



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00007

(22) Data de depozit: 07/01/2019

(30) Prioritate:

17/08/2018 MD a 2018 0063

(41) Data publicării cererii:

28/08/2020 BOPI nr. 8/2020

(71) Solicitant:

• NANOPRO START MC S.R.L.,
STR.MITROPOLIT ANTIM IVIREANU,
NR.40, PITEȘTI, AG, RO;
• INSTITUTUL DE CHIMIE AL MOLDOVEI,
STR. ACADEMIEI NR.3, MD-2028,
CHIȘINĂU, MD;
• INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL
ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI,
STR.ACADEMIEI NR.5, CHIȘINĂU, MD

(72) Inventatori:

• ZUBAREVA VERA,
STR.GHEORGHE ASACHI, NR.60/1, AP.52,
CHIȘINĂU, MD;

• BULHAC ION, ȘOS.HINCEȘTI, NR.64 V,
AP.5, CHIȘINĂU, MD;
• BORDIAN OLGA, STR.CERNIȚA,
RAION FLOREȘTI, MD;
• VERLAN VICTOR,
STR.GHEORGHE ASACHI NR.60, AP.54,
CHIȘINĂU, MD;
• CULEAC ION, STR.ALBİȘOARA NR.8,
AP.107, CHIȘINĂU, MD;
• ENACHESCU MARIAN, STR.URANUS,
NR.98, BL.U8, SC.D, AP.79, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MOISE CĂLIN CONSTANTIN,
STR.ELENA DOAMNA, NR.12 BIS, AP.79,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(74) Mandatar:

STRENC SOLUTIONS FOR INNOVATION
S.R.L., STR.LUJERULUI NR.6, BL.100,
SC.B, ET.3, AP.56, SECTOR 6, BUCUREȘTI

(54) COMPUS COORDINATIV AL EUROPIULUI (III) DE TIP
DINUCLER CU LIGANZI MICȘTI AVÂND PROPRIETĂȚI
LUMINESCENTE, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compus coordinativ de tip dinuclear al europiului (III) cu liganzi micști bidentați, și o moleculă de cristalizare de 1,10-fenantrolină cu proprietăți luminescente, și la un procedeu de obținere a acestuia. Compusul conform invenției are compoziția $[Eu(\text{micro-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})_2 \text{phen}(\text{I})]$ în care btfa este monoanion de benzoitri fluoracetona și phen este 1,10-fenantrolină. Procedeu conform invenției constă în etapele de dizolvare a unui amestec format din 15 mmol benzotri fluoracetona și 5,5 mmol 1,10-fenantrolină în etanol 96% (soluția 1), de dizolvare

a 5 mmol nitrat de europiu hexahidrat în amestec de solvenți din etanol și apă (soluția 2), amestecarea soluțiilor 1 și 2 cu agitare, adăugarea unei soluții de hidroxid de sodiu 1N, rezultând o substanță policristalină albă, care este compusul coordinativ dinuclear al europiului (III), cu stabilitate în aer pe o perioadă îndelungată de timp și proprietăți de fotoluminescență amplificate.

Revendicări: 2

Figuri: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2019 00007
Data depozit	07 -01- 2019

Compus coordinativ al europiului(III) de tip dinuclear cu liganzi micști având proprietăți luminescente și procedeu de obținere

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 $[Eu(\mu_2-OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2 \cdot phen$ (1) (btfa - monoanion de benzoiltrifluoracetona și phen - 1,10-fenantrolină) care manifestă proprietăți luminescente.

Căutarea directă a materialelor noi, care combină proprietăți luminescente pronunțate cu cele operaționale, este actuală. Dintre numeroasele clase de luminofori organici propuse și deja utilizate pe scară largă, merită evidențiate compușii coordinativi luminescenți ai elementelor de pământuri rare.

Compușii coordinativi cu pământuri rare în ultimii ani sunt intens studiați datorită structurii chimice variate a lor și proprietăților fizice unicele cu potențial de aplicare în diferite domenii, ca materiale optice, ghiduri lasere, etc. Datorită configurației învelișului electronic 4f al ionilor de pământuri rare, compușii posedă proprietăți luminifore pronunțate. Tranzițiile electronice în învelișul 4f sunt inerzise 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. Compușii coordinativi pe baza ionului Eu^{3+} au o emisie de lungă durată în domeniul vizibil [1] ce facilitează aplicarea lor în medicină, diferite analize biologice și alte domenii.

Una dintre cele mai perspective clase de compuși pentru utilizare în această aplicație este clasa beta-dicetonaților pământurilor rare, care manifestă luminescență eficientă și sunt volatili, ceea ce simplifică procedura de aplicare a lor în formă de pulbere și filme subțiri. Modificarea componentei liganzilor face posibilă amplificarea proprietăților luminescente ale compușilor coordinativi.

