

Invenția se referă la compuși chimici noi (complexii nichelului(II) cu liganzi polidentati), solubili în solvenți organici, care pot fi folosiți ca pigmenți la colorarea maselor plastice.

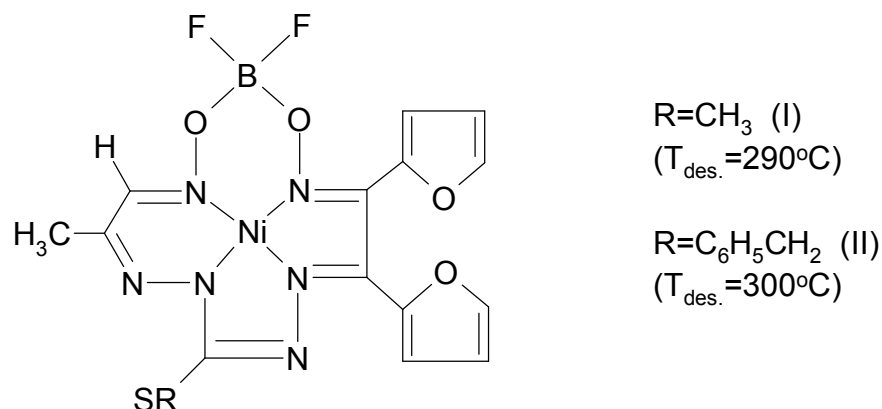
Este cunoscută utilizarea în calitate de coloranți a compușilor anorganici și organici, ce trebuie să corespundă anumitor condiții. Ei trebuie să posede o termostabilitate maximă la presiune și temperaturi de 205-290°C [1], la care pigmenții organici se descompun.

Din coloranții organici cel mai frecvent sunt utilizați pigmenții șirului ftalocianinic care sunt termostabili și permit de a acoperi o gamă relativ largă de culori. Folosirea acestora necesită cantități relativ mari de colorant (la obținerea produselor din polistiren cu nuanțe deschise – 0,02-0,05%, cu nuanțe intense – 0,1-0,2% și cu nuanțe netransparente – 0,5-1,0%) iar producerea lor prezintă dificultăți [2]. Toți acești factori limitează folosirea lor ca pigmenți pentru colorarea maselor plastice.

Termostabilitate înaltă posedă pigmenții anorganici, însă la colorarea maselor plastice ei sunt folosiți în cantități mari și nu permit obținerea maselor plastice transparente. Din această cauză obținerea coloranților termostabili, cu diferite nuanțe și posibilitatea de obținere a pieselor din mase plastice colorate transparente rămâne o problemă actuală.

După proprietăți și structură, capacități coloristice, termostabilitate, pentru colorarea maselor plastice sunt eficiente compușii complecși hexaazamacrociclici ai Ni(II).

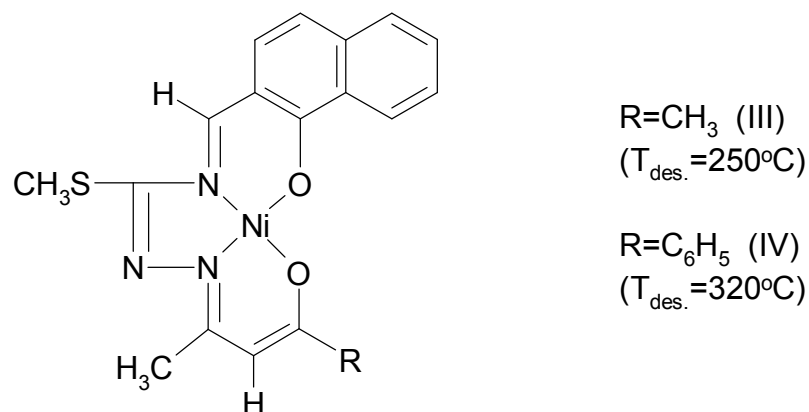
De exemplu, este cunoscut, că pentru colorarea maselor plastice se folosesc compușii cu formula:



Datorită adheziei la polistiren a compușilor I și II [3], folosirea lor în calitate de pigmenți la colorarea maselor plastice, nu necesită agenți suplimentari pentru prelucrarea granulelor. În acest caz, consumul de colorant în funcție de profunzimea nuanței este de 8...20g la 100kg de polistiren rezistent la impact (de emulsie, de suspensie), pentru cel de tip bloc de 4...50g la 100kg de polimer.

