



MD 4016 C2 2010.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4016** (13) **C2**

(51) Int. Cl.: *C07C 229/16* (2006.01)
C07C 229/76 (2006.01)
C07F 3/04 (2006.01)
C07F 11/00 (2006.01)
H01B 3/02 (2006.01)
H01B 3/18 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<p>(21) Nr. depozit: a 2009 0118 (22) Data depozit: 2009.11.13</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.02.28, BOPI nr. 2/2010</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; CIORNEA Victor, MD; ȘOVA Sergiu, MD; ȚAPCOV Victor, MD; NOVIȚCHI Ghenadie, MD; GINJU Dumitru, RO (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) **Dihidrat de {(hexaaquacalciu)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotri-
acetatocrom(III))]} ce posedă proprietăți de material dielectric**

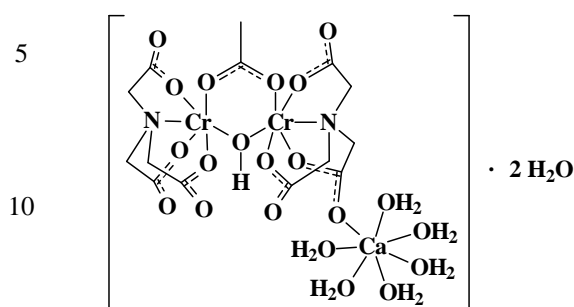
(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la chimie, și anume la sinteza compusului coordinativ polinuclear de tip nou din clasa nitrilotriacetaților metalelor de tranziție și poate fi aplicată în tehnica electrică în calitate de material dielectric.

Esența invenției constă în obținerea dihidratului de {(hexaaquacalciu)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotriacetatocrom(III))]} cu formula:

2



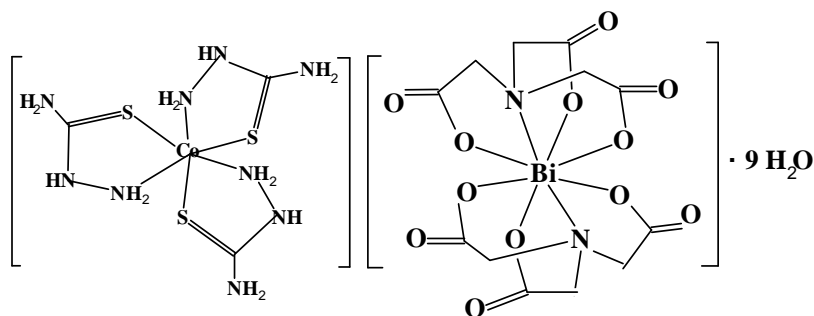
Revendicări: 2
Figuri: 2

MD 4016 C2 2010.02.28

Descriere:

Invenția se referă la chimie, și anume la sinteza compusului coordinativ polinuclear de tip nou din clasa nitrilotriacetatilor metalelor de tranziție și poate găsi aplicare în tehnica electrică în calitate de material dielectric.

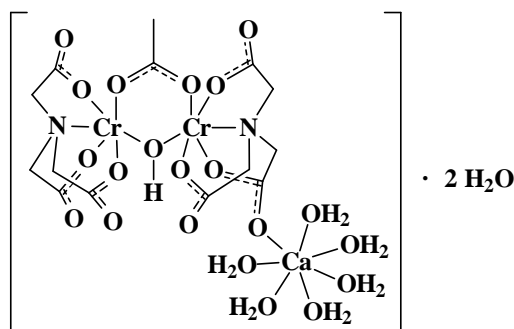
- 5 Cel mai apropiat de compusul revendicat după structură, și rezultatul obținut este materialul dielectric în baza nonahidratului bis(nitrilotriacetato)bismutatului(III) de tris(tiosemicarbazid)cobalt(III) cu formula:



- 10 Acest compus manifestă una din cele mai înalte rezistențe specifice ($6 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$) din toți compușii complecși heterometalici cunoscuți ai metalelor de tranziție cu proprietăți dielectrice și se află la nivelul unor materiale izolatoare folosite în industrie, ca porțelanul electrotehnic. Însă și acest material nu găsește o utilizare în practică din cauza complexității sintezei lui (trei trepte de sinteză și utilizarea a două tipuri de liganzi organici), ceea ce crează premise pentru căutarea unor noi substanțe cu proprietăți dielectrice [1].

