



MD 4884 B1 2024.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4884** (13) **B1**
(51) Int.Cl: C07F 3/08 (2006.01)
C07D 213/86 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
C09K 11/54 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2022 0015 (22) Data depozit: 2022.03.24 (41) Data publicării cererii: 2023.09.30, BOPI nr. 9/2023	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2024.01.31, BOPI nr. 1/2024
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: DANILESCU Olga, MD; BULHAC Ion, MD; CROITOR Lilia, MD; BOUROȘ Pavlina, MD; KULICOVA Olga, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Nitrat de 2,6-diacetilpiridin-bis(picolinoilhidrazon)-
(aqua)(nitrato)cadmium(II)-monohidrat cu proprietăți fotoluminescente

(57) Rezumat:

Invenția se referă la chimia coordinativă, în special la sinteza unui compus coordinativ nou al cadmiului(II) cu bis-hidrazone heteroaromatice, cu proprietăți fotoluminescente.

Conform invenției, se revendică compusul nitrat de 2,6-diacetilpiridin-bis(picolinoilhidrazon)-(aqua)(nitrato)cadmium(II)-monohidrat cu formula $[Cd(H_2L)(H_2O)(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$, în

care H_2L reprezintă bis(picolinoilhidrazona) 2,6-diacetilpiridinei.

Rezultatele studiului fotoluminescenței au demonstrat că complexul revendicat emite fluorescență albastră cu maximul la 2,8 eV (440 nm), cu intensitatea de emisie de cca 300 ori mai pronunțată comparativ cu H_2L .

Revendicări: 1

Figuri: 4

MD 4884 B1 2024.01.31

**(54) 2,6-Diacetylpyridine-bis(picolinoylhydrazone)-
(aqua)(nitrate)cadmium(II)-monohydrate nitrate with photoluminescent
properties**

(57) Abstract:

1
The invention relates to coordination chemistry, in particular to the synthesis of a new cadmium(II) coordination compound with heteroaromatic bis-hydrazones, with photoluminescent properties.

According to the invention, claimed is the compound 2,6-diacetylpyridine-bis(picolinoylhydrazone)-
(aqua)(nitrate)cadmium(II)-monohydrate nitrate with the formula $[Cd(H_2L)(H_2O)(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$, wherein H_2L

2
is 2,6-diacetylpyridine bis(picolinoylhydrazone).

The results of the study of photoluminescence showed that the claimed complex emits blue fluorescence with a maximum of 2.8 eV (440 nm), with a luminescence intensity approximately 300 times more pronounced compared to H_2L .

Claims: 1

Fig.: 4

**(54) Нитрат 2,6-диацетилпиридин-бис(пиколиноилгидразон)-
(аква)(нитрато)кадмий(II)-моногидрат с фотолюминесцентными
свойствами**

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к координационной химии, в частности к синтезу нового координационного соединения кадмия(II) с гетероароматическими бис-гидразонами, с фотолюминесцентными свойствами.

Согласно изобретению заявлено соединение нитрат 2,6-диацетилпиридин-бис(пиколиноилгидразон)-
(аква)(нитрато)кадмий(II)-моногидрат с формулой $[Cd(H_2L)(H_2O)(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$, в которой H_2L представляет собой

2
бис(пиколиноилгидразон) 2,6-
диацетилпиридина.

Результаты исследования фотолюминесценции показали, что заявляемый комплекс излучает синюю флуоресценцию с максимумом 2,8 эВ (440 нм), с интенсивностью свечения примерно в 300 раз более выраженной по сравнению с H_2L .

П. формулы: 1

Фиг.: 4

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

5 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 d^{10} generează complecși cu nuclearitate și poliedre de coordinare diverse, care în unele cazuri, în funcție de variați 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).

15 Proprietățile fotoluminescente pot servi ca bază pentru aplicare în diferite domenii tehnice sau științifice, de exemplu, în chimia analitică – fluorescența pronunțată a complexului metalic 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 coordonării ligandului la ionul metalic activitatea fotoluminescentă descrește esențial. Recent a fost demonstrat faptul că la coordonarea 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].

25 În literatura de specialitate este cunoscut compusul coordinativ mononuclear al Cd(II), $[Cd(H_2L)(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ ($H_2L=2,6$ -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 (H_2L), totodată complexul să posede o activitate fotoluminescentă considerabil mai mare decât ligandul liber.

35 Esența invenției constă în faptul că a fost sintetizat un compus coordinativ nou fluorescent al Cd(II) cu formula $[Cd(H_2L)(H_2O)(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$, în care H_2L 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.

50 Compusul coordinativ revendicat - $[Cd(H_2L)(H_2O)(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$, 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 H_2L , și care poate fi atribuită tranziției $\pi \cdots \pi$.

Invenția se explică prin figurile care reprezintă:

55 Fig. 1 – Structura moleculară a compusului $[Cd(H_2L)(H_2O)(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$;

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 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și H_2L .**Exemple de realizare a invenției:**

Exemplul 1. Sinteza compusului coordinativ nitrat de 2,6-diacetilpiridin-bis(picolinolhidrazon)-(aqua)(nitrat)cadmiu(II)–monohidrat, cu formula
 5 **$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Amestecul reactant format din $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (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
 10 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*,
 15 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 H_2L 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
 20 structure of 2,6-diacetylpyridine bis(picolinoylhydrazon) 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 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristalizează în grupul spațial *P*-1 din singonia triclinică (tabelul 1). În partea asimetrică a celulei elementare au fost depistați câte un
 25 cation complex mononuclear $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^+$, 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
 30 $\text{Cd}-\text{O}$ primesc valori în intervalul 2,262(2) – 2,424(2) Å, iar $\text{Cd}-\text{N}$ - 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 $\text{O}-\text{Cd}-\text{O}$ 95,31(6)°. Suma acestor unghiuri este egală cu 360,08° ceea ce prezintă un aranjament coplanar al atomilor donatori de electroni. Atomii de
 35 oxigen ai liganzilor axiali (molecula de apă și anionul NO_3^-) și ionul metalic demonstrează un aranjament aproape liniar cu unghiul $\text{O}(1\text{w})-\text{Cd}(1)-\text{O}(3)$ 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 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ cu antrenarea ambilor liganzi axiali. Moleculele de apă
 40 de solvatare și anionii nitrați necoordinați prin legături de hidrogen intermoleculare $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ unesc între ele aceste lanțuri cu formarea unui strat supramolecular 2D (fig. 2). Aceste straturi se stabilizează apoi și prin participarea unei grupări amidice $-\text{NH}$ din ligandul coordinat la formarea unei legături de hidrogen intermoleculare $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ cu anionul nitrat necoordinat. Adițional acestor legături, în cristal au fost observate atât legături fine de hidrogen de tipul $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, ce stabilizează cristalul (distanțele
 45 donor...acceptor, fiind în intervalul 3,179(4) – 3,513(4) Å), cât și interacțiuni de tip $\pi\cdots\pi$ dintre inelele piridinice: $\text{Cg}(\text{N1}>\text{C3}) - \text{Cg}(\text{N7}>\text{C16})_{x, 1+y, z} = 3.8923(19)$ Å și $\text{Cg}(\text{N4}>\text{C12}) -> \text{Cg}(\text{N4}>\text{C12})_{-x, 1-y, 1-z} = 3.9008(17)$ Å (fig. 3).

Tabelul 1

Date cristalografice pentru $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Formula empirică	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{Cd}_1\text{N}_9\text{O}_{10}$
Mr	673,88
Singonia	Triclinică
Grupul spațial	<i>P</i> -1
Z	2
<i>a</i> (Å)	7,9814(4)
<i>b</i> (Å)	9,9998(5)
<i>c</i> (Å)	16,8257(9)
α (grad)	104,264(5)

β (grad)	95,990(4)
γ (grad)	91,054(4)
V (\AA^3)	1293,03(12)
D_c (g/cm^{-3})	1,731
Dimensiunile cristalului (mm^3)	0,5 x 0,22 x 0,08
Reflexele colectate	8060
Parametri fițiți	372
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0300; 0,0688
R_1, wR_2 (pentru toate reflexele)	0,0365; 0,0717

Exemplul 3. Proprietățile fotoluminescente ale compusului coordinativ $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

5 Spectrele de fotoluminescență (FL) ale cristalelor complexului $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și H_2L 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 H_2L prezintă o bandă foarte slabă, cu maximum la 2,75 eV (450 nm), atunci complexul revendicat emite fluorescență

10 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 compușilor coordinativi comparativ cu cea a agenților de coordonare poate fi generată ca rezultat al complexării ionilor metalici la liganzii organici ce conțin fragmente cromofore precum fragmentul aromatic, grupa azometinică ($-\text{RC}=\text{N}-$) *etc.*, dar și ca urmare a formării legăturilor de hidrogen, precum și apariției

15 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.

