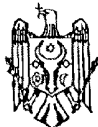




MD 2881 F1 2005.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **2881** ⁽¹³⁾ **F1**

(51) Int.Cl: *C07C 281/08* (2006.01)
C07C 251/02 (2006.01)
C07F 15/04 (2006.01)
C09B 26/06 (2006.01)

(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 2005 0108 (22) Data depozit: 2005.04.15	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2005.10.31, BOPI nr. 10/2005
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COCU Maria, MD; MANOLE Ștefan, MD; GĂRBĂLĂU Nicolae, MD; GRĂDINARU Julieta, MD; FORNI Alexandra, IT (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD	

(54) **Compuși complecși triazamacrociclici ai nichelului(II) și aplicarea lor în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la compușii coordinativi, în particular la complecșii Ni(II) cu liganzi polidentati, solubili în solvenți organici, care pot fi folosiți în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici.
Compușii, conform invenției, se referă la complecșii triazamacrociclici ai Ni(II).
5
10

2
Compușii revendicați în calitate de colorant posedă o înaltă fotostabilitate, termostabilitate și o intensitate pronunțată.
Revendicări: 2
Figuri: 1

MD 2881 F1 2005.10.31

MD 2881 F1 2005.10.31

3

Descriere:

Invenția se referă la compuși coordinați noi, în particular la complexii nichelului(II) cu liganzi polidentati, solubili în solvenți organici, care pot fi folosiți în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici.

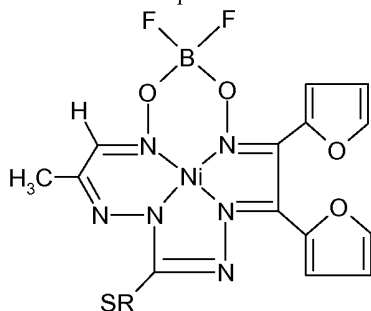
5 Este cunoscută utilizarea în calitate de coloranți a compușilor anorganici și organici, ce posedă o termostabilitate maximă la presiune și temperaturi de 205...290°C [1], la care pigmenții organici se descompun.

Dintre coloranții organici cel mai frecvent sunt utilizați pigmenții șirului ftalocianinic, care sunt termostabili și permit de a acoperi o gamă relativ largă de culori, însă pentru aceasta sunt necesare cantități relativ mari de colorant (la obținerea produselor din polistiren cu nuanțe deschise 0,02...0,05%, cu nuanțe intense 0,1...0,2% și cu nuanțe netransparente 0,5...1,0%), iar producerea lor prezintă dificultăți [2]. Toți acești factori limitează folosirea coloranților menționați pentru colorarea maselor plastice.

10 Termostabilitate înaltă posedă pigmenții anorganici, însă la colorarea maselor plastice ei sunt folosiți în cantități mari și nu permit obținerea maselor plastice transparente. Din această cauză obținerea coloranților termostabili, cu diferite nuanțe și posibilitatea de obținere a pieselor din mase plastice colorate transparente rămâne o problemă actuală.

15 După proprietăți, structură, capacități coloristice și termostabilitate pentru colorarea maselor plastice sunt eficiente compușii complecși hexaazamacrociclici ai Ni(II).

Mai este cunoscut că pentru colorarea maselor plastice se folosesc compușii cu formula:



R=CH₃ (I)
(T_{des.}=290°C)

R=C₆H₅CH₂ (II)
(T_{des.}=300°C)

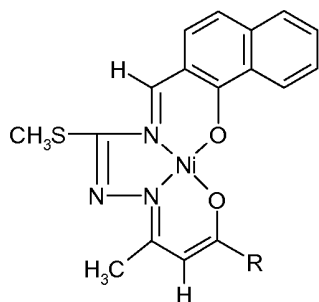
20 Datorită aderenței la polistiren a compușilor I și II [3], folosirea lor în calitate de pigmenți la colorarea maselor plastice nu necesită agenți suplimentari pentru prelucrarea granulelor. În acest caz, consumul de colorant în funcție de profunzimea nuanței este de 8...20 g la 100 kg de polistiren rezistent la impact (de emulsie, de suspensie), pentru cel de tip bloc de 4...50 g la 100 kg de polimer.

25 Pentru colorarea polietilenei consumul de colorant este și mai mic 1,3...2,6 g la 100 kg pentru un ton mijlociu și 15...26 g la 100 kg pentru obținerea tonului complet.

Compușii I și II colorează polietilena și polistirenul doar în culoare verde cu nuanță galbenă.

Problema pe care o soluționează invenția dată constă în lărgirea gamei de coloranți pentru mase termoplastice în baza compușilor complecși cu nichel(II), având o termostabilitate înaltă.

