



MD 2146 C2 2003.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2146⁽¹³⁾ C2
(51) Int. Cl.⁷: C 07 C 55/24;
C 07 F 9/94;
C 01 G 29/00, 51/12

(12) BREVET DE INVENȚIE

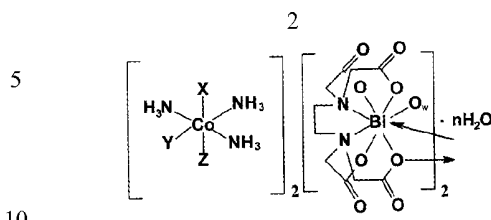
<p>(21) Nr. depozit: a 2001 0218 (22) Data depozit: 2001.07.12</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.04.30, BOPI nr. 4/2003</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; STĂVILĂ Vitalie, MD; ȚAPCOV Victor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Materiale dielectrice în bază de combinații coordinative heteronucleare ale cobaltului(III) și bismutului(III)

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un grup de compuși coordinativi heteronucleari din clasa aminopoli-carboxilaților bismutului(III) cu unele elemente din blocul *d*. Acești complecși au conductibilitatea electrică specifică (ρ) înaltă și pot fi utilizați în electrotehnică în calitate de materiale dielectrice.

10
Esența invenției constă în obținerea dimerilor acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,6-[dinitrotetraamincobalt(III)] trihidrat, acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,2-[dinitrotetraamincobalt(III)], etilendiamintetraacetatobismutat(III) de carbonatotetraamincobalt(III) trihidrat și etilendiamintetraacetatobismutat(III) de oxalato-tetraamincobalt(III) dihidrat cu formula generală :



10
I-IV
unde X = NO₂ (I, II), 1/2 CO₃(III), 1/2 C₂O₄(IV); Y = NH₃ (I), NO₂ (II), 1/2 CO₃ (III), 1/2 C₂O₄ (IV); Z = NO₂ (I), NH₃ (II-IV); n = 0 (II), 2 (IV), 3 (I, III); O_w = H₂O (I, II).

15
Revendicări: 1
Figuri: 2

MD 2146 C2 2003.04.30

MD 2146 C2 2003.04.30

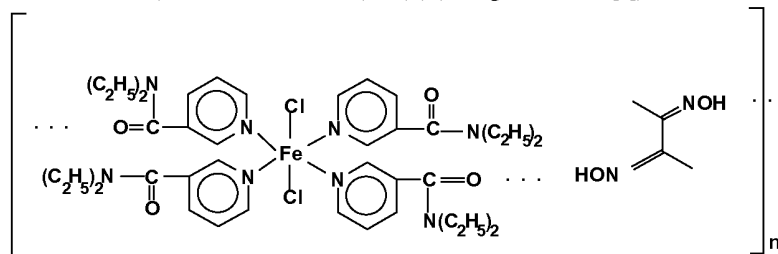
3

Descriere:

Invenția se referă la un grup de compuși coordinativi heteronucleari din clasa aminopolicarboxilaților bismutului(III) cu unele elemente din blocul *d*. Acești complecși au conductibilitatea electrică specifică (ρ) înaltă și pot fi utilizați în electrotehnică în calitate de materiale dielectrice.

5 Compușii declarați, proprietățile lor și procedeul de obținere nu sunt descrise în literatură. În calitate de cea mai apropiată soluție pentru substanțele declarate pot servi așa materiale dielectrice folosite în industrie ca porțelanul electrotehnic, sticla, rășinile epoxidice, getinaxul, textolitul etc. [1]. Producerea lor tehnologică este destul de anevoioasă și complicată, din cauza temperaturilor înalte și duratei considerabile a proceselor de obținere. Dezavantajul materialelor cunoscute constă în faptul că ele posedă o rezistență

10 specifică insuficient de mare. Din compușii complecși cunoscuți ai metalelor tranzitive cu proprietăți dielectrice, compusul catena- μ -dimetilglioximdiclorotetra(N,N-dietilnicotin-amid)fier(II) (analogul structural [2]) cu formula:

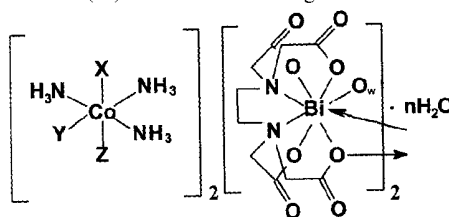


15 $n = 250000 - 500000$

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

20 Problema pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor astfel de complecși care ar asigura o rezistență specifică mai sporită.

Esența invenției constă în obținerea dimerilor acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,6-[dinitrotetraamincobalt(III)] trihidrat, acvaetilendiamintetraacetatobismutat(III) de 1,2-[dinitrotetraamincobalt(III)], etilendiamintetraacetatobismutat(III) de carbonatotetraamincobalt(III) trihidrat și etilendiamintetraacetatobismutat(III) de oxalatotetraamincobalt(III) dihidrat cu formula generală:



25 I-IV

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

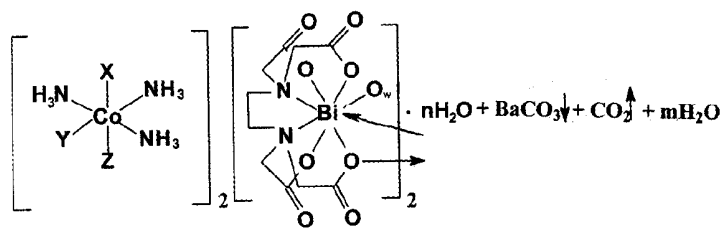
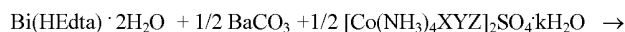
30 Rezultatul invenției constă în sinteza compușilor I-IV care au o rezistență specifică la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie, așa ca porțelanul electrotehnic, rășinile epoxidice, sau au ρ mai mare decât sticla, getinaxul, textolitul și de 2...8 ori depășesc rezistența analogului lor structural.

35 Analiza comparativă a complecșilor declarați cu analogul structural demonstrează că ei se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute din cauza că ele se referă la diferite clase de combinații coordinative polinucleare care conțin diferiți atomi centrali și liganzi. Datorită particularităților caracteristice compușilor I-IV se obține un rezultat net superior în comparație cu analogul structural.

40 Complecșii declarați se obțin la interacțiunea soluției apoase de $\text{Bi}(\text{HEDta})$ [$\text{H}_4\text{Edta} = (\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$] cu BaCO_3 și $1,6\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2\text{SO}_4$, $1,2\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sau $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ luate în raport molar 1:0.5:0.5 timp de jumătate de oră cu separarea ulterioară a sedimentului de sulfat de bariu și evaporarea soluției obținute. Reacția decurge conform următoarei scheme a ecuației:

MD 2146 C2 2003.04.30

4



I-IV

5

unde $\text{H}_4\text{Edta} = (\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$; $\text{X} = \text{NO}_2$ (I, II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ (III), $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ (IV); $\text{Y} = \text{NH}_3$ (I), NO_2 (II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ (III), $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ (IV); $\text{Z} = \text{NO}_2$ (I), NH_3 (II-IV); $n = 0$ (II), 2 (IV), 3 (I, III); $\text{O}_w = \text{H}_2\text{O}$ (I, II). Mecanismul reacției date constă în aceea că în amestecul reactant acidul complex Bi(HEdta)_2 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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{XYZ}]_2\text{SO}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ într-un raport strict stoichiometric. După separarea sedimentului de BaSO_4 și evaporarea ulterioară a amestecului reactant se obțin complexii I-IV.

10

Exemplu de obținere a dimerului acvaetilendiamintetraacetatobismutatului(III) de 1,6-dinitrotetraamincobalt(III) trihidrat. Se amestecă soluția apoasă saturată, care conține 10 mmoli de $\text{Bi(HEdta)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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.