Din aceste considerente, pentru sinteza compusului nou s-a utilizat în calitate de generator de complex Eu^{3+} (sub formă de azotat de europiu(III)) hexahidrat, iar în calitate de liganzi organici - monoanionul de benzoiltrifluoracetona și 1,10-fenantrolina. În [2] este descrisă sinteza diferitor complecși ai europiului(III), inclusiv și a complexului $[Eu(dbm)_3phen]$ (2) ce include monoanionul dibenzoilmetanului (dbm), 1,10-fenantrolina (phen), care manifestă proprietăți luminescente, considerat ca prototip. Acest compus este utilizat în industrie pentru a obține OLED (diodă organică de lumină) [3].

Problema tehnica pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui compus coordinativ de Eu^{3+} cu trei liganzi bidentați diferiți, în care câte un monoanion de benzoiltrifluoracetonă, o moleculă de 1,10-fenantrolină și un anion-azotat coordinează la fiecare ion de europiu(III), iar două grupe etoxi în rol de liganzi-punte leagă ionii de metal între ei.

Soluția tehnica conform invenției propune în acest scop și un procedeu de obținere a compusului coordinativ al Eu^{3+} cu liganzi bidentați micști: benzoiltrifluoracetonă (btfa) și 1,10-phenantrolină (phen) la interacțiunea acestora cu azotatul de europiu(III) hexahidrat în prezența hidroxidului de sodiu în mediul alcool etilic-apă.

Rezultatul invenției este condiționat de elaborarea procedurii de sinteză și obținerea compusului coordinativ dinuclear al europiului(III) nou, care posedă proprietăți luminescente.

Se da în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătura și cu următoarele figuri, care reprezintă:

Fig.1 Schema structurii moleculare a $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\cdot\text{phen}$ (bis[μ -etoxi(benzoiltrifluoracetonato)(nitrat)(1,10-fenantrolină)europium(III)] mono(1,10-fenantrolină)) ;

Fig.2 Spectrele de fotoluminescență ale compușilor $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)(\text{btfa})(\text{phen})]_2\cdot\text{phen}$ (1), $\text{Eu}(\text{o-MBA})_3\text{Phen}$ (2) și $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ (3).

Fig. 3 Spectrul de fotoluminescență a compusului $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3(2)$

Fig. 4 Spectrele de fotoluminescență a prafurilor policristaline a compușilor $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)(\text{btfa})(\text{phen})]_2\cdot\text{phen}$ (1), $\text{Eu}(\text{o-MBA})_3\text{Phen}$ (2) și $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ (3) (a) și $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)]$ (b).

În vederea obținerii compusului Bis[μ -etoxi(benzoiltrifluoracetonato)(nitrat)(1,10-fenantrolină)europium(III)] mono1,10-fenantrolină, $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\cdot\text{phen}$, amestecul format din benzoiltrifluoracetonă 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 - în amestec de solvenți din 1 ml etanol și 2 ml apă (soluția 2). La soluția 2, a fost adăugată prin picurare soluția 1 caldă la agitare continuă și apoi 1,5 ml de soluție de hidroxid de sodiu (1N). Îndată 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 (38,98 %) după nitratul de europiu hexahidrat. Compusul este stabil la aer în decurs de o lungă perioadă de timp, solubil în etanol, metanol, eter, dimetilformamidă, dimetilsulfoxidă și

insolubil în apă. Schema de structurii moleculare a compusului este prezentată în figura 1.

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

Rezultatele analizei elementale sunt după cum urmează:

Găsit, %: C - 48.60; H- 2.80; N - 6.35; 6.48; Eu - 17.67 (pe rezidu după arderea probei)

Pentru $\text{Eu}_2\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_{12}$

Calculat, %: C - 48.40; H -3.11; N - 6.26; Eu - 19.47.

Rezultatele spectroscopiei IR în intervalul $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$

Spectrele IR ale materialelor organice luminoase în fază solidă (pulbere) au fost măsurate în infraroșu (IR), folosind un spectrometru Furie Spectrum 100 FTIR (PerkinElmer) într-o regiune 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 legăturile chimice) ale compusului luminos $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\cdot\text{phen}$ conform [4].

