



MD 2240 G2 2003.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2240⁽¹³⁾ G2
(51) Int. Cl.⁷: C 07 C 55/24, 337/06,
229/76;
C 07 F 9/94, 15/06

(12) BREVET DE INVENȚIE

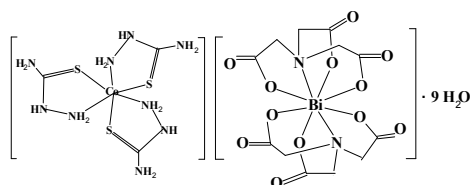
<p>(21) Nr. depozit: a 2002 0255 (22) Data depozit: 2002.10.23</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.08.31, BOPI nr. 8/2003</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; STĂVILĂ Vitalie, MD; ȚAPCOV Victor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Nonahidrat al bis(nitrilotriacetato)bismutatului(III) de
tris(tiosemicarbazid)cobalt(III) cu proprietăți dielectrice

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la chimia compușilor coordina-
tivi heterometalici.

Esența invenției constă în obținerea nonahi-
dratului bis(nitrilotriacetato)bismutatului(III) de
tris(tiosemicarbazid)cobalt(III) cu formula:



5 care posedă proprietăți dielectrice.

Rezultatul constă în obținerea unui compus
coordinativ heterometalic cu o rezistență specifică
de 7,5...30,0 ori mai înaltă decât analogii lui
structurali.

10 Revendicări: 2

15

MD 2240 G2 2003.08.31

MD 2240 G2 2003.08.31

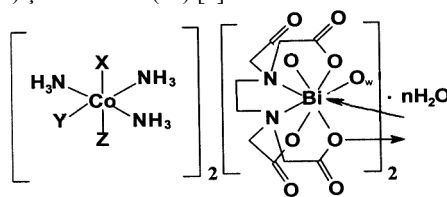
3

Descriere:

Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi heterometalici și anume la nonahidratul bis(nitrilotriacetato)bismutatului(III) de tris(tiosemicarbazid)cobalt(III) $[\text{Co}(\text{tios})_3][\text{Bi}(\text{Nta})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, unde $\text{tios} = \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$, $\text{H}_3\text{Nta} = \text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$. Acest complex are rezistența specifică înaltă și poate fi utilizat în tehnica electrică în calitate de material dielectric.

Compusul coordinativ declarat, proprietățile lui și metoda de sinteză nu sunt descrise în literatură.

Cei mai apropiați compusului declarat după structură, esența tehnică și rezultatul obținut sunt materialele dielectrice (soluția proximală și analogul structural) pe baza combinațiilor coordinative heterometalice ale cobaltului(III) și bismutului(III) [1] cu formula :



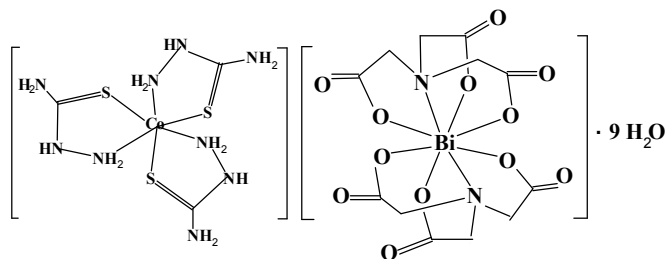
I – IV

unde $X = \text{NO}_2$ (I, II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ (III), $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ (IV) ; $Y = \text{NH}_3$ (I), NO_2 (II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ (III), $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ (IV) ; $Z = \text{NO}_2$ (I), NH_3 (II-IV) ; $n = 0$ (II), 2 (IV), 3 (I, III).

Acești compuși manifestă una din cea mai înaltă rezistență specifică ($\rho = 2-8 \cdot 10^{13} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$) din toți compușii complecși cunoscuți ai metalelor tranzitive cu proprietăți dielectrice și se află la nivelul unor materiale izolatoare folosite în industrie cum sunt porțelanul electrotehnic și rășinile epoxidice. Însă și această rezistență este insuficientă pentru aplicare în practică.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea unui astfel de material dielectric, care ar asigura o rezistență specifică mai înaltă.

Esența invenției constă în obținerea nonahidratului bis(nitrilotriacetato)bismutatului (III) de tris(tiosemicarbazid)cobalt(III) cu formula:



care posedă proprietăți dielectrice.

Rezultatul invenției constă în sinteza compusului coordinativ heterometalic, care are rezistența specifică de 7,5...30,0 ori mai înaltă decât analogii lui structurali.

