

Invenția se referă la compușii coordinativi heterometalici din clasa aminopolicarboxilaților bismutului(III) cu unele elemente din blocul *d*, și anume la trihidratul etilendiamintetraacetatobismutului(III) de nitropentaaminocobalt(III) și trihidratul etilendiamintetraacetatobismutului(III) de (tiocianato-N)pentaamin-cobalt(III).

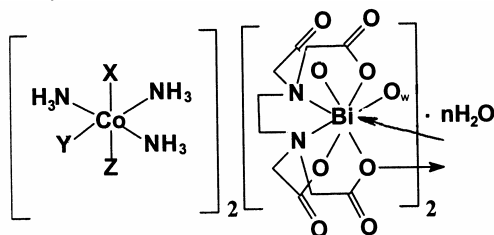
Compușii declarați, proprietățile lor și metodele de obținere nu sunt descrise în literatură.

Ca cele mai apropiate soluții ale substanțelor declarate pot servi diferiți polimeri anorganici și organici (porțelanul electrotehnic, sticla, rășinile epoxidice, getinaxul, textolitul etc.), care au rezistență specifică înaltă și găsesc aplicare în tehnica electrică în calitate de materiale dielectrice [1].

Producerea lor tehnologică este destul de anevoioasă și complicată, din cauza temperaturilor înalte și duratei considerabil de mare a proceselor de obținere.

Dezavantajul acestor materiale constă în faptul că ele posedă o rezistență specifică insuficient de mare.

Din compușii complecși cunoscuți ai metalelor tranzitive cu proprietăți dielectrice, materiale dielectrice în bază de combinații coordinative heteronucleare ale cobaltului(III) și bismutului(III) (analogul structural) cu formula:

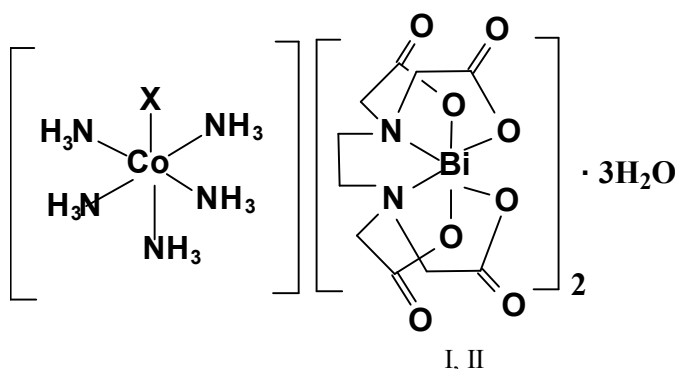


unde $X = \text{NO}_2$ (I , II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$, $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$; $Y = \text{NH}_3$ (I), NO_2 (II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ (III), $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ (IV); $Z = \text{NO}_2$ (I), NH_3 (II-IV); $n = 0$ (II), 2 (IV), 3 (I , III); $\text{O}_w = \text{H}_2\text{O}$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

manifestă una dintre cele mai înalte rezistențe ($\rho = 2 - 8 \cdot 10^{13} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$). Acești compuși, deocamdată, nu-și au găsit aplicare practică.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea unor materiale dielectrice, care ar asigura o rezistență specifică mai sporită.

Esența invenției constă în obținerea trihidratului etilendiamintetraacetato-bismutului(III) de nitropentaaminocobalt(III) și trihidratului etilendiamintetraacetato-bismutului(III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt(III) cu formula:



unde $X = \text{NO}_2$ (I), NCS (II),

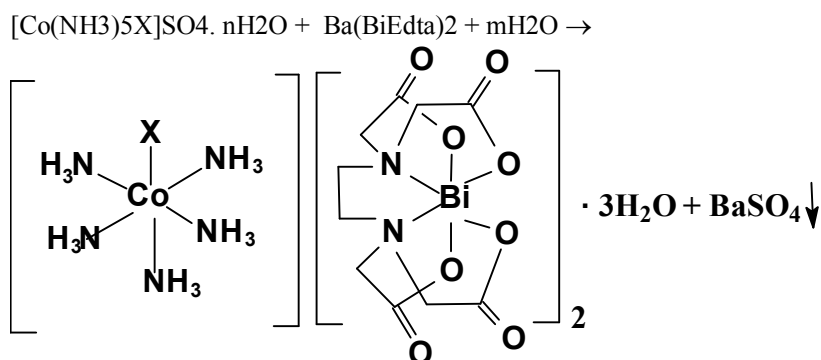
care pot fi utilizați ca materiale dielectrice.

Rezultatul invenției constă în sinteza compușilor I și II, care au rezistență specifică la nivelul porțelanului electrotehnic, sau au ρ mai mare decât rășinile epoxidice, sticla, getinaxul, textolitul și de 40...50 ori depășesc rezistența analogului lor structural.

Analiza comparativă a complecșilor declarați cu analogii structurali demonstrează că ei se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute, din cauza că au cationi complecși diferiți. Datorită particularităților caracteristice ale compușilor I și II se obține un rezultat tehnic net superior în comparație cu analogii structurali.

Complecșii declarați se obțin la interacțiunea soluției apoase de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$X = \text{NO}_2$ (I), NCS (II); $n = 0$ (I), 2 (II)] cu $\text{Ba}(\text{BiEdta})_2$ [$\text{H}_4\text{Edta} = (\text{HOOCCH}_2)_2\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$] în raport molar de 1:1 cu

separarea ulterioară a sedimentului de sulfat de bariu prin filtrare și precipitarea compusului final cu etanol. Reacția de formare a complexilor I și II decurge conform următoarei scheme:



I, II

unde X = NO₂ (I), NCS (II); n = 0(I), 2(II); H₄Edta = (HOOCCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂COOH)₂; m = 1(II), 3(I).

Mecanismul reacției date constă în faptul că în amestecul reactant are loc reacția de schimb dintre sulfatii acidopentaamincobaltului(III) și sarea de bariu a acidului complex Bi(HEdta). După separarea sedimentului BaSO₄ și precipitarea complexului final cu alcool etilic se obțin complexii I și II. Procedeu de obținere a compușilor declarați este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile (Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Kobalt. Teil B. Die Ammine des Kobalts. Berlin-1930, p. 376, Summers S. P., Abboud K. A., Farrah S. R., Palenik G. J. Synthesis and Structures of Bismuth (III) Complexes with Nitrilotriacetic Acid, Ethylenediaminetetraacetic Acid and Diethylenetriaminepentaacetic Acid // Inorg. Chem. 1994, Vol. 33. No.1, P. 88-92).

Exemplu de obținere a trihidratului etilendiamintetraacetatobismutatului(III) de nitropentaamincobalt(III) (compusul I). Se amestecă 50 ml de soluție apoasă care conține 10 mmoli de Ba(BiEdta)₂ [H₄Edta = (HOOCCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂COOH)₂] cu soluția a 10 mmoli de [Co(NH₃)₅NO₂]₂SO₄ într-o cantitate minimă de apă. După separarea sedimentului BaSO₄ prin filtrare, la amestecul reactant obținut se adaugă un volum egal de alcool etilic. Din soluție se depun cristale mărunte de culoare galbenă care se filtrează prin filtru de sticlă, se spală cu etanol, eter și se usucă la aer până la masă constantă. Randamentul constituie 65 % de la cel teoretic calculat.

Determinat, % : Bi – 33,42, Co – 4,93, N – 11,41. Pentru C₂₀H₄₅Bi₂CoN₁₀O₂₁ calculat, %: Bi – 33,75, Co – 4,76, N – 11,31.

Datele spectroscopiei IR, cm⁻¹: vas(C-O)COO = 1560, vs(C-O)COO = 1370, v(N-O) = 1330 cm⁻¹.

Exemplu de obținere a trihidratului etilendiamintetraacetatobismutatului(III) de (tiocianato-N)pentaamincobalt(III). Complexul II de culoare oranj a fost obținut cu randamentul 80%, după metoda descrisă mai sus la interacțiunea soluțiilor apoase de [Co(NH₃)₅NCS]₂SO₄ · 2H₂O și Ba(BiEdta)₂ luate în raport molar de 1:1.

Determinat, %: Bi – 33,41, Co – 4,72, N – 11,33. Pentru C₂₁H₄₅Bi₂CoN₁₀O₁₉S calculat, %: Bi – 33,42, Co – 4,71, N – 11,20.

Datele spectroscopiei IR, cm⁻¹: vas(C-O)COO = 1580, vs(C-O)COO = 1360, v(C-N)NCS = 2090, v(C-S)NCS = 770 cm⁻¹.

Complexii sintetizați sunt solubili în apă, puțin solubili în acetonitril și dimetilformamidă, insolubili în alcooli și eter. Cercetarea lor vizuală cu ajutorul microscopului a stabilit, că ei sunt omogeni. Din lipsa monocristalelor compușilor I și II, pentru determinarea individualității compoziției și structurii lor, în afară de analiza elementelor s-a folosit spectroscopia IR și termogravimetria.

Spectrele IR ne permit determinarea modului de coordonare a grupelor NO₂ – și NCS – în sfera interioară a cationilor [Co(NH₃)₅X]₂⁺. În cazul complexului I frecvența oscilației legăturii N-O are valori între 1340...1320 cm⁻¹. Conform datelor din literatură, aceasta vorbește despre coordonarea grupei NO₂⁻ la atomul de cobalt prin atomul de azot. În complexul II frecvența oscilației legăturii C-S se află în domeniul 780...760 cm⁻¹ (ca și în [Co(NH₃)₅NCS]₂SO₄ · 2H₂O pentru care structura este determinată cu ajutorul analizei cu raze X). Aceste date experimentale ne permit să presupunem, că în cazul [Co(NH₃)₅NCS][BiEdta]₂·3H₂O, la fel ca și în cazul dihidratului sulfatului de (tiocianato-N)pentaamincobalt(III), coordonarea grupei NCS⁻ la atomul central se realizează prin atomul de azot. Structura anionului etilendiamintetraacetatobismutat(III) a fost presupusă în baza rezultatelor analizei comparative a spectrelor IR a complexilor declarați și a compușilor coordinativi heterometalici, care conțin anionul [BiEdta]⁻. S-a determinat că pozițiile principalelor benzi caracteristice de absorbție coincid, ceea ce confirmă identitatea structurilor anionilor. În baza rezultatelor obținute se poate de presupus, că numărul de coordonare al

atomului de bismut în anioni complecși ai compușilor I și II este egal cu 6. Atomii de azot ai anionului etilendiamintetraacetat ocupă vârfurile cis pe muchia laterală a octaedrului. Patru locuri coordinative în sfera interioară a atomului de bismut sunt ocupate de patru atomi de oxigen ai grupelor carboxilice.

Analiza termică a complecșilor declarați a demonstrat că termoliza lor decurge în două trepte: în intervalul de temperaturi 45...130°C pe derivatograme are loc efectul endotermic cu micșorarea masei, care corespunde detașării moleculelor de apă de cristalizare, iar la 420°C (I) și 490°C (II) cu efect exotermic decurge distrucția lor termooxidativă.

Astfel în baza rezultatelor investigării compușilor I și II cu ajutorul metodelor fizico-chimice a fost stabilită structura lor.

Studiul proprietăților electrice (electrometrul ИТН-7, diapazonul măsurărilor de la 106 până la 1016 Ohm.cm) ale I și al II-ea compus a demonstrat (vezi tabelul) că ei posedă proprietăți dielectrice puternic evidențiate. Rezistența lor specifică (ρ) posedă valori în intervalul 4.1014...5.014 Ohm. cm, adică se află la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie, așa ca porțelanul electrotehnic, este mai mare decât ρ rășinilor epoxidice, sticlei, getinaxului, textolitului și depășește de 5...25 ori rezistența analogilor lor structurali.

Proprietățile depistate ale complecșilor declarați prezintă interes pentru tehnică electrică în aspectul extinderii arsenalului de materiale dielectrice.

Tabelul
Rezultatele studierii proprietăților dielectrice ale complexilor declarați

	Material dielectric*	Rezistența specifică (ρ) la 293 K (Ohm .cm)
	Porțelanul electrotehnic	1013 – 1015
	Rășinile epoxidice	1013 – 1014
	Sticla	108 – 1013
	Getinaxaul	1010– 1011
	Textolitul	109 – 1010
	1,6-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] ₂ [Bi(H ₂ O)(Edta)] ₂ 4H ₂ O	8 . 1013
	1,2-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] ₂ [Bi(H ₂ O)(Edta)] ₂	2 . 1013
	[Co(NH ₃) ₄ CO ₃] ₂ [Bi(H ₂ O)(Edta)] ₂ . 6H ₂ O	4 . 1013
	[Co(NH ₃) ₄ (C ₂ O ₄)] ₂ [Bi(H ₂ O)(Edta)] ₂ . 6H ₂ O	5 . 1013
0	[Co(NH ₃) ₅ NO ₂][BiEdta] ₂ .3H ₂ O	4 . 1014
1	[Co(NH ₃) ₅ NCS][BiEdta] ₂ .3H ₂ O	5 . 1014

a Notă : Valorile rezistenței specifice ale materialelor 1-5 sunt luate din [1], iar 6-9 – din [2].