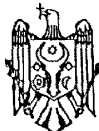




MD 1203 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1203⁽¹³⁾ G2

(51) Int. Cl.⁶: C 07 C 251/70;
C 07 F 15/06;
C 01 B 7/19, 33/08;
C 12 N 1/14
//(C 12 N 1/14;
C12 R 1:16)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: 98-0157 (22) Data depozit: 22.07.1998	(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 30.04.1999, BOPI nr. 4/99
(71) Solicitant: Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Republicii Moldova, MD	
(72) Inventatori: Gărbălău Nicolae, MD; Simonov Yurii, MD; Deseatnic Alexandra, MD; Bologa Olga, MD; Kravțov Victor, MD; Coropceanu Eduard, MD; Tiurin Jana, MD; Labliuc Svetlana, MD	
(73) Titular: Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Republicii Moldova, MD	

(54) Fluorură-hexafluorsilicat-tris[bis(dimetilgloximato)di(tiocarbamid)cobalt(III)] sescvihadrat care manifestă proprietăți de biostimulator

(57) Rezumat:

1

2

Invenția se referă la o nouă clasă de compuși coordinați pe bază de cobalt și dimetilgloximă, care pot să-și găsească aplicare în calitate de catalizatori și biostimulatori în diferite procese chimice și biotehnologice.

Esența invenției constă în sinteza compusului bioactiv trans-[Co(DH)₂(thio)₂]₃F[SiF₆]·1,5H₂O, unde DH reprezintă anionul de dimetilgloximă, iar thio reprezintă tiocarbamidă.

Analiza cu raze X a relevat o îmbinare neobișnuită a diferitelor tipuri de legături chimice și interacțiuni nevalente, precum și o poziționare reciprocă neobișnuită a liganzilor, care face posibilă includerea într-un singur compus chimic individual a trei microelemente - Co, Si și F, necesare dezvoltării unor microorganisme.

Compusul posedă o proprietate pronunțată de stimulator al acumulării biomasei în procesele de cultivare a tulpinilor de fungi din genul *Aspergillus*.

Revendicări: 1

Figuri: 2

10

15

MD 1203 G2

MD 1203 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la o nouă clasă de compuși coordinativi pe bază de cobalt și dimetilgloximă care pot să-și găsească aplicare în calitate de catalizatori și biostimulatori în diferite procese chimice și biotehnologice.

5 Se cunoaște dimetilgloximatul de cobalt(III), ce conține tiocarbamidă - trans-[bis(dimetilgloximato)di(tiocarbamid)cobalt(III)] nitrat $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{thio})_2]\text{NO}_3$, în care cationul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{thio})_2]^+$ este centrosimetric. Atomul central coordinează patru atomi de azot a două resturi de dimetilgloximă. Coordinarea atomului de cobalt este completată până la octaedru de doi atomi de sulf ai celor două
10 molecule de tiocarbamidă din complex. Resturile DH se află în plan ecuatorial, formând legături de hidrogen între atomii de oxigen ai grupelor oxime [1].

Sunt cunoscuți complecși de cobalt(III) cu dimetilgloximă(DH₂) care conțin anioni de fluor. Ei se deosebesc esențial după structura lor de complecșii tradiționali ai acestei serii. În acești complecși se realizează asociații binucleare și trinucleare cu raportul Co:DH=1:2, în care resturile dioximei se găsesc atât în plan ecuatorial, cât și în planuri reciproc perpendiculare în poliedrul de
15 coordinare a metalului [2,3].

Din această serie de complecși ai cobaltului (III) cel mai apropiat analog al compusului revendicat după structura sa și proprietățile biologice este complecsul binuclear μ -peroxo-bis[bis(dimetilgloximato)aquacobalt(III)-hidrofluorură hidrat, care manifestă proprietăți de
20 stimulator al biosintezei vitaminei B₁₂ de alge [3].

Problema pe care o rezolvă invenția este obținerea unui nou compus polinuclear al cobaltului(III) cu dimetilgloximă, cu proprietăți de biostimulator de acumulare a biomasei, în care atomul central al metalului coordinează două resturi de dimetilgloximă (DH) și alți liganzi, formând un cation complex, iar în calitate de contraioni să conțină anioni diferiți, atât după natura,
25 cât și după sarcina lor, de fluor și hexafluorsilicat, pentru a realiza compensarea simultană a sarcinii cationului complex.

Esența invenției constă în aceea că s-a sintetizat un nou compus coordinativ fluorură-hexafluorsilicat-tris[bis(dimetilgloximato)di(tiocarbamid)cobalt(III)] sescvihadrat cu formula trans- $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{thio})_2]_3\text{F}[\text{SiF}_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, unde DH reprezintă anionul de dimetilgloximă, iar thio –
30 tiocarbamidă, în care pentru prima dată se realizează o îmbinare neobișnuită până în prezent a tipurilor de legături (fig. 1, 2), iar compusul sintetizat posedă o proprietate pronunțată de stimulator al acumulării biomasei în procesele de cultivare a tulpinilor de funghi din genul *Aspergillus*.

Invenția se explică cu ajutorul figurilor, care reprezintă:

35 - Fig. 1, structura complexului dispus în poziția comună a celei elementare și determinat de atomul Co(1);

- Fig. 2 a-d, structura complecșilor centrosimetrice, determinată de atomii Co(2), Co(3), Co(4) și Co(5).

În compusul revendicat în partea independentă a celei elementare se conțin cinci atomi de cobalt, ce determină cinci cationi complecși $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{thio})_2]^+$, anionii F, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ și moleculele de
40 H₂O. Atomii de cobalt sunt repartizați în centrele de simetrie astfel încât unul se găsește în poziție comună, iar patru în cele particulare. Simetria pentru acești complecși este C_i.

În cationii complecși $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{thio})_2]^+$ se realizează coordonarea octaedrică a atomilor de cobalt. La coordonare rămășițele DH formează două metalocicluri, care sunt coplanare în fiecare cation
45 complex. Coordinarea atomului central se completează până la octaedru cu două molecule de tiocarbamidă, ce se găsesc în poziție trans. Resturile de dimetilgloximă în fiecare cation sunt cimentate între ele prin legături de hidrogen O-H...O. Distanța O...O pentru cei cinci cationi complecși independenți variază în intervalul 2,44...2,53 Å. Specificul amplasării reciproce a liganzilor în structura cristalină a complexului deosebește însă esențial acest compus de alți bis-dimetilgloximați ai cobaltului (III).

50 Rezultatele obținute se află în bună concordanță cu datele spectrale. În spectrele UV se manifestă clar banda de absorbție cu maximul la 236 nm, caracteristică pentru gruparea planară Co(DH)₂ cu liganzii monodentați ai complexului în poziție trans. Banda în regiunea 335 nm indică prezența tiocarbamidei în compus. În spectrele IR ale complexului în cauză (înregistrate cu acumulare) sunt prezente două benzi de intensitate slabă. Ele pot fi condiționate ca legături de
55 hidrogen asimetrice în fiecare din fragmentele ecuatoriale ale complexului octaedric, precum și de participarea grupelor oximice în legăturile de hidrogen în calitate de acceptori.

Prezența concomitentă a anionilor de fluor și $[\text{SiF}_6]^{2-}$ precum și sistemul multiplu de legături de hidrogen în complex determină formarea cationului coordinativ specific.

MD 1203 G2

4

Pentru prima dată într-un compus s-au depistat interacțiuni interligandice intracomplexe nevalente cu caracter diferit. Aceasta determină amplasarea reciprocă a metalociclicurilor formate din restul de dimetilglioximă și moleculele de tiouree coordonate. Ultimele pot fi legate în urma amplasării reciproce perpendiculare a planelor tiocarbamidei și metalociclicului prin legături de hidrogen de tipul N-H...O(oxim). La aranjarea practic paralelă a liganzilor de tiocarbamidă și a planului metalociclicurilor are loc interacțiunea intramoleculară π - π între metalociclu și molecula coordinativă delocalizată de tiocarbamidă. Două tipuri de complecși într-un compus pot fi apreciate ca "conformerii de contact", în care așezarea liganzilor este determinată de interacțiunile nevalente "interne" și "externe".

În felul acesta, într-un compus s-au depistat trei moduri de amplasare reciprocă a liganzilor, determinate de legături de hidrogen intermoleculare sau de interacțiunea π - π .

Sinteza compusului se realizează în urma interacțiunii soluției apoase de $\text{CoSiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a soluției metanolice de dimetilglioximă și a soluției apoase de tiocarbamidă cu adăugarea ulterioară a acidului fluorhidric.

Produsul obținut reprezintă o substanță cristalină de culoare cafenie închisă, solubilă în apă, metanol.

Noua structură a fost descifrată obiectiv prin metoda analizei complete cu raze X. Au fost obținute următoarele date cristalografice: $a = 14,086(3)$, $b = 14,987(3)$, $c = 15,905(3)$ Å, $\alpha = 88,20(3)$, $\beta = 72,02(3)$, $\gamma = 76,32(30)$ grade, grupa spațială P-1, $Z=2$, compoziția $\text{C}_{30}\text{H}_{69}\text{Co}_3\text{N}_{24}\text{O}_{13,5}\text{S}_6\text{F}_7\text{Si}$. Parametrii celulei elementare au fost concretizați prin metoda pătratelor minime după 30 de reflexe în intervalul unghiurilor θ 12,3...17,6°. Materialul experimental a fost obținut la temperatura camerei folosind difractometrul KUMA la iradierea monocromatică MoK_α - monocromatorul de grafit). În total au fost înregistrate 9211 imagini, din care 6851, intensitatea cărora nu este nulă, au fost folosite pentru determinarea și concretizarea structurii. Structura a fost identificată prin metode directe în cadrul complexului de programe SHELX-86 (Sheldric G.M. SHELX-86. Acta Crystallogr. 1990, vol. 46A, p.55-57).

Atomii de cobalt ocupă patru poziții particulare (centre de inversie) și una comună în cadrul grupei spațiale P-1. În poziții comune se găsesc de asemenea anionii F^- și $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Atomii de fluor în $[\text{SiF}_6]^{2-}$ sunt amplasați uniform în două poziții. Atomii F(1) și F(2) sunt comuni pentru două orientări ale octaedrului SiF_6 . În sinteza diferențială a densității electronice, calculată la etapele finale ale concretizării structurii, erau prezente trei maxime, care depășesc esențial alte maxime de absorbție remanente. Reieșind din considerentele specificului structurii, acestea au fost atribuite moleculelor de apă. Pentru toate trei moleculele în urma precizării s-a obținut indicele de ingrediență al poziției egal cu 0,5, ceea ce reflectă caracterul static al amplasării lor în structură.

Precizarea a fost efectuată în varianta anizotropă pentru atomii nehidrogenici și izotropă pentru atomii de hidrogen. Ultimii s-au precizat în cadrul modelului grupelor dure. Atomii de H ai moleculelor de apă n-au fost localizați și nu au fost luați în calcul la precizarea structurii. Toate calculele au fost efectuate în complexul de programe SHELXL-33 (Sheldric G.M. SHELX-93. Program for the refinement of crystal structure. 1993, Univ. of Gottingen, Germany).

Exemplu de realizare a invenției

La 0,3 g (0,001 moli) soluție caldă de $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 20 mL apă s-au adăugat 0,2 g (0,0017 moli) soluție de dimetilglioximă în 20 mL de metanol și 0,15 g (0,002 moli) de tiocarbamidă în 10 mL de apă. Amestecul s-a încălzit în creuzet de grafit la baie de apă timp de 10 min, apoi s-a adăugat 1 mL de acid fluorhidric (40%). La evaporarea lentă la temperatura camerei s-au precipitat cristale de culoare cafenie închisă. Randamentul 40%.

Găsit, %: Co 11,29; C 23,64; H 5,08; N 21,93.

Pentru $\text{C}_{30}\text{H}_{69}\text{Co}_3\text{F}_7\text{N}_{24}\text{O}_{13,5}\text{S}_6\text{Si}$ calculat, %: Co 11,69; C 23,83; H 4,60; N 22,23; M=1512,31.

Fluorură-hexafluorsilicat-tris[bis(dimetilglioximato)di(tiocarbamid)cobalt(III)] sescvihidrat posedă capacitate de biostimulator, fapt stabilit prin testarea efectului exercitat asupra productivității unor tulpini de funghi din genul *Aspergillus* cu importanță industrială.

Astfel, adăugarea fluorurii hexafluorsilicat-tris[bis(dimetilglioximato)di(tiocarbamid)cobalt(III)] sescvihidrat la mediul de cultivare a tulpinilor de *Aspergillus niger* 33, *Aspergillus niger* 412 și *Aspergillus sp.* în concentrație de 1...5 mg/L asigură sporirea productivității (acumularea biomasei) acestora cu 52,76%; 36,13% și 54,35% respectiv (v. tabelul).

MD 1203 G2

5

Efectul pozitiv al invenției constă în aceea că pentru prima dată s-a obținut o nouă clasă de dimetilglioximați ai cobaltului(III), în care se conțin în același timp anionii de fluor și hexafluorsilicat.

5 Analiza cu raze X a relevat o îmbinare neobișnuită a diferitelor tipuri de legături chimice și interacțiuni nevalente, precum și o poziționare reciprocă neobișnuită a liganzilor, care face posibilă includerea într-un singur compus chimic individual a trei microelemente - Co, Si și F, necesare dezvoltării unor microorganisme.

10 **Influența complexului fluorură-hexafluorsilicat-tris[bis(dimetilglioximo)di(tiocarbamid)cobalt (III)] sescvihadrat asupra productivității unor tulpini de fungi din genul *Aspergillus***

Variante	Concentrația, mg/L	<i>Aspergillus niger 33</i>			<i>Aspergillus niger 412</i>			<i>Aspergillus niger sp.</i>		
		Biomasa, g	% față de martor	Spor, %	Biomasa, g	% față de martor	Spor, %	Biomasa, g	% față de martor	Spor, %
Experiment*	1	3,04	152,76	52,76	-	-	-	-	-	-
	5	2,47	124,12	24,12	2,11	136,13	36,13	1,42	154,35	54,35
	10	2,49	125,12	25,12	1,86	120,00	20,00	1,25	135,87	35,87
Martor**	0	1,99	100	-	1,55	100	-	0,92	100	-

* Mediul cu adăugarea complexului

15 ** Mediul de cultivare a tulpinilor experimentate

(57) Revendicare:

20 Fluorură-hexafluorsilicat-tris[bis(dimetilglioximo)di(tiocarbamid)cobalt(III)] sescvihadrat, care manifestă proprietăți de biostimulator, cu formula generală:

$\text{trans-}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{thio})_2]_3\text{F}[\text{SiF}_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$,

unde DH reprezintă anionul de dimetilglioximă,

thio – tiocarbamidă.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. Русановский М.Е., Самусь М.Д., Проскина Н.Н. Кристаллическая структура диоксиминов кобальта(III) с тиокарбамидом. Изв. АН МССР. Сер. физ. тех. и мат. наук. 1984, № 2, с. 55-57

2. SU 1575550 A1

3. SU 1616111 A1

MD 1203 G2

6

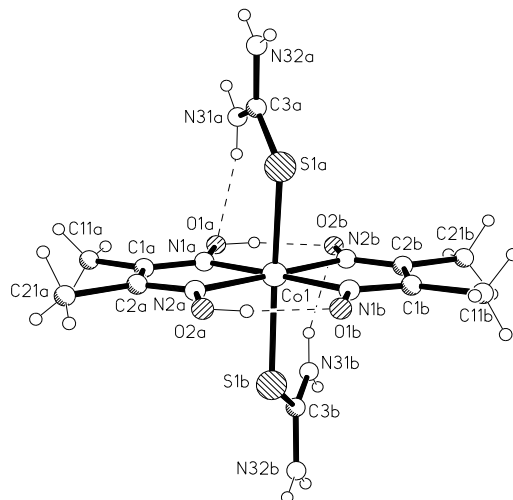
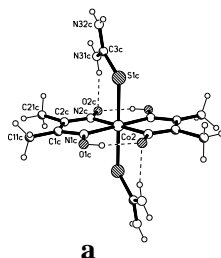
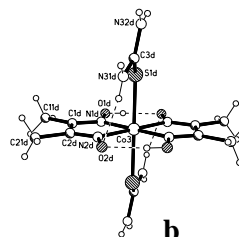


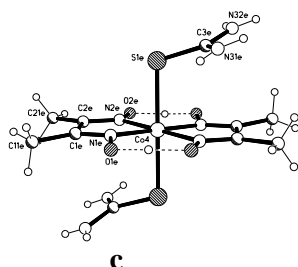
Fig. 1



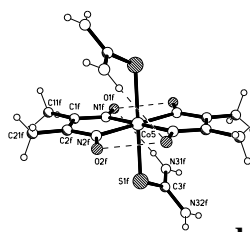
a



b



c



d

Fig. 2

Şef secție:

CRECETOV Veaceslav

Examinator:

JOVMIR Tudor

Redactor:

CANȚER Svetlana