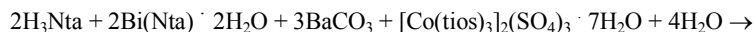
Analiza comparativă a complexului declarat cu analogii structurali demonstrează că el se deosebește printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute și anume:

a) înlocuirea moleculelor de amoniac și acido-liganzilor din sfera interioară a cationului cu trei molecule de tiosemicarbazidă;

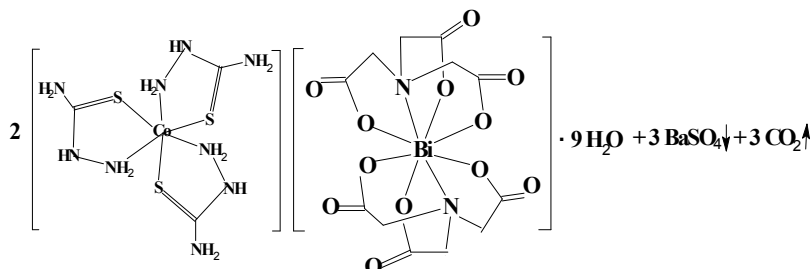
b) înlocuirea moleculei de apă și etilendiamintetraacetat-ionului din sfera interioară a anionului cu doi nitrilotriacetat-ioni.

Datorită particularităților caracteristice sus-amintite ale compusului declarat se obține un rezultat tehnic net superior în comparație cu analogul structural.

Nonahidratul bis(nitrilotriacetato)bismutatului(III) de tris(tiosemicarbazid)cobalt(III) se obține la interacțiunea soluțiilor apoase de H_3Nta cu $\text{Bi}(\text{Nta})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaCO_3 și $[\text{Co}(\text{tios})_3]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ luate în raport molar 2:2:3:1 cu separarea ulterioară a sedimentului de sulfat de bariu prin filtrare și evaporarea soluției obținute. Reacția decurge conform următoarei scheme a ecuației:



40



unde $H_3Nta = N(CH_2COOH)_3$, $tios = H_2N-NH-C(S)-NH_2$

Luând în considerație cele spuse mai sus, se poate presupune că mecanismul reacției de formare a complexului declarat este determinat de adăugarea la $Bi(Nta) \cdot 2H_2O$, compus coordinativ nesaturat, a unei molecule de H_3Nta și formarea acidului complex $H_3[Bi(Nta)_2]$. La următoarea treaptă de sinteză are loc neutralizarea acestui acid cu $BaCO_3$ și formarea soluției de sare complexă $Ba_3[Bi(Nta)_2]_2$. La ultima etapă, în soluție decurge reacția de schimb între această sare și heptahidratul sulfatului de tris(tiosemicarbazid)cobalt(III). După separarea sedimentului de $BaSO_4$ și evaporarea ulterioară a amestecului reactant se obține $[Co(tios)_3][Bi(Nta)_2] \cdot 9H_2O$, { $tios = H_2N-NH-C(S)-NH_2$, $H_3Nta = N(CH_2COOH)_3$ }.

Procedeele de obținere a compusului coordinativ declarat este simplu în executare, substanțele inițiale fiind accesibile [2, 3], randamentul constituie 56% față de cel teoretic calculat.

Exemplu de obținere a nonahidratului bis(nitrilotriacetato)bismutatului(III) de tris(tiosemicarbazid)cobalt(III). La amestecul din 0,1911 g (0,001 mol) de H_3Nta și 0,4331 g (0,001 mol) de $Bi(Nta) \cdot 2H_2O$ { $H_3Nta = N(CH_2COOH)_3$ } s-au adăugat 50 ml de apă și s-a încălzit în baie cu apă, agitând permanent, până la dizolvarea lor completă. La soluția obținută s-a adăugat în porții mici 0,1970 g (0,001 mol) $BaCO_3$. După terminarea reacției de neutralizare, la amestecul reactant s-a adăugat soluția fierbinte din 0,5328 g (0,0005 mol) de $[Co(tios)_3]_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$, dizolvat într-o cantitate minimă de apă. După separarea sedimentului $BaSO_4$, soluția s-a lăsat pentru cristalizare. Peste 3-4 ore din ea se depun cristale de culoare violetă, care se filtrează prin filtru din sticlă, se spală cu cantități mici de alcool etilic, eter și se usucă la aer până la masă constantă. Complexul sintetizat este insolubil în eter, benzen, hexan, puțin solubil în alcoolii alifatici și apă, solubil în dimetilformamidă și dimetilsulfoxidă.

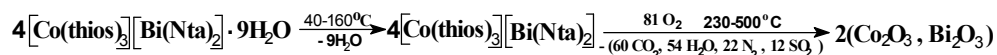
Determinat, % : C – 16,88, H – 4,39, Bi – 19,06, Co – 5,28, N – 14,06; pentru $C_{15}H_{45}BiCoN_{11}O_{21}S_3$ calculat, % : C – 16,68, H – 4,17, Bi – 19,37, Co – 5,47, N – 14,27.

Cercetarea microscopică vizuală a complexului declarat a demonstrat că el se caracterizează prin omogenitate de fază. În absența monocristalelor acestui complex pentru stabilirea individualității componentei și structurii au fost utilizate magnetochimia, spectroscopia IR și analiza termică.