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

Esența invenției constă în obținerea materialului dielectric în baza dihidratului de {(hexa-aquacalciu)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotriacetato-crom(III))]} cu formula:



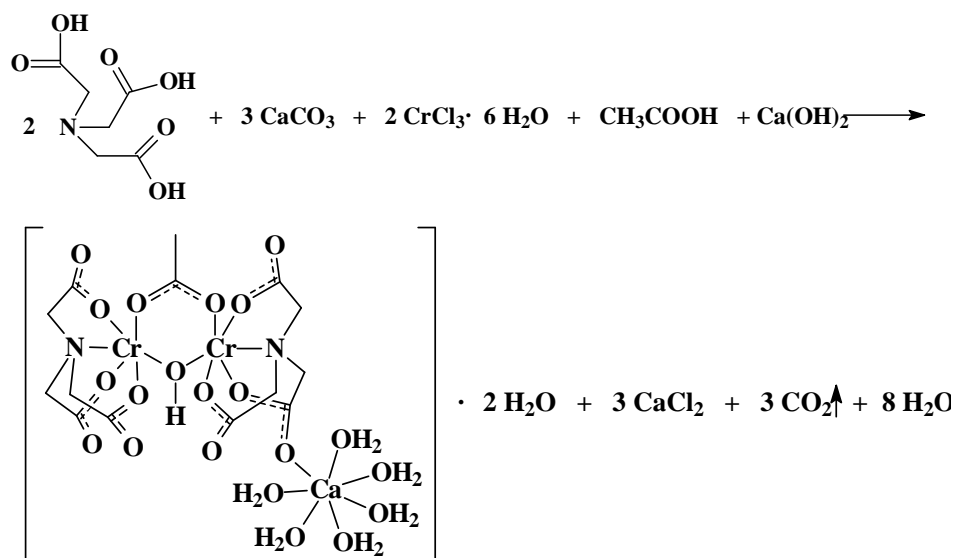
- 20 ce posedă proprietăți de material dielectric.

Rezultatul invenției constă în sinteza unui nou tip de compus coordinativ polinuclear, care, deși are rezistența specifică la nivelul soluției cea mai apropiată, este mai ușor de sintetizat.

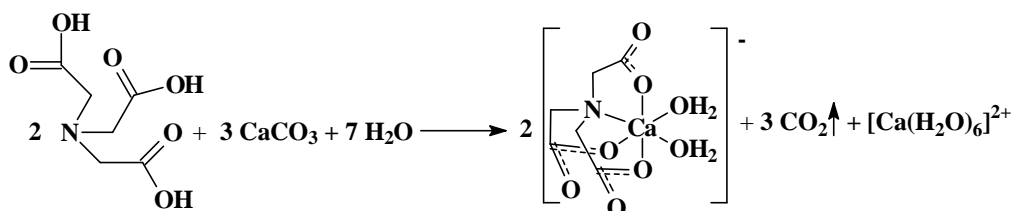
- 25 Analiza comparativă a materialului dielectric sintetizat cu cea mai apropiată soluție demonstrează că acestea se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute, și anume: sunt reprezentanții unor tipuri diferite ale unei și aceleași clase de compuși coordinativi heterometalici.

