MD 2146 B1 2003.04.30

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat
pentru Protecţia Proprietăţii Industriale

(11) 2146 (13) B1
(51) Int. Cl.[7]: C 07 C 55/24;
C 07 F 9/94;
C 01 G 29/00, 51/12

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2001 0218
(22) Data depozit: 2001.07.12

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2003.04.30, BOPI nr. 4/2003

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; STĂVILĂ Vitalie, MD; ŢAPCOV Victor, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Materiale dielectrice în bază de combinaţii coordinative heteronucleare ale cobaltului(III) şi bismutului(III)

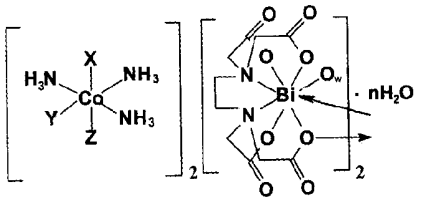
(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la un grup de compuşi coordinativi heteronucleari din clasa aminopolicarboxilaţilor bismutului(III) cu unele elemente din blocul *d*. Aceşti complecşi au conductibilitatea electrică specifică (ρ) înaltă şi pot fi utilizaţi în electrotehnică în calitate de materiale dielectrice.

Esenţa invenţiei constă în obţinerea dimerilor acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,6-[dinitrotetraamincobalt(III)] trihidrat, acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,2-[dinitrotetraamincobalt(III)], etilendiamintetraacetatobismutat(III) de carbonatotetraamincobalt(III) trihidrat şi etilendiamintetraacetatobismutat(III) de oxalatotetraamincobalt(III) dihidrat cu formula generală :

2



I-IV

unde X = NO_2 (I, II), ½ CO_3(III), ½ C_2O_4(IV); Y = NH_3 (I), NO_2 (II), ½ CO_3 (III), ½ C_2O_4 (IV); Z = NO_2 (I), NH_3 (II-IV); n = 0 (II), 2 (IV), 3 (I, III); O_w = H_2O (I, II).

Revendicări: 1
Figuri: 2

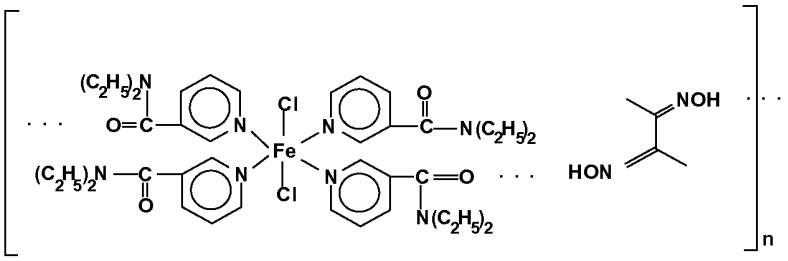
MD 2146 B1 2003.04.30

Descriere:

Invenţia se referă la un grup de compuşi coordinativi heteronucleari din clasa aminopolicarboxilaţilor bismutului(III) cu unele elemente din blocul *d*. Aceşti complecşi au conductibilitatea electrică specifică (ρ) înaltă şi pot fi utilizaţi în electrotehnică în calitate de materiale dielectrice.

Compuşii declaraţi, proprietăţile lor şi procedeul de obţinere nu sunt descrise în literatură. În calitate de cea mai apropiată soluţie pentru substanţele declarate pot servi aşa materiale dielectrice folosite în industrie ca porţelanul electrotehnic, sticla, răşinile epoxidice, getinaxul, textolitul etc. [1]. Producerea lor tehnologică este destul de anevoioasă şi complicată, din cauza temperaturilor înalte şi duratei considerabile a proceselor de obţinere. Dezavantajul materialelor cunoscute constă în faptul că ele posedă o rezistenţă specifică insuficient de mare.

Din compuşii complecşi cunoscuţi ai metalelor tranzitive cu proprietăţi dielectrice, compusul catena-μ-dimetilglioximdiclorotetra(N,N-dietilnicotin-amid)fier(II) (analogul structural [2]) cu formula:

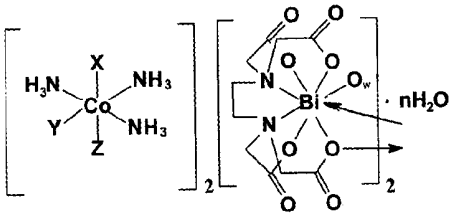


n = 250000 – 500000

manifestă una dintre cele mai înalte rezistenţe ($\rho=10^{13}\ \Omega \cdot cm$), dar nu poate fi folosit în cazurile când este necesar un material dielectric cu ρ mai mare.

Problema pe care o rezolvă invenţia constă în obţinerea unor astfel de complecşi care ar asigura o rezistenţă specifică mai sporită.

Esenţa invenţiei constă în obţinerea dimerilor acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,6-[dinitrotetraamincobalt(III)] trihidrat, acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,2-[dinitrotetraamincobalt(III)], etilendiamintetraacetatobismutat(III) de carbonatotetraamincobalt(III) trihidrat şi etilendiamintetraacetatobismutat(III) de oxalatotetraamincobalt(III) dihidrat cu formula generală:



I-IV

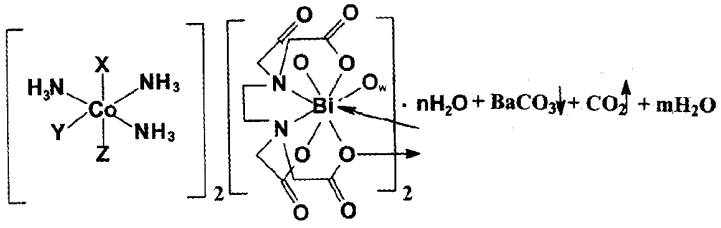
unde X = NO_2 (I, II), ½ CO_3(III), ½ C_2O_4(IV); Y = NH_3 (I), NO_2 (II), ½ CO_3 (III), ½ C_2O_4 (IV); Z = NO_2 (I), NH_3 (II-IV); n = 0 (II), 2 (IV), 3 (I, III); O_w = H_2O (I, II).

Rezultatul invenţiei constă în sinteza compuşilor I-IV care au o rezistenţă specifică la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie, aşa ca porţelanul electrotehnic, răşinile epoxidice, sau au ρ mai mare decât sticla, getinaxul, textolitul şi de 2…8 ori depăşesc rezistenţa analogului lor structural.

Analiza comparativă a complecşilor declaraţi cu analogul structural demonstrează că ei se deosebesc printr-o combinare nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute din cauza că ele se referă la diferite clase de combinaţii coordinative polinucleare care conţin diferiţi atomi centrali şi liganzi. Datorită particularităţilor caracteristice compuşilor I-IV se obţine un rezultat net superior în comparaţie cu analogul structural.

Complecşii declaraţi se obţin la interacţiunea soluţiei apoase de Bi(HEdta) [H_4Edta = $(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$] cu $BaCO_3$ şi 1,6-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_2SO_4$, 1,2-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_2SO_4$, $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3H_2O$ sau $[Co(NH_3)_4C_2O_4]_2SO_4 \cdot 2H_2O$ luate în raport molar 1:0.5:0.5 timp de jumătate de oră cu separarea ulterioară a sedimentului de sulfat de bariu şi evaporarea soluţiei obţinute. Reacţia decurge conform următoarei scheme a ecuaţiei:

$$Bi(HEdta)\cdot 2H_2O + 1/2\ BaCO_3 + 1/2\ [Co(NH_3)_4XYZ]_2SO_4\cdot kH_2O \rightarrow$$



I-IV

unde $H_4Edta = (HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$; X = NO_2 (I, II), ½ CO_3(III), ½ C_2O_4(IV); Y = NH_3 (I), NO_2 (II), ½ CO_3 (III), ½ C_2O_4 (IV); Z = NO_2 (I), NH_3 (II-IV); n = 0 (II), 2 (IV), 3 (I, III); $O_w = H_2O$ (I, II). Mecanismul reacției date constă în aceea că în amestecul reactant acidul complex Bi(HEdta) se neutralizează cu o cantitate echivalentă de $BaCO_3$. În acest moment în soluție se formează $Ba[BiEdta]_2$, care reacționează cu soluția saturată a sulfatului corespunzător $[Co(NH_3)_3XYZ]_2SO_4 \cdot kH_2O$ într-un raport strict stoechiometric. După separarea sedimentului de $BaSO_4$ și evaporarea ulterioară a amestecului reactant se obțin complecșii I-IV.

Exemplu de obținere a dimerului acvaetilendiamintetraacetatobismutatului(III) de 1,6-dinitrotetraamincobalt(III) trihidrat. Se amestecă soluția apoasă saturată, care conține 10 mmoli de Bi(HEdta) • $2H_2O$ cu 5 mmoli de $BaCO_3$. La soluția obținută se adaugă soluția apoasă saturată de 5 mmoli a sulfatului de 1,6-dinitrotetraamincobalt(III). Cu ajutorul agitatorului magnetic amestecul reactant obținut se amestecă intens timp de jumătate de oră, după care sedimentul $BaSO_4$ se separă prin filtrare, iar soluția complexului heterometalic I se lasă pentru cristalizare la temperatura camerei. Peste 2…3 zile din soluție se depun cristale mărunte de culoare galbenă intensă, care sunt filtrate prin filtru de sticlă, spălate cu etanol, eter și uscate la aer până la masă constantă.

După o metodă analogică, folosind în calitate de substanțe inițiale Bi(HEdta) • $2H_2O$, $BaCO_3$ și hidrații sulfaților de 1,2-dinitrotetraamincobalt(III), carbonatotetraamincobalt(III) sau oxalatotetraamincobalt(III) luate în raport molar de 2:1:1 se sintetizează compușii I-IV. Randamentul lor, denumirile chimice și unele caracteristici fizico-chimice sunt prezentate în tabelele 1-3.

Procedeul de obținere a compușilor declarați este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile [3, 4], iar randamentul constituie 66…95% față de cel calculat teoretic. Compusul II este de culoare galbenă aurie, III și IV – sunt roze. Ei sunt stabili în contact cu aerul, bine solubili în apă (excepție – II), dimetilformamidă și dimetilsulfoxid, puțin solubili în alcooli alifatici, practic insolubili în eter.

La recristalizarea substanțelor I și III din soluția apoasă au fost obținute monocristale, structura cărora a fost stabilită cu ajutorul analizei cu razele X. Compușii studiați sunt formați din cationi complecși izolați și lanțuri polimerice anionice, precum și din molecule de apă de cristalizare. În compusul I (grupa spațială $P2_1/n$, a=21.368 Å, b=8.458 Å, c=26.103 Å, α=90°, β=93.32°, γ=90°, Z=8, V=4710(4) $Å^3$, ρ_{calc}=2.173 g/cm^3) cationul complex $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ prezintă un octaedru, în care grupele NO_2 se află în poziție trans (Fig. 1). Structură asemănătoare are cationul complex $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ al compusului III (grupa spațială $P2_1/C$, a=9.335 Å, b=21.587 Å, c=11.427 Å, α=90°, β=106.39°, γ=90°). Deosebirea constă numai în aceea că ionul carbonat ocupă două locuri vecine în sfera coordinativă internă. Interacțiunea dintre cation și anion în I și III se realizează prin intermediul legăturilor de hidrogen, ca punte servind moleculele de apă de cristalizare.

Numărul de coordinare al atomului de bismut în anionii complecși ai compușilor I și III este egal cu 8 (Fig. 2). Poliedrul de coordinare poate fi prezentat ca o antiprismă tetragonală deformată. Atomii de azot ai ionului etilendiamintetraacetat ocupă vârfurile cis pe muchia laterală a antiprismei. Pozițiile $O(2^1)$ și $O(6^1)$ (Fig. 2) sunt ocupate de atomii de oxigen. În complexul I o vacanță este ocupată de o moleculă de apă, iar în III – ambele poziții vacante sunt ocupate de atomii de oxigen ai grupelor carboxilice vecine.

Structura compușilor II și IV a fost determinată în urma analizei comparative a spectrelor lor IR cu spectrele I și III (tabelul 2). S-a determinat că pozițiile principalelor benzi de absorbție caracteristice coincid, ceea ce confirmă identitatea structurilor complecșilor I-IV. În spectrele lor IR absorbția datorită legăturii Co-NH_3 se realizează în patru regiuni: 3500, 1600, 1300 și 1000 cm^{-1}. Aceste linii au fost atribuite respectiv oscilației de valență N-H, oscilației de deformare NH_3, oscilației simetrice de deformare și oscilației de vibrație NH_3. În afară de aceasta, poziția benzii de absorbție ν_{as} (C-O) în regiunea 1530…1580 cm^{-1} conform datelor luate din literatură face posibilă afirmația despre caracterul predominant ionic al legăturii Bi-O în compușii I -IV.

Analiza termică a complecșilor declarați (tabelul 3) a demonstrat că termoliza lor decurge în două trepte: în intervalul de temperaturi 50…140°C are loc efectul endotermic cu micșorarea masei, care corespunde

detaşării moleculelor de apă de cristalizare (excepţie – compusul II), iar la 200…420°C cu efect exotermic decurge destrucţia lor termooxidativă completă.

Astfel în baza rezultatelor investigării substanţelor I-IV cu ajutorul razelor X şi metodelor fizico-chimice a fost stabilită structura lor.

Studiul proprietăţilor electrice (electrometrul ИТН-7, diapazonul măsurărilor de la 10^6 până la 10^{16} Ω, precizia 2.0, eroarea ±1.5%) ale I-IV a demonstrat (tabelul 4) că aceşti compuşi posedă proprietăţi dielectrice puternic evidenţiate. Rezistenţa lor specifică (ρ) posedă valorile 2…8 • 10^{13} Ω • cm, adică se află la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie, aşa ca porţelanul electrotehnic, răşinile epoxidice, sau au ρ mai mare decât sticla, getinaxul, textolitul şi de 2…8 ori depăşesc rezistenţa analogului lor structural.

Proprietăţile depistate ale complecşilor declaraţi prezintă interes pentru tehnica electrică în aspectul lărgirii arsenalului de materiale dielectrice.

Tabelul 1

Denumirea, randamentul şi rezultatele analizei elementelor compuşilor declaraţi

Compusul	Denumirea chimică	Formula brută	η^a, %	Determinat / calculat, %		
				Co	Bi	N
I	Dimerul acvaetilendiamintetraacetatobismutatului (III) de 1,6-[dinitrotetraamincobalt(III)] trihidrat	$C_{10}H_{30}BiCoN_8O_{15}$	92	7.81/7.56	26.62/27.13	14.84/14.55
II	Dimerul acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,2-[dinitrotetraamincobalt(III)]	$C_{10}H_{24}BiCoN_8O_{12}$	66	8.12/8.23	28.93/29.18	15.82/15.64
III	Dimerul etilendiamintetraacetatobismutatului(III) de carbonatotetraamincobalt(III) trihidrat	$C_{11}H_{30}BiCoN_8O_{14}$	95	8.22/7.98	28.33/28.31	11.42/11.67
IV	Dimerul etilendiamintetraacetatobismutatului(III) de oxalatotetraamincobalt(III) dihidrat	$C_{12}H_{28}BiCoN_8O_{14}$	90	8.13/7.88	27.72/27.93	11.81/11.23

a) Notă : η - randamentul

Tabelul 2

Frecvenţele caracteristice din spectrele IR ale complecşilor I-IV

Compusul	Benzile caracteristice, ν · cm^{-1}				
	(OH) H_2O	(C=O) COOH	$\nu_{as}(COO^-)$	ν_s (COO^-)	C-N (CN)
H_4Edta		1675			1080 1040
I	3350 3175	-	1570	1330	1080 1040
II		-	1570	1340	1080 1040
III	3300 3100	-	1550	1350	1070 1030
IV	3350 3125	-	1560	1350	1080 1040

Tabelul 3

Datele analizei termice ale compuşilor declarați

Compusul	Deshidratarea, °C			Descompunerea termică, ° C	
	începutul	sfârşitul	-nH_2O	începutul	sfârşitul
I	60	140	3	200	400
II	-	-	-	200	400
III	60	130	3	210	420
IV	50	120	2	220	420

Tabelul 4

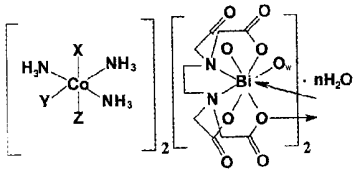
Rezultatele studierii proprietăților dielectrice ale complecşilor I-IV

Nr.	Material dielectric	Rezistența specifică (ρ) la 293 K (Ω • cm)
1	Porțelanul electrotehnic[a]	$10^{13}…10^{15}$
2	Răşinile epoxidice[a]	$10^{13}…10^{14}$
3	Sticla[a]	$10^{8}…10^{13}$
4	Getinaxul[a]	$10^{10}…10^{11}$
5	Textolitul[a]	$10^{9}…10^{10}$
6	Analogul structural[a]	10^{13}
7	I	$8 • 10^{13}$
8	II	$2 • 10^{13}$
9	III	$4 • 10^{13}$
10	IV	$5 • 10^{13}$

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

(57) Revendicare:

Materiale dielectrice în bază de combinaţii coordinative heteronucleare ale cobaltului(III) şi bismutului(III) cu formula generală :



I-IV

unde X = NO_2 (I, II), ½ CO_3(III), ½ C_2O_4(IV); Y = NH_3 (I), NO_2 (II), ½ CO_3 (III), ½ C_2O_4 (IV); Z = NO_2 (I), NH_3 (II-IV); n = 0 (II), 2 (IV), 3 (I, III); O_w = H_2O (I, II).

(56) Referinţe bibliografice:

1. Таблицы физических величин / Под ред. И. К. Кикоина. Москва, Атомиздат, 1976, с. 321-332
2. SU 1257075 A1,1986.09.15
3. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil B, Die Ammine des Kobalts, Berlin,1930, S. 376
4. 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 Diethylenetriaminepenta-acetic Acid // Inorg. Chem., 1994, Vol. 33, p. 88-92

Şef-adjunct
Direcţie Invenţii: JOVMIR Tudor

Examinator: EGOROVA Tamara

Redactor: CANŢER Svetlana

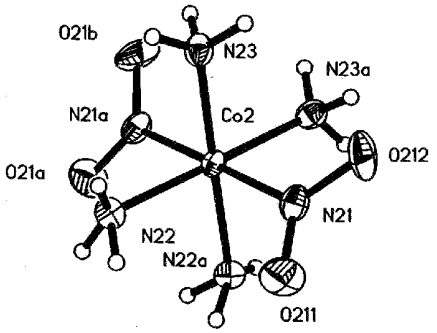


Fig.1. Structura cationului complex al compusului I

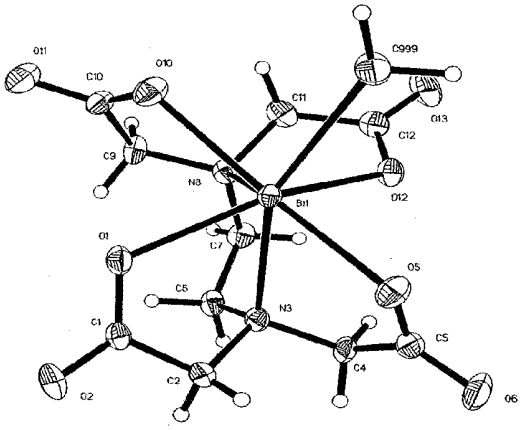


Fig.2 Structura anionului complex al compusului I

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2001 0218 (22) Data depozit: 2001.07.12	

(51)[7] : C 07 C 55/24; C 07 F 9/94; C 01 G 29/00, 51/12

Alţi indici de clasificare:

(54) **Titlul** : **Materiale dielectrice în bază de combinaţii coordinative heteronucleare ale cobaltului(III) şi bismutului(III)**

(71) Solicitantul : **UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD**

Termeni caracteristici :

a) limba română: **Materiale dielectrice in bază de combinaţii coordinative heteronucleare ale cobaltului(III) şi bismutului(III)**

b) limba engleză: cobalt and bismuth complexes

I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării şi indici de clasificare Int. Cl.- 7)

Int. Cl.[7] C 07 C 55/24; C 07 F 9/94; C 01 G 29/00, 51/12

1. baza de date naţională 1993-2001
2. colecţia de reviste EA 1994-2001
3. colecţia de certificate de autor 1973-1991

II. Literatura tehnico-ştiinţifică consultată adăugător la minim de documentaţie (autori, titluri, editura, ţara şi data publicării)

(54) 1. Таблицы физических величин / Под ред. И. К. Кикоина. Москва, Атомиздат, 1976, с. 321-332

2. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt, Teil B, Die Ammine des Kobalts, Berlin,1930, S. 376

3. 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

III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD şi termen de documentare)

1 Bazele de date internaţionale (Internet)

- ■ BD FIPS (RU)
- ■ Oficiul European de Brevete (ep. espacenet.com)
- ■ SUA (www.uspto.gov)
- ■ Romania (www.osim. ro)

2. CD-rom (Rusia, SUA)

IV. Documente considerate ca relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A1	SU 1257075 A!, 1986.09.15	1

☐ **Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV** ☐ **Informaţia referitoare la brevete paralele se anexează**

*** categoriile speciale ale documentelor consultate:**	**P** - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorităţii invocate
A - document care defineşte stadiul anterior general	**T** - document publicat după data depozitului sau a priorităţii invocate, care nu aparţine stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidenţa principiul sau teoria pe care se bazează invenţia
E - document anterior dar publicat la data depozit naţional reglementar sau după aceasta data	**X** - document de relevanţă deosebită: invenţia revendicată nu poate fu considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuţie data priorităţii invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)	**Y** - document de relevanţă deosebită: invenţia revendicată nu poate fu considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceiaşi natură, aceasta combinaţie fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare	**&** - document care face parte din aceiaşi familie de documente

Data finalizării documentării 2003.02.21

Examinatorul EGOROVA Tamara