Pentru colorarea polietilenei consumul de colorant este și mai mic 1,3...2,6g la 100kg pentru un ton mijlociu și 15...26g la 100kg pentru obținerea tonului complet [3].

Compușii I și II colorează polietilena și polistirenul în culoarea doar verde cu nuanță galbenă. Problema pe care o rezolvă invenția dată constă în lărgirea gamei de coloranți pentru mase termoplastice în baza compușilor complecși cu nichelul(II), având o termostabilitate înaltă. Problema a fost soluționată prin sinteza unor complecși noi ai nichelului cu liganzi polidentati în baza S-alchilizotiosemicarbazidei. Astfel au fost obținuți compușii [8-(1',2'-naftil)-1-R-(CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-3-metil-6-tiometil-4,5,7-triazaocta-1,3,5,7-tetraenato(-)-1,1'-diolato(-)O, O', N<sub>4</sub>, N<sub>7</sub>] nichel(II):



care permit lărgirea asortimentului de culori, comparativ cu analogii. Astfel, dacă compușii (I) și (II) colorează masele plastice în galben-verde, atunci III și IV le colorează în bordo, cu toate, că toți ei sunt complecși ai aceluiași metal (nichel). Termostabilitatea pigmenților propuși, pentru colorarea pieselor din mase plastice este mai mare decât al analogului proxim (tabela 1). Dintre avantajele colorantului propus ar fi și sinteza lui mai simplă decât a analogului.

Variind concentrația colorantului și tipul polimerului au fost obținute piese cu diferită intensitate a culorii transparente, cât și netransparente de culoare roșie-închisă.

Testarea compușilor III și IV în calitate de pigmenți a fost realizată în condiții de laborator.

Parametrii testării au fost în corespundere cu standardul OST 25 624-76 și documentului tehnologic PDT 25 01-87 la producerea pieselor prin metoda de turnare.

Caracteristicile coloranților III și IV și a analogilor proximi I și II sunt redată în tabela 1.

Tabela 1. Caracteristica coloranților III și IV și a analogilor proximi I și II\*

Colorantul	Termostabilitatea, °C	Stabilitatea la lumină, puncte	Culoarea polistirenului colorat	Culoarea polietilenei colorate	Uniformitatea colorării**	Consumul coloranților, g/100g polimer							
						Polistiren				Polietilenă			
						De tip bloc		De emulsie, de suspenzie		Densitate înalță		Densitate joasă	
						Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens
III	250	7	Bordo	Bordo	Uniformă	0,004- 0,008	0,040- 0,100	0,008- 0,010	0,020- 0,050	0,001- 0,0025	0,010- 0,025	0,001- 0,0025	0,010- 0,020
IV	320	7	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
I	270	7	Galben- verzuie	Galben- verzuie	Uniformă	0,004- 0,008	0,050- 0,100	0,008- 0,010	0,020- 0,050	0,0013- 0,0026	0,013- 0,026	0,0013- 0,0026	0,013- 0,026
II	240	7	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-

\* La moment nu există posibilitatea concretă pentru denumirea culorii modelului din cauza lipsei mostrelor-etalon, respective de mase plastice

\*\* Uniformitatea colorării a fost apreciată vizual

Compoziția și structura compușilor III și IV, propuși în calitate de coloranți pentru vopsirea maselor plastice, au fost stabilite și confirmate cu ajutorul datelor analizei elementare (tabela 3), IR, UV-VIS, RMN (tabela 2) și mas-spectrometriei, studiului cu raze X (tabela 4).

În spectrele IR a compușilor III și IV lipsesc vibrațiile  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{OH})$ ,  $\delta(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{NH}_2)$ ,  $\delta(\text{NH}_2)$ , care sunt caracteristice și pot fi identificate cu mare precizie. Aceasta ne face să conchidem, că atomii deprotonați ai oxigenului fenolic, ce aparțin fragmentului 1-hidroxi-2-naftaldehidic, și de azot, cât și atomul de oxigen al grupei carbonilice, ce aparțin fragmentului S-metilizotiosemicarbazonei acetilacetonei, coordonează la atomul de nichel(II). Este de remarcat, că în regiunea de absorbție a atomilor de azot coordinați ai grupei C=N ( $1500\text{...}1620\text{cm}^{-1}$ ) sunt prezente câteva benzi de absorbție (tabela 2), care confirmă prezența legăturii C=N→Ni [Sakhawat M.H., Zamil M.E., Schlemper E.O. Inorg. Chimica Acta, 1987, vol. 128, p.81-85].

