



MD 3930 C2 2009.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3930 (13) C2

(51) Int. Cl.: C07F 1/08 (2006.01)
C07C 47/56 (2006.01)
C07C 215/12 (2006.01)
C07C 251/08 (2006.01)
C07D 213/22 (2006.01)
H01B 3/18 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

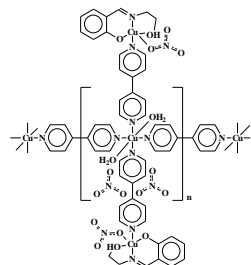
(21) Nr. depozit: a 2008 0290 (22) Data depozit: 2008.12.15	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2009.06.30, BOPI nr. 6/2009
(71) Solicitanți: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	
(72) Inventatori: ȚAPCOV Victor, MD; CIUMACOV Iurie, MD; POPOVSCHI Lilia, MD; PETRENKO Petru, MD; SIMONOV Iurie, MD; ANTOSYAK Boris, MD; PARASCHIVESCU Andrei Octavian, RO; GULEA Aurelian, MD	
(73) Titulari: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) Nitrat de catenă-di(μ -4,4'-dipiridil){di(μ -4,4'-dipiridil)-di(nitrato-2-[2-(hidroxietilimino)metil]fenolato(1-)cupru)}-diaquacupru(II) in calitate de material dielectric

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi din clasa salicilideniminoalcoolaților metalelor de tranziție.

5
Esența invenției constă în obținerea unui material dielectric de nitrat de catenă-di(μ -4,4'-dipiridil){di(μ -4,4'-dipiridil)-di(nitrato-2-[2-(hidroxietilimino)metil]fenolato-(1-)cupru)} diaquacupru(II) cu formula:



unde n este limitat de mărimile microcristalelor.

2
Rezultatul invenției constă în sinteza unui compus coordinativ polinuclear nou, care are rezistență specifică de 1,2 ori mai înaltă decât analogul său structural.

Revendicări: 2

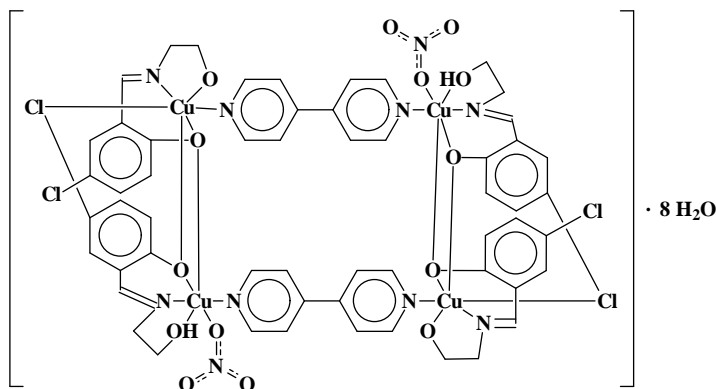
Figuri: 2

MD 3930 C2 2009.06.30

Descriere:

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

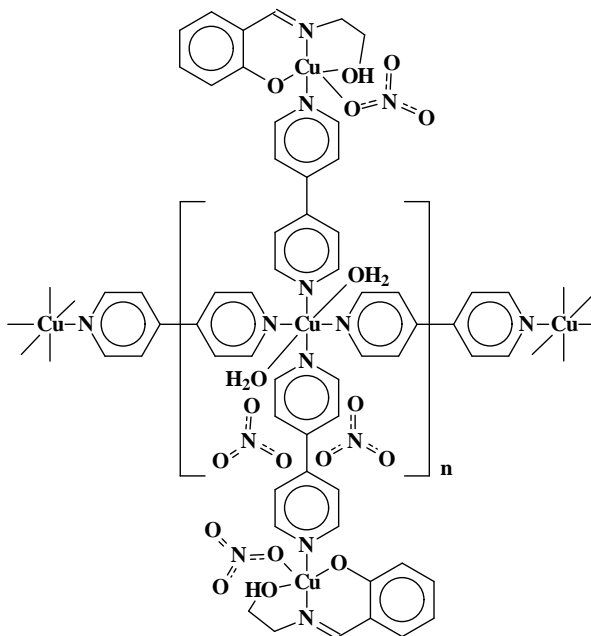
5 Cel mai apropiat de compusul revendicat după structură, esența tehnică și rezultatul obținut este materialul dielectric pe baza octahidratului de di(μ -4,4'-dipiridil)-di{ μ -[4-cloro-2-(2-hidroxi-tilimino)metilfenolato(1-)(O,N,O-O_{fenoxi})]-(μ -4-cloro-2-(2-hidroxi-tilimino)metilfenolato(2-)-(O,N,O-O_{fenoxi},Cl)]-nitratocupru-cupru} [1] cu formula :



10 Acest compus manifestă una din cele mai înalte rezistențe specifice ($5 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$) dintre 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 acest material posedă rezistență insuficientă pentru aplicarea în practică, ceea ce creează premise pentru căutarea unor noi substanțe cu proprietăți dielectrice.

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

Esența invenției constă în obținerea unui material dielectric de nitrat de catenă-di(μ -4,4'-dipiridil){di(μ -4,4'-dipiridil)-di(nitrato-2-[2-(hidroxi-tilimino)-metil]fenolato(1-)cupru)}-diaqua-cupru(II) cu formula:



20

unde **n** este limitat de mărimile microcristalelor.

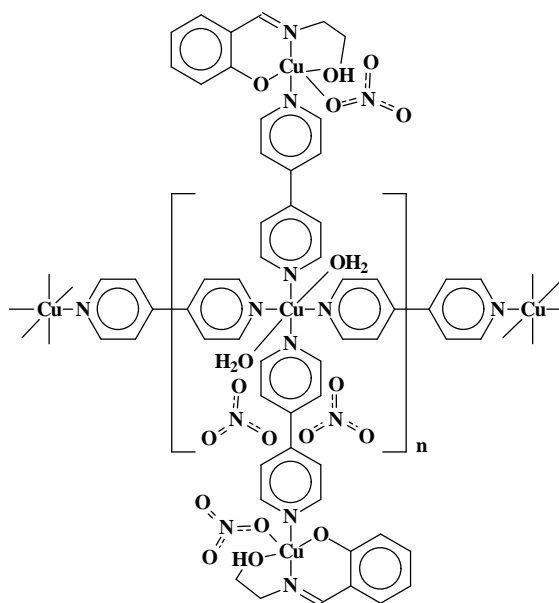
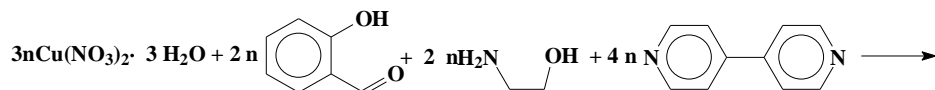
Rezultatul invenției constă în sinteza compusului coordinativ polinuclear, care are rezistența specifică de 1,2 ori mai înaltă decât analogul său structural.

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

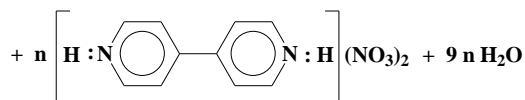
cunoscute, și anume: sunt reprezentanții diferitor tipuri de una și aceeași clasă de compuși coordinați homometalici.

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

- 5 Complexul revendicat se obține la interacțiunea soluțiilor etanolice fierbinți (50...55°C) a nitratului de cupru(II) trihidrat cu alchida salicilică, monoetanolamina și 4,4'-dipiridil luate în raport molar de 3 : 2 : 2 : 4, respectiv. Reacția decurge în 50...60 min conform următoarei scheme:



10



unde n este limitat de mărimile microcristalelor.

