



MD 2213 B1 2003.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2213 (13) B1
(51) Int. Cl.⁷: C 07 C 229/76;
C 07 F 9/94;
C 01 G 51/12

(12) BREVET DE INVENȚIE

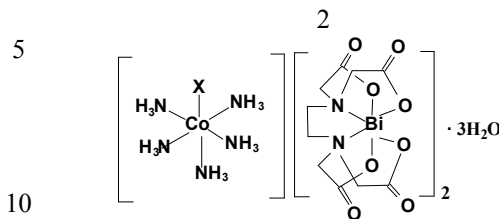
Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2001 0307 (22) Data depozit: 2001.09.18	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.07.31, BOPI nr. 7/2003
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; STĂVILĂ Vitalie, MD; ȚAPCOV Victor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Trihidrații etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de nitropentaaminocobalt (III) și etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt (III) ca materiale dielectrice

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la compușii coordinațivi heterometalici ai bismutului(III) cu Co(III). Acești complecși posedă o rezistență specifică înaltă și își pot găsi aplicare în electrotehnică.

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



I, II,
unde X=NO₂ (I), NCS (II) care pot fi utilizați
ca materiale dielectrice.

Revendicări: 1

MD 2213 B1 2003.07.31

Descriere:

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

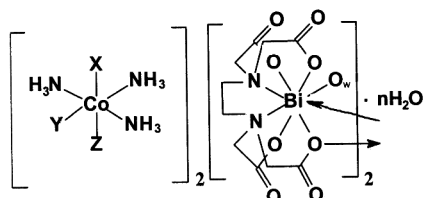
Compușii declarați, proprietățile lor și metodele de obținere nu sunt descrise în literatură.

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) (analogii structurali) cu formula:

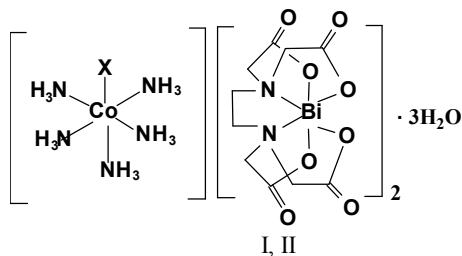


unde X = NO₂ (I, II), 1/2 CO₃ (III), 1/2 C₂O₄ (IV); Y = NH₃ (I), NO₂ (II), 1/2 CO₃ (III), 1/2 C₂O₄ (IV); Z = NO₂ (I), NH₃ (II-IV); n = 0 (II), 2 (IV), 3 (I, III); O_w = H₂O (I, II),

manifestă una dintre cele mai înalte rezistențe ($\rho = 2 - 8 \cdot 10^{13}$ Ohm · cm (2)). Acești compuși, deocamdată, nu au 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 etilendiamintetraacetatobismutatului(III) de nitropentaaminocobalt(III) și trihidratului etilendiamintetraacetatobismutatului(III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt(III) cu formula:



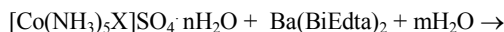
unde X=NO₂ (I), NCS (II),

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.

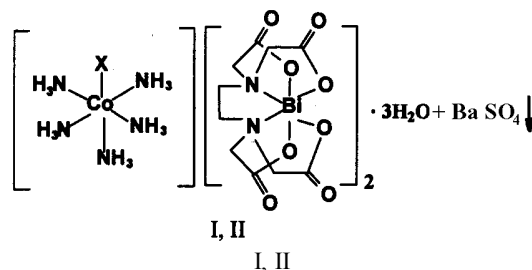
Analiza comparativă a complecșilor declarați cu analogii structurali demonstrează că ei se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute, din cauza că au cationi complecși diferiți. Datorită particularităților caracteristice ale compușilor I și II se obține un rezultat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

Complecșii declarați se obțin la interacțiunea soluției apoase de [Co(NH₃)₅X]SO₄ · nH₂O [X = NO₂ (I), NCS (II); n = 0 (I), 2 (II)] cu Ba(BiEdta)₂ [H₄Edta = (HOOCCH₂)₂-N(CH₂)₂N(CH₂COOH)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 complecșilor I și II decurge conform următoarei scheme:



MD 2213 B1 2003.07.31

4



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

5 Mecanismul reacției date constă în faptul că în amestecul reactant are loc reacția de schimb dintre sulfatii acidopentaaminocobaltului(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 compuşilor 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.,
10 Abboud K. A., Farrah S. R., Palenik G. J. Synthesis and Structures of Bismuth (III) Complexes with Nitrioltriactic Acid, Ethylenediaminetetraacetic Acid and Diethylenetriaminepentaacetic Acid // Inorg. Chem. 1994, Vol. 33. No.1, p. 88-92).

Exemplu de obținere a trihidratului etilendiamintetraacetatobismutatului(III) de nitropentaaminocobalt(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]SO₄ într-o cantitate
15 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.

20 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: ν_{as}(C-O)_{COO} = 1560, ν_s(C-O)_{COO} = 1370, ν(N-O) = 1330 cm⁻¹.

Exemplu de obținere a trihidratului etilendiamintetraacetatobismutatului(III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt(III). Complexul II de culoare oranj a fost obținut cu randamentul 80%, după metoda descrisă mai
25 sus la interacțiunea soluțiilor apoase de [Co(NH₃)₅NCS]SO₄ · 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.

30 Datele spectroscopiei IR, cm⁻¹: ν_{as}(C-O)_{COO} = 1580, ν_s(C-O)_{COO} = 1360, ν(C-N)_{NCS} = 2090, ν(C-S)_{NCS} = 770 cm⁻¹.

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

35 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]SO₄ · 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)pentaaminocobalt(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 ale complexelor declarați și ale compuşilor coordonativi heterometalici, care conțin anionul [BiEdta]⁻. S-a determinat că pozițiile principalelor benzi caracteristice de absorbție coincid, ceea ce confirmă identitatea structurilor anionilor. În
45 baza rezultatelor obținute se poate de presupus, că numărul de coordinație al atomului de bismut în anioni complecși ai compuşilor I și II este egal cu 8. 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.

50 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.

MD 2213 B1 2003.07.31

5

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

5 Studiul proprietăților electrice (electrometrul ИТН-7, diapazonul măsurărilor de la 10^6 până la 10^{16} 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 $4 \cdot 10^{14} \dots 5 \cdot 10^{14}$ 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.

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

Tabelul

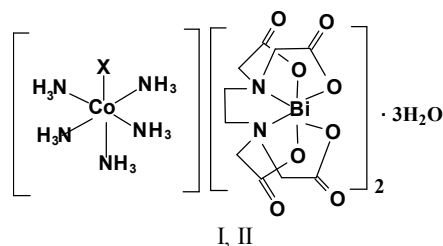
Rezultatele studierii proprietăților dielectrice ale complecșilor declarați

№	Material dielectric *	Rezistența specifică (ρ) la 293 K (Ohm·cm)
1	Porțelanul electrotehnic	$10^{13} \dots 10^{15}$
2	Rășinile epoxidice	$10^{13} \dots 10^{14}$
3	Sticla	$10^8 \dots 10^{13}$
4	Getinaxul	$10^{10} \dots 10^{11}$
5	Textolitul	$10^9 \dots 10^{10}$
6	$1,6\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$8 \cdot 10^{13}$
7	$1,2\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2$	$2 \cdot 10^{13}$
8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{13}$
9	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{13}$
10	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{14}$
11	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{14}$

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

(57) Revendicare:

20 Trihidrații etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de nitropentaaminocobalt(III) și etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt (III) cu formula:



25

unde X=NO₂ (I), NCS (II)
ca materiale dielectrice.

(56) Referințe bibliografice:

1. Таблицы физических величин / Под ред. И. К. Кикоина. Москва, Атомиздат, 1976, с. 321-332
2. MD 2146 C2 2003.04.30

Șef Direcție: CRECETOV Veaceslav

Examinator: EGOROVA Tamara

Redactor: LOZOVANU Maria