AGENȚI DE COORDINARE DE TIP BAZE SCHIFF – SURSE GENERATIVE DE EMISIE

SCHIFF BASE COORDINATION AGENTS - GENERATIVE EMISSION SOURCES

CZU: 544.142.6:535.37 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.78**

Olga DANILESCU,
ORCID: 0000-0001-9090-7164
e-mail: olgadanilescu@gmail.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova;
Universitatea Tehnică a Moldovei
Olga KULIKOVA,
ORCID: 0000-0002-1457-0878
e-mail: olkulikova@rambler.ru
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Maria COCU,
ORCID: 0000-0001-8572-0258
e-mail: maria.cocu@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Ion BULHAC,
ORCID: 0000-0001-9090-7164
e-mail: ionbulhac@yahoo.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *This work elucidates the structure-property correlation and comparative study of the photoluminescent activity of three lumonophore Schiff base coordination agents H_2L^1, H_2L^2 and H_2L^3 (H_2L^1 = 2,6-diacetylpyridine bis(isonicotinoylhydrazone), H_2L^2 = 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinoylhydrazone) and H_2L^3 = 2,6-diacetylpyridine bis(picolinoylhydrazone)) and their precursors. The fluorescent emissions of both the starting substances and the coordination agents show emission bands in the blue region (500-550 nm). The comparative study of the photoluminescent activity shows a 100-fold increase in the luminescence intensity of the coordination agents H_2L^1 and H_2L^2 compared to that of their precursors, and the coordination agent H_2L^3 showed a 50-fold increase in luminescence intensity compared to that of the starting substances.*

Keywords: *Coordination agent, Schiff bases, precursor, photoluminescence, luminophore.*
Cuvinte-cheie: *Agent de coordinare, baze Schiff, precursor,fotoluminescență, luminofor.*

INTRODUCERE

Natura agenților de coordinare, ca și cea a ionilor metalici joacă un rol esențial în caracteristicile structurale și topologice ale compușilor coordinativi noi sintetizați, precum și proprietățile acestora. Ca exemplu pot servi, ionii de Zn(II) și Cd(II) cu configurația

d^{10}, care generează complecși cu nuclearitate și poliedre de coordinare diverse, iar în unele cazuri, în funcție de variația factorilor sterici, electronici, de împachetare *etc*., prezintă proprietăți fotoluminescente (FL) [1]. Activitatea fotoluminescentă a complecșilor poate fi emisă de agenții de coordinare organici sau anorganici, centre metalice, molecule-oaspete sau din procese care implică multiple componente structurale [2-4].

La rândul său, agenții de coordinare utilizați în sinteza noilor compuși coordinativi în funcție de structura și compoziția chimică pot manifesta proprietăți fotoluminescente. Fiind cunoscut faptul că stimularea activității fotoluminescente a agenților de coordinare poate fi generată ca rezultat al formării sau prezenței fragmentelor cromofore precum inelul aromatic, grupa carboxilică, grupa azometinică (–RC=N–), fragmentul azinic (HC=N-N=CH) ș.a. Compușii luminofori servesc ca bază pentru materialele aplicative în variate domenii științifice sau tehnice, de exemplu, în calitate de potențiale materiale fluorescente precum LED-urile sau tuburile fluorescente, precum și în industria optică, chimia analitică *etc*.

Aplicabilitatea materialelor fotoluminescente este importantă, pe lângă intensitatea emisiei, și sinteza unor complecși noi cu maxime de emisie cât mai diverse. Acest fapt permite lărgirea funcționalității materialelor, în special, pentru obținerea surselor de lumină noi în rezultatul asocierii surselor de emisie cu variate maximuri de emisie.

Pentru o diversificare ulterioară a agenților de coordinare luminofori a fost studiată activitatea fotoluminescentă a unei serii formate din trei izomeri de tip baze Schiff, utilizând în calitate de precursori 2,6-diacetilpiridina (*dap*) și hidrazida acidului izonicotinic (*haiz*)/hidrazida acidului nicotinic (*han*)/ hidrazida acidului picolinic (*hap*) (Figura 1).

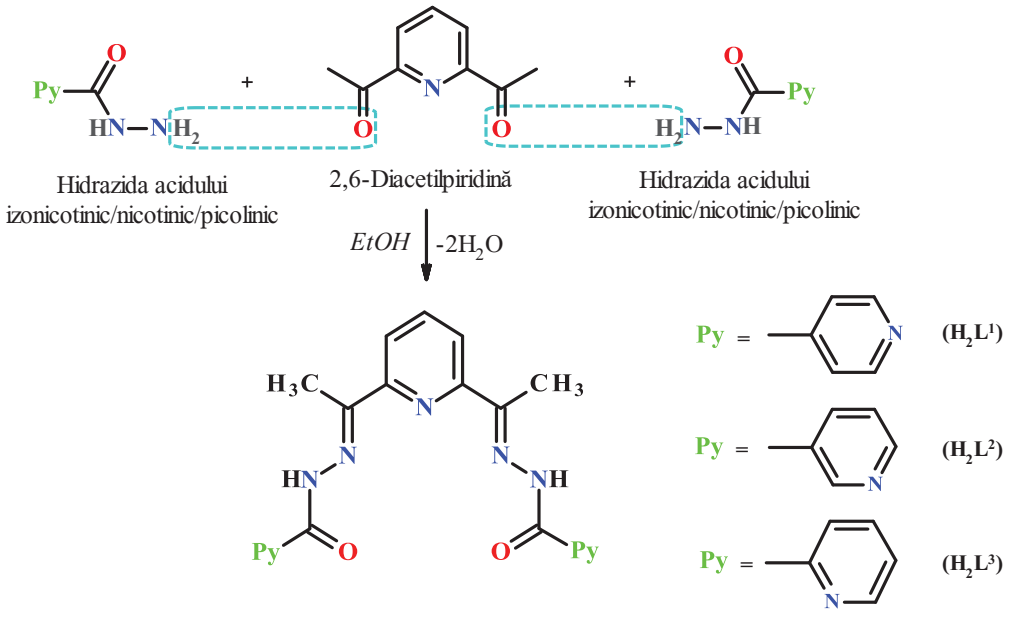


Fig. 1. Schema de sinteză a agenților de coordinare de tip bază Schiff: 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă) (H_2L^1), 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazonă) (H_2L^2) și 2,6-diacetilpiridină bis(picolinoilhidrazonă) (H_2L^3)

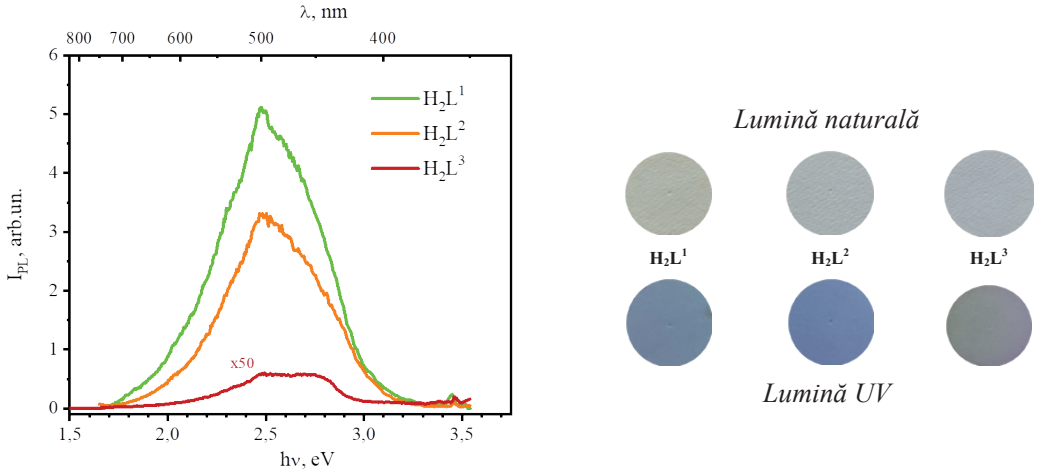
MATERIALE ȘI METODE

Sinteza agenților de coordinare H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3 constă în condensarea 2,6-diacetilpiridinei cu hidrazidele acidului izonicotinic, nicotinic și picolinic în mediu alcoolic, în raport molar de 1:2, conform metodelor descrise în literatură [5, 6].

Spectrele de fotoluminescență ale H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3 au fost înregistrate în stare solidă la temperatura camerei la instalația Excitation YAG dotată cu laser pulsant cu azot (λ=337,1 nm), în regiunea vizibilă a spectrului în cadrul Laboratorului Fizica Compuşilor Ternari și Multinari al Institutului de Fizică Aplicată al USM.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele recente au demonstrat că deși spectrul agentului de coordinare H_2L^1 este caracterizat prin intensitatea benzii mai pronunțată comparativ cu intensitatea maximului de emisie caracteristic ligandului H_2L^2, profilurile spectrelor FL ale H_2L^1 și H_2L^2 sunt practic similare conform intensității maximului de emisie, pe când conturul spectrului FL al bazei Schiff H_2L^3 este de 50 de ori mai inferior comparativ cu cele ale H_2L^1 și H_2L^2. Intensitatea maximului de emisie în spectrele FL ale agenților de coordinare H_2L^1 și H_2L^2 pot fi observate la 2,5 eV (595 nm). Pentru H_2L^3, intensitatea spectrului FL descrește semnificativ, iar maximul caracteristic de emisie fiind la 2,8 eV (450 nm) (Figura 2) [7].

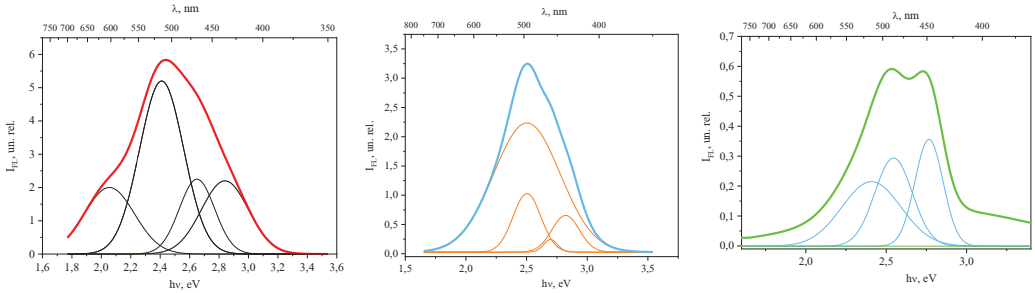


(a) (b)

Fig. 2. Spectrele de emisie FL în stare solidă (λ_{ex} = 337,1 nm) înregistrate la temperatura camerei pentru H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3 (a); Imaginile agenților de coordinare de tip baze Schiff în prezența luminii naturale și sursei de lumină UV (365 nm) (b).

Conturul spectrelor de emisie al H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3 indică suprapunerea mai multor procese radiative, din acest motiv pentru deconvoluția benzilor s-a utilizat funcția Gauss

(Figura 3). Modelarea spectrelor luminescenței ale bazei Schiff, H_2L^1 prezintă patru benzi intense la 2,1; 2,4; 2,6 și 2,8 eV, pentru H_2L^2 - 2,1; 2,4; 2,7 și 2,8 eV, și respectiv trei benzi la 2,4; 2,6 și 2,8 eV – pentru H_2L^3.



(a) (b) (c)

Fig. 3. Spectrele FL ale H_2L^1 (a), H_2L^2 (b) și H_2L^3 (c) cu indicarea superpoziției proceselor radiative.

Rezultatele măsurătorilor emisiilor FL pentru H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3 și substanțele inițiale (*dap, haiz, han, hap*) indică o legitate structură-proprietăți.

După cum se observă din Figura 4 și conform datelor din Tabelele 1-3, forma spectrelor FL ale agenților de coordinare este în cea mai mare măsură influențată de poziția grupei azometice, formată în rezultatul condensării substanțelor inițiale. Analizând valorile emisiilor H_2L^1, H_2L^2 și H_2L^3, se observă prezența unui maxim de emisie în domeniul 2,6 eV, caracteristic agenților de coordinare, dar care nu este prezent în spectrele substanțelor inițiale. Pe când emisiile la 2,0 eV; 2,4 eV și în regiunea 2,7-2,8 eV pot fi observate în spectrele FL tuturor substanțelor cercetate.

Tabelul 1. Maximurile emisiilor FL caracteristice *dap*, *haiz* și H_2L^1

Compus	hν, *eV*						
2,6-Diacetilpiridina	1,9	2,0	2,2	2,4-2,5	-	2,8	-
Hidrazida acidului izonicotinic	-	2,0	2,2	2,5	-	2,7	3,1
H_2L^1	-	2,0	-	2,4	2,7	2,8	-

Tabelul 2. Maximurile emisiilor FL caracteristice *dap*, *han* și H_2L^2

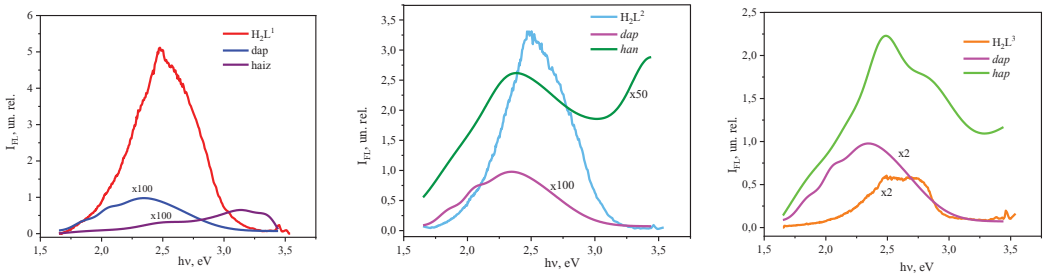
Compus	hν, *eV*						
2,6-Diacetilpiridină	1,9	2,0	2,2	2,4-2,5	-	2,8	-
Hidrazida acidului nicotinic	-	2,0	-	2,4	-	2,7-2,8	3,0
H_2L^2	-	2,0	-	2,4	2,7	2,8	-

Tabelul 3. Maximurile emisiilor FL caracteristice *dap*, *hap* și H_2L^3

Compus	hν, *eV*						
2,6-Diacetilpiridină	1,9	2,0	2,2	2,4-2,5	-	2,8	-
Hidrazida acidului picolinic	-	2,0	2,2	2,4-2,5	-	2,7	3,1
H_2L^3	-	-	-	2,4	2,6	2,8	-

Corelarea emisiilor fluorescente ale substanțelor inițiale relevă benzi de emisie în regiunea albastră, în intervalul 500-550 nm, cu excepția *haiz*, care demonstrează o micșorare esențială a intensității emisiilor deplasate spre regiunea violetă a spectrului vizibil.

În scopul elucidării corelației structură-proprietate, studiul comparativ al activității fotoluminescente evidențiază o creștere de 100 ori a intensității luminescenței agenților de coordinare H_2L^1 și H_2L^2 față de cea a precursorilor *dap* și *haiz*, *respectiv* *dap* și *han*. Pentru agentul de coordinare H_2L^3 s-a observat o creștere a intensității luminescenței de 50 ori comparativ cu cea a substanțelor inițiale *dap* și *hap* (Figura 4).



(a) (b) (c)

Fig. 4. Spectrele de emisie ale H_2L^1, *dap* și *haiz* (a); H_2L^2, *dap* și *han* (b); H_2L^3, *dap* și *hap* (c).

Deoarece intensitatea principală a emisiilor pentru agenții de coordinare luminofori este concentrată în intervalul 450-500 nm a spectrului vizibil, acestea pot fi propuse ca material util pentru obținerea surselor de iluminat albastru.

CONCLUZII

Evaluarea activității fotoluminescente a agenților de coordinare și precursorilor au evidențiat legătura reciprocă structură-proprietăți. Corelarea emisiilor fluorescente ale substanțelor inițiale (*dap*, *han*, *hap*) prezintă benzi de emisie în regiunea albastră, în intervalul 500-550 nm, cu excepția *haiz*, care demonstrează o micșorare esențială a intensității emisiilor deplasate spre regiunea violetă a spectrului vizibil. Studiul comparativ a activității fotoluminescente evidențiază o creștere de 100 ori a intensității luminescenței agenților de coordinare H_2L^1 și H_2L^2 față de cea a *dap* și *haiz* sau *dap* și *han*, iar pentru agentul de coordinare H_2L^3 s-a observat o creștere a intensității luminescenței de 50 ori comparativ cu cea a substanțelor inițiale *dap* și *hap.*

REFERINȚE

1. AFKHAMI, F.A., KHANDAR, A.A., MAHMOUDI, G., AMINI, M., MOLINS, E., GARCZAREK, P., LIPKOWSKI, J., WHITE, J.M., KIRILLOV, A.M. New cadmium(II) and zinc(II) coordination polymers derived from a pyridine-hydrazone block: self-assembly generation, structural and topological features, and theoretical analysis. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2017, vol. 458, p. 68–76. În:https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.12.020
2. 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. In: *Dalton Transactions,* 2021, vol. 50(4), p. 1507–1513. În: https://doi.org/10.1039/D0DT04062B
3. 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), p. 2317-2331. În:https://doi.org/10.3390/molecules26082317
4. 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, p. 4430-4439. În:https://doi.org/10.1039/D2CE00444E
5. MAZZA, P., ORCESI, M., PELIZZI, C., PELIZZI, G., PREDIERI, G., ZANI, F. Synthesis, structure, antimicrobial and genotoxic activities of organotin compounds with 2,6-diacetylpyridine nicotinoyl- and isonicotinoylhydrazones. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1992, vol. 48, p. 251-270. În:https://doi.org/10.1016/0162-0134(92)84052-O
6. PELIZZI, C., PELIZZI, G. Crystal and molecular structure of 2,6-diacetylpyridine bis(picolinoylhydrazone) hemihydrate. In: *Acta Crystallographica*. 1979, vol. B35, p. 126-128.
7. DANILESCU, O., BOUROSH, P., BULHAC, I., SHOVA, S., KRAVTSOV, V.CH., CARABA, M. N., CARABA, I.V., POPESCU, R., CRISAN, M., HAIDU, D., KULIKOVA, O., COSTRIUCOVA, N.V., PETUHOV, O., CROITOR, L. Laminated dihydrazone Zn(II) coordination polymer with prospects for sensory and multifunctional biomedical applications. In: *Polyhedron*, 2024, vol. 258, p. 117039 În:https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.117039

NOTĂ. Rezultatele incluse în acest studiu au fost realizate în cadrul a două subprograme de cercetare cu titlul: „*Sinteza și studiul materialelor noi în baza combinațiilor complexe cu liganzi polifuncționali și cu proprietăți utile în medicină, biologie și tehnică*” (cod: 010602) și „*Materiale funcționale 2D și 3D oxicalcogenice, metale și polimeri cu proprietăți avansate magnetice, fotoelectrice, optice și bioactive pentru aplicații în spintronică, optoelectronică și biomedicină*” (cod: 011201).