30 Problema a fost soluționată prin sinteza unor complecși noi ai nichelului cu liganzi polidentati în baza S-alchilizotiosemicarbazidei. Astfel au fost obținuți compușii [8-(1',2'-naftil)-1-R-(CH₃, C₆H₅)-3-metil-6-tiometil-4,5,7-triazaocta-1,3,5,7-tetraenato(-)-1,1'-diolato(-)O, O', N⁴, N⁷] nichel(II):



R=CH₃ (III)
(T_{des.}=250°C)

R=C₆H₅ (IV)
(T_{des.}=320°C)

care permit lărgirea asortimentului de culori. Astfel, dacă compușii (I) și (II) colorează masele plastice în galben-verde, atunci III și IV le colorează în bordo, cu toate că toți ei sunt complecși ai aceluiași metal (nichel).

35 Termostabilitatea pigmenților propuși pentru colorarea pieselor din mase plastice este mai mare față de cea mai apropiată soluție. Printre avantajele colorantului propus putem menționa și sinteza lui mai simplă în comparație

MD 2881 F1 2005.10.31

4

cu aceeași soluție. Variind concentrația colorantului și tipul polimerului au fost obținute piese cu diferită intensitate a culorii transparente, cât și netransparente de culoare roșie închisă.

Testarea compușilor III și IV în calitate de pigmenți a fost realizată în condiții de laborator.

5 Parametrii testării au fost în corespundere cu standardul OST 25 624-76 și documentul tehnologic PDT 25 01-87 la producerea pieselor prin metoda de turnare.

Caracteristicile coloranților III și IV și a analogilor I și II sunt redată în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristica coloranților III și IV și a analogilor I și II*

Colorantul	Termostabilitatea, °C	Stabilitatea la lumină, puncte	Culoarea polistirenului colorat	Culoarea polietilenei colorate	Uniformitatea colorării**	Consumul coloranților, g/100g polimer							
						Polistiren				Polietilenă			
						De tip bloc		De emulsie, de suspensie		Densitate înaltă		Densitate joasă	
						Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens	Ton mijlociu	Ton intens
III	250	7	Bordo	Bordo	Uniformă	0,004... 0,008	0,040... 0,100	0,008... 0,010	0,020... 0,050	0,001... 0,0025	0,010... 0,025	0,001... 0,0025	0,010... 0,020
IV	320	7	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
I	270	7	Galben-verzuie	Galben-verzuie	Uniformă	0,004... 0,008	0,050... 0,100	0,008... 0,010	0,020... 0,050	0,0013... 0,0026	0,013... 0,026	0,0013... 0,0026	0,013... 0,026
II	240	7	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-

10

* La moment nu există posibilitatea concretă pentru denumirea culorii modelului din lipsa mostrelor-etalon respective de mase plastice.

** Uniformitatea colorării a fost apreciată vizual.

15

Compoziția și structura compușilor III și IV, propuși în calitate de coloranți pentru masele plastice, au fost stabilite și confirmate cu ajutorul datelor analizei elementare (tabelul 3), IR, UV-VIS, RMN (tabelul 2) și mas-spectrometriei, studiului cu raze X (tabelul 4).

20

În spectrele IR ale compușilor III și IV lipsesc vibrațiile $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})$, $\nu(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NH}_2)$, care sunt caracteristice și pot fi identificate cu mare precizie. Aceasta ne face să conchidem că atomii deprotonați ai oxigenului fenolic, ce aparțin fragmentului 1-hidroxi-2-naftaldehidic, și de azot, cât și atomul de oxigen al grupei carbonilice, ce aparțin fragmentului

25

S-metilizotiosemicarbazonei acetilacetonei, coordonează la atomul de nichel (II). Este de remarcă că în regiunea de absorbție a atomilor de azot coordinați ai grupei $\text{C}=\text{N}$ ($1500...1620 \text{ cm}^{-1}$) sunt prezente câteva benzi de absorbție (tabelul 2), care confirmă prezența legăturii $\text{C}=\text{N} \rightarrow \text{Ni}$ [Sakhawat M.H., Zamil M.E., Schlemper E.O. *Inorg. Chimica Acta*, 1987, vol. 128, p.81-85].

30

Spectrul în domeniul IR al compusului IV se deosebește de cel al compusului III prin absorbția în regiunile inelului aromatic, cât și prin spectrele RMN în regiunea 6...9 m.d.

35

Spectrele în regiunea UV-VIS a complexului III și IV au câteva benzi de absorbție, iar lungimea de undă (λ) ne demonstrează că natura radicalului R influențează asupra tonului colorantului.

Spectrele de masă ale compușilor se caracterizează prin prezența ionului molecular $[\text{M}]^+$ 398 u.m. pentru III (intensitatea 21,6%) și 460 pentru IV (27,2%), ceea ce confirmă pe deplin realizarea procesului templat, în urma căruia are loc formarea compușilor cu formulele propuse. Cel mai intensiv (100%) în spectrele de masă ale ambilor complecși se dovedește a fi ionul $[\text{M}-1]^+$, formarea căruia are loc în urma pierderii atomului de hidrogen din γ -poziția fragmentului β -dicetonc, ca fiind cel mai reactiv în tot conturul ligandului. În spectre lipsesc ioni, ce ar corespunde fragmentării adânci a $[\text{M}]^+$, ceea ce denotă o mare stabilitate a compușilor.

Studiul compusului III prin metoda cu raze X a permis de a stabili structura obiectivă spațială a acestuia, care confirmă pe deplin datele obținute prin alte metode.

MD 2881 F1 2005.10.31

5

Pentru analiza cu raze X a fost selectat un cristal cu dimensiunile 0,5x0,4x0,3mm, de culoare cafenie închisă, sub formă de prisme pătrate. Parametrii celei elementare și materialul experimental a fost obținut la aparatul Bruker SMART APEX la iradierea monocromatică MoK_{α} 0,71073 Å. Cristalul face parte din grupa spațială $P2_1/c$, $a=10,338(2)\text{Å}$, $b=12,129(2)\text{Å}$, $c=13736(3)\text{Å}$, $\beta=100,08(3)^{\circ}$, $D_{calc}=1,559\text{ mg/m}^3$, $z=4$ cu compoziția $C_{18}H_{17}N_3O_2SNi$. Setul de intensități 36673, dintre care 6831 independente. Factorul de divergență final (final agreement factor) $R(F^2)$ după 5542 reflexii cu $F^2 > 2\sigma(F^2)$ este egal cu 0,0349.

Structura compusului III este prezentată în figură.

Luând în calcul datele comparative obținute prin metodele spectrale ale compusului IV, acestuia i se poate atribui o structură asemănătoare complexului III. În așa fel III și IV reprezintă compuși coordinați ai nichelului(II) cu liganzi polidentati, care coordonează la atomul central prin setul de atomi O, O', N⁵, N⁷.

Tabelul 2

Datele spectrale ale compuşilor III și IV*

Compuși	UV-VIS		IR (cm ⁻¹)		RMN ¹ H (δ m.d.)					
	λ (nm)	lgε	v (C=N) v(C=C)	v (C-N)	Protonii aromatici	S-CH ₃	N=C-CH ₃	O-C-CH ₃	N=CH	C=CH
III	244	4,38	1601	1150	7,06d	2,68	2,37	2,24	5,30	8,62d
	288	4,50	1556	1130	7,26d					
	325	4,13	1540		7,50m					
	342	4,11	1520		7,62					
	359	4,10			7,64					
	478	4,02			7,87					
IV	242	4,23	1608	1153	7,04d	2,70	2,50	-	6,04	8,6d
	292	4,27	1580	1140	7,28					
	369	3,97	1553		7,47m					
	491	3,84	1540		7,66d					
			1030		7,89 8,01m					

15

*Spectrele au fost înregistrate la aparatele: IR – Specord-M80 în nuiol, UV-Vis – Lambda 6 Perkin-Elmer în cloroform, RMN ¹H – Bruker AC-400 în CDCl₃ relativ de TMS.

Tabelul 3

20

Unele caracteristici ale complecșilor III și IV

Compuși	Formula brută	Conținutul determinat/calculat, %				Masa moleculară	T _{top} , °C
		Ni	C	H	N		
III	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂ SNi	<u>13,91</u>	<u>54,70</u>	<u>4,23</u>	<u>10,92</u>	398,12	208-212
		14,74	54,31	4,30	10,56		
IV	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ SNi	<u>12,55</u>	<u>59,14</u>	<u>3,87</u>	<u>8,34</u>	460,19	286-290
		12,75	60,03	4,16	9,13		

MD 2881 F1 2005.10.31

6

Tabelul 4

Distanțele interatomice (Å) și unghiurile(°) în compusul III

Ni–O1	1,8447(10)	C1–N3	1,401(2)
Ni–O2	1,8515(10)	N3–C2	1,319(2)
Ni–N1	1,8316(11)	C2–C3	1,400(2)
Ni–N3	1,8401(11)	C3–C4	1,424(2)
O1–C5	1,287(2)	C4–O2	1,288(2)
C5–C6	1,384(2)	O1–Ni–N1	95,29(5)
C6–C7	1,393(2)	O1–Ni–N3	178,30(5)
C7–N1	1,327(2)	O1–Ni–O2	86,63(5)
N1–N2	1,390(2)	N1–Ni–N3	83,31(5)
N2–C1	1,285(2)	N1–Ni–O2	177,26(4)
C1–S	1,752(1)	N3–Ni–O2	94,80(5)