Prezența btfa în compoziția complexului o dovedește manifestarea în spectru 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 [4] ca rezultat al formării la coordinarea ligandului btfa cu europium(III) a metalo-ciclurilor pseudoaromatice. Benzile de absorbție la 1180 și 1135 cm^{-1} corespund oscilațiilor de valență ν_{as} și respectiv ν_{s} ale grupei CF_3 , precum și prezența în spectru a benzilor de absorbție la 731 și 700 cm^{-1} ($\delta(\text{CH})$ în afara planului în ciclul aromatic), responsabile de tipul substituției în inelul benzenic ce indică prezența inelului benzenic 1-substituit (sau 5 atomi de hidrogen alăturați) confirmă de asemenea prezența btfa în acest complex.

o-Phen a fost identificată prin benzile de absorbție în spectrul IR al $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\cdot\text{phen}$: $3061-2800 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{CH})$), 1638 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1575 , 1498 , 1441 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{O})$ în inelul aromatic), precum și prin prezența benzilor de absorbție $\delta(\text{CH})$ în afara planului, care caracterizează tipul substituției în inelul benzenic- 847 cm^{-1} (inel benzenic 1,2,3,4-substituit sau 2 atomi de hidrogen alăturați) $> 767 \text{ cm}^{-1}$ (inel benzenic 1,2,3-substituit sau 3 atomi de hidrogen alăturați 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} (oscilații "foarfece" ale CH_2 1470 cm^{-1} și 1466 cm^{-1} $\delta(\text{CH}_2)$).

Ionii NO_3^- au fost identificați prin prezența benzilor de absorbție 1489 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} (foarte intensivă) și 1026 cm^{-1} în calitate de ligand cel mai probabil coordinat la metal în modul helat-bidentat.

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 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 $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$ și pentru prototipul $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ înregistrate în stare de pulbere (Figura 2) demonstrează superioritatea de luminescență efectivă față de prototip. Intensitatea de fotoluminescență a compusului 1, prezentat pentru brevetare depășește intensitatea precursorului (2) mai mult de 4 ori. Raportul intensităților integrale de fotoluminescență a compusului $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$ $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ și $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ este egal cu 17.

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 $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$ 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 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de bandă se despică, în trei componente de structură fină, care sunt atribuite tranzițiilor adăugătoare ca rezultat al despicării lui Stark în câmpul electric cristalin. Proprietățile de luminescență menționate mai sus precum și intensitatea foarte mica a benzii de tranziție $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ demonstrează că ionul de Eu^{3+} se găsește în stare policristalină cu simetrie triclinică.

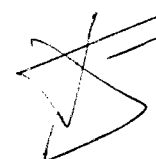
Referințe bibliografice

- [1] Koen Binnemans. Interpretation of europium(III) spectra. //Coord. Chem. Rev. 2015, 295, pp.1-45.
- [2] Melby, L. R., Rose N. J., Abramson E., and Chis. J. C. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86 (23), pp 5117–5125. DOI: 10.1021/ja01077a015.



[3] Чердниченко, А. Г. Синтез, свойства и практическое использование материалов для органических светоизлучающих устройств. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева. 2016. 485 с.

[4] Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва: МГУ. 2012. 54 с.



REVEDICĂRI

1. Compus coordinativ dinuclear al europiului(III) caracterizat prin aceea ca are trei liganzi bidentați diferiți, în care la fiecare ion de europiu(III) coordonează câte un monoanion de benzoiltrifluoroacetona, un anion-azotat și o moleculă de 1,10-fenantrolină, iar două grupe etoxi în rol de liganzi-punte, leagă ionii de metal între ei; molecula de compus dinuclear mai conținând o moleculă de cristalizare de 1,10-fenantrolină și manifestă proprietăți luminescente în regiunea spectrală roșie.
2. Procedeu de obținere a compusului coordinativ conform revendicării 1 caracterizat prin aceea ca presupune dizolvarea amestecului format din benzoiltrifluoroacetona – 0.324 g (15 mmol) și 1,10-fenantrolină – 0,099 g (5,5 mmol) în 12 ml de etanol (96%) (soluția 1), dizolvarea 0,223 g (5 mmol) nitratului de europiu hexahidrat în amestec de solvenți din 1 ml etanol și 2 ml apă (soluția 2), amestecarea soluțiilor 1 și 2 cu agitare și adăugarea apoi 1,5 ml de soluția de hidroxid de sodiu (1N), astfel ca precipitatul sub forma de substanța policristalină albă se filtrează și timp de o zi se spală cu etanol și eter și se usuca la aer.



