



MD 2882 F1 2005.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **2882** ⁽¹³⁾ **F1**

(51) Int. Cl.: *C01G 3/04* (2006.01), *C01G 9/00* (2006.01)
C01G 9/04 (2006.01), *C01G 51/08* (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01), *C01G 53/08* (2006.01)
C07C 311/48 (2006.01), *C07C 337/06* (2006.01)
C07F 1/08 (2006.01), *C07F 3/06* (2006.01)
C07F 15/04 (2006.01), *C07F 15/06*
(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 2004 0179
(22) Data depozit: 2004.07.19

(45) Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului:

2005.10.31, BOPI nr. 10/2005

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; ȚAPCOV Victor, MD; SPÎNU Stela, MD; COZÎRI Natalia, MD;
CALANCEA Dina, MD

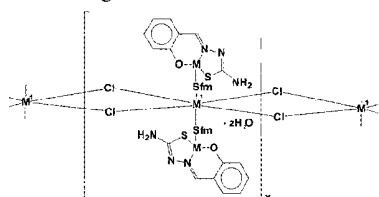
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) **Salicilidentiosemicarbazidați de zinc și nichel, care conțin sulfanilamide și
compuși heterometalici pe baza lor**

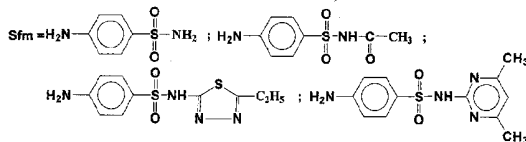
(57) Rezumat:

Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi
din clasa tiosemicarbazonaților metalelor de tranziție și
anume la salicilidentiosemicarbazidații heterometalici,
care conțin sulfanilamide, care pot fi utilizați în
electrotehnică în calitate de materiale dielectrice.

Esența invenției constă în obținerea salicil-
identiosemicarbazidaților mononucleari de zinc și
nichel și pornind de la compușii heterometalici ulteriori
cu formula generală :



unde $M^1 = \text{Co, Ni, Cu}$; $M = \text{Zn, Ni}$; $z = 0...10$; x este
limitat de mărimile microcristalelor,



care posedă rezistență specifică în intervalul
 $7 \cdot 10^{14} ... 5 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ la 293 K.

Rezultatul invenției constă în sinteza compușilor
coordinativi heterometalici, care au rezistența specifică
de 1,1...5,6 ori mai înaltă decât analogul lor.

Revendicări: 3

Figuri: 1

MD 2882 F1 2005.10.31

MD 2882 F1 2005.10.31

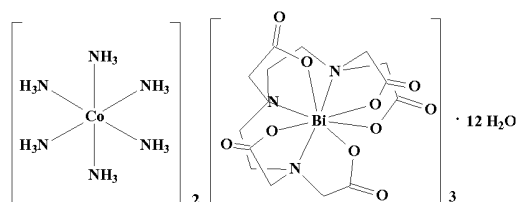
3

Descriere:

Invenția se referă la chimia compușilor coordinativi din clasa tiosemicarbazonaților metalelor de tranziție și anume la salicilidentiosemicarbazidații heterometalici, care conțin sulfanilamide, care pot fi utilizați în electrotehnică în calitate de materiale dielectrice.

5 Compușii revendicați, proprietățile lor și procedeul de obținere nu sunt descrise în literatură.

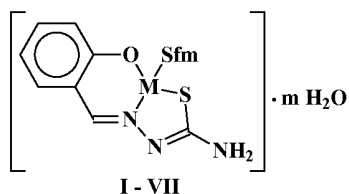
Cel mai apropiat compușilor revendicați după structură, esența tehnică și rezultatul obținut este materialul dielectric în bază de dodecahidratul dietilentriaminpentaacetatobismutatului(III) de hexaamincobalt(III) [1] cu formula :



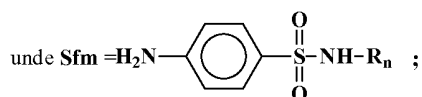
10 Acest compus manifestă una din cele mai înalte rezistențe specifice ($9 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$) din toți compușii complecși cunoscuți ai metalelor tranzitive cu proprietăți dielectrice și se află la nivelul unor materiale izolatoare folosite în industrie, așa ca porțelanul electrotehnic 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.

15 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea unor astfel de materiale dielectrice, care ar asigura o rezistență specifică mai înaltă.

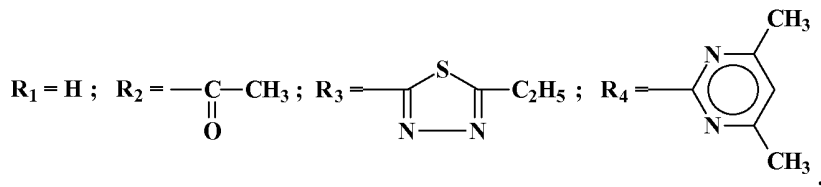
Esența invenției constă în obținerea salicilidentiosemicarbazidaților de zinc și nichel care conțin sulfanilamide cu formula :



I - VII



20



semnificațiile respective pentru compușii I – VII fiind prezentate în tabel:

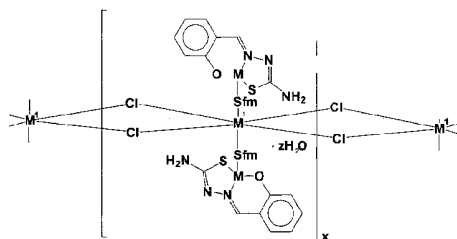
Compus	M	R_n	m
I	Zn	R_2	1
II	Zn	R_3	1
III	Zn	R_4	0
IV	Ni	R_1	3
V	Ni	R_2	3
VI	Ni	R_3	2
VII	Ni	R_4	3

25

MD 2882 F1 2005.10.31

4

și salicilidentiosemicarbaziților heterometalici cu formula generală :



VIII-XXIV,

5

unde Sfm are semnificațiile indicate anterior, semnificațiile respective pentru compușii VIII – XXIV fiind prezentate în tabel:

Compus	M	M ₁	R _n	z
VIII	Zn	Co	R ₂	0
IX	Zn	Ni	R ₂	3
X	Zn	Cu	R ₂	0
XI	Zn	Co	R ₃	5
XII	Zn	Ni	R ₃	0
XIII	Zn	Cu	R ₃	0
XIV	Zn	Co	R ₄	0
XV	Zn	Ni	R ₄	1
XVI	Zn	Cu	R ₄	1
XVII	Ni	Co	R ₁	3
XVIII	Ni	Cu	R ₁	1
XIX	Ni	Co	R ₂	0
XX	Ni	Cu	R ₂	10
XXI	Ni	Co	R ₃	9
XXII	Ni	Cu	R ₃	9
XXIII	Ni	Co	R ₄	5
XXIV	Ni	Cu	R ₄	6

10

Compușii VIII-XXIV posedă rezistență specifică în intervalul $7 \cdot 10^{14} \dots 5 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ la 293 K.

Rezultatul invenției constă în sinteza compușilor coordinativi heterometalici, care au rezistența specifică de 1,1 ...5,6 ori mai înaltă decât analogul lor.

Analiza comparativă a materialelor dielectrice sintetizate cu analogul structural demonstrează că ele se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute și anume: ele sunt reprezentanți ai diferitelor clase de compuși coordinativi heterometalici.

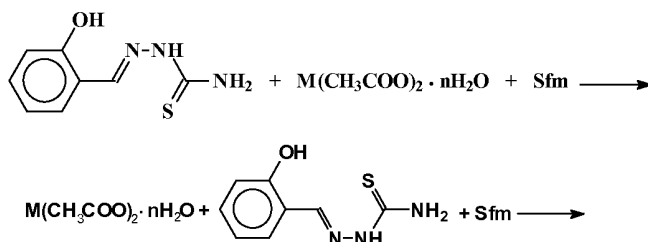
15

Datorită particularităților caracteristice salicilidentiosemicarbaziților heterometalici de zinc și nichel care conțin sulfanilamide, se obține un rezultat net superior în comparație cu analogul structural.

Complecșii declarați se obțin în două etape :

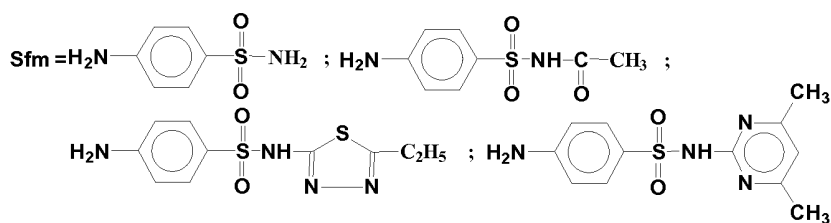
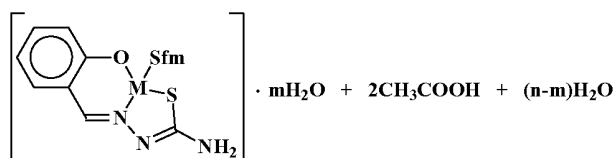
20

1) La prima treaptă de sinteză, în urma reacției dintre hidrații acetatilor de zinc și nichel cu tiosemicarbazona aldehidei salicilice și sulfanilamide, luate în raportul molar 1:1:1, se obțin precursorii complecșilor heterometalici - salicilidentiosemicarbaziții de zinc și nichel, care conțin sulfanilamide :



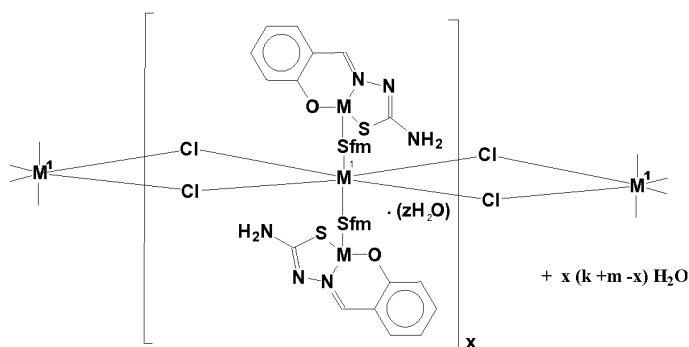
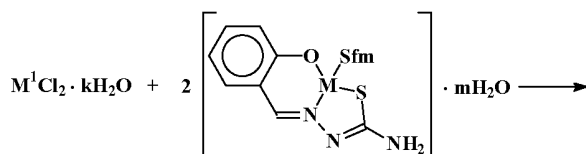
MD 2882 F1 2005.10.31

5



5 În cazul compușilor I – III în calitate de sare inițială poate fi folosit hexahidratul nitrului de zinc. Reacția decurge în prezența hidroxidului de potasiu (pH = 7,0).

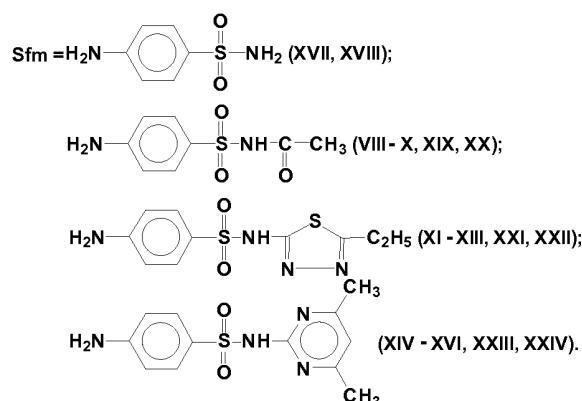
2) La a doua treaptă are loc reacția soluției etanolice de hidrații clorurilor de cobalt, nichel sau cupru cu suspensia alcoolică de I – VII, luate în raportul molar de 1 : 2. Reacția decurge conform următoarei scheme de ecuație :



15 $\text{M}^1 = \text{Co}$ (VIII, XI, XIV, XVII, XIX, XXI, XXIII), Ni (IX, XII, XV), Cu (X, XIII, XVI, XVIII, XX, XXII, XXIV); $\text{M} = \text{Zn}$ (VIII-XVI), Ni (XVII – XXIV); $k = 2$ (X, XIII, XVI, XVIII, XX, XXII, XXIV), 6 (VIII, IX, XI, XII, XIV, XV, XVII, XIX, XXI, XXIII); $m = 0$ (III), 1 (I, II), 2 (VI), 3 (IV, V, VII); x este limitat de mărimile microcristalelor;

20

25



Mecanismul reacției de formare a compușilor revendicați constă în deprotonizarea la prima treaptă a grupelor fenolice și tiolice ale tiosemicarbazonei în prezența acetat-ionilor sării inițiale, care joacă rolul de acceptor de protoni. Astfel obținut, anionul salicilidentiosemicarbazidic coordonează la ionii de zinc și nichel ca ligand O,N,S-tridentat dublu deprotonizat. Al patrulea loc în sfera internă al atomului central îl ocupă unul din atomii de azot ai moleculei de sulfanilamidă. La a doua treaptă are loc formarea aducțiilor clorurilor de cobalt, nichel sau cupru cu complexii I - III. La formarea legăturilor chimice cu atomii centrali în acest caz participă atomii (de azot sau oxigen) necoordonati ai moleculei de sulfanilamidă coordonată. La fel ca și în cazul aducțiilor aminelor aromatice și heterociclice cu halogenurile metalelor 3d, la cristalizarea compușilor VIII – XXIV, din amestecul reactant, are loc procesul de formare a legăturilor-punte de clor între atomii de cobalt, nichel și cupru coordinativ nesaturați.

Procesul de obținere al compușilor revendicați este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile, randamentul constituie 66...81% față de cel teoretic calculat. Complexii sintetizați sunt stabili în contact cu aerul, puțin solubili în apă și alcooli alifatici, sunt solubili în dimetilformamidă și dimetilsulfoxid, practic insolubili în eter.

Exemplu de obținere a (4-aminobenzensulfacetamid)-salicilidentiosemicarbazido-zinc monohidrat (I)

La soluția etanolică, care conține 5 mmol (1,095 g) de dihidrat al acetatului de zinc în 50 ml etanol, încălzită (50...55°C) și agitată în permanență pe agitatorul magnetic, se adaugă soluția de 5 mmol (0,975 g) tiosemicarbazona a aldehidei salicilice în 100 ml de alcool. Peste 15...20 min în amestecul reactant se adaugă 5 mmol (1,07 g) de 4-aminobenzensulfamidă (sulfacil) și se încălzește încă 25...30 min. La răcire din amestecul reactant se depun cristale mărunte de culoare albă, care se filtrează pe filtru de sticlă, se spală cu etanol, eter dietilic și se usucă la aer.

După o metodă analogică, folosind în calitate de substanțe inițiale dihidratul acetatului de zinc sau tetrahidratul acetatului de nichel, tiosemicarbazona aldehidei salicilice și 4-aminobenzensulfamida (streptocid), 4-aminobenzensulfacetamida (sulfacil), 2-(4-aminobenzensulfamido)-5-etil-1,3,4-tiadiazol (etazol) și 2-(4-aminobenzensulfamido)-4,6-dimetilpirimidina (sulfadimezina), luate în raportul molar 1:1:1, se sintetizează compușii II-VII. Denumirile lor chimice și unele caracteristici fizico-chimice sunt prezentate în tabelele 1-4.

Exemplu de obținere a catena-di(μ-cloro)-bis{(4-aminobenzensulfacetamid)-salicilidentiosemicarbazidozinc}cobalt (VIII)

La suspensia etanolică care conține 2 mmol (0,98 g) de complexul I în 70 ml de C₂H₅OH se adaugă 30 ml de soluție alcoolică care conține 1 mmol (0,238 g) de hexahidrat al clorurii de cobalt. Amestecul reactant obținut, fiind agitat în permanență cu ajutorul agitatorului magnetic, se încălzește (50...55°C) timp de 40...45 min. La răcire se depun cristale mărunte de culoare roz întunecat, care se filtrează pe filtru de sticlă, se spală cu etanol, eter dietilic și se usucă la aer. După o metodă analogică, folosind în calitate de substanțe inițiale compușii I – VII și hidrații clorurilor de cobalt, nichel și cupru luate în raportul molar 2:1 se sintetizează compușii IX - XXIV. Denumirile lor chimice și unele caracteristici fizico-chimice sunt prezentate în tabelele 1-4.

Cercetarea vizuală sub microscop a compușilor I-XXIV demonstrează că ei posedă omogenitate fazică. Din cauza dimensiunilor mici și absenței monocristalelor de acești compuși, pentru determinarea individualității componenței și structurii lor au fost utilizate analiza elementelor, spectroscopia IR, magnetochimia și termogravimetria (tabelele 1-4).

În baza determinării în dimetilformamidă a conductibilității electrice molare a compușilor revendicați s-a stabilit că ei sunt neelectroliti [$\kappa=3...6 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 20°C , $C_m=0,001 \text{ M}$].

În scopul determinării modului de coordonare a liganzilor la ionii centrali a fost efectuată analiza comparativă a spectrelor IR ale compușilor declarați. S-a stabilit (tabelul 3) că tiosemicarbazona în toți compușii se comportă ca un ligand tridentat dublu deprotonizat, coordonându-se la ionul central prin intermediul atomului de oxigen fenolic, al azotului azometinic și al sulfului, cu formarea a două metalocicluri din cinci și șase atomi. În favoarea acestui fapt indică dispariția în spectrele IR ale substanțelor revendicate a benzilor de absorbție $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ și $\nu(\text{C}=\text{S})$, care în tiosemicarbazona liberă se observă corespunzător în domeniile $1245, 3450...3150$ și 1125 cm^{-1} . În ambele grupe de complecși se observă banda de absorbție $\nu(\text{C}-\text{S})$ în domeniul $790...740 \text{ cm}^{-1}$, iar banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ se deplasează cu $35...30 \text{ cm}^{-1}$ spre frecvența mai mică [în tiosemicarbazona inițială $\nu(\text{C}=\text{N})$ se observă în domeniul la 1610 cm^{-1}], fiind însoțită de scindare în doi componenți. În afară de aceasta, în spectrele IR ale complecșilor, în domeniul $600...405 \text{ cm}^{-1}$ apare o serie de noi benzi de absorbție, care conform datelor luate din literatură, se detectează ca $\nu(\text{Cu}-\text{N})$, $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ și $\nu(\text{Cu}-\text{S})$. Prezența în complecșii revendicați a aminei se confirmă prin existența în spectrele lor a benzilor de absorbție caracteristice (tabelul 3). Trebuie de menționat că coordonarea streptocidului și sulfacilului în I și IV la atomii centrali are loc prin atomul de azot al amino-grupeii, etazolului în II și V – prin unul din atomii de azot ai fragmentului tiadiazolic, iar sulfadimezinei – prin unul din atomii de azot pirimidinici. În cazul complecșilor heterometalici se observă deplasarea semnalelor și altor grupe funcționale : în VIII-X și XIX, XX se deplasează în domeniul de frecvențe mai joase banda $\nu(\text{C}=\text{O})$, în XI-XIII, XXI, XXII și XIV-XVI, XXIII, XXIV – are loc deplasarea cu scindarea benzii $\nu(\text{C}=\text{N})$, iar în XVII și XVIII se deplasează cu scindarea în două componente benzile de absorbție $\nu(\text{NH}_2)$ și $\nu(\text{NH})$. Aceste fapte experimentale vorbesc despre participarea grupelor funcționale respective la formarea legăturilor chimice cu ionii heterometalelor. Se poate de presupus, că în complecșii heterometalici sulfanilamidele îndeplinesc funcția de liganzi-punte.

În baza investigațiilor magnetochimice, a fost stabilit că ionul de cobalt în compușii sintetizați are gradul de oxidare +2 (starea electronică $t_{2g}^5 e_g^2$), dar valoarea momentelor efective magnetice este scăzută în comparație cu valoarea caracteristică pentru trei electroni necuplați, ceea ce indică la structura lor polinucleară. Compușii heterometalici ai nichelului sunt paramagnetici. Reieșind din valorile momentelor magnetice ale lor putem afirma că ionii centrali în acești complecși se află în câmpul octaedric al liganzilor (starea electronică $t_{2g}^6 e_g^2$). Dar, la fel ca și în cazul compușilor VIII, XI, XIV, XVII, XIX, XXI, XXIII, momentele lor efective magnetice sunt scăzute în comparație cu valorile caracteristice pentru doi electroni necuplați. Combinațiile coordonative ale cuprului sunt polinucleare, reieșind din valorile pur spinice mai mici pentru un electron necuplat.

Analiza termică a compușilor sintetizați a demonstrat că termoliza lor decurge în două trepte (tabelul 4). Pe derivatograme în domeniul de temperaturi $50...100^\circ\text{C}$, se observă efecte endotermice, care corespund procesului de deshidratare a compușilor I - XXIV. În intervalul de temperaturi $320...480^\circ\text{C}$ cu efect exotermic decurge distrucția termooxidativă a liganzilor organici din sfera internă a compusului. Folosind metoda Horowitz-Metzger-Topor a fost calculată cinetica procesului de deshidratare a complecșilor revendicați. După cum se vede din tabelul 4, valorile energiei de activare (E^*) și a factorului preexponențial (Z) calculate sunt apropiate de asemenea parametri cinetici caracteristici proceselor analogice care sunt descrise în literatură. După cum se observă în tabelul 4, asupra temperaturii (t) de descompunere completă a compușilor sintetizați influențează natura heterometalului, sulfanilamidei și pentru complecșii cu compoziția asemănătoare ea se schimbă conform următorului șir: $t(\text{Ni}) > t(\text{Co}) > t(\text{Cu})$, $t(\text{Sulfadimezina}) > t(\text{Etazol}) > t(\text{Sulfacil}) > t(\text{Streptocid})$. În afară de aceasta, complecșii heterometalici în baza nichelului au temperatura de descompunere completă mai înaltă decât complecșii zincului.

Din literatură este cunoscut că compușii heterometalici în multe cazuri manifestă proprietăți electrice interesante. A prezentat interes investigarea acestor proprietăți în cazul compușilor revendicați. Proprietățile electrice ale compușilor I - XXIV în formă de pastile au fost studiate cu ajutorul instalației, schema căreia este prezentată în figură. Măsurările s-au efectuat în termostat în intervalul de temperatură $+20...+150^\circ\text{C}$. Temperatura a fost măsurată cu ajutorul termocuplului cupru-constantan și al potențiometrului KCI-4. În calitate de contacte s-au folosit plăci din molibden, care au fost presate din partea exterioară. S-a stabilit (tabelul 5) că complecșii inițiali I – VII au o rezistență specifică în intervalul de valori $2 \cdot 10^{12} ... 8 \cdot 10^{12} \Omega/\text{cm}$ (sunt diectrici cu rezistența specifică scăzută). Compușii heterometalici sunt la fel diectrici, dar rezistența lor specifică este mai înaltă $7 \cdot 10^{14}...5 \cdot 10^{15} \Omega/\text{cm}$. După caracteristicile dielectrice ei se află la nivelul celei mai apropiate soluții și analogului lor structural sau au rezistență specifică de $5,6 ... 1,1$ ori mai înaltă. Cum se vede din tabelul 5, cea mai înaltă rezistență specifică o manifestă compușii heterometalici ai nichelului, iar cea mai mică - compușii zincului. Proprietățile dielectrice depind de natura heterometalului și sulfanilamidei și pentru compușii cu una și aceeași compoziție se schimbă conform următorului șir: $\rho(\text{Ni}) > \rho(\text{Zn})$; $\rho(\text{Sulfadimezina}) > \rho(\text{Etazol}) > \rho(\text{Sulfacil}) > \rho(\text{Streptocid})$. Analiza literaturii arată că complecșii revendicați depășesc sau au rezistența specifică la nivelul unor materiale dielectrice destul de larg folosite în electrotehnică (sticlă, porțelan electrotehnic, rășini fenolformaldehidice).

MD 2882 F1 2005.10.31

8

Proprietățile depistate ale complexelor revendicați prezintă interes pentru electrotehnică în aspectul extinderii arsenalului de materiale dielectrice.

5

Denumirea și formulele brute ale compușilor revendicați

Tabelul 1

Com- pusul	Denumirea chimică	Formula brută
I	(4-Aminobenzensulfacetamid)-salicilidentiosemicarbazidozinc monohidrat	$C_{16}H_{19}N_5O_5S_2Zn$
II	[2-(4-Aminobenzensulfamido)-5-etil-1,3,4-tiadiazol]-salicilidentiosemicarbazidozinc monohidrat	$C_{18}H_{21}N_7O_4S_3Zn$
III	[2-(4-Aminobenzensulfamido)-4,6-dimetilpirimidin]-salicilidentiosemicarbazidozinc	$C_{20}H_{21}N_7O_3S_2Zn$
IV	(4-Aminobenzensulfamid)-salicilidentiosemicarbazidonichel trihidrat	$C_{14}H_{21}N_5NiO_6S_2$
V	(4-Aminobenzensulfacetamid)-salicilidentiosemicarbazidonichel trihidrat	$C_{16}H_{23}N_5NiO_7S_2$
VI	[2-(4-Aminobenzensulfamido)-5-etil-1,3,4-tiadiazol]-salicilidentiosemicarbazidonichel dihidrat	$C_{18}H_{23}N_7NiO_5S_3$
VII	[2-(4-Aminobenzensulfamido)-4,6-dimetilpirimidin]-salicilidentiosemicarbazidonichel trihidrat	$C_{20}H_{27}N_7NiO_6S_2$
VIII	Catena-di(μ -cloro)-bis{(4-aminobenzensulfacetamid)-salicilidentiosemicarbazidozinc} cobalt	$C_{32}H_{34}Cl_2CoN_{10}O_8S_4Zn_2$
IX	Catena-di(μ -cloro)-bis{(4-aminobenzensulfacetamid)-salicilidentiosemicarbazidozinc} nichel trihidrat	$C_{32}H_{40}Cl_2N_{10}NiO_{11}S_4Zn_2$
X	Catena-di(μ -cloro)-bis{(4-aminobenzensulfacetamid)-salicilidentiosemicarbazidozinc} cupru	$C_{32}H_{34}Cl_2CuN_{10}O_8S_4Zn_2$
XI	Catena-di(μ -cloro)-bis {[2-(4-aminobenzensulfamido)-5-etil-1,3,4-tiadiazol]-salicilidentiosemicarbazidozinc} cobalt pentahidrat	$C_{36}H_{48}Cl_2CoN_{14}O_{11}S_6Zn_2$
XII	Catena-di(μ -cloro)-bis {[2-(4-aminobenzensulfamido)-5-etil-1,3,4-tiadiazol]-salicilidentiosemicarbazidozinc} nichel	$C_{36}H_{38}Cl_2N_{14}NiO_6S_6Zn_2$
XIII	Catena-di(μ -cloro)-bis {[2-(4-aminobenzensulfamido)-5-etil-1,3,4-tiadiazol]-salicilidentiosemicarbazidozinc} cupru	$C_{36}H_{38}Cl_2CuN_{14}O_6S_6Zn_2$
XIV	Catena-di(μ -cloro)-bis {[2-(4-aminobenzensulfamido)-4,6-dimetilpirimidin]-salicilidentiosemicarbazidozinc} cobalt	$C_{40}H_{42}Cl_2CoN_{14}O_6S_4Zn_2$
XV	Catena-di(μ -cloro)-bis {[2-(4-aminobenzensulfamido)-4,6-dimetilpirimidin]-salicilidentiosemicarbazidozinc} nichel monohidrat	$C_{40}H_{44}Cl_2N_{14}NiO_7S_4Zn_2$
XVI	Catena-di(μ -cloro)-bis {[2-(4-aminobenzensulfamido)-4,6-dimetilpirimidin]-salicilidentiosemicarbazidozinc} cupru monohidrat	$C_{40}H_{44}Cl_2CuN_{14}O_7S_4Zn_2$
XVII	Catena-di(μ -cloro)-bis {(4-aminobenzensulfamid)-salicilidentiosemicarbazidonichel} cobalt trihidrat	$C_{28}H_{34}Cl_2CoN_{10}Ni_2O_9S_4$
XVIII	Catena-di(μ -cloro)-bis {(4-aminobenzensulfamid)-salicilidentiosemicarbazidonichel} cupru monohidrat	$C_{28}H_{32}Cl_2CuN_{10}Ni_2O_7S_4$
XIX	Catena-di(μ -cloro)-bis {(4-aminobenzensulfacetamid)-salicilidentiosemicarbazidonichel} cobalt	$C_{32}H_{34}Cl_2CoN_{10}Ni_2O_8S_4$
XX	Catena-di(μ -cloro)-bis {(4-aminobenzensulfacetamid)-salicilidentiosemicarbazidonichel} cupru decahidrat	$C_{32}H_{54}Cl_2CuN_{10}Ni_2O_{18}S_4$
XXI	Catena-di(μ -cloro)-bis {[2-(4-aminobenzensulfamido)-5-etil-1,3,4-tiadiazol]-salicilidentiosemicarbazidonichel} cobalt nonahidrat	$C_{36}H_{56}Cl_2CoN_{14}Ni_2O_{15}S_6$
XXII	Catena-di(μ -cloro)-bis {[2-(4-aminobenzensulfamido)-5-etil-1,3,4-tiadiazol]-salicilidentiosemicarbazidonichel} cupru nonahidrat	$C_{36}H_{56}Cl_2CuN_{14}Ni_2O_{15}S_6$
XXIII	Catena-di(μ -cloro)-bis {[2-(4-aminobenzensulfamido)-4,6-dimetilpirimidin]-salicilidentiosemicarbazidonichel} cobalt pentahidrat	$C_{40}H_{52}Cl_2CoN_{14}Ni_2O_{11}S_4$
XXIV	Catena-di(μ -cloro)-bis {[2-(4-aminobenzensulfamido)-4,6-dimetilpirimidin]-salicilidentiosemicarbazidonichel} cupru hexahidrat	$C_{40}H_{54}Cl_2CuN_{14}Ni_2O_{12}S_4$

MD 2882 F1 2005.10.31

9

Tabelul 2

Proprietățile fizico-chimice ale compușilor I-XXIV

Com- pusul	Randa- mentul, %	Determinat / calculat, %				$\mu_{\text{ef.}}$ M. B. (292 ±1K)
		Cl	Co(Ni, Cu)	N	Zn (Ni)	
I	79	-	-	17,66 / 17,50	11,44 / 11,61	Dia
II	75	-	-	14,41 / 14,29	12,99,13,27	Dia
III	70	-	-	18,13 / 18,28	12,30 / 12,13	Dia
IV	68	-	-	14,50 / 14,64	12,09 / 12,34	Dia
V	72	-	-	13,25 / 13,46	11,05 / 11,35	Dia
VI	80	-	-	17,01 / 17,13	10,17 / 10,31	Dia
VII	81	-	-	16,52 / 16,78	9,89 / 10,10	Dia
VIII	70	6,91 / 6,61	5,76 / 5,49	13,27 / 13,04	12,34 / 12,10	4,14
IX	75	6,14 / 6,29	5,54 / 5,23	12,11 / 12,41	11,75 / 12,52	2,65
X	81	6,43 / 6,58	5,72 / 5,93	12,67 / 12,97	11,87 / 12,05	1,42
XI	75	5,60 / 5,44	4,24 / 4,52	15,33 / 15,03	10,22 / 9,97	4,28
XII	80	5,57 / 5,85	4,58 / 4,86	15,86 / 16,14	11,00 / 10,71	2,46
XIII	66	6,07 / 5,82	4,91 / 5,25	16,33 / 16,08	10,94 / 10,66	1,38
XIV	79	5,71 / 5,91	5,15 / 4,91	16,09 / 16,31	10,52 / 10,82	4,47
XV	67	6,12 / 5,82	4,61 / 4,84	15,77 / 16,07	10,45 / 10,66	2,60
XVI	80	5,51 / 5,79	5,52 / 5,22	16,20 / 16,00	10,31 / 10,61	1,40
XVII	79	6,63 / 6,89	5,48 / 5,73	13,39 / 13,59	11,70 / 11,46	4,02
XVIII	76	6,79 / 7,09	6,13 / 6,39	13,59 / 13,99	11,98 / 11,79	1,50
XIX	80	6,37 / 6,67	5,36 / 5,56	12,88 / 13,18	10,84 / 11,11	4,12
XX	75	5,40 / 5,69	5,35 / 5,13	10,95 / 11,23	9,17 / 9,46	1,56
XXI	70	5,42 / 5,20	4,58 / 4,32	14,12 / 14,37	8,37 / 8,65	3,96
XXII	76	4,99 / 5,19	4,96 / 4,67	14,17 / 14,32	8,40 / 8,62	1,42
XXIII	75	5,44 / 5,69	4,33 / 4,61	15,06 / 15,31	9,40 / 9,22	4,08
XXIV	80	5,30 / 5,45	4,63 / 4,91	14,89 / 15,04	9,34 / 9,06	1,45

MD 2882 F1 2005.10.31

10

Tabelul 3

Analiza comparativă a spectrelor IR^a (cm⁻¹) ale compușilor I-XXIV

Com- pusul	$\nu(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-OH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\delta(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{S-N})$	$\nu(\text{C-S})$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{M-N})$ $\nu(\text{M-O})$ $\nu(\text{M-S})$
1	2	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H ₂ L ^b	3430, 3320 3180, 1540	-	1610	1245	-	1185 1115	1240	1125	980 945	-	-	-	-
Sulfacil	3440, 3320 3210, 1540	1675	-	-	1325 1140	1330 1115	-	-	985 935	865	740	560	-
I	3410, 3300 3170, 1535	1670	1585 1580	-	1320 1145	1335, 1180 1115, 1110	1220	-	975 940	860	765 745	565	545, 475 405
VIII	3400, 3310 3170, 1540	1655	1580 1575	-	1325 1145	1330, 1185 1120, 1115	1215	-	980 935	855	770 740	555	540 460 415
IX	3410, 3300 1170, 1530	1650	1580 1570	-	1330 1140	1325, 1180 1120, 1115	1220	-	980 940	855	775 740	560	525 470 410
X	3405, 3310 1165, 1535	1650	1585 1570	-	1320 1140	1330, 1185 1125, 1110	1220	-	975 940	860	765 745	560	535 475 425
V	3405, 3300 1185, 1530	1670	1575 1560	-	1320 1140	1325, 1180 1120, 1115	1215	-	970 935	855	770 735	555	530 460 410
XIX	3400, 3305 1170, 1530	1655	1570 1565	-	1320 1140	1325, 1180 1125, 1110	1215	-	975 940	855	740	560	525 470 410
XX	3405, 3305 1180, 1530	1650	1570 1565	-	1325 1140	1330, 1180 1120, 1115	1210	-	975 935	855	760 735	560	525 475 415
Etazol	3435, 3330 3200, 1535	-	1620	-	1320 1135	1330 1120	-	-	985 930	870	750	560	-
II	3430, 3330 3205, 1530	-	1605 1575 1565	-	1325 1130	1335, 1175 1115, 1110	1215	-	980 935	865	780 765	560	530 485 405
XI	3410, 3310 3195, 1530	-	1600 1580 1570	-	1320 1130	1330, 1175 1120, 1115	1220	-	985 930	860	775 760	560	525 480 415
XII	3415, 3315 3205, 1535	-	1600 1580 1575	-	1325 1135	1330, 1170 1125, 1110	1215	-	980 930	865	780 760	560	520 475 410
XIII	3415, 3310 3205, 1535	-	1605 1575 1570	-	1325 1135	1330, 1170 1120, 1115	1215	-	980 935	865	775 765	560	530 480 405
VI	3435, 3330 3210, 1535	-	1605 1585 1570	-	1325 1130	1335, 1175 1125, 1110	1220	-	985 935	870	780 765	560	525 475 415
XXI	3420, 3315 3210, 1530	-	1605 1580 1575	-	1325 1130	1335, 1170 1120, 1110	1215	-	980 935	865	785 760	560	530 565 410
XXII	3415, 3310 3210, 1530	-	1605 1580 1570	-	1325 1135	1330, 1175 1125, 1115	1220	-	980 935	865	775 765	560	525 475 415

MD 2882 F1 2005.10.31

11

Tabelul 3 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Sulfadi- mezina	3460, 3350 3245, 1535	-	1630	-	1320 1145	1335 1110	-	-	980 940	870	755	570	-
III	3455, 3355 3250, 1530	-	1615 1580 1565	-	1325 1145	1335, 1170 1130, 1115	1225	-	975 945	870	780 760	570	535 465 410
XIV	3445, 3335 3235, 1530	-	1620 1585 1575	-	1320 1140	1330, 1170 113, 1110	1220	-	980 940	865	780 765	570	530 475 415
XV	3440, 3335 3240, 1525	-	1615 1580 1565	-	1325 1135	1330, 1165 1130, 1115	1225	-	975 935	870	785 770	570	525 470 405
XVI	3440, 3340 3230, 1530	-	1615 1580 1570	-	1320 1135	1335, 1165 1130, 1110	1225	-	975 940	870	785 770	570	530 475 415
VII	3455, 3350 3240, 1530	-	1620 1585 1575	-	1320 1135	1335, 1170 1130, 1115	1220	-	980 935	870	785 775	570	525 470 425
XXIII	3440, 3335 3230, 1525	-	1620 1580 1575	-	1325 1140	1330, 1170 1130, 1110	1225	-	980 940	870	780 770	570	535 480 425
XXIV	3440, 3340 3230, 1525	-	1620 1585 1575	-	1325 1135	1335, 1170 1130, 1115	1225	-	980 935	870	785 775	570	530 475 415
Strepto- cidul	3440, 3330 3210, 1530	-	-	-	1320 1145	1330 1115	-	-	975 930	860	745	560	-
IV	3425, 3325 3200, 1525	-	1600 1590	-	1325 1140	1330, 1165 1130, 1110	1220	-	970 935	860	780 745	560	535 470 410
XVII	3420, 3320 3200, 1520	-	1600 1585	-	1320 1135	1335, 1165 1130, 1115	1225	-	980 930	870	775 740	560	530 475 425
XVIII	3420, 3320 3200, 1520		1605 1585	-	1320 1135	1335, 1170 1130, 1110	1225	-	975 930	870	780 740	560	525 490 410

Notă : În prealabil complexii au fost încălziți în etuvă la 105°C până la încetarea schimbării masei; ^bH₂L – tiosemicarbazona aldehidei salicilice

MD 2882 F1 2005.10.31

12

Tabelul 4

Rezultatele analizei termice a compușilor coordinativi heterometalici sintetizați

Compusul	Temperatura (°C) primului efect endotermic pe curba DTA	Scăderea masei		Parametrii cinetici		Temperatura (°C) de descompunere completă
		determinat/calculat, %	corespunde eliminării	E*, kJ/mol	lg Z	
I	70	4,0 / 3,7	H ₂ O	27,8	2,6	320
II	70	3,5 / 3,2	H ₂ O	22,5	2,2	420
III	-	-	-	-	-	400
IV	85	11,0 / 11,3	3H ₂ O	39,7	4,5	300
V	95	10,5 / 10,4	3H ₂ O	42,1	4,6	320
VI	80	6,5 / 6,3	2H ₂ O	35,2	4,2	380
VII	90	9,0 / 9,2	3H ₂ O	40,1	4,5	370
VIII	-	-	-	-	-	310
IX	90	4,5 / 4,6	3H ₂ O	31,5	2,7	300
X	-	-	-	-	-	300
XI	70	4,5 / 4,6	5H ₂ O	40,5	4,6	390
XII	-	-	-	-	-	380
XIII	-	-	-	-	-	350
XIV	-	-	-	-	-	390
XV	75	1,7 / 1,8	H ₂ O	25,9	2,7	380
XVI	95	1,5 / 1,5	H ₂ O	35,0	4,1	350
XVII	70	5,8 / 5,5	H ₂ O	20,8	2,1	260
XVIII	80	4,5 / 4,7	H ₂ O	24,8	2,3	250
XIX	-	-	-	-	-	290
XX	70	14,8 / 14,4	10 H ₂ O	56,0	5,8	270
XXI	70	11,9 / 12,0	9 H ₂ O	65,6	6,2	350
XXII	90	12,0 / 11,8	9 H ₂ O	60,3	6,0	320
XXIII	80	7,3 / 7,6	5 H ₂ O	56,3	5,8	350
XXIV	100	8,7 / 9,0	6 H ₂ O	53,5	5,7	330

Tabelul 5

Rezultatele studiului proprietăților dielectrice ale complexilor I-XXIV

Nr.	Materialul dielectric	Rezistența specifică (ρ) la 293 K (Ω · cm)	Nr.	Materialul dielectric	Rezistența specifică (ρ) la 293 K (Ω · cm)
1	[Co(NH ₃) ₆] ₂ [Bi(DTPA)] ₃ · 12H ₂ O*	9 · 10 ¹⁴	14	XIII	3 · 10 ¹⁵
2	I	2 · 10 ¹²	15	XIV	7 · 10 ¹⁴
3	II	6 · 10 ¹²	16	XV	8 · 10 ¹⁴
4	III	8 · 10 ¹²	17	XVI	1 · 10 ¹⁵
5	IV	4 · 10 ¹²	18	XVII	9 · 10 ¹⁴
6	V	5 · 10 ¹²	19	XVIII	2 · 10 ¹⁵
7	VI	7 · 10 ¹²	20	XIX	3 · 10 ¹⁵
8	VII	8 · 10 ¹²	21	XX	5 · 10 ¹⁵
9	VIII	1 · 10 ¹⁵	22	XXI	8 · 10 ¹⁴
10	IX	2 · 10 ¹⁵	23	XXII	9 · 10 ¹⁴
11	X	4 · 10 ¹⁵	24	XXIII	1 · 10 ¹⁵
12	XI	9 · 10 ¹⁴	25	XXIV	3 · 10 ¹⁵
13	XII	9 · 10 ¹⁴			

Notă : H₅DTPA=(HO₂CCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂CO₂H)-(CH₂)₂N(CH₂CO₂H)₂.

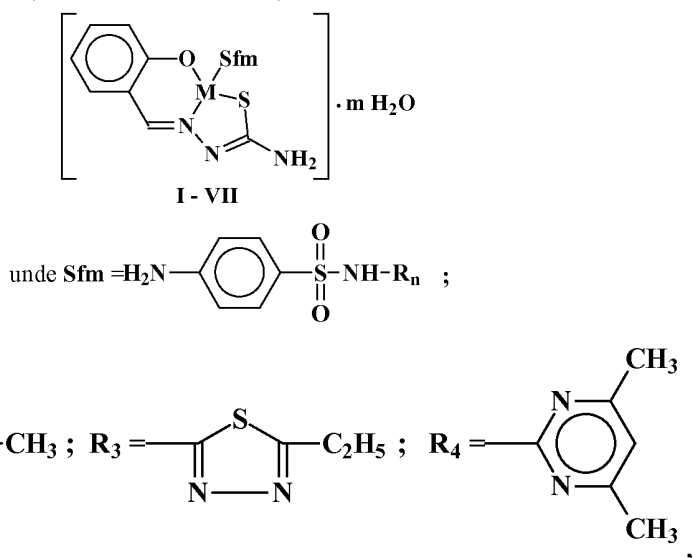
MD 2882 F1 2005.10.31

13

(57) Revendicări:

5

1. Salicilidentiosemicarbazidați de zinc și nichel, care conțin sulfanilamide cu formula :

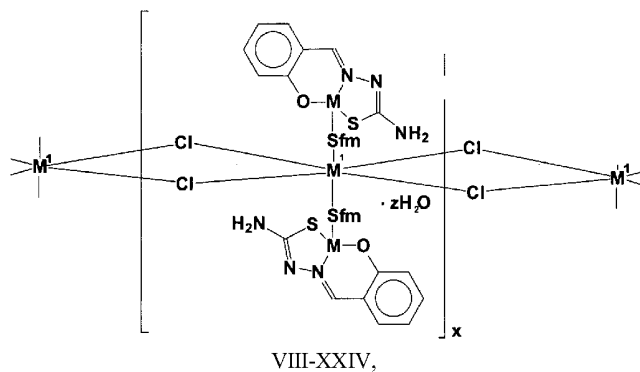


semnificațiile respective pentru compușii I – VII fiind prezentate în tabel:

Compus	M	R_n	m
I	Zn	R_2	1
II	Zn	R_3	1
III	Zn	R_4	0
IV	Ni	R_1	3
V	Ni	R_2	3
VI	Ni	R_3	2
VII	Ni	R_4	3

10

2. Salicilidentiosemicarbazidați heterometalici cu formula generală :



15

20

MD 2882 F1 2005.10.31

14

unde Sfm are semnificațiile definite în revendicarea 1, semnificațiile respective pentru compușii VIII – XXIV fiind prezentate în tabel:

Compus	M	M ₁	R _n	z
VIII	Zn	Co	R ₂	0
IX	Zn	Ni	R ₂	3
X	Zn	Cu	R ₂	0
XI	Zn	Co	R ₃	5
XII	Zn	Ni	R ₃	0
XIII	Zn	Cu	R ₃	0
XIV	Zn	Co	R ₄	0
XV	Zn	Ni	R ₄	1
XVI	Zn	Cu	R ₄	1
XVII	Ni	Co	R ₁	3
XVIII	Ni	Cu	R ₁	1
XIX	Ni	Co	R ₂	0
XX	Ni	Cu	R ₂	10
XXI	Ni	Co	R ₃	9
XXII	Ni	Cu	R ₃	9
XXIII	Ni	Co	R ₄	5
XXIV	Ni	Cu	R ₄	6

- 5 3. Compuși coordinați conform revendicării 2, **caracterizați prin aceea că** posedă rezistență specifică în intervalul $7 \cdot 10^{14} \dots 5 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ la 293 K.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 2479 G2 2004.06.30

Șef Secție:

GUȘAN Ala

Examinator:

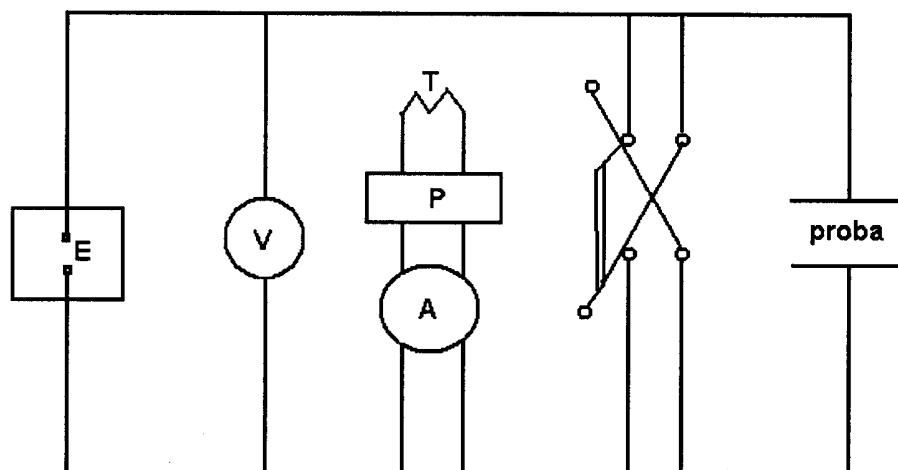
EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

MD 2882 F1 2005.10.82

15



Schema instalației pentru studiul proprietăților electrice ale compuşilor revendicați
E – sursă de curent; V - voltmetru electronic; A – miliampermetru pentru intensități mici;
P – potențiometru; T – termocuplu.

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2004 0179		
(22) Data depozit: 2004.07.19		
(51) ⁷ : C 07 C 337/06, 311/48; C 07 F 1/08, 3/06, 15/04, 15/06; C 01 G 3/04, 9/00, 9/04, 51/08, 53/00, 53/08		
Alți indici de clasificare:		
Titlul : Salicilidentiosemicarbazidați de zinc și nichel, care conțin sulfanilamide și compuși heterometalici pe baza lor		
(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
Termeni caracteristici : Salicilidentiosemicarbazidați de zinc și nichel, care conțin sulfanilamide și compuși heterometalici pe baza lor		
Сульфаниламидсодержащие салицилидентииосемикарбазидаты цинка и никеля и гетерометаллические соединения на их основе		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD baza de date 1994-2004 EA buletine oficial 1995-2004 SU colecția de certificate de autor 1970-1991 Int. Cl. ⁷ C 07 C 337/06, 311/48; C 07 F 1/08, 3/06, 15/04, 15/06; C 01 G 3/04, 9/00, 9/04, 51/08, 53/00, 53/08		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
	MD 2479 G2 2004.06.30	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ 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 implicand 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 implicand 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		2005.07.21
Examinatorul		EGOROV Tamara