



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 98441

(13) U

(51) МПК

C09K 11/77 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

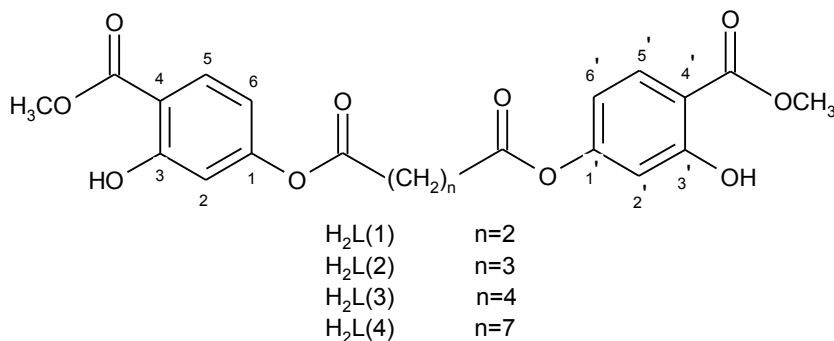
(21) Номер заявки: **u 2014 12540**
(22) Дата подання заявки: **21.11.2014**
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **27.04.2015**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **27.04.2015, Бюл.№ 8**

(72) Винахідник(и):
**Желтвай Іван Іванович (UA),
Новікова Надія Сергіївна (UA),
Кондратьєва Раїса Вікторівна (UA),
Мешкова Світлана Борисівна (UA),
Дога Павло Геннадійович (UA)**
(73) Власник(и):
**ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. О.В.
БОГАТЬСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,
вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса,
65080 (UA)**

(54) ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ТЕРБІУ ЗЕЛЕНОГО СВІТІННЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ ЦІННИХ ПАПЕРІВ ТА ДОКУМЕНТІВ ВІД ПІДРОБОК

(57) Реферат:

Люмінесцентні координаційні сполуки тербію зеленого світіння для захисту цінних паперів та документів від підробок, що мають склад $Tb_2L_3 \cdot 2H_2O$, де як ліганду використовують 1,4-біс(4-метоксикарбоніл-3-гідроксифеноксикарбоніл)алкани, загальної формули:



UA 98441 U

Корисна модель належить до захисту цінних паперів від підробок і може бути використана при виготовленні спеціальних видів паперу для грошових знаків та документів ідентифікації та верифікації особи (І.Н. Спиридонов Пропускные документы интегрированных систем безопасности // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. "Приборостроение". - 2012. - С. 3).

Одним із способів захисту та контролю цінних паперів та банкнот різних країн від підробок є наявність люмінесцентних міток (Технология защиты денежных знаков и ценных бумаг: учеб. пособие / В.В. Трухачев, М.Б. Сергеев. - СПб.: ГУАП, 2012. - 110 с.). Вони можуть бути нанесені за допомогою спеціальних чорнил (пат. RU 237321, опубл. 20.11.2009) або виконані у вигляді люмінесцентних добавок, що вносяться у паперову масу на стадії її виготовлення. Вказані мітки візуалізують шляхом освітлення джерелом ультрафіолетового (УФ) випромінювання, що викликає світіння мітки у відповідному оптичному діапазоні спектра. Як люмінофори, що ефективно трансформують УФ-випромінювання у видиме світло використовують координаційні сполуки лантанідів, в основному, тербію та європію. Мітки на основі сполук європію проявляють характерне червоне світіння (приклад - купюри доларів США), а мітки на основі сполук тербію - зелене (приклад - українська гривня).

Люмінофори на основі координаційних сполук лантанідів, що вносять у паперову масу, повинні відповідати певним технологічним параметрам, а саме:

- мати високу ефективність світіння, достатню для візуального спостереження;
- мати низьку розчинність для забезпечення дискретного характеру розподілу люмінофору у масі паперу у вигляді окремих волокон, точок, тощо;
- мати високу термічну та механічну стабільність, що необхідно на стадії виготовлення паперової маси.

Відомі люмінофори зеленого світіння являють собою різні координаційні сполуки тербію з карбоксилатними лігандами, заміщеними бензойною кислотою. Ці координаційні сполуки мають малу квантову ефективність люмінесценції (M. Hilder, P.C. Junk, U.H. Kynast, M.M. Lezhnina. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state. Journal of Photochemistry and Photobiology A: 202 (2009) 10-20).

