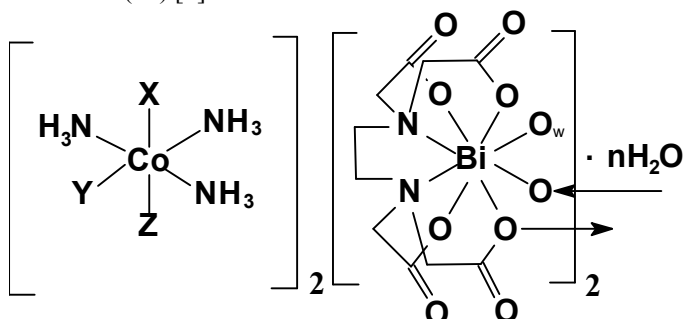


Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi heterometalici și anume la dodecahidratul dietilentriaminpentaacetatobismutatului(III) de hexaamincobalt(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Bi}(\text{DTPA})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , unde  $\text{H}_5\text{DTPA} = (\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ . Acest complex are rezistența specifică înaltă și poate fi utilizat în electrotehnică în calitate de material dielectric.

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

Cele mai apropiate de compusul declarat după structură, esența tehnică și rezultatul obținut sunt materialele dielectrice (cea mai apropiată soluție și analogul structural) în bază de combinații coordinative heterometalice ale cobaltului(III) și bismutului(III) [1] cu formula:



I – IV

unde X =  $\text{NO}_2$  (I, II),  $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ ,  $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ ;

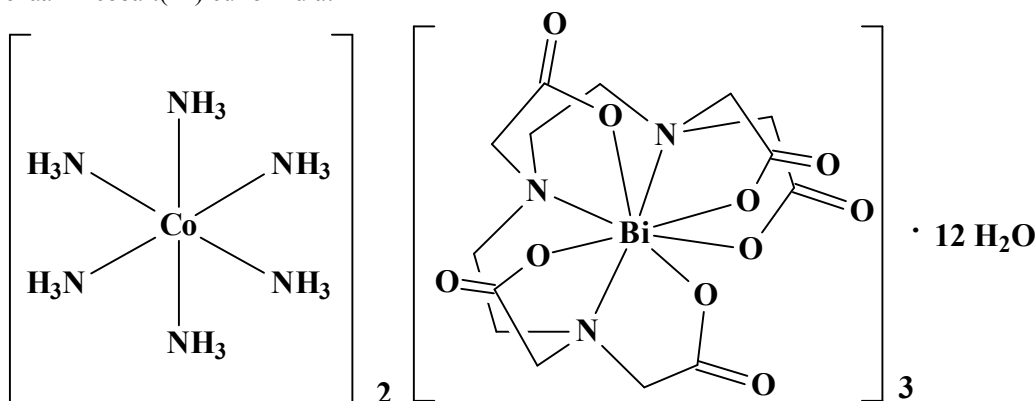
Y =  $\text{NH}_3$  (I),  $\text{NO}_2$  (II),  $\frac{1}{2} \text{CO}_3$  (III),  $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$  (IV);

Z =  $\text{NO}_2$  (I),  $\text{NH}_3$  (II-IV); n = 0 (II), 2 (IV), 3 (I, III);  $\text{Ow} = \text{H}_2\text{O}$  (I, II), lipsește (III, IV).

Acești compuși manifestă unele din cele mai înalte rezistențe specifice ( $\rho = 2 \dots 8 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ) dintre toți compușii complecși cunoscuți ai metalelor de tranziție cu proprietăți dielectrice și se află la nivelul unor materiale izolatoare folosite în industrie, ca porțelanul electrotehnic și rășinile epoxidice. Însă în unele cazuri și aceste materiale posedă rezistență insuficientă pentru aplicarea în practică, ceea ce creează necesitatea căutării unor noi substanțe cu proprietăți dielectrice.

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 dodecahidratului dietilentriaminpentaacetatobismutatului(III) de hexaamincobalt(III) cu formula:



în calitate de material dielectric.

Rezultatul invenției constă în sinteza compusului coordinativ heterometalic, care are rezistența specifică de 11...45 ori mai înaltă decât cea mai apropiată soluție și analogii lui structurali.

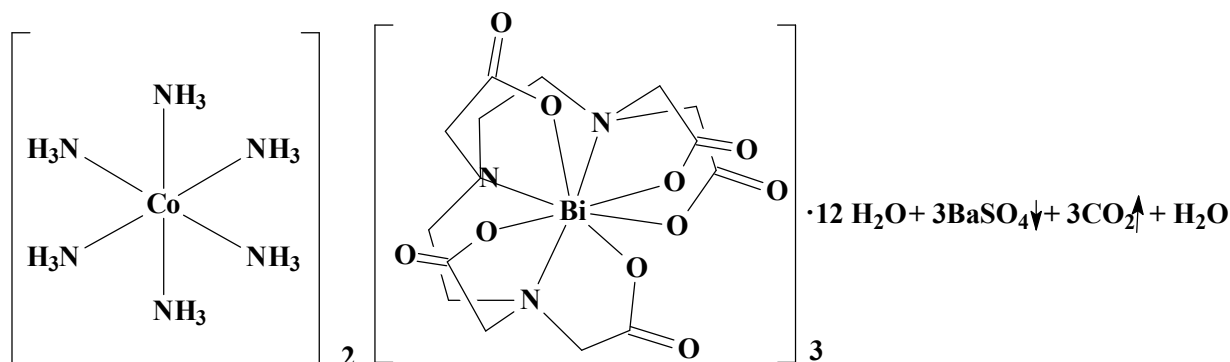
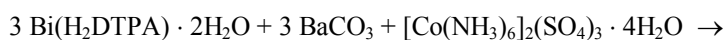
Analiza comparativă a complexului declarat cu analogii structurali demonstrează că ei se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute și anume:

- înlocuirea acido-liganzilor din sfera interioară a cationului cu molecule de amoniac;
- înlocuirea moleculei de apă și etilendiamintetraacetat-ionului din sfera interioară a anionului cu un anion dietilentriaminpentaacetat;
- raportul dintre cation și anion în  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Bi}(\text{DTPA})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  este egal cu 2 : 3, iar în analogii structurali – 1 : 1 sau 2 : 2.

Datorită particularităților caracteristice sus-amintite ale compusului declarat se obține un rezultat net superior în comparație cu analogii structurali.

Dodecahidratul dietilentriaminpentaacetatobismutatului(III) de hexaamincobalt(III) se obține la interacțiunea soluției apoase ce conține dihidratul dihidrogenodietilentriaminpentaacetatobismut  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{DTPA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{H}_5\text{DTPA} = (\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ ], carbonatul de bariu  $\text{BaCO}_3$  și tetrahidratul sulfatului de hexaamincobalt(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  luate în raport molar 3 : 3 : 1 timp de o oră cu separarea

ulterioară a sedimentului de sulfat de bariu. Compusul final se sedimentează din soluția mume cu etanol. Reacția decurge conform următoarei scheme a ecuației:



unde  $\text{H}_5\text{DTPA} = (\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$

Mecanismul reacției date constă în aceea că în amestecul reactant acidul complex  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{DTPA})$  se neutralizează cu o cantitate echivalentă de  $\text{BaCO}_3$ . În acest moment în soluție se formează  $\text{Ba}[\text{BiDTPA}]$ , care reacționează cu soluția saturată de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  într-un raport strict stoechiometric. După separarea sedimentului de  $\text{BaSO}_4$  și evaporarea ulterioară a soluției mume, complexul final se sedimentează cu etanol.

Procedeele de obținere a compusului coordinativ declarat este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile, randamentul constituie 54% față de cel teoretic calculat [Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Kobalt. Teil B. Die Ammine des Kobalts. Berlin-1930. 376 p., 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. P. 88-92].

Exemplu de obținere a dodecahidratului dietilentriaminpentaacetatobismutatului(III) de hexaamincobalt(III)

Se amestecă soluția apoasă, care conține 3 mmoli de  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{DTPA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  în 150 ml apă distilată, cu 3 mmoli de  $\text{BaCO}_3$ . La soluția obținută se adaugă soluția apoasă saturată de 1 mmol a tetrahidratului sulfatului de hexaamincobalt(III). Cu ajutorul agitatorului magnetic amestecul reactant obținut se amestecă intens timp de o oră, după care sedimentul  $\text{BaSO}_4$  se separă prin filtrare, iar soluția complexului heterometalic declarat se evaporă pe baie cu apă până la 1/4 de la volumul inițial și se prelucerează cu 150 ml de etanol. Peste 5...10 min din soluție se depune o substanță microcristalină de culoare galbenă, care se filtrează prin filtru din sticlă, se spală cu cantități mici de alcool etilic, eter și se usucă în aer până la masă constantă. Complexul sintetizat este insolubil în eter, benzen, hexan, puțin solubil în alcooli alifatici și apă, solubil în dimetilformamidă și dimetilsulfoxid.

Determinat, %: C – 21,45, H – 4,72, Bi – 26,71, Co – 5,00, N – 12,46; pentru  $\text{C}_{42}\text{H}_{114}\text{Bi}_3\text{Co}_2\text{N}_{21}\text{O}_{42}$  calculat, %: C – 21,64, H – 4,89, Bi – 26,92, Co – 5,07, N – 12,62.

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

În scopul determinării modului de coordonare a liganzilor cu ionii centrali a fost efectuată analiza comparativă a spectrelor IR ale  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , acidului dietilentriaminpentaacetic ( $\text{H}_5\text{DTPA}$ ),  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{DTPA})$  și complexului declarat. S-a determinat că în spectrul IR al compusului  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Bi}(\text{DTPA})]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  absorbția legăturii  $\text{Co-NH}_3$  se realizează în patru regiuni: 3520...3510, 1610...1600, 1315...1305 și 1010...990  $\text{cm}^{-1}$ . Aceste linii au fost atribuite respectiv oscilației de valență N-H, oscilației de deformare  $\text{NH}_3$ , oscilației simetrice de deformare și oscilației de vibrație  $\text{NH}_3$ . Structura anionului dietilentriaminpentaacetatobismutat(III) a fost presupusă în baza rezultatelor analizei comparative a spectrelor IR ale complexului declarat și compuşilor coordinativi heterometalici, care conțin anionul  $[\text{BiDTPA}]^-$ . S-a determinat că pozițiile principalelor benzi caracteristice de absorbție coincid, ceea ce confirmă identitatea structurilor anionilor. 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. Poliedrul de coordonare, în acest caz, ca și în compuşii cunoscuți, poate fi prezentat ca o antiprismă tetragonală deformată. Atomii de azot ai anionului dietilentriaminpentaacetat ocupă vârfurile cis- pe muchia laterală a antiprismei. Cinci locuri coordinative în sfera internă a atomului de bismut sunt ocupate de cinci atomi de oxigen ai grupelor carboxilice.

Analiza termică a complexului declarat a demonstrat că termoliza lor decurge în două trepte: în intervalul de temperaturi 75...110°C pe derivatogramă are loc efectul endotermic cu micșorarea masei, care corespunde detașării moleculelor de apă de cristalizare, iar la 370°C cu efect exotermic decurge distrucția lor termooxidativă.

Astfel, în baza rezultatelor investigării compusului declarat cu ajutorul unor metode fizico-chimice a fost stabilită structura lui.

Studiul proprietăților electrice (electrometrul ИТН-7, diapazonul măsurărilor de la  $10^6$  până la  $10^{16}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ ) ale compusului  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Bi}(\text{DTPA})]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  a demonstrat (v. tabelul) că acest compus posedă proprietăți dielectrice puternic evidențiate.

Rezultatele studierii proprietăților dielectrice ale compusului declarat

Nr.	Material dielectrica	Rezistența specifică ( $\rho$ ) la 294 K ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
1	$1,6-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$8 \cdot 10^{13}$
2	$1,2-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2$	$2 \cdot 10^{13}$
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{13}$
4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{13}$
5	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Bi}(\text{DTPA})]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$9 \cdot 10^{14}$

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

Rezistența sa specifică ( $\rho$ ) are valoarea de  $9 \cdot 10^{14}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ , adică se află la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie ca porțelanul electrotehnic sau este mai mare decât la rășinile epoxidice, sticlă, getinax, textolit și de 11...45 ori depășește rezistența celei mai apropiate soluții și a analogilor lui structurali.

Proprietățile depistate ale complexului declarat prezintă interes pentru electrotehnică în aspectul extinderii arsenalului de materiale dielectrice.