Cercetarea magnetochimică a $[Co(tios)_3][Bi(Nta)_2] \cdot 9H_2O$ a demonstrat că el este diamagnetic (atomul de cobalt în complexul dat se află în stare de oxidare +3).

Cu scopul determinării modului de coordonare a liganzilor cu ionii centrali a fost efectuată analiza comparativă a spectrelor IR ale tiosemicarbazidei (tios), acidului nitrilotriacetic (H_3Nta), $[Co(tios)_3]_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$, $Bi(Nta) \cdot 2H_2O$ și complexului declarat. S-a determinat că tiosemicarbazida în $[Co(tios)_3][Bi(Nta)_2] \cdot 9H_2O$ se comportă ca ligand bidentat-N,S. Cele spuse se confirmă prin prezența în spectrul compusului coordinativ heterometalic a benzilor $\delta(NH)_{amino} = 720$ și $\nu(C=S) = 688 \text{ cm}^{-1}$, care sunt deplasate în domeniul frecvențelor joase cu 20-15 cm^{-1} în comparație cu benzile respective ale tiosemicarbazidei. Confirmă aceasta și apariția în spectrul IR al compusului declarat a trei benzi de oscilație noi în domeniul 530-405 cm^{-1} , condiționate de oscilațiile de valență a legăturilor cobalt-azot (527 și 412 cm^{-1}) și cobalt-sulf (452 cm^{-1}). Compararea spectrelor compusului declarat și $Bi(Nta) \cdot 2H_2O$ a demonstrat că pozițiile principalelor benzi caracteristice de absorbție coincid [$\nu_{as}(COO) = 1586$, $\nu_s(COO) = 1398$ și $\nu(Bi-O) = 482 \text{ cm}^{-1}$], ceea ce confirmă identitatea modului de coordonare a nitrilotriacetat-ionului. În baza rezultatelor obținute se poate presupune că numărul de coordonare al atomului de bismut în anionul complex al compusului declarat este egal cu 8. Șase locuri coordinative în sfera internă a atomului central sunt ocupate cu șase atomi de oxigen ai grupelor carboxilice, iar ultimele două locuri – de atomi de azot ai nitrilotriacetat-ionilor.

Pe derivatograma compusului declarat sunt prezente câte un efect endotermic și un efect exotermic. Prima treaptă de piroliză reprezintă procesul de deshidratare, iar ultima - destrucția termooxidativă a liganzilor în complex. Aceste procese pot fi descrise prin următoarea ecuație de reacție topochemică :



MD 2240 G2 2003.08.31

5

Astfel în baza rezultatelor investigației compusului declarat cu ajutorul metodelor fizico-chimice a fost stabilită structura lui.

5 Studiul proprietăților electrice (electrometrul ИТН-7, domeniul măsurărilor de la 10^6 până la 10^{16} Ohm·cm) ale combinației $[\text{Co}(\text{thios})_3][\text{Bi}(\text{Nta})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a demonstrat (tabel), că acest compus posedă proprietăți dielectrice puternic pronunțate. Rezistența lui specifică (ρ) are valoarea de $6 \cdot 10^{14}$ Ohm·cm, adică se află la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie cum este porțelanul electrotehnic sau are ρ mai mare decât rășinile epoxidice, sticla, getinaxul, textolitul și de 7,5-30,0 ori depășește rezistența analogilor lui structurali.

10 Proprietățile relevate ale complexului declarat prezintă interes pentru tehnica electrică în aspectul extinderii arsenalului de materiale dielectrice.

Tabel

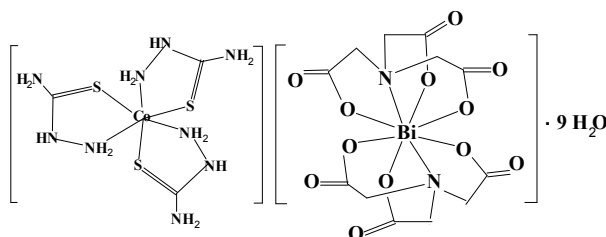
Rezultatele studierii proprietăților dielectrice ale compusului declarat

№	Material dielectric	Rezistența specifică (ρ) la 294 K (Ohm · cm)
1	$1,6-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$8 \cdot 10^{13}$
2	$1,2-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]$	$2 \cdot 10^{13}$
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3][\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{13}$
4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{13}$
5	$[\text{Co}(\text{thios})_3][\text{Bi}(\text{Nta})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$6 \cdot 10^{14}$

15 *Notă:* Valorile rezistenței specifice ale materialelor 1-4 sunt luate din [1].

(57) Revendicare:

1. Nonahidratul bis(nitrilotriacetato)bismutatului(III) de tris(tiosemicarbazid)cobalt(III) cu formula :



20

2. Compus coordinativ conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** posedă proprietăți dielectrice.

(56) Referințe bibliografice

1. MD 2146 B1 2003.04.30

Șef Secție:

EGOROVA Tamara

Examinator:

GROSU Petru

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria