



MD 3841 G2 2009.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3841** (13) **G2**

(51) Int. Cl.: *C07F 1/08* (2006.01)
C07C 251/08 (2006.01)
C07C 47/55 (2006.01)
C07C 47/56 (2006.01)
C07C 215/12 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(21) Nr. depozit: a 2008 0152 (22) Data depozit: 2008.06.04</p> | <p>(45) Data publicării hotărării de acordare a brevetului: 2009.02.28, BOPI nr. 2/2009</p> |
| <p>(71) Solicitanți: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: ȚAPCOV Victor, MD; CIUMACOV Iurie, MD; PETRENKO Petru, MD; POPOVSCHI Lilia, MD; SIMONOV Iurie, MD; GULEA Aurelian, MD (73) Titulari: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p> | |

(54) Octahidrat al di(μ -4,4'-dipiridil)-di{ μ -[4-cloro-2-(2-hidroxiethylimino)metil-fenolato(1-)(O,N,O_{fenoxi})]-[μ -4-cloro-2-(2-hidroxiethylimino)metil-fenolato(2-)(O,N,O_{fenoxi},Cl)]nitratocupru-cupru} cu proprietăți de dielectric

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi din clasa salicilideniminoalcoolaților metalelor de tranziție.

Esența invenției constă în obținerea octahidratului al di(μ -4,4'-dipiridil)-di{ μ -[4-cloro-2-(2-hidroxiethylimino)metil-fenolato(1-)(O,N,O_{fenoxi})]-[μ -4-cloro-2-(2-hidroxiethylimino)metil-fenolato(2-)(O,N,O_{fenoxi},Cl)]nitratocupru-cupru}, care posedă proprietăți de dielectric.

Rezultatul invenției constă în sinteza unui compus coordinativ polinuclear nou, care are rezistența specifică de 1,9 ori mai înaltă decât la analogul lui structural.

Revendicări: 2

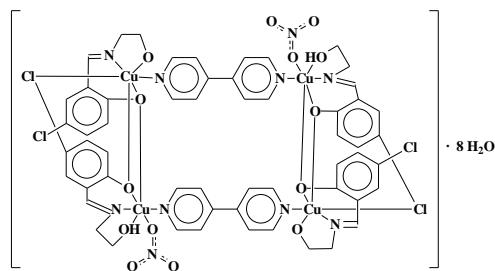
Figuri: 3

2

5

10

15

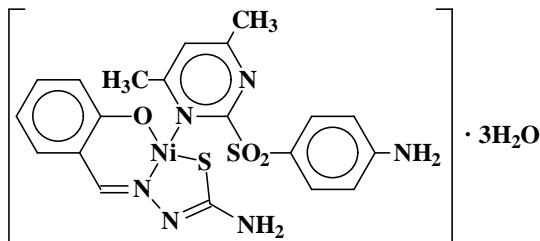


MD 3841 G2 2009.02.28

Descriere:

Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi din clasa salicilideniminoalcoolaților metalelor de tranziție.

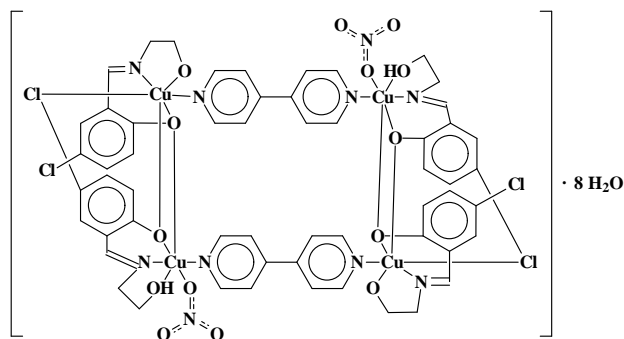
- 5 Cel mai apropiat cu compusul revendicat după structură, esența și rezultatul obținut este materialul dielectric în bază de [2-(4-aminobenzensulfamido)-4,6-dimetilpirimidin]Salicilidentiosemicarbazidonichel trihidrat [1] cu formula :



- 10 Acest compus manifestă una din cele mai înalte rezistențe specifice ($8 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) din toți compușii complecși homometalici cunoscuți ai metalelor de tranziție cu proprietăți dielectrice și se află la nivelul unor materiale izolatoare folosite în industrie, așa ca sticla și porțelanul electrotehnic. Însă și acest material posedă rezistență insuficientă pentru aplicarea în practică, ceea ce creează premise pentru căutarea unor noi substanțe cu proprietăți dielectrice.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este extinderea arsenalului de materiale dielectrice cu o rezistență specifică înaltă.

- 15 Esența invenției constă în obținerea octahidratului al di(μ -4,4'-dipiridil)-di{ μ -[4-cloro-2-(2-hidroxiimilimino)metil-fenolato(1-)(O, N, O_{fenoxi})]-[μ -4-cloro-2-(2-hidroxiimilimino)metil-fenolato(2-)(O, N, O_{fenoxi}, Cl)]nitratocupru-cupru} cu formula :



- 20 care posedă proprietăți de dielectric.

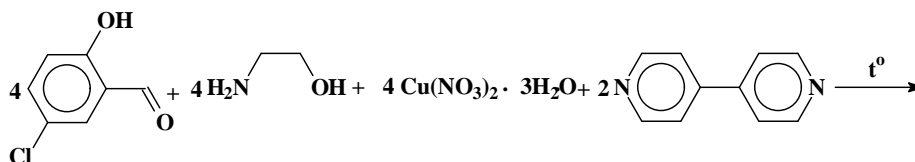
Conform bazei de date Cambridge (November 2004 release of the Cambridge Structural Database System, version 5,26), nu sunt cunoscuți compuși coordinativi polinucleari ai metalelor de tranziție cu bazele Schiff, în care atomul de clor, legat cu inelul salicilidenic, este coordonat la atomul de metal vecin și îndeplinește funcția de atom-punte (analogul structural lipsește). La momentul actual în literatura de specialitate sunt cunoscute numai patru cazuri de coordinare a clorbenzenului la ionul de cupru, confirmate de analiza roentgenostructurală.

Rezultatul invenției constă în sinteza unui compus coordinativ polinuclear nou, care are rezistența specifică de 1,9 ori mai înaltă decât la analogul lui structural.

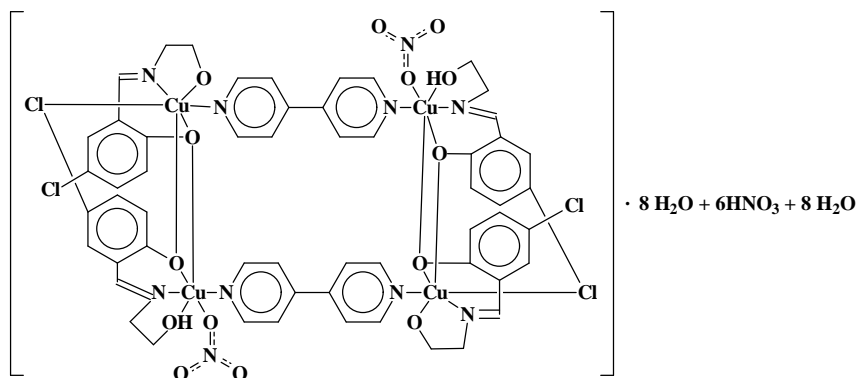
- 25 Analiza comparativă a materialului dielectric sintetizat cu cea mai apropiată soluție demonstrează că ele se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute, și anume: sunt reprezentanții diferitor clase de compuși coordinativi homometalici.

Datorită particularităților caracteristice compusului coordinativ revendicat, se obține un rezultat net superior în comparație cu analogul structural.

