

Invenția se referă la chimia coordinativă, în mod special la sinteza unui complex mononuclear nou al cadmiului(II) în baza 2,6-diacetilpiridinei și hidrazidei acidului picolinic, care manifestă activitate fotoluminescentă.

Natura ionilor metalici și liganzilor utilizați în procesul de obținere a compușilor coordinativi este un factor important, astfel că ionii metalici de Cd(II) cu configurație d10 generează complecși cu nuclearitate și poliedre de coordinare diverse, care în unele cazuri, în funcție de variații factori sterici, electronici, de împachetare etc., pot manifesta proprietăți fotoluminescente (Wu M., Yang D.-D., Zheng H.-W., Liang Q.-F., Li J.-B., Kang Y., Jin L.-P. A multi-binding site hydrazone-based chemosensor for Zn(II) and Cd(II): A new strategy for the detection of metal ions in aqueous media based on aggregation-induced emission. Dalton Transactions, 2021, vol. 50(4), pp. 1507–1513).

Proprietățile fotoluminescente pot servi ca bază pentru aplicare în diferite domenii tehnice sau științifice, de exemplu, în chimia analitică – fluorescența pronunțată a complexului metallic comparativ cu cea a ligandului liber poate fi utilizată pentru detectarea acestui ion de metal.

La rândul său, structura și compoziția liganzilor utilizați în sinteza noilor complecși, de asemenea pot constitui surse generative de emisie. Pe de altă parte, se cunosc cazuri când în rezultatul coordinării ligandului la ionul metallic activitatea fotoluminescentă descreește esențial. Recent a fost demonstrat faptul că la coordinarea ligandului emițător (2,6-diacetilpiridin-bis(nicotinoilhidrazon)) cu formarea polimerilor coordinativi homo- și heterometalici ai Cd(II) și Zn(II), profilul spectrelor luminescenței complecșilor demonstrează reducerea vizibilă a intensității fotoluminescenței comparativ cu cea a ligandului liber [1].

În literatura de specialitate este cunoscut compusul coordinativ mononuclear al Cd(II), $[Cd(H2L)(H2O)2](ClO4)2 \cdot H2O$ (H2L=2,6-diacetilpiridin-bis(5-metil-1-H-pirazol-3-carboxihidrazon)) [2] și proprietățile fotoluminescente ale acestuia, care sunt caracterizate prin emisie fluorescentă cu maxim situat preponderent în regiunea galben-albastră (460...550 nm) a spectrului vizibil, înregistrând valoarea maximă la 510 nm. Analizând profilul spectrului de emisie al complexului dat, un dezavantaj constituie intensitatea mult mai scăzută, comparativ cu cea a complexului revendicat. Un alt dezavantaj al acestui complex este că activitatea fotoluminescentă a complexului comparativ cu cea a ligandului este doar de 10 ori mai mare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în extinderea gamei de compuși coordinativi cu proprietăți fotoluminescente prin sinteza unui complex nou al cadmiului(II) cu bis(picolinoilhidrazona) 2,6-diacetilpiridinei (H2L), totodată complexul să posede o activitate fotoluminescentă considerabil mai mare decât ligandul liber.

Esența invenției constă în faptul că a fost sintetizat un compus coordinativ nou fluorescent al Cd(II) cu formula $[Cd(H2L)(H2O)(NO3)]NO3 \cdot H2O$, în care H2L constituie baza Schiff 2,6-diacetilpiridin-bis(picolinoilhidrazon).

Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea unui complex nou, care manifestă activitate fotoluminescentă cu două ordine mai puternică comparativ cu cea a ligandului.

Avantajele invenției revendicate constau în:

- procedeul de sinteză a compusului coordinativ revendicat este simplu în executare, iar substanțele inițiale sunt accesibile comercial;
- compusul coordinativ revendicat manifestă activitate fotoluminescentă, de cca 300 ori mai intensă decât ligandul liber, fapt stabilit prin evaluarea efectului de emisie fluorescentă în intervalul 400...500 nm și care poate fi observată chiar și cu ochiul liber.

Compusul coordinativ revendicat - $[Cd(H2L)(H2O)(NO3)]NO3 \cdot H2O$, atât și procedeul de sinteză a lui, datele structurale cât și proprietățile sale fotoluminescente nu sunt descrise în Stadiul tehnicii.

Rezultatele studiului fotoluminescenței au demonstrat că complexul emite fluorescență albastră cu maximul la 2,8 eV (440 nm), cu intensitate de emisie semnificativ mult mai pronunțată comparativ cu cea a ligandului organic H2L, și care poate fi atribuită tranziției $\pi \cdots \pi$.

Invenția se explică prin figurile ce urmează și reprezintă:

Fig. 1 – Structura moleculară a compusului $[Cd(H2L)(H2O)(NO3)]NO3 \cdot H2O$;

Fig. 2 – Formarea stratului supramolecular 2D în cristal la asocierea componentelor prin legături de hidrogen;

Fig. 3 – Stabilizarea cationilor complecși prin interacțiuni fine de tip $\pi \cdots \pi$;

Fig. 4 – Spectrul de emisie pentru $[Cd(H2L)(H2O)(NO3)]NO3 \cdot H2O$ și H2L.

Exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1. Sinteza compusului coordinativ nitrat de 2,6-diacetilpiridin-bis(picolinoilhidrazon)-(aqua)(nitrat)cadmiu(II)-monohidrat, cu formula $[Cd(H2L)(H2O)(NO3)]NO3 \cdot H2O$

Amestecul reactant format din Cd(NO3)2·4H2O (0,031 g, 0,1 mmol), 2,6-diacetilpiridină (0,016 g, 0,1 mmol) și hidrazida acidului picolinic (0,027 g, 0,2 mmol) este dizolvat în 20 mL etanol și agitat la baie cu ultrasunet timp de 30 minute, la temperatura de 40°C. Soluția de culoare galben-pală este filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. În patru zile se formează cristale incolore în formă de prisme alungite. Cristalele se separă și se usucă în aer liber (0,038 g), randamentul constituind 57%. Substanța este solubilă în apă, alcoolii, dimetilformamidă și dimetilsulfoxid.

Spectrul IR (ν , cm⁻¹): 3277 m*, 1664 i*, 1638 m, 1589 m, 1571 s*, 1500 i, 1456 i, 1428 f.i*, 1378 m, 1308 i., 1298 i, 1283 f.i, 1239 m, 1206 m, 1169 m, 1132 m, 1114 m, 1080 m, 1033 m, 1015 m, 998, 924 s, 905 m, 816 m, 807 m, 762 m, 746 m, 730 m, 698 m, 667 s, 599 m, 535 s, 512 s, 438 s (*intensitatea benzii de absorbție: f. i - foarte intensivă, i - intensivă, m - medie, s - slabă).

Metoda de sinteză a H2L constă în condensarea 2,6-diacetilpiridinei cu hidrazida acidului picolinic în raport molar de 1:2, descrisă în literatură (Pelizzi C. and Pelizzi G. Crystal and molecular structure of 2,6-diacetylpyridine bis(picolinoylhydrazone) hemihydrate. Acta Crystallographica, 1979, vol. B35, pp. 126-128).

Exemplul 2. Studiul cristalografic

Structura moleculară și cristalină a compusului a fost stabilită, utilizând metoda difracției razelor X pe monocristal. Compusul $[Cd(H_2L)(H_2O)(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$ cristalizează în grupul spațial P-1 din singonia triclinică (tabelul 1). În partea asimetrică a celulei elementare au fost depistați câte un cation complex mononuclear $[Cd(H_2L)(H_2O)(NO_3)]^+$, un anion NO_3^- și o moleculă de apă de solvatare. Poliedrul de coordinare al metalului reprezintă o bipiramidă pentagonală cu setul de atomi donori N_3O_4 furnizată de ligandul neutru pentadentat situat în planul ecuatorial și de un anion nitrat și o moleculă de apă din pozițiile axiale (fig. 1). Distanțele interatomice din poliedrul de coordinare Cd–O primesc valori în intervalul 2,262(2) – 2,424(2) Å, iar Cd–N - în intervalul 2,384(2) – 2,428(2) Å. Ligandul organic coordinat oferă un aranjament pentagonal cu patru unghiuri chelate în intervalul 65,55(7) – 67,16(7)°, precum și unghiul nechelat O–Cd–O 95,31(6)°. Suma acestor unghiuri este egală cu 360,08° ceea ce prezintă un aranjament coplanar al atomilor donatori de electroni. Atomii de oxigen ai liganzilor axiali (molecula de apă și anionul NO_3^-) și ionul metalic demonstrează un aranjament aproape liniar cu unghiul O(1w)–Cd(1)–O(3) 159,89(10)°. Inelul piridinic coordinat formează unghiuri diedre cu cele două inele piridinice terminale egale cu 5,58 și 9,47°.

În cristal se pot evidenția lanțuri supramoleculare doar din cationi complecși formate prin legături de hidrogen intermoleculare O–H...O cu antrenarea ambilor liganzi axiali. Moleculele de apă de solvatare și anionii nitrați necoordinați prin legături de hidrogen intermoleculare O–H...O unesc între ele aceste lanțuri cu formarea unui strat supramolecular 2D (fig. 2). Aceste straturi se stabilizează apoi și prin participarea unei grupări amidice -NH din ligandul coordinat la formarea unei legături de hidrogen intermoleculare N–H...O cu anionul nitrat necoordinat. Adicional acestor legături, în cristal au fost observate atât legături fine de hidrogen de tipul C–H...O, ce stabilizează cristalul (distanțele donor...acceptor, fiind în intervalul 3,179(4) – 3,513(4) Å), cât și interacțiuni de tip $\pi \cdots \pi$ dintre inelele piridinice: $Cg(N1>C3) - Cg(N7>C16)_x, 1+y, z = 3.8923(19)$ Å și $Cg(N4>C12) \rightarrow Cg(N4>C12) -x, 1-y, 1-z = 3.9008(17)$ Å (fig. 3).

Tabelul 1

Date cristalografice pentru $[Cd(H_2L)(H_2O)(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$

Formula empirică	C ₂₁ H ₂₃ Cd ₁ N ₉ O ₁₀
Mr	673,88
Singonia	Triclinică
Grupul spațial	P-1
Z	2
a(Å)	7,9814(4)
b(Å)	9,9998(5)
c(Å)	16,8257(9)
α (grad)	104,264(5)
β (grad)	95,990(4)
γ (grad)	91,054(4)
V (Å ³)	1293,03(12)
Dc (g/cm ⁻³)	1,731
Dimensiunile cristalului (mm ³)	0,5 x 0,22 x 0,08
Reflexele colectate	8060
Parametri fițiți	372
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0300; 0,0688
R1, wR2 (pentru toate reflexele)	0,0365; 0,0717

Exemplul 3. Proprietățile fotoluminescente ale compusului coordinativ $[Cd(H_2L)(H_2O)(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$

Spectrele de fotoluminescență (FL) ale cristalelor complexului $[Cd(H_2L)(H_2O)(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$ și H2L au fost înregistrate în stare solidă la temperatura camerei la instalația Excitation YAG dotată cu laser pulsant cu azot ($\lambda = 337,1$ nm), în regiunea vizibilă a spectrului. Profilul spectrelor de emisie indică superpoziții a mai multor procese radiative, din acest motiv pentru deconvoluția benzilor s-a utilizat funcția Gauss. Dacă spectrul ligandului H2L prezintă o bandă foarte slabă, cu maximum la 2,75 eV (450 nm), atunci complexul revendicat emite fluorescență albastră cu maximum la 2,8 eV (440 nm), care poate fi atribuită tranziției $\pi \cdots \pi^*$ (fig. 4).

Este cunoscut faptul că stimularea activității fotoluminescente a compuşilor coordinativi comparativ cu cea a agenților de coordinare poate fi generată ca rezultat al complexării ionilor metalici la liganzii organici ce conțin fragmente cromofore precum fragmentul aromatic, grupa azometinică (–RC=N–) etc., dar și ca urmare a formării legăturilor de hidrogen, precum și apariției interacțiunilor de tip $\pi \cdots \pi$ (Das K., Konar S., Pal P., Jana A., Chatterjee S., Mukhopadhyay S. Syntheses, X-ray crystal structures and spectroscopic characterization of rare μ -di- σ pyrazole

based bridging keto carbonyl complexes derived from Cd(II) salts. Polyhedron, 2015, vol. 85, pp. 172–180). Apariția interacțiunilor de tip $\pi \cdots \pi$ se confirmă în invenția revendicată în urma determinării structurii compusului prin studiul cu raze X pe monocristal.

În rezultatul studiului comparativ al profilului spectrelor complexului revendicat și H2L este de remarcat că complexul prezintă o intensitate de cca 300 ori mai mare decât cea a ligandului H2L, ceea ce demonstrează proprietățile fotoluminescente pronunțate. Poate fi evidențiat rolul esențial al ionului de Cd(II) în rezultatul complexării la ligandul H2L, stimulând enorm emisia fluorescentă a ligandului. În contextul acestor rezultate complexul nou $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ manifestă o activitate fotoluminescentă și poate fi propus în calitate de material fluorescent, precum materialele emițătoare de lumină (exemplu, dioda luminescentă sau LED-ul) sau pentru alte aplicări, de exemplu, în chimia analitică.

Rezultatele incluse în cererea de brevet de invenție au fost realizate în cadrul a trei proiecte din Programul de stat 2020-2023 al Republicii Moldova, finanțate de ANCD: 20.80009.5007.28 cu titlul „Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati”; 20.80009.5007.15 cu titlul „Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietăți avansate fizice și biologic active funcționale” și 20.80009.5007.19 cu titlul „Noi materiale uni-, bi- și tridimensionale cu proprietăți magnetice, optice și dielectrice dirijate pe baza metalelor de tranziție”, precum și în cadrul Programului Național de Burse oferit de Federația Mondială a Savanților (FMS).