

Invenția se referă la un compus coordinativ nou de tip dinuclear al europiului(III) cu liganzi micști bidentați și o moleculă de cristalizare de 1,10-fenantrolină, având compoziția $[Eu(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})_2\text{-phen}]_2$ (1) (btfa - monoanion de benzoiltrifluoracetona și phen - 1,10-fenantrolină), care manifestă proprietăți luminescente și poate fi utilizat în optoelectronică.

Căutarea materialelor noi, care combină proprietăți luminescente pronunțate cu cele funcționale, este actuală. Dintre numeroasele clase de luminofori organici propuse și deja utilizate pe scară largă, merită evidențiate compuşii coordinativi luminescenți ai elementelor din grupa pământurilor rare. Compuşii coordinativi cu pământuri rare în ultimii ani sunt intens studiați datorită structurii chimice variate a lor și proprietăților fizice unice cu potențial de aplicare în diferite domenii, ca materiale optice, ghiduri lasere, etc. Datorită configurației învelișului electronic 4f al ionilor de pământuri rare, compuşii posedă proprietăți luminofoare pronunțate. Tranzițiile electronice în învelișul 4f sunt interzise pentru Eu^{3+} din punct de vedere al simetriei sferice a lui. Câmpul electric creat de liganzi conduce la micșorarea simetriei sferice și ca rezultat tranzițiile în învelișul electronic 4f devin permise. Compuşii coordinativi pe baza ionului Eu^{3+} au o emisie de lungă durată în domeniul vizibil ce facilitează aplicarea lor în medicină, pentru diferite analize biologice și alte domenii [1].

Una dintre cele mai perspective clase de compuşii pentru utilizare în această aplicație este clasa beta-dicetonaților pământurilor rare, care manifestă luminescență sporită și sunt volatili, ceea ce simplifică procedura de aplicare a lor în formă de pulbere și filme subțiri. Este necesar de menționat că nu toți reprezentanții beta-dicetonaților europiului manifestă proprietăți foto-luminescente. Varierea liganzilor face posibilă îmbunătățirea proprietăților luminescente ale compuşilor coordinativi. De exemplu, în [2] a fost descrisă sinteza compuşilor coordinativi ai europiului(III) în bază de β -dicetone, inclusiv și a complexului $[Eu(\text{dbm})_3\text{phen}]$ (2) ce include monoanionul dibenzoilmetanului (dbm) și 1,10-fenantrolina (phen), care manifestă proprietăți luminescente. Acest compus are caracteristici fotoluminescente insuficient de înalte pentru a fi utilizat în microindustrie, cu toate acestea, acest compus este produs comercial ca material pentru elaborarea OLED-elor (diodelor organice de lumină) [Light Emitting Metal Complexes, ADS051RE. American Dye Source, Inc. url: <https://adsdyes.com/product-category/oled-pled/light-emitting-metal-complexes/>].

În lucrarea [3], care poate fi considerată ca analog proxim, a fost studiat în soluții apoase un sistem din trei componente (benzoiltrifluoroacetona, o-fenantrolina, ionul europiu(III)), care sunt prezente și în compusul revendicat. S-a demonstrat că numai atunci când o-fenantrolina este introdusă în sistemul Eu^{3+} - benzoiltrifluoroacetona, se produce o creștere a emisiilor sensibilizate de Eu^{3+} , ceea ce a fost dovedit prin spectroscopia de luminescență, adică are loc coordonarea sinergică în sistemul: europiu- benzoiltrifluoroacetona-fenantrolină (raport 1: 3: 1), foarte probabil cu formarea unor complecși ternari. În ciuda combinării europiului cu doi liganzi similari, prezenți și în compusul revendicat, există diferențe semnificative: compusul revendicat a fost izolat în stare solidă spre deosebire de analogul proxim, unde studiul s-a făcut doar în soluție apoasă și nu a fost izolat compusul ternar în stare solidă. Reacția de sinteză a fost realizată în etanol în mediul bazic, lucrul ce a condiționat formarea facilă și neașteptată a unui compus dinuclear prin includerea în structură a anionului de etoxid sub formă de punți etoxi. În loc de clorură s-a utilizat nitratul de europiu, ca rezultat ionul de nitrat se coordonează la ionul de europiu în calitate de ligand bidentat. Toate aceste diferențe au permis în final izolarea unui complex dinuclear alcătuit din cinci componenți (europiu-benzoiltrifluoracetona-1,10-fenantrolină-nitrat-etoxid), spre deosebire de analogul proxim, unde se presupune formarea în soluție apoasă a unui complex ternar.

Astfel, putem concluziona că în primul rând compuşii europiului(III) cu fenantrolina (și derivații săi) și β -dicetonele aromatice au o importanță practică în producerea compuşilor potriviți pentru OLED-uri.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în largirea gamei de compuşii coordinativi ai Eu^{3+} cu proprietăți fotoluminescente pronunțate, care includ beta-dicetonați și 1,10-fenantrolină.

Esența invenției constă în faptul că se propune un compus coordinativ al Eu^{3+} cu liganzi bidentați micști, care includ benzoiltrifluoracetona și 1,10-fenantrolina, cu formula $[Eu(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})_2\text{-phen}]_2$, unde btfa este monoanionul de benzoiltrifluoracetona, phen - 1,10-fenantrolina, totodată ionii de europiu sunt uniți prin punți etoxi, iar la fiecare ion de europiu se coordonează un anion de nitrat.

Rezultatul invenției este condiționat de structura compusului coordinativ dinuclear al europiului(III) nou cu patru liganzi bidentați diferiți, care condiționează proprietăți luminescente cu fotoluminescență înaltă.

Avantajele invenției propuse constau: în primul rând, produsul este un complex binuclear al europiului(III) și a fost izolat în stare solidă. În al doilea rând, spre deosebire de toți beta-dicetonații cunoscuți, compusul revendicat este foarte bine solubil în etanol. În al treilea rând, datorită solubilității sale, el poate fi utilizat la prepararea ulterioară a compozițiilor polimerice pentru fabricarea OLED-urilor.

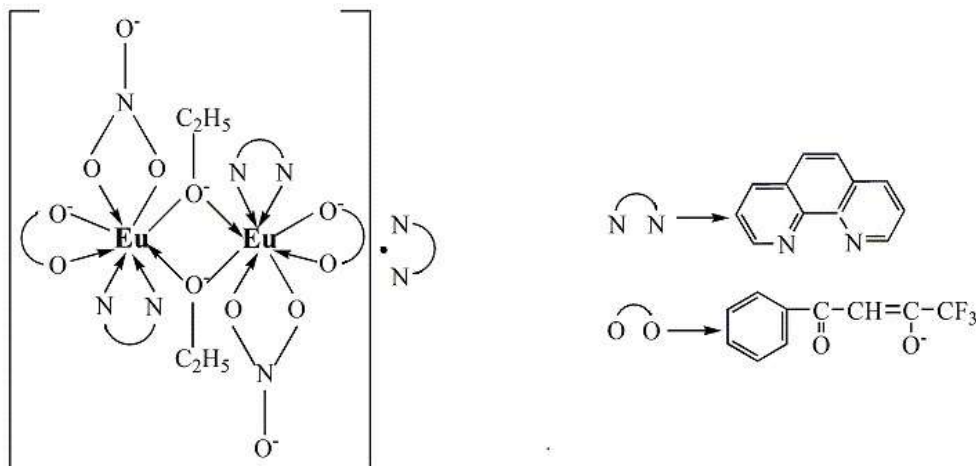
Invenția se caracterizează prin figura, care reprezintă spectrele de fotoluminescență ale compuşilor $[Eu(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})_2\text{-phen}]_2$ (1) și $[Eu(\text{dbm})_3\text{phen}]$ (2).

Din considerentele de mai sus, pentru sinteza compusului nou s-a utilizat în calitate de generator de complex Eu^{3+} nitratul de europiu(III) hexahidrat, iar în calitate de liganzi organici - benzoiltrifluoracetona și 1,10-fenantrolina. În calitate de solvent s-a utilizat etanolul, iar sinteza s-a petrecut în prezență de o bază, de exemplu, hidroxid de sodiu.

Exemplul 1. Obținerea compusului bis[μ -etoxi(benzoiltrifluoracetona)(nitrat)(1,10-fenantrolină)europiu(III)]-1,10-fenantrolină, $[Eu(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})_2\text{-phen}]_2$

Amestecul format din benzoiltrifluoracetona 0,324 g (15 mmol) și 1,10-fenantrolină 0,090 g (5,5 mmol) a fost dizolvat la încălzire la temperatura de 60°C în 12 mL de etanol (soluția 1), iar 0,223 g (5 mmol) de nitrat de europiu

hexahidrat s-a dizolvat într-un amestec de solvenți din 1 mL etanol și 2 mL apă (soluția 2). La soluția 2, a fost adăugată prin picurare soluția caldă 1, la o agitare continuă și apoi 1,5 mL de soluție de hidroxid de sodiu (1N). Imediat s-a precipitat o substanță policristalină albă, care a fost separată prin filtrare, spălată cu etanol, apoi cu eter. Analiza elementală și înregistrarea spectrelor IR au fost efectuate pentru substanța uscată la aer. Randamentul este de 0,29 g (39 %) calculat după nitratul de europiu hexahidrat. Compusul este stabil la aer în decurs de o perioadă lungă de timp, este solubil în etanol, metanol, eter, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid și insolubil în apă. Structura moleculară a compusului $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$ (1) este prezentată conform următoarelor formule structurale:



Compoziția complexului dinuclear al europiului(III) s-a stabilit utilizând rezultatele analizei elementale și spectroscopiei în IR.

Rezultatele analizei elementale:

Găsit, %: C – 48,60; H – 2,80; N – 6,35; 6,48; Eu – 18,81 (determinat după reziduul din arderea probei)

Calculat pentru $\text{Eu}_2\text{C}_{60}\text{H}_4\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_{12}$, %:

C – 48,40; H – 3,11; N – 6,26; Eu – 19,47.