15

După o metodă analogică, folosind în calitate de substanțe inițiale $\text{Bi(HEdta)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaCO_3 și hidrații sulfatilor 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.

20

Procedul 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 alcoolii alifatici, practic insolubili în eter.

25

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 compleși izolați și lanțuri polimerice anionice, precum și din molecule de apă de cristalizare. În compusul I (grupa spațială $P2_1/n$, $a=21.368 \text{ \AA}$, $b=8.458 \text{ \AA}$, $c=26.103 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=93.32^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $Z=8$, $V=4710(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{calc}}=2.173 \text{ g/cm}^3$) cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ prezintă un octaedru, în care grupele NO_2 se află în poziție trans (Fig. 1). Structură asemănătoare are cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ al compusului III (grupa spațială $P2_1/C$, $a=9.335 \text{ \AA}$, $b=21.587 \text{ \AA}$, $c=11.427 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=106.39^\circ$, $\gamma=90^\circ$). 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.

30

Numărul de coordinare al atomului de bismut în anionii compleși 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 antiprisme. Pozițiile $\text{O}(2^1)$ și $\text{O}(6^1)$ (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.

35

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 complexelor 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 $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ 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.

40

45

50

MD 2146 C2 2003.04.30

5

Analiza termică a complexelor 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 detașării moleculelor de apă de cristalizare (excepție – compusul II), iar la 200...420°C cu efect exotermic decurge distrucția lor termooxidativă completă.

5 Astfel în baza rezultatelor investigații substanțelor I-IV cu ajutorul razelor X și metodelor fizico-chimice a fost stabilită structura lor.

Studiul proprietăților electrice (electrometrul ITH-7, diapazonul măsurărilor de la 10^6 până la 10^{16} Ω , precizia 2.0, eroarea $\pm 1.5\%$) ale I-IV a demonstrat (tabelul 4) că acești compuși posedă proprietăți dielectrice puternic evidențiate. Rezistența lor specifică (ρ) posedă valorile $2...8 \cdot 10^{15}$ $\Omega \cdot \text{cm}$, adică se află la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie, așa ca porțelanul electrotehnic, rășinile epoxidice, sau au ρ mai mare decât sticla, getinaxul, textolitul și de 2...8 ori depășesc rezistența analogului lor structural.

Proprietățile depistate ale complexelor declarați prezintă interes pentru tehnica electrică în aspectul lărgirii arsenalului de materiale dielectrice.

15 Tabelul 1

Denumirea, randamentul și rezultatele analizei elementelor compuşilor declarați

Compusul	Denumirea chimică	Formula brută	η^a , %	Determinat / calculat, %		
				Co	Bi	N
I	Dimerul acvaetilendiamintetraacetato-bismutatului (III) de 1,6-[dinitrotetraaminocobalt(III)] trihidrat	$C_{10}H_{30}BiCoN_8O_{15}$	92	7.81/7.56	26.62/27.13	14.84/14.55
II	Dimerul acvaetilendiamintetraacetato-bismutat(III) de 1,2-[dinitrotetraaminocobalt(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 carbonatotetraaminocobalt(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 oxalatotetraaminocobalt(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

20

Frecvențele caracteristice din spectrele IR ale complexelor I-IV

Tabelul 2

Compusul	Benzile caracteristice, $\nu \cdot \text{cm}^{-1}$				
	(OH) H_2O	(C=O) COOH	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$	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

25

MD 2146 C2 2003.04.30

6

Tabelul 3

Datele analizei termice ale compuşilor declaraţi

5

Compusul	Deshidratarea, °C			Descompunerea termică, °C	
	începutul	sfârşitul	-nH ₂ O	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 proprietăţilor dielectrice ale complecşilor I-IV

