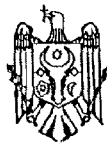




MD 4274 C1 2014.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4274** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C07C 251/70* (2006.01)
C07D 213/82 (2006.01)
A01N 55/02 (2006.01)
A01N 59/16 (2006.01)
A01N 47/16 (2006.01)
A01G 7/06 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2013 0033 (22) Data depozit: 2013.05.27	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2014.02.28, BOPI nr. 2/2014
(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE GENETICĂ, FIZIOLOGIE ȘI PROTECȚIE A PLANTELOR AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: ȘTEFÎRȚĂ Anastasia, MD; BULHAC Ion, MD; MELENCIUC Mihai, MD; BUCEACEIA Svetlana, MD; BOLOGA Olga, MD; CIOBĂNICĂ Olga, MD (73) Titulari: INSTITUTUL DE GENETICĂ, FIZIOLOGIE ȘI PROTECȚIE A PLANTELOR AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) Azotat de trans-bis(dimetilglioximato)bis(nicotinamid)cobalt(III)dihidrat, ce manifestă proprietăți antioxidante la plante

(57) Rezumat:

Invenția se referă la chimie, în special la compuși coordinativi, care pot fi utilizați în calitate de antioxidanți în agricultură.

Conform invenției se revendică un compus coordinativ – azotat de trans-bis(dimetilglioximato)bis(nicotinamid)cobalt

(III)dihidrat, ce manifestă proprietăți antioxidante la plante.

Revendicări: 1

MD 4274 C1 2014.09.30

(54) Nitrate-trans-bis(dimethylglyoximato)bis(nicotinamide)cobalt(III)dihydrate exhibiting antioxidant properties in plants

(57) Abstract:

¹
The invention relates to chemistry, in particular to coordinative compounds that can be used as antioxidants in agriculture.

According to the invention, the coordinative compound – nitrate- trans-bis(dimethylglyoximato)bis(nicotinamide)coba

²
lt(III)dihydrate, exhibiting antioxidant properties in plants is claimed.

Claims: 1

(54) Азотат транс бис(диметилглиоксимато)бис(никотинамид)кобальт(III)дигидрат, проявляющий антиоксидантные свойства у растений

(57) Реферат:

¹
Изобретение относится к химии, в частности к координационным соединениям которые могут быть использованы в качестве антиоксидантов в сельском хозяйстве.

Согласно изобретению, заявляется координационное соединение – азотат

²
транс бис(диметилглиоксимато)бис(никотинамид) кобальт(III)дигидрат, проявляющий антиоксидантные свойства у растений.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la chimie, în special la compuși coordinativi, care pot fi utilizați în calitate de antioxidanți în agricultură.

Este cunoscut un compus coordinativ hexa- μ -acetato(O,O')- μ_3 -oxo-tris(N,N'-dietilnicotinamidă)-difier(III)cobalt(II) monohidrat – convențional numit difecoden, care posedă activitate de reglare a creșterii și dezvoltării productivității plantelor [1].

Difecodenul face parte din compușii coordinativi bioactivi, însă posedă proprietăți antioxidante slabe.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă este lărgirea asortimentului de substanțe biologic active cu proprietăți antioxidante și protecția structurilor celulare de distrucțiile cauzate de formele reactive de oxigen.

Se propune un compus nou - azotat de trans-bis(dimetilglioimato)bis(nicotinamid)cobalt(III)dihidrat (convențional denumit conimid), cu formula chimică $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{PP})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în care: DmgH – monoanion de dimetilglioimă ($\text{CH}_3\text{-C(=NOH)-C(=NO)}^-\text{-CH}_3$); PP – vitamina PP (amida acidului nicotinic, 3- $\text{CONH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$), având formula brută $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{CoN}_9\text{O}_{11}$ și masa moleculară egală cu 631,445 care posedă proprietăți antioxidante.

Criteriul de noutate al invenției este argumentat prin următoarele date, care definesc substanța chimică nouă: formula de structură stabilită și nedescrisă în literatură, compoziția chimică a moleculei compusului coordinativ, proprietățile fizico-chimice, spectrele în IR.

Rezultatul tehnic de la utilizarea substanței chimice noi constă în diminuarea conținutului di-aldehidei malonice – produsul final al oxidării peroxidice a lipidelor de către formele reactive de oxigen, intensificarea activității enzimelor sistemului de protecție antioxidantă, precum și protecția pigmentilor asimilatori de la distrucția oxidativă.

Caracteristica compusului coordinativ revendicat.

Preparatul conimid reprezintă un compus coordinativ cu denumirea azotat de trans-bis(dimetilglioimato)bis(nicotinamid)cobalt(III)dihidrat și formula $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{PP})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în care: DmgH – monoanion de dimetilglioimă ($\text{CH}_3\text{-C(=NOH)-C(=NO)}^-\text{-CH}_3$); PP – vitamina PP (amida acidului nicotinic, 3- $\text{CONH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$).

Metoda de sinteză a compusului coordinativ revendicat.

Intr-un balon pentru oxidare se iau 0,29 g (0,001 mol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,23 g (0,002 mol) dimetilglioimă în 100 ml de amestec de apă:metanol în raport de volum 1:1. Amestecul reactant se încălzește pe o baie marină la temperatura de 50...60°C până la dizolvarea completă a dimetilglioimei. La soluția obținută se adaugă 0,24 g (0,002 mol) nicotinamidă dizolvată în 50 ml metanol, după care se oxidează cu oxigenul din aer timp de 30 min. Ca rezultat se formează un produs cristalin de culoare cafenie deschisă cu un randament de 70% față de cel teoretic calculat. Substanța este solubilă în apă, metanol, etanol și insolubilă în eter dietilic.

Rezultatele analizei elementelor, %: Co 9,50; C 38,17; H 4,62; N 19,51.

Pentru $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{CoN}_9\text{O}_{11}$, calculat, %: Co 9,33; C 38,04; H 4,79; N 19,96.

În spectrul IR se manifestă benzile de absorbție ce caracterizează *trans*-dimetilglioimății cobaltului(III) cu nicotinamida: $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ 3379 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ 3203 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ 1694 și 1674 cm^{-1} , $\delta(\text{NH}_2)$ 1604 cm^{-1} , $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1446 cm^{-1} , $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1384 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$ 1234 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{NO})$ 1093 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$ în plan 1135 și 1067 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$ în afara planului 755 cm^{-1} .

Argumentarea proprietăților antioxidante ale compusului nou și a efectului comparativ cu cea mai apropiată soluție tehnică.

Intr-o serie de experiențe de laborator și de vegetație s-a studiat influența tratării plantelor conform celei mai apropiate soluții tehnice și invenției asupra indicilor care caracterizează intensitatea distrucțiilor oxidative (conținutul di-aldehidei malonice - DAM), activitatea enzimelor de protecție antioxidantă (superoxid dismutazei – SOD, catalazei – CAT, ascorbatperoxidazei-AscPX), precum și conținutul de pigmenti asimilatori în frunzele plantelor. Experiențele s-au realizat conform schemei: I variantă – plante din semințe tratate cu apă (martor); II variantă – plante din semințe tratate cu soluție apoasă de difecoden în concentrație de 0,001% (cea mai apropiată soluție tehnică); III variantă – plante din semințe

tratate, conform invenției, cu soluție apoasă de conimid în concentrație de 0,001%. Rezultatele sunt prezentate în tab. 1.

Tabelul 1

Influența substanțelor antioxidante asupra conținutului dialdehidei malonice și activității enzimelor de protecție antioxidativă

Variante	Conținutul DAM, $\mu\text{M}\cdot\text{g s.p.}$		SOD, u.c. $\cdot\text{g s.p.}$		AscPX, $\text{mM}\cdot\text{g s.p.}$		CAT, $\text{mM}\cdot\text{g s.p.}$	
	$M\pm m$	$\Delta, \%$	$M\pm m$	$\Delta, \%$	$M\pm m$	$\Delta, \%$	$M\pm m$	$\Delta, \%$
Martor	15,91 $\pm$ 0,8		145,74 $\pm$ 2,2		3,11 $\pm$ 0,1		2,10 $\pm$ 0,05	
Difecoden	12,44 $\pm$ 0,6	-21,8	154,54 $\pm$ 1,9	6,0	4,73 $\pm$ 0,2	52,1	3,06 $\pm$ 0,06	45,71
Conimid	10,68 $\pm$ 0,4	-32,8	165,58 $\pm$ 0,9	13,6	5,03 $\pm$ 0,3	61,7	3,12 $\pm$ 0,09	48,6

Datele obținute demonstrează că preparatul conimid are un efect antioxidant semnificativ mai puternic în comparație cu difecodenul. Tratarea semințelor și a aparatului foliar cu conimid reduce formarea dialdehidei malonice – produsul final al distrucției oxidative a fosfolipidelor, cu 32,87% comparativ cu conținutul DAM în frunzele plantelor martor și cu 14,15% comparativ cu plantele tratate cu difecoden. Tratarea plantelor conform invenției protejează pigmenții asimilatori de la distrucția oxidativă. Datele sunt prezentate în tab. 2.

Tabelul 2

Efectul substanțelor antioxidante asupra conținutului de pigmenți asimilatori (mg / 100g s.p.) în frunzele plantelor

Variante	Clorofila A		Clorofila B		Carotinoizi		Cl A+Cl B	
	$M\pm m$	$\Delta, \%$ martor	$M\pm m$	$\Delta, \%$ martor	$M\pm m$	$\Delta, \%$ martor	$M\pm m$	$\Delta, \%$ martor
Martor	1,44 $\pm$ 0,002		0,60 $\pm$ 0,003		0,42 $\pm$ 0,001		2,09 $\pm$ 0,002	
Difecoden	1,91 $\pm$ 0,002	32,6	0,90 $\pm$ 0,003	38,5	0,62 $\pm$ 0,001	47,6	2,80 $\pm$ 0,001	34,0
Conimid	2,32 $\pm$ 0,001	61,8	1,04 $\pm$ 0,005	59,7	0,71 $\pm$ 0,001	70,1	3,37 $\pm$ 0,001	61,2

Plantele tratate conform invenției se caracterizează printr-un aparat asimilator cu conținut veridic mai înalt de pigmenți comparativ cu plantele tratate conform celei mai apropiate soluții și, îndeosebi, comparativ cu plantele martor.

Prin urmare, plantele tratate cu conimid, ce manifestă proprietăți de antioxidant, posedă o capacitate de protecție antioxidantă semnificativ mai înaltă.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. MD 955 F1 1998.04.30

(57) Revendicări:

Compusul azotat de trans-bis(dimetilglioximato)bis(nicotinamid)cobalt(III)dihidrat, ce manifestă proprietăți antioxidante la plante.

Director Departament:

GUȘAN Ala

Examinator:

IUSTIN Viorel

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: a 2013 0033 (32) Data de prioritate recunoscută: (22) Data depozit: 2013.05.27 Raport de documentare internațională: ☐ da (67)* Nr. și data transformării cererii: , (71) Solicitant: INSTITUTUL DE GENETICĂ, FIZIOLOGIE ȘI PROTECȚIE A PLANTELOR AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (54) Titlul: Azotat de trans-bis(dimetilglioximato)bis(nicotinamid)cobalt(III)dihidrat, ce manifestă proprietăți antioxidante la plante		
II. Clasificarea obiectului invenției:		
(51) Int.Cl: C07C 251/70 (2006.01) C07D 213/82 (2006.01) A01N 55/02 (2006.01) A01N 59/16 (2006.01) A01N 47/16 (2006.01) A01G 7/06 (2006.01)		
III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)		
MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta): Int.Cl: C07C 251/70, C07D 213/82, A01N 55/02, A01N 59/16, A01N 47/16, A01G 7/06 Dimetilglioximat, nicotinamid, cobalt, stres oxidativ "Worldwide" (Espacenet): Int.Cl: C07C 251/70, C07D 213/82, A01N 55/02, A01N 59/16, A01N 47/16, A01G 7/06 Dimethylglyoxime, nicotinamide, cobalt, oxidative stress EA, CIS (Eapatis): Int.Cl: C07C 251/70, C07D 213/82, A01N 55/02, A01N 59/16, A01N 47/16, A01G 7/06 Диметилглиоксимат, никотинамид, кобальт, окислительный стресс SU (nonpublic): Int.Cl: C07C 251/70, C07D 213/82, A01N 55/02, A01N 59/16, A01N 47/16, A01G 7/06 Диметилглиоксимат, никотинамид, кобальт, окислительный стресс		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categorია*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D, C	MD 955 G2 1998.04.30	1
A	Чиркова Т.В., Новицкая Л.О., Блохина О.Б. Перекисное окисление липидов и активность антиоксидантных систем при аноксии у растений с разной устойчивостью к недостатку кислорода. Физиология	1

	растений. 1998. Т. 45. №1. С. 65-73.	
A	US 2013131006 A1 2013.05.23	
A	US 8067394 B2 2011.11.29	1
A	RU 2011101380 A 2012.07.27	1
A	RU 2006140961 A 2008.07.10	1
A	ЧЕРЕМИСИНА А. Фиторемедиационный потенциал и физиологические механизмы адаптации растений рода <i>Amaranthus</i> L. к избыточному содержанию никеля, аутореферат, Москва 2012, р. 3	1

*** categoriile speciale ale documentelor citate:**

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
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării	2013.12.18
Examinator	IUSTIN Viorel