Spectrul în domeniul IR a compusului IV se deosebește de cel al compusului III prin absorbția în regiunile inelului aromatic, cât și prin spectrele RMN în regiunea 6...9 m.d.

Spectrele în regiunea UV-VIS a complexului III și IV au câteva benzi de absorbție, iar lungimea de undă ( $\lambda$ ) ne demonstrează, că natura radicalului R influențează asupra tonului colorantului.

Spectrele de masă ale compușilor precătați se caracterizează prin prezența ionului molecular  $[\text{M}]^+$  398 u.m. pentru III (intensitatea 21,6%) și 460 pentru IV (27,2%), ceea ce confirmă pe deplin realizarea procesului templat, în urma căruia are loc formarea compușilor cu formulele propuse. Cel mai intens (100%) în spectrele de masă a ambilor complecși se dovedește a fi ionul  $[\text{M}^1]^+$ , formarea căruia are loc în urma pierderii atomului de hidrogen din  $\gamma$ -poziția fragmentului  $\beta$ -dicetonc, ca fiind cel mai reactiv în tot conturul ligandului. În spectre lipsesc ioni, ce ar corespunde fragmentării adânci a  $[\text{M}]^+$ , ceea ce denotă o mare stabilitate a compușilor.

Studiul compusului III prin metoda cu raze X a permis de a stabili structura obiectivă spațială a compusului, care confirmă pe deplin datele acumulate prin alte metode.

Pentru analiza cu raze X a fost selectat un cristal cu dimensiunile 0,5x0,4x0,3mm, de culoare cafenie-închisă, sub formă de prisme pătrate. Parametrii celulei elementare și materialul experimental a fost obținut la aparatul „Bruker SMART APEX” la iradierea monocromatică  $\text{MoK}\alpha$  0,71073 Å. Cristalul face parte din grupa spațială P21/c,  $a=10.338(2)\text{Å}$ ,  $b=12.129(2)\text{Å}$ ,  $c=13736(3)\text{Å}$ ,  $\beta=100.08(3)^\circ$ ,  $D_{\text{calc}}=1,559\text{mg/m}^3$ ,  $z=4$  cu compoziția  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{SNi}$ . Setul de intensități 36673, dintre care 6831 independente. Factorul de divergență final(final agreement factor)  $R(F2)$  după 5542 reflecții cu  $F2 > 2\sigma(F2)$  este egal cu 0,0349.

Structura compusului III este redată în figura 1.

Luând în calcul datele comparative obținute prin metodele spectrale a compusului IV, acestuia i se poate atribui o structură asemănătoare complexului III. În așa fel III și IV reprezintă compuși coordinativi ai nichelului(II) cu liganzi polidentati, care coordonează la atomul central prin setul de atomi O, O', N<sub>5</sub>, N<sub>7</sub>.

Tabela 2. Datele spectrale ale compușilor III și IV\*

Compuși	UV-VIS		IR (cm-1)		RMN 1H ( $\delta$ m.d.)					
	$\lambda$ (nm)	lg $\epsilon$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ $\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	Protonii aromatici	S-CH3	N=C-CH3	O-C-CH3	N=CH	C=C H
II I	244	4,38	1601	1150	7,06d	2,68	2,37	2,24	5,30	8,62d
	288	4,50	1556	1130	7,26d					
	325	4,13	1540		7,50m					
	342	4,11	1520		7,62					
	359	4,10			7,64					
	478	4,02			7,87					
I V	242	4,23	1608	1153	7,04d	2,70	2,50	-	6,04	8,6d
	292	4,27	1580	1140	7,28					
	369	3,97	1553		7,47m					
	491	3,84	1540		7,66d					
			1030		7,89 8,01m					

\*Spectrele au fost înregistrate la aparatele: IR-„Specord-M80” în nuiol, UV-Vis- „Lambda 6 Perkin-Elmer” în cloroform, RMN 1H –„Bruker AC-400” în  $\text{CDCl}_3$  relativ de TMS.