20 În rezultatul studiului comparativ al profilului spectrelor complexului revendicat și H_2L este de remarcat că complexul prezintă o intensitate de cca 300 ori mai mare decât cea a ligandului H_2L , ceea ce demonstrează proprietățile fotoluminescente pronunțate. Poate fi evidențiat rolul esențial al ionului de Cd(II) în rezultatul complexării la ligandul H_2L , 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

25 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 complexelor 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 biologice 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

35 Programului Național de Burse oferit de Federația Mondială a Savanților (FMS).

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Danilescu O., Bourosh P.N., Petuhov O., Kulikova O.V., Bulhac I., Chumakov Y.M., Croitor L. Crystal engineering of Schiff base Zn(II) and Cd(II) homo- and Zn(II)M(II) (M = Mn or Cd) heterometallic coordination polymers and their ability to accommodate solvent guest molecules. *Molecules*, 2021, vol. 26(8), pp. 2317-2331.
2. Konar S. et al. Synthesis, crystal structure, spectroscopic and photoluminescence studies of manganese(II), cobalt(II), cadmium(II), zinc(II) and copper(II) complexes with a pyrazole derived Schiff base ligand. *Polyhedron*, 2011, vol. 30 (17), pp. 2801-2808.

(57) Revendicări:

Nitrat de 2,6-diacetilpiridin-bis(picolinoilhidrazon)-(aqua)(nitrat)cadmiu(II)-monohidrat cu formula $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, în care H_2L reprezintă bis(picolinoilhidrazona) 2,6-diacetilpiridinei, care manifestă activitate fotoluminescentă.

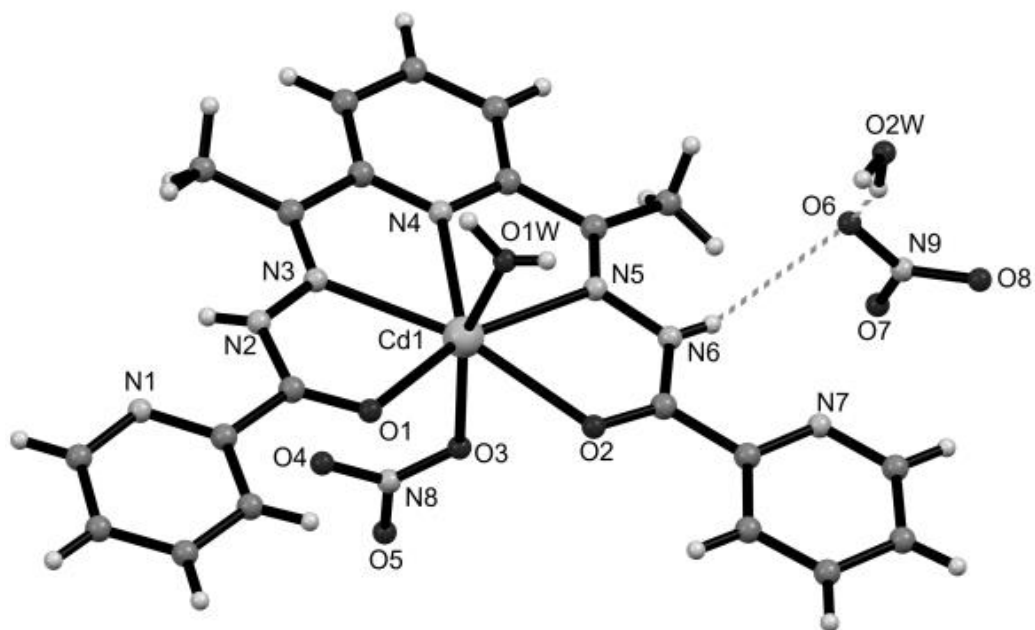


Fig. 1

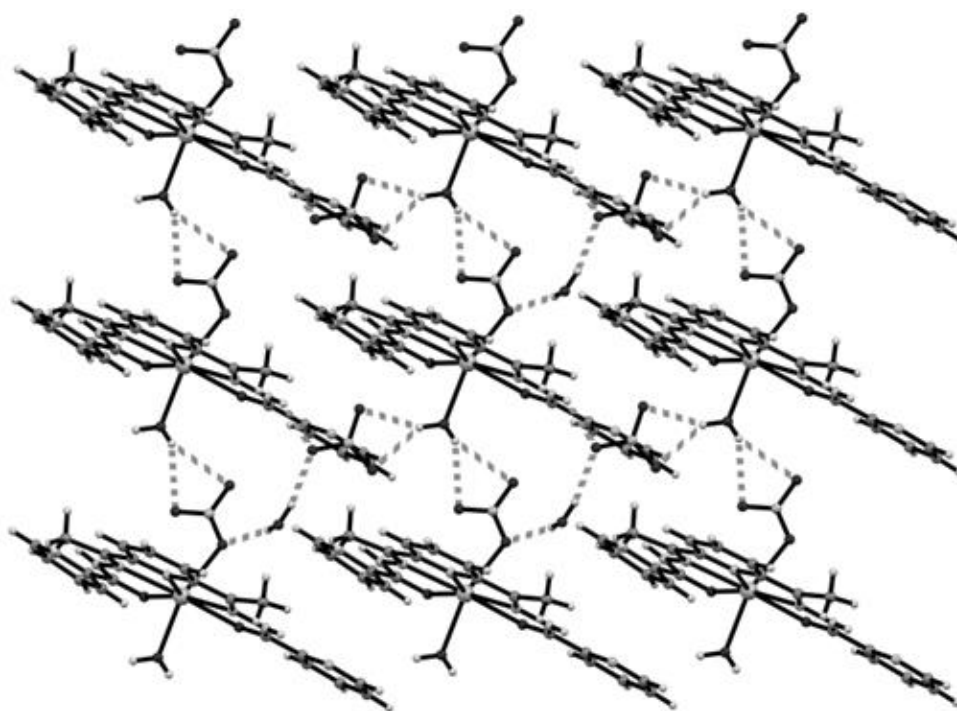


Fig. 2

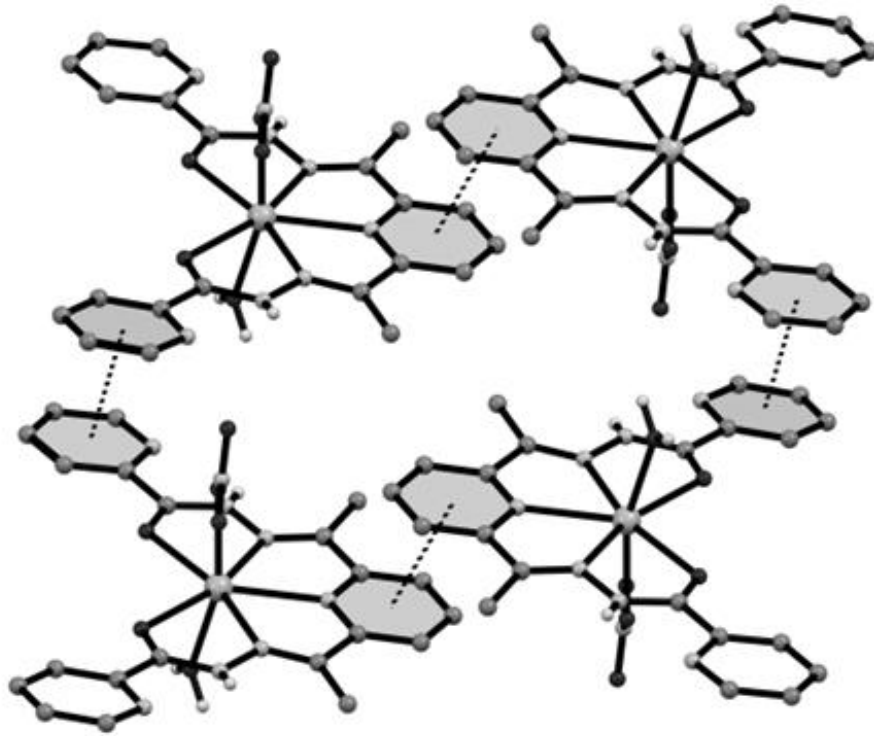


Fig. 3

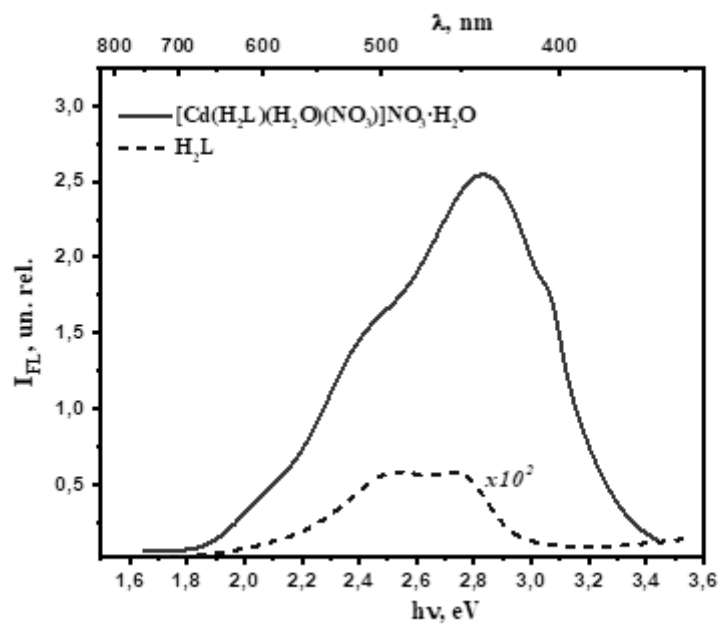


Fig. 4