Частково цей недолік може бути усунутий використанням лігандів з додатковими (доповнюючими карбоксильну групу) донорними функціональними групами. Наприклад, люмінофори на основі саліцилової (Bing Yan, Hong jie Zhang, Shubin Wang, JiazuanNi // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 1998. - V. 116. - P. 209-214) або [2-(амінокарбоніл)фенокси]оцтової кислот (Пат. RU 2418032, опубл. 10.05.2011) мають в декілька разів більшу квантову ефективність люмінесценції у порівнянні з ароматичними монокарбоксилатами. Останній патент вибраний нами як прототип.

Прототип та корисна модель, що заявляється, мають наступні спільні ознаки:

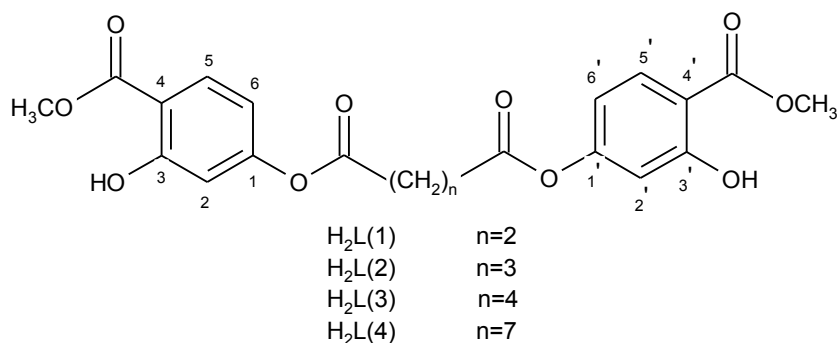
- люмінофор являє собою координаційну сполуку тербію(III);
- при освітленні джерелом УФ-випромінювання проявляє люмінісценцію зеленого кольору.

Недоліками прототипу є наступне:

- використовується похідне фенілоцтової кислоти, яка є прекурсором при виготовленні психоактивних речовин;
- координаційну сполуку тербію отримують методом електрохімічного синтезу, що є неекономічним та малотехнологічним;
- в описанні патенту відсутні дані про розчинність та термічну стабільність люмінофору, що не дозволяє оцінити його технологічні характеристики.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити нові люмінесцентні координаційні сполуки тербію з низькою розчинністю та термостабільністю для захисту цінних паперів та документів від підробок.

Поставлена задача вирішена новими люмінесцентними координаційними сполуками тербію, що мають формулу $Tb_2L_3 \cdot 2H_2O$. Як $H_2L(1-4)$ використані нові ліганди загальної формули:



Нові координаційні сполуки тербію синтезовані з використанням 2,4-дигідрокси-1-метоксикарбонілбензолу та доступних аліфатичних дикарбонових кислот. Координаційні сполуки тербію на основі цих лігандів містять два просторово рознесені координаційні вузли, а також поліметиленовий ланцюг (спейсер), завдяки чому утворюється просторова каркасна структура, що забезпечує практично повну нерозчинність вказаних комплексів у воді та органічних розчинниках, а також високу термічну стабільність.

Вказані ліганди утворюють з іонами тербію (III) координаційні сполуки, які при опромінюванні УФ-світлом проявляють люмінесценцію зеленого кольору. До складу координаційного вузла цих комплексів входять метоксикарбонільна та гідроксильна групи. Комплекси отримують простим зливанням вихідних ацетонітрильних та водних розчинів з наступним корегуванням значення рН. Комплекси тербію у твердому стані з такою комбінацією функціональних груп раніше не були описані. Крім тербію, жоден іон лантаніду в сполуках з $\text{H}_2\text{L}(1-4)$ не проявляє характерного світіння у видимій частині спектру.

Сукупність перерахованих ознак забезпечує новизну корисної моделі.

Синтез ліганду $\text{H}_2\text{L}(1-4)$ наведений у прикладі 1, а відповідна координаційна сполука тербію - у прикладі 2.

Дані ІЧ-спектрів координаційних сполук, отримані на спектрометрі FT-IR-8400 S (Shimadzu) ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$, таблетка KBr). Найбільш характерні ознаки ІЧ-спектрів проявляються у області валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ складноефірних фрагментів. Перші, що є замісниками у положеннях 1,1", не приймають участі у комплексоутворенні. Частота валентного коливання $\nu(\text{C}=\text{O})$ складноефірних груп у вільному ліганді знаходиться при 1759 cm^{-1} і не змінює свого положення у комплексі. Валентним коливанням $\nu(\text{C}=\text{O})$ метоксикарбонільних (замісники у положеннях 4,4') груп лігандів відповідає смуга при 1674 cm^{-1} . В ІЧ-спектрах комплексів вона зсувається до 1655 cm^{-1} . Валентні коливання $\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$ молекул $\text{H}_2\text{L}(1-4)$ та відповідних комплексів тербію спостерігаються при 1092 cm^{-1} . Із даних ІЧ-спектроскопії можна зробити висновок, що координація лігандів з іонами Tb(III) відбувається через карбонільний атом кисню метилсаліцилатного фрагмента.

Згідно з результатами термічного аналізу (таблиця) в інтервалі $\approx 115-160^\circ\text{C}$ комплекси втрачають масу, що відповідає одній молекулі зв'язаної води у розрахунку на іон тербію (III); дегідратація комплексів не супроводжується помітним тепловим ефектом. При температурах вище 260°C починається руйнування комплексів (вигорання органічної частини), що супроводжується сильним тепловим ефектом. Воно закінчується при 700°C утворенням оксиду Tb_4O_7 .

Таблиця

Координаційна сполука	Інтервал дегідратації, $^\circ\text{C}$	Температура початку термічного розкладу, $^\circ\text{C}$
$\text{Tb}_2\text{L}(1)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	130-160	>270
$\text{Tb}_2\text{L}(2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	125-155	>268
$\text{Tb}_2\text{L}(3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	124-150	>265
$\text{Tb}_2\text{L}(4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	115-145	

Сpektри збудження та люмінесценції іону Tb(III) у комплексі $\text{Tb}_2\text{L}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при кімнатній температурі наведені на кресленні.

Спектр збудження містить широку смугу у області 250-400 нм з максимумом біля 360 нм, що свідчить про ефективне поглинання УФ-випромінювання. Спектр випромінювання містить

характерні смуги іону Tb(III) з максимумами при 490, 545, 585 та 620 нм. Найбільш інтенсивна смуга з максимумом 545 нм відповідає спектральному переходу Tb(III) $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ та забезпечує яскраве зелене світіння зразка.

Таким чином, сукупність фізичних властивостей координаційних сполук тербію, що заявляються (надзвичайна мала розчинність, висока термічна стабільність) та даних ІЧ- та люмінесцентної спектроскопії, дозволяють допускати, що вони є координаційними полімерами і утворюють розгалужену каркасну структуру з іонами тербію у точках розгалуження. У той же час вони здатні ефективно трансформувати енергію УФ-збудження у випромінювання, що знаходиться у видимому діапазоні спектра.

Приклад 1

1,4-Біс-(4-метоксикарбоніл-3-гідрокси-феноксикарбоніл)-бутан ($H_2L(3)$). До 7,0 г (0,043 моль) 2,4-дигідрокси-1-метоксикарбонілбензолу та 3,0 г (0,2 моль) адипінової кислоти у 50 мл безводного хлороформу при перемішуванні додавали 0,5 г (0,0043 моль) 4-N, N'-диметиламінопіридину (DMAP). Суміш охолоджували до 0 °C і додавали 8,3 г (0,04 моль) дициклогексилкарбодііміду (DCC). Реакційну суміш перемішували 10 хв. при 0 °C, потім охолодження припиняли і перемішували при кімнатній температурі 3 години. Осад, що виділився в результаті реакції, відфільтровували на фільтрі Шотта і два рази промивали безводним хлористим метиленом (2×15 мл). Розчинник упарювали при пониженому тиску, а отриманий осад осадок промивали хлористим метиленом (30 см³) для видалення залишків сечовини. Отриманий продукт двічі промивали гарячим етанолом (2×30 см³). Вихід 5 г (56 %), $T_{пл}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 10,86 с (1H, OH), 7,83 д (2H, $H^{5,5'}$, J³ 8,72), 6,84-6,52 м (4H, $H^{2,6,2,6'}$), 3,93 с (6H, CH_3O), 2,61 уш.с (4H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$), уш.с (4H, CH_2CH_2). Знайдено, %: C 59,00; H 4,92. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$. Розраховано, %: C 59,19; H 4,96.

Приклад 2

1,4-Біс-(4-метоксикарбоніл-3-гідрокси-феноксикарбоніл)-етан ($H_2L(1)$). До розчину 1,5 г (0,013 моль) янтарної кислоти та 4,5 г (0,03 моль) 2,4-дигідрокси-1-метоксикарбонілбензолу при кімнатній температурі додавали 0,4 г (0,003 моль) 4-N, N'-диметиламінопіридину і перемішували 10 хв. Потім додавали 5,2 г (0,026 моль) подрібненого дициклогексилкарбодііміду. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі 10 годин, осад дициклогексилсечовини що випав відфільтровували, фільтрат упарювали при пониженому тиску. Залишок перекристалізовували із 50 см³ бензолу, потім із 50 см³ хлороформу. Вихід 1,2 г (24 %). $T_{пл}=165\text{--}167\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спектр ^1H ЯМР: δ_H м.д., (СБС1₃; 500 МГц); 2,97 с (4H, CH_2CH_2), 3,93 с (6H, COOCH_3), 6,55-6,85 м (4H, ArOH), 7,83 д (2H, ArOH), 10,87 с (2H, OH).

Приклад 3

1,4-Біс-(4-метоксикарбоніл-3-гідрокси-феноксикарбоніл)-пропан ($H_2L(2)$). Отримано як у прикладі 1 із 1,2 г (0,013 моль) 1,3-пропандикарбонової кислоти, 4,5 г (0,027 моль) 2,4-дигідрокси-1-метоксикарбонілбензолу, 0,14 г (0,0013 моль) DMAP та 5,4 г (0,027 моль) DCC. Вихід 2,5 г (37 %). $T_{пл}=96,0\text{--}98,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спектр ^1H ЯМР: δ_H м.д., (СОС1₃; 500 МГц); 2,0-2,33 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,55-2,9 м (4H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3,95 с (6H, COOCH_3), 6,5-6,90 м (4H, ArOH), 7,86 д (2H, ArOH), 10,89 с (2H, OH).

Приклад 4

1,4-Біс-(4-метоксикарбоніл-3-гідрокси-феноксикарбоніл)-гептан ($H_2L(4)$).

Отримано як у прикладі 1 із 3,0 г (0,016 моль) 1,7-гептандикарбонової кислоти, 5,5 г (0,033 моль) 2,4-дигідрокси-1-метоксикарбонілбензолу, 0,16 г (0,0013 моль) DMAP та 5,4 г (0,027 моль) DCC. Вихід 2,6 г (33 %). $T_{пл}=85,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спектр ^1H ЯМР: δ_H , м.д., (СОС1₃; 500 МГц); 1,17-1,50 м (6H, CH_2), 1,6-1,85 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2,4-2,65 м (4H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3,92 с (6H, COOCH_3), 6,5-6,80 м (4H, ArOH), 7,82 д (2H, ArOH), 10,86 с (2H, OH).

Приклад 5

Діаква трис(1,4-біс-(4-метоксикарбоніл-3-гідроксифенілоксикарбоніл)-бутанат) дитербію (III) $\text{Tb}_2\text{L}(3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1).

268 мг H_2L (0,6 ммоль) розчиняли при невеликому нагріванні у 30 мл ацетонітрилу, додавали 4 мл 0,1085 М водного розчину $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3$ (0,434 ммоль). Потім по краплях додавали водний розчин NH_4OH (1:1) до початку випадання осаду. На наступний день осад, що утворився, відфільтровували, промивали ацетонітрилом і висушували. Комплекс нерозчинний у воді, звичайних органічних розчинниках, у тому числі, ДМФА та ДМСО. Вихід 240 мг (68 %). Знайдено, %: Tb 18,74; $\text{Tb}_2\text{C}_{68}\text{H}_{70}\text{O}_{32}$. Розраховано, %: Tb 18,79.