- 35 Complexul revendicat se obține la interacțiunea soluțiilor etanolice fierbinți ($50 \dots 55^\circ\text{C}$) a trihidratului nitratului de cupru(II) cu aldehida 5-clorsalicilică, monoetanolamina și 4,4'-bipiridil luate în raport molar de 1 : 1 : 1 : 1. Reacția decurge timp de $50 \dots 60$ min conform următoarei scheme:



5



10 Mecanismul prezentei reacții este legat de faptul că în timpul sintezei în amestecul reactant are loc
condensarea aldehidei 5-clorsalicilice cu monoetanolamina și formarea 4-clor-2-[2-(hidroxietilimino)metil]fenolului, care coordonează la primii doi ioni de cupru(2+) ca ligand tridentat-O,N,O monodeprotonat, iar la ceilalți doi ioni – ca ligand tridentat-O,N,O dublodeprotonat. Al patrulea loc
15 coordinativ în sfera internă la toți patru atomi centrali îl ocupă atomii de azot din două molecule de 4,4'-
bipiridil, care joacă rolul de moleculă-punte. Al cincilea loc este ocupat de atomul de oxigen fenolic, care
leagă dimerii vecini. Al șaselea loc în sfera internă la doi atomi centrali care coordonează azometina
monodeprotonată îl ocupă atomul de oxigen nitratogrupei monodentate. La ceilalți doi atomi de cupru al
șaselea loc este ocupat de atomii de clor legați cu inele benzenice din moleculele vecine. În urma acestor
20 procese atomul de clor începe să îndeplinească funcția de atom-punte.

20 Procedul de obținere a compusului revendicat este simplu în executare, substanțele inițiale sunt
accesibile, randamentul constituie 76% față de cel teoretic calculat. Complexul este stabil în contact cu
aerul, puțin solubil în apă și alcooli, este solubil în dimetilformamidă și dimetilsulfoxidă, practic insolubil
în eter.

25 La recristalizarea di(μ -4,4'-dipiridil)-di{ μ -[4-cloro-2-(2-hidroxi-etilimino)-metil-fenolato(1-)(O,N,O-
O_{fenoxi})]-[μ -4-cloro-2-(2-hidroxi-etilimino)metil-fenolato(2-)(O,N,O-O_{fenoxi},Cl)]nitratocupru-cupru} din
soluție etanol-dimetilsulfoxidică (5:1) au fost obținute monocristale, structura cărora a fost stabilită cu
ajutorul analizei cu raze X (fig. 1-3). Cristalele sunt triclinice, $a = 10,8096(16)$, $b = 10,9447(16)$, $c =$
 $16,150(2)$ Å, $\alpha = 77,948(2)$, $\beta = 74,149(3)$, $\gamma = 61,709(2)^\circ$, grupa spațială P-1, $Z = 2$, $R = 0,1147$.

30 În celula independentă a substanței se conține complexul binuclear [(L)Cu(4,4'-
dipy)Cu(HL)(NO₃)](H₂L-4-cloro-2-(2-hidroxi-etilimino)-metil-fenol, 4,4'-dipy-4,4'-dipiridil) și 4 molecule
de apă de solvatare, dezordonate după 8 poziții (fig. 1). Menționăm natura diferită a ligandului coordonat la
atomii de cupru Cu(1) și Cu(2). Primul ligand este dublu deprotonat, al doilea - monodeprotonat. Nitrat-
ionul la fel coordonează diferit. Doar atomul Cu(2) leagă anionul nitrat ca un ligand monodentat.

35 În cristal are loc asocierea dimerilor într-un tetramer centrosimetric prin implicarea atomilor de oxigen
ai fenolului în coordonarea atomilor de cupru. Luând în considerare funcția de punte a atomului de oxigen
al fenolului și interacțiunea atomilor Cu(1)...Cl(1), poliedrul de coordonare al fiecărui atom de cupru poate
fi considerat ca o piramidă tetragonală deformată cu coordonarea (4+1+1) (fig. 2). Baza piramidelor este
constituită din atomii de azot iminic N(11) și dipiridilic N(1P) și atomii de oxigen al fenolului și alcoolului O(11)
și O(21). Varful apical al bipiramidei tetragonale al atomilor de Cu(1) și Cu(2) este ocupat respectiv de
40 atomii - punte de oxigen O(12)' și O(11)' ai complexului vecin, legați de centrul de simetrie inițial. Al
șaselea loc de coordonare al atomului de Cu(1) este ocupat de atomul de Cl(1)' al complexului, legat de
centrul de simetrie inițial. Poziția analogică pentru Cu(2) este ocupată de atomul O(1N)' al grupeii nitrat
monodentate.

5 Datorită centrului de simetrie și translației de-a lungul axei b , compușii tetranucleari formează în cristal rețele bidimensionale paralele planului (1 0 1), unde asociații sunt uniți prin legături de hidrogen, la care participă atomii de oxigen O(22) și atomii O(3N) ai grupeii nitrat. În aceste rețele sunt prezente legături de hidrogen intramoleculare O(1W)-H...O(21), C(1P)-H...O(1N), C(8P)-H...O(12) (fig. 3). În compus se observă interacțiunea sistemelor π - π între ciclurile dipiridilice situate în compușii vecini, legați prin centrul de simetrie.

10 Exemplu de obținere al octahidratului de di(μ -4,4'-dipiridil)-di{ μ -[4-cloro-2-(2-hidroxietyl-imino)metil-fenolato(1-)(O,N,O- O_{fenoxi})]-[μ -4-cloro-2-(2-hidroxietyl-imino)metil-fenolato(2-)-(O,N,O- O_{fenoxi} ,Cl)]nitratocupru-cupru}. La 40 ml de soluție fierbinte (50...55°C) de etanol, ce conține 10 mmol de aldehydă 5-clorsalicilică, 10 mmol de monoetanolamină și 5 mmol de dipiridil se adaugă o soluție din 10 mmol de trihidrat de nitrat de cupru (II) în 10 ml de alcool etilic. Amestecul reactant obținut se încălzește cu refrigerent ascendent la amestecarea continuă la un agitator magnetic timp de 50...60 min. Ca rezultat, se obține o soluție verde, din care, la răcire, se precipită o substanță de culoare verde-închisă sub formă de cristale. Substanța se filtrează printr-un filtru de sticlă, se spală cu etanol, eter și se usucă la aer. Compoziția substanței a fost stabilită în baza rezultatelor analizei elementelor.

20 Determinat, % : Cl – 8,55; Cu – 15,40; N – 8,44. Calculat pentru compusul $C_{28}H_{33}Cl_2Cu_2N_5O_{11}$, % : Cl – 8,72; Cu – 15,62; N – 8,61.

În spectrul IR al compusului dat au fost identificate următoarele benzi, cm^{-1} : 3590 - $\nu(H_2O)$, 3280...3270 - $\nu(OH)_{al}$, 1615 - $\nu(C=N)$, 1590 - $\delta(H_2O)$, 1540 - $\nu(C-O)_{\text{fenol}}$, 1055 - $\nu(C-O)_{al}$, 900 - $\gamma(H_2O)$, 520 și 415 - $\nu(Cu-N)$, 470 - $\nu(Cu-O)$. Benzile de absorbție ale ionilor de nitrat din sfera interioară sunt: 1290 - $\nu_1(A_1)$, 1030 - $\nu_2(A_1)$, 1525- $\nu_4(B_1)$, 790 - $\nu_6(B_2)$. $\mu_{ef} = 1,69$ m. B. (292 K).

25 Compusul complex este bine solubil în dimetilformamidă, dimetilsulfoxidă, puțin solubil în apă și alcoolii, practic insolubil în eter.

Astfel, în baza rezultatelor analizei cu raze X și cercetărilor fizico-chimice a fost stabilită compoziția și structura compusului revendicat.