Tabela 3. Analiza elementară, unele caracteristici ale complecșilor III și IV

Compușii	Formula brută	Conținutul determinat/calculat, %				Masa moleculară	Ttop, °C
		Ni	C	H	N		
III	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{SNi}$	13,91	54,70	4,23	10,92	398,12	208-212
		14,74	54,31	4,30	10,56		
IV	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{SNi}$	12,55	59,14	3,87	8,34	460,19	286-290
		12,75	60,03	4,16	9,13		

Tabela 4. Distanțele interatomice (Å) și unghiurile(°) în compusul III

Ni–O1	1,8447(10)	C1–N3	1,401(2)
Ni–O2	1,8515(10)	N3–C2	1,319(2)
Ni–N1	1,8316(11)	C2–C3	1,400(2)
Ni–N3	1,8401(11)	C3–C4	1,424(2)
O1–C5	1,287(2)	C4–O2	1,288(2)
C5–C6	1,384(2)	O1–Ni–N1	95,29(5)
C6–C7	1,393(2)	O1–Ni–N3	178,30(5)
C7–N1	1,327(2)	O1–Ni–O2	86,63(5)
N1–N2	1,390(2)	N1–Ni–N3	83,31(5)
N2–C1	1,285(2)	N1–Ni–O2	177,26(4)
C1–S	1,752(1)	N3–Ni–O2	94,80(5)

*Exemple de realizare a invenției:**Sinteza compusului III:**Exemplul 1:*

Într-un balon de sticlă se dizolvă la încălzire 1mmol (0,32g) de S-metilizotiosemicarbazoonă a acetilacetonei [4, 5] în 25ml metanol, apoi se adaugă soluțiile formate din 1mmol (0,17g) 1-hidroxi-2-naftaldehidă în 25ml metanol și 1mmol (0,1g) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> în 5ml apă distilată. La amestecul obținut se adaugă 1mmol (0,25g) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O dizolvat în 15 ml metanol. Conținutul balonului se refluxează la baia de apă până la căderea cristalelor (o oră). Se obțin 0,2g (51%) cristale sub formă de prisme pătrate, de culoare cafenie-bordo.

*Sinteza compusului IV:**Exemplul 2:*

Într-un balon de sticlă se dizolvă la încălzire 1mmol (0,40g) S-metilizotiosemicarbazoonă a benzoilacetonei [4, 5] în 25ml metanol, la care se adaugă soluțiile formate din 1mmol (0,17g) 1-hidroxi-2-naftaldehidă în 25ml metanol și 1mmol (0,1g) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> în 5ml apă distilată, apoi soluția alcătuită din 1mmol (0,25g) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O în 15ml metanol. Conținutul balonului se refluxează la baia de apă până la apariția cristalelor (o oră). La răcire cristalele se filtrează și se spală cu metanol și eter dietilic. Se obțin 0,2g (44%) cristale aciforme de culoare cafenie bordo.

*Colorarea polistirenului cu ajutorul compuşilor III și IV:**Exemplul 3:*

Polistirenul în blocuri, granulat se amestecă în prealabil cu colorant și se prelucrează la mașina DB3328. La dozarea a 0,004...0,008 părți de masă a colorantului cu 100 părți de masă a polimerului se obțin piese transparente de culoare bordo, uniform vopsite. La folosirea a 0,04...0,1 părți de masă a colorantului la 100 părți de masă a polistirenului se obțin piese cu o nuanță deplină.

*Colorarea polietilenei cu ajutorul compuşilor III și IV:**Exemplul 4:*

Polietilena granulată cu o densitate mică sau mare se amestecă cu colorant și se prelucrează la mașina DB 3328. La dozarea a 0,001...0,0025 părți de masă a colorantului cu 100 părți de masă a polietilenei se obțin piese transparente de culoare bordo; tonul deplin se obține la dozarea a 0,01...0,025 părți de masă la 100 părți de masă de polietilenă. La schimbarea cantității colorantului și a tipului polimerului se pot obține piese cu diferită intensitate a culorii. Coloranții III și IV au o fotostabilitate înaltă (7 puncte) în ton complet.