SINTEZA POLIMERULUI COORDINATIV HETEROMETALIC Mn(II)/Cd(II), STUDIUL STRUCTURAL ȘI AL FOTOLUMINESCENȚEI

SYNTHESIS OF THE Mn(II)/Cd(II) HETEROMETALLIC COORDINATION POLYMER, STRUCTURAL AND PHOTOLUMINESCENCE STUDY

Olga DANILESCU, ORCID: 0000-0001-9090-7164
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova; Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova
Lilia CROITOR, ORCID: 0000-0003-0757-7353
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova, Chisinau, Republica Moldova
Polina BOUROȘ, ORCID: 0000-0002-3418-531X
Olga KULIKOVA, ORCID: 0000-0002-1457-0878
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova, Chisinau, Republica Moldova
Maria COCU, ORCID: 0000-0001-8572-0258
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova;
Ion BULHAC, ORCID: 0000-0001-9090-7164
Iurie CHUMAKOV, ORCID: 0000-0003-2582-2871
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova, Chisinau, Republica Moldova

CZU: 546.47/.49-386

e-mail: olga.danilescu@chim.utm.md
e-mail: croitor.lilia@gmail.com
e-mail: bourosh.xray@gmail.com
e-mail: olkulikova@rambler.ru
e-mail: mariacocu@gmail.com
e-mail: ionbulhac@yahoo.com
e-mail: iurii.ciumacov@ifa.usm.md

*Based on solvothermal synthesis, self-assembly of the heptadentate 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinoylhydrazone) Schiff base ligand (H_2L) and Mn(II) and Cd(II) salts has led to formation a heterometallic $\{[Mn_{0.3}Cd_{0.7}L]\cdot dmf\cdot 0.25H_2O\}_n$ (**1**) coordination polymer. This compound was characterized by IR spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction, as well as the photoluminescente proprietes were studied.*

Cuvinte-cheie: *Bază Schiff, izostructural, izomorf, fotoluminescență, Mn(II)/Cd(II), polimer coordinativ.*

INTRODUCERE

Actualmente, polimerii coordinativi (PC) prezintă un interes sporit, în special, grație designului și topologiei structurale, proprietăților și aplicabilității în diverse domenii precum: tehnică, adsorbția gazelor [1], magnetism, cataliză, medicină *etc*. Simplitatea obținerii PC cu arhitectură și structură stabilită este unul dintre factorii esențiali în sinteza PC. În scopul stabilirii strategiei de sinteză a compușilor coordinativi un rol decisiv îl joacă natura ionilor metalici și a agenților de coordinare, condițiile de obținere (refluxare, ultrasonare sau solvotermală), dar și natura solvenților utilizați.

Recent, a fost demonstrat că în realizarea sintezei compușilor coordinativi ai metalelor *d* cu structură polimerică, solventul *N,N'*-dimetilformamidă (*dmf*) reprezintă un factor de o importanță majoră [2]. Polimerii coordinativi (PC) homo- și heterometalici obținuți în baza 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonei) constituie o serie de complecși izostructurali și izomorfi cu formula generală $\{[M^{II}L]\cdot x\text{solvent}\}_n$, M^{II}=Fe, Co, Mn, Zn, Cd, MnZn, $Zn_{0,75}Cd_{1,25}$ pentru care au fost studiate proprietățile fotoluminescente (FL) în funcție de natura ionului metalic. Pentru o diversificare ulterioară a acestei serii de complecși a fost obținut un nou PC 2D heterometalic (Mn(II)/Cd(II)), pentru care au fost cercetate proprietățile FL în comparație cu PC izostructurali și izomorfi ai Cd(II) și Mn(II) (Figura 1).

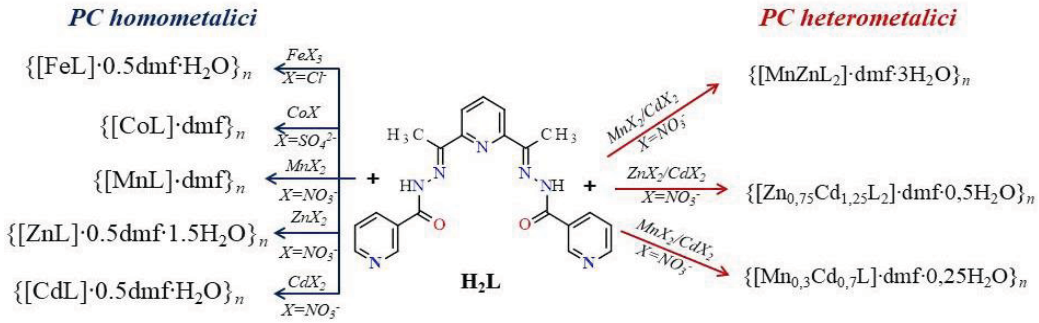


Fig. 1. Schema de sinteză a PC homo- și heterometalici în baza 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonei)

MATERIAL ȘI METODĂ

Sinteza compusului coordinativ nou cu structură polimerică $\{[Mn_{0,3}Cd_{0,7}L]\cdot dmf\cdot 0{,}25H_2O\}_n$ (**1**) a fost realizată în condiții solvotermale, în cadrul laboratorului Chimie Coordinativă al Institutului de Chimie al USM.

Sinteza compusului coordinativ $\{[Mn_{0,3}Cd_{0,7}L]\cdot dmf\cdot 0{,}25H_2O\}_n$ *(**1**).* Pentru obținerea complexului **1** a fost utilizat un raport stoichiometric de săruri ($Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ și $Mn(NO_3)_2\cdot 4H_2O$). Amestecul reactant constituit din $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ (0,017 g, 0,05 mmol), $Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ (0,015 g, 0,05 mmol) și baza Schiff (2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă)) (0,038 g, 0,1 mmol), 5 mL de dimetilformamidă și 3 mL de

etanol a fost pus într-o autoclavă din teflon (10 cm^3), închisă ermetic și încălzită până la 120ºC în cuptorul cu programare de tip LSIK/VC 55, timp de 48 de ore. Ca rezultat, la răcire în autoclavă au fost observate cristale cubice roșii-cărămizii. Cristalele au fost separate prin filtrare și uscate la aer. Masa cristalelor - 0,030 g. Randamentul(η) calculat după ligand constituie 53%. Cristalele obținute sunt insolubile în solvenți precum: apă, metanol, etanol, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, acetonitril, eter dietilic. Metoda de sinteză a H_2L constă în condensarea 2,6-diacetilpiridinei cu hidrazida acidului nicotinic în raport molar de 1:2, conform procedeului descris în [3].

Spectrul IR (ν, cm^{-1}): 3500-3300 sl. lată. 3079sl, 2990f.sl, 2921sl, 2838sl, 2760f. sl, 1671f.i, 1594m, 1581m, 1552i, 1520f.i, 1492i, 1475m, 1448sl, 1431sl, 1408m, 1386m, 1350f.i, 1306f.i, 1255m, 1193m, 1154f.i, 1133m, 1096m, 1040m, 1031m, 984m, 958m, 944sl, 915m, 902m, 867f.sl, 839m, 831m, 815i, 815f.i, 751f.i, 744f.i, 703f.i, 674m., 660sl (f.i-foarte intensivă, i-intensivă, m-medie, sl-slabă, f.sl-foarte slabă).

Difracția razelor X pe monocristal a compusului coordinativi investigat a fost efectuată cu ajutorul difractometrului X Calibur E echipat cu detector CCD și monocromator de grafit cu sursă de radiație MoKα din Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului „T.I. Malinowski" al Institutului de Fizică Aplicată al USM. Spectrul IR pentru **1** a fost înregistrat la spectrometrul FTIR Spectrum-100 Perkin-Elmer, în intervalul 650-4000 cm^{-1}, utilizând metoda ATR. Spectrul de fotoluminescență pentru cristalele compusului **1** a fost înregistrat, în stare solidă la temperatura camerei la instalația Exitation YAG dotată cu laser pulsant cu azot (λ=337,1 nm), în regiunea vizibilă a spectrului în cadrul Laboratorului Fizica Compușilor Ternari și Multinari al Institutului de Fizică Aplicată al USM.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Formula structurală și compoziția chimică a PC **1** a fost stabilită prin intermediul studiului cu raze X pe monocristal, precum și cu ajutorul spectroscopiei IR, pentru care ulterior au fost studiate și proprietățile FL în stare solidă, în funcție de tipul ionilor metalici prezenți în compoziția PC **1**.

Compusul coordinativ cu structură polimerică **1** cristalizează în sistemul ortorombic, grupul spațial $P2_12_12$. În PC **1** atomii de metal centrali Mn(II)/Cd(II) sunt similar heptacoordinați și ocupă o poziție în celula elementară, dar având coeficienți de ocupare 0,3:0,7. Conform calculelor efectuate cu ajutorul metodei Generatorul Monte Carlo pentru Structuri Speciale Quasirandom implementat în Alloy Theoretic Automatic Toolkit a fost stabilit aranjamentul metalelor în **1**, determinând pozițiile atomilor de metal în ordinea Cd/Cd/Mn/Cd/Mn/Cd/Mn/Cd/Cd/Cd (Figura 2).

Poliedrele de coordinare ale acestor atomi primesc forma unei bipiramide pentagonale cu simetria C_2, nodul coordinativ fiind [MeN_3N_2*O_2] (Figura 3).

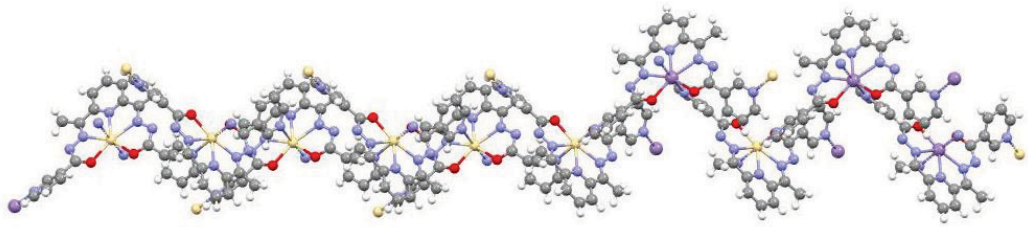
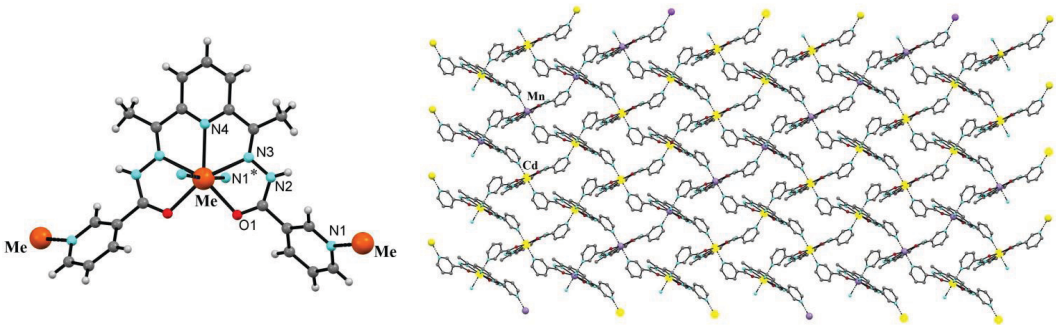


Fig. 2. Un lanț din rețeaua coordinativă cu evidențierea aranjamentului metalelor Mn(II)/Cd(II) conform Generatorul Monte Carlo

Ca urmare, la coordinare sunt antrenați nu numai trei atomi de azot și doi de oxigen, care aparțin aceluiași ligand, dar inclusiv și atomii de azot de origine piridinică terminali (N*) ai liganzilor învecinați. Lungimele legăturilor chimice medii în poliedrele coordinative ale ionilor metalici (Mn(II)/Cd(II)) sunt următoarele, Å: [Me(1)-O(1) = 2,287(3); Me(1)-N(3) = 2,357(4); Me(1)-N(4) = 2,396(4) și Me(1)-N(1)* = 2,401(3)].



a *b*

Fig. 3. Poliedrul de coordinare a ionilor metalici (a) și fragment al rețelei coordinative 2D (b) în $\{[Mn_{0,3}Cd_{0,7}L]\cdot dmf\cdot 0{,}25H_2O\}_n$

Ca rezultat în poliedrele de coordinare ale atomilor de metal în pozițiile ecuatoriale se poziționează setul de atomi donori N_3O_2 a unui ligand, iar în poziții apicale coordinează doi atomi de azot de origine piridinică terminali (N*) ce aparțin la doi liganzi învecinați. Astfel, în compusul polimeric 2D format 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) se manifestă ca ligand *bis*-deprotonat ($(L)^{2-}$) și heptadentat (N_5O_2) cu rol de punte.

Acest fapt a fost confirmat și prin lipsa în spectrul IR al PC **1** a benzii de absorbție caracteristică oscilațiilor grupei N-H, care în spectrul agentului de coordinare (H_2L) poate fi observată la 3187 cm^{-1}. Spectrul IR al compusului cercetat se caracterizează prin benzi de absorbție de intensitate slabă în regiunea 3600-2700cm^{-1} și prin regiunea 1700-650cm^{-1} bogată în benzi de absorbție de intensitate medie și foarte intensive. Banda de

absorbție de intensitate slabă și foarte lată în intervalul 3500-3300 cm^{-1} se atribuie oscilațiilor ν(OH) caracteristice apei de cristalizare. Grupul de benzi de absorbție din regiunea 3100-2770 cm^{-1} reprezintă oscilațiile ν(CH) de diferită proveniență: ν(CH) din inelele aromatice – la 3079 cm^{-1}; ν(CH) în grupările CH_3 din legătura C-CH_3 – la 2921 cm^{-1} (ν_{as}) și la 2838 cm^{-1} (ν_s) [4]. Banda de absorbție la 2760 cm^{-1} poate fi atribuită oscilațiilor ν(CH) în legătura N-CH_3 din molecula de dimetilformamidă [5]. Banda de intensitate înaltă de la 1671 cm^{-1} este cauzată de oscilațiile ν(C=O) din molecula de dimetilformamidă. Benzile de absorbție de intensitate medie și slabă la 1594, 1581 și 1448 cm^{-1} prezintă oscilațiile legăturilor C=C în inelele aromatice. Banda de absorbție la 1520 cm^{-1} a doua după intensitate din spectru este atribuită oscilațiilor ν(C=O), care provine din molecula bazei Schiff. Deplasarea acestei benzi spre frecvențe mici este explicată prin faptul că grupele carbonilice participă la formarea metalociclurilor în care are loc redistribuirea densității electronice în acestea ca rezultat legăturile duble în cicluri devin mai lungi, iar cele ordinare – mai scurte. Cea mai intensivă e bandă de absorbție la 1350 cm^{-1} conform [5] este atribuită oscilațiilor ν(C-N). Oscilațiile $\delta_{pl.}(CH)_{arom.}$ pentru 1,3-/1,2,3-substituție se manifestă prin benzile de absorbție 1133, 1096, 1049 și 984 cm^{-1}, iar oscilațiile $\delta_{nepl.}(CH)_{arom.}$ pentru 3 atomi de hidrogen alăturați se manifestă la 751 cm^{-1} și pentru un atom de hidrogen izolat – la 815 cm^{-1} [4, 6].

Recent, au fost obținute rezultatele studiului proprietăților fotoluminescente atât a agentului de coordinare, H_2L, cât și ale unei serii de complecși isostructurali și izomorfi în baza 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonei): $\{[FeL]\cdot 0{,}5dmf\cdot H_2O\}$ $\{[CoL]\cdot dmf\}_n$, $\{[MnL]\cdot dmf\}_n$, $\{[ZnL]\cdot 0{,}5dmf\cdot 1{,}5H_2O\}_n$, $\{[CdL]\cdot 0{,}5dmf\cdot H_2O\}_n$, $\{[MnZnL_2]\cdot dmf\cdot 3H_2O\}_n$ și $\{[Zn_{0,75}Cd_{1,25}L_2]\cdot dmf\cdot 0{,}5H_2O\}_n$ [2, 7, 8].

O analiză comparativă a evidențiat, că dacă spectrul agentului de coordinare H_2L prezintă o bandă intensă și manifestă proprietăți FL pronunțate, fiind un potențial emițător, cu maximul de emisie situat în regiunea 400-650 nm a spectrului vizibil la 2,05 eV (604,3 nm), 2,41 eV (514 nm), 2,65 eV (467,5 nm) și 2,85 eV (434,7 nm), atunci spectrele FL ale complecșilor cu structură polimerică demonstrează reducerea vizibilă a intensității FL comparativ cu maximul de emisie fluorescentă a agentului de coordinare. După cum se observă în spectrul de emisie al compusului **1** pot fi observate maximuri de emisie situate din regiunea albastră până în regiunea roșie (450-650 nm) a spectrului vizibil, cu maximurile de emisie la 2,1 (610 nm) și 2,6 eV (525 nm) (Figura 4).

Spectrul de emisie fluorescentă al complexului **1** este situat în această regiune extinsă (450-650 nm) a spectrului vizibil deoarece constituie o combinație de maximuri de emisie specifice atât pentru PC $\{[CdL]\cdot 0{,}5dmf\cdot H_2O\}_n$ (regiunea 500-600 nm) cu maximuri de emisie la 2,3 și 2,4 eV, cât și de maximuri de intensitate caracteristice complexului polimeric $\{[MnL]\cdot dmf\}_n$ (regiunea 540-400 nm) cu maximuri de emisie la 2,6; 2,8 și 3,0 eV.

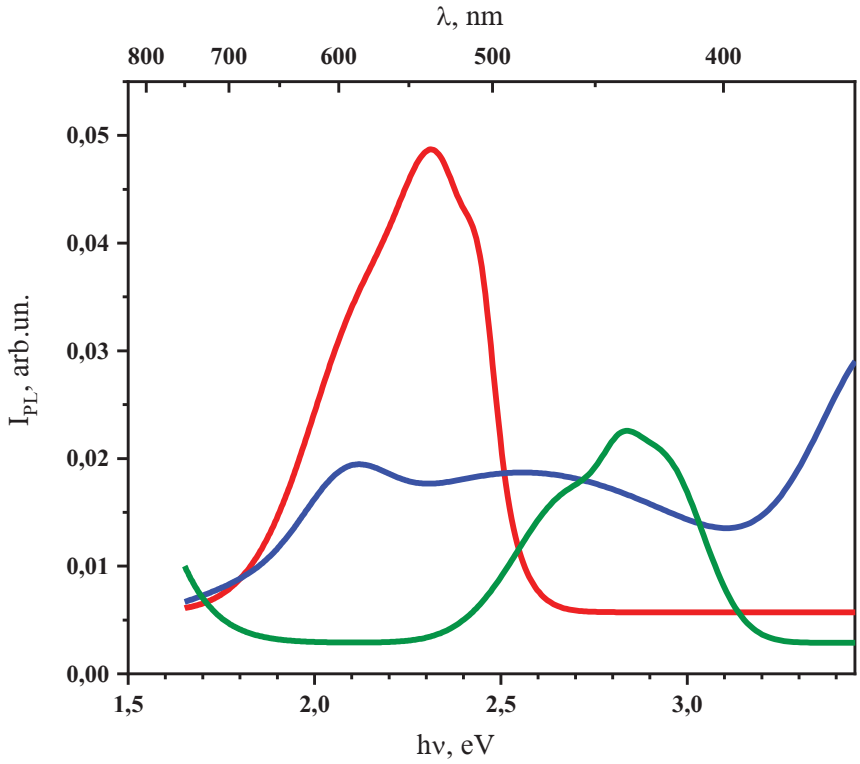


Fig. 4. Spectrele de emisie pentru polimerii coordinativi 2D: $\{[CdL]\cdot 0.5dmf\cdot H_2O\}_n$ (roșu), $\{[Mn_{0,3}Cd_{0,7}L]\cdot dmf\cdot 0{,}25H_2O\}_n$ (albastru) și $\{[MnL]\cdot dmf\}_n$ (verde)

CONCLUZII

Condițiile solvotermale au permis obținerea și studiul unei serii de compuși coordinativi ai metalelor *d* cu structură polimerică și polinucleară. Polimerul coordinativ heterometalic $\{[Mn_{0,3}Cd_{0,7}L]\cdot dmf\cdot 0{,}25H_2O\}_n$ manifestă proprietăți FL, iar spectrul de emisie fluorescentă reprezintă o combinație de maximuri de emisie specifice PC 2D homometalici ($\{[CdL]\cdot 0{,}5dmf\cdot H_2O\}_n$ și $\{[MnL]\cdot dmf\}_n$). Rezultatele studiului au evidențiat rolul important al solventului și influența naturii ionului/ionilor metalici asupra structurii și proprietăților complecșilor polimerici sintetizați.

R eferințe:

1. INSTITUTUL DE CHIMIE. INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ. *Polimer coordinativ 2,6-diacetilpiridinbis(izonicotinoilhidrazonato)(2-)cobalt(II)-apă(1/5,75) care manifestă proprietăți adsorbtive*. Brevet de invenție MD nr. 4672. Inventatori: DANILESCU, O., BOUROȘ, P., PETUHOV, O., BUL-

HAC, I., ȘOVA, S. Nr. depozit A 2018 0066. Data depozit 23.08.2018. Publicat 31.01.2020. In: BOPI. 2020, nr. 1.
2. 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. In: *Molecules.* 2021, Vol. 26(8), pp. 2317-2331. https://doi.org/10.3390/molecules26082317
3. MAZZA, P. et al. Synthesis, structure, antimicrobial, and genotoxic activities of organotin compounds with 2,6-diacetylpyridine nicotinoyl- and isonicotinoylhydrazones. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 1992, vol. 48, pp. 251-270. https://doi.org/10.1016/0162-0134(92)84052-O
4. NAKANISI, K. Infrared spectra and structure of organic compounds (Russian translation), Mir, Moscow, 1965.
5. ВАСИЛЬЕВ, А.В., ГРИНЕНКО, Е.В., ЩУКИН, А.О., ФЕДУЛИНА, Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. Санкт-Петербург. СПбГЛТА 2007, стр. 29.
6. BELLAMY, L. IR spectra of complex molecules. Leningrad, Foreighn Liter., 1963.
7. CROITOR, L., COCU, M., BULHAC, I., BOUROSH, P.N., KRAVTSOV, V.CH., PETUHOV, O., DANILESCU, O. Evolution from discrete mononuclear complexes to trinuclear linear cluster and 2D coordination polymers of Mn(II) with dihydrazone Schiff bases: preparation, structure and thermal behavior. In: *Polyhedron*. 2021, Vol. 206, pp. 115329. https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115329
8. CHUMAKOV, Y.M., DANILESCU, O., BOUROSH, P.N., KULIKOVA, O.V., BULHAC, I., CROITOR, L. Metal ions impact on the isostructurality and properties of 2D coordination polymers. In: *CrystEngComm,* 2022, vol. 24, pp. 4430-4439. https://doi.org/10.1039/D2CE00444E

Mulțumiri: *Rezultatele obținute au fost realizate în cadrul a trei proiecte din ”Programul de stat (2020-2023)”, 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 complecșilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentați”, 20.80009.5007.15 cu titlul ”Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride de 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”.*