



MD 3431 G2 2007.11.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3431 (13) G2

(51) Int. Cl.: C07C 281/08 (2006.01)

C07C 251/02 (2006.01)

C07F 15/06 (2006.01)

C09B 26/06 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2007 0047 (22) Data depozit: 2007.02.21</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.11.30, BOPI nr. 11/2007</p>
<p>(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: COCU Maria, MD; MANOLE Ștefan, MD; GRĂDINARU Julieta, MD; GĂRBĂLĂU Nicolae, MD; FORNI Alexandra, IT (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p>	

(54) 9-(2'-naftil)-4-metil-7-tiometil-5,6,8-triazanona-2,4,6,8-tetraenato-1',2-diolato(-2)-O¹,O²,N⁵,N⁸-cobalt(II) și utilizarea lui în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un compus coordinativ nou, în particular la un complex de cobalt(II), care poate fi utilizat la colorarea maselor plastice.

Esența invenției constă în aceea că se sintetizează un compus coordinativ al cobaltului(II), și anume, 9-(2'-naftil)-4-metil-7-tiometil-5,6,8-triazanona-2,4,6,8-tetraenato-1',2-diolato(-2)-O¹,O²,N⁵,N⁸-cobalt(II) prin interacțiunea a S-metilzotiosemicarbazonei acetil-

2
5 acetonei cu 1-hidroxi-2-naftaldehida, care poate fi utilizat în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici.

Revendicări: 2
Figuri: 1

10

MD 3431 G2 2007.11.30

MD 3431 G2 2007.11.30

3

Descriere:

Invenția se referă la un compus coordinativ nou, în particular la un complex de cobalt(II), care poate fi utilizat la colorarea maselor plastice.

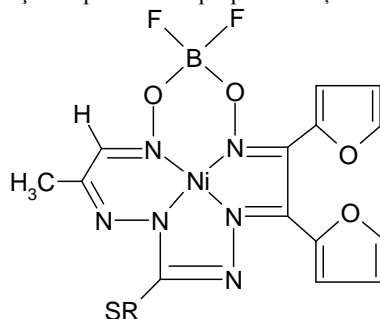
Este cunoscută folosirea în calitate de coloranți a compușilor organici și anorganici.

5 Coloranții anorganici posedă o termostabilitate înaltă, însă la colorarea polimerilor ei sunt folosiți în cantități mari și nu permit obținerea obiectelor din mase plastice transparente.

10 În ceea ce privește coloranții organici, ei trebuie să posede o termostabilitate înaltă la presiune și temperaturi de 205...290°C, la care ei se descompun. Din coloranții organici cel mai frecvent sunt folosiți coloranții ftalocianici. Ei sunt termostabili, permit de a acoperi o gamă largă de culori, însă sunt necesare cantități mari de colorant (la obținerea produselor din polistiren cu nuanțe deschise cca 0,02...0,05%, cu nuanțe transparente cca 0,5...1,0%) și sinteza lor prezintă dificultăți [1].

15 Mai apropiată de coloranții revendicați, după proprietățile coloristice ale maselor plastice, sunt compușii complecși. Polimerii colorați cu acești compuși coordinativi sunt stabili la prelucrările fizico-mecanice și termice. Datorită adeziunii la polistiren a colorantului, nu se cer substanțe suplimentare pentru prelucrarea granulelor [2, 3].

2,2-Difluor-9-alcilthio-5,6-di(α -furiil)-12-metil-1,3-dioxo-4,7,8,11,13-pentaenato-N⁴, N⁷, N¹⁰, N¹⁴-nichel(II) care servește drept cea mai apropiată soluție:



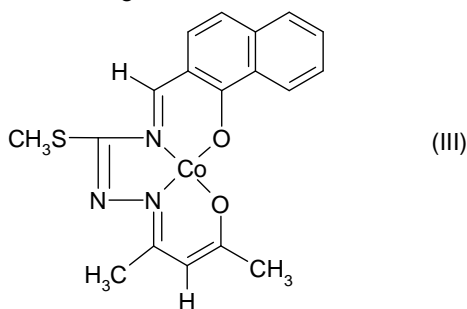
R=CH₃ (I)
(T_{des.}=290°C)

R=C₆H₅CH₂ (II)
(T_{des.}=300°C)

20 colorează polistirenul și polietilena în culoarea verde cu nuanță brună (I) și galbenă cu nuanță verzuie (II).

