



MD 4016 C2 2010.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4016** (13) **C2**

(51) Int. Cl.: *C07C 229/16* (2006.01)
C07C 229/76 (2006.01)
C07F 3/04 (2006.01)
C07F 11/00 (2006.01)
H01B 3/02 (2006.01)
H01B 3/18 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

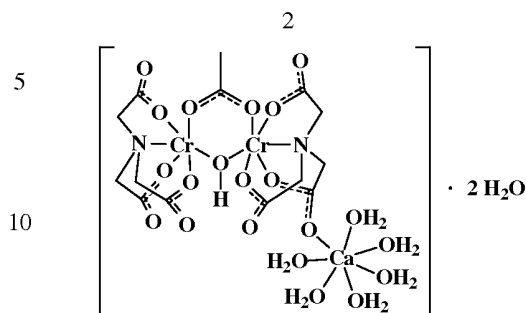
(21) Nr. depozit: a 2009 0118 (22) Data depozit: 2009.11.13	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.02.28, BOPI nr. 2/2010
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; CIORNEA Victor, MD; ȘOVA Sergiu, MD; ȚAPCOV Victor, MD; NOVIȚCHI Ghenadie, MD; GINJU Dumitru, RO (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Dihidrat de {(hexaaquacalciu)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotri-
acetatocrom(III))]} ce posedă proprietăți de material dielectric**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la chimie, și anume la sinteza compusului coordinativ polinuclear de tip nou din clasa nitrilotriacetatilor metalelor de tranziție și poate fi aplicată în tehnica electrică în calitate de material dielectric.

Esența invenției constă în obținerea dihidratului de {(hexaaquacalciu)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotriacetatocrom(III))]} cu formula:



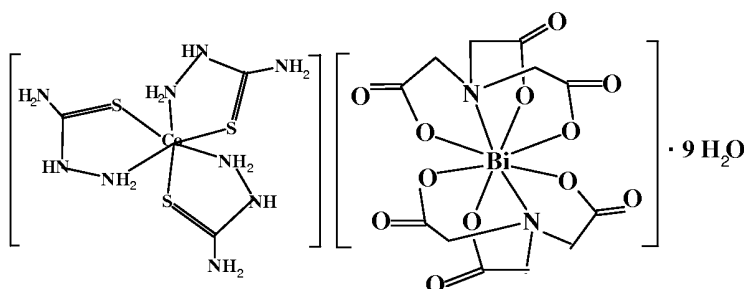
Revendicări: 2
Figuri: 2

MD 4016 C2 2010.02.28

Descriere:

Invenția se referă la chimie, și anume la sinteza compusului coordinativ polinuclear de tip nou din clasa nitrilotriacetatilor metalelor de tranziție și poate găsi aplicare în tehnica electrică în calitate de material dielectric.

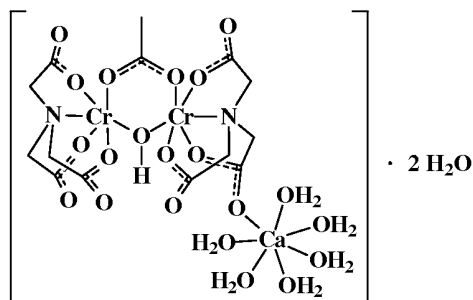
- 5 Cel mai apropiat de compusul revendicat după structură, și rezultatul obținut este materialul dielectric în baza nonahidratului bis(nitrilotriacetato)bismutului(III) de tris(tiosemicarbazid)cobalt(III) cu formula:



- 10 Acest compus manifestă una din cele mai înalte rezistențe specifice ($6 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$) din toți compușii complecși heterometalici cunoscuți ai metalelor de tranziție cu proprietăți dielectrice și se află la nivelul unor materiale izolatoare folosite în industrie, ca porțelanul electrotehnic. Însă și acest material nu găsește o utilizare în practică din cauza complexității sintezei lui (trei trepte de sinteză și utilizarea a două tipuri de liganzi organici), ceea ce crează premise pentru căutarea unor noi substanțe cu proprietăți dielectrice [1].

- 15 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este extinderea arsenalului de materiale dielectrice cu o rezistență specifică înaltă.

Esența invenției constă în obținerea materialului dielectric în baza dihidratului de {(hexa-aquacalcium)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotriacetato-crom(III))]} cu formula:



- 20 ce posedă proprietăți de material dielectric.

Rezultatul invenției constă în sinteza unui nou tip de compus coordinativ polinuclear, care, deși are rezistența specifică la nivelul soluției cea mai apropiată, este mai ușor de sintetizat.

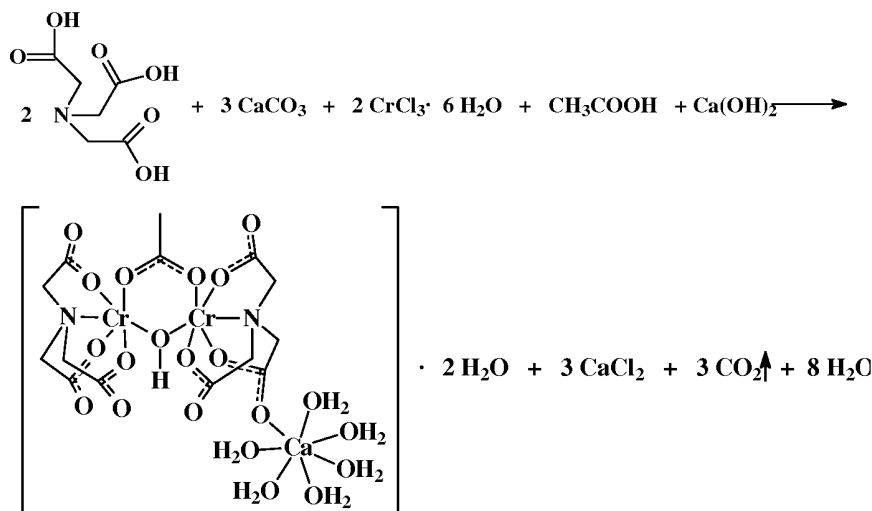
- 25 Analiza comparativă a materialului dielectric sintetizat cu cea mai apropiată soluție demonstrează că acestea se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute, și anume: sunt reprezentanții unor tipuri diferite ale unei și aceleași clase de compuși coordinativi heterometalici.

Datorită particularităților caracteristice ale compusului coordinativ revendicat, se obține un rezultat net superior în comparație cu analogul structural.

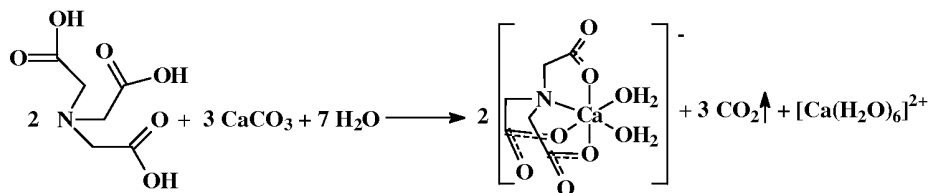
- 30 Complexul revendicat se obține la interacțiunea soluției apoase fierbinți ($90 \dots 95^\circ\text{C}$) a acidului nitrilotriacetic cu carbonatul de calciu, acid acetic și hexahidratul clorurii de crom(III) (raport molar 2:3:2:1), cu neutralizarea ulterioară a amestecului obținut cu o soluție de hidroxid de calciu ($\text{pH} = 5,0 \dots 5,5$). Reacția decurge în $90 \dots 120$ min conform următoarei scheme:

MD 4016 C2 2010.02.28

4

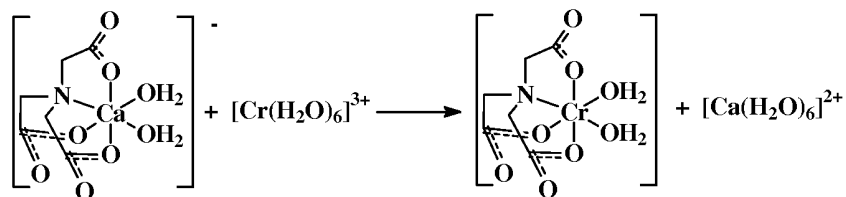


Mecanismul prezentei reacții constă în aceea că la prima treaptă de sinteză în amestecul reactant are loc dizolvarea carbonatului de calciu în acidul nitrilotriacetic :

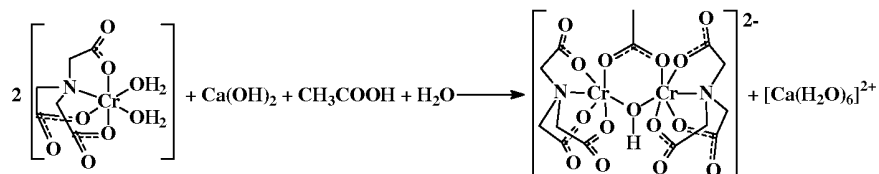


5

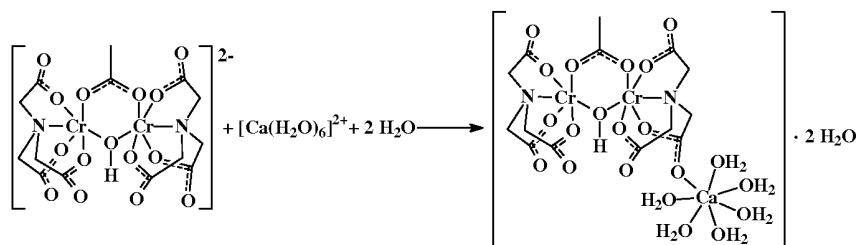
La treapta a doua are loc substituția ionului central de calciu din sfera internă a anionului complex format cu ionul de crom(3+):



10 Mai departe moleculele de apă în diaquanitilotriacetatocrom se înlocuiesc cu hidroxo-grupa și acetat-ion, ceea ce conduce la dimerizarea compusului complex și trecerea lui în formă anionică:



15 Acest anion atrage cationul de hexaaquacalciu și se leagă cu el prin intermediul atomului de oxigen al unei din grupele carboxile coordonate. Datorită acestui proces, numărul de coordinare al ionului de calciu se mărește până la șapte:



Procedul de obținere a compusului revendicat este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile, randamentul constituie 74% față de cel calculat. Complexul este stabil în contact cu aerul, puțin solubil în apă și alcooli, este solubil în dimetilformamidă și dimetilsulfoxidă, practic insolubil în eter.

La recristalizarea dihidratului de {(hexaaquacalcium)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilo-triacetatocrom(III))]} din soluții apoase au fost obținute monocristale, structura cărora a fost stabilită cu ajutorul analizei cu raze X (Fig. 1, 2). Cristalele sunt triclinice: $a = 11,0158(3)$, $b = 11,7105(3)$, $c = 13,5750(4)$

$\alpha = 110,744(2)^\circ$, $\beta = 95,038(1)^\circ$, $\gamma = 116,989(1)^\circ$, grupa spațială $P\bar{1}$, $Z = 2$, $R = 0,0667$.

Structura trinucleară $[\text{CaCr}_2(\text{?}-\text{OH})(\text{?}-\text{OAc})(\text{nta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (OAc – acetat-ion, nta – nitrilotriacetat-ion), se formează în rezultatul legăturii dintre ionii complecși binucleari $[\text{Cr}_2(\text{?}-\text{OH})(\text{?}-\text{OAc})(\text{nta})_2]^{2-}$ și $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ prin intermediul unei grupe carboxilice a ligandului nta , care indeplinește o funcție de ligand-punte $\text{?}-\text{O}, \text{O}'-$ (Fig. 1). Doi atomi de crom sunt legați printr-un ligand-punte hidroxi- și unul carboxilato-, iar distanța $\text{Cr1} \cdots \text{Cr2}$ este egală cu $3,540(1)$ Å. Distanțele $\text{Cr} \cdots \text{Ca}$ sunt mult mai mari: $6,122(1)$ și $8,833(1)$ Å pentru $\text{Cr}(1)$ și $\text{Cr}(2)$, respectiv. Structura cristalină a compusului revendicat poate fi caracterizată ca o rețea 2D consolidată de multiple legături de hidrogen (Fig. 2). Toate posibilitățile de formare a legăturilor de hidrogen în cristal sunt realizate totalmente. În acest caz, atomii de oxigen ai grupelor carboxilice se comportă ca acceptori, în timp ce moleculele de apă și grupele $\text{?}-\text{OH}$ se comportă ca donatori de protoni.

Exemplu de obținere al dihidratului de {(hexaaquacalcium)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotriacetatocrom(III))]}.

La amestecul ce conține $0,38$ g (2 mmoli) H_3nta și $0,3$ g (3 mmol) CaCO_3 fin dispersat se adaugă 50 ml apă. Se încălzește în baie de apă la temperatura de 95°C , apoi se adaugă $0,4$ ml acid acetic glacial. După ce se dizolvă CaCO_3 la soluția obținută se adaugă $0,52$ g (2 mmoli) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dizolvat în 15 ml apă (se menține temperatura de 95°C). După o oră întrerupem încălzirea și la agitare adăugăm cu picătura soluție saturată de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ până la un $\text{pH} = 5,0 \dots 5,5$. După aceste operații soluția își schimbă culoarea din violet în verde-albăstrie intensă. Amestecul reactant se filtrează și se concentrează prin evaporare ($\sim 50^\circ\text{C}$) până la un volum de $10 \dots 15$ ml. După 7 zile din soluție se obține o substanță cristalină de culoare roșie, care se separă prin filtrare, se spală cu soluția mamă, alcool, apoi eter. Se usucă la temperatura camerei. Randamentul – $0,55$ g (74%).

Determinat, % : C $22,71$, H $4,36$, Cr $14,04$, N $3,78$.

Calculat pentru compusul $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{CaCr}_2\text{N}_2\text{O}_{23}$, % : C $23,53$, H $3,90$, Cr $13,90$, N $3,17$.

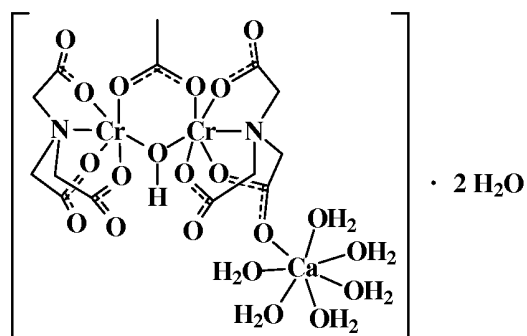
În spectrul IR al compusului dat au fost identificate următoarele benzi, (cm^{-1}) : $3312 - \nu(\text{OH})$; $1630 - \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, $1466 - \nu(\text{CO}_2)$; 1377 , 1335 și $1278 - \rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$; 1212 și $1094 - \nu(\text{CN})$; 1016 și $936 - \nu(\text{CC})$; $910 - \delta(\text{CrOH})$; $749 - \delta(\text{CO}_2)$; $599 - \rho_{\text{as}}(\text{CO}_2)$.

Studiul proprietăților electrice (electrometrul ITH-7, diapazonul măsurărilor de la 10^6 până la 10^{16} $\Omega \cdot \text{cm}$) al dihidratului de {(hexaaquacalcium)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotriacetatocrom(III))]} a demonstrat, că acest compus posedă proprietăți dielectrice puternic evidențiate. Rezistența sa specifică (ρ) are valoarea de $9 \cdot 10^{13}$ $\Omega \cdot \text{cm}$, adică se află la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie, cum ar fi porțelanul electrotehnic sau are ρ mai mare decât rășinile epoxidice, sticla, getinaxul, textolitul și se află la nivelul rezistenței a celei mai apropiate soluții.

Proprietățile depistate ale complexului revendicat prezintă interes pentru tehnica electrică în aspectul extinderii arsenalului de materiale dielectrice.

(57) Revendicări:

- 5 1. Dihidrat de {(hexaaquacalciu)-[?-hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitilotriacetatocrom(III))]} cu formula:



2. Compus coordinativ conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** posedă proprietăți de material dielectric.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. MD 2240 G2 2003. 08.31

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

UNGUREANU Mihail

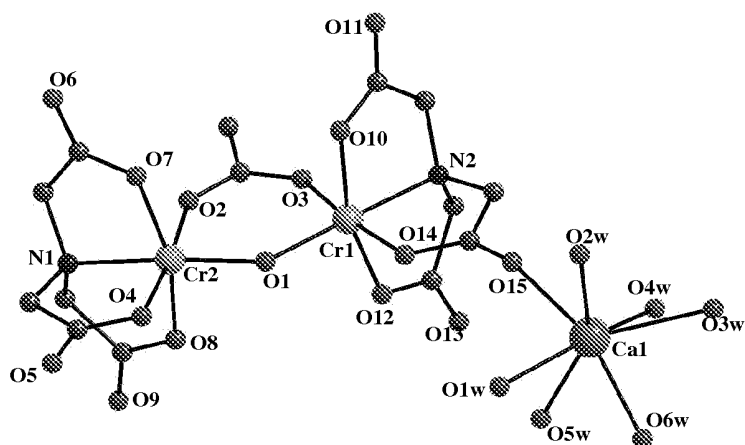


Fig. 1. Structura compusului trinuclear $[\text{CaCr}_2(\text{?}-\text{OH})(\text{?}-\text{OAc})(\text{nta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

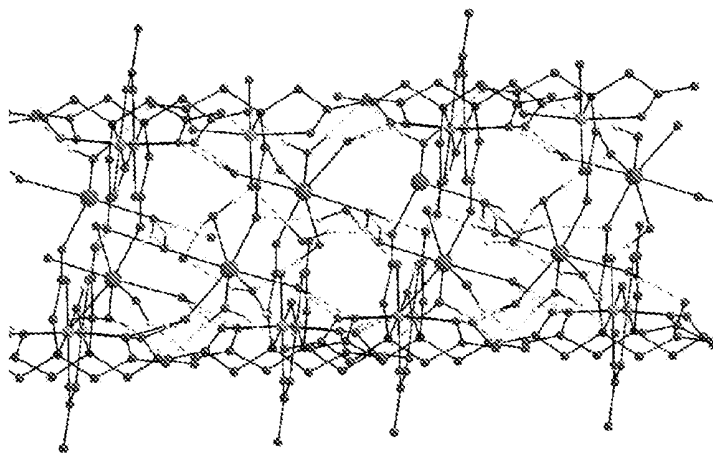


Fig. 2. Stratul 2D în structura compusului $[\text{CaCr}_2(\text{?}-\text{OH})(\text{?}-\text{OAc})(\text{nta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (atomii de hidrogen ce nu fac parte din legăturile de hidrogen sunt omise pentru claritate)

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2009 0118		
(22) Data depozit: 2009.11.13		
(51) : Int. Cl.: C07C 229/12 (2006.01) C07C 229/76 (2006.01) C07F 3/04 (2006.01) C07F 11/00 (2006.01) C01G 37/00 (2006.01) C01G 57/00 (2006.01) H01B 3/18 (2006.01) Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Dihidratul de {(hexaaquacalciu)-[? -hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotriacetatocrom(III))]} in calitate de materiale dielectrice (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: Dihidratul de {(hexaaquacalciu)-[? -hidroxi-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotriacetatocrom(III))]} in calitate de materiale dielectrice b) limba engleză: Dihidrat of chromium {(hexaaquacalcii)-[? -hidroxy-?-acetato-O,O'-bis(nitrilotriacetato)]} as material dielectric		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.)		
Int. Cl.: C07C 229/12 (2006.01) C07C 229/76 (2006.01) C07F 3/04 (2006.01) C07F 11/00 (2006.01) C01G 37/00 (2006.01) C01G 57/00 (2006.01) H01B 3/18 (2006.01)		
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)		
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) SUA(www.uspto) Romania(www.osim.ro) 2. MD 1994-2008 EA 1995-2008 SU 1970-1991		
IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 2213 C2 2003.07.31	1
A	MD 2240 G2 2003.08.31	1
A	MD 3841 G2 2009.02.28	1
A	MD 3930 C2 2009.06.30	1
A	WO03062249 (A2) 2003-07-31	1
A	US4789530 (A) 1988-12-06	1
A	JP60146854 (A) 1985-08-02	1
A	GB 855695 A 1960.12.07	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica ☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează		

IV	
* 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 evidență 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	2009.12.28
Examinatorul	EGOROVA Tamara

ANEXĂ

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr. depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4
WO03062249 (A2)	2003-07-31	AT338048 (T)	2006-09-15
		DE60307980 (T2)	2007-04-26
		EP1468002 (B1)	2006-08-30
US4789530 (A)	1988-12-06	CA1300849 (C)	1992-05-19
		DE3876221 (T2)	1993-04-22
		EP0319945 (B1)	1992-11-25
		JP1985757 (C)	1995-10-25
		MX165484 (B)	1992-11-13
		NO171830 (C)	1993-05-12
JP60146854 (A)	1985-08-02	EP0148146 (A3)	1986-12-17
		ES8604492 (A1)	1986-07-01
		GB2152500 (B)	1987-07-22
		KR870000367 (B1)	1987-03-06
		US4547589(A)	1985-10-15