCCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂COOH)₂. În urma pirolizei la temperatură joasă, urmată de tratarea termică la o temperatură înaltă, compusul coordinativ heterometalic generează cobaltatul de bismut, BiCoO₃, sub formă de pulbere policristalină. Invenția propusă poate fi utilizată în radioelectronică.

Cobaltatul de bismut de folosește în știință și tehnică în calitate de conductor ionic [1] și de asemenea ca precursor la obținerea supraconductorilor la temperaturi înalte (T>78 K) [2].

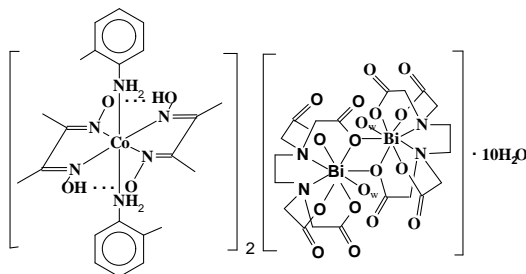
Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut de invenția dată este procedeul de obținere a cobaltatului de bismut descris în [3]. Conform acestui procedeu, în calitate de precursori al BiCoO₃ servesc oxizii, oxalații sau cianurile de bismut și cobalt. Faza policristalină omogenă a ceramicii oxidului mixt se obține ca rezultat al calcinării la temperatură de 650...850°C în decurs de 4...24 ore a amestecului de substanțe sus-numite, luate într-un raport strict determinat.

Dezavantajele procedurii cunoscute de obținere a cobaltatului de bismut constau în folosirea în calitate de precursori a unui amestec de substanțe, temperaturile înalte de prelucrare termică (650...850°C), durata considerabilă a procesului (4...24 ore) și necesitatea repetării acestei operații pentru obținerea compusului final monofazic.

Anterior compușii coordinativi heterometalici nu au fost folosiți ca precursori pentru obținerea cobaltatului de bismut (analogul structural lipsește).

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în sinteza unui compus coordinativ nou, care servește în calitate de precursor al BiCoO₃ într-un timp mai scurt și la o temperatură mai joasă.

Esena invenției constă în faptul că se propune decahidratul di(μ_2 -O)-bis{aquaetilendiamintetraacetatobismutatului(III)} de 1,6-di(2-toluidin)bis(dimetilglioimato)cobalt(III) cu formula:



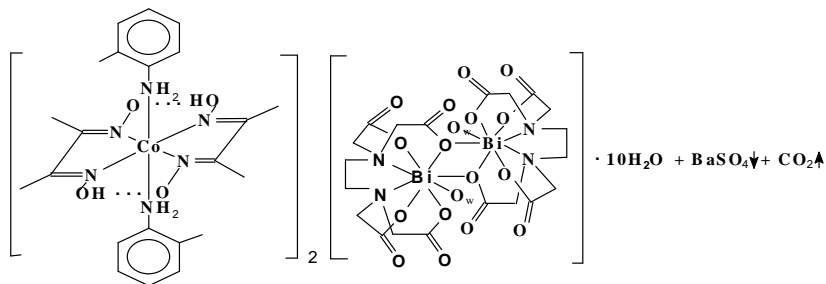
ca precursor al cobaltatului de bismut.

Rezultatul invenției constă în faptul că formarea cobaltatului de bismut în acest caz decurge într-o singură etapă, la temperatură mai joasă (de 1,1...1,4 ori) și într-un timp mai redus (de 2...12 ori) comparativ cu cea mai apropiată soluție.

Rezultatul obținut este condiționat de folosirea în calitate de precursor a decahidratului di(μ_2 -O)-bis{aquaetilendiamintetraacetatobismutatului(III)} de 1,6-di(2-toluidin)bis(dimetilglioimato)cobalt(III), care conține în componența sa atomii de cobalt și bismut în raport molar 1:1 și o combinare nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute.

Compusul declarat se obține la interacțiunea soluției apoase de Bi(HEdta)·2H₂O [H₄Edta = (HOOCCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂COOH)₂] cu BaCO₃ și 1,6-[Co(2-tol)₂(DH)₂]₂SO₄·H₂O [2-tol = 2-CH₃C₆H₄NH₂, DH₂ = CH₃C(NOHC(OH)CH₃)] luate în raport molar 2:1:1 timp de jumătate de oră, cu separarea ulterioară a sedimentului de sulfat de bariu și evaporarea soluției obținute. Reacția ce decurge poate fi reprezentată prin următoarea schemă:





Mecanismul reacției date constă în aceea că în amestecul reactant acidul complex $\text{Bi}(\text{HEdta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se neutralizează cu o cantitate echivalentă de BaCO_3 . În acest moment în soluție se formează $\text{Ba}[\text{BiEdta}]_2$, care reacționează cu soluția saturată de $1,6\text{-}[\text{Co}(2\text{-tol})_2(\text{DH})_2]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ într-un raport stoechiometric. După separarea sedimentului de BaSO_4 și evaporarea ulterioară a amestecului reactant se obține $1,6\text{-}[\text{Co}(2\text{-tol})_2(\text{DH})_2]_2[\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Edta})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Procedeele de obținere a compusului revendicat este simplu în executare, iar substanțele inițiale sunt accesibile [4, 5].

10 **Exemplu de obținere a di(μ_2 -O)-bis{aquatilediamintetraacetatobismutatului(III)} de 1,6-di(2-toluidin)bis(dimetilgloximato)cobalt(III)**

S-au dizolvat 1,0682 g (0,002 mol) de $\text{Bi}(\text{HEdta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$\text{H}_4\text{Edta} = (\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$] în 60 ml de apă fierbinte și s-au adăugat 0,1970 g (0,001 mol) de BaCO_3 pentru neutralizare, după care s-au adăugat 1,1210 g (0,001 mol) de $1,6\text{-}[\text{Co}(2\text{-tol})_2(\text{DH})_2]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2-tol = $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{DH}_2 = \text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$] dizolvat în 15...20 ml de apă. Reacția are loc și soluția se tulbură cu formare de BaSO_4 . Peste 25...30 min precipitatul se filtrează prin filtru cu bandă albastră, iar soluția se lasă pentru cristalizare. Peste 24 ore se depun cristale de culoare brună-întunecată, care se filtrează, se spală cu alcool și eter. Randamentul constituie 62% de la cel teoretic calculat.

20 Determinat: C – 34,47, H – 5,09, Bi – 19,03, Co – 5,40, N – 10,05. Pentru $\text{C}_{64}\text{H}_{112}\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{N}_{16}\text{O}_{36}$ calculat, %: C – 34,66, H – 5,05, Bi – 18,86, Co – 5,32, N – 10,11.

Datele spectroscopiei IR, cm^{-1} : $\nu(\text{OH})_{\text{w}} = 3300, 3175$; $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})_{\text{COO}} = 1596$; $\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CH}_3) = 1465$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})_{\text{COO}} = 1408$; $\nu(\text{C-N})_{\text{Edta}} = 1100, 1050$; $\nu(\text{N-O}) = 1232$; $\gamma(\text{OH}) = 930$.

25 La recristalizarea compusului declarat din soluția apoasă au fost obținute monocristale, structura cărora a fost stabilită cu ajutorul analizei cu raze X (grupa de simetrie triclinică P-1, $a=12,153 \text{ \AA}$, $b=12,824 \text{ \AA}$, $c=16,215 \text{ \AA}$, $\alpha=67,73(3)^\circ$, $\beta=92,92(3)^\circ$, $\gamma=66,96(3)^\circ$, $\rho_{\text{calc}} = 1,970 \text{ g/cm}^3$, $Z = 4$). Cristalele $1,6\text{-}[\text{Co}(2\text{-tol})_2(\text{DH})_2]_2[\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Edta})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ conțin anioni binucleari $[\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Edta})_2]^{2-}$, cationi $[\text{Co}(2\text{-tol})_2(\text{DH})_2]^+$ și moleculele de apă de cristalizare în raport 1:2:10. Toți componenții sistemului sunt uniți prin intermediul legăturilor de hidrogen într-o carcasă tridimensională (fig. 1).

30 Structura anionului complex $[\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Edta})_2]^{2-}$ este prezentată în fig. 2. Anionul Edta^{4-} coordinează la atomul de bismut după tipul N_2O_4 cu formare de patru cicluri glicinice și unul etilendiaminic. Distanțele în poliedrul de coordinare a bismutului se află în limitele: Bi-N 2,453(5)...2,500(5) Å și Bi-O 2,328(5)...2,497(4) Å, valoarea maximă pentru Bi-O realizându-se în cazul atomului de oxigen-punte. Rolul de punte îl joacă atomii de oxigen O(2a) și O(2a)* Bi-O(2a) 2,497(4); Bi-O(2a)* 2,812(4) Å, care aparțin unei grupe carboxilice deprotonate a Edta^{4-} . Astfel Edta^{4-} coordinează cu șapte atomi donori. Numărul de coordinare opt se realizează prin coordonarea suplimentară a unei molecule de apă cu distanța Bi-O(1w) 2,697(5) Å.