Problema pe care o rezolvă invenția constă în lărgirea gamei de coloranți pentru polimerii termoplastici.

25 Esența invenției constă în aceea că se sintetizează un compus coordinativ al cobaltului(II), și anume, 9-(2-naftil)-4-metil-7-tiometil-5,6,8-triazanona-2,4,6,8-tetraenato-1,2-diolato(-2)-O¹,O²,N⁵,N⁸-cobalt(II) cu formula generală:



și acesta se utilizează în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici.

Rezultatul constă în lărgirea asortimentului de culori comparativ cu soluțiile apropiate.

30 Dacă compușii I colorează polietilena și polistirenul în culoare verde cu nuanță brună, compușii II în galbenă-verzuie, atunci III le colorează în verzuie cu nuanță galbenă. Asupra nuanței culorii mai radical influențează prezența metalului. Analogul compusului III, care se deosebește prin prezența nichelului(II) în loc de cobalt(II), colorează polietilena și polistirenul în bordo, pe când, după cum am mai menționat, III colorează acești polimeri în verde cu nuanță gălbuie. Termostabilitatea colorantului
35 propus III este mai mare decât a celei mai apropiate soluții (I). Variind concentrația colorantului și tipul polimerului au fost obținute piese cu diferită intensitate a culorii.

MD 3431 G2 2007.11.30

4

Testarea compusului III în calitate de colorant a fost realizată în condiții de laborator. Caracteristicile colorantului III și ale soluțiilor apropiate I și II sunt date în tabelul 1.

5

Caracteristicile colorantului III și a soluțiilor apropiate I și II*

Tabelul 1

Colorantul	Termostabilitatea, °C	Stabilitatea la lumină, puncte	Culoarea polistire-nului colorat	Culoarea polietilenei colorate	Uniformitatea colorării**	Consumul coloranților, g/100 g polimer							
						Polistiren				Polietilenă			
						De tip bloc		De emulsie, de suspensie		Densitate înaltă		Densitate joasă	
						Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens
III	250	7	Verzuie cu nuanță galbenă	Verzuie cu nuanță galbenă	Uniformă	0,004... 0,008	0,040... 0,100	0,008... 0,010	0,020... 0,050	0,001... 0,003	0,010... 0,030	0,001... 0,003	0,010... 0,030
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 de a denumi culoarea modelului din cauza lipsei mostrelor-etalon respective de mase plastice

**Uniformitatea colorării a fost apreciată vizual

Compoziția și structura complexului III propus în calitate de colorant pentru vopsirea polimerilor termoplastici au fost stabilite și confirmate cu ajutorul metodelor tradiționale: analiza elementară, IR, UV-VIS (tabelul 2), mas-spectrometria și studiul cu raze X (tabelul 3, figura).

15

Tabelul 2

Datele spectrale ale compusului III ($C_{18}H_{17}N_3O_2SCO$)*

Compuși	UV-VIS		IR (cm^{-1})		Analiza elementară (determinat/calculat)				Masa moleculară	Spectrele de masă		T_{top} , °C
	λ (nm)	$lg\epsilon$	$\nu(C=N)$ $\nu(C=C)$	$\nu(C-N)$	Co	C	H	N		m/z	I, %	
	III	242 281 378 405 475 481 548	4,11 4,25 4,73 4,72 3,83 3,82 2,52	1601 1556 1540 1520	1150 1130	54,35 54,27	54,81 54,70	4,32 4,28		10,82 10,73	398,4	

*Spectrele au fost înregistrate la aparatele: IR-„Specord-M80” în ulei de vaselină, UV-VIS „Lambda 6 Perkin Elmer” în cloroform.

