



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00421

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

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

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI,
BD. PROF. D. MANGERON NR. 67, IAȘI, IS,
RO

(72) Inventatori:
• STAN CORNELIU SERGIU, STR. ȚUȚORA
NR. 7C, BL. E3, 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

(54) **MATERIALE COMPOZITE FOTOLUMINESCENTE PE BAZĂ
DE POLIMERI HIDROSOLUBILI ȘI COMPLECȘI AI
GADOLINIULUI CU 2-(1H-1,2,4-TRIAZOL-3-IL)PIRIDINĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale compozite fotoluminescente, utilizate în domeniul sistemelor și dispozitivelor optoelectronice. Materialele compozite, conform invenției, se obțin din reacția de complexare a gadoliniului trivalent cu 2-(1H-1,2,4-triazol-3-il)piridina, la un raport de combinare metal/ligand de 1/3, urmată de introducerea complexului preparat în matrice polimerice

de poli(alcool vinilic), respectiv, poli(N-vinil-2-pirolidonă), rezultând pelicule de compozite fotoluminescente cu emisie situată în zona albastru-verde a spectrului vizibil la excitarea cu radiație UV în domeniul 300...380 nm.

Revendicări: 2



DESCRIEREA INVENȚIEI

MATERIALE COMPOZITE FOTOLUMINESCENTE PE BAZĂ DE POLIMERI HIDROSOLUBILI ȘI COMPLECȘI AI GADOLINIULUI CU 2-(1H-1,2,4-TRIAZOL-3-IL)PIRIDINA

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 introducerea unui complex fotoluminescent preparat cu gadoliniu trivalent (Gd^{3+}) și ligandul 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-il)piridina în matrici polimerice de poli(alcool vinilic) (PAV) și poli(N-vinil-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 de lantanidă în matricile polimerice permite creșterea intensității de emisie fotoluminescentă a complexului, decuplează structura acestuia de mediul ambiant și permite implementarea facilă în diverse aplicații din domeniul sistemelor și dispozitivelor optoelectronice.

Se cunosc compozite polimerice realizate prin introducerea de complecși de lantanide (ex. 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 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 [1]. 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 $[Ln(HnicO)_3]_n$, $[Ln(HnicO)_3phen]_n$ au fost introduși în timpul procesului de polimerizare a metacrilatului de metil (MMA) inițiat de azo bis izobutironitril, obținându-se filme polimerice fotoluminescente [2]. Complecși ai Tb^{3+} și Eu^{3+} cu N-hidroxisuccinimida respectiv succinimida au fost introduși într-o matrice 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 cationi [3]. Utilizarea poli(N-vinil-2 pirolidonei) (PVP) ca matrice polimerică a fost studiată pentru obținerea unui compozit fotoluminescent sub formă de fibre cu un diametru de cca. 500 nm obținute prin electrospinning, având introdus în structura un complex de

europiu cu tenoil-trifluoroacetona (TTA) și trifenilfosfin-oxid (TPPO) având formula $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ [4]. Introducerea de complecși ai lantanidelor în matrici de poli(alcool vinilic) (PAV) a fost raportată într-o serie de studii care au vizat de asemenea obținerea unor compozite fotoluminescente. Astfel, complecși ai Sm^{3+} și Tb^{3+} cu acidul salicilic (Sal) și 1,10 fenantrolina având formula generală $\text{Ln}(\text{Sal})_3\text{Phen}$ au fost introduși concomitent în matricea de PAV obținându-se compozite care prin varierea raportului dintre cei doi complecși se obține o emisie fotoluminescentă verde, oranj sau albă [5]. Au fost de asemenea preparate compozite fotoluminescente cu complecși ai Eu^{3+} și Tb^{3+} cu triazol-piridin-bistetrazolat introduși într-o matrice de PAV [6].

Principalele dezavantaje ale compozitelor pe bază de PAV și PVP și complecși de lantanide raportate până în prezent sunt:

- 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.
- nu permit obținerea unei emisii fotoluminescente intense de bandă largă cu un maxim de emisie situat în zona albastru-verde a spectrului vizibil.

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-trifluoroacetona având structura generală $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ introduși într-o matrice de PVP [6,7].

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția este obținerea unor compozite fotoluminescente care să permită atât menținerea structurii complexului de gadolinu și creșterea intensității de emisie fotoluminescentă a acestuia, cât și obținerea de pelicule cu grosime controlabilă prin introducerea în matrici polimerice de PAV și PVP printr-un procedeu de preparare din soluție la temperaturi de lucru coborâte.

Soluția problemei tehnice constă în obținerea unor compozite fotoluminescente sub formă de pelicule cu grosimi diferite, folosind ca matrici polimerice soluții apoase de poli(alcool vinilic) (PAV) sau poli(N-vinil-2 pirolidona) (PVP) la care se adaugă un complex fotoluminescent al Gd^{3+} cu ligandul 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-yl)piridina preparat în prealabil prin reacția dintre clorura de gadolinu

19-06-2015

(GdCl₃) și ligand într-un amestec apă/alcool etilic urmată de omogenizare și îndepărtarea excesului de solvent până la obținerea peliculei de compozit.

Principalele avantaje ale invenției propuse sunt:

- stabilitate fizico-chimică ridicată a compozitelor obținute, datorată în principal proprietăților specifice matricii polimerice de PAV și PVP și a izolării structurii complexului de gadolinu față de mediile externe.
- obținerea unei emisii intense fotoluminescente de bandă largă cu un maxim situat la 500-520 nm.
- 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 sau filme cu diferite grosimi prin varierea corespunzătoare a concentrației soluțiilor apoase de compozit.

Conform invenției, prepararea compozitelor implică într-o primă etapă obținerea soluțiilor apoase de complex urmată de dizolvarea polimerilor și amestecul soluțiilor corespunzătoare de complex cu cele de polimer. Pentru obținerea complexului de gadolinu au fost preparate soluțiile de clorură de gadolinu (GdCl₃) prin dizolvarea acesteia în apă bidistilată și de 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-il)piridina prin dizolvarea într-un amestec apă-alcool etilic. Complexul, la un raport molar de combinare 1:3 (metal:ligand) a fost obținut prin amestecul celor două soluții. Reacția de complexare (Figura 1) decurge sub agitare moderată la o temperatură de 45-50 °C, timp de aproximativ 180 minute obținându-se complexul cu formula moleculară Gd(C₇H₅N₄)₃(H₂O)₃.

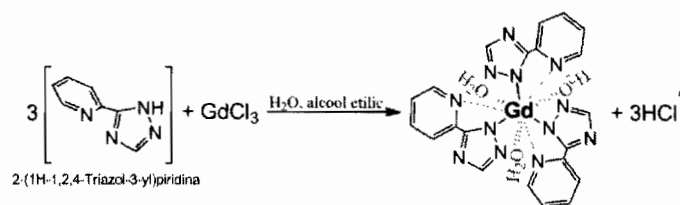


Figura 1. Reacția chimică implicată în obținerea complexului de gadolinu

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

A treia etapă presupune amestecul sub agitare energetică a soluției de complex cu fiecare din soluțiile de PAV respectiv PVP. Soluțiile de compozit rezultate sunt

Handwritten signature and initials in the bottom right corner.

procesate prin spin coating sau spray coating pentru obținerea de straturi subțiri sau transferate în matrițe având geometria dorită pentru obținerea unor filme groase.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției în vederea obținerii compozitelor fotoluminescente:

Într-o procedură experimentală tipică, etapa inițială de preparare a complexului $Gd(C_7H_5N_4)_3(H_2O)_3$ implică dizolvarea a 2 mmol de $GdCl_3$ în apă și amestecul cu soluția de ligand 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-il)piridina pregătită concomitent prin dizolvarea a 6 mmol într-un amestec de 6 mL H_2O și 2 mL etanol. Reacția de complexare decurge sub agitare moderată la o temperatură de cca. 45-50°C, timp de aproximativ 180 min. Soluția de complex obținută este împărțită în cantități egale în două recipiente din sticlă și păstrate în această formă pentru etapa de preparare a compozitelor polimerice. Soluțiile de polimer sunt obținute prin dizolvarea a câte 1 g de PAV respectiv PVP în câte 10 mL apă. Procesul de dizolvare decurge sub agitare energetică la o temperatură de 40-45°C, obținându-se în final soluții vâscoase cu aspect transparent. Compozitele au fost preparate prin amestecarea fiecăreia dintre cele două soluții apoase de complex cu soluțiile polimerice de PAV respectiv PVP. Pentru omogenizarea amestecului, procesul decurge sub agitare continuă timp de 4 ore la o temperatură de 40°C. Soluțiile de compozit rezultate sunt transferate în tăvi cu dimensiunea de 50x50 mm. Procesul de uscare decurge în condiții ambientale, obținându-se în final filme groase de compozit cu un aspect omogen, translucid în cazul compozitelor cu PAV și transparent în cazul compozitelor cu PVP. Ambele compozite prezintă sub excitație cu radiație UV (300-380 nm), emisii fotoluminescente intense, cu maxime situate în zona albastru-verde a spectrului vizibil.

REVENDICĂRI

1. Compozite fotoluminescente cu emisie de bandă largă situată în domeniul vizibil, pe baza unui complex de gadoliniu cu 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-îl)piridina ca ligand și poli(alcool vinilic) și poli(N-vinil-2 pirolidona) ca matrici polimerice, **caracterizate prin aceea că:** se obțin prin reacția de complexare a gadoliniului trivalent cu 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-il)piridina la un raport de combinare metal/ligand de 1/3 urmată de introducerea complexului preparat în matrici polimerice de poli(alcool vinilic) respectiv poli(N-vinil-2 pirolidona) și obținerea de compozite cu proprietăți de fotoluminescență datorită proceselor radiative apărute ca urmare a influenței cationului Gd^{3+} asupra stărilor excitate ale ligandului.

2. Procedeu de preparare a compozitelor fotoluminescente **caracterizat prin aceea că** implică într-o primă etapă prepararea unui complex cu raportul de combinare de 1/3 metal/ligand prin reacția în mediu de apă/alcool etilic a clorurii de gadoliniu și 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-il)piridina, urmată de etapa de amestec cu soluții apoase de poli(alcool vinilic) respectiv poli(N-vinil-2 pirolidona) și obținerea de pelicule de compozite fotoluminescente cu emisie situată în zona albastru-verde a spectrului vizibil la excitarea cu radiație UV din domeniul 300-380 nm.