



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00322

(22) Data de depozit: 10/05/2018

(41) Data publicării cererii:  
29/11/2019 BOPI nr. 11/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL DE CHIMIE  
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN  
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ  
NR.41 A, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:  
• AVĂDANEI MIHAELA, STR.PĂCURARI  
NR.2A, BL.590C, ET.4, AP.13, IAȘI, IS, RO;  
• ZALTARIOV MIRELA- FERNANDA,  
STR.CUZA VODĂ NR.33, BL.D, SC.D,  
AP.51, IAȘI, IS, RO

(54) 3-TRIMETILSILIL-1-PROPIL-  
4-[(E)-1-(2-HIDROXI-5-METILBENZIL)METILIDENE-  
AMINO]-BENZOAT CU PROPRIETĂȚI DE SENZOR  
FLUORESCENT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a bazei Schiff 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5-metilbenzil)metilidenamino]benzoat cu proprietăți de senzor fluorescent în prezența metalelor rare. Procedeu, conform invenției, constă în amestecarea unei soluții în etanol a p-aminobenzoat- propil-trimetilsilan cu o soluție în clorofom a aldehidei 5-metilsilicică la temperatura de

60°C, în raport molar 1:1 timp de 3 h, rezultând un produs de culoare portocalie care este recristalizat din acetonitril, după care monocristalele se filtrează, se spală cu acetonitril și se usucă la temperatura camerei.

Revendicări: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 218 00322
Data depozit ...1.0.-05-2018...

**3-TRIMETILSILIL-1-PROPIL-4-(E)-1-(2-HIDROXI-5-METILBENZIL)METILIDENEAMINO]BENZOAT CU PROPRIETĂȚI DE SENZOR FLUORESCENT**

**DESCRIEREA INVENȚIEI**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5-metilbenzil)metilideneamino]benzoat, o bază Schiff care are în structură unități trimetilsilil, cu proprietăți de senzor fluorescent, prin amplificarea fluorescenței prin chelare, pentru detectarea ionilor de  $\text{Sm}^{3+}$  și  $\text{Dy}^{3+}$  în soluție și straturi subțiri.

1  
Chidei  
Mph

Bazele Schiff reprezintă una dintre cele mai utilizate categorii de liganzi din domeniul chimiei coordinative. Pentru sinteza acestora există o mare varietate de compuși carbonilici (aldehide și cetone) și amine primare [1-2]. Prezența perechii de electroni neparticipanți de pe orbitalii hibridizați  $sp^2$  ai atomului de azot din gruparea azometinică [3] le conferă abilitatea remarcabilă de a coordina diferiți ioni metalici cu obținerea compușilor de coordinare stabili. Diversitatea precursorilor aminici și carbonilici permite proiectarea unei game variate de compuși de tip baze Schiff cu proprietăți țintite, care pot fi aplicate în domenii precum: medicină (pentru obținerea de principii active) [4], biologie (ca agenți antibacterieni, antifungici și antitumorali) [5], chimie analitică (senzori optici, electrochimici și cromatografici) [6, 7] și știința materialelor (catalizatori și reactivi antimicrobieni, diode emițătoare OLED, PLED) [8].

Totuși, deși în cererile de brevet **US 9891237 B2**, **CN 103992292 A** și **US 6500921 B1**, **CN101619032B** a fost studiată capacitatea bazelor Schiff de a funcționa ca: senzor pentru detectarea selectivă a cationilor de zinc, aluminiu, crom și fier, a anionilor din apă sau a interacțiunilor moleculare dintre molecule biologice, sau a anilinei, nu se cunosc studii care se referă la obținerea și testarea bazelor Schiff care au în structură unități trimetilsilil de a detecta ioni ai metalelor rare. Cele mai multe cercetări în obținerea bazelor Schiff cu proprietăți de senzor implică fie utilizarea unor baze Schiff biologic active de tip derivați aminici ai oligonucleotidelor pe suporturi solide cu funcționalitate carbonilică, cum se prezintă în cererea de brevet **US 6500921 B1**, fie a unor derivați de hidroxifenilbenzazol cu secvență azometinică, ca în brevetul **US 9891237 B2**.

Brevetul **US20140193801** descrie utilizarea unei baze Schiff N, N-di-butil-p-fenildiamină (DBPDA) pentru detectarea și determinarea cantitativă *in vitro* a homocisteinei din plasmă, ser sau alte fluide biologice, iar brevetul **US20150079304** dezvăluie folosirea bazelor Schiff pentru prevenirea efectelor toxice ale unor substanțe chimice: halogenuri, tiolați, amine, alcooli.

Brevetul **CN104230943A** descrie un procedeu de obținere a unei baze Schiff pe bază de tricarbazol, pornind de la 3-amino-tricarbazol și 2,7-dibrom-9-fluorenonă, folosită pentru detectarea acidului clorhidric gazos.

De asemenea, brevetul **US 3481904** descrie un procedeu de obținere a unei poli(baze Schiff) prin condensarea dintre 2,5-diaminotiofenol și glixal în soluție apoasă, la temperaturi cuprinse între 40...90 °C, cu abilitatea de a reține ionul de aur ( $Au^{3+}$ ) din soluțiile apoase ale unor

amestecuri de săruri de: sulfat de zinc, acetat de cadmiu, acetat de mercur, acetat de cupru și tetraclorură de aur.

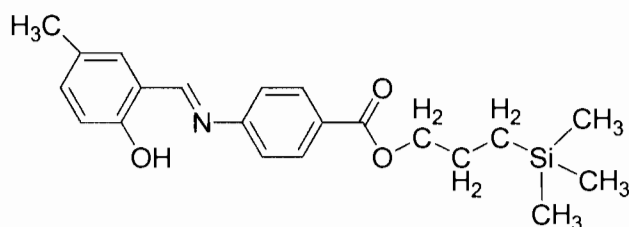
Un dezavantaj al bazelor Schiff cunoscute constă în faptul că sunt greu solubile în solvenți, datorită prezenței în structură a elementelor rigide organice din precursorii aminici și carbonilici folosiți, fapt ce necesită metode complementare pentru confirmarea lor structurală prin rezonanță magnetică nucleară, și sunt instabile în mediu apos. Un alt dezavantaj este selectivitatea scăzută sau absența acesteia în utilizarea lor ca senzori pentru identificarea ionilor metalici din categoria metalelor rare (lantanidelor).

**Problema tehnică** pe care o rezolvă invenția constă în îmbunătățirea solubilității în solvenți organici ai bazelor Schiff prin incorporarea în structură a fragmentelor organice de tip propil și trimetilsilil. Multe dintre proprietățile compușilor siliconici, cum ar fi stabilitate mare la umiditate și posibilitatea utilizării acestora într-un domeniu larg de temperaturi, le recomandă ca produse excelente pentru o gamă variată de aplicații.

**Procedul de obținere** a bazei Schiff 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)metilideneamino]benzoate, conform invenției, **înlătură dezavantajele** menționate prin aceea că baza Schiff revendicată se obține prin amestecarea unei soluții în etanol a *p*-aminobenzoat-propil-trimetilsilanului cu o soluție în chloroform a aldehidei 5-metilsalicilică la temperatura de 60 °C, în raport molar de 1:1, timp de 3 h, cu obținerea unui produs de culoare portocalie, care este recristalizat din acetonitril, cu obținerea de monocristale care s-au filtrat, s-au spălat cu acetonitril și s-au uscat în aer liber, la temperatura camerei. Structura compusului este stabilită cu ajutorul analizei de difracție de raze X pe monocristal, iar la final produsul obținut se analizează din punct de vedere al proprietăților de selectivitate în prezența ionilor metalici din seriile metalelor tranziționale și a celor rare prin titrări spectrofotometrice și fluorimetrice.

Compusul revendicat, proprietățile și procedul de obținere nu sunt descrise în literatură.

Esența invenției constă în sinteza 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)metilideneamino]benzoat cu formula:

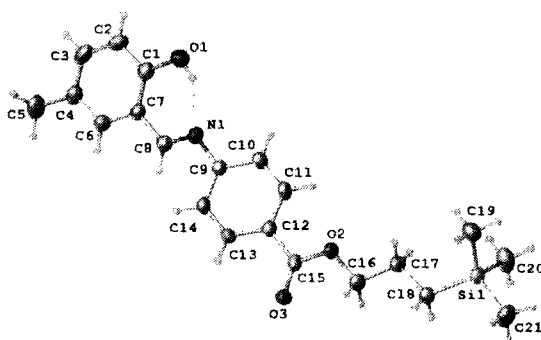


care are proprietăți de senzor fluorescent.

Rezultatul invenției constă în obținerea unui produs nou, care manifestă proprietati de senzor fluorescent pentru detectarea ionilor metalelor rare de  $\text{Sm}^{3+}$  și  $\text{Dy}^{3+}$ .

Se cunoaște că bazele Schiff se obțin relativ ușor, prin reacția de condensare dintre amine primare și compusi carbonilici (aldehide sau cetone). Reacțiile de condensare decurg de obicei în solvenți organici, la încălzire, în prezența unor catalizatori de tip acizi Bronsted sau Lewis: acid acetic, acid sulfuric, acid *p*-toluen sulfonic, alumină,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , în prezența cărora are loc activarea grupei carbonil, favorizarea atacului nucleofil al aminei și deshidratarea sistemului de reacție.

Compusul de tip bază Schiff revendicat se obține prin amestecarea unei soluții în etanol a *p*-aminobenzoat-propil-trimetilsilanului cu o soluție în chloroform a aldehidei 5-metilsalicilică la temperatura de 60 °C, în raport molar de 1:1 [9]. Reacția decurge timp de 3 h, cu obținerea unui produs de culoare portocalie. La recristalizarea produsului din soluție de acetonitril au fost obținute monocristale, care s-au filtrat, s-au spălat cu acetonitril și s-au uscat în aer la temperatura camera. Structura compusului a fost stabilită cu ajutorul analizei de difracție de radiații X pe monocristal (grup spațial P-1, cu parametrii celulei elementare:  $a=65.141(7)$  Å,  $b=11.5578(17)$  Å,  $c=15.1574(16)$  Å,  $\alpha=69.816(14)^\circ$ ,  $\beta=78.653(12)^\circ$ ,  $\gamma=76.053(14)^\circ$ ,  $V=1030.82$  Å<sup>3</sup>). Analiza roentgenostructurală a demonstrat (Figura 1) că în celula elementară se află o moleculă independentă de produs.



**Figura 1.** Structura moleculară a 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(*e*)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)-metilideneamino]benzoatului, extrasă din difracția radiatiilor X pe monocristal.

Procedeele de obținere a produsului revendicat este simplu de efectuat, reacțanții sunt accesibili, randamentul de obținere constituie 88 % față de cel teoretic calculat. Produsul este

stabil în aer și umiditate, solubil în alcoolii, dimetil formamidă, dimetilsulfoxid, cloroform, diclorometan, acetonitril, tetrahidrofuran, și insolubil în apă, hexan, ciclohexan și eter etilic.

**Exemplu de obținere a produsului revendicat, 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)metilideneamino]benzoat**

Se tratează 0.1 g de trimetilsilil-propil-*p*-aminobenzoat dizolvat în 10 mL metanol cu 0.054 g de aldehydă 5-metil-salicilică dizolvată în 10 mL chloroform. Culoarea amestecului s-a schimbat de la galben bej în portocaliu. Amestecul rezultat s-a refluxat timp de 3 ore la 60 °C, apoi s-a evaporat solventul la rotavap, rezultând un produs cristalin de culoare portocalie, care a fost recristalizat din acetonitril. Cristalele au fost filtrate, spălate cu acetonitril și uscate în aer la temperatura camerei. Randamentul de obținere a compusului pur este de 88 %, p.t. 86 °C.

S-a determinat, %: C - 68.28; H - 7.34; N - 3.80. Pentru C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>Si (M<sub>r</sub> 369.528 g/mol) s-a calculat, %: C - 68.26; H - 7.36; N - 3.79.

Cunoscându-se structura produsului declarat, atribuirea semnalelor caracteristice protonilor și atomilor de carbon a fost efectuată prin analiza spectrelor <sup>1</sup>H-RMN și <sup>13</sup>C-RMN (Figura 2).

<sup>1</sup>H-RMN, 400.13 MHz, δ (ppm): 12.70 (s, 1H, OH), 8.58 (s, 1H, H8), 8.11 (d, J=8.4 Hz, 2H, H11, H13), 7.29 (d, J=8.4 Hz, 2H, H10, H14), 7.23-7.21 (m, 2H, H3, H6), 6.94 (d, J=8.0 Hz, 1H, H2), 4.29 (t, J=7.0 Hz, 2H, H16), 2.33 (s, 3H, H5), 1.81-1.57 (m, 2H, H17), 0.62-0.57 (m, 2H, H18), 0.03 (s, 9H, H19-21).

<sup>13</sup>C-RMN, 100.6 MHz, δ (ppm): 166.1 (C15), 164.1 (C8), 159.1 (C1), 152.6 (C9), 134.8 (C3), 132.5 (C6), 131.0 (C11, C13), 128.7 (C12), 128.4 (C4), 121.1 (C10, C14), 118.6 (C7), 117.2 (C2), 67.7 (C16), 23.4 (C17), 20.3 (C5), 12.5 (C18), -1.77 (C19-21).

IR<sub>vmax</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>: 3410vw, 2953m, 2928w, 2893w, 2872w, 2835w, 1719vs, 1616m, 1593s, 1572s, 1503w, 1466s, 1443m, 1412m, 1383w, 1362m, 1339w, 1310m, 1273vs, 1254vs, 1200m, 1167s, 1113s, 1078m, 1011w, 989w, 968s, 858s, 845s, 833s, 783m, 758w, 748w, 733s, 694m, 669w, 581w, 571w, 413w.

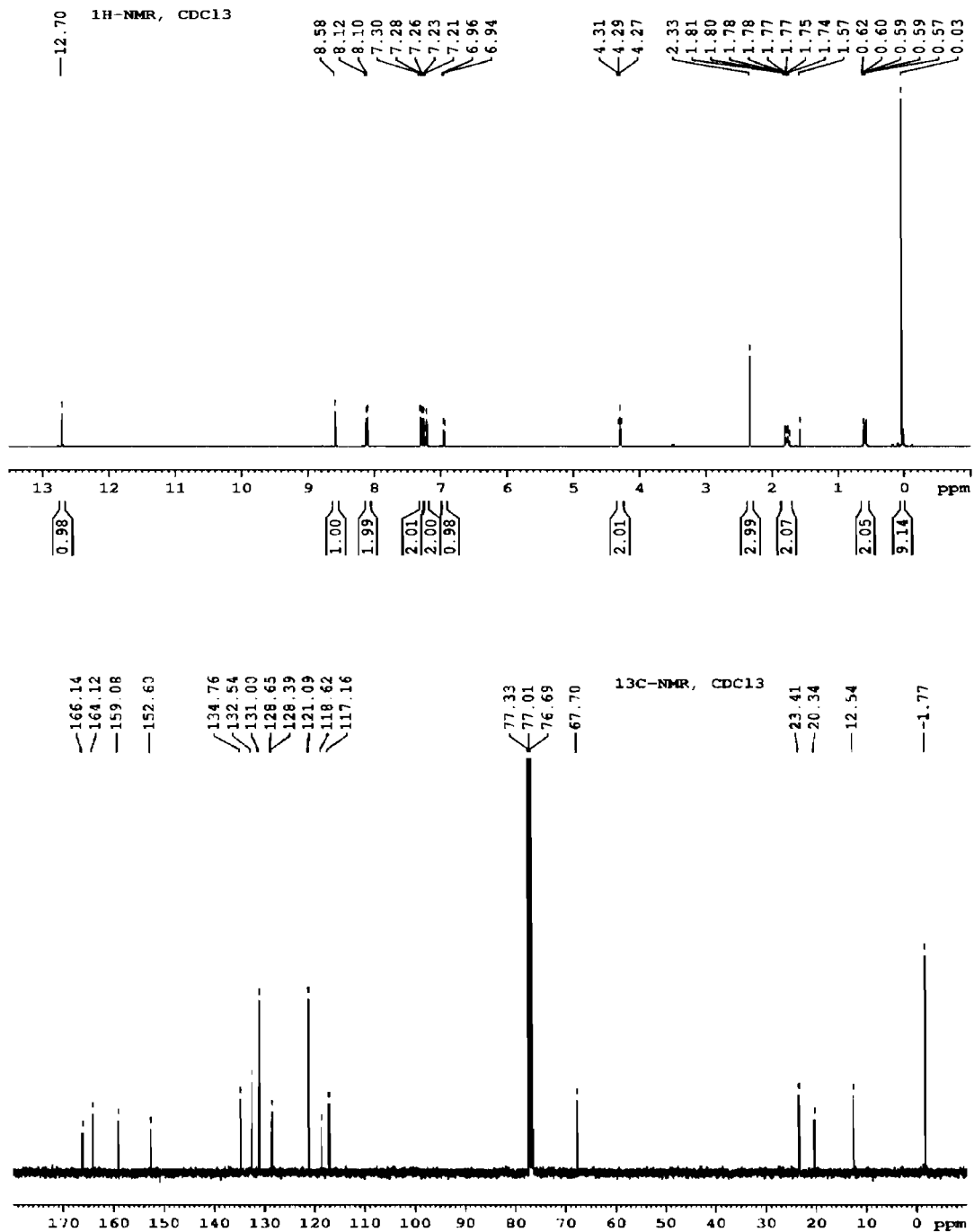
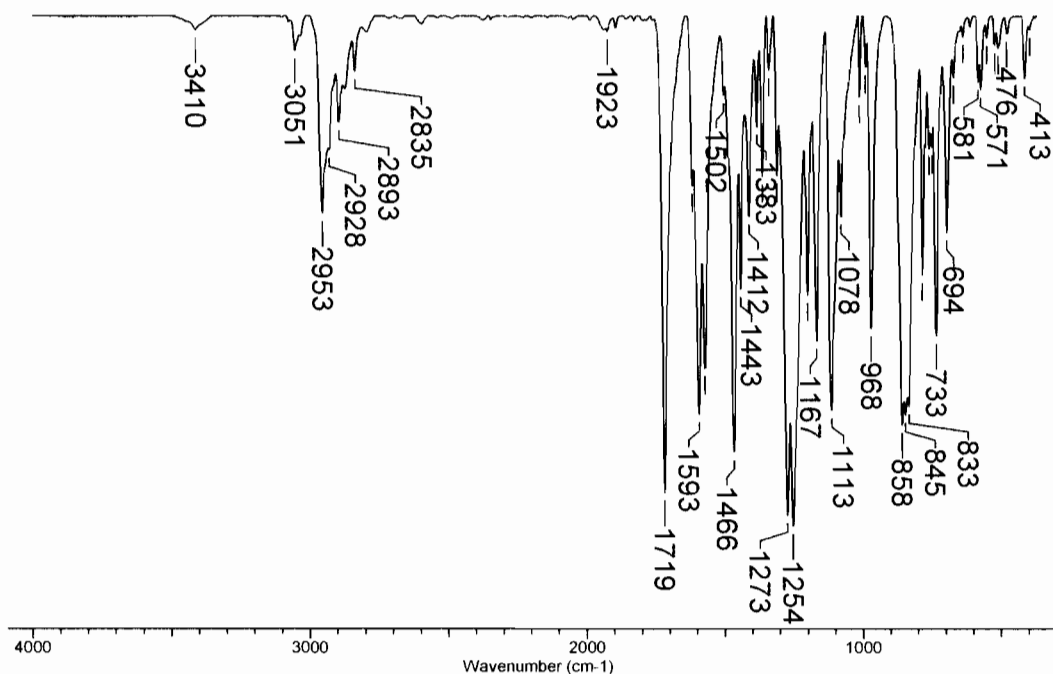


Figura 2. Spectrele de rezonanță magnetică nucleară  $^1\text{H-RMN}$  (sus) și  $^{13}\text{C-RMN}$  (jos) ale compusului revendicat.



**Figura 3.** Spectrul FTIR al compusului revendicat.

Benzile de absorbție din spectrul IR (figura 4) sunt atribuite grupării azometinice ( $\text{-CH=N-}$ ) prezente la  $1612\text{ cm}^{-1}$ , esterice ( $\text{COO}$ ) prezente la  $1719\text{ cm}^{-1}$ , trimetilsilil ( $\text{Si-CH}_3$ ) observate la  $1254\text{ cm}^{-1}$  și  $833\text{ cm}^{-1}$ .

Astfel, în baza rezultatelor analizei elementale și a celor fizice și fizico-chimice, a fost stabilită compoziția și structura compusului revendicat.

Proprietățile de selectivitate a produsului revendicat în prezența ionilor metalici din seriile metalelor tranziționale și a celor rare a fost investigată prin titrări spectrofotometrice și fluorimetrice, prin metoda raportului molar, și prin determinarea stoichiometriei complexului metal – ligand prin metoda variației continue (reprezentările Job). Ionii metalici luați în considerare pentru studiile de chelare au fost:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  și  $\text{Nd}^{3+}$ . Toate experimentele au fost realizate în soluție de ACN, în triplicat. Pentru reprezentările Job, concentrația molară a ligandului și a ionilor metalici în soluțiile stock a fost de  $2,50 \times 10^{-5}\text{ M}$ .

În continuare, se dau două exemple nelimitative de realizare a invenției cu referire la datele prezentate în figurile 4 și 5.

**Exemplul 1.** S-au preparat soluții ale 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5-metilbenzil)metilideneamino]benzoatului în acetonitril, în concentrație de ordinul a  $10^{-5}\text{ M}$ , la

Christiana  
Rupke

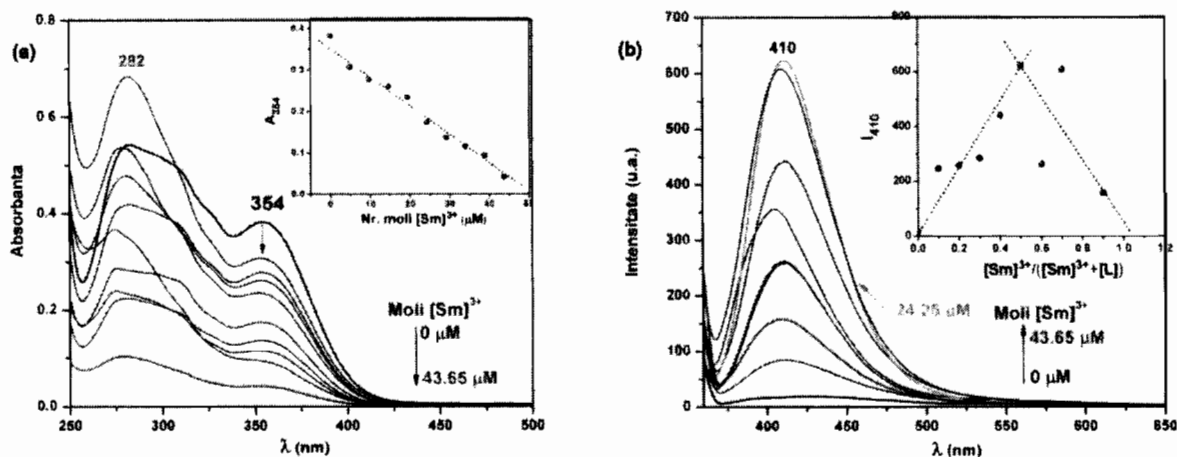


care s-au adăugat soluții apoase ale ionilor metalelor tranziționale în concentrație de ordinul  $\mu\text{M}$  –  $\text{mM}$ . Ionii metalici utilizați au fost  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . În toate cazurile de complexare cu ionii metalici mai sus menționați, emisia verde de la 567 nm a 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)metilideneamino]benzoatului dispare. Stingerea completă a fluorescenței se observă la complexarea cu  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Emisia albastră de la 420 nm se intensifică foarte slab pentru ionii  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  și  $\text{Co}^{2+}$ .

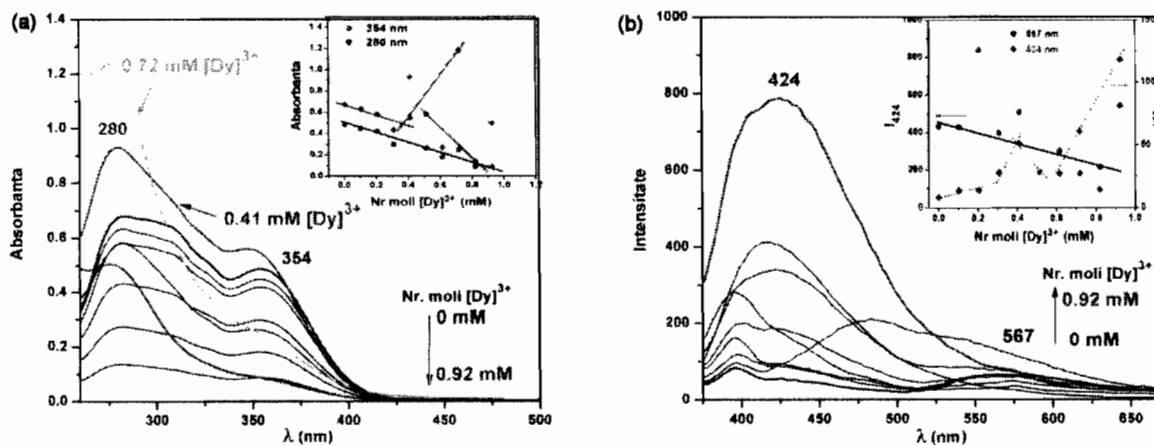
Ca urmare, produsul revendicat, 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)metilideneamino]benzoat, manifestă o sensibilitate foarte slabă pentru ionii metalelor tranziționale mai sus menționate.

**Exemplul 2.** S-au preparat soluții ale 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)metilideneamino]benzoatului în acetonitril, în concentrație de ordinul a  $10^{-5}$  M, la care s-au adăugat soluții apoase ale ionilor metalelor rare în concentrație de ordinul  $\mu\text{M}$  –  $\text{mM}$ . Ionii metalici utilizați au fost  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  și  $\text{Nd}^{3+}$ . În toate cazurile, emisia verde de la 567 nm a 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)metilideneamino]benzoatului (dacă există) dispare. Fluorescența produsului revendicat se stinge complet la complexarea cu  $\text{Gd}^{3+}$ . Emisia albastră se intensifică ușor la complexarea cu ionii  $\text{Nd}^{3+}$  și devine foarte intensă, cu o deplasare spre un violet-albastru intens (410 nm), în cazul ionilor  $\text{Sm}^{3+}$  (Fig. 5) și  $\text{Dy}^{3+}$  (424 nm) (Fig. 6). În cazul complexării cu ionii  $\text{Sm}^{3+}$ , mai apare o bandă extrem de slabă, de culoare roșu intens și centrată pe 644 nm, și care este asociată tranziției  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  a ionului  $\text{Sm}^{3+}$ . Emisia albastră de la 410 nm este foarte îngustă comparativ cu cea observată la complexarea cu ionii de  $\text{Dy}^{3+}$ , ceea ce reprezintă un avantaj privind puritatea emisiei. Emisia roșie de la 644 nm indică apariția efectului „antena” și care a fost observat numai în cazul complexării cu ionii de  $\text{Sm}^{3+}$ .

În prezența ionilor metalelor rare, produsul revendicat, 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)metilideneamino]benzoat, a arătat o sensibilitate ridicată și apariția efectului „antena” la ionii de  $\text{Sm}^{3+}$ , ceea ce îl recomandă în detecția acestor ioni prin amplificarea fluorescenței prin chelare.



**Figura 4.** 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(E)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)metilideneamino]benzoat în soluție de acetonitril funcție de numărul de moli de ioni de  $[\text{Sm}]^{3+}$ : (a) spectrele de absorbție electronică; (b) spectrele de fluorescență; (inset-uri): (a) variația absorbanței de la 354 nm funcție de numărul de moli de  $[\text{Sm}]^{3+}$ ; (b) variația intensității de fluorescență de la 410 nm funcție de fracția molară a ionilor  $[\text{Sm}]^{3+}$ .



**Figura 5.** 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)metilideneamino]benzoat în soluție de acetonitril funcție de numărul de moli de ioni de  $[\text{Dy}]^{3+}$ , prin titrare spectrofotometrică și fluorimetrică: (a) spectrele de absorbție electronică; (b) spectrele de fluorescență; (inset-uri): (a) variația absorbanțelor la 354 nm și 280 nm funcție de numărul de moli de  $[\text{Dy}]^{3+}$ ; (b) variația intensităților de fluorescență de la 424 nm și 567 nm funcție de numărul de moli de  $[\text{Dy}]^{3+}$ .

Datele experimentale obținute privind aplicabilitatea produsului revendicat pentru obținerea straturilor subțiri luminescente cu sensibilitate la ionii metalelor rare demonstrează că pentru obținerea acestor straturi există restricția utilizării metodelor de depunere la cald, care ar provoca tautomerismul ligandului și ar inhiba emisia albastră. Nu există restricții privind grosimea stratului luminescent. Cele mai potrivite metode de depunere sunt cele din soluție (centrifugare, pentru straturi sub-micronice) sau de tip Langmuir – Blodgett. Exemple de solvenți utilizați pot fi cei halogenați (cloroform, diclorometan etc.), alcoolii (etanol, metanol, octanol, butanol etc.), de tip eteric (dietileter, tetrahidrofuran etc.), cetonici (acetonă etc.), acizi carboxilici (acid acetic etc.), dimetilformamidă, acetonitril sau amestecuri ai acestora.

Produsul revendicat conform invenției poate fi folosit ca material pentru dispozitive luminescente organice care prezintă potentialul unor caracteristici emise excelente, cu bandă de emisie îngustă, durabilitate mare și posibilitate de ajustare a culorii prin selectivitatea ionilor metalici. În prezența ionilor de  $\text{Sm}^{3+}$  apariția celor două benzi de emisie în două zone diferite din spectru, deși cu diferență mare de intensitate, indică potențialul ligandului de emisie de lumină albă. Aria de aplicații include laseri cu coloranți, filtre de culoare, dispozitive luminescente, materiale absorbante de radiații UV sau filtre de conversie a culorii.

## REVENDICĂRI

- 1. Procedul de obținere** a bazei Schiff 3-trimetilsilil-1-propil-4-[(e)-1-(2-hidroxi-5metilbenzil)metilideneamino]benzoat, **caracterizat prin aceea** că baza Schiff revendicată se obține prin amestecarea unei soluții în etanol a *p*-aminobenzoat-propil-trimetilsilan cu o soluție în chloroform a aldehidei 5-metilsalicilică la temperatura de 60 °C, în raport molar de 1:1, timp de 3 h, cu obținerea unui produs de culoare portocalie, care este recristalizat din acetonitril, obținându-se de monocristale care s-au filtrat, s-au spălat cu acetonitril și s-au uscat în aer liber, la temperatura camerei, iar structura compusului este stabilită cu ajutorul analizei de difracția radiațiilor X pe monocristal.
- 2. Produs** conform revendicării 1, care manifestă proprietăți de senzor fluorescent în prezența ionilor metalelor rare.