- 15 Mecanismul acestei reacții este legat de faptul că în timpul sintezei în amestecul reactant are loc condensarea aldehidei salicilice cu monoetanolamina și formarea 2-[2-(hidroxietilimino)metil]fenolului, care coordonează ca ligand tridentat-O,N,O monodeprotonat la doi din trei ioni de cupru(2+) prezenți în soluție. Al patrulea loc coordinați în sfera internă la acești doi atomi centrali îl ocupă atomii de azot din două molecule de 4,4'-dipiridil, care joacă rolul de moleculă-punte, iar al cincilea loc e ocupat de atomul de oxigen al nitrato-grupeii monodentate. Al treilea atom central de cupru coordonează doi atomi de azot ai moleculelor de 4,4'-bipiridil, coordonate la primii doi atomi de cupru, două molecule de apă și doi atomi de azot ai moleculelor de 4,4'-dipiridil, care îndeplinesc funcția de ligand-punte între fragmentele trimerice. Pentru compensarea sarcinii cationului pseudopolimeric coordinați în sfera exterioară se găsesc nitrato-ioni.

- 25 Procedul de obținere a compusului revendicat este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile, randamentul constituie 78% față de cel teoretic calculat. Complexul este stabil în contact cu aerul, puțin solubil în apă și alcoolii, este solubil în dimetilformamidă și dimetilsulfoxidă, practic insolubil în eter.

- 30 La recristalizarea nitratului de catena-di(μ-4,4'-dipiridil){di(μ-4,4'-dipiridil)-di(nitrato-2-[2-(hidroxietilimino)metil]fenolato(1-)cupru)}-diacuacupru(II) din soluție etanolică au fost obținute monocristale, structura cărora a fost stabilită cu ajutorul analizei cu raze X (fig. 1, 2). Cristalele sunt rombice, $a = 26,196(5)$, $b = 35,384(7)$, $c = 11,073(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, grupa spațială Fdd2, $Z = 8$, $R = 0,0659$.

- 35 Baza compusului declarat o constituie fragmentul trinuclear cu simetria proprie C_2 și nitrato-ioni (fig. 1). În acest fragment nodurile coordinați terminale sunt identice și formate prin coordonarea cuprului cu 2-[2-(hidroxietilimino)-metil]-fenol monodeprotonat, dipiridil și anionul-nitrato.

Atomul central de cupru are o coordinare octaedrică, care se realizează cu participarea atomilor de azot ai celor patru molecule de 4,4'-bipiridil și două molecule de apă. Simetria poliedrului coordinativ Cu(2) este C_2 . Aceste fragmente formează în cristal lanțuri infinite, orientate de-a lungul axei c , unde moleculele dipiridilului joacă rolul de punte (fig. 1 și 2). Poliedrul de coordinare a atomului de cupru Cu(1) în compusul revendicat este o piramidă tetragonală, volumul căreia este de $6,620 \text{ \AA}^3$. Baza piramidei o constituie atomii de azot iminic și bipiridilic și atomii de oxigen fenolic și alcoolic. În fragmentele structurale studiate varfurile apicale ale piramidelor sunt ocupate de atomii O(1N1) ai nitrato-grupeii moedentate la o distanță de $2,278(8) \text{ \AA}$.

Poliedrul de coordinare al atomului de Cu(2) este o dipiramidă tetragonală alungită (4+1+1), în planul ecuatorial al căreia se află atomii de azot N(12), N(2P), N(22), N(2P). Varfurile apicale ale poliedrului coordinativ al atomului Cu(2) sunt ocupate de atomii O(1W) și O(1W) ai moleculelor de apă, legați simetric cu distanțele Cu(2)-O(1W)(O(1W)) $2,629(5) \text{ \AA}$. Volumul bipiramidei tetragonale este egal cu $14,262 \text{ \AA}^3$.

Lanțurile infinite se unesc între ele în cristal prin molecule de apă coordonate și grupele-nitrato formand o carcasă tridimensională legată printr-un sistem de legături de hidrogen (fig. 2).

Exemplu de obținere a nitratului de catenă-di(μ -4,4'-dipiridil){di(μ -4,4'-dipiridil)-di(nitrato-2-[2-(hidroxietilimino)metil]fenolato(1-)-cupru)}-di-aquacupru(II).

