



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00572**

(22) Data de depozit: **11/08/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**28/02/2018** BOPI nr. **2/2018**

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000, STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI - INFPLR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:

- VASILIU ILEANA CRISTINA, STR. DRUMUL TABEREI NR. 77B, BL. TS37, SC. 1, ET.9, AP.56, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- EMANDI ANA, STR. ALEXANDRU DEPĂRĂTEANU NR.11, AP.5, PARTER, BL.B, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- IONITĂ IULIAN, ALEEA BORCEA NR. 6, BL. 16, SC. B, ET. 2, AP. 46, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- MATEI ANDREEA, STR. PANAIT IATROPOL NR. 25, AP. 1, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **AZODERIVAT CU RĂSPUNS SHG ULTRARAPID,  
ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE ÎN STARE CRISTALINĂ  
ORDONATĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui azoderivat cu răspuns optic ultrarapid. Procedeul conform inventiei constă în aceea că se prepară soluții saturate de compus organic 1-fenil-3-metil-4-azo-(1'-carboxifenilen)-5-onă, care sunt supuse ultrasonării timp de 5 min, crescând progresiv, din 10 în 10 min, până la 50 min, la o frecvență de ultrasونare de 24...27 Hz, apoi se colectează cristalele precipitatului

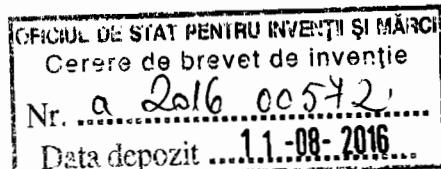
rezultat și se supun iradieri laser cu o intensitate a radiației laser absorbită constantă de 200 mW, până la atingerea semnalului constant, de saturație SHG, corespunzător ordonării cristaline moleculare maxime.

Revendicări: 7

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





## 12.2 Descrierea inventiei

### Azoderivat cu raspuns SHG ultrarapid si procedeu de obtinere in stare cristalina ordonata

Prezenta invenție se referă la un azoderivat ce apartine clasei azoderivatilor pirazolonici, cu activitate optic neliniera de dublare a frecventei radiatiei incidente si raspuns SHG ultrarapid, in stare solida de pudra cristalina.

Optica neliniara este un domeniu de cercetare care ofera multe aspecte provocatoare. Odata cu dezvoltarea tehnicilor de investigare care se adreseaza fenomenelor care au loc la suprafata sau interfata prin armonica de ordin doi SHG a fost posibila investigarea comportarii optic neliniare, atat in filme polimerice cat si in materiale poroase si solide cristaline.

Un aspect primordial este reprezentat de posibilitatile de aranjare a moleculelor sau cristalelor asimetrice pentru a da raspunsuri optice ultrarapide  $\sim 10^{-15}$  s. Astfel, a aparut o noua directie in dezvoltarea materialelor cu comportare NLO, care sa prezinte atat neliniaritate optica cat si raspunsuri de femto secunda, considerate a fi de mare interes pentru toate aplicatiile care au la baza utilizarea proprietatilor optice.

Candidati cei mai atractivi, care au fost testati privind neliniaritatea si raspunsul optic ultrarapid, prin tehnica SHG au fost materialele organice, deoarece pe de o parte moleculele organice poseda legaturi chimice cu electroni de tip  $\pi$ , care pot fi usor delocalizati, generand sisteme de fire moleculare cu electroni mobili care reprezinta potentialul incontestabil al unui raspuns neliniar puternic, iar pe de alta parte pot fi usor ajustate structural pentru diverse cerinte practice.

Lucrarile de inceput in acest domeniu au demarat cu molecule organice mari dat fiind semnalul neliniar foarte intens. Ulterior aceste molecule si-au pierdut pozitia de leader, deoarece in stare solida raspunsul neliniar nu era cel asteptat, fiind marcat de dependenta acestuia de densitatea solidului, asigurata prin realizarea unui grad inalt de compactizarea a unitailor structurale, imposibil de realizat de catre moleculele mari.

Din aceste motive cercetarile au fost orientate spre design-ul moleculelor organice mici cu impachetare cristalina cat mai compacta si raspuns neliniar ridicat. [Highly Efficient Third-Order Optical Nonlinearities in Donor-Substituted CEE Molecules.” J. C. May, J. H. Lim, I. Biaggio, N. N. P. Moonen, T. Michinobu, F. Diederich, Opt. Lett. 30, 3057 (2005)]

Obtinerea moleculelor mici cu grad inalt de impachetare si cu comportare NLO manifestata la interactia dintre un camp electric puternic asociat de obicei cu o radiatie laser intensa si o densitate electronica usor polarizabila, necesita in fapt un anumit potential cuantic al moleculei.

Fenomenul NLO rezonant, care implica absorbtia a doi sau mai multi fotoni apare atunci cand energia radiatiei laser este multiplu al diferentelor de energie dintre starea fundamentala si starile excitate ale moleculei. In aceste conditii un electron poate sa realizeze o tranzitie de pe o stare fundamentala pe o stare excitata prin absorbtie neliniara, fenomene care nu au loc in optica neliniara nerezonanta.

Henry A. Kurtz, James J. P. Stewart, Kenneth M. Dieter [Henry A. Kurtz, James J. P. Stewart, Kenneth M. Dieter, *Calculation of the nonlinear optical properties of molecules*, Journal of Computational Chemistry, 11(1), 82, (1990)], au demonstrat prin teoriile cuantice *MOPAC semiempirical program*, in care au determinat si corelat valorile momentului de dipol ( $\mu$ ), polarizabilitate ( $\alpha$ ), hiperpolarizabilitate de ordin I ( $\beta$ ), si hiperpolarizabilitate de ordin II ( $\gamma$ ), ca raspunsul optic neliniar nerezonant este dominat de transfer de sarcina Donor – Acceptor, la care sa participe forme mezomere ale starii fundamentale, considerate a fi starile virtuale din SHG nerezonant.