5 Exemple de realizare a invenției

Sinteza compusului III

Exemplul 1

10 Într-un balon de sticlă se dizolvă la încălzire 1 mmol (0,32 g) de S-metilizotiosemicarbazonă a acetilacetonei în 25 ml metanol, apoi se adaugă soluțiile formate din 1 mmol (0,17 g) 1-hidroxi-2-naftaldehidă în 25 ml metanol și 1 mmol (0,1 g) Na₂CO₃ în 5 ml apă distilată. La amestecul obținut se adaugă 1 mmol (0,25 g) Ni(CH₃COO)₂·4H₂O dizolvat în 15 ml metanol. Conținutul balonului se refluxează la baia de apă până la apariția cristalelor (o oră). Se obțin 0,2 g (51%) cristale sub formă de prisme pătrate, de culoare cafenie-bordo.

Sinteza compusului IV

Exemplul 2

15 Într-un balon de sticlă se dizolvă la încălzire 1 mmol (0,40 g) S-metilizotiosemicarbazonă a benzoilacetonei în 25 ml metanol, la care se adaugă soluțiile formate din 1 mmol (0,17 g) 1-hidroxi-2-naftaldehidă în 25 ml metanol și 1 mmol (0,1 g) Na₂CO₃ în 5 ml apă distilată, apoi soluția alcătuită din 1 mmol (0,25 g) Ni(CH₃COO)₂·4H₂O în 15 ml metanol. Conținutul balonului se refluxează la baia de apă până la apariția cristalelor (o oră). La răcire cristalele se filtrează și se spală cu metanol și eter dietilic. Se obțin 0,2 g (44%) cristale aciforme de culoare cafenie-bordo.

Colorarea polistirenului cu ajutorul compușilor III și IV

Exemplul 3

Polistirenul în blocuri, granulat se amestecă în prealabil cu colorant și se prelucrează la mașina DB 3328.

25 La dozarea a 0,004...0,008 părți de masă a colorantului cu 100 părți de masă a polimerului se obțin piese transparente de culoare bordo, uniform vopsite. La folosirea a 0,04...0,10 părți de masă a colorantului la 100 părți de masă a polistirenului se obțin piese cu o nuanță deplină.

Colorarea polietilenei cu ajutorul compușilor III și IV

Exemplul 4

30 Polietilena granulată cu o densitate mică sau mare se amestecă cu colorant și se prelucrează la mașina DB 3328.

La dozarea a 0,0010...0,0025 părți de masă a colorantului cu 100 părți de masă a polietilenei se obțin piese transparente de culoare bordo; tonul deplin se obține la dozarea a 0,010...0,025 părți de masă la 100 părți de masă de polietilenă. La schimbarea cantității colorantului și a tipului polimerului se pot obține piese cu diferită intensitate a culorii.

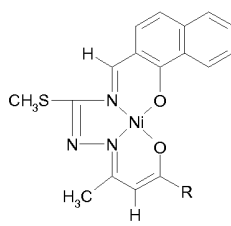
35 Coloranții III și IV au o fotostabilitate înaltă (7 puncte) în ton complet.

MD 2881 F1 2005.10.31

7

(57) Revendicări:

1. Compuși complecși triazamacrociclici ai nichelului(II) cu formula generală:



5

unde R=CH₃ sau C₆H₅.

2. Aplicarea compușilor definiți în revendicarea 1 în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Москва, Химия, 1966, с. 120
2. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. Москва, Мир, 1986, с. 158
3. MD 1206 G2 30.04.1999

Șef Secție:

GUȘAN Ala

Examinator:

CIOCĂRLAN Alexandru

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2005 0108		
(22) Data depozit: 2005.04.15		
(51) ⁷ : C 07 C 281/14, 251/02; C 07 F 15/04; C 09 B 26/02		
Titlul : Compuși complecși triazamacrociclici ai nichelului(II) și aplicarea lor în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici		
(71) Solicitantul : INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD		
Termeni caracteristici :		
a) limba română: complecși ai nichelului (II), polimeri, coloranți.		
b) limba engleză: nickel (II) coordination compounds, polymers, dyes.		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD baza de date 1994-2004		
EA buletine oficiale 1995-2004		
SU colecția de certificate de autor 1970-1991		
Int. Cl. ⁷ C 07 C 281/14, 251/02; C 07 F 15/04; C 09 B 26/02		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
	MD 1206 G2 1999.04.30	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 evidența 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 când 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	2005-08-25	
Examinatorul	CIOCARLAN Alexandru	

