



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00421**

(22) Data de depozit: **19/06/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2020** BOPI nr. **7/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2016 BOPI nr. **12/2016**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI,**
*BD. PROF. DIMITRIE MANGERON NR.67,
IAȘI, IS, RO*

(72) Inventatori:
• **STAN CORNELIU SERGIU, STR. ȚUȚORA
NR.7C, BLE.3, SC.C, ET.3, AP.16, IAȘI, IS,
RO;**
• **POPA MARCEL, ALEEA DOMENII NR. 36,
IAȘI, IS, RO;**

• **HORLESCU PETRONELA,**
*BD. DIMITRIE CANTEMIR NR. 9, BL. B3,
SC. B, AP. 14, IAȘI, IS, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
STAN C. S. ȘI COLAB.,
**"PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF
NOVEL Y(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) AND
Tb(III) COMPLEXES WITH
2-(1H-1,2,4-TRIAZOL-3-YL)PYRIDINE",
INORGANICA CHIMICA ACTA, VOL. 429,
PP. 160-167, 2015; US 6123871**

(54) **COMPOZIT FOTOLUMINESCENT PE BAZĂ DE POLIMERI
HIDROSOLUBILI ȘI COMPLECȘI AI GADOLINIULUI**



1 Invenția se referă la noi materiale compozite cu proprietăți de fotoluminescență,
precum și la un procedeu de obținere al acestora. Materialele compozite sunt realizate prin
3 introducerea unui complex fotoluminescent preparat cu gadoliniu trivalent (Gd^{3+}) și ligandul
2-(1H-1,2,4-triazol-3-il)piridină în matrici polimerice de poli(alcool vinilic) (PAV) și poli(N-vinil-
5 2 pirolidonă) (PVP), fiind o abordare convenabilă de realizare de medii de conversie fonică
ușor adaptabile în configurațiile de funcționare ale unor aplicații. Introducerea complexului
7 de lantanidă în matricile polimerice permite creșterea intensității de emisie fotoluminescentă
a complexului, decuplează structura acestuia de mediul ambiant și permite implementarea
9 facilă în diverse aplicații din domeniul sistemelor și dispozitivelor optoelectronice.

