



MD 2283 F1 2003.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2283** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) **Int. Cl.⁷**: C 07 C 53/16;
C 07 F 15/02, 13/00;
C 12 N 1/14, 1/38

(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 2003 0012 (22) Data depozit: 2003.01.11	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.10.31, BOPI nr. 10/2003
(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD; INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD (72) Inventatori: TURTĂ Constantin, MD; MEREACRE Valeriu, MD; ȘOVA Sergiu, MD; PRODIUS Denis, MD; USATII Agafia, MD; RUDIC Valeriu, MD; TOPALĂ Lilia, MD; CALCATINIUC Aurica, MD (73) Titulari: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD; INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD	

(54) **Trimetanol-hexakis- μ -tricloraacetato(O,O')- μ_3 -oxo-difier(III)mangan(II),
care manifestă proprietăți de stimulator al productivității biomasei de
tulpini de drojdii din genul *Rhodotorula***

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la clasa clusterelor de compuși
coordinativi pe bază de fier și acid carboxilic, care
pot fi utilizați în calitate de biostimulatori la diferite
procese biotehnologice.

Esența invenției constă în sinteza trimetanol-
hexakis- μ -tricloraacetato(O,O')- μ_3 -oxo-difier(III)man-

2
5 gan(II) cu formula $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]$,
care manifestă proprietăți de stimulator al producti-
vității biomasei de tulpini de drojdii din genul
Rhodotorula.

Revendicări: 1

Descriere:

Invenția se referă la clasa clusterelor de compuși coordinativi pe bază de fier și acid carboxilic, care pot să-și găsească aplicare în calitate de catalizatori și biostimulatori la diferite procese chimice și biotehnologice.

Se cunosc tricloracetatii de fier(III), ce conțin tetrahidrofuran $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{THF})_3]$ [1]. Complexul molecular $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]$ are structură tipică pentru compușii μ_3 -oxo trinucleari ai fierului(III): atomii metalului sunt situați în vârfurile unui triunghi aproape echilateral cu un atom de oxigen în centru. Coordinarea fiecărui atom de metal în cluster o efectuează patru atomi de oxigen ai grupelor carboxilice sub formă de punte, atomul de oxigen (μ_3 -O) din centrul triunghiului și atomul de oxigen [1] al ligandului neutru situat în poziția trans- față de oxigenul μ_3 -O.

Însă compusul studiat în [1] nu este solubil în apă, ceea ce este un dezavantaj în privința testării proprietăților lui biostimulatoare.

Cel mai apropiat după proprietățile biologice de complexul coordinativ propus în invenție este compusul $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, care manifestă proprietăți de stimulator al productivității algelor [2].

Dezavantajul acestui compus constă în aceea că efectul exercitat asupra productivității tulpinilor de *Rhodotorula gracilis* CNM-YS-02 și *Rhodotorula gracilis* CNM-YS-III/5 este insuficient și constituie 3,25 și 2,17 g/l, respectiv.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în sinteza unui compus, care manifestă proprietăți de biostimulator mai pronunțate decât substanța $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Esența invenției constă în sinteza trimetanol-hexakis- μ -tricloracetato(O, O')- μ_3 -oxo-difier(III) mangan(II) cu formula $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]$, care manifestă proprietăți de stimulator al productivității biomasei de tulpini de drojdii din genul *Rhodotorula*.

Rezultatul invenției constă în faptul că adăugarea $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]$ la mediul de cultivare a tulpinilor de *Rhodotorula gracilis* CNM-YS-02 și *Rhodotorula gracilis* CNM-YS-III/5 asigură sporirea productivității (acumularea biomasei) acestora cu 35 și 25% mai mult decât în cazul folosirii substanței $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Rezultatul se datorează prezenței în molecula complexului declarat în același timp a ionilor de fier(III) și mangan(II), care participă la procesul de sinteză a diferiților compuși în celulele vegetale și, respectiv, la creșterea biomasei lor.

Sinteza complexului $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]$. 2,4 g (0,06 moli) NaOH s-au dizolvat în 7 ml de apă. La soluția obținută s-au adăugat 9,81 g (0,06 moli) CCl_3COOH . Aparte, în 30 ml apă, s-au dizolvat 10 g (0,025 moli) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și 30,6 g (0,125 moli) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Soluțiile obținute s-au amestecat la un loc. Amestecul obținut s-a încălzit timp de 2 ore la temperatura de $60 \pm 5^\circ\text{C}$ la agitare continuă. La răcirea soluției se sedimentează un praf cristalin de culoare roșie-violetă. Sedimentul format s-a filtrat și s-a dizolvat în amestec de metanol, acetonitril și toluen în raport volumetric de 0,5 : 1,0 : 25,0 (ml). Soluția obținută a fost păstrată la aer pentru cristalizare. Peste 2 zile s-au depus monocristale prismatice de culoare roșie. Cristalele s-au filtrat, spălate o dată cu metanol, apoi de trei ori cu toluen și s-au uscat la aer. Randamentul după fier este de 6,50 g (61%). Substanța este bine solubilă în metanol, acetonitril, insolubilă în eter, toluen.

	C	H	Fe	Mn
Găsit, %	14,19	1,12	7,92	4,88
Pentru $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_{18}\text{O}_{16}\text{Fe}_2\text{Mn}$				
calculat, %	14,35	0,96	8,91	4,38

Frecvențe analitice pentru liganzii carboxilici în spectrele IR sunt oscilațiile de valență ν_{as} și ν_{s} ale grupelor COO. Pentru clusterul sintetizat aceste două benzi sunt prezente în regiunea 1585 cm^{-1} și 1455 cm^{-1} , respectiv pentru oscilațiile asimetrice și simetrice ale grupei COO.

Pentru identificarea legăturilor metal-oxigen ale grupelor Me_3O s-au folosit spectrele în IR în regiunea $400 \dots 800 \text{ cm}^{-1}$. Au fost identificate benzile caracteristice oscilațiilor de valență $\nu_{\text{as}}(\text{M}_2\text{M}'\text{O})$ în regiunea 770 cm^{-1} (A_1) și 560 cm^{-1} (B_2). Se observă bifurcarea benzii vibrațiilor asimetrice asociate cu fragmentul $\{\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})\}$ la fel ca la acetatii heteronucleari cu același fragment $\{\text{Fe}_2\text{M}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})\}$ [3].

Trimetanol-hexakis- μ -tricloracetato(O, O')- μ_3 -oxodifier(III)mangan(II) posedă proprietate de biostimulator, fapt stabilit prin testarea efectului exercitat asupra productivității unor tulpini de drojdii din genul *Rhodotorula* cu importanță industrială.

Astfel, adăugarea $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]$ la mediul de cultivare a tulpinilor de *Rhodotorula gracilis* CNM-YS-02 și *Rhodotorula gracilis* CNM-YS-III/5 în concentrație de 0,4...0,8 mg/l asigură sporirea productivității (acumularea biomasei) acestora cu 35 și 25%, respectiv (vezi tabelul).

MD 2283 F1 2003.10.31

4

Influența complexului $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]$ asupra productivității unor tulpini de drojdii din genul *Rhodotorula*

Variante	Concentrația, mg/l	<i>Rhodotorula gracilis</i> CNM-YS-02				<i>Rhodotorula gracilis</i> CNM-YS-III/5			
		Biomasa uscată, g/l M±m	% față de martor	T _{95%}	Spor, %	Biomasa uscată, g/l M±m	% față de martor	T _{95%}	Spor, %
Experiment*	0,1	3,47±0,01	106	2,45	6	2,36±0,36	108	2,39	8
	0,2	3,80±0,11	117	2,10	17	2,46±0,34	113	2,60	13
	0,4	4,15±0,08	127	9,85	27	2,73±0,52	125	3,74	25
	0,8	4,40±0,23	135	4,94	35	2,68±0,49	123	2,86	23
	1,6	3,88±0,04	119	12,01	19	2,42±0,35	111	2,51	11
Cea mai apropiată soluție**		3,25±0,02	100	2,78	-	2,17±0,32	100	2,78	-

*Mediul nutritiv cu adăugarea complexului revendicat.

5 ** Mediul nutritiv cu adăugarea compusului conform celei mai apropiate soluții.

T_{95%} - valorile criteriului autentificării teoretice.

Datele prezentate în tabel demonstrează că substanța declarată manifestă proprietate de biostimulator mai sporită cu 35% decât în cazul folosirii compusului conform celei mai apropiate soluții $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în ceea ce privește productivitatea unor tulpini de drojdii din genul *Rhodotorula* cu importanță industrială.

10

Complexul sintetizat prezintă interes pentru ridicarea productivității unor tulpini de drojdii din genul *Rhodotorula* cu importanță industrială.

15 (57) Revendicare:

Trimetanol-hexakis-μ-tricloracetato(O,O')-μ₃-oxo-difier(III)mangan(II) cu formula $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]$, care manifestă proprietăți de stimulator al productivității biomasei de tulpini de drojdii din genul *Rhodotorula*.

20

(56) Referințe bibliografice:

1. Wang Zhe-Min, Yu Xin-Fen, Synthesis and structure of $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{THF})_3]$, M=Co, Mn, Ni, Chinese J. Struct. Chem., 1990, v. 9, nr. 14, p. 967-972
2. Rudic V., Gulea A., Cojocaru A., Rudic L., Ciapurina L., Sinteza orientată a exopolizaharidelor de către cianobacteria *Noctoc Linckia (Roth) Born. Et Flah.* CNM-CB-03, Analele USM, 2001, p. 96-98

Șef-adjunct

Direcție Invenții:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2003 0012		
(22) Data depozit: 2003.01.11		
(51) ⁷ : C 07 C 53/16; C 07 F 15/02, 13/00; C 12 N 1/14, 1/38 Alți indici de clasificare:		
Titlul : Trimetanol-hexakis- μ -trichloracetato(O,O')- μ_3 -oxo-difier(III)mangan(II), care manifestă proprietăți de stimulator al productivității biomasei de tulpini de drojdii din genul <i>Rhodotorula</i>		
(71) Solicitantul : INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD; INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD		
Termeni caracteristici : Trimetanol-hexakis- μ -trichloracetato(O,O')- μ_3 -oxo-difier(III)mangan(II), care manifestă proprietăți de stimulator al productivității biomasei de tulpini de drojdii din genul <i>Rhodotorula</i>		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD baza de date 1994 – 2003 EA Buletine Oficial 1995-2003 SU Colecția de certificate de autor 1970-1991 Int. Cl. ⁷ C 07 C 53/16; C 07 F 15/02, 13/00; C 12 N 1/14, 1/38		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
	1. Wang Zhe-Min, Yu Xin-Fen, Synthesis and structure of $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{THF})_3]$, M=Co, Mn, Ni, Chinese J. Struct. Chem., 1990, v. 9, nr. 14, p. 967-972 2. Rudic V., Gulea A., Cojocaru A., Rudic L., Ciapurina L., Sinteza orientată a exopolizaharidelor de către cianobacteria <i>Noctoc Linckia (Roth) Born. Et Flah.</i> CNM-CB-03, Analele USM, 2001, p. 96-98	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 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 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		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2003.08.28
Examinatorul		EGOROVA Tamara