40 Poliedrul de coordinare poate fi interpretat ca o antiprismă pătrată deformată (fig. 3). Molecula de apă coordonată formează o legătură de hidrogen intramoleculară O(1w)-H...O(6a)*, care leagă suplimentar cele două părți ale dimerului.

În Edta^{4-} distanțele medii C-O_(coord) 1,275 Å, C-O_(necoord) 1,228 Å, C-N 1,486 Å, C-C în ciclul glicinic 1,520 Å și C-C în ciclul etilendiaminic 1,494 Å.

45 Structura cationului complex $[\text{Co}(2\text{-tol})_2(\text{DH})_2]^+$ este prezentată în fig. 4. Coordonarea cobaltului se realizează pe seama a două resturi DH în plan ecuatorial (distanțele Co-N sunt cuprinse între 1,892 Å și 1,904 Å) și a atomilor de azot ai toluidinei pe coordonata 1-6 (valoarea medie Co-N este 2,023 Å). Parametrii structurali ai cationului complex sunt tipici pentru această clasă de compuși. Două resturi ale dimetilgloximei sunt legate prin intermediul legăturilor de hidrogen O-H...O. Distanțele O...O se află în limitele 2,488...2,518 Å. O astfel de structură a compușilor de tip $[\text{CoA}_2(\text{DH})_2]^+$, unde A este amina aromatică, este tipică.

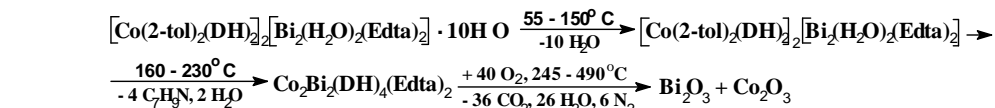
MD 2638 F2 2004.12.31

5

Distanțele dintre atomii ciclurilor toluidinei față de planele ecuatoriale ale ligandului pentru cei doi cationi se află în limitele 2,804...4,008 Å și 2,837...4,181 Å, respectiv. În resturile DH distanțele medii N-O, C-C, C-Me, N-C sunt egale, respectiv, cu 1,343 Å, 1,473 Å, 1,492 Å, 1,296 Å. În toluidină valorile medii prezintă următoarele valori: C-C 1,392 Å, C-Me 1,417 Å, C-N 1,438 Å.

5 Interacțiunea între cationi și anioni se realizează pe baza legăturilor de hidrogen. În calitate de punte servesc moleculele de apă.

Pentru a stabili posibilitatea obținerii din 1,6-[Co(2-tol)₂(DH)₂]₂[Bi₂(H₂O)₂(Edta)₂]·10H₂O a cobaltatului de bismut a fost efectuat studiul termogravimetric. S-a determinat că termoliza complexului decurge conform următoarei ecuații de reacție topochimică:



În calitate de reziduu se formează cristale omogene mărunte, în care conform rezultatelor analizei cu raze X a pulberii policristaline, se află oxizii de cobalt(III) (cu impurități de CoO) și bismut(III).

Exemplu de obținere a cobaltatului de bismut

15 Pentru obținerea BiCoO₃ produsul de piroliză la temperatură joasă (430...450°C) a complexului declarat a fost calcinat în cuptor la temperatura 600°C timp de două ore și răcit ulterior (viteza 4...5°C/min) până la temperatura camerei. În urma acestui procedeu se formează pulbere omogenă policristalină de culoare neagră, identificarea căreia s-a efectuat cu ajutorul metodei de difracție a razelor X (difractogramele au fost măsurate la difractometrul ДРОН-УМ cu radiație-K_α, filtru de Ni, scanare θ-2θ).

20 Analiza roentgenofazică a probelor cercetate a arătat prezența a două faze: faza de bază și o fază suplimentară. Conținutul fazei suplimentare prezintă 10...12%, reieșind din raportul punctelor maxime de difracție pentru fiecare component (fig. 5).

25 S-a stabilit că faza suplimentară este oxidul de cobalt(III) Co₃O₄ (CoO·Co₂O₃) cu structura cristalină de tipul spinel (singonia cubică, gr. sp. Fd3m, a=8,084 Å, numărul de înregistrare 9-418 în baza de date ASTM).

Punctele maxime de difracție ale fazei de bază au fost identificate, bazându-ne pe rezultatele descrise în [3], în cadrul singoniei cubice, grupa spațială Im3̄. Parametrii stabiliți coincid cu datele din literatură pentru BiCoO₃, sintetizat prin tehnologia tradițională de sinteză în faza solidă.