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

- 30 Complexul revendicat se obține la interacțiunea soluției apoase fierbinți ($90 \dots 95^\circ\text{C}$) a acidului nitrilotriacetic cu carbonatul de calciu, acid acetic și hexahidratul clorurii de crom(III) (raport molar 2:3:2:1), cu neutralizarea ulterioară a amestecului obținut cu o soluție de hidroxid de calciu (pH = 5,0...5,5). Reacția decurge în 90...120 min conform următoarei scheme:

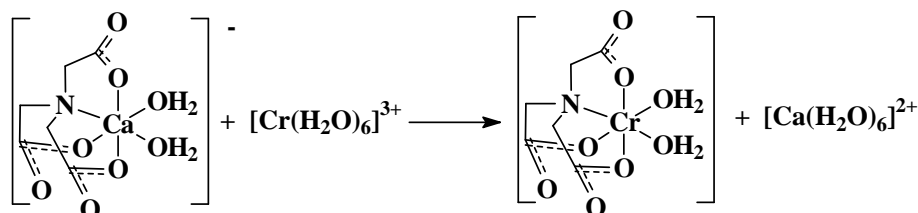


Mecanismul prezentei reacții constă în aceea că la prima treaptă de sinteză în amestecul reactant are loc dizolvarea carbonatului de calciu în acidul nitrilotriacetic :



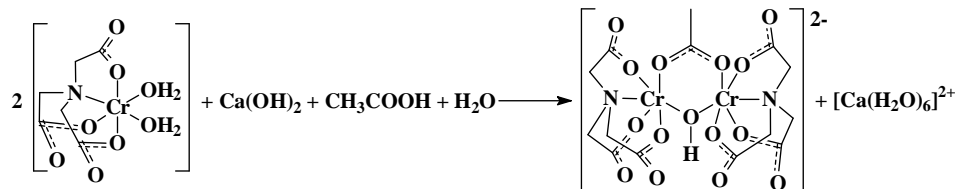
5

La treapta a doua are loc substituția ionului central de calciu din sfera internă a anionului complex format cu ionul de crom(3+):



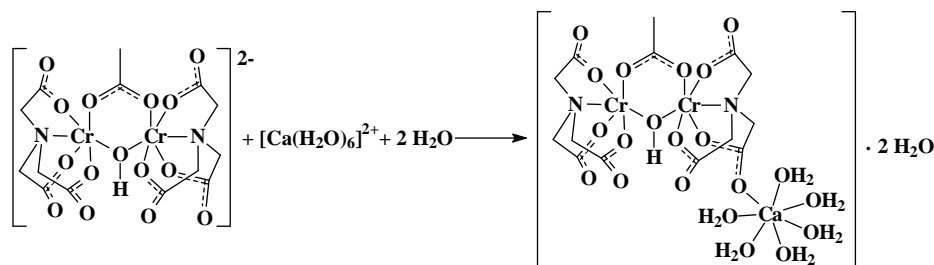
10

Mai departe moleculele de apă în diaquanitriacetatocrom se înlocuiesc cu hidroxo-grupa și acetat-ion, ceea ce conduce la dimerizarea compusului complex și trecerea lui în formă anionică:



15

Acest anion atrage cationul de hexaaqualcalciu și se leagă cu el prin intermediul atomului de oxigen al unei din grupele carboxile coordonate. Datorită acestui proces, numărul de coordinare al ionului de calciu se mărește până la șapte:



Procedul de obținere a compusului revendicat este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile, randamentul constituie 74% față de cel calculat. Complexul este stabil în contact cu aerul, puțin solubil în apă și alcooli, este solubil în dimetilformamidă și dimetilsulfoxidă, practic insolubil în eter.

La recristalizarea dihidratului de {(hexaaquacalciu)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilo-triacetatocrom(III))]} din soluții apoase au fost obținute monocristale, structura cărora a fost stabilită cu ajutorul analizei cu raze X (Fig. 1, 2). Cristalele sunt triclinice: $a = 11,0158(3)$, $b = 11,7105(3)$, $c = 13,5750(4)$

$\alpha = 110,744(2)$, $\beta = 95,038(1)$, $\gamma = 116,989(1)^\circ$, grupa spațială $P\bar{1}$, $Z = 2$, $R = 0,0667$.