20

Tabelul 3

Distanțele interatomice (Å) și unghiurile (°) în compusul III

Legătura	III
Me-O(1)	1,8544(13)
Me-O(2)	1,8569(13)
Me-N(1)	1,8442(16)
Me-N(3)	1,8486(15)
O(1)-C(5)	1,294(2)
C(5)-C(6)	1,381(3)
C(6)-C(7)	1,387(3)
C(7)-N(1)	1,329(2)
N(1)-N(2)	1,399(2)

MD 3431 G2 2007.11.30

5

N(2)–C(1)	1,282(3)
C(1)–S	1,751(2)
C(1)–N(3)	1,413(3)
N(3)–C(2)	1,326(2)
C(2)–C(3)	1,396(3)
C(3)–C(4)	1,426(3)
C(4)–O(2)	1,297(2)
O(1)–Me–N(1)	94,45(7)
O(1)–Me–N(3)	177,37(6)
O(1)–Me–O(2)	88,00(6)
N(1)–Me–N(3)	83,32(7)
N(1)–Me–O(2)	176,62(6)
N(3)–Me–O(2)	94,28(7)

*Numerotarea atomilor este dată în figură.

5 Absența benzilor de absorbție $\gamma(\text{C}=\text{O})$, $\gamma(\text{OH})$, $\gamma(\text{NH}_2)$ în spectrele IR ale compusului III, care de obicei sunt identificate cu mare precizie, ne permite să afirmăm că atomii deprotonizați ai oxigenului fenolic îi aparțin fragmentului 1-hidroxi-2-naftaldehidic. Atât atomul de oxigen al grupei carbonilice, cât și atomul de azot al grupei NH_2 , ce aparțin fragmentului S-metilizotiosemicarbazonei acetilacetonei, coordonează la atomul de cobalt. Este de remarcat că în regiunea de absorbție a grupei $\text{C}=\text{N}$ ($1500\dots 1600\text{ cm}^{-1}$) sunt prezente câteva benzi de absorbție (tabelul 2), care confirmă prezența legăturii $\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{Co}$ [SU 1808845 A1].

10 Aceste concluzii sunt confirmate și prin studiul cu raze X (v. figura). Pentru analiza cu raze X a fost selectat un cristal cu dimensiunile $0,26\times 0,18\times 0,13$ de culoare cafenie închisă, sub formă de prismă pătrată. Parametrii celulei elementare și materialul experimental au fost obținuți la aparatul „Bruker SMART APEX” la iradierea monocromatică $\mu_0k_\alpha 0,71073$. Cristalul face parte din grupa spațială $P_{21/c}$, cu următorii parametri ai celulei elementare: $a=10,331(2)\text{Å}$, $b=12,218(2)\text{Å}$, $c=13,761(3)\text{Å}$, $\alpha_{\text{calc}}=1,547\text{ mg/m}^3$, $z=4$ cu compoziția $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{SCo}$. Setul de intensități 37519, dintre care 6843 independente. Factorul de divergență final R_{int} , după 4539 reflecții cu $F^2 > 2\sigma(F^2)$, este egal cu 0,0476.

15 Spectrul de masă al compusului III (fragmentarea este indicată în tabelul 3) se caracterizează prin prezența ionului molecular [M] cu $m/z=398$, intensitatea 100%, ceea ce confirmă pe deplin realizarea procesului templat, în urma căruia are loc formarea compusului cu formula propusă (v. figura). El este paramagnetic (?= 2,50M.B. la 298 K) și posedă o termostabilitate înaltă.

Exemple de realizare a invenției

1. Sinteza compusului III

25 Intr-un balon de sticlă se dizolvă la încălzire 1 mmol (0,32 g) de S-metilizotiosemicarbazonă a acetilacetonei în 25 ml metanol, apoi se adaugă soluțiile formate din 1 mmol (0,17 g) 1-hidroxi-2-naftaldehidă în 25 ml metanol și 1 mmol (0,1 g) Na_2CO_3 în 5 ml apă distilată. La amestecul obținut se adaugă 1 mmol (0,25 g) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dizolvat în 15 ml metanol. Conținutul balonului se refluxează la baia de apă până la apariția cristalelor (o oră). Se obțin 0,1 g (25%) cristale de culoare neagră, care se dizolvă în cloroform, dimetilsulfoxid, dimetilformamidă, insolubile în alcoolii, cetone, apă.