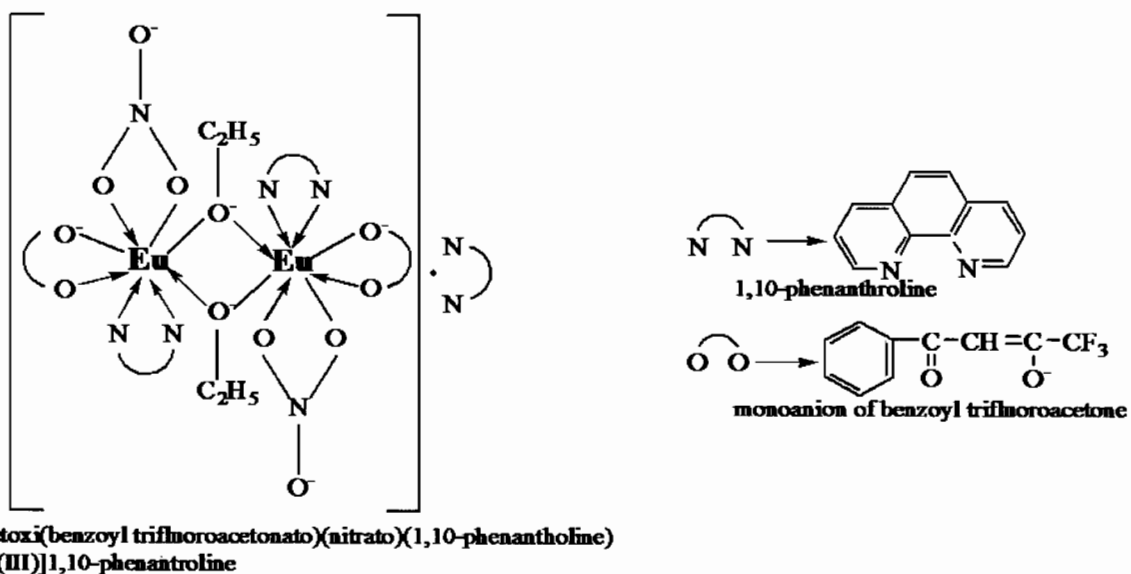


Figura 1. Schema structurii moleculare a $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$ (bis[μ_2 -etoxi(benzoyltrifluoroacetato)(nitrato)(1,10-fenantrolină)europium(III)] mono(1,10-fenantrolină)).

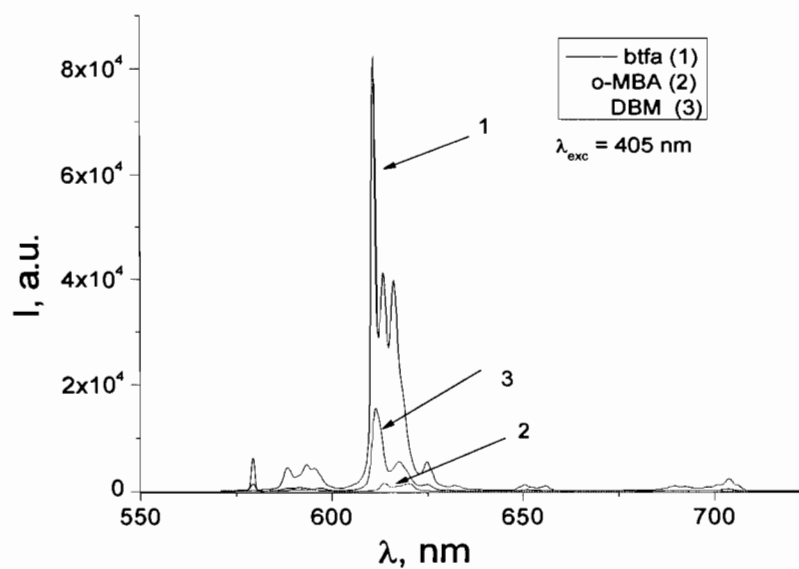


Figura 2. Spectrele de fotoluminescență ale compușilor $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)(\text{btfa})(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$ (1), $\text{Eu}(\text{o-MBA})_3\text{Phen}$ (2) și $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ (3).

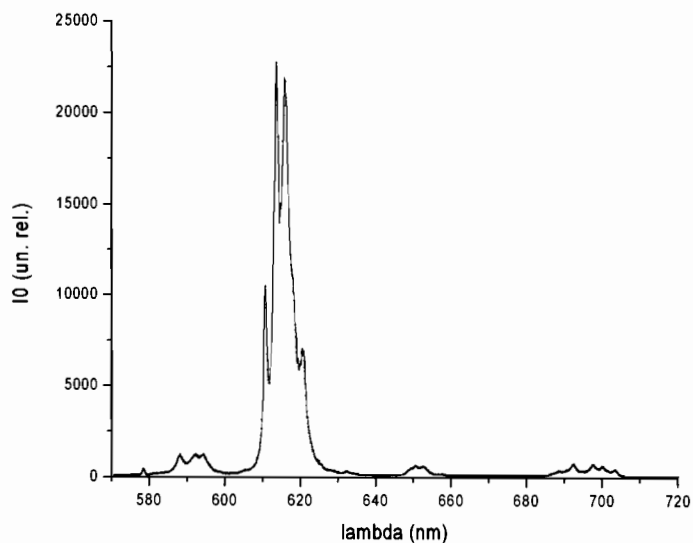


Figura 3. Spectrul de fotoluminescență a compusului $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3(2)$