Datele spectroscopice IR în intervalul 4000...650 cm^{-1}

Spectrele IR ale materialelor organice luminoase în fază solidă (pulbere) au fost măsurate în infraroșu (IR), folosind spectrometrul Fourier Spectrum 100 FTIR (Perkin Elmer) în regiunea cu lungimea de undă 4000...650 cm^{-1} ($\lambda = 2,5...15,4$ pm). Maximumurile de absorbție obținute au fost atribuite unităților de structură (sau legăturilor chimice) ale compusului luminoasă $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$ conform: Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Москва: МГУ, 2012, с. 54; Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963, с. 592; Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. М.: Мир, 1965, с. 216; Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991, с. 536.

Prezența btfa în compoziția complexului o dovedește prezența în spectrul IR a benzii de absorbție intensivă la 1610 cm^{-1} , care poate fi atribuită grupei carbonilice slăbită de rezonanța dintre legăturile C–O–M și C–O...M ca rezultat al formării la coordonarea ligandului btfa cu europiu(III) a metalo-ciclorilor pseudoaromate. Benzile de absorbție la 1180 și 1135 cm^{-1} corespund oscilațiilor de valență ν_{as} și respectiv ν_{s} ale grupei CF_3 . Prezența în spectru a benzilor de absorbție la 731 și 700 cm^{-1} (δ_{CH} extraplanar în ciclul aromatic), indicatorii a tipului de substituție în inelul benzenic, și anume prezența inelului benzenic monosubstituit (sau a inelului aromatic cu 5 atomi de hidrogen adiacenți), confirmă de asemenea prezența btfa în complexul revendicat.

o-Phen a fost identificată prin benzile de absorbție în spectrul IR al $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$: 3061...2800 cm^{-1} (ν_{CH}), 1638 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1575, 1498, 1441 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$ din inelul aromatic), precum și prin prezența benzilor de absorbție $\delta(\text{CH})$ extraplanare, care caracterizează tipul substituției în inelul benzenic - 847 cm^{-1} (inel benzenic 1,2,3,4-substituit sau 2 atomi de hidrogen adiacenți) și 767 cm^{-1} (inel benzenic 1,2,3-substituit sau 3 atomi de hidrogen adiacenți, benzi caracteristice pentru o-phen).

Prezența radicalilor etil s-a stabilit prin identificarea în spectru a benzilor de absorbție la 1459 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$) și 1377 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$); 1473 cm^{-1} , a oscilațiilor "foarfece" ale grupei CH_2 la 1470 cm^{-1} și 1466 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_2)$).

Ionii NO_3^- au fost identificați prin prezența benzilor de absorbție la 1489 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} (foarte intensivă) și 1026 cm^{-1} , fapt ce indică că ionul de nitrat este prezent în calitate de ligand, cel mai probabil, coordonat la metal în modul helat-bidentat.

Exemplul 2

Spectrele de luminescență au fost măsurate la excitarea probei cu laserul N_2 ($\lambda = 337$ nm) sau diodă-laser ($\lambda = 405$ nm), iar fotoluminescența a fost înregistrată cu ajutorul unui set-up cu monocromatorul MDR-23 cu modulul fotomultiplicator cu răcire Hamamatsu de numărare a fotonilor H9319-12 și conectat la computer. Fibrele optice au fost folosite pentru excitarea și colectarea radiației luminescente. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei. Spectrele de fotoluminescență pentru compusul dinuclear al europiului $[\text{Eu}(\mu\text{-}$

$\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})_2 \cdot \text{phen}$ și pentru analogul comercial $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ înregistrate în stare de pulbere (figura) demonstrează superioritatea de luminescență efectivă a compusului revendicat.

Intensitatea de fotoluminescență a compusului revendicat (1), depășește intensitatea analogului comercial (2) mai mult de 4 ori. Raportul intensităților integrale de fotoluminescență $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ și $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ este egal cu 17 pentru compusul $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})_2 \cdot \text{phen}]$.

Emisia liganzilor nu se detectează, ceea ce înseamnă că are loc procesul efectiv de tranziție de energie de la liganzi spre ionul de Eu^{3+} . La excitarea cu laserul 405 nm a moleculei de $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})_2 \cdot \text{phen}]$ se evaluează tranziții caracteristice de bandă. Cel mai pronunțat maximum de fotoluminescență este la 612 nm și este mai mare față de toate celelalte maximumuri mai puțin pronunțate. Tranziția hipersensitivă $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de bandă se despică în trei componente cu structură fină, care sunt atribuite tranzițiilor suplimentare ca rezultat al despicerii Stark în câmpul electric cristalin. Proprietățile de luminescență menționate mai sus precum și intensitatea foarte mica a benzii de tranziție $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ demonstrează că ionul de Eu^{3+} se găsește în stare policristalină cu simetrie triclinică.