



MD 1615 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1615 (13) G2

(51) Int. Cl.⁷: C 01 G 3/02;
C 01 F 17/00;
C 01 G 53/04

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2000 0132

(22) Data depozit: 2000.07.27

(43) Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului pe
răspunderea solicitantului:
2001.02.28, BOPI nr. 2/2001

(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(72) Inventatori: Țapcov Victor, MD; Samusi Nina, MD; Petrenco Petru, MD; Gulea Aurelian, MD;
Paraschivescu Andrei, RO; Cecal Alexandru, RO

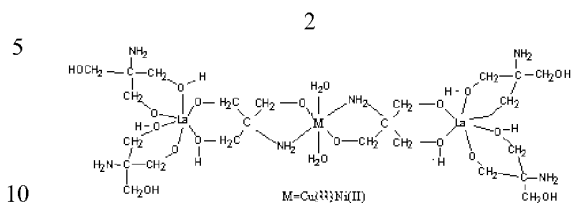
(73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(54) Tris(hidroximetil)aminometanați heteronucleari ai lantanului și
cuprului(II) sau nichelului(II) ca precursori ai La_2CuO_4 și La_2NiO_4

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materialele industriei radioelectronice și anume la compușii coordinativi heteronucleari folosiți pentru obținerea catalizatorilor.

Esența invenției constă în aceea că se propun di{tris[tris(hidroximetil)aminometan]lantano} di(acva)cuprul și di{tris[tris(hidroximetil)aminometan]lantano} di(acva)nichelul cu formula:



ca precursori pentru obținerea La_2CuO_4 și La_2NiO_4

Revendicări: 1

15

MD 1615 G2

MD 1615 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la chimia combinațiilor coordinative heteronucleare și anume la di{tris[tris(hidro-
ximetil)aminometan]lantano}di(acva)cuprul di{tris[tris(hidroximetil)aminometan]lantano}di(acva)nickelul.
Complecșii respectivi pot forma după piroliză, la temperatură joasă și prelucrare ulterioară de scurtă durată
5 la temperatură înaltă, pulberi policristaline de La_2CuO_4 și La_2NiO_4 . Invenția propusă poate fi utilizată în
radioelectronică și industrie, unde se folosesc acești oxizi dubli în calitate de catalizatori.

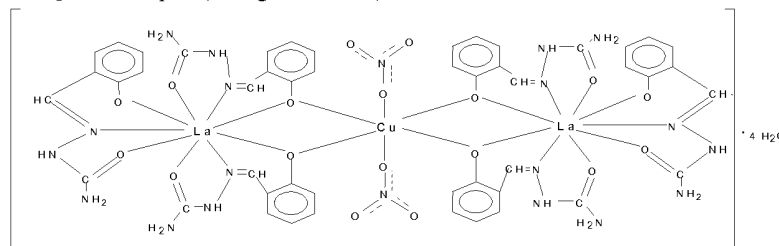
Compușii coordinativi declarați, proprietățile lor și procedeul de obținere din ele a La_2MO_4 ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$)
nu sunt descrise în literatură.

Cupratul de lantan La_2CuO_4 se folosește în știință și tehnică în calitate de material, care posedă
10 supraconductibilitate la temperaturi joase ($T \leq 30\text{K}$) și ca precursor la obținerea supraconductorilor la
temperaturi înalte ($T \geq 70\text{K}$) cu compoziția $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [1]. Nichelatul de lantan La_2NiO_4 se aplică în
industria chimică ca catalizator al reacțiilor de dehidrogenare a unor hidrocarburi aciclice saturate.

Ca substanțe inițiale folosite pentru obținerea La_2MO_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$), servesc oxizii, hidroxiizii, nitrații
sau carbonații de lantan și cupru sau nichel. Obținerea fazei policristaline omogene de ceramică a cupratului
15 de lantan sau nichelatului de lantan prin procedeul cunoscut [2] constă în calcinarea la temperatura
800...1200°C în decurs de 4...12 ore a amestecului de substanțe sus-numite, luate într-un raport determinat.

Dezavantajul procedeului cunoscut de obținere a La_2MO_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) constau în folosirea în calitate
de substanțe inițiale a unui amestec de substanțe, temperaturile înalte de tratare termică, durata
considerabilă și necesitatea repetării acestei operații pentru obținerea compusului monofazic.

20 Cel mai apropiat după structură, esența tehnică și rezultatul obținut este di{tris(salicilidensemi-
carbhidato)lantano}dinitratocuprul (analogul structural), care are următoarea formulă:



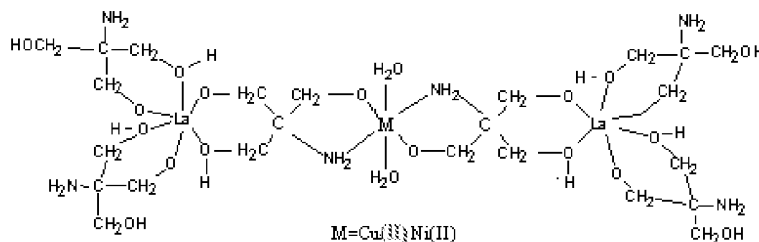
Pentru obținerea La_2CuO_4 , acest complex se supune pirolizei la temperatură joasă (380...400°C) cu
calcinarea ulterioară în cuptor la 800°C timp de 2 ore [2].

25 Dezavantajul acestui procedeu de obținere a La_2CuO_4 este utilizarea în calitate de compus inițial a
complexului heteronuclear, care conține în componența sa șase inele benzenice (pentru arderea cărora se
cere mult oxigen și temperaturi înalte), nitrato-grupe (care inițiază la încălzire neatentă explozia
complexului) și durata considerabilă de tratare termică a produsului de piroliză.

30 În ceea ce privește La_2NiO_4 , anterior combinațiile coordinative heteronucleare n-au fost folosite pentru
obținerea acestui oxid dublu.

Problema pe care o rezolvă invenția dată este sinteza compușilor coordinativi noi, ca precursori ai
 La_2CuO_4 și La_2NiO_4 , care se obțin în timp mai scurt și la temperatură mai joasă.

35 Esența invenției constă în faptul că se propun di{tris[tris(hidroximetil)aminometan]lanta-
no}di(acva)cuprul și di{tris[tris(hidroximetil)aminometan]lantano}di(acva)nickelul, reprezentați prin
formula:



ca precursori ai La_2CuO_4 și La_2NiO_4 .

Rezultatul invenției constă în sinteza compușilor, care după piroliză la temperatură joasă și tratarea
ulterioară de scurtă durată la temperatură înaltă formează pulberi policristaline de La_2CuO_4 și La_2NiO_4 cu

MD 1615 G2

4

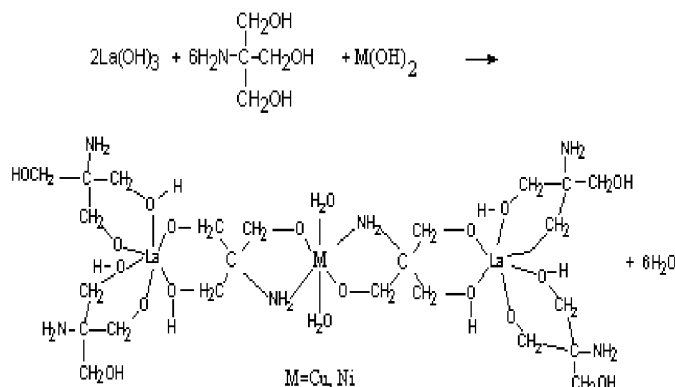
structura perovskitului. Formarea cupratului și nichelatului de lantan în acest caz se produce într-o etapă, la temperatură mai joasă (de 1,1...1,6 ori decât în cazul soluției celei mai apropiate și de 1,1 ori în comparație cu analogul structural) și în timp mai redus (de 4...12 ori decât după tehnologia tradițională și de 2...6 ori decât în cazul analogului structural).

5 Rezultatul obținut este condiționat de faptul că compușii declarați la analiza comparativă cu analogul structural au demonstrat că ei se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute și anume:

10 a) înlocuirea în sfera interioară a ionilor de lantan(3+) a monoanionilor semicarbazonei aldehidei salicilice cu trei molecule de tris(hidroximetil)aminometan, două din care sunt monodeprotonizate, iar una este deprotonizată de două ori și joacă rolul de ligand-punte;

b) înlocuirea în sfera interioară a ionilor de cupru(2+) a nitrato-grupelor cu două molecule de apă.

15 Di{tris[tris(hidroximetil)aminometan]lantano}di(acva)cuprul și di{tris[tris(hidroximetil)aminometan]lantano}di(acva)nichelul se obțin la interacțiunea suspensiei hidroxidului de lantan în etanol fierbinte (45...50°C) cu tris(hidroximetil)aminometanul pe parcurs de o oră, cu adăugarea ulterioară în amestecul reactant a hidroxidului de cupru sau de nichel (raportul molar al substanțelor reactante 2:6:1). Procesul de formare a complexelor declarați poate fi prezentat prin următoarea schemă:



20 Tris(hidroximetil)aminometanul $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ (TRIS) conține în componența sa un spectru larg de grupe funcționale și, după cum este cunoscut din literatură, este un amfolit [se comportă în soluții atât ca acid (mono-, bi- sau tribazic), cât și ca bază (monoacidă)]. În afară de aceasta, TRIS poate forma cu ionii metalelor de tranziție blocul de combinații coordinative, în care el manifestă proprietăți de ligand mono-, bi- și tridentat, sau poate fi punte între atomii unuia și aceluiași sau ai diferitelor elemente.

25 Luând în considerație cele menționate mai sus, se poate de presupus că mecanismul primei trepte de formare a complexelor declarați este determinat de neutralizarea a trei grupe hidroxil ale hidroxidului de lantan cu trei molecule de TRIS și adăuția ulterioară la ionul de lantan(3+) a trei monoanioni de aminoalcool, care joacă rolul de ligand-O,O bidentat. Pe parcurs de o oră, în amestecul reactant se formează un complex al $\text{La}(\text{TRIS-H})_3$ (acest compus intermediar a fost separat din amestecul reactant și studiat prin metode fizico-chimice). La a doua treaptă de sinteză are loc neutralizarea grupelor hidroxil ale hidroxidului de cupru sau nichel cu două molecule de TRIS deja coordonate spre ionii de lantan și adăuția la ionul elementului 3d coordinativ nesaturat a doi anioni $[\text{La}(\text{TRIS-H})_2(\text{TRIS-2H})]^-$, care joacă rolul de ligand-O,N bidentat. Al cincilea și al șaselea loc în sfera interioară a ionilor de cupru și nichel ocupă moleculele de apă.

Procedeul de obținere a compușilor coordinativi este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile, randamentul constituie 91...93 % față de cel teoretic calculat.

35 **Exemplu de obținere a di{tris[tris(hidroximetil)aminometan]lantano}di(acva)cuprului (compusul I).** La suspensia fierbinte (45...50°C) a 20 mmol (3,80 g) de hidroxid de lantan în 60 ml de etanol se adaugă la încălzire și agitare cu un agitator magnetic soluția de 60 mmol (7,26 g) de tris(hidroximetil)aminometan în 40 ml de alcool. După, amestecul reactant se încălzește cu refrigerent ascendent pe parcurs de o oră, formându-se o substanță omogenă de culoare albă la care se adaugă 10 mmol (0,98 g) de hidroxid de cupru (2+) proaspăt pregătit. Amestecul reactant obținut se încălzește încă 30 min cu agitare permanentă, după 40 care se răcește. Substanța omogenă de culoare albastru-deschis formată, se filtrează prin filtru de sticlă, se spală cu alcool etilic, eter și se usucă la aer. Randamentul constituie 93% față de cel teoretic calculat.

MD 1615 G2

5

Determinat, %: C-26.08, H-5.44, Cu-5.71, La-25.08, N-7.88. Pentru $C_{24}H_{62}CuLa_2N_6O_{20}$ calculat, %: C-6.28, H-5.66, Cu-5.84, La-25.36, N-7.66.

5 Exemplu de obținere a di{tris[tris(hidroximetil)aminometan]lantano}di(acva)nicelului (compusul II).

Complexul de culoare verde-deschis a fost obținut cu randamentul 91% după procedeul descris mai sus la interacțiunea suspensiei fierbinți (45...50° C) de 20 mmol (3,80 g) de hidroxid de lantan în 60 ml de etanol cu 60 mmol (7,26 g) de TRIS în 40 ml de alcool și 10 mmol (0,93 g) de hidroxid de nichel(2+).

10 Determinat, %: C-26,16; H-5,33; La-25,19; N-7,52; Ni-5,24. Pentru $C_{24}H_{62}La_2N_6NiO_{20}$ calculat, %: C-26,40; H-5,68; La-25,48; N-7,70; Ni-5,41.

Complexii sintetizați sunt insolubili în eter, benzen, hexan, puțin solubili în metanol, dimetilformamidă și dimetilsulfoxid. Cercetarea lor vizuală cu ajutorul microscopului a constatat că ele sunt omogene. Din cauza lipsei monocristalelor compușilor declarați, pentru determinarea individualității
15 compoziției și structurii lor, în afară de analiza elementelor, s-a folosit spectroscopia IR, magnetochimia și termogravimetria.

Cercetarea magnetochimică la temperatura camerei (294 K) a complexilor declarați a demonstrat că ei sunt monomerici și conform valorilor momentelor magnetice efective [$\mu_{ef.}(I)=1,98$ m.B., $\mu_{ef.}(II)=2,97$ m.B.] ionii de cupru(2+) și nichel(2+) se află într-un anturaj pseudooctaedric de liganzi.

20 În baza analizei comparative a spectrelor IR ale tris(hidroximetil)aminometanului și complexilor declarați s-a determinat că TRIS în ele ca și în $La(TRIS-H)_3$ intermediar se comportă ca ligand-O,O bidentat. Cele spuse sunt confirmate de prezența în spectrele compușilor coordinativi heteronucleari a benzilor grupelor OH alcoolice [$\nu(OH)=3160...3155$ cm⁻¹, $\delta(OH)=1335...1330$ cm⁻¹, $\nu(C-O)=1065...1060$ cm⁻¹], care sunt deplasate în domeniul frecvențelor joase cu 20...15 cm⁻¹ în comparație cu benzile respective ale TRIS. Despre un așa mod de coordonare a aminoalcoolului vorbește și apariția benzii de absorbție $\nu(La-O)$
25 în domeniul 480...470 cm⁻¹. Dar trebuie de menționat că dacă în $La(TRIS-H)_3$ benzile de absorbție a grupeii aminice [$\nu(NH_2)=3310...3305$ cm⁻¹ și $\delta(NH_2)=1580...1575$ cm⁻¹] se observă în aceleași domenii ca și în cazul TRIS, în I, ele sunt deplasate cu 25...20 cm⁻¹ spre frecvențe joase. În afară de această, spectrele compușilor heteronucleari se deosebesc și prin domeniul benzilor de absorbție ale grupelor OH alcoolice.
30 Ele scindează în 3-4 benzi : $\nu(OH)=3165...3163$, $3158...3155$, $3152...3148$ cm⁻¹, $\delta(OH)=1340...1337$, $1335...1330$, $1328...1325$ cm⁻¹, $\nu(C-O)=1065...1060$, $1058...1055$, $1053...1050$, $1048...1045$ cm⁻¹. Acestea vorbesc despre aceea că grupa aminică și grupele OH alcoolice participă la formarea legăturii chimice cu ionii elementelor 3d și TRIS îndeplinește funcția de ligand-punte. Studiarea spectrelor IR ale complexilor I și II a arătat că în sfera lor interioară intră și moleculele de apă [$\nu(H_2O)=3592...3590$ cm⁻¹,
35 $\delta(H_2O)=1590...1588$ cm⁻¹, și $\gamma(H_2O)=920...917$ cm⁻¹].

Termoliza compușilor declarați decurge în două etape: în intervalul de temperaturi 130 (în cazul I)...140°C (II) pe derivatogramele lor are loc efectul endotermic, care conform scăderii masei corespunde ruperii a două molecule de apă din sfera interioară (procesul de deacvatare), iar la 200 (I) și 250°C (II) cu efect exotermic decurge distrucția termooxidativă completă a liganzilor chelatici TRIS. În calitate de
40 reziduu în acest moment se formează amestecul de cristale omogene mărunte, în care conform rezultatelor analizei cu raze X a pulberilor policristaline, se află oxizii de lantan și cupru(2+) sau nichel(2+).

Exemplu de obținere a cupratului și nichelatului de lantan. Pentru obținerea La_2CuO_4 și La_2NiO_4 produsele de piroliză la temperatură joasă (300...350° C) ale complexilor I și II au fost calcinate în cuptor la temperatura 750°C timp de o oră, și răcite ulterior (viteza 4...5°C/min) până la temperatura camerei. În
45 urma acestui procedeu se formează pulberi omogene policristaline de culoare neagră, identificarea cărora cu ajutorul metodei de difracție a razelor X, denotă în ele prezența numai a La_2CuO_4 (a=3,81(2), b=3,80(2) și c=13,15(3) Å, modificarea monoclinică) și La_2NiO_4 (a=3,85(5) și c=12,62(3) Å, modificarea tetragonală). Parametrii stabiliți coincid cu datele din literatură pentru La_2MO_4 (M = Cu, Ni), sintetizați prin tehnologia tradițională de sinteză în faza solidă.

50 Astfel, di{tris[tris(hidroximetil)aminometan]lantano}di(acva)cuprul și di{tris[tris(hidroximetil)aminometan]lantano}di(acva)nichelul pot servi ca precursori ai La_2CuO_4 și La_2NiO_4 cu modificarea asemănătoare perovskitului. Formarea cupratului și nichelatului de lantan în acest caz decurge într-o etapă, la temperatură mai joasă (de 1,1...1,6 ori decât în cazul soluției celei mai apropiate și de 1,1 ori în comparație cu analogul structural) și mai rapid (de 4...12 ori decât după tehnologia tradițională și de 2...6 ori decât în cazul analogului structural).
55

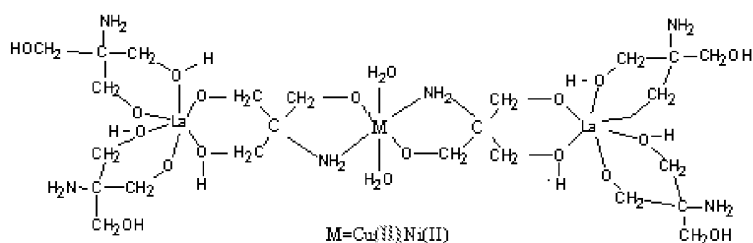
MD 1615 G2

6

5

(57) Revendicare:

Tris(hidroximetil)aminometanați heteronucleari ai lantanului și cuprului(II) sau nichelului(II) cu formula:



10

ca precursori ai La_2CuO_4 și La_2NiO_4 .

(56) Referințe bibliografice:

1. Можаяев А. П., Першин В. И., Шабатин В. П., ЖВХО, т.34, вып. 4, 1989, с. 504-508
2. Недилько С. А., Васягина Р. Д., Сидорик Л. С., Ермакова М. Н., Гождзинский С. М., Укр. хим. журнал., т. 46, вып. 3, 1980, с. 251-253
3. MD 1101 F1

Șef Secție:

EGOROVA Tamara

Examinator:

GROSU Petru

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2000 0132		
(22) Data depozit: 2000.07.27		
(51) Int. Cl. (7) : C 01 G 3/02; C 01 F 17/00; C 01 G 53/04 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Tris (hidroximetil) aminometanați heteronucleari ai lantanului și cuprului (II) sau nichelului (II) ca precursori ai La_2CuO_4 și La_2NiO_4 . (71) Solicitantul : Universitatea de Stat din Moldova, MD		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. - 7)		
Au fost consultate cererile de brevete și brevetele RM și EA.		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
☐ 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 depozitului național reglementat dar după data priorității invocate
A - document care definește statutul general al tehnicii		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 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 data 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 efectuării de documentare		2000.12.26
Examinatorul		Grosu Petru