



MD 4677 B1 2020.02.29

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală(11) **4677** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *C09K 11/06* (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
C07F 5/00 (2006.01)
C07C 49/92 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

In 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 2018 0063 (22) Data depozit: 2018.08.17	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2020.02.29, BOPI nr. 2/2020
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD (72) Inventatori: ZUBAREVA Vera, MD; BULHAC Ion, MD; BORDIAN Olga, MD; VERLAN Victor, MD; CULEAC Ion, MD; ENACHESCU Marian, RO; MOISE Calin Constantin, RO (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD	

(54) Compus coordinativ dinuclear al europiului(III) cu liganzi micști, care manifestă proprietăți luminescente

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un compus coordinativ dinuclear al europiului(III) cu liganzi micști, care manifestă proprietăți luminescente și poate fi utilizat în optoelectronică.

Conform invenției, se revendică compusul coordinativ dinuclear al europiului(III) cu formula $[Eu(\mu-OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2 \cdot phen$, unde btfa reprezintă monoanionul de benzoiltrifluoracetona și phen – 1,10-fenantrolină. Compusul reprezintă un complex dinuclear al europiului(III) cu trei liganzi bidentăți diferiți. La fiecare ion de europiu(III)

2
coordinează câte un monoanion de benzoiltrifluoracetona, o moleculă de 1,10-fenantrolină și un anion de nitrat, iar două grupe etoxi, în rol de liganzi punte, leagă ionii de metal între ei. Molecula de compus dinuclear mai conține o moleculă de cristalizare de 1,10-fenantrolină.

Compusul coordinativ manifestă proprietăți luminescente cu maximumul de fotoluminescență la 612 nm.

Revendicări: 1

Figuri: 1

(54) Binuclear coordination compound of europium(III) with mixed ligands,

MD 4677 B1 2020.02.29

which has luminescent properties

(57) Abstract:

1
The invention relates to a binuclear coordination compound of europium(III) with mixed ligands, which has luminescent properties and can be used in optoelectronics.

According to the invention, a binuclear coordination compound of europium(III) with the formula $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$ is claimed, where btfa is the monoanion of benzoyltrifluoroacetone and phen – 1,10-phenanthroline. The compound is a binuclear complex of europium(III) with three different bidentate ligands. To each europium(III) ion is

2
coordinated one monoanion of benzoyltrifluoroacetone, one molecule of 1,10-phenanthroline and one nitrate anion, and two ethoxy groups, in the role of bridge ligands, connect metal ions to each other. The binuclear compound molecule further comprises one crystallization molecule of 1,10-phenanthroline.

The coordination compound has luminescent properties with a maximum photoluminescence at 612 nm.

Claims: 1

Fig.: 1

(54) Биядерное координационное соединение европия(III) с смешанными лигандами, которое обладает люминесцентными свойствами

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к биядерному координационному соединению европия(III) с смешанными лигандами, которое обладает люминесцентными свойствами и может быть использовано в оптоэлектронике.

Согласно изобретению, заявляется биядерное координационное соединение европия(III) с формулой $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$, где btfa представляет собой моноанион бензоилтрифторацетона и phen – 1,10-фенантролин. Соединение представляет собой биядерный комплекс европия(III) с тремя разными бидентатными лигандами. К каждому иону европия(III) координируются

2
по одному моноаниону бензоилтрифторацетона, одной молекуле 1,10-фенантролина и одному нитрат-аниону, а две этокси-группы, в роли мостиковых лигандов, соединяют ионы металла между собой. Молекула биядерного соединения еще содержит одну кристаллизационную молекулу 1,10-фенантролина.

Координационное соединение обладает люминесцентными свойствами с максимумом фотолюминесценции при 612 нм.

П. формулы: 1

Фиг.: 1

Descriere:**(Descrierea se publică în redacția solicitantului)**

5 Invenția se referă la un compus coordinativ nou de tip dinuclear al europiului(III) cu
liganzi micști bidentati și o moleculă de cristalizare de 1,10-fenantrolină, având compoziția
10 [Eu(μ -OC₂H₅)(btfa)(NO₃)(phen)]₂·phen (1) (btfa - monoanion de benzoiltrifluoroacetona 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
10 funcționale, este actuală. Dintre numeroasele clase de luminofori organici propuse și deja
utilizate pe scară largă, merită evidențiate compuşii coordinativi luminescenti 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
15 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 luminofore pronunțate. Tranzițiile electronice în învelișul 4f sunt interzise
pentru Eu³⁺ 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
20 devin permise. Compuşii coordinativi pe baza ionului Eu³⁺ 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 luminescența sporită și sunt
volatili, ceea ce simplifică procedura de aplicare a lor în formă de pulbere și filme subțiri.
25 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
30 [Eu(dbm)₃phen] (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/>].

35 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 Eu³⁺ – benzoiltrifluoroacetona, se produce o
creștere a emisiilor sensibilizate de Eu³⁺, ceea ce a fost dovedit prin spectroscopia de
40 luminescență, adică are loc coordonarea sinergetică 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
45 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
50 unui complex dinuclear alcătuit din cinci componenți (europiu-benzoiltrifluoroacetona-1,10-
fenantrolină-nitrat-etoxid), spre deosebire de analogul proxim, unde se presupune formarea
în soluție apoasă a unui complex ternar.

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

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în largirea gamei de compuşii
coordinativi ai Eu³⁺ 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 bidentati micști, care includ benzoiltrifluoracetona și 1,10-fenantrolina, cu formula $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btf})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$, unde btf 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 bidentati diferiți, care condiționează proprietăți luminescente cu fotoluminescență înaltă.

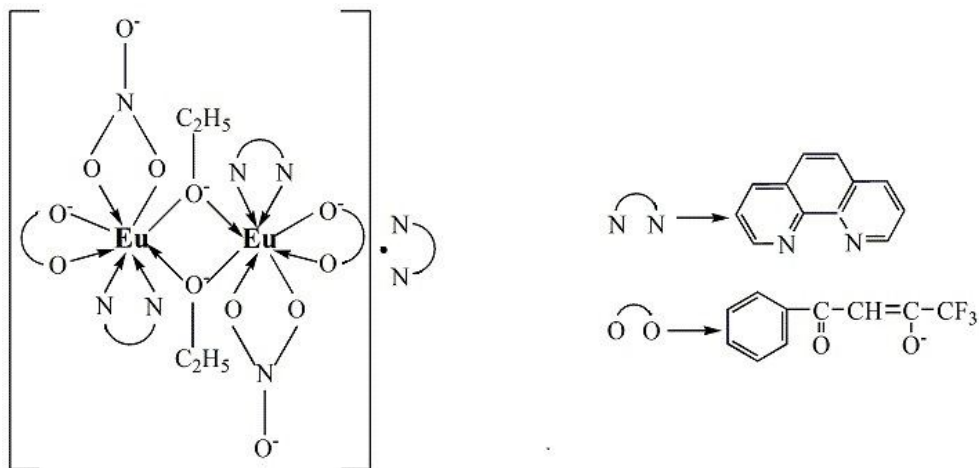
Avantajele invenției propuse constau: în primul rând, produsul este un complex binuclear al europiului(III) și a fost izolat în stare solidă. În al doilea rând, spre deosebire de toți beta-dicetonatii cunoscuți, compusul revendicat este foarte bine solubil în etanol. În al treilea rând, datorită solubilității 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 $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btf})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$ (1) și $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ (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(benzoiltrifluoracetono)(nitrato)(1,10-fenantrolină)europiu(III)]-1,10-fenantrolină, $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btf})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$

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. Structură moleculară a compusului $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btf})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$ (1) este prezentată conform următoarei formule structurale:



Compozența 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 reziduu din arderea probei)

Calculat pentru $\text{Eu}_2\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_{12}$, %:

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

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

Spectrele IR ale materialelor organice luminofoare în fază solidă (pulbere) au fost măsurate în infraroșu (IR), folosind spectrometrul Fourier Spectrum 100 FTIR (Perkin Elmer) în regiunea cu lungimea de undă $4000...650\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 2,5...15,4\text{ }\mu\text{m}$). Maximumurile de absorbție obținute au fost atribuite unităților de structură (sau legăturilor chimice) ale compusului luminifer $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\cdot\text{phen}$ 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 componența 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 $\text{C}-\text{O}-\text{M}$ și $\text{C}-\text{O}\cdots\text{M}$ ca rezultat al formării la coordinarea ligandului btfa cu europiu(III) a metalo-ciclorilor pseudoaromatice. 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} ($\delta_{\text{(CH)}}$ extraplanar în ciclul aromatic), indicatoarea 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 $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\cdot\text{phen}$: $3061...2800\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{(CH)}}$), 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, coordinat la metal în modul helat-bidentat.

Exemplul 2

Spectrele de luminescență au fost măsurate la excitarea probei cu laserul N_2 ($\lambda = 337\text{ nm}$) sau diodă-laser ($\lambda = 405\text{ nm}$), 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 $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\cdot\text{phen}$ 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.

(56) Referințe bibliografice citate in descriere:

1. Koen Binnemans. Interpretation of europium(III) spectra. Coordination Chemistry Reviews, 2015, 295, pag. 1-45
2. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E. and Caris J. C. Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes. Journal of the American Chemical Society, 1964, 86 (23), pag. 5117-5125
3. Steven T. Frey, Meng Lian Gong, William D. Horrocks Jr. Synergistic coordination in ternary complexes of Eu(III) with aromatic b-diketone ligands and 1,10-phenanthroline. Inorganic Chemistry, 1994, v. 33 (15), pag. 3229-3234, găsit în Internet la data de 2019.10.18, URL: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic00093a006>>

(57) Revendicări:

Compus coordinativ dinuclear al europiului(III) cu formula $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$, unde btfa reprezintă monoanionul de benzoiltrifluoracetona și phen – 1,10-fenantrolină, totodată compusul manifestă un maximum de fotoluminescență la 612 nm.