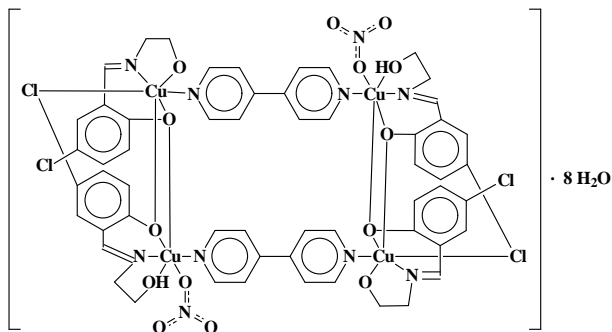
30 Studii proprietăților electrice (electrometrul ИТН-7, diapazonul măsurărilor de la 10^6 până la 10^{16} $\Omega \cdot cm$) ale di(μ -4,4'-dipiridil)-di{ μ -[4-cloro-2-(2-hidroxietyl-imino)metil-fenolato(1-)(O,N,O- O_{fenoxi})]-[μ -4-cloro-2-(2-hidroxietyl-imino)-metil-fenolato(2-)-(O,N,O- O_{fenoxi} ,Cl)]nitratocupru-cupru} a demonstrat că acest compus posedă proprietăți dielectrice puternic evidențiate.

35 Rezistența sa specifică (ρ) are valoarea de $5 \cdot 10^{15}$ $\Omega \cdot cm$, adică se află la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie, așa ca porțelanul electrotehnic, sau are ρ mai mare decât rășinile epoxidice, sticla, getinaxul, textolitul și de 1,9 ori depășește rezistența materialului din cea mai apropiată soluție.

Proprietățile depistate ale complexului revendicat prezintă interes pentru tehnica electrică în aspectul extinderii arsenalului de materiale dielectrice.

5 (57) Revendicări:

1. Octahidrat de di(μ -4,4'-dipiridil)-di{ μ -[4-cloro-2-(2-hidroxiethylimino)metil-fenolato(1-)(O,N,O_{fenoxi})]-[μ -4-cloro-2-(2-hidroxiethylimino)metil-fenolato(2-)-(O,N,O_{fenoxi},Cl)]nitratocupru-cupru} cu formula :



10

2. Compus coordinativ conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că posedă proprietăți de dielectric.

15

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 2882 G2 2005. 10. 31

20

Șef Secție:

GROȘU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

LOZOVANU Maria

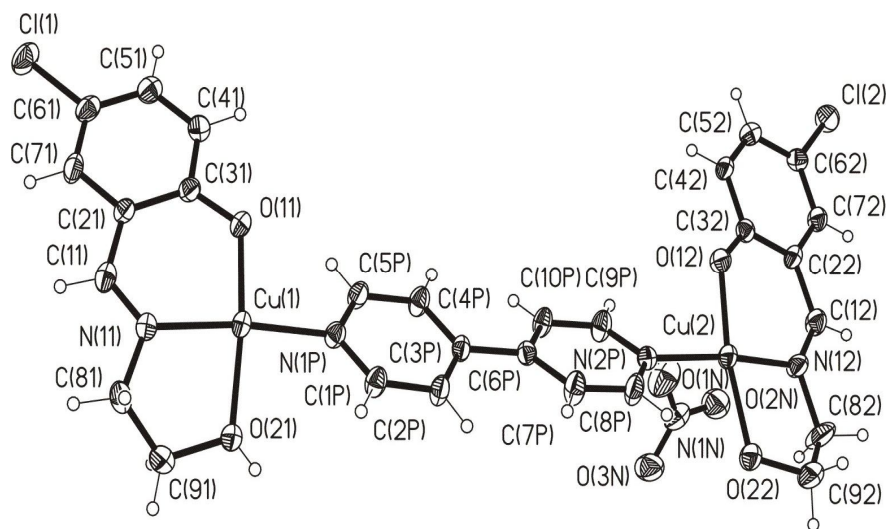


Fig. 1. Structura dimerului în complex și numerotarea atomilor

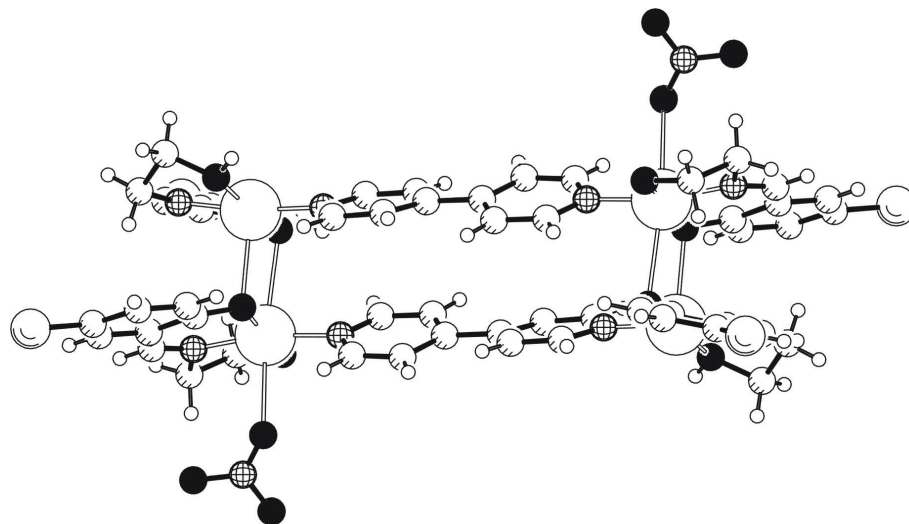


Fig. 2. Formarea tetramerului in complex

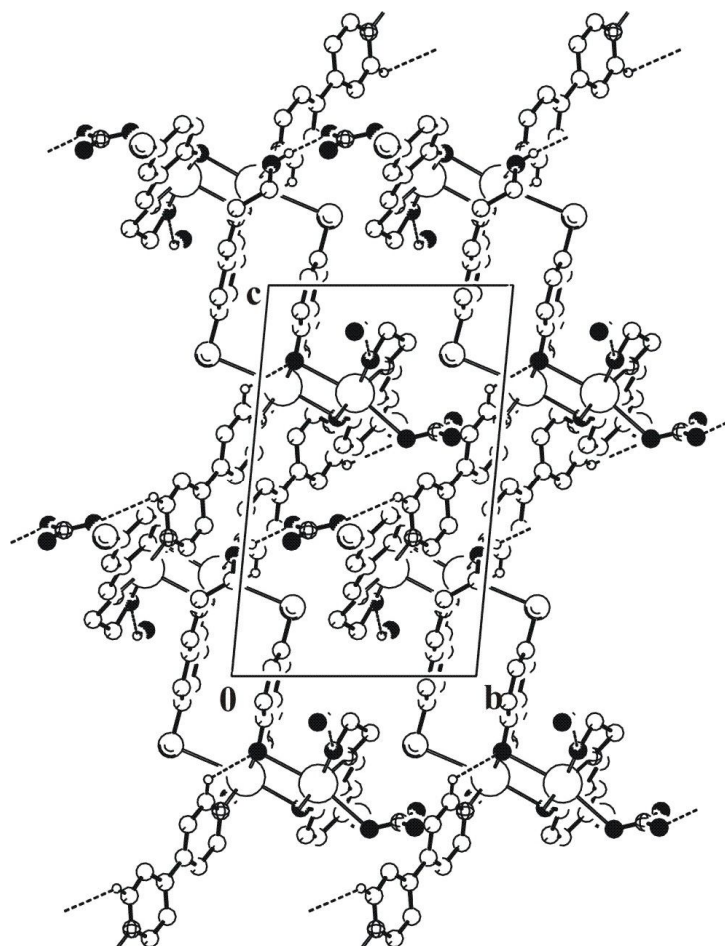


Fig. 3. Un fragment de impachetare al compusului