Parametrii optic neliniari macroscopici ai unui material se pot stabili in termenii de SHG,

prin determinarea susceptibilitatii macroscopice,  $\chi^{(2)}$ , sau in termenii absorbtiei de doi fotoni, 2PA, cu ajutorul parametrilor cristalografici, volumul celulei, densitatea moleculara intr-o celula, interactiile moleculare care produc un grup punctual ce favorizeaza excitatii intramoleculare in interiorul orbitalilor HOMO si respectiv LUMO in urma carora acestia se poate scinda in mai multi multipleti pe care pot sa apară tranzitii de dipol electric sau magnetic, permise sau interzise de regulile de selectie.

Jimena S. Zugazagoitia, si altii [Jimena S. Zugazagoitia, Mauricio Maya, Carlos Damián-Zea, Pedro Navarro, Hiram I. Beltrán, Jorge Peón, Excited-State Dynamics and Two-Photon Absorption Cross Sections of Fluorescent Diphenyl-Tin<sup>IV</sup> Derivatives with Schiff Bases: A Comparative Study of the Effect of Chelation from the Ultrafast to the Steady-State Time Scale, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2), 704, (2010)], semnaleaza posibilitatea aparitiei acestor stari de excitare intramoleculara in interiorul orbitalilor HOMO si respectiv LUMO, la moleculele organice mici din clasa bazelor Schiff si a azoderivatilor.

Astfel, obtinerea moleculelor organice mici, cu grad inalt de impachetare si de reversibilitate intre starile mezomere cu grupari Donor – Acceptor ingenios alese, a devenit primordiala. Cu toate acestea o bariera decisiva ramane impachetarea cristalina care poate mari intensitatea semnalului NLO sau poate sa-l anuleze prin stingerea asimentriei moleculare in cursul impachetarii.

**Scopul prezentei inventii** a fost acela de a obtine un produs cu rapsuș ultrarapid SHG (de ordinul  $\sim 10^{-15}$  s) utilizand o molecule organica mica, din clasa azoderivatilor care a permis modelarea gradului de impachetare cristalina si studiul influentei impachetarii cristaline asupra intensitatii semnalului SHG ultrarapid.

Pentru realizarea acestui scop s-a ales ca molecule organica 1-phenyl-3-methyl-4-azo-(1'-carboxi phenylene)-5-one (PhMAP), figura 1, stabila in conditii normale de temperatura si presiune, care a fost sintetizata si care a prezentat raspunsuri SHG promitatoare la testelete preliminare, manifestand o foarte buna rezistenta termica.

Este binecunoscut faptul ca azoderivatii prezinta tautomerie azo-hidrazo cu populatii echimolare in stare solida cu structuri mezomere asa cum este schematic reprezentat in Figura 2.

Existenta formelor tautomerie asigura o mobilitate electronica fara bariere corespunzatoare formelor mezomere ale fiecarui tautomer chiar in stare solida, motiv pentru care stabilitatea foarte buna in conditii normale si in stare solida a acestei molecule este puternic raspunzatoare de succesul prezentei raspunsului ultrarapid SHG.

## Procedeul de obtinere a starii cristaline ordonate

- A fost sintetizat (PhMAP) dupa metoda din literatura A. Emandi, O. Maior, M. Negoiu, L. Lazar, *Coloranti pe baza de 1-(2- benziazolil )-3-metil-5-pirazolona*, Rev. Chim. (Bucuresti), 1994, 45, 179 -182,
- S-au cantarit 20 g de compus brut si s-au tratat initial cu 50 ml metanol p. a. pentru îndepărtarea impurităților usor solubile;
- Compusul solid separat dupa acest tratament a fost dizolvat intr-un amestec de solventi DMSO:Etanol:Alcool izopropilic = 1:4:2 (v/v/v).
- Volumul amestecului de solventi utilizat pentru dizolvarea (PhMAP), se regleaza prin adaugare in picatura sub agitare magnetica pana la dizolvarea ultimului cristal de substanta pentru obtinerea unei solutiei saturate,
- S-au realizat mai multe esantioane de solutii saturate care au fost supuse ultrasonarii timp de incepand de la 5 minute si crescand progresiv din 10 in 10 pana la 50 de minute, la o frecventa de ultrasonare de 24-27 Hz / 250 W. Paharul fiecarui esantion cu solutie ultrasonata se acopera cu o folie de celofan perforata si se aduce intr-o baie de gheata timp de  $\frac{1}{2}$  ora, interval in care se depune substanta recristalizata sub forma unui precipitat recristalizat abundant, proba (2-7);
- Imediat dupa depunerea precipitatului, se colecteaza cristalele si se supun iradierii laser cu o

intensitate constanta de 200 mW. Operatiunea se repeta pana se atinge SHG de saturatie (adica SHG constanta) corespunzator probei 7.

- Proba 7 a fost apoi pregatita pentru investigarea variatiei intensitatii SHG cu cresterea intensitatii laser, prin uscare la vis si indepartarea totala a oricaror urme de solvent.
- Dupa 48 de ore se separa o pudra cristalina de culoare orange, proba (7).
- Studiul variatiei intensitatii SHG cu intensitatea radiatiei laser pe proba 7, s-a inceput de la 10 mW, adica sub intensitatea laser la care s-a obtinut saturarