



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00268

(22) Data de depozit: 18/05/2020

(41) Data publicării cererii:
27/11/2020 BOPI nr. 11/2020

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

(72) Inventatori:
• ARDELEANU RODINEL,
BD. TUDOR VLADIMIRESCU NR.16,
BL.P 14, SC.D, AP.9, IAȘI, IS, RO;
• LOZAN VASILE, STR.N.M.SPĂȚARU,
NR. 13, AP.105, CHIȘINĂU, MD;

• DASCĂLU IOAN - ANDREI,
ȘOS.PĂCURARI, NR.32, BL.555, SC.B,
AP.20, IAȘI, IS, RO;
• ROMAN GHEORGHE, STR.HANCIUC,
NR.36, AP.94, IAȘI, IS, RO;
• SOVA SERGIU, STR. SARMISEGETUZA,
NR.13, BL.J1, AP.3, ET.1, IAȘI, IS, RO;
• MARANGOCI NARCISA - LAURA,
STR.COLUMNEI, NR.25, BLE2, AP.12,
ET.3, IAȘI, IS, RO;
• BRATANOVICI BOGDAN - IONEL,
ALEEA PLAIEȘILOR, NR.4, BL.K1, SC.B,
ET.3, AP.14, IAȘI, IS, RO

(54) PRODUS ACID TRIFOSFONIC CU UNITATE CENTRALĂ
AROMATICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs ligand acid trifosfonic cu nucleu central aromatic destinat pentru obținerea de produse cu structură poroasă de tip rețele metal-organice. Produsul, conform invenției, are structura chimică cu formula generală din Figura 1, în care unitatea centrală, A, reprezintă un radical de hidrocarbură aromatică sau de heterociclu aromatic, care este substituită cu trei radicali fosfonofenil, cu proprietatea de a

complexa cu atomi de metale, conducând la structuri metal-organice poroase și cu geometrie predefinită a canalelor structurale.

Revendicări: 3
Figuri: 7



DESCRIEREA INVENȚIEI

PRODUS ACID TRIFOSFONIC CU UNITATE CENTRALĂ AROMATICĂ

Invenția se referă la un compus chimic cu structura de acid trifosfonic aromatic, util ca ligand pentru obținerea de polimeri de coordinație poroși de tip rețele metal-organice cu proprietăți de cataliză, adsorbție și separare de gaze, cu potențiale utilizări în dispozitive electrochimice, protecția mediului, ca electrozi pentru baterii reîncărcabile, materiale pentru eliberare controlată de medicamente, etc.

Produsul acid trifosfonic, conform invenției, constă dintr-un compus chimic ce prezintă în structura lui ca unitate centrală (marcată **A**) un radical de hidrocarbură aromatică (arenă) sau de heterociclu aromatic (heteroarenă), care este substituit cu trei radicali fosfonofenil, după cum este prezentat în **Figura 1**.

În literatura de specialitate sunt cunoscuți puțini acizi fosfonici tridentati aromatici, și anume: 1,3,5-tris(4-fosfonofenil)benzen [1], 2,4,6-tris(4-fosfonofenil)-1,3,5-triazină [2] și 2,4,6-tris(4-fosfonofenil)piridină [3]. Toți acești acizi trifosfonici au fost obținuți prin înlocuirea cu grupări fosfona a atomilor de brom din substratul cu structura corespunzătoare printr-o modificare a reacției clasice Michaelis-Arbuzov, care se desfășoară în acest caz în prezența unui catalizator de NiBr₂ anhidră [4]. În literatura de specialitate, este semnalată și obținerea unor acizi fosfonici polidentati printr-o variantă a reacției Michaelis-Arbuzov în care tritriofosfitul reacționează cu substratul trihalogenat în prezența catalizatorului tetrakis(trifenilfosfin)paladiu(0) [5].

Produsul acid trifosfonic aparține grupei liganzilor aromatici tridentati, a căror caracteristică structurală comună este prezența inelelor aromatice unite nemijlocit prin legături simple de tip σ , ceea ce asigură atât rigiditatea moleculei, cât și robustețea polimerilor de coordinație obținuți din acest produs. Stabilitatea termică ridicată, în medie de peste 400 °C, precum și interacțiunile π - π între inelele

aromatice, pot contribui la obținerea de structuri planare extinse interpenetrante ale rețelelor metal-organice.

