



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112115** (13) **C2**  
(51) МПК (2016.01)

**C09K 11/77** (2006.01)

**C01F 17/00**

**B41M 3/14** (2006.01)

**B44F 1/00**

**C09K 11/08** (2006.01)

**D21H 21/48** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2014 12541**

(22) Дата подання заявки: **21.11.2014**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід: **25.07.2016**

(41) Публікація відомостей  
про заявку: **25.05.2016, Бюл.№ 10**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **25.07.2016, Бюл.№ 14**

(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.  
БОГАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ  
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,  
вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса,  
65080 (UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:

UA 99082 C2, 10.07.2012

RU 2418032 C1, 10.05.2011

US 8685276 B2, 01.04.2014

Synthesis and electroluminescent properties of  
a novel terbium complex / Youxuan Zheng et  
al. // Synthetic Metals. – 2000. – Vol. 114. – P.  
321 - 323.

Синтез и люминесцентные свойства  
координационных полимеров тербия и  
европия с 1, 4-бис-(4-метоксикарбонил-3-  
гидроксифеноксикарбонил)бутаном /  
Желтвай. И. И. // Журнал общей химии. –  
2014. – Т. 84. – Вып. 10. – С. 1717 – 1724.

Study of the effect of ligands on the  
fluorescence properties of terbium ternary  
complexes / Yali Fu et al. // Journal of  
photochemistry and photobiology A: chemistry.  
– 2008. – Vol. 197. – P. 329 – 334.

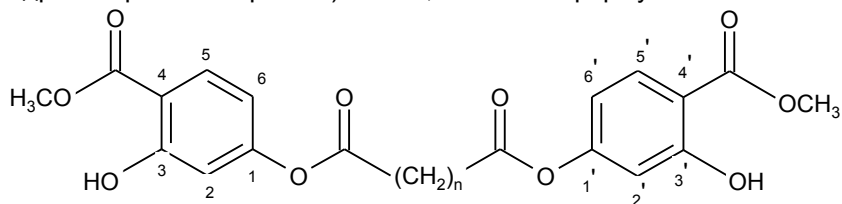
Spectroscopic properties of lanthanoid  
benzene carboxylates in the solid state / Hilder  
Mattias et. al. // Journal of photochemistry and  
photobiology A: chemistry. – 2009. – Vol. 202.  
– P. 10 - 20.

(54) ЛЮМІНЕСЦЕНТНА КООРДИНАЦІЙНА СПОЛУКА ТЕРБІЮ ЗЕЛЕНОГО СВІТІННЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ  
ЦІННИХ ПАПЕРІВ ТА ДОКУМЕНТІВ ВІД ПІДРОБОК

(57) Реферат:

UA 112115 C2

Винахід належить до галузі захисту цінних паперів від підробок і може бути використаний при виготовленні спеціальних видів паперу для грошових знаків та документів ідентифікації та верифікації особи і стосується люмінесцентної координаційної сполуки тербію зеленого світіння, яка має формулу  $Tb_2L_3 \cdot nH_2O$ , де як ліганд використано 1,4-біс(4-метоксикарбоніл-3-гідрокси-феноксикарбоніл)алкани, загальної формули:



$H_2L$  (1)  $n = 2$

$H_2L$  (2)  $n = 3$

$H_2L$  (3)  $n = 4$

$H_2L$  (4)  $n = 7$

Винахід належить до області захисту цінних паперів від підробок і може бути використаний при виготовленні спеціальних видів паперу для грошових знаків та документів ідентифікації та верифікації особи (див. Спиридонов И.Н. Пропускные документы интегрированных систем безопасности // Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Сер. «Приборостроение», 2012).

Одним із способів захисту та контролю цінних паперів та банкнот різних країн від підробок є наявність люмінесцентних міток (див. Технология защиты денежных знаков и ценных бумаг: учеб. пособие / В.В. Трухачев, М.Б. Сергеев. - СПб.: ГУАП, 2012). Вони можуть бути нанесені за допомогою спеціальних чорнил (див. 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 спектру. У якості люмінофорів, 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 (див. 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 (див. Bing Yan, Hong jie Zhang, Shubin Wang, Jiazuan Ni // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1998. V. 116. P.209-214) або [2-(амінокарбоніл)фенокси]оцтової кислот (див. Пат. RU 2418 032, 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 винахід, що заявляється, мають наступні спільні ознаки:

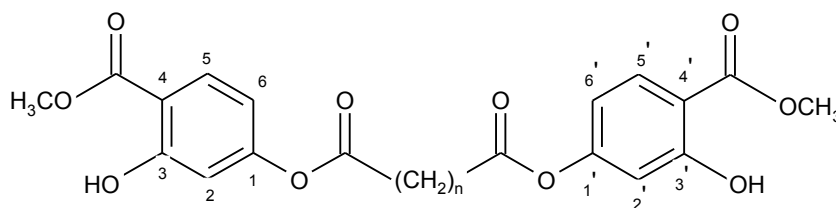
- люмінофор являє собою координаційну сполуку тербію (III);
- при освітленні джерелом ультрафіолетового (УФ) випромінювання проявляє люмінесценцію зеленого кольору.

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 винаходу 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  $Tb_2L_3 \cdot H_2O$ . У якості  $H_2L(1-4)$  використані нові ліганди загальної формули



$H_2L(1) \quad n = 2$

$H_2L(2) \quad n = 3$

$H_2L(3) \quad n = 4$

$H_2L(4) \quad n = 7$

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 опромінуванні 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  $H_2L(1-4)$  не проявляє характерного світіння у видимій частині спектру.

Сукупність перерахованих ознак забезпечує новизну винаходу. Синтез ліганду  $H_2L(1)$  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  $\nu(C=O)$  складноєфірних фрагментів. Перші, що є замісниками у положеннях 1, 1' не приймають участі у комплексоутворенні. Частота валентного коливання  $\nu(C=O)$  складноєфірних груп у вільному ліганді знаходиться при  $1759 \text{ cm}^{-1}$  і не змінює свого положення у комплексі. Валентним коливанням  $\nu(C=O)$  метоксикарбонільних (замісники у положеннях 4,4') груп лігандів відповідає смуга при  $1674 \text{ cm}^{-1}$ . В ІЧ-спектрах комплексів вона зсувається до  $1655 \text{ cm}^{-1}$ . Валентні коливання  $\nu(O-CH_3)$  молекул  $H_2L(1-4)$  та відповідних комплексів тербію спостерігаються при  $1092 \text{ cm}^{-1}$ . Із даних ІЧ-спектроскопії можна зробити висновок, що координація лігандів з іонами Tb(III) відбувається через карбонільний атом кисню метилсаліцилатного фрагменту.

Згідно результатам 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  $260^\circ\text{C}$  починається руйнування комплексів (вигорання органічної частини), що супроводжується сильним тепловим ефектом. Воно закінчується при  $700^\circ\text{C}$  утворенням оксиду  $Tb_4O_7$ .

Таблиця

Координаційна сполука	Інтервал дегідратації, $^\circ\text{C}$	Температура початку термічного розкладу, $^\circ\text{C}$
$Tb_2L(1)_3 \cdot 2H_2O$	130-160	>270
$Tb_2L(2)_3 \cdot 2H_2O$	125-155	>268
$Tb_2L(3)_3 \cdot 2H_2O$	124-150	>265
$Tb_2L(4)_3 \cdot 2H_2O$	115-145	>255

Сpektри збудження та люмінесценції іону Tb (III) у комплексі  $Tb_2L(3)_3 \cdot 2H_2O$  при кімнатній температурі наведені на фіг. 1.

Спектр збудження містить широку смугу у області 250-400 нм з максимумом біля 360 нм, що свідчить про ефективне поглинання ультрафіолетового 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 У Ф збудження у випромінювання, що знаходиться у видимому діапазоні спектру.

Приклад 1. 1,4-Біс-(4-метоксикарбоніл-3-гідроксифеноксикарбоніл)-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) дициклогексилкарбодіміду (DCC). Реакційну суміш перемішували 10 хв. при 0 °C, потім охолодження припиняли і перемішували при кімнатній температурі 3 г. Осад, що виділився в результаті реакції відфільтровували на фільтрі Шота і два рази промивали безводним хлористим метиленом (2×15 мл). Розчинник упарювали при пониженому тиску, а отриманий осад осадок промивали хлористим метиленом (30 см<sup>3</sup>) для видалення залишків сечовини. Отриманий продукт двічі промивали гарячим етанолом (2 × 30 см<sup>3</sup>). Вихід 5 г (56 %),  $T_{пл} = 110$  °C.

Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. ч.: 10,86 с (1H, OH), 7,83 д (2H,  $H^{5,5'}$ ,  $J^3$  8,72), 6,84-6,52 м (4H,  $H^{2,6,2',6'}$ ), 3,93 с (6H,  $CH_3O$ ), 2,61 уш.с (4H,  $C(O)CH_2$ ), уш.с (4H,  $CH_2CH_2$ ). Знайдено, %: C- 59,00; H - 4,92.  $C_{22}H_{24}O_{10}$ . 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 дициклогексилкарбодіміду. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі 10 годин, осад дициклогексилсечовини що випав відфільтровували, фільтрат упарювали при пониженому тиску. Залишок перекристалізовували із 50 см<sup>3</sup> бензолу, потім із 50 см<sup>3</sup> хлороформу. Вихід 1,2 г (24 %).  $T_{пл} - 165-167$  °C.

Спектр  $^1H$  ЯМР:  $\delta_H$  м. ч., ( $COCl_3$ ; 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%).  $T_{пл} = 96,0-98,0$  °C

Спектр  $^1H$  ЯМР:  $\delta_H$  м. ч., ( $COCl_3$ ; 500 МГц); 2,0-2,33 м (2H,  $CH_2CH_2CH_2$ ), 2,55-2,9 м (4H,  $CH_2C(O)$ ), 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 %).  $T_{пл} - 85,2$  °C.

Спектр  $^1H$  ЯМР:  $\delta_H$  м. ч., ( $CDCl_3$ ; 500 МГц); 1,17-1,50 м (6H,  $CH_2$ ), 1,6-1,85 м (4H,  $CH_2CH_2C(O)$ ), 2,4-2,65 м (4H,  $CH_2C(O)$ ), 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

Диаква трис(1,4-біс-(4-метоксикарбоніл-3-гідроксифенілоксикарбоніл)-бутанат) дитербію (III)  $Tb_2L(3)_3 \cdot 2H_2O$  (1).

268 мг  $H_2L$  (0,6 ммоль) розчиняли при невеликому нагріванні у 30 мл ацетонітрилу, додавали 4 мл 0,1085 М водного розчину  $Tb(ClO_4)_3$  (0,434 ммоль). Потім по краплям 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;  $Tb_2C_{68}H_{70}O_{32}$ . 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.

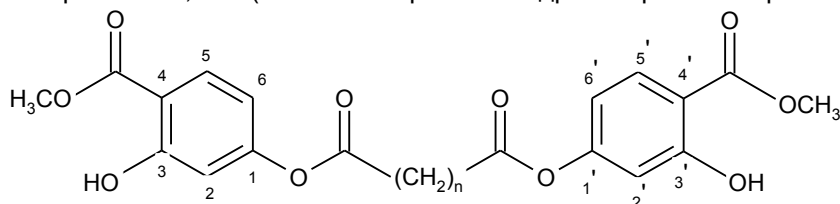
$Tb_2L(1)_3 \cdot 2H_2O$ . Вихід 200 мг (%). Знайдено, %: Tb - 19,44;  $Tb_2C_{62}H_{58}O_{32}$ . Розраховано, %: Tb - 19,78.

$Tb_2L(2)_3 \cdot 2H_2O$ . 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 ВИНАХОДУ

Люмінесцентна координаційна сполука тербію зеленого світіння для захисту цінних паперів та документів від підробок, яка **відрізняється** тим, що має склад  $Tb_2L_3 \cdot 2H_2O$ , де як ліганд використано 1,4-біс(4-метоксикарбоніл-3-гідрокси-феноксикарбоніл)алкани, загальної формули:

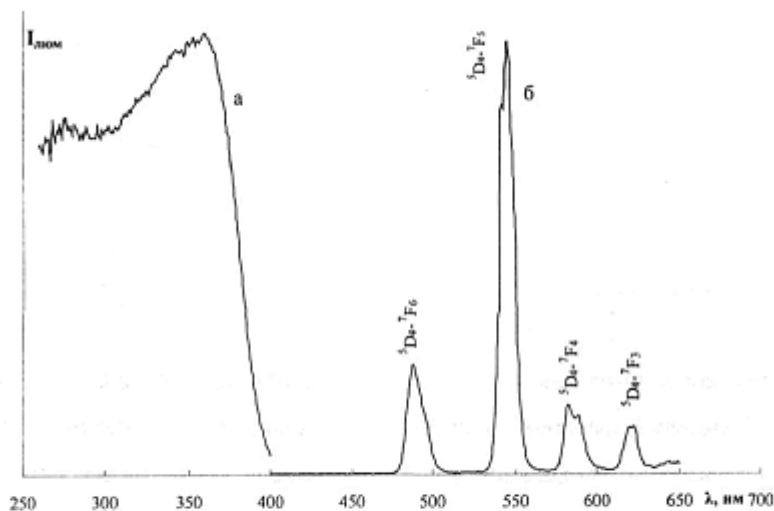


$H_2L(1) \quad n = 2$

$H_2L(2) \quad n = 3$

$H_2L(3) \quad n = 4$

$H_2L(4) \quad n = 7$



Фіг 1.

Спектри збудження (□ люм. = 545 нм) - а та люмінесценції (□ зб = 355 нм) - б твердого зразку комплексу  $Tb_2L(3)_3 \cdot 2H_2O$ .

---

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

---

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

---

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