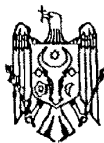




MD 4776 C1 2022.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4776** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C07F 3/08* (2006.01)
C07D 213/53 (2006.01)
C07D 213/90 (2006.01)
C07C 229/52 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
C09K 11/54 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2020 0076 (22) Data depozit: 2020.10.16	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2021.11.30, BOPI nr. 11/2021
(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE CHIMIE, MECC, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD; UNIVERSITATEA DE STAT DIN TIRASPOL, MD	
(72) Inventatori: LOZOVAN Vasile, MD; FONARI Marina, MD; KRAVȚOV Victor, MD; SIMINEL Nikita, MD; COROPCEANU Eduard, MD; KULIKOVA Olga, MD; COSTRIUCOVA Natalia, MD	
(73) Titulari: INSTITUTUL DE CHIMIE, MECC, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD; UNIVERSITATEA DE STAT DIN TIRASPOL, MD	
(74) Mandatar autorizat: JOVMIR Tudor	

(54) Polimer coordinativ unidimensional al cadmiului (II) în baza liganzilor 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină și acid 2-aminobenzoic, care manifestă activitate fotoluminescentă și capacitate de schimb al moleculelor de solvent

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la chimie, în particular la un compus coordinativ fotoluminescent al cadmiului(II) cu structură polimerică unidimensională.

Conform invenției, se revendică compusul $[Cd(2-aba)_2(4-bphz)]_n \cdot 0,75n(dmf)$, unde 2-aba este acidul 2-aminobenzoic deprotonat, 4-bphz este 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină și dmf este dimetilformamidă. Compusul manifestă o

2
activitate fotoluminescentă, sensibilă la eliminarea sau schimbul moleculelor de solvent din cavitățile structurii polimerice.

Compusul poate fi utilizat în domeniul senzorilor pentru detectarea moleculelor oaspete de dimensiuni mici prin solvatare.

Revendicări: 3

Figuri: 6

MD 4776 C1 2022.06.30

(54) One-dimensional cadmium(II) coordination polymer based on 1,2-bis(pyridin-4-ylmethylene)hydrazine and 2-aminobenzoic acid ligands, exhibiting photoluminescent activity and solvent molecules exchange capacity

(57) Abstract:

1
The invention relates to chemistry, in particular to a photoluminescent cadmium(II) coordination compound with one-dimensional polymeric structure.

According to the invention, claimed is the compound $[Cd(2-aba)_2(4-bphz)]_n \cdot 0,75n(dmf)$, where 2-aba is deprotonated 2-aminobenzoic acid, 4-bphz is 1,2-bis(pyridin-4-ylmethylene)hydrazine and

2
dmf is dimethylformamide. The compound exhibits photoluminescent activity, sensible to removal or exchange of solvent molecules from the cavities of the polymeric structure.

The compound may be used in the field of sensors for detecting small guest molecules by solvation.

Claims: 3

Fig.: 6

(54) Одномерный координационный полимер кадмия(II) на основе лигандов 1,2-бис(пиридин-4-илметилен)гидразина и 2-аминобензойной кислоты, проявляющий фотолюминесцентную активность и способность к обмену молекул растворителя

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к химии, в частности к координационному фотолюминесцентному соединению кадмия(II) с одномерной полимерной структурой.

Согласно изобретению, заявляется соединение $[Cd(2-aba)_2(4-bphz)]_n \cdot 0,75n(dmf)$, где 2-aba представляет депротонированную 2-аминобензойную кислоту, 4-bphz представляет 1,2-бис(пиридин-4-илметилен)гидразид, а dmf представляет

2
диметилформамид. Соединение проявляет фотолюминесцентную активность, чувствительную к удалению или обмену молекул растворителя из полостей полимерной структуры.

Соединение может быть использовано в области сенсоров для обнаружения молекул-гостей малых размеров посредством сольватации.

П. формулы: 3

Фиг.: 6

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

5 Invenția se referă la chimie, în particular la obținerea unui compus coordinativ nou al cadmiului(II) cu structură polimerică unidimensională, care prezintă capacități de schimb de solvenți și proprietăți fotoluminescente.

Polimerii coordinativi (PC) sunt compuși anorganici sau metalo-organici, care conțin centre de cationi metalici legați de anioni anorganici sau organici și liganzi auxiliari.

10 Dezvoltarea polimerilor coordinativi (PC) în știința materialelor, ingineria cristalelor și chimia supramoleculară sunt domenii de cercetare în curs de dezvoltare progresivă. Polimerii coordinativi cu proprietăți luminescente au găsit aplicații promițătoare în imagistică, optoelectronică, dispozitive de iluminare și ca senzori (W. P. Lustig, J. Li. Luminescent metal-organic frameworks and coordination polymers as alternative phosphors for energy efficient lighting devices. Coordination Chemistry Reviews, 2018, v. 373, p. 116-147). Luminescența poate fi emisă de liganzi organici, centre metalice, molecule-oaspete sau din procese care implică multiple componente structurale. Pori sau canalele din rețelele coordinative acționează, de asemenea, ca gazde pentru a încapsula moleculele-oaspete luminescente ca centre suplimentare de emisie.

20 Ioni metalici cu configurație d^{10} , Zn(II) și Cd(II) pot adopta diverse geometrii de coordonare, cu greu suferă oxidare sau reducere și pot fi utilizați pentru obținerea combinațiilor complexe luminescente pe bază de liganzi luminofori (M. Pamei, A. Puzari. Luminescent transition metal-organic frameworks: An emerging sensor for detecting biologically essential metal ions. Nano-Structures & Nano-Objects, 2019, v. 19, p. 100364).

25 La majoritatea senzorilor pe bază de compuși coordinativi, la prelucrarea semnalului se folosește micșorarea sau intensificarea luminescenței datorită prezenței anumitor analite pe suprafață sau în pori (L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J. T. Hupp. Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. Chem. Rev., 2012, vol. 112, nr. 2, p. 1105-1125). Un alt mod de detectare este deplasarea distinctă a benzilor de luminescență în prezența analitelor. Aceasta înseamnă că prezența unui solvent sau a oricărui alt oaspete poate fi confirmată de schimbarea vizibilă a culorii materialului solid, iar fenomenele sunt cunoscute sub numele de solvatocromism atunci când oaspetele este un solvent (Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng. Solvatochromic Behavior of a Nanotubular Metal-Organic Framework for Sensing Small Molecules. J. Am. Chem. Soc., 2011, v. 133, nr. 12, p. 4172-4174).

35 Liganzii din clasa azinelor care conțin fragmentul azinic π -conjugat extins $-HC=N-N=CH-$ și ciclurile de piridină posedă proprietăți fotoluminescente și pot servi în calitate de surse generative de emisie pentru combinațiile complexe. În această ordine de idei se cunoaște că unii dintre compușii coordinativi cu structură polimerică ai Zn(II) și Cd(II) cu liganzi punte de tip azinic manifestă proprietăți fotoluminescente [1].

40 Este cunoscut un polimer coordinativ fotoluminescent al cadmiului, constituit din ligandul-punte din clasa azinelor 1,2-bis(1-(piridin-4-il)etiliden)hidrazină (4-bpmhz) și un ligand organic secundar, acidul 2-tiofencarboxilic (2-tpc): $[Cd(4-bpmhz)(2-tpc)_2]_n \cdot 0,5n(4-bpmhz)$, care a prezentat proprietăți interesante ca schimb de molecule-oaspete și substituție cationică [2]. Dezavantajul acestui compus constă în faptul că în cavitățile structurii sunt localizate molecule necoordinate de ligand 4-bpmhz, iar pentru a substitui aceste molecule este necesar mai întâi eliminarea acestor molecule la încălzire și presiune redusă.

50 Problema soluționată de invenție constă în sinteza unui polimer coordinativ unidimensional al cadmiului(II) pe bază de un ligand de tip azinic și un ligand secundar, care ar permite formarea unor cavități în care moleculele-oaspete de dimetilformamidă să poată fi ușor substituite în soluții fără activarea prealabilă a compusului. Totodată, după substituție, polimerul-gazdă cu alte molecule-oaspete să posede o sensibilitate la detectarea moleculelor mici prin emisie fotoluminescentă.

55 Esența invenției constă în obținerea unui polimer coordinativ unidimensional al Cd(II) cu ligandul punte azinic 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină (4-bphz) și în calitate de ligand secundar acidul 2-aminobenzoic deprotonizat (2-aba) cu formula $[Cd(2-aba)_2(4-bphz)]_n \cdot 0,75n(dmf)$, care manifestă sensibilitate fotoluminescentă în procesul de schimb sau eliminare a moleculelor de solvent dimetilformamida (dmf) din cavitățile compusului. Totodată structura polimerică unidimensională se păstrează la desolvatare sau la schimbul moleculelor mici, de exemplu, de solvent. Compusul dat, proprietățile lui și procedeul de sinteză nu sunt descrise în literatură.

60 Avantajele invenției constau în faptul că compusul revendicat $[Cd(2-aba)_2(4-bphz)]_n \cdot 0,75n(dmf)$ posedă proprietatea de a răspunde selectiv prin fotoluminescență la schimbul

sau eliminarea moleculelor-oaspete din cavitățile structurii polimerice în urma modificării intensității și deplasării benzilor de emisie în spectrul vizibil.

În cazul compusului revendicat, în cavitățile structurii sunt localizate molecule de dimetilformamidă care pot fi ușor substituie în soluție, de molecule de solvent sau alte molecule-oaspete, nefiind necesar activarea compusului la încălzire și presiune redusă, spre deosebire de analogul proxim.

Un alt avantaj important este sensibilitatea fotoluminescență a compusului revendicat pentru moleculele-oaspete de etanol, care se evidențiază în spectrul vizibil prin intensitatea de emisie semnificativ mai înaltă în comparație cu alte molecule-oaspete, fapt ce poate servi pentru eventuale aplicații în calitate de senzor pentru detectarea moleculelor de etanol.

Invenția se explică prin imaginile și graficele din fig. 1-6, care reprezintă:

- fig. 1, fragment al lanțului coordinativ al compusului;

- fig. 2, împachetarea cristalină cu indicarea moleculelor de dmf în modul de umplere a spațiului;

- fig. 3, spectrele FTIR și imaginile cristalelor pentru compusul C și produsele modificate C-d, C-MeOH, C-EtOH și C-H₂O;

- fig. 4, difractogramele XRPD pentru compusul C și produsele modificate;

- fig. 5, ilustrarea schimbului de solvenți în compusul C;

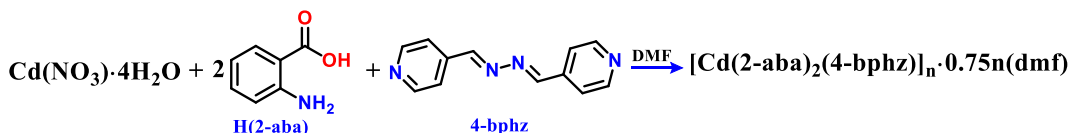
- fig. 6, spectrele de emisie în stare solidă pentru compusul C și produsele modificate.

Exemple de realizare a invenției

Sinteza ligandului 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină (4-bphz) este cunoscută în literatură și constă în reacția de condensare dintre 4-piridincarboxaldehida și hidrazina. Protocoalele sintetice și detaliile spectrale sunt prezentate în [1].

Sinteza compusului [Cd(2-aba)₂(4-bphz)]_n·0,75n(dmf), (în continuare compusul C).

În 5 mL DMF a fost dizolvat la încălzire Cd(NO₃)₂·4H₂O (0,03 g, 0,01 mmol), acidul 2-aminobenzoic (0,027 g, 0,2 mmol) și 4-bphz (0,042 g, 0,2 mmol). La acest amestec s-a adăugat 1 mL soluție de trietilamină 0,M în DMF. Soluția a fost lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. După 4 zile în soluție se formează cristale de culoare galben-oranj, care au fost izolate prin filtrare. Compusul este insolubil în apă, metanol, etanol. Randamentul ~ 74%. Analiza elementală pentru C_{28,25}H_{27,25}CdN_{6,75}O_{4,75}, (%): C, 52,22; H, 4,19; N, 14,55;. Găsit: C, 52,15; H, 3,97; N, 14,48;. Date IR (ATR, cm⁻¹): 3445 (m), 3320 (m), 3058 s, 3043 (s), 2943 (s), 2856 (s), 1669 (s), 1609 (f.p.), 1573 (p), 1511 (p), 1452 (p), 1418 (p), 1381 (f.p.), 1329 (p), 1305 (p), 1258 (p), 1224 (m), 1164 (m), 1087 (m), 1063 (m), 1015 (m), 953 (m), 870 (m), 834 (m), 818 (m), 756 (p), 708 (m), 689 (m), 667 (m). F.p., p., m și s. semnifică intensitatea benzilor, respectiv - foarte puternic, puternic, mediu și slab.



Reprezentarea schematică a reacției de sinteză a polimerului coordinativ

Descrierea structurii cristaline.

Măsurătorile cristalografice au fost efectuate la temperatura camerei, utilizand un difractometru de tip Xcalibur E CCD Oxford-Diffraction cu monocromator de grafit înzestrat cu sursă de raze X de tip Mo-K α . Datele cristalografice sunt prezentate în tabel.

Tabel

Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compusul C

Compusul C	
Formula empirică	C _{28,25} H _{27,25} CdN _{6,75} O _{4,75}
Mr	649,72
Sistemul cristalin	Triclinic
Grupa spațială	P-1
a, Å	15,0892(8)
b, Å	15,8585(7)
c, Å	15,8843(7)
α , °	60,650(5)
β , °	65,928(5)

Γ , °	65,649(5)
Volumul, Å ³	2915,2(3)
Z	4
D(calc.) Mg/m ³	1,480
μ , mm ⁻¹	0,797
Reflexele colectate	18816
Reflexele independente	10521 [$R(\text{int}) = 0,0354$]
Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	7264
Factorul de calitate al rafinamentului	1,002
R_1, wR_2 , [$I > 2\sigma(I)$]	0,0612; 0,1640
R_1, wR_2 (pentru toate reflexele)	0,0958; 0,1857

S-a stabilit că compusul cristalizează sub forma unui lanț coordinativ de tip scară cu unități binucleare Cd₂(-CO₂)₄ ca noduri structurale. Unitatea asimetrică cuprinde doi atomi de Cd(II), patru resturi de 2-aba și doi liganzi 4-bphz ca componente a două lanțuri coordinative de tip scară, chimic identice, dar cristalografic independente. Fiecare atom Cd(II) adoptă o geometrie pentagonal-bipiramidală N₂O₅ cu cinci atomi de O de la trei resturi aba situate în planul bazal și doi atomi de N de la liganzii azinici situați în poziții trans-axiale (Fig. 1). Un rest aba coordonează în mod bidentat-chelat, alte două - legate prin centrul de inversie - în modul bidentat-punte care asigură separațiile Cd...Cd în unitățile binucleare centrosimetrice de 3.8901(9) Å și 3.8959(9) Å în cele două lanțuri. Separațiile Cd...Cd de-a lungul cromoforilor punte 4-bphz sunt egale cu 15.884(1) Å și 15.858(1) Å în cele două lanțuri. Lanțurile duble se suprapun în cristal în modul de împachetare încrucișat (Fig. 2). Arhitectura lanțurilor coordinative are o asemănare cu polimerii coordinativi 1D ce conțin ligandul 2-tiofenecarboxilat [2]. În mod identic, asamblarea încrucișată în cristal este guvernată de moleculele DMF acomodate în calitate de templat (N. Kumar și a. Crystal engineering of a rectangular sql coordination network to enable xylenes selectivity over ethylbenzene. Chem. Sci., Jul. 2020, v. 11, nr. 26, p. 6889–6895). Împachetarea încrucișată a lanțurilor coordinative are ca rezultat formarea cavităților romboedrice parțial umplute de inelele fenolice ale resturilor de aba orientate în aceste goluri, spațiul suplimentar fiind ocupat de moleculele-oaspete de DMF. Canalele accesibile moleculelor-oaspete cuprind 18,6% sau 542,6 Å³ din volumul unității celulare (Fig. 2).

Proprietatea de schimb de solvenți și desolvatarea compusului revendicat.

Împachetarea favorabilă în modul încrucișat a lanțurilor duble în compusul revendicat a dus la formarea de canale în care sunt localizate moleculele-oaspete de DMF. Acest compus are o structură similară cu polimerul coordinativ 1D [Cd(4-bpmhz)(2-tpc)₂]_n0,5n(4-bpmhz), pentru care s-a demonstrat că are proprietatea de a substitui moleculele de solvent după ce în prealabil a fost desolvatat la încălzire și în vid. În acest sens, a fost studiată această proprietate și pentru compusul revendicat. Pentru aceasta, cristalele compusului C au fost imersate în solvenții MeOH, EtOH și H₂O la temperatura camerei. Modificările în acest compus au fost examinate prin spectroscopia IR și analiza XRPD (Fig. 3 și Fig. 4). După introducerea cristalelor în MeOH, după un scurt timp a avut loc deteriorarea lor cu formarea unui produs policristalin oranj, C-MeOH (Fig. 3). După menținerea în soluție timp de 5 minute, acest produs a fost izolat și spectrul IR înregistrat a indicat în mod clar că moleculele DMF au fost substituite cu molecule MeOH. Banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ a dispărut din spectru, iar moleculele MeOH pot fi evidențiate de banda largă $\nu(\text{OH})$ din regiunea ~ 3500-3000 cm⁻¹ și banda $\nu(\text{C}-\text{O})$ la 994 cm⁻¹ (Fig. 3). De asemenea, s-au înregistrat schimbările benzilor pentru grupările amino și carboxilat, probabil datorită formării legăturilor de hidrogen cu moleculele de solvent. Aceleași observații, de substituție a moleculelor DMF, au fost înregistrate în cazul produselor C-EtOH și C-H₂O. După 1 h de menținere a cristalelor în soluție, s-au înregistrat spectrele IR și pentru aceste produse (Fig. 3). Compararea difractogramelor XRPD arată că compusul își păstrează cristalinitatea după aceste modificări post-sintetice (Fig. 4). Figura 5 ilustrează schimbul de solvenți în compusul C. După cum reiese din experiențele de mai sus schimbul de solvent se efectuează fără a aplica încălzirea sau presiunea redusă, spre deosebire de analogul proxim.

Pentru referință a fost obținută și forma desolvată C-d, prin încălzirea compusului C la 150° C, la baia de glicerină, în vid timp de 10 h. Cristalele și-au păstrat forma intactă (Fig. 3). Eliminarea moleculelor de DMF este confirmată de lipsa benzii $\nu(\text{C}=\text{O})$ la 1669 cm⁻¹ în spectrul

IR. Obținerea acestei forme desolvate a demonstrat că structura unidimensională a polimerului coordinativ este stabilă indiferent de prezența sau absența moleculelor-oaspete de solvent.

Proprietățile fotoluminescente.

5 Spectrele de fotoluminescență au fost înregistrate în stare solidă la temperatura camerei la
instalația Excitation YAG dotată cu un laser cu azot pulsant de Nd^{3+} , ($\lambda_{\text{exc}} = 337,1 \text{ nm}$), în regiunea
vizibilă a spectrului. Au fost analizate profilurile spectrelor pentru acest compus și formele lui
post-modificate (Fig. 6). Surprinzător, spectrele de emisie înregistrate prezintă deosebiri distinctive
care relevă sensibilitatea acestui compus la substituirea moleculelor oaspete din cavitățile acestuia.
10 Pentru deconvoluția benzilor, s-a utilizat funcția Gauss care a permis interpretarea spectrelor ca
superpoziții a mai multor procese radiative. Toate curbele prezintă maxime de intensitate mai
înalte decât ale ligandului azinic 4-bphz care pot fi atribuite tranziției $\pi-\pi^*$. După forma curbelor
se poate observa că compusul C și forma desolvată C-d prezintă profiluri similare, cu maxime
situate preponderent în regiunea galben-verde a spectrului înregistrate la valorile 1,85 eV (670
15 nm), 2,13 eV (582 nm), 2,26 eV (548 nm), 2,43 eV (510 nm) pentru compusul sintetizat și 2,26 eV
(548 nm), 2,43 eV (510 nm) și 3,08 eV (402 nm) pentru forma desolvată. De asemenea, profiluri
similare a curbelor se atestă și în cazul formelor cu solvenți substituiți C-MeOH și C-EtOH, dar cu
maxime deplasate în regiunea violetă a spectrului, la valoarea aproximativă de 3,08 eV (402 nm)
20 pentru ambele. Este de remarcat că produsul C-EtOH prezintă o intensitate de 100 de ori mai mare
decât produsul C-MeOH, ceea ce indică că compusul manifestă o selectivitate înaltă pentru
moleculele de etanol. În cazul produsului C-H₂O s-a înregistrat o deplasare a benzii de emisie în
direcția opusă a spectrului vizibil, spre regiunea roșie. Valoarea maximă de emisie se găsește la
1,87 eV (663 nm) și este de două ori mai intensă decât pentru compusul C care conține molecule
de dmf. Aceste măsurători relevă că compusul prezentat manifestă proprietăți luminescente și
25 poate fi utilizat în domeniul senzorilor pentru detectarea moleculelor-oaspete de dimensiuni mici
prin mecanismul de substituție a moleculelor de dimetilformamidă din cavitățile compusului.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. V. Lozovan și a. Chromism, positional, conformational and structural isomerism in a series of Zn(II) and Cd(II) coordination polymers based on methylated azine N,N'-donor linkers. Polyhedron, Apr. 2020, v. 180, p. 114411
2. V. Lozovan și a. Seven Zn(II) and Cd(II) 1D coordination polymers based on azine donor linkers and decorated with 2-thiophenecarboxylate: Syntheses, structural parallels, Hirshfeld surface analysis, and spectroscopic and inclusion properties. Polyhedron, Sep. 2020, v. 188, p. 114702

(57) Revendicări:

1. Polimer coordinativ unidimensional $[\text{Cd}(2\text{-aba})_2(4\text{-bphz})]_n \cdot 0,75n(\text{dmf})$, unde 2-aba este acid 2-aminobenzoic deprotonat, 4-bphz este 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină și dmf este dimetilformamidă.
2. Polimer, conform revendicării 1, care manifestă proprietăți de schimb sau eliminare a moleculelor de solvent cu păstrarea structurii polimerice unidimensionale.
3. Polimer, conform revendicării 1, 2, care manifestă activitate fotoluminescentă.

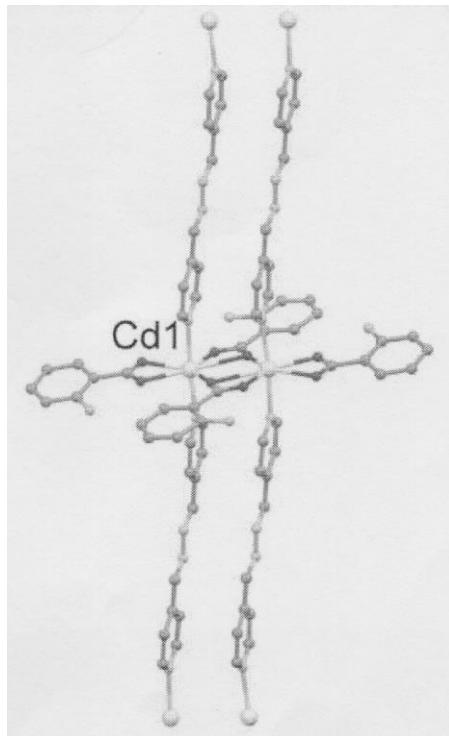


Fig. 1

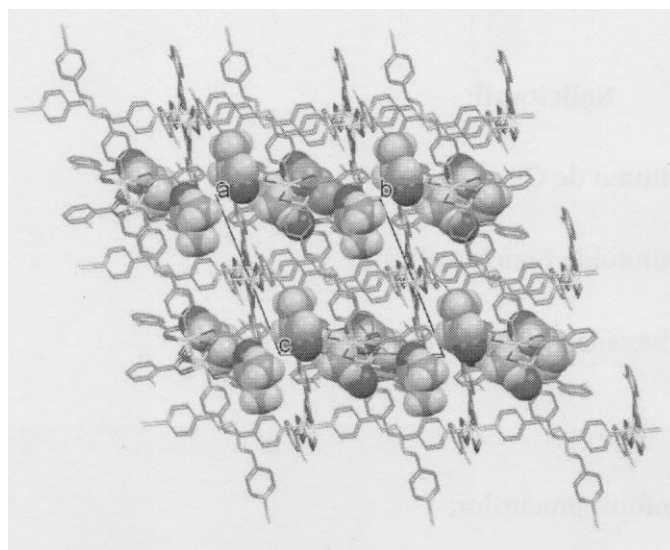


Fig. 2

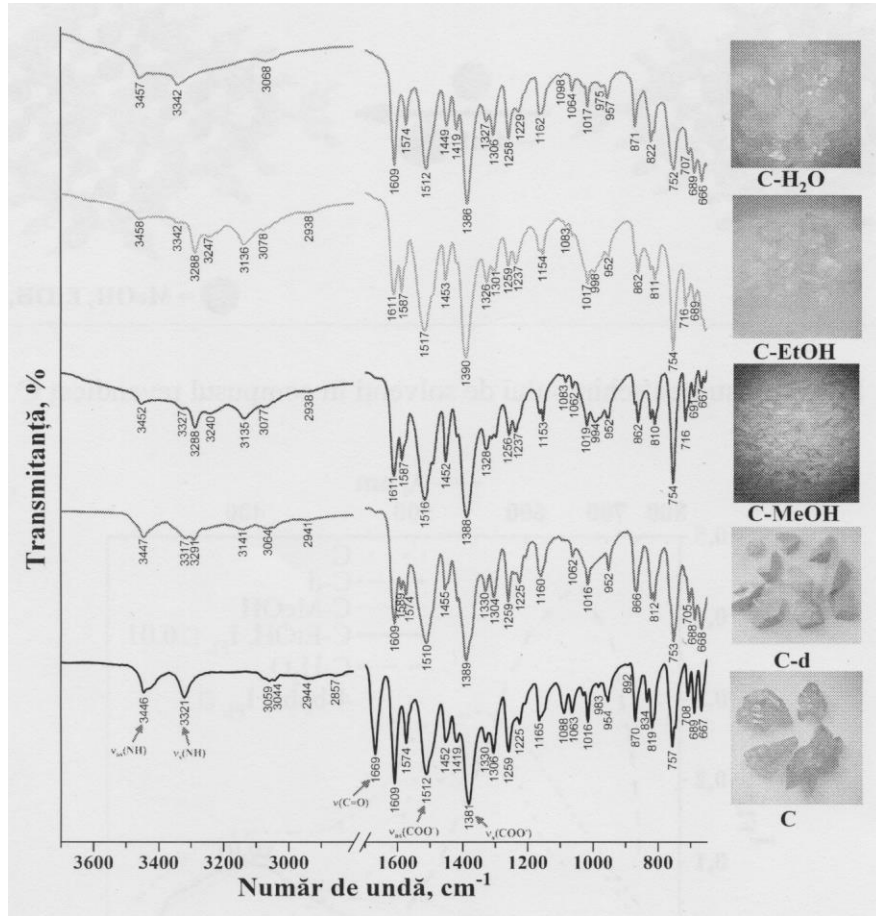


Fig. 3

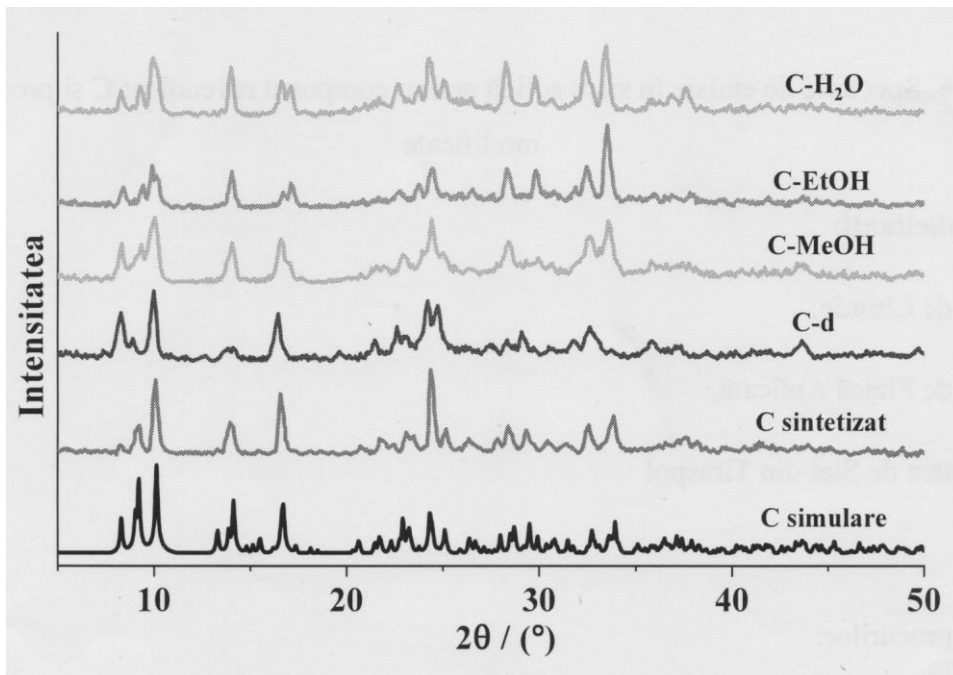


Fig. 4

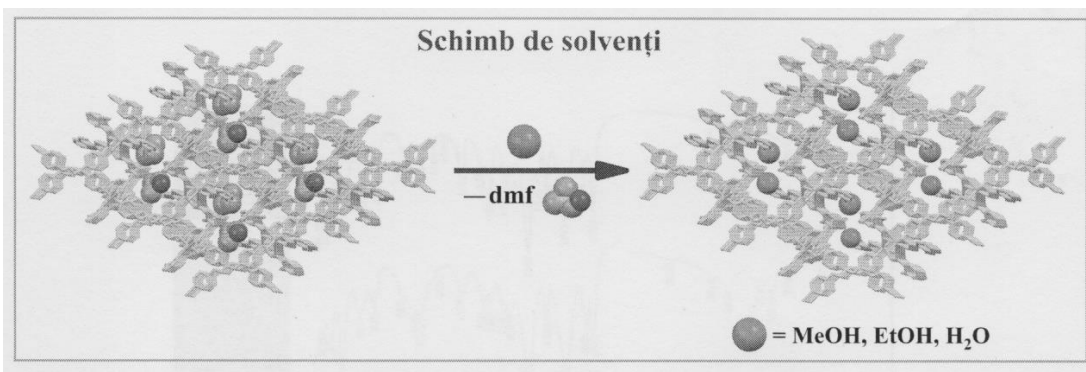


Fig. 5

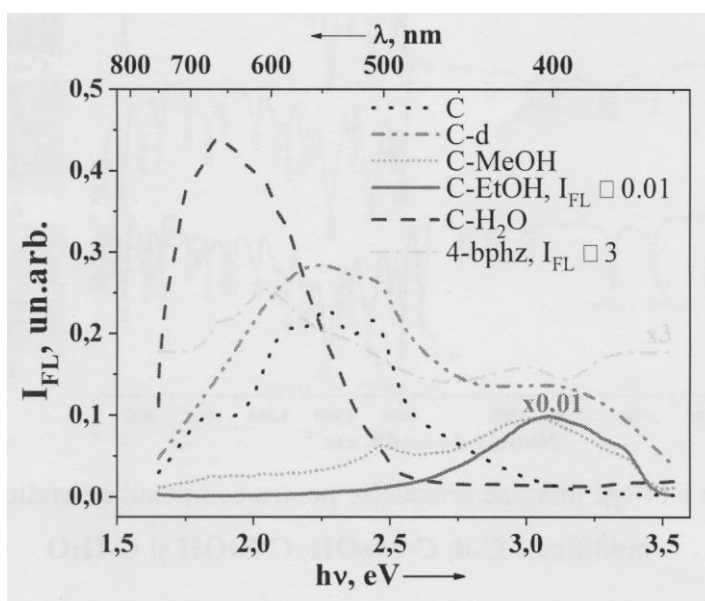


Fig. 6