



MD 2479 F1 2004.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2479 (13) F1
(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

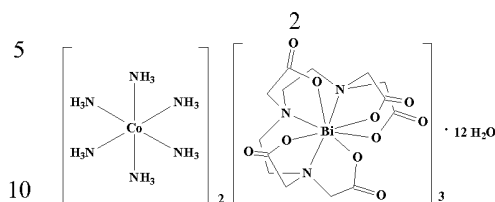
Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2003 0116 (22) Data depozit: 2003.05.14	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.06.30, BOPI nr. 6/2004
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; STĂVILĂ Vitalie, MD; ȚAPCOV Victor, MD; BULIMESTRU Ion, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi 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 coordinativ heterometalic, care are rezistența specifică de 11...45 ori mai înaltă decât la analogii lui structurali.

Revendicări: 2

MD 2479 F1 2004.06.30

MD 2479 F1 2004.06.30

3

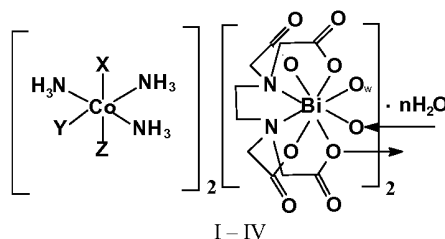
Descriere:

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 $\text{H}_3\text{DTPA} = (\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$. 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:

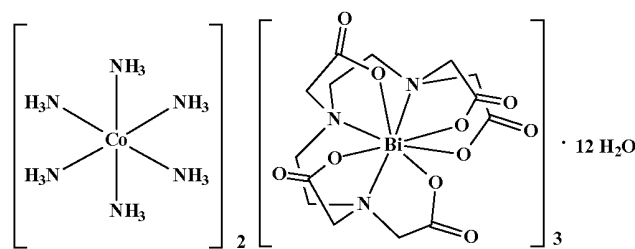


unde $X = \text{NO}_2$ (I, II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$, $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$; $Y = \text{NH}_3$ (I), NO_2 (II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ (III), $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ (IV); $Z = \text{NO}_2$ (I), NH_3 (II-IV); $n = 0$ (II), 2 (IV), 3 (I, III); $\text{O}_w = \text{H}_2\text{O}$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

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:

- 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.

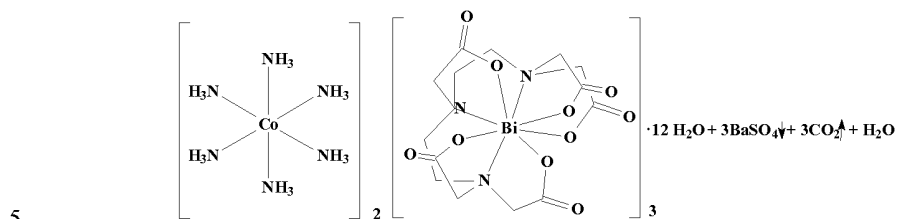
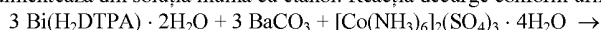
Datorită particularităților caracteristice sus-amintite ale compusului revendicat se obține un rezultat net superior în comparație cu analogii structurali.

Dodecahidratul dietilentriaminpentaacetatobismutatului(III) de hexaamincobalt(III) se obține la interacțiunea soluției apoase ce conține dihidratul dihidrogenodietilentriaminpentaacetatobismut $\text{Bi}(\text{H}_2\text{DTPA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$\text{H}_2\text{DTPA} = (\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$], carbonatul de bariu BaCO_3 și tetrahidratul sulfatului de hexaamincobalt(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ luate în raport

MD 2479 F1 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 mură 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 stoichiometric. După separarea sedimentului de BaSO_4 și evaporarea ulterioară a soluției murse, complexul final se sedimentează cu etanol.

15 Procedul 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 Nitritotriacetic Acid, Ethylenediaminetetraacetic Acid and Diethylenetriaminepentaacetic Acid //Inorg. Chem. 1994. Vol. 33. P. 88-92].

20 Exemplu de obținere a dodecahidratului dietilentriaminpentaacetatobismutatului(III) de hexaaminocobalt(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 hexaaminocobalt(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 $\text{C}_{42}\text{H}_{114}\text{Bi}_3\text{Co}_2\text{N}_{21}\text{O}_{42}$ calculat, %: C – 21,64, H – 4,89, Bi – 26,92, Co – 5,07, N – 12,62.

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 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 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 complexelor 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 F1 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.

Rezultatele studierii proprietăților dielectrice ale compusului declarat

10

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.

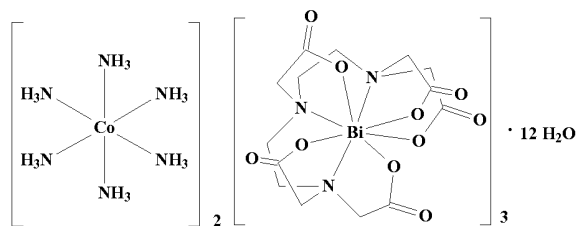
Proprietățile depistate ale complexului declarat prezintă interes pentru electrotehnică în aspectul extinderii arsenalului de materiale dielectrice.

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

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2003 0116		
(22) Data depozit: 2003.05.14		
(51) ⁷ : C 01 G 29/00, 51/12; C 07 C 55/24, 229/76; C 07 F 9/94, 15/06, 19/00		
<p>Titlul : Dodecahidratul (dietilentriaminpentaacetato)bismutatului(III) de hexaamincobalt(III) in calitate de material dielectric.</p> <p>(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p> <p>Termeni caracteristici : Dodecahidratul (dietilentriaminpentaacetato)bismutatului(III) de hexaamincobalt(III) in calitate de material dielectric. Додэкагідрат (дiэтилентриаминпентаацетата)висмутат(III) гексааминокобальта(III) в качестве диэлектрического материала</p>		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD baza de date 1994-2003 EA Buletine Oficial 1995-2003 SU Colecția de certificate de autor 1970-1991 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		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD G2 2146 2003.04.30	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2004.04.07
Examinatorul		EGOROVA Tamara