30 Astfel, decahidratul di(μ₂-O)-bis{aquaetilendiamintetraacetatobismutatului(III)} de 1,6-di(2-toluidin)bis(dimetilgloximato)cobalt(III) poate servi în calitate de precursor al cobaltatului de bismut. Formarea BiCoO₃ în acest caz decurge într-o singură etapă, la temperatură mai joasă (de 1,1...1,4 ori) și într-un timp mai redus (de 2...12 ori) comparativ cu cea mai apropiată soluție.

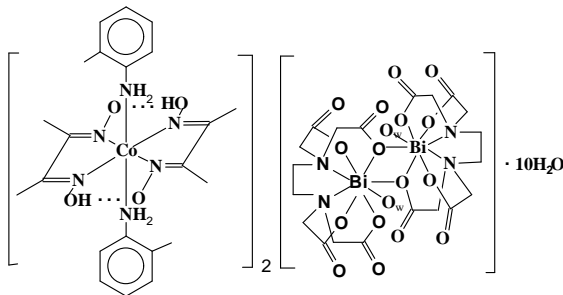
35

MD 2638 F2 2004.12.31

6

(57) Revendicări:

- 5 1. Decahidratul di(μ_2 -O)-bis{aquaetilendiamintetraacetatobismutatului(III)} de 1,6-di(2-toluidin)bis(dimetilgliximato)cobalt(III) cu formula :



2. Compus conform revendicării 1, ca precursor al cobaltatului de bismut.

10 (56) Referințe bibliografice:

1. Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С. Электропроводность оксидных систем и пленочных структур. Москва, Наука, 1979, с. 168
2. Можяев А. П., Першин В. И., Шабатин В. П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1989, вып. 4, т. 34б, с. 504-508
- 15 3. Vasudevan S., Rao C. N. R., Umarjii A. M., Subba Rao G. V. Studies of BiCoO₃ and BiCo_{1-x}Fe_xO₃ Mater. Res. Bull., 1979, Vol. 14, Nr. 4, p. 451-454

20

**Director-adjunct
Departament:**

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

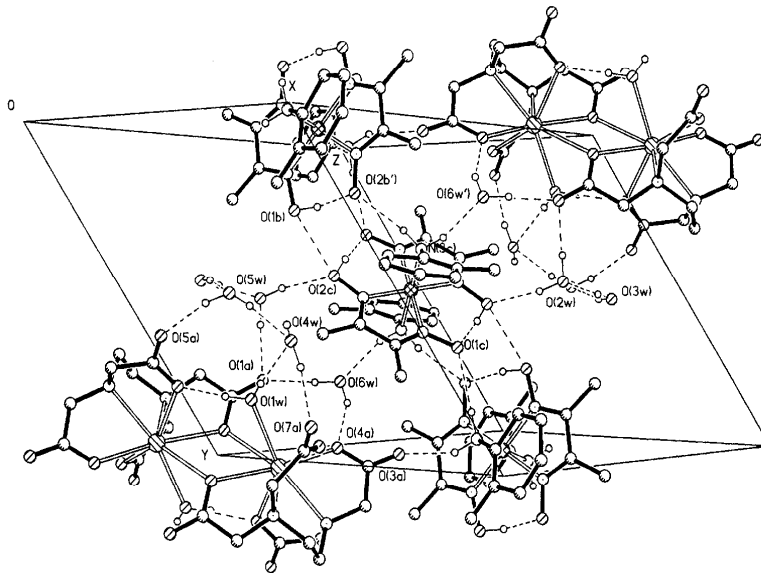


Fig. 1. Structura moleculară a compusului declarat

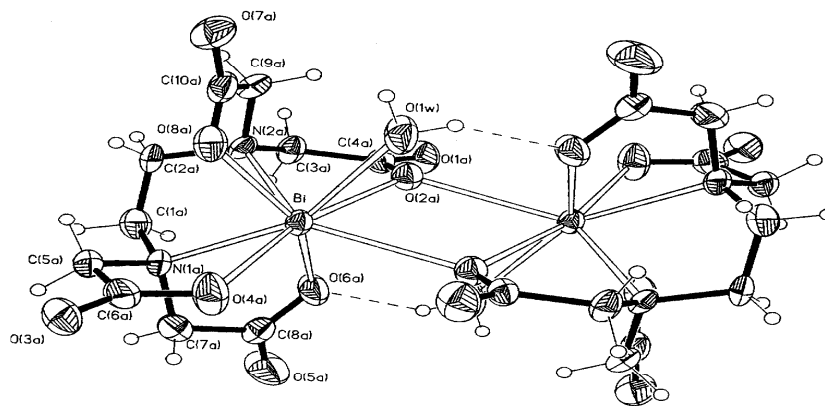


Fig. 2. Structura anionului complex $[Bi_2(H_2O)_2Edta_2]^{2-}$

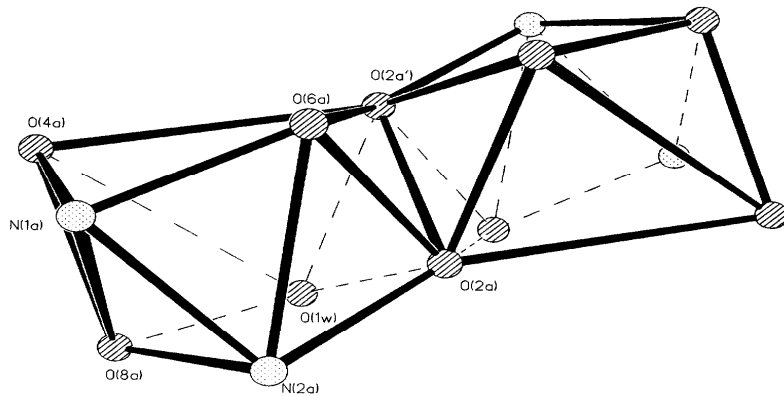


Fig. 3. Structura anionului complex $[\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Edta}_2]^{2-}$

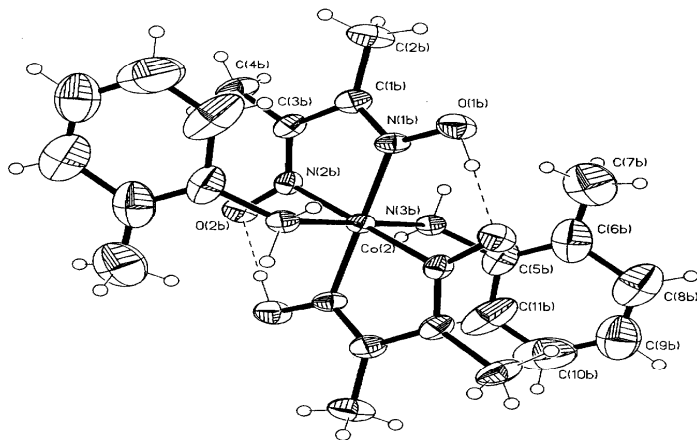
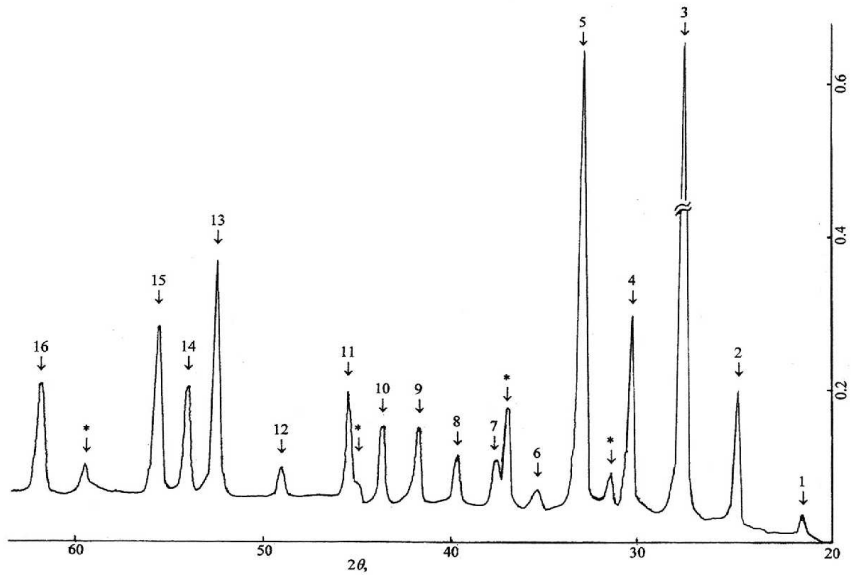


Fig. 4. Structura cationului complex din $1,6\text{-}[\text{Co}(\text{2-tol})_2(\text{DH})_2]_2[\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Edta}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

5

10

15



5 Fig. 5. Difrakția razelor X pentru produsul de piroliză a compusului declarat (cu puncte sunt indicate punctele maxime ale fazei suplimentare Co_3O_4)