Приклад 6

Діаква трис(1,4-біс-(4-метоксикарбоніл-3-гідроксифенілоксикарбоніл)-етанат) дитербію (III) $Tb_2L(1)_3 \cdot 2H_2O$, діаква трис(1,4-біс-(4-метоксикарбоніл-3-гідроксифенілоксикарбоніл)-пропанат) дитербію (III) $Tb_2L(2)_3 \cdot 2H_2O$ та діаква трис(1,4-біс-(4-метоксикарбоніл-3-гідроксифенілоксикарбоніл)-гептанат) дитербію (III) $Tb_2L(3)_3 \cdot 2H_2O$ отримували аналогічно прикладу 5. Комплекси нерозчинні у воді, звичайних органічних розчинниках, у тому числі, ДМФА та ДМСО.

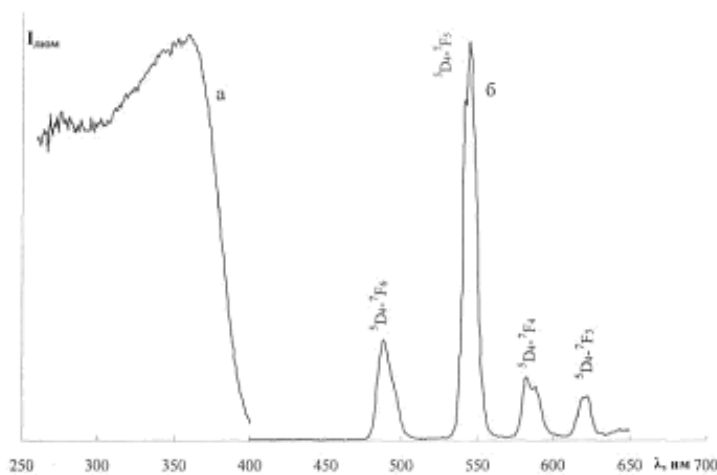
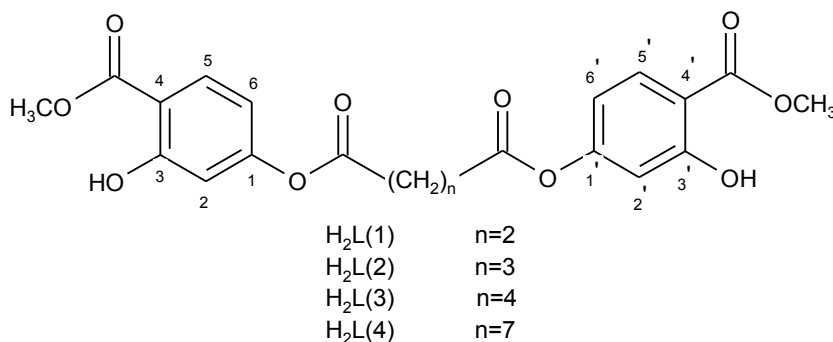
$Tb_2L(1)_3 \cdot 2H_2O$. Вихід 200 мг (%). Знайдено, %: Tb 19,44; $Tb_2C_{62}H_{58}O_{32}$. Розраховано, %: Tb 19,78.

$Tb_2L(2)_3 \cdot 2H_2O$. Вихід 250 мг (%). Знайдено, %: Tb 19,74; $Tb_2C_{65}H_{64}O_{32}$. Розраховано, %: Tb 19,27.

$Tb_2L(4)_3 \cdot 2H_2O$. Вихід 230 мг (%). Знайдено, %: Tb 17,74; $Tb_2C_{77}H_{88}O_{32}$. Розраховано, %: Tb 17,49.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Люмінесцентні координаційні сполуки тербію зеленого світіння для захисту цінних паперів та документів від підробок, які **відрізняються** тим, що мають склад $Tb_2L_3 \cdot 2H_2O$, де як ліганду використовують 1,4-біс(4-метоксикарбоніл-3-гідроксифеноксикарбоніл)алкани, загальної формули:



Спектри збудження ($\lambda_{\text{лном}} = 545 \text{ nm}$) - а та люмінесценції ($\lambda_{\text{аб}} = 355 \text{ nm}$) - б твердого зразку комплексу $Tb_2L(3)_3 \cdot 2H_2O$.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601