Structura trinucleară $[\text{CaCr}_2(\text{?}-\text{OH})(\text{?}-\text{OAc})(\text{nta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (OAc – acetat-ion, nta – nitrilotriacetat-ion), se formează în rezultatul legăturii dintre ionii complecși binucleari $[\text{Cr}_2(\text{?}-\text{OH})(\text{?}-\text{OAc})(\text{nta})_2]^{2-}$ și $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ prin intermediul unei grupe carboxilice a ligandului nta, care îndeplinește o funcție de ligand-punte ?-O,O'-. (Fig. 1). Doi atomi de crom sunt legați printr-un ligand-punte hidroxid- și unul carboxilat-, iar distanța $\text{Cr1} \cdots \text{Cr2}$ este egală cu $3,540(1)$ Å. Distanțele $\text{Cr} \cdots \text{Ca}$ sunt mult mai mari: $6,122(1)$ și $8,833(1)$ Å pentru Cr(1) și Cr(2), respectiv. Structura cristalină a compusului revendicat poate fi caracterizată ca o rețea 2D consolidată de multiple legături de hidrogen (Fig. 2). Toate posibilitățile de formare a legăturilor de hidrogen în cristal sunt realizate totalmente. În acest caz, atomii de oxigen ai grupelor carboxilice se comportă ca acceptori, în timp ce moleculele de apă și grupele ?-OH se comportă ca donatori de protoni.

Exemplu de obținere al dihidratului de {(hexaaquacalciu)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotriacetatocrom(III))]}.

La amestecul ce conține 0,38 g (2 mmoli) H_3nta și 0,3 g (3 mmol) CaCO_3 fin dispersat se adaugă 50 ml apă. Se încălzește în baie de apă la temperatura de 95°C , apoi se adaugă 0,4 ml acid acetic glacial. După ce se dizolvă CaCO_3 la soluția obținută se adaugă 0,52 g (2 mmoli) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dizolvat în 15 ml apă (se menține temperatura de 95°C). După o oră întrerupem încălzirea și la agitare adăugăm cu picătura soluție saturată de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ până la un pH = 5,0...5,5. După aceste operații soluția își schimbă culoarea din violet în verde-albăstrie intensă. Amestecul reactant se filtrează și se concentrează prin evaporare ($\sim 50^\circ\text{C}$) până la un volum de 10...15 ml. După 7 zile din soluție se obține o substanță cristalină de culoare roșie, care se separă prin filtrare, se spală cu soluția mamă, alcool, apoi eter. Se usucă la temperatura camerei. Randamentul – 0,55 g (74%).

Determinat, % : C 22,71, H 4,36, Cr 14,04, N 3,78.

Calculat pentru compusul $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{CaCr}_2\text{N}_2\text{O}_{23}$, % : C 23,53, H 3,90, Cr 13,90, N 3,17.

În spectrul IR al compusului dat au fost identificate următoarele benzi, (cm^{-1}) : 3312 – $\nu(\text{OH})$; 1630 – $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, 1466 – $\nu(\text{CO}_2)$; 1377, 1335 și 1278 – $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$; 1212 și 1094 – $\nu(\text{CN})$; 1016 și 936 – $\nu(\text{CC})$; 910 – $\delta(\text{CrOH})$; 749 – $\delta(\text{CO}_2)$; 599 – $\rho_{\text{as}}(\text{CO}_2)$.

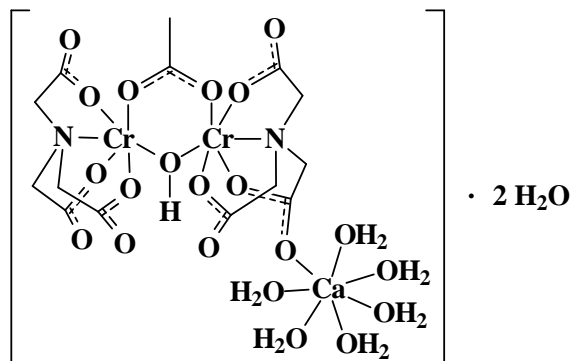
Studiul proprietăților electrice (electrometrul ITH-7, diapazonul măsurărilor de la 10^6 până la 10^{16} $\Omega\text{-cm}$) al dihidratului de {(hexaaquacalciu)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotriacetatocrom(III))]} a demonstrat, că acest compus posedă proprietăți dielectrice puternic evidențiate. Rezistența sa specifică (ρ) are valoarea de $9 \cdot 10^{13}$ $\Omega\text{-cm}$, adică se află la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie, cum ar fi porțelanul electrotehnic sau are ρ mai mare decât rășinile epoxidice, sticla, getinaxul, textolitul și se află la nivelul rezistenței a celei mai apropiate soluții.