Nr.	Material dielectric	Rezistenţa specifică (ρ) la 293 K ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1	Porţelanul electrotehnic ^a	$10^{13} \dots 10^{15}$
2	Răşinile epoxidice ^a	$10^{13} \dots 10^{14}$
3	Sticla ^a	$10^8 \dots 10^{13}$
4	Getinaxul ^a	$10^{10} \dots 10^{11}$
5	Textolitul ^a	$10^9 \dots 10^{10}$
6	Analogul structural ^a	10^{13}
7	I	$8 \cdot 10^{13}$
8	II	$2 \cdot 10^{13}$
9	III	$4 \cdot 10^{13}$
10	IV	$5 \cdot 10^{13}$

10

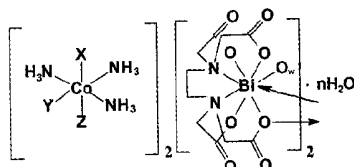
^a Notă : Valorile rezistenţei specifice ale materialelor 1-5 sunt luate din [1], iar 6 – din [2].

MD 2146 C2 2003.04.30

7

(57) Revendicare:

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



5

I-IV

unde X = NO₂ (I, II), ½ CO₃(III), ½ C₂O₄(IV); Y = NH₃ (I), NO₂ (II), ½ CO₃(III), ½ C₂O₄ (IV);
Z = NO₂ (I), NH₃ (II-IV); n = 0 (II), 2 (IV), 3 (I, III); O_w = H₂O (I, II).

10

(56) Referințe 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 Diethylenetriaminepentaacetic Acid // Inorg. Chem., 1994, Vol. 33, p. 88-92

Șef-adjunct
Direcție Inventii:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

MD 2146 C2 2003.04.30

8

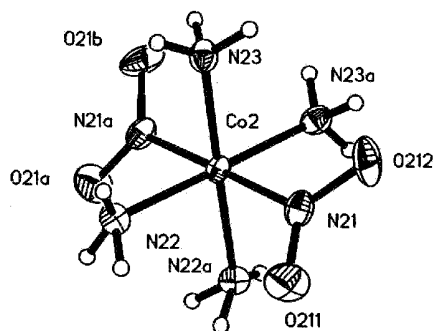


Fig. 1. Structura cationului complex al compusului I

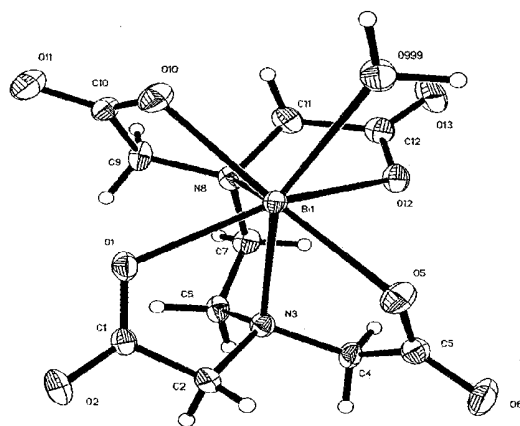


Fig. 2. Structura anionului complex al compusului I

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		
Alți indici de clasificare:		
(54) Titlul : Materiale dielectrice în bază de combinații coordinative heteronucleare ale cobaltului(III) și bismutului(III)		
(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
Termeni caracteristici :		
a) limba română: Materiale dielectrice în bază de combinații coordinative heteronucleare ale cobaltului(III) și bismutului(III)		
b) limba engleză: cobalt and bismuth complexes		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și 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 națională 1993-2001		
2. colecția de reviste EA 1994-2001		
3. colecția de certificate de autor 1973-1991		
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și 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 Nitrotriactic Acid, Ethylenediaminetetraacetic Acid and Diethylenetriaminepentaacetic Acid // Inorg. Chem., 1994, Vol. 33, p. 88-92		
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)		
1 Bazele de date internaționale (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
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau 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 divulgare		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2003.02.21
Examinatorul		EGOROVA Tamara

032/FC/05.0 / A / 2 / I /