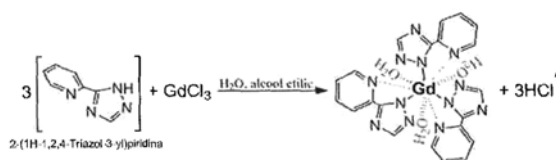
Se cunosc compozite polimerice realizate prin introducerea de complecși de
11 lantanide (de exemplu Eu^{3+} și Tb^{3+}) cu dibenzoilmetida (DBM) având formula generală
 $Ln(DBM)_3$ și de nanostructuri fluorescente de carbon de tip C Dot într-o matrice de
13 poli(metacrilat de metil) (PMMA), obținându-se filme în strat subțire, având o emisie
fotoluminescentă albă, destinate utilizării ca medii de conversie fonică în PC-Led [B. Chen,
15 J. Feng, *White-Light-Emitting Polymer Composite Film Based on Carbon Dots and
Lanthanide Complexes*, J. Phys. Chem. C 119(14), pp. 7865-7872, 2015.
17 doi:10.1021/acs.jpcc.5b00208]. Într-o altă abordare, complecși ai Eu^{3+} , Tb^{3+} și Dy^{3+} cu
acidul 2-hidroxicinotinic (Hnic) și 1,10-fenantrolina (phen) având formulele generale
19 $[Ln(HnicO)_3]_n$, $[Ln(HnicO)_3phen]_n$ au fost introduși în timpul procesului de polimerizare a
metacrilatului de metil (MMA) inițiat de azo bis izobutironitril, obținându-se filme polimerice
21 fotoluminescente [B. Yan, Xi-Chen, *Lanthanide coordination polymer/PMMA hybrid
polymeric films; in-situ composition and photoluminescent properties*, Journal Of
23 Optoelectronics And Advanced Materials 9(7), pp. 2091-2096, 2007]. Complecși ai Tb^{3+}
și Eu^{3+} cu N-hidroxisuccinimidă, respectiv succinimidă au fost introduși într-o matrice
25 polimerică electroconductoare de poli(acid-4-stirensulfonic), obținându-se filme subțiri cu
emisie în zona verde, respectiv roșie, cu peak-uri specifice tranzițiilor radiative ale celor doi
27 cationi [C. S. Stan, M. Popa, N. Marcotte, *Photoluminescent polymer composites based
on new Tb(III) and Eu(III): Maleimide complexes*, J. of Inorganic and Organometallic
29 Polymers and Materials 24(4), pp. 676-683, 2014. doi: 10.1007/s10904-014-0044-x].
Utilizarea poli(N-vinil-2 pirolidonei) (PVP) ca matrice polimerică a fost studiată pentru
31 obținerea unui compozit fotoluminescent sub formă de fibre cu un diametru de circa 500 nm,
obținute prin electrospinning, având introdus în structură un complex de europiu cu teno-
33 trifluoroacetona (TTA) și trifenilfosfinoxid (TPPO) având formula $[Eu(TTA)_3(TPPO)_2]$
[H. Zhang, H. Song, H. Yu, S. Li, X. Bai, G. Pan, Q. Dai, T. Wang, W. Li, S. Lu, X. Ren,
35 H. Zhao X. Kong, *Modified photoluminescence properties of rare-earth
complex/polymer composite fibers prepared by electrospinning*, Applied Physics Lett.
37 90, 103103. 2007. doi: 10.1063/1.2711380]. Introducerea de complecși ai lantanidelor în
matrici de poli(alcool vinilic) (PAV) a fost raportată într-o serie de studii care au vizat de
39 asemenea obținerea unor compozite fotoluminescente. Astfel, complecși ai Sm^{3+} și Tb^{3+} cu
acidul salicilic (Sal) și 1,10 fenantrolina având formula generală $Ln(Sal)_3Phen$ au fost
41 introduși concomitent în matricea de PAV, obținându-se compozite care, prin varierea
raportului dintre cei doi complecși, au condus la emisii fotoluminescentă verde, oranj sau
43 albă [G. Kaur, S. B. Rai, *Luminescence properties of Sm, Tb(Sal)3Phen complex in
polyvinyl alcohol: an approach for white-light emission*, J. Phys. D: Appl. Phys. 44(42)
45 id.425306, 2011. doi: 10.1088/0022-3727/44/42/425306]. Au fost, de asemenea, preparate
compozite fotoluminescente cu complecși ai Eu^{3+} și Tb^{3+} cu triazol-piridin-bistetrazolat,
47 introduși într-o matrice de PAV [S. Di Pietro, D. Imbert, M. Mazzanti, *An efficient
triazole-pyridine-bisietrazolate platform for highly luminescent lanthanide complexes*,
49 Chem. Commun. 50, pp. 10323-10326, 2014. doi: 10.1039/C4CC04060K].

RO 131560 B1

Principalele dezavantaje ale compozitelor pe bază de PAV și PVP și complecși de lantanide raportate până în prezent sunt:	1
- nu valorifică potențialul de obținere a unor compozite fotoluminescente pe bază de PAV și PVP cu complecși ai gadoliniului, unde acesta influențează stările excitate ale ligandului pentru obținerea unei emisii fotoluminescente intense;	3
- nu permit obținerea unei emisii fotoluminescente intense de bandă largă cu un maxim.	5
Cele mai asemănătoare compozite având proprietăți fotoluminescente similare cu compozitele propuse, sunt realizate cu complecși ai Eu^{3+} sau Tb^{3+} cu triazol-piridin-bistetrazolat introduși într-o matrice de PAV și complecși ai Eu^{3+} cu tenoil-trifluoroacetonă având structura generală $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, introduși într-o matrice de PVP de emisie situat în zona albastru-verde a spectrului vizibil.	7
Un studiu al proprietăților de fotoluminescență al unor complecși ai lantanidelor și nu numai, cu triazol piridine, este prezentat de Stan, C. S. și colab. , " Photoluminescent properties of novel Y(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) and Tb(III) complexes with 2-(1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine ", în <i>Inorganica Chimica Acta</i> , 429(2015) , 160-167. Structura și proprietățile acestora au fost analizate prin diferite tehnici, dovedind o emisie remarcabilă sub excitație UV. Complecșii ytriului și gadoliniului au dovedit bune proprietăți fotoluminescente cu emisie de bandă largă în domeniul vizibil.	9
De asemenea, brevetul US 6123871 descrie polimeri fotoluminescenți, prepararea lor și utilizări ale acestora; polimerii fotoluminescenți cuprind unul sau mai mulți pigmenți fotoluminescenți dispersați în soluție apoasă de poli(alcool vinilic) în rapoarte de 2:1 până la 1:5.	11
Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția constă în creșterea intensității de emisie fotoluminescentă în condițiile menținerii structurii complexului de gadoliniu introdus într-o matrice de poli(alcool vinilic) sau polivinil pirolidonă.	13
Compozitul polimeric fotoluminescent cu emisie de bandă largă situată în domeniul vizibil, pe bază de complex de gadoliniu cu 2-(1H-1,2,4-triazol-3-il) piridină ca ligand și polimeri hidrosolubili ca matrice polimerică, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este constituit dintr-un complex de gadoliniu trivalent cu 2-(1H-1,2,4-triazol-3-il) piridină la un raport de combinare metal/ligand de 1:3, fixat într-o matrice polimerică de poli(alcool vinilic) sau poli(N-vinil-2-pirolidonă), rezultând un compozit polimeric cu proprietăți de fotoluminescență.	15
Procedeu de obținere a compozitului polimeric fotoluminescent, conform invenției, constă în aceea că, într-o primă etapă, are loc reacția clorurii de gadoliniu cu 2-(1H-1,2,4-triazol-3-il) piridină la un raport de combinare metal/ligand de 1:3, în mediu de apă/alcool etilic, urmată de etapa de amestecare cu o soluție apoasă de poli(alcool vinilic) sau poli(N-vinil-2 pirolidonă) și prelucrarea soluției rezultate prin centrifugare sau pulverizare pentru a obține un compozit polimeric fotoluminescent cu emisie în zona albastru-verde a spectrului vizibil la excitarea cu radiație UV în domeniul 300...380 nm.	17
Principalele avantaje ale invenției sunt:	19
- stabilitate fizico-chimică ridicată a compozitelor obținute, datorată în principal proprietăților specifice matricii polimerice de PAV și PVP și a izolării structurii complexului de gadoliniu față de mediile externe;	21
- obținerea unei emisii intense fotoluminescente de bandă largă cu un maxim situat la 500...520 nm;	23
- procedeu de preparare facil a compozitelor prin procesarea acestora din soluții apoase care permite obținerea acestora atât în filme subțiri prin tehnici adecvate precum spin sau spray coating, cât și în filme cu diferite grosimi prin varierea corespunzătoare a concentrației soluțiilor apoase de compozit.	25

RO 131560 B1

1 Conform invenției, prepararea compozitelor implică, într-o primă etapă, obținerea
2 soluțiilor apoase de complex, urmată de dizolvarea polimerilor și amestecul soluțiilor
3 corespunzătoare de complex cu cele de polimer. Pentru obținerea complexului de gadoliniu
4 au fost preparate soluțiile de clorură de gadoliniu ($GdCl_3$) prin dizolvarea acesteia în apă
5 bidistilată și de 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-il)piridină prin dizolvarea într-un amestec apă-alcool
6 etilic. Complexul, la un raport molar de combinare 1:3 (metal:ligand) a fost obținut prin
7 amestecarea celor două soluții. Reacția de complexa redată mai jos decurge sub agitare
8 moderată la o temperatură de 45...50°C, timp de aproximativ 180 min, obținându-se
9 complexul cu formula moleculară $Gd(C_7H_5N_4)_3(H_2O)_3$.



15

17 În cea de-a doua etapă, se dizolvă sub agitare energetică la o temperatură de
18 40...45°C, PAV (masa moleculară 45000), respectiv PVP (masa moleculară 50000), în
19 apă bidistilată obținându-se soluții vâscoase de polimer.

21 A treia etapă presupune amestecarea sub agitare energetică a soluției de complex cu
22 fiecare din soluțiile de PAV, respectiv PVP. Soluțiile de compozit rezultate sunt prelucrate
23 prin spin coating sau spray coating pentru obținerea de straturi subțiri sau transferate în
24 matrițe având geometria dorită pentru obținerea unor filme groase.

25 În continuare, este prezentat un exemplu nelimitativ de realizare a invenției, în
26 vederea obținerii compozitelor fotoluminescente.

Exemplu

27 Într-o procedură experimentală tipică, etapa inițială de preparare a complexului
28 $Gd(C_7H_5N_4)_3(H_2O)_3$ implică dizolvarea a 2 mmol de $GdCl_3$ în apă și amestecul cu soluția de
29 ligand 2-(1H-1,2,4-triazol-3-il)piridină pregătită concomitent prin dizolvarea a 6 mmol într-un
30 amestec de 6 mL H_2O și 2 mL etanol. Reacția de complexare decurge sub agitare moderată
31 la o temperatură de circa 45...50°C, timp de aproximativ 180 min. Soluția de complex
32 obținută este împărțită în cantități egale în două recipiente din sticlă și păstrată în această
33 formă pentru etapa de preparare a compozitelor polimerice. Soluțiile de polimer sunt obținute
34 prin dizolvarea a câte 1 g de PAV respectiv PVP în câte 10 mL apă. Procesul de dizolvare
35 decurge sub agitare energetică la o temperatură de 40...45°C, obținându-se în final soluții
36 vâscoase cu aspect transparent. Compozitele au fost preparate prin amestecarea fiecăreia
37 dintre cele două soluții apoase de complex cu soluțiile polimerice de PAV, respectiv PVP.
38 Pentru omogenizarea amestecului, procesul decurge sub agitare continuă timp de 4 h la o
39 temperatură de 40°C. Soluțiile de compozit rezultate sunt transferate în tăvi cu dimensiunea
40 de 50 x 50 mm. Procesul de uscare decurge în condiții ambientale, obținându-se în final filme
41 groase de compozit cu un aspect omogen, translucid în cazul compozitelor cu PAV și
42 transparent în cazul compozitelor cu PVP. Ambele compozite prezintă sub excitație cu
43 radiație UV (300...380 nm), emisii fotoluminescente intense, cu maxime situate în zona
albastru-verde a spectrului vizibil.

RO 131560 B1

Revendicări

1

1. Compozit polimeric fotoluminescent cu emisie de bandă largă situată în domeniul vizibil, pe bază de complex de gadoliniu cu 2-(1H-1,2,4-triazol-3-il) piridină ca ligand și polimeri hidrosolubili ca materice polimerică, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un complex de gadoliniu trivalent cu 2-(1H-1,2,4-triazol-3-il) piridină la un raport de combinare metal/ligand de 1:3, fixat într-o matrice polimerică de poli(alcool vinilic) sau poli(N-vinil-2-pirolidonă), rezultând un compozit polimeric cu proprietăți de fotoluminescență.

2. Procedeu de obținere a unei compozit polimeric fotoluminescent definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, are loc reacția clorurii de gadoliniu cu 2-(1H-1,2,4-triazol-3-il) piridină la un raport de combinare metal/ligand de 1:3, în mediu de apă/alcool etilic, urmată de etapa de amestecare cu o soluție apoasă de poli(alcool vinilic) sau poli(N-vinil-2 pirolidonă) și prelucrarea soluției rezultate prin centrifugare sau pulverizare pentru a obține un compozit polimeric fotoluminescent cu emisie în zona albastru-verde a spectrului vizibil la excitarea cu radiație UV în domeniul 300...380 nm.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 312/2020