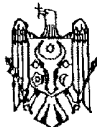




MD 2213 C2 2003.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2213** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷: C 07 C 229/76;
C 07 F 9/94;
C 01 G 51/12

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

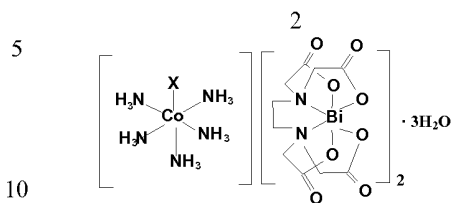
(21) Nr. depozit: a 2001 0307 (22) Data depozit: 2001.09.18	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.07.31, BOPI nr. 7/2003
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: GULEA Aurelian, MD; STĂVILĂ Vitalie, MD; ȚAPCOV Victor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Trihidrații etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de nitropentaaminocobalt (III) și etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt (III) ca materiale dielectrice**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la compușii coordinativi heterometalici ai bismutului(III) cu Co(III). Acești complecși posedă o rezistență specifică înaltă și își pot găsi aplicare în electrotehnică.

Esența invenției constă în obținerea trihidratului etilendiamintetraacetato-bismutatului(III) de nitropentaaminocobalt(III) și trihidratului etilendiamintetraacetatobismutatului(III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt(III) cu formula:



I, II,
unde X=NO₂ (I), NCS (II) care pot fi utilizați ca
materiale dielectrice.

Revendicări: 1

15

MD 2213 C2 2003.07.31

MD 2213 C2 2003.07.31

3

Descriere:

Invenția se referă la compușii coordinativi heterometalici din clasa aminopolicarboxilaților bismutului(III) cu unele elemente din blocul *d*, și anume la trihidratul etilendiamintetraacetatobismutului(III) de nitropentaaminocobalt(III) și trihidratul etilendiamintetraacetatobismutului(III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt(III).

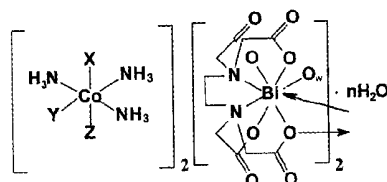
Compușii declarați, proprietățile lor și metodele de obținere nu sunt descrise în literatură.

Ca cele mai apropiate soluții ale substanțelor declarate pot servi diferiți polimeri anorganici și organici (porțelanul electrotehnic, sticla, rășinile epoxidice, getinaxul, textolitul etc.), care au rezistență specifică înaltă și găsesc aplicare în tehnica electrică în calitate de materiale dielectrice [1].

Producerea lor tehnologică este destul de anevoioasă și complicată, din cauza temperaturilor înalte și duratei considerabil de mare a proceselor de obținere.

Dezavantajul acestor materiale constă în faptul că ele posedă o rezistență specifică insuficient de mare.

Din compușii complecși cunoscuți ai metalelor tranzitive cu proprietăți dielectrice, materialele dielectrice în bază de combinații coordinative heteronucleare ale cobaltului(III) și bismutului(III) (analogii structurali) cu formula:



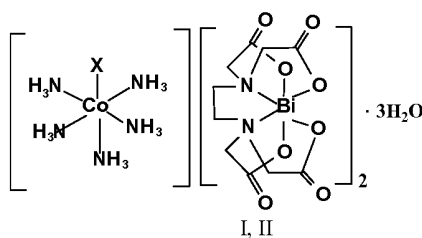
unde $X = \text{NO}_2$ (I, II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ (III), $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ (IV); $Y = \text{NH}_3$ (I), NO_2 (II), $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ (III), $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$ (IV);

$Z = \text{NO}_2$ (I), NH_3 (II-IV); $n = 0$ (II), 2 (IV), 3 (I, III); $\text{O}_w = \text{H}_2\text{O}$ (I, II),

manifestă una dintre cele mai înalte rezistențe ($\rho = 2 - 8 \cdot 10^{13} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ (2)). Acești compuși, deocamdată, nu au aplicare practică.

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

Esența invenției constă în obținerea trihidratului etilendiamintetraacetatobismutului(III) de nitropentaaminocobalt(III) și trihidratului etilendiamintetraacetatobismutului(III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt(III) cu formula:



unde $X = \text{NO}_2$ (I), NCS (II),

care pot fi utilizați ca materiale dielectrice.

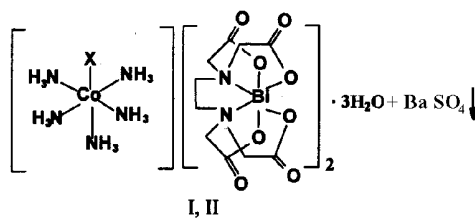
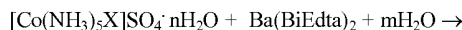
Rezultatul invenției constă în sinteza compușilor I și II, care au rezistență specifică la nivelul porțelanului electrotehnic, sau au ρ mai mare decât rășinile epoxidice, sticla, getinaxul, textolitul și de 40...50 ori depășesc rezistența analogului lor structural.

Analiza comparativă a complecșilor declarați cu analogii structurali demonstrează că ei se deosebesc printr-o combinație nouă a tipurilor de legături chimice deja cunoscute, din cauza că au cationi complecși diferiți. Datorită particularităților caracteristice ale compușilor I și II se obține un rezultat tehnic net superior în comparație cu analogii structurali.

Complecșii declarați se obțin la interacțiunea soluției apoase de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$X = \text{NO}_2$ (I), NCS (II); $n = 0$ (I), 2 (II)] cu $\text{Ba}(\text{BiEdta})_2$ [$\text{H}_4\text{Edta} = (\text{HOOCCH}_2)_2\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$] în raport molar de 1:1 cu separarea ulterioară a sedimentului de sulfat de bariu prin filtrare și precipitarea compusului final cu etanol. Reacția de formare a complecșilor I și II decurge conform următoarei scheme:

MD 2213 C2 2003.07.31

4



unde X = NO₂ (I), NCS (II); n = 0(I), 2(II); H₄Edta = (HOOCCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂COOH)₂; m = 1(II), 3(I).

Mecanismul reacției date constă în faptul că în amestecul reactant are loc reacția de schimb dintre sulfatați acidopentaaminocobaltului(III) și sarea de bariu a acidului complex Bi(HEdta). După separarea sedimentului BaSO₄ și precipitarea complexului final cu alcool etilic se obțin complexii I și II. Procedul de obținere a compușilor declarați este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile (Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Kobalt. Teil B. Die Ammine des Kobalts. Berlin, 1930, p. 376, 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. No.1, p. 88-92).

Exemplu de obținere a trihidratului etilendiamintetraacetatobismutatului(III) de nitropentaaminocobalt(III) (compusul I). Se amestecă 50 ml de soluție apoasă care conține 10 mmoli de Ba(BiEdta)₂ [H₄Edta = (HOOCCH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂COOH)₂] cu soluția a 10 mmoli de [Co(NH₃)₅NO₂]SO₄ într-o cantitate minimă de apă. După separarea sedimentului BaSO₄ prin filtrare, la amestecul reactant obținut se adaugă un volum egal de alcool etilic. Din soluție se depun cristale mărunte de culoare galbenă care se filtrează prin filtru de sticlă, se spală cu etanol, eter și se usucă la aer până la masă constantă. Randamentul constituie 65 % de la cel teoretic calculat.

Determinat, % : Bi – 33,42, Co – 4,93, N – 11,41.

Pentru C₂₀H₄₅Bi₂CoN₁₀O₂₁ calculat, %: Bi – 33,75, Co – 4,76, N – 11,31.

Datele spectroscopiei IR, cm⁻¹: ν_{as}(C-O)_{COO} = 1560, ν_s(C-O)_{COO} = 1370, ν(N-O) = 1330 cm⁻¹.

Exemplu de obținere a trihidratului etilendiamintetraacetatobismutatului(III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt(III). Complexul II de culoare oranj a fost obținut cu randamentul 80%, după metoda descrisă mai sus la interacțiunea soluțiilor apoase de [Co(NH₃)₅NCS]SO₄ · 2H₂O și Ba(BiEdta)₂ luate în raport molar de 1:1.

Determinat, %: Bi – 33,41, Co – 4,72, N – 11,33.

Pentru C₂₁H₄₅Bi₂CoN₁₀O₁₉S calculat, %: Bi – 33,42, Co – 4,71, N – 11,20.

Datele spectroscopiei IR, cm⁻¹: ν_{as}(C-O)_{COO} = 1580, ν_s(C-O)_{COO} = 1360, ν(C-N)_{NCS} = 2090, ν(C-S)_{NCS} = 770 cm⁻¹.

Complexii sintetizați sunt solubili în apă, puțin solubili în acetonitril și dimetilformamidă, insolubili în alcooli și eter. Cercetarea lor vizuală cu ajutorul microscopului a stabilit, că ei sunt omogeni. Din lipsa monocristalelor compușilor I și II, pentru determinarea individualității compoziției și structurii lor, în afară de analiza elementelor s-a folosit spectroscopia IR și termogravimetria.

Spectrele IR ne permit determinarea modului de coordonare a grupelor NO₂⁻ și NCS⁻ în sfera interioară a cationilor [Co(NH₃)₅X]²⁺. În cazul complexului I frecvența oscilației legăturii N-O are valori între 1340...1320 cm⁻¹. Conform datelor din literatură, aceasta vorbește despre coordonarea grupei NO₂⁻ la atomul de cobalt prin atomul de azot. În complexul II frecvența oscilației legăturii C-S se află în domeniul 780...760 cm⁻¹ (ca și în [Co(NH₃)₅NCS]SO₄ · 2H₂O pentru care structura este determinată cu ajutorul analizei cu raze X). Aceste date experimentale ne permit să presupunem, că în cazul [Co(NH₃)₅NCS][BiEdta]₂·3H₂O, la fel ca și în cazul dihidratului sulfatului de (tiocianato-N)pentaaminocobalt(III), coordonarea grupei NCS⁻ la atomul central se realizează prin atomul de azot. Structura anionului etilendiamintetraacetatobismutat(III) a fost presupusă în baza rezultatelor analizei comparative a spectrelor IR ale complexelor declarați și ale compușilor coordinați heterometalici, care conțin anionul [BiEdta]⁻. S-a determinat că pozițiile principalelor benzi caracteristice de absorbție coincid, ceea ce confirmă identitatea structurilor anionilor. În baza rezultatelor obținute se poate de presupus, că numărul de coordonare al atomului de bismut în anioni complecși ai compușilor I și II este egal cu 8. Atomii de azot ai anionului etilendiamintetraacetat ocupă vârfurile cis pe muchia laterală a octaedrului. Patru locuri coordonative în sfera interioară a atomului de bismut sunt ocupate de patru atomi de oxigen ai grupelor carboxilice.

Analiza termică a complexelor declarați a demonstrat că termoliza lor decurge în două trepte: în intervalul de temperaturi 45...130°C pe derivatograme are loc efectul endotermic cu micșorarea masei, care corespunde detașării moleculelor de apă de cristalizare, iar la 420°C (I) și 490°C (II) cu efect exotermic decurge distrucția lor termooxidativă.

MD 2213 C2 2003.07.31

5

Astfel, în baza rezultatelor investigației compușilor I și II cu ajutorul metodelor fizico-chimice a fost stabilită structura lor.

Studiul proprietăților electrice (electrometrul ИТН-7, diapazonul măsurărilor de la 10^6 până la 10^{16} Ohm·cm) ale I și al II-ua compus a demonstrat (vezi tabelul) că ei posedă proprietăți dielectrice puternic evidențiate. Rezistența lor specifică (ρ) posedă valori în intervalul $4 \cdot 10^{14} \dots 5 \cdot 10^{14}$ Ohm·cm, adică se află la nivelul unor materiale dielectrice folosite în industrie, așa ca porțelanul electrotehnic, este mai mare decât ρ rășinilor epoxidice, sticlei, getinaxului, textolitului și depășește de 5...25 ori rezistența analogilor lor structurali.

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

Tabel

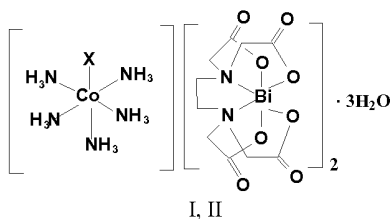
Rezultatele studierii proprietăților dielectrice ale complexelor declarați

№	Material dielectric *	Rezistența specifică (ρ) la 293 K (Ohm·cm)
1	Porțelanul electrotehnic	$10^{13} \dots 10^{15}$
2	Rășinile epoxidice	$10^{13} \dots 10^{14}$
3	Sticla	$10^8 \dots 10^{13}$
4	Getinaxul	$10^{10} \dots 10^{11}$
5	Textolitul	$10^9 \dots 10^{10}$
6	$1,6\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$8 \cdot 10^{13}$
7	$1,2\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2$	$2 \cdot 10^{13}$
8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{13}$
9	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]_2[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})(\text{Edta})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{13}$
10	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{14}$
11	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}][\text{BiEdta}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{14}$

* Notă : Valorile rezistenței specifice ale materialelor 1-5 sunt luate din [1], iar 6-9 – din [2].

(57) Revendicare:

Trihidrații etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de nitropentaaminocobalt(III) și etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt (III) cu formula:



unde X=NO₂ (I), NCS (II)
ca materiale dielectrice.

(56) Referințe bibliografice:

1. Таблицы физических величин / Под ред. И. К. Кикоина. Москва, Атомиздат, 1976, с. 321-332
2. MD 2146 C2 2003.04.30

**Director Departament
Invenții:**

CRECETOV Veaceslav

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2001 0307		
(22) Data depozit: 2001.09.18		
(51) ⁷ : C 07 C 229/76; C 07 F 9/94; C 01 G 51/12 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Trihidratii etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de nitropentaaminocobalt (III) si etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt (III) ca materiale dielectrice (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: Trihidratii etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de nitropentaaminocobalt (III) si etilendiamintetraacetatobismutatului (III) de (tiocianato-N)pentaaminocobalt (III) ca materiale dielectrice b) limba engleză: Trihydrates ethylenediamintetraacetatobismuthate (III) of nitropentaaminocobalt (III) and ethylenediamintetraacetatobismuthate (III) of (thiocyanato-N)pentaaminocobalt (III) as dielectric materials		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)		
Int. Cl. ⁷ C 07 C 229/76; C 07 F 9/94; C 01 G 51/12		
1. baza de date națională 1993-2001 2. colecția de revistă 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)		
1. Таблицы физических величин / Под ред. И. К. Кикоина. Москва, Атомиздат, 1976, с. 321-332		
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)		
1. Bazele de date internaționale: BD FIBS(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
	MD 2146 C2 2003.04.30	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		☐ 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 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		2003.05.20
Examinatorul		Egorova Tamara

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