În 70 ml de soluție fierbinte ($50 \dots 55 \text{ }^\circ\text{C}$) de etanol, ce conține 20 mmol de aldehydă salicilică, 20 mmol de monoetanolamină și 40 mmol de dipiridil, se adaugă o soluție formată din 30 mmol de nitrat de cupru (II) trihidrat în 30 ml de alcool etilic. Amestecul reactant obținut se încălzește cu un refrigerent ascendent la amestecarea continuă cu un agitator magnetic timp de $50 \dots 60 \text{ min}$. Ca rezultat se obține o soluție de culoare verde, din care, la răcire, se precipită o substanță microcristalină de culoare verde. 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.

Determinat, %: C 45,19, H 3,70, Cu 15,17, N 13,01.

Calculat pentru compusul $C_{48}H_{48}Cu_3N_{12}O_{18}$, %: C 45,41, H 3,82, Cu 15,02, N 13,24.

În spectrul IR al compusului dat au fost identificate următoarele benzi, cm^{-1} : $3295 \dots 3280 - \nu(\text{OH})_{\text{alc}}$, $1605 - \nu(\text{C}=\text{N})$, $1540 - \nu(\text{C}-\text{O})_{\text{fenol}}$, $1050 - \nu(\text{C}-\text{O})_{\text{alc}}$, 525 și $410 - \nu(\text{Cu}-\text{N})$, $480 - \nu(\text{Cu}-\text{O})$. Benzile de absorbție ale ionilor de nitrat din sfera interioară sunt: $1295 - \nu_1(\text{A}_1)$, $1030 - \nu_2(\text{A}_1)$, $1525 - \nu_4(\text{B}_1)$, $800 - \nu_6(\text{B}_2)$. Benzile de absorbție ale ionilor de nitrat din sfera exterioară sunt: $1345 - \nu_3(\text{E})$, $870 - \nu_2(\text{A}_2)$, $725 - \nu_2(\text{E})$ și $1040 - \nu_1(\text{A})$.

$\mu_{\text{ef}} = 2,04 \text{ m.B. (292 K)}$.

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

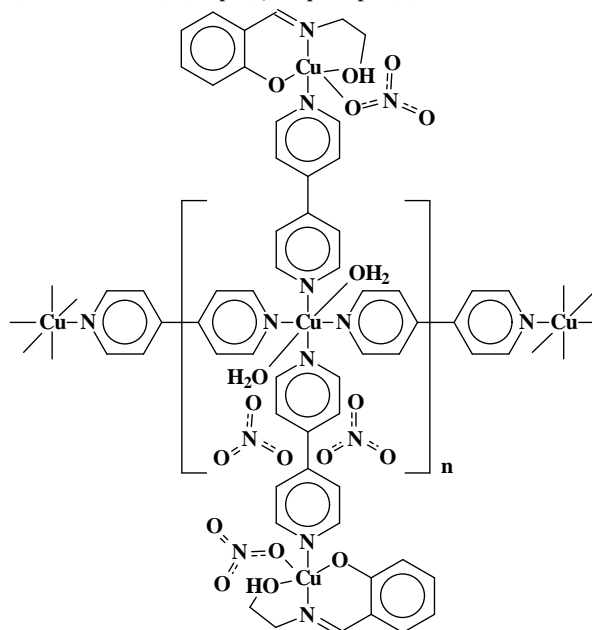
Astfel, în baza rezultatelor analizei cu raze X și cercetărilor fizico-chimice a fost stabilită compoziția și structura compusului revendicat.

Studiul proprietăților electrice (electrometrul ИТН-7, diapazonul măsurărilor de la 10^6 până la $10^{16} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) ale nitratului de catenă-di(μ -4,4'-dipiridil){di(μ -4,4'-dipiridil)-di(nitrato-2-[2-(hidroxietilimino)metil]fenolato(1-)-cupru)}-diaquacupru(II) a demonstrat, că acest compus posedă proprietăți dielectrice puternic evidențiate. Rezistența sa specifică (ρ) are valoarea de $6 \cdot 10^{15} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, 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 1,2 ori depășește rezistența celei mai apropiate soluții.

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

(57) Revendicări:

1. Nitrat de catenă-di(μ -4,4'-dipiridil){di(μ -4,4'-dipiridil)-di(nitrato-2-[2-(hidroxietilimino)metil]fenolato(1-))cupru} diaquacupru(II) cu formula:



5

unde n este limitat de mărimile microcristalelor.

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

10

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 3841 G2 2009.02.28

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

LOZOVANU Maria

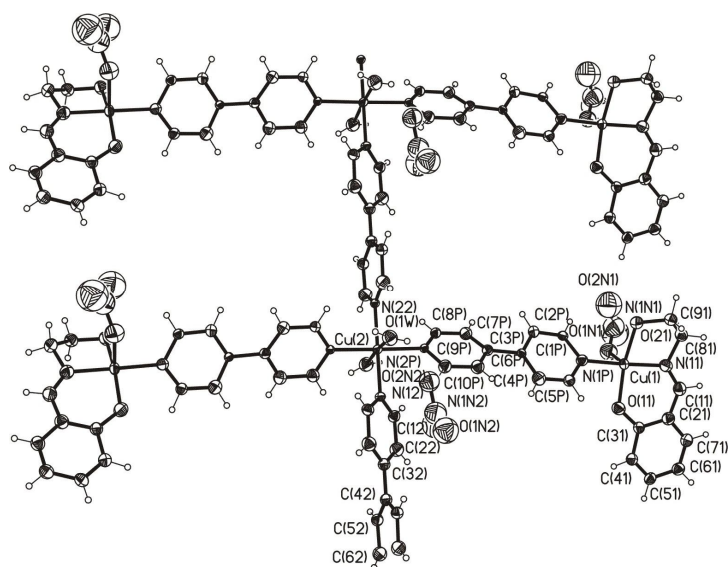


Fig. 1. Fragmentul structurii cristaline a nitrului de catenă-di(μ -4,4'-dipiridil)-{di(μ -4,4'-dipiridil)-di(nitrato-2-[2-(hidroxietilimino)-metil]fenolato(1)-cupru)}-diaquacupru(II) și numerotarea atomilor independenți în el

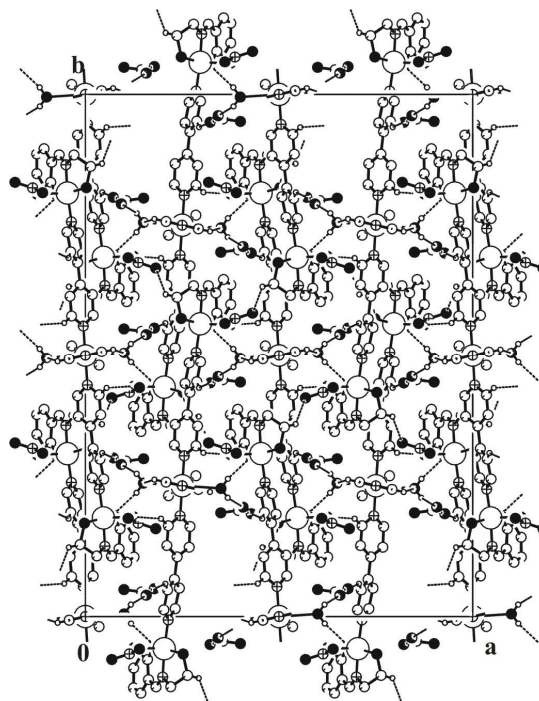


Fig. 2. Fragmentul polimerului coordinativ al nitrului de catenă-di(μ -4,4'-dipiridil)-{di(μ -4,4'-dipiridil)-di(nitrato-2-[2-(hidroxietilimino)metil]fenolato(1)-cupru)}-diaquacupru(II)