2. Colorarea polistirenului

30 Polistirenul în blocuri, granulat se amestecă în prealabil cu colorant într-un reactor dotat cu termometru, agitator și robinet. Amestecul agitându-se se încălzește până la topirea componentelor, apoi se toarnă în forma necesară.

35 La dozarea a 0,004...0,010 părți de masă a colorantului cu 100 părți de masă a polimerului se obțin piese transparente de culoare verzuie cu nuanță galbenă, uniform vopsite. La folosirea a 0,04...0,10 părți de masă a colorantului la 100 părți de masă a polistirenului se obțin piese cu o nuanță deplină.

3. Colorarea polietilenei

40 Polietilena granulată cu o densitate mică sau mare se amestecă cu colorant și se prelucrează conform punctului 2.

La dozarea a 0,001...0,010 părți de masă a colorantului cu 100 părți de masă a polietilenei se obțin piese transparente de culoare verzuie cu nuanță galbenă; nuanța deplină se obține la dozarea a 0,01...0,03 părți de masă la 100 părți de masă de polietilenă. La modificarea cantității de colorant și a tipului polimerului se pot obține piese cu diferită intensitate a culorii.

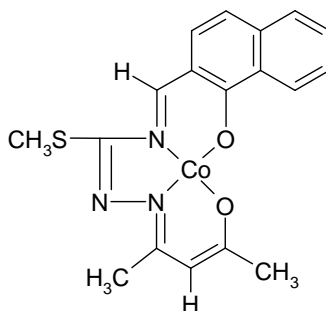
45 Colorantul III are o fotostabilitate înaltă (7 puncte) în cazul nuanței depline.

MD 3431 G2 2007.11.30

6

(57) Revendicări:

- 5 1. 9-(2'-naftil)-4-metil-7-tiometil-5,6,8-triazanona-2,4,6,8-tetraenato-1',2-diolato(-2)-O^{1'},O²,N⁵,N⁸-cobalt(II) cu formula generală:



- 10 2. Utilizare a compusului, definit in revendicarea 1, in calitate de colorant pentru polimerii termoplastici.

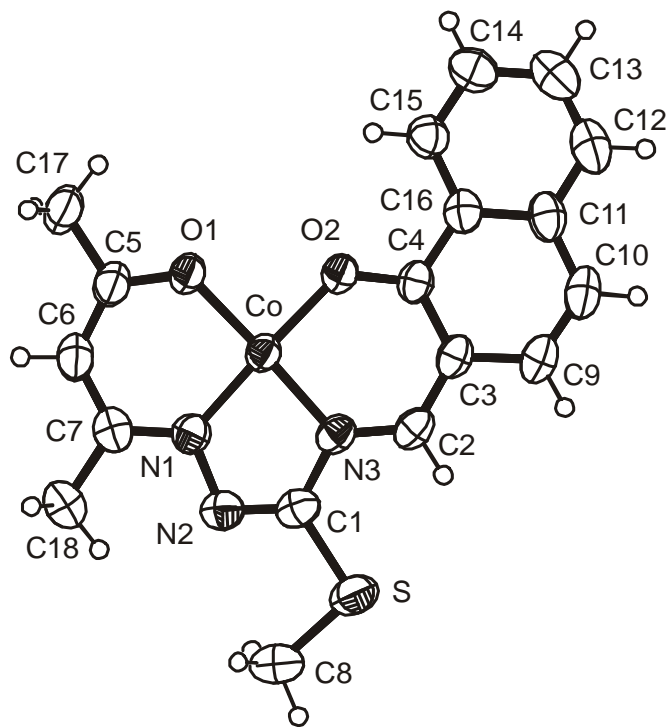
(56) Referințe bibliografice:

1. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. Москва, Мир, 1986, с. 158
2. MD 1206 G2 1999.04.30
3. MD 2881 G2 2005.10.31

Șef Secție:	GROȘU Petru
Examinator:	EGOROVA Tamara
Redactor:	CANȚER Svetlana

MD 3431 G2 2007.11.30

7



Formula de structură a complexului III