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

45

(57) Revendicări:

- 5 1. Dihidrat de $\{(\text{hexaaquacalcium})\text{-}[\text{?}\text{-hidroxi-?}\text{-acetato-O,O'}\text{-bis}(\text{nitrilotriacetatocrom(III)})]\}$ cu formula:



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

10

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 2240 G2 2003. 08.31

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

UNGUREANU Mihail

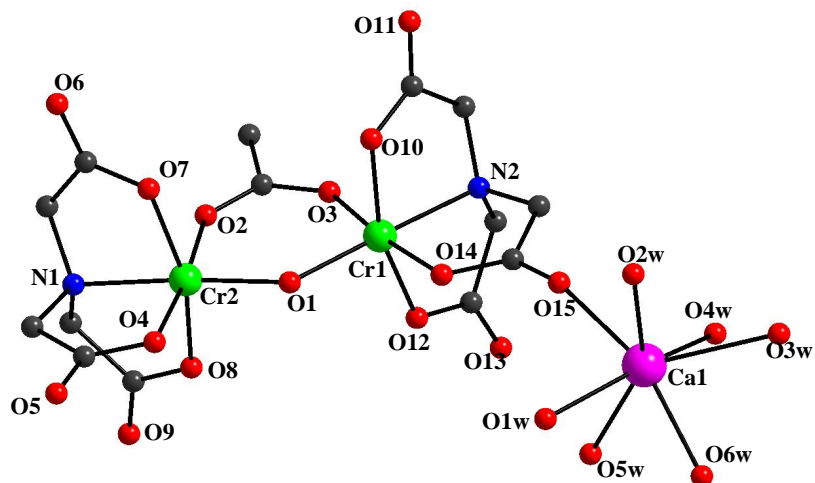


Fig. 1. Structura compusului trinuclear $[\text{CaCr}_2(\text{?}-\text{OH})(\text{?}-\text{OAc})(\text{nta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

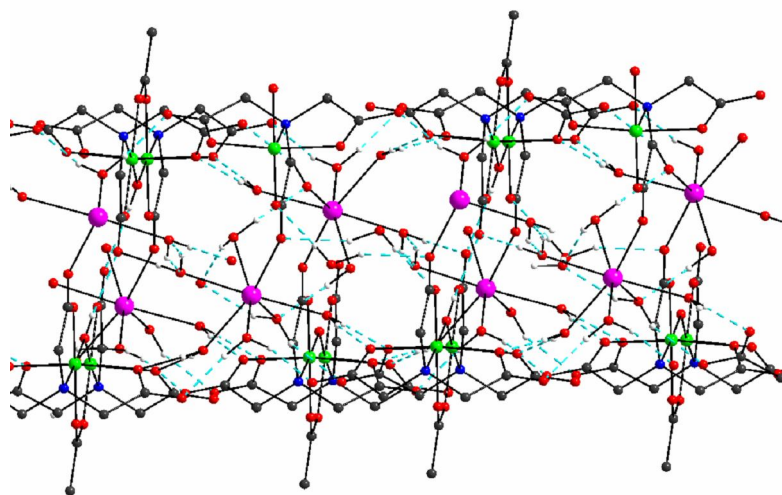


Fig. 2. Stratul 2D in structura compusului $[\text{CaCr}_2(\text{?}-\text{OH})(\text{?}-\text{OAc})(\text{nta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (atomii de hidrogen ce nu fac parte din legăturile de hidrogen sunt omise pentru claritate)