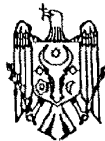




MD 4875 C1 2024.06.30

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4875** (13) **C1**  
(51) Int.Cl: *C07F 3/06* (2006.01)  
*C07C 281/14* (2006.01)  
*C09K 11/06* (2006.01)  
*C09K 11/54* (2006.01)

## (12) BREVET DE INVENȚIE

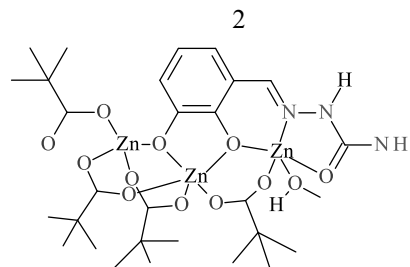
<p>(21) Nr. depozit: a 2022 0006 (22) Data depozit: 2022.02.04</p> <p>(41) Data publicării cererii: 2023.08.31, BOPI nr. 8/2023</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2023.11.30, BOPI nr. 11/2023</p>
<p>(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: CUBA Lidia, MD; ȘOVA Sergiu, MD; SIMINEL Anatolii, MD; SIMINEL Nikita, MD; DRAGANCEA Diana, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Compus coordinativ trinuclear de zinc pe bază de semicarbazona 2,3-dihidroxibenzaldehidei și anioni de pivalați, în calitate de coliganzi, cu proprietăți fotoluminescente

(57) Rezumat:

Invenția se referă la chimia coordinativă, în particular 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.

Conform invenției, se revendică compusul coordinativ cu formula  $[Zn_3(HL)(Piv)_4(CH_3OH)] \cdot CH_3OH$ , care se obține la interacțiunea în metanol a pivalatului de zinc cu semicarbazona 2,3-dihidroxibenzaldehidei ( $H_3L$ ), cu un randament de 70%. Conform studiului cu raze X compusul are următoarea structură (molecula de metanol solvat este omisă):



Compusul trinuclear manifestă proprietăți fotoluminescente comparativ cu  $H_3L$  inițial, cu maximum benzii de emisie la 500 nm ( $\lambda_{ex} = 337$  nm).

Revendicări: 2  
Figuri: 4

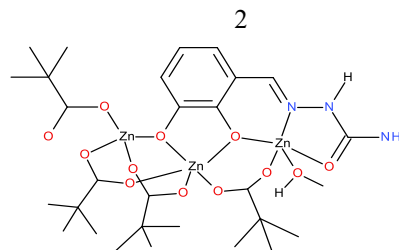
MD 4875 C1 2024.06.30

**(54) Trinuclear zinc coordination compound based on 2,3-dihydroxybenzaldehyde semicarbazone and pivalate anions as coligands, with photoluminescent properties**

**(57) Abstract:**

The invention relates to coordination chemistry, in particular to a new trinuclear zinc(II) compound based on 2,3-dihydroxybenzaldehyde semicarbazone polydentate ligand and carboxylate coligands, which exhibits photoluminescent properties and can be used as a photoluminescent material.

According to the invention, claimed is the coordination compound with the formula  $[Zn_3(HL)(Piv)_4(CH_3OH)] \cdot CH_3OH$ , which is produced upon interaction of zinc pivalate in methanol with 2,3-dihydroxybenzaldehyde semicarbazone ( $H_3L$ ), with a yield of 70%. According to X-ray diffraction analysis, the compound has the following structure (the methanol solvate molecule is omitted):



The trinuclear compound exhibits photoluminescent properties compared to the initial  $H_3L$ , with the emission band maximum at 500 nm ( $\lambda_{ex} = 337$  nm).

Claims: 2

Fig.: 4

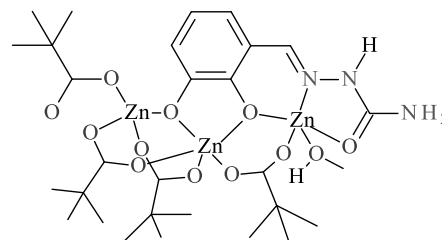
**(54) Трехъядерное координационное соединение цинка с фотолюминесцентными свойствами, на основе семикарбазона 2,3-дигидроксibenзальдегида и анионов пивалата в качестве солигандов**

**(57) Реферат:**

Изобретение относится к координационной химии, в частности к трехъядерному новому соединению цинка(II) на основе полидентатного лиганда семикарбазона 2,3-дигидроксibenзальдегида и карбоксилатных солигандов, которое проявляет фотолюминесцентные свойства и может быть использовано в качестве фотолюминесцентного материала.

Согласно изобретению, заявляется координационное соединение с формулой  $[Zn_3(HL)(Piv)_4(CH_3OH)] \cdot CH_3OH$ , которое получают при взаимодействии пивалата цинка в метаноле с семикарбазоном 2,3-дигидроксibenзальдегида ( $H_3L$ ), с выходом 70%. Согласно рентгеноструктурному анализу соединение имеет следующую

структуру (молекула метанола сольвата опущена):



Трехъядерное соединение проявляет фотолюминесцентные свойства по сравнению с исходным  $H_3L$ , с максимумом полосы эмиссии при 500 нм ( $\lambda_{в} = 337$  нм).

П. формулы: 2

Фиг.: 4

**Descriere:****(Descrierea se publică în varianta redactată de solicitant)**

5 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 complexilor 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  $d^{10}$ , 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-dimetilformamidă) [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 polidentati 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 polidentati ușor accesibili cu proprietăți fotoluminescente; și care pot fi obținuți în condiții moi (normale).

45 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 coordonează 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.

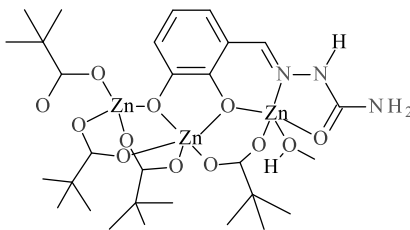
Rezultatul invenției este condiționat de natura polinucleară a compusului coordinativ nou al  $Zn(II)$  cu un ligand semicarbazonic cu grupe funcționale suplimentare în inelul aromatic, anionii de pivalat în calitate de co-liganzi, despre care specialiștii din domeniu știu că ei facilitează formarea sistemelor polinucleară 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 complecși corespunzători cu stabilitate înaltă. Sinteza se desfășoară cu randament înalt și se obțin particule cristaline uniforme datorită utilizării co-liganzilor voluminoși de pivalat (trimetilacetat);

5 - 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.

10 Compușul 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):



15 Reieșind din structura elucidată, compusul **1**, conform nomenclaturii IUPAC, poate fi denumit ca  $[N_1-(\mu-2,3\text{-dihidroxibenziliden-}2:3\kappa^2O,1:2\kappa^2O)\text{semicarbazidato}(2-)-1\kappa N,O]\text{-tris}(\mu\text{-trimetilacetato-}3\kappa^2O:2\kappa^2O',2\kappa O:1\kappa O)\text{-trimetilacetato-}3\kappa O\text{-metanol-}1\kappa O\text{-trizinc(II)-metanol}$ .

20 Compușul **1** posedă proprietăți luminescente semnificative, comparativ cu ligandul polidentat  $H_3L$ , la excitarea cu lumina cu lungimea de undă de 337 nm. Maximul benzii de emisie fiind la aproximativ 500 nm. Rezultatele investigării 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 reprezintă:

25 - fig. 1, modul de coordinare chelat/punte  $\eta^2: \eta^2: \eta^1: \eta^1: \mu_3$  al ligandului  $H_3L$  deprotonat în compusul **1**;

- fig. 2, structura unității asimetrice al compusului  $[Zn_3(HL)(Piv)_4(CH_3OH)] \cdot CH_3OH$  (**1**) (atomii de hidrogen la pivalați au fost omiși pentru claritate);

- fig. 3, emisiile luminescente ale compusului **1** și ligandului  $H_3L$  înregistrate în stare solidă la temperatura camerei;

30 - fig. 4, durata de viață a luminescenței compusului **1** înregistrată în stare solidă la temperatura camerei.

#### Exemple de realizare

##### Obținerea compusului $[Zn_3(HL)(Piv)_4(CH_3OH)] \cdot CH_3OH$ (**1**).

35 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  $N_1$ -(2,3-dihidroxibenziliden)semicarbazidă. Amestecul se agită cu încălzire la  $\sim 50^\circ C$  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%. Compușul 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  $C_{30}H_{51}Zn_3N_3O_{13}$  s-a calculat, %: C-42,00; H-5,99; N-4,90. Găsit, %: C-42,31; H-3,58; N-5,01.

45 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).

50 Analiza spectrelor IR al compusului și ligandului respectiv ( $H_3L$ ) a arătat următoarele: Spectrul ligandului este caracterizat prin prezența unor benzi de absorbție de intensitate medie în intervalul  $3500 \dots 2900 \text{ cm}^{-1}$ , care pot fi atribuite vibrațiilor de valență asociate grupelor OH și NH; comportamentul acestora în complex nu poate fi urmărit datorită benzilor de absorbție  $\nu(OH)$  a

moleculilor de CH<sub>3</sub>OH coordonate și de cristalizare. Bandă puternică  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de la 1710 cm<sup>-1</sup> din spectrul H<sub>3</sub>L s-a deplasat la 1668 cm<sup>-1</sup>, ceea ce poate fi rezultatul coordinării atomului de oxigen carbonilic la ionul de Zn(II). Banda de la 1594 cm<sup>-1</sup> din spectrul ligandului atribuită vibrației de valență  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , care ar putea indica coordinarea atomului de azot al legăturii azometinice, în complex este acoperită de o bandă foarte intensă la 1653 cm<sup>-1</sup>, care împreună cu banda intensă de la 1417 cm<sup>-1</sup> cel mai probabil aparțin  $\nu_{\text{asim}}$  și  $\nu_{\text{sim}}$  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,  $\alpha = 112.826(14)^\circ$ ,  $\beta = 93.593(9)^\circ$ ,  $\gamma = 105.324(12)^\circ$ ,  $V = 1982.08$  Å<sup>3</sup>.

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)<sup>2-</sup> 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)<sup>2-</sup> manifestă modul de coordonare chelat/punte  $\eta^2: \eta^2: \eta^1: \eta^1: \mu_3$  (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 coordonare 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 coordonare a celui de-al patrulea ligand pivalat este monodentat. Fragmentul liniar [Zn<sub>3</sub>(HL)] este aproape coplanar, iar liganzii pivalat coordonați 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 ( $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$  nm). Forma curbelor de emisie pentru compusul 1 și ligandul H<sub>3</sub>L indică suprapunerea mai multor procese radiative și au trăsături distinctive, care dezvăluie sensibilitatea compusului 1 la radiația laser (fig. 3).

Ligandul H<sub>3</sub>L 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  $\tau = 2,52$  μs (fig. 4).

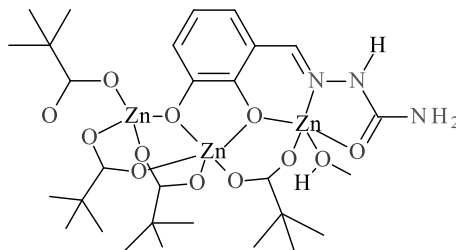
Aceste măsurători arată că compusul studiat prezintă proprietăți de fotoluminescență bune, care pot fi utilizate în domeniul senzorilor optici sau al dispozitivelor de emisie.

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. Wang Jing-Lin et al. Structure and spectral properties of dinuclear zinc complex containing semicarbazonate ligands. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, vol. 78 (4), p. 1245-1249.
2. CN 111875624 A 2020.11.03
3. CN 108341832 A 2018.07.31

**(57) Revendicări:**

1.  $[N_1-(\mu-2,3\text{-dihidroxibenziliden-}2:3\kappa^2O,1:2\kappa^2O')$ semicarbazidato(2-)- $1\kappa N,O]$ -tris( $\mu$ -trimetilacetato- $3\kappa^2O:2\kappa^2O',2\kappa O:1\kappa O'$ )-trimetilacetato- $3\kappa O$ -metanol- $1\kappa O$ -trizinc(II)-metanol cu structura:



2. Compus, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că posedă proprietăți fotoluminescente.

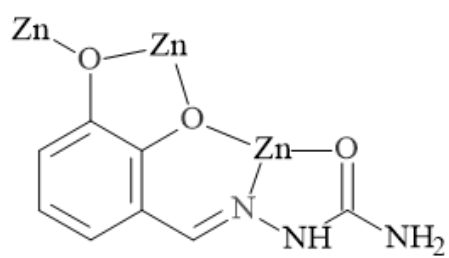


Fig. 1

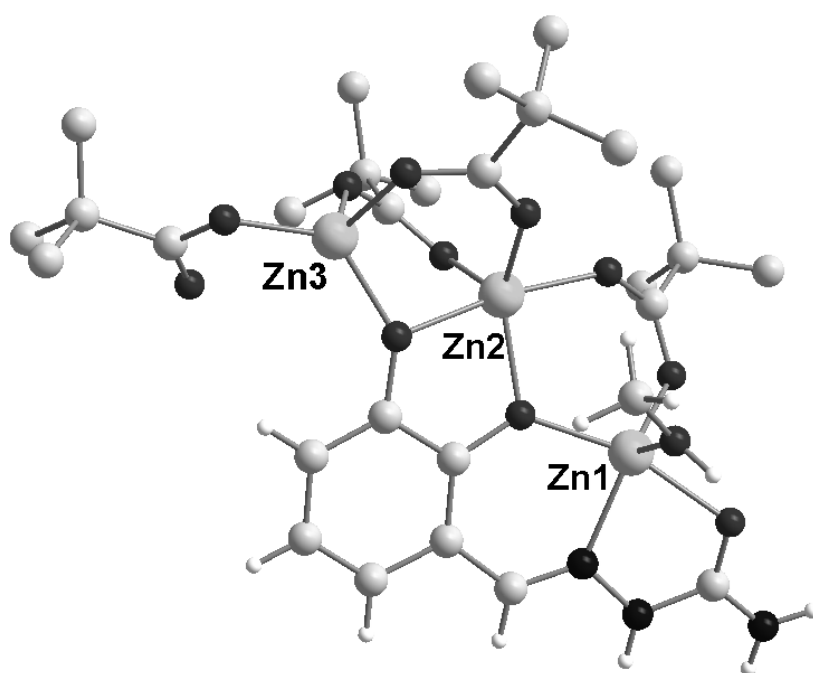


Fig. 2

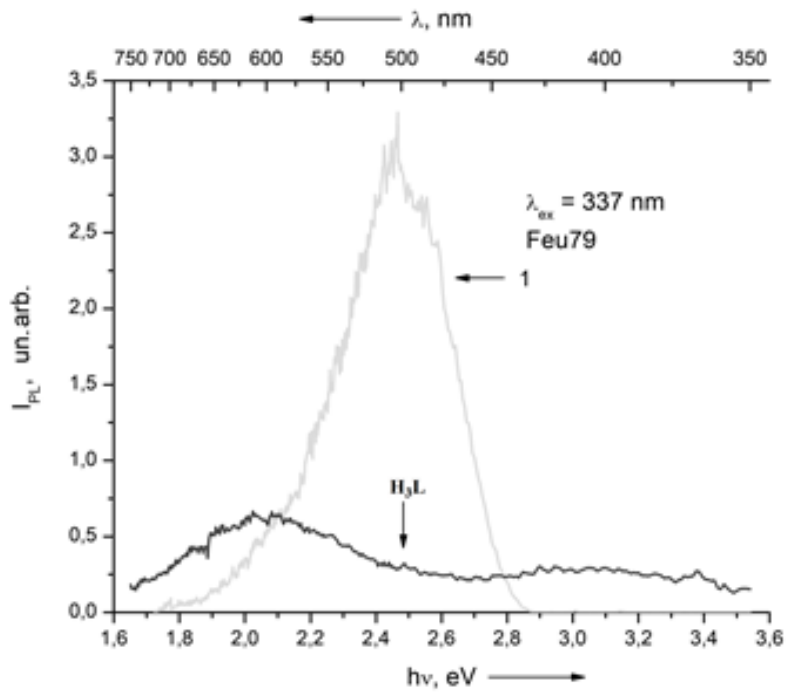


Fig. 3

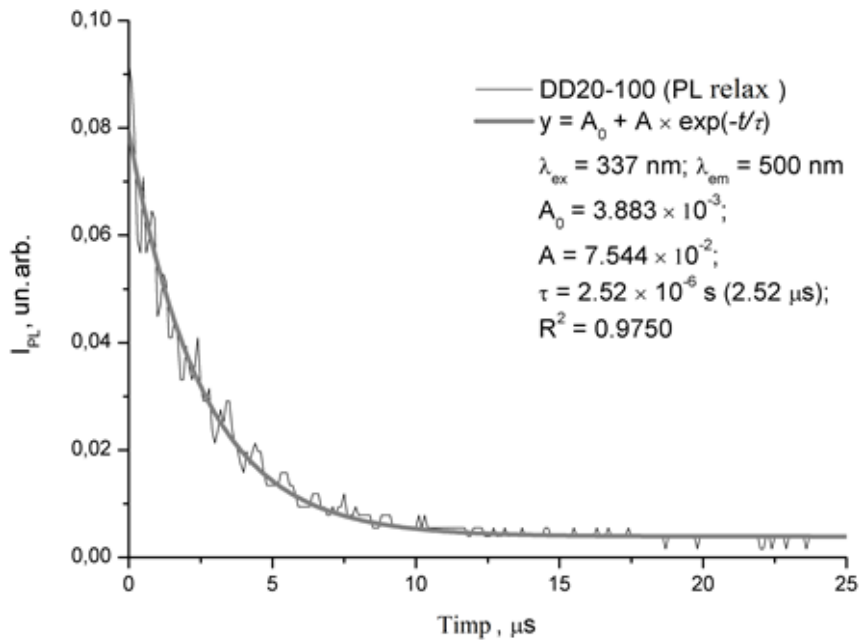


Fig. 4