Exemplele de radicali preferați de hidrocarbura aromatică (arenă) sau de heterociclu aromatic (heteroarenă) din unitatea centrală aromatică includ radicali derivați din benzen mono-, di- sau tri-substituit, naftalen, antracen, fenantren, fluoren, acenaften, bifenil, terfenil, tiofen, indol, benzotiofen, benzofuran, pirazol, imidazol, indazol, benzimidazol, benzoxazol, benzotiazol, piridină, chinolină, izochinolină, biperidină, pirazină, pirimidină, piridazină, cinolină, chinoxalină, chinazolină, indolizină, carbazol, acridină, fenazină, benzochinolină, fenoxazină, fenotiazină, fără să fie însă limitate la acestea. Arenele și heteroarenele substituie cu trei radicali bromfenil sau iodfenil necesare ca reactanți inițiali, pentru obținerea produsului acid trifosfonic, se obțin convenabil prin cuplarea de tip Suzuki-Miyaura a derivaților tribromurați sau triiodurați ai arenei sau heteroarenei corespunzătoare.

Problema tehnică pe care o rezolva invenția este aceea că prezintă realizarea unui produs ligand acid trifosfonic care are proprietatea de a complexa cu atomii de metale conducând la structuri metal-organice poroase și cu geometrie predefinită a canalelor structurale.

Produsul acid trifosfonic, conform invenției, se obține prin înlocuirea a trei atomi de halogen (brom sau iod) aflați pe un substrat aromatic, cu trei grupări fosfonice, prin utilizarea reacției Michaelis-Arbuzov, care necesită în calitate de reactant trietilfosfitul, iar în calitate de catalizator bromura de nichel anhidră sau tetrakis(trifenilfosfin)paladiu(0) (conform schemei 1), iar hidroliza acidă a esterului acidului trifosfonic astfel obținut, conduce în final la produsul acid trifosfonic.

În continuare se prezintă un exemplu nelimitativ de realizare a invenției, în legătură și cu schemele și figurile ce reprezintă:

- schema 2, schema de reacție ce conduce la obținerea produsului ligand acid trifosfonic 1,3,5-tris(4-fosfonofenil)mesitilen;
- fig. 2, spectrul FTIR al produsului ligand acid trifosfonic 1,3,5-tris(4-fosfonofenil)mesitilen;
- fig. 3, spectrul ^1H -RMN al produsului ligand acid trifosfonic 1,3,5-tris(4-fosfonofenil)mesitilen;
- fig. 4, spectrul ^{13}C -RMN al produsului ligand acid trifosfonic 1,3,5-tris(4-fosfonofenil)mesitilen;
- fig. 5, spectrul ^{31}P -RMN al produsului ligand acid trifosfonic 1,3,5-tris(4-fosfonofenil)mesitilen;
- fig. 6, diagrama TG-DTG pentru produsul ligand acid trifosfonic 1,3,5-tris(4-fosfonofenil)mesitilen;
- fig. 7, diagrama DSC corespunzătoare produsului ligand acid trifosfonic 1,3,5-tris(4-fosfonofenil)mesitilen;

Exemplu:

Produsul acid (2',4',6'-trimetil-5'-(4-fosfonofenil)-[1,1':3',1''-terfenil]-4,4''-diil), identic cu 1,3,5-tris(4-fosfonofenil)mesitilen, conform invenției, a fost obținut prin reacția 2,4,6-tris(4-iodofenil)-1,3,5-trimetilbenzenului [6] cu trietilfosfit în prezența catalizatorului NiBr_2 anhidră, urmată de hidroliza esterului intermediar rezultat, conform schemei 2.

Obținerea esterului tetraetil (2',4',6'-trimetil-5'-(4-dietoxifosforilfenil)-[1,1':3',1''-terfenil]-4,4''-diil)bis(fosfonat)

În amestecul format din 2,4,6-tris(4-iodofenil)-1,3,5-trimetilbenzen (6,1 g, 8,37 mmoli) și NiBr_2 anhidră (1,6 g, 7,32 mmoli) în mesitilen (40 mL) s-a barbotat argon timp de 10 minute, apoi acesta s-a încălzit la 120 °C. Un amestec de trietilfosfit (14,55 g, 15 ml, 87,56 mmoli) și mesitilen (12 ml) s-a adăugat substratului prin picurare, timp de

3-4 ore. Amestecul de reacție, protejat de umiditatea atmosferică prin folosirea unui tub cu clorură de calciu anhidră, s-a încălzit în baie de ulei la temperatura de 120 °C timp de 48 de ore, apoi solventul și trietilfosfitul în exces au fost îndepărtați în totalitate prin evaporare la presiune redusă. Materialul astfel separat a fost extras cu cloroform (80 ml), iar porțiunea insolubilă a fost îndepărtată prin filtrare. Extractul cloroformic a fost evaporat la presiune redusă, obținându-se 5,8 g de ester trifosfonic (randament 94%). Structura produsului a fost stabilită prin spectroscopie de RMN: ¹H-RMN (400.1 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 1,34 (18H, t, J=7 Hz, CH₃CH₂-), 1.64 (9H, s, CH₃), 4.08-4.22 (12H, m, CH₃CH₂-), 7.29-7.32 (6H, m, H-2'), 7.84-7.89 (6H, m, H-3'); ¹³C-RMN (100.6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 16.3 (d, J_{C,P} = 6 Hz, CH₃CH₂-), 19.4 (CH₃), 62.2 (d, J_{C,P} = 5 Hz, CH₃CH₂-), 126.7 (d, J_{C,P} = 191 Hz, C-4'), 129.5 (d, J_{C,P} = 15 Hz, CH-2'), 131.9 (d, J_{C,P} = 10 Hz, CH-3'), 132.9 (C-1), 139 (C-2), 146.0 (d, J_{C,P} = 3 Hz, C-1'); ³¹P-RMN (161.9 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 18.94.

Obținerea acidului (2',4',6'-trimetil-5'-(4-fosfonofenil)-[1,1':3',1''-terfenil]-4,4''-diil)difosfonic

O cantitate de 5,8 g de ester trifosfonic a fost hidrolizată prin încălzire cu HCl 37% (30 ml) la 100 °C, într-o autoclavă de oțel inoxidabil de 100 ml căptușită cu teflon, timp de 48 de ore. Materialul solid de culoare albă a fost filtrat, spălat cu apă și uscat în aer, la temperatura camerei. Solidul uscat s-a dizolvat în metanol, soluția a fost filtrată pentru îndepărtarea unei mici cantități de material insolubil, apoi metanolul a fost îndepărtat la presiune redusă, când s-au obținut 3,34 g 1,3,5-tris(4-fosfonofenil)mesitilen (randament global 90%). Structura produsului a fost stabilită în urma unor analize prin spectroscopie FTIR (Fig. 2) și RMN (Fig. 3, 4 și 5): 3485 cm⁻¹(-OH); 2922 cm⁻¹(C-H_{arom}); 2293 cm⁻¹(O=PO-H); 1134 cm⁻¹(P=O); 995 cm⁻¹ și 925 cm⁻¹(P-OR ester); ¹H-RMN (400.1 MHz, CH₃OD, δ, ppm): 1.65 (9H, s, CH₃), 7.28-

7.30 (6H, m, H-2'), 7.85-7.90 (6H, m, H-3'); ^{13}C -RMN (100.6 MHz, CH_3OD , δ , ppm): 19.6 (CH_3), 131.6 (d, $J_{\text{C,P}} = 188$ Hz, C-4'), 130.5 (d, $J_{\text{C,P}} = 15$ Hz, CH-2'), 132.3 (d, $J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, CH-3'), 133.7 (C-1), 140.6 (C-2), 146.9 (d, $J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, C-1'); ^{31}P -RMN (161.9 MHz, CH_3OD , δ , ppm): 16.22. Conform diagramei TG-DTG (fig. 6) se constată o stabilitate termică a produsului până la aproximativ 397 °C, iar din diagrama DSC (fig. 7) se constată un punct de cristalizare de aproximativ 287 °C în etapa de răcire după prima încălzire și un punct de topire de 312 °C în a doua încălzire.

Prin aplicarea invenției se obține avantajul diversificării gamei de liganzi acizi trifosfonici aparținând grupei liganzilor aromatici tridentati, cu stabilitate termică superioară și puritate ridicată, a căror caracteristică structurală comună este prezența inelelor aromatice unite nemijlocit prin legături simple de tip σ , ceea ce asigură atât rigiditatea moleculei, cât și robustețea polimerilor de coordinație obținuți din acest produs.

REVENDICĂRI

Revendicare 1:

Produsul acid trifosfonic cu nucleu central aromatic, cu unitatea centrală aromatică incluzind hidrocarbura aromatică (arenă) de tip radical derivat din benzen mono-, di-, sau tri-substituit, naftalen, antracen, fenantren, fluoren, acenaften, bifenil, terfenil, sau de heterociclu aromatic (heteroarenă) precum tiofen, indol, benzotiofen, benzofuran, pirazol, imidazol, indazol, benzimidazol, benzoxazol, benzotiazol, piridină, chinolină, izochinolină, biperidină, pirazină, pirimidină, piridazină, cinolină, chinoxalină, chinazolină, indolizină, carbazol, acridină, fenazină, benzochinolină, fenoxazină, fenotiazină, fără să fie însă limitate la acestea, **caracterizat prin aceea că**, are structura chimică conform formulei generale din **Figura 1**, unde unitatea centrală **A** este substituită cu trei radicali fosfonofenil, care au proprietatea de a complexa cu atomii de metale, conducând la structuri metal-organice poroase și cu geometrie predefinită a canalelor structurale.

Revendicare 2:

Produsul ester trifosfonic, tetraetil (2',4',6'-trimetil-5'-(4-dietoxifosforilfenil)-[1,1':3',1''-terfenil]-4,4''-diil)bis(fosfonat), identic cu 1,3,5-tris(4-dietilfosfonofenil)mesitilen, **caracterizat prin aceea că**, se obține prin reacția dintre 2,4,6-tris(4-iodofenil)-1,3,5-trimetilbenzen (1 echivalent) și trietilfosfit (10 echivalenți) în prezența NiBr₂ anhidră (0.8 echivalenți) în calitate de catalizator, prin încălzire la 120 °C în mesitilen timp de 48 de ore, după care solventul și trietilfosfitul în exces au fost îndepărtați în totalitate prin evaporare la presiune redusă. Produsul brut astfel separat a fost extras cu cloroform iar porțiunea insolubilă a fost îndepărtată prin filtrare, după care extractul cloroformic a fost evaporat la presiune redusă.

Revendicare 3:

Produsul ligand acid trifosfonic cu nucleu central aromatic, destinat pentru obținerea de produse cu structură poroasă de tip rețele metal-organice, **caracterizat prin aceea că**, se obține din esterul trifosfonic 1,3,5-tris(4-dietilfosfonofenil)mesitilen, în urma hidrolizei prin încălzire cu HCl 25%...37% la 50 °C ... 100 °C, într-o autoclavă de oțel inoxidabil căptușită cu teflon, timp de 20 ore...40 de ore, iar materialul solid de culoare albă rezultat, se filtrează, se

spală cu apă bidistilată la pH neutru și se usucă în aer la temperatura camerei după care pulberea obținută se dizolvă în metanol absolut, soluția se filtrează pentru îndepărtarea unor cantități de material insolubil, se distilă la presiune redusă, astfel se obține produs acid trifosfonic cristalin.

DESENE EXPLICATIVE

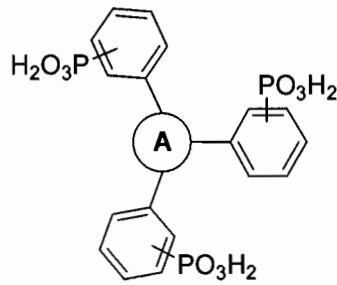
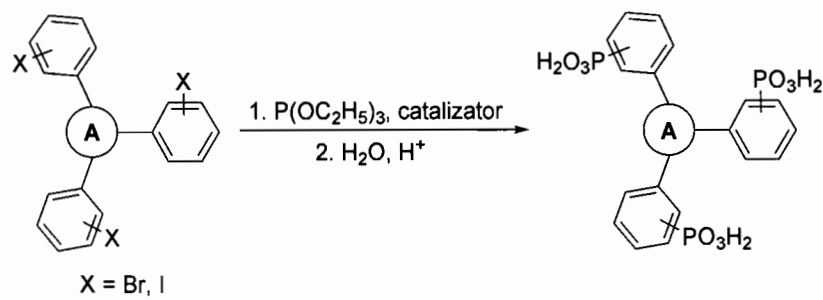
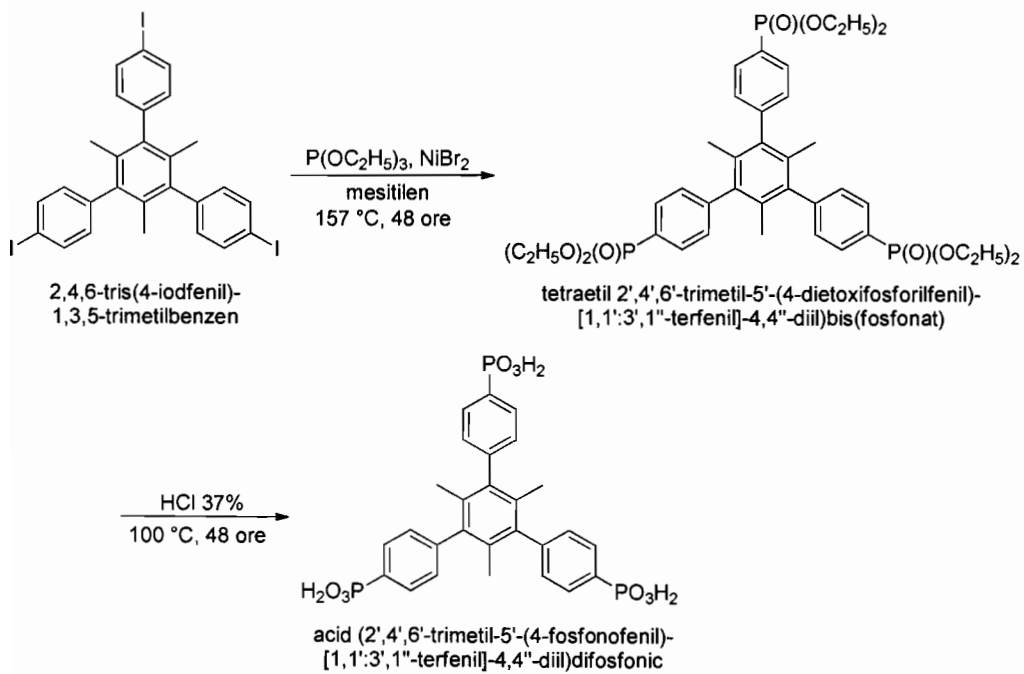


Figura 1



Schema 1



Schema 2

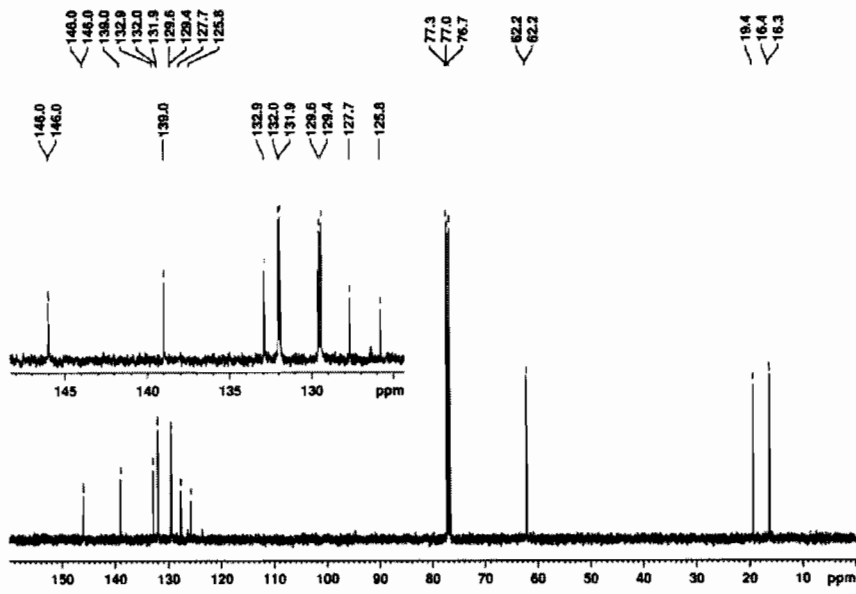


Figura 4

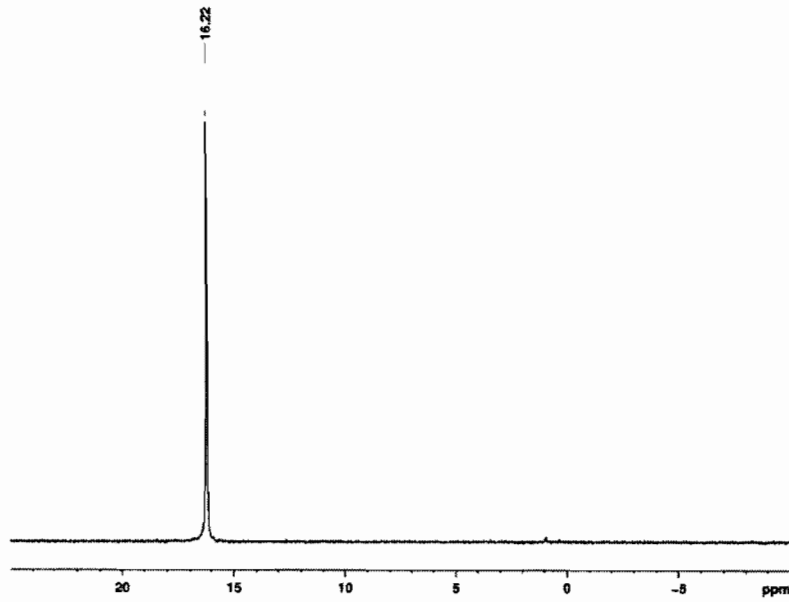


Figura 5

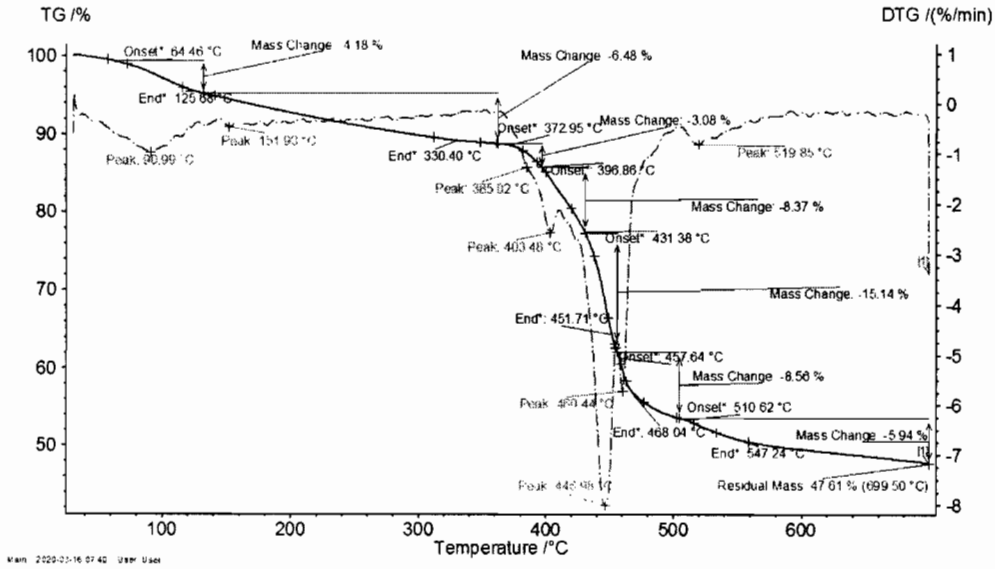


Figura 6

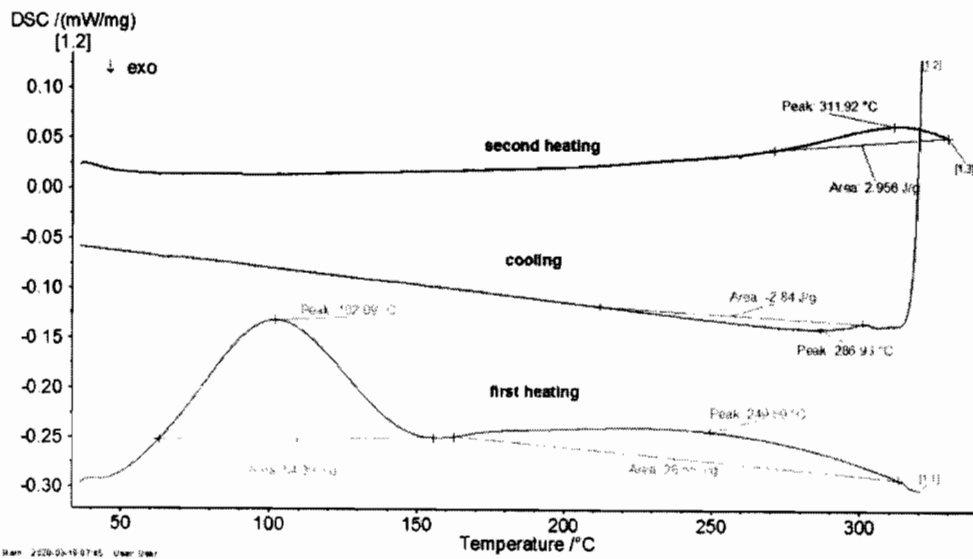


Figura 7