

Invenția se referă la chimia coordinativă, și anume la un compus trinuclear nou al zincului(II) pe bază de ligandul polidentat semicarbazona 2,3-dihidroxibenzaldehidei și coliganzi carboxilați, care manifestă proprietăți fotoluminescente și ar putea fi utilizat în calitate de material fotoluminescent.

Unul din domeniile în curs de dezvoltare a chimiei coordinative este sinteza și studiul complexelor metalici cu liganzi organici, care au proprietăți funcționale valoroase, inclusiv fotoluminescență. Acest lucru se datorează necesităților electronicii moleculare moderne, care utilizează materiale noi pentru a crea diode organice luminescente (OLED). Datorită șirului său unic de proprietăți structurale și optice, ionul de zinc(II) este un candidat excelent pentru a modula un model de emisie după cum se dorește. În calitate de cation cu un înveliș electronic complet d10, zincul(II) joacă un rol destul de inocent în proprietățile electronice și, prin urmare, cele spectroscopice ale ligandului, garantând adesea un efect CHEF (Chelation Enhanced Fluorescence) relevant. Din acest motiv, zincul, la selectarea adecvată a liganzilor și coliganzilor, poate oferi soluții viabile în dezvoltarea unei clase alternative de fluorofori ecologici și extrem de eficienți pentru tehnologiile de afișare și iluminare (Rosita Diana and Barbara Panunzi. The Role of Zinc(II) Ion in Fluorescence Tuning of Tridentate Pincers: A Review. *Molecules*, 2020, 25, 4984 (doi:10.3390/molecules25214984)).

Anterior, a fost preparat și caracterizat structural prin studiul cu raze X pe monocristal complexul dinuclear $[Zn(SCAS)OAc]_2 \cdot 2DMF$ (H_2SCAS = semicarbazona aldehidei salicilice $HOAc$ = acid acetic; DMF = N,N-dimetilfomamidă) [1]. Studiul proprietăților fluorescente de emisie s-au efectuat doar în soluții apoase. La adăugarea $Zn(OAc)_2$ la soluția de semicarbazona aldehidei salicilice s-a manifestat o îmbunătățire semnificativă a fluorescenței. Acest fapt se explică prin legarea ionului Zn^{2+} , ceea ce face ca rigiditatea ligandului să crească, în timp ce fluorescența H_2SCAS este îmbunătățită. Proprietățile fluorescente au fost studiate doar în soluții apoase.

Rigiditatea liganzilor polidentați ar putea să crească prin selectarea unor așa liganzi, în care unele grupe funcționale ar putea forma punți și în consecință duce la mărirea nuclearității compușilor coordinativi.

Este cunoscut un compus tetranuclear de zinc, care posedă bune proprietăți fotoluminescente, pe bază de ligandul heteroaromatic bteb [2]. Bteb reprezintă un ligand polidentat din clasa bis-terpiridinei ce poate forma punți dintre ionii de zinc. Dezavantajul acestui compus tetranuclear de zinc constă în faptul că el nu se obține în condiții normale, ci pe cale solvotermală – în autoclave de oțel la $160^\circ C$, durata sintezei fiind de 72 ore.

Cel mai aproape după structură și proprietăți de compusul revendicat poate fi considerat compusul trinuclear de zinc pe bază de 1,4-bis(1-imidazolil)difenil și acidul trimesic în calitate de coligand [3]. Dezavantajul compusului trinuclear de zinc constă în faptul că el se obține din liganzi mai puțin accesibili, în condiții dure solvotermale – la temperaturi de $120...180^\circ C$, timp de 2...6 zile.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în extinderea gamei de compuși coordinativi ai zincului polinucleari cu liganzi polidentați ușor accesibili cu proprietăți fotoluminescente; și care pot fi obținuți în condiții moi (normale).

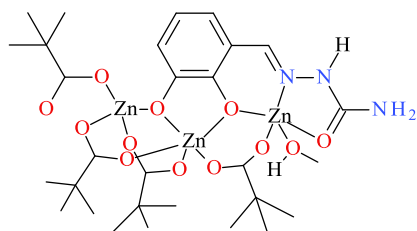
Esența invenției constă în faptul că se propune un compus coordinativ nou trinuclear al $Zn(II)$ pe baza semicarbazonei 2,3-dihidroxibenzaldehidei, în care ligandul polidentat coordinează concomitent la trei cationi de zinc, folosind ambele grupe hidroxo în calitate de punte, totodată utilizând în calitate de coliganzi anionii de carboxilați. Compusul revendicat are compoziția $[Zn_3(HL)(Piv)_4(CH_3OH)] \cdot CH_3OH$ (1), unde H_3L reprezintă semicarbazona 2,3-dihidroxibenzaldehidei, iar Piv - anionul de pivalat (trimetilacetat). Totodată compusul 1 se obține în condiții normale, manifestă proprietăți fotoluminescente, iar structura sa fiind caracterizată univoc prin studiu cu raze X.

Rezultatul invenției este condiționat de natura polinucleară a compusului coordinativ nou al $Zn(II)$ cu un ligand semicarbazonic cu grupe funcționale suplimentare în inelul aromatic, anionii de pivalați în calitate de co-liganzi, despre care specialiștii din domeniu știu că ei facilitează formarea sistemelor polinucleare acționând ca punți.

Avantajele complexului trinuclear revendicat constau în următoarele:

- reagenții inițiali sunt ușor accesibili, au un preț redus, sunt ușor de sintetizat și capabili să genereze complexe corespunzătoare cu stabilitate înaltă. Sinteza se desfășoară cu randament înalt și se obțin particule cristaline uniforme datorită utilizării co-liganzilor voluminoși de pivalat (trimetilacetat);
- spre deosebire de majoritatea materialelor fluorescente în baza clusterilor (compușilor polinucleari) ale $Zn(II)$, complexul revendicat se realizează în condiții "moi" de reacție și nu necesită efectuarea sintezei în condiții hidro(solvo)termale care implică regimuri înalte de temperatură și timp îndelungat, ceea ce micșorează esențial consumurile energetice de producere.

Compusul trinuclear revendicat 1 se obține ușor la un randament de cca. 70 %. Datorită bunei cristalinități a compusului 1 el a fost caracterizat univoc prin studiul cu raze X, care a confirmat structura sa trinucleară. Conform acestui studiu, compusul revendicat 1 poate fi caracterizat prin următoarea formulă structurală schematică a sferelor coordinative ale ionului de zinc (molecula de metanol cu rolul de solvat este omisă):



Reieșind din structura elucidată, compusul 1, conform nomenclaturii IUPAC, poate fi denumit ca [N1-(μ -2,3-dihidroxibenziliden-2:3 κ O,1:2 κ O')semicarbazidato(2-)-1 κ N,O]-tris(μ -trimetilacetato-3 κ O:2 κ O',2 κ O:1 κ O')-trimetilacetato-3 κ O-metanol-1 κ O-trizinc(II)-metanol.

Compusul 1 posedă proprietăți luminescente semnificative, comparativ cu ligandul polidentat H3L, la excitarea cu lumina cu lungimea de undă de 337 nm. Maximul benzii de emisie fiind la aproximativ 500 nm. Rezultatele investigației proprietăților optice indică faptul că complexul poate fi utilizat la obținerea materialelor fotoluminescente.

Invenția se explică prin schema și desenele din fig. 1-4, care prezintă:

- fig. 1, modul de coordinare chelat/punte η 2: η 2: η 1: η 1: μ 3 al ligandului H3L deprotonat în compusul 1;
- fig. 2, structura unității asimetrice al compusului [Zn₃(HL)(Piv)₄(CH₃OH)]·CH₃OH (1) (atomii de hidrogen al grupelor metil au fost omiși pentru claritate);
- fig. 3, emisiile luminescente ale compusului 1 și ligandului H3L înregistrate în stare solidă la temperatura camerei;
- fig. 4, durata de viață a luminescenței compusului 1 înregistrată în stare solidă la temperatura camerei.

Exemple de realizare

Obținerea compusului [Zn₃(HL)(Piv)₄(CH₃OH)]·CH₃OH (1).

La 0,121 g (0,40 mmol) Zn(Piv)₂ (I. G. Fomina, V. V. Chernyshev, Yu. A. Velikodnyi et al. Russian Chemical Bulletin, 2013, v. 62, 427–434) în 10 mL metanol se adaugă 0,019 g (0,10 mmol) ligand solid N1-(2,3-dihidroxibenziliden)semicarbazidă. Amestecul se agită cu încălzire la ~50°C timp de 1 oră. Precipitatul mărunț cristalin format de culoare galbenă se filtrează, se spală cu metanol rece și se lasă la uscat la aer. Masa produsului obținut este de 0,035g. Randamentul – 70%. Compusul este stabil la aer, bine solubil în etanol, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid și insolubil în apă, metanol, acetonă și acetonitril.

Cristale acceptabile pentru studiul cu raze X au fost obținute din filtrat la evaporarea lentă a acestuia.

Pentru C₃₀H₅₁Zn₃N₃O₁₃ s-a calculat, %: C-42,00; H-5,99; N-4,90. Găsit, %: C-42,31; H-3,58; N-5,01.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3749(s), 3511(s), 3448(s), 3346(s), 3232(s), 3060(s), 2963(m), 2326(s), 1668(m), 1550(p), 1482(m), 1460(p), 1417(p), 1256(p), 1213(p), 1147(m), 1090(m), 869(m), 787(m), 758(m), 738(m).

Analiza spectrelor IR al compusului și ligandului respectiv (H3L) a arătat următoarele: Spectrul ligandului este caracterizat prin prezența unor benzi de absorbție de intensitate medie în intervalul 3500...2900 cm⁻¹, care pot fi atribuite vibrațiilor de valență asociate grupelor OH și NH; comportamentul acestora în complex nu poate fi urmărit datorită benzilor de absorbție ν (OH) a moleculelor de CH₃OH coordonate și de cristalizare. Bandă puternică ν (C=O) de la 1710 cm⁻¹ din spectrul H3L s-a deplasat la 1668 cm⁻¹, ceea ce poate fi rezultatul coordinării atomului de oxigen carbonilic la ionul de Zn(II). Banda de la 1594 cm⁻¹ din spectrul ligandului atribuită vibrației de valență ν (C=N), care ar putea indica coordinarea atomului de azot al legăturii azometinice, în complex este acoperită de o bandă foarte intensă la 1653 cm⁻¹, care împreună cu banda intensă de la 1417 cm⁻¹ cel mai probabil aparțin vasim și vsim a ionilor pivalat (K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, New York, 1986, p. 230).

Studiul cu raze X al compusului 1

Pentru stabilirea fără echivoc a compoziției și structurii compusului revendicat s-a efectuat studiul prin difracția razelor X pe monocristal. Cristalele sunt în formă de prisme dreptunghiulare, cu următorii parametri ai rețelei: celula elementară triclinică, grupa spațială P-1, a = 11.9246(13), b = 12.967(2), c = 14.6760(17) Å, α = 112.826(14)°, β = 93.593(9)°, γ = 105.324(12)°, V = 1982.08 Å³.

Compusul 1 este un cluster trinuclear liniar care cristalizează în grupul spațial triclinic P-1, iar unitatea sa asimetrică conține trei ioni Zn (II) (Zn1, Zn2, Zn3), un ligand bideprotonat (HL)₂– la ambele grupe hidroxil din poziția 2 și 3 și patru ioni pivalat. Ligandul coordonează la cei trei ioni metalici prin intermediul atomilor iminic de azot, carbonilic de oxigen și cei doi atomi de oxigen fenoxo în calitate de punte, combinându-se cu trei liganzi pivalat în punte (modul syn-syn) (R. C. Mehrota, R. Bohra. Metal Carboxylates. Academic, New York, 1983). Astfel, ligandul (HL)₂– manifestă modul de coordinare chelat/punte η 2: η 2: η 1: η 1: μ 3 (fig. 1) (B.-b. Tang, H. Ma, G.-zh. Li et al. Cryst. Eng. Comm., 2013, 15, 8069-8073; G. Xu, B. Tang, L. Hao, G. Liu, H. Li, Cryst. Eng. Comm, 2017, 19, 781-787). Centrele de Zn(II) au numere de coordinare diferite, ionii Zn1 și Zn2 sunt pentacoordinați cu poliedre de coordonare ușor diferite Zn1 – NO₄ și respectiv Zn2 – O₅, în timp ce Zn3 este tetra-coordinat cu o geometrie tetraedrică. Modul de coordinare a celui de-al patrulea ligand pivalat este monodentat. Fragmentul liniar [Zn₃(HL)]

este aproape coplanar, iar liganzii pivalat coordinați sunt localizați în partea de sus și jos al planului. Trebuie de menționat faptul, că gruparea hidroxil suplimentară în poziția 3 a aldehidei salicilice joacă rolul de punte, astfel determinând nuclearitatea clusterului rezultat (fig. 2).

Înregistrarea proprietăților fotoluminescente ale compusului 1

Proprietățile de fotoluminescență ale probelor solide au fost măsurate în domeniul vizibil al spectrului la temperatura camerei folosind excitația laserului de azot cu impuls ($\lambda_{ex} = 337,1$ nm). Forma curbelor de emisie pentru compusul 1 și ligandul H3L indică suprapunerea mai multor procese radiative și au trăsături distinctive, care dezvăluie sensibilitatea compusului 1 la radiația laser (fig. 3).

Ligandul H3L manifestă o bandă slabă de emisie cu maxima la 2,00 eV (630 nm). Clusterul trinuclear, pe de altă parte, are o intensitate mai mare semnificativ, cu banda de emisie maximă deplasată spre energie mai mare $h\nu = 2,5$ eV (500 nm). Semnalul puternic al clusterului trinuclear provine cel mai probabil din împachetarea efectivă în cristal cu un impact semnificativ al componentei stacking și poate fi atribuit tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$. Măsurătorile relaxării luminescenței a compusului 1 au dat o durată de viață a relaxării (fluorescence lifetime) de $\tau = 2,52$ μ s (fig. 4).

Aceste măsurători arată că compusul studiat prezintă proprietăți de fotoluminescență bune, care pot fi utilizate în domeniul senzorilor optici sau al dispozitivelor de emisie.