



MD 2479 G2 2004.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2479 (13) G2

(51) Int. Cl.⁷: C 01 G 29/00, 51/12; C 07 C 55/24, 229/76; C 07 F 9/94, 15/06, 19/00

(12) BREVET DE INVENȚIE

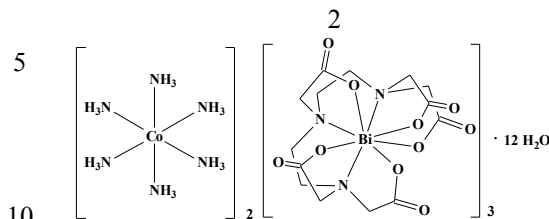
<p>(21) Nr. depozit: a 2003 0116 (22) Data depozit: 2003.05.14</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.06.30, BOPI nr. 6/2004</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; STĂVILĂ Vitalie, MD; ȚAPCOV Victor, MD; BULIMESTRU Ion, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Dodecahidratul (dietilentriaminpentaacetato)bismutatului(III) de hexaamincobalt(III) în calitate de material dielectric

(57) Rezumat:

Invenția se referă la chimia compușilor coordinați heterometalici și anume la $[Co(NH_3)_6]_2[Bi(DTPA)]_3 \cdot 12H_2O$, unde $H_3DTPA = (HO_2CCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2CO_2H)(CH_2)_2N(CH_2CO_2H)_2$. Acest complex are rezistența specifică înaltă și poate fi utilizat în electrotehnică.

Esența invenției constă în obținerea dodecahidratului (dietilentriaminpentaacetato)bismutatului(III) de hexaamincobalt(III) cu formula:



în calitate de material dielectric.

Rezultatul invenției constă în sinteza compusului coordinați heterometalic, care are rezistența specifică de 11...45 ori mai înaltă decât la analogii lui structurali.

Revendicări: 2

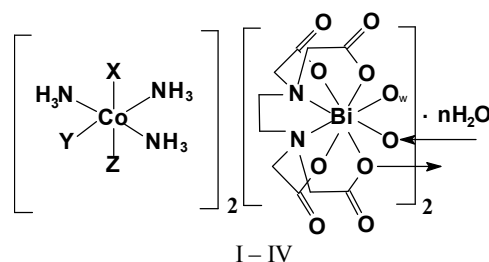
MD 2479 G2 2004.06.30

Descriere:

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 revendicat, 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:

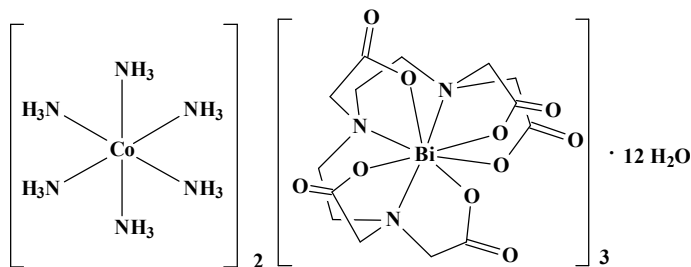


unde $X = \text{NO}_2$ (I, II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$, $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$; $Y = \text{NH}_3$ (I), NO_2 (II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ (III), $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ (IV); $Z = \text{NO}_2$ (I), NH_3 (II-IV); $n = 0$ (II), 2 (IV), 3 (I, III); $\text{O}_w = \text{H}_2\text{O}$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

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

- a) înlocuirea acido-liganzilor din sfera interioară a cationului cu molecule de amoniac;
- b) înlocuirea moleculei de apă și etilendiamintetraacetat-ionului din sfera interioară a anionului cu un anion dietilentriaminpentaacetat;
- c) 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.

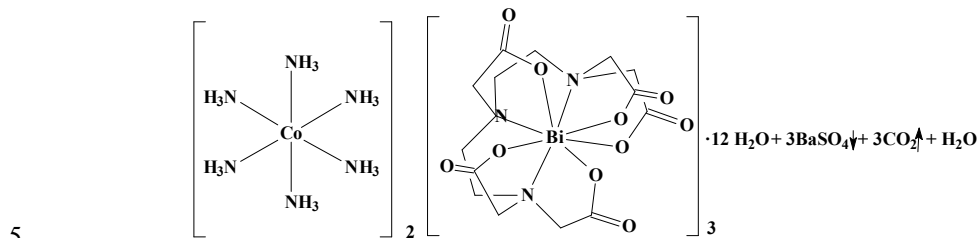
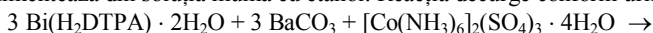
Datorită particularităților caracteristice sus-amintite ale compusului revendicat se obține un rezultat net superior în comparație cu analogii structurali.

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 BaCO_3 și tetrahidratul sulfatului de hexaamincobalt(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ luat în raport

MD 2479 G2 2004.06.30

4

molar 3 : 3 : 1 timp de o oră cu separarea ulterioară a sedimentului de sulfat de bariu. Compusul final se sedimentează din soluția mămă cu etanol. Reacția decurge conform următoarei scheme a ecuației:



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

10 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 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 BaSO_4 și evaporarea ulterioară a soluției mume, complexul final se sedimentează cu etanol.

15 Procedul de obținere a compusului coordinativ revendicat 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].

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

25 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 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 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 prelucrează 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 alcoolii alifatici și apă, solubil în dimetilformamidă și dimetilsulfoxid.

30 Determinat, %: C – 21,45, H – 4,72, Bi – 26,71, Co – 5,00, N – 12,46; pentru $\text{C}_{42}\text{H}_{14}\text{Bi}_3\text{Co}_2\text{N}_{21}\text{O}_{42}$ calculat, %: C – 21,64, H – 4,89, Bi – 26,92, Co – 5,07, N – 12,62.

35 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.

40 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 (H_5DTPA), $\text{Bi}(\text{H}_2\text{DTPA})$ 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 Co-NH₃ se realizează în patru regiuni: 3520...3510, 1610...1600, 1315...1305 și 1010...990 cm^{-1} . Aceste linii au fost atribuite respectiv oscilației de valență N-H, oscilației de deformare NH₃, oscilației simetrice de deformare și oscilației de vibrație NH₃. Structura anionului dietilentriaminpentaacetatobismutat(III) a fost presupusă în baza rezultatelor analizei comparative a spectrelor IR ale complexului declarat și compușilor 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 de presupus, 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 compușii cunoscuți, poate fi prezentat ca o antiprismă tetragonală deformată. Atomii de azot ai anionului dietilentriaminpentaacetat ocupă vârfurile *cis*- pe muchia laterală a antiprisme. Cinci locuri coordinative în sfera internă a atomului de bismut sunt ocupate de cinci atomi de oxigen ai grupelor carboxilice.

50 Analiza termică a complexilor declarați 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,

MD 2479 G2 2004.06.30

5

care corespunde detașării moleculelor de apă de cristalizare, iar la 370°C cu efect exotermic decurge destrucția lor termooxidativă.

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

- 5 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.

10 Rezultatele studierii proprietăților dielectrice ale compusului declarat

Nr.	Material dielectric ^a	Rezistența specifică (ρ) 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].

- 15 Rezistența sa specifică (ρ) 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.

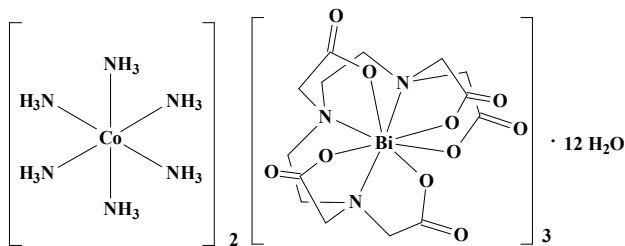
Proprietățile depistate ale complexului declarat prezintă interes pentru electrotehnică în aspectul extinderii arsenalului de materiale dielectrice.

20

(57) Revendicări:

1. Dodecahidratul (dietilentriaminpentaacetato)bismutatului(III) de hexaamincobalt(III) cu formula :

25



2. Compus coordinativ conform revendicării 1, în calitate de material dielectric.

30

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 2146 C2 2003.04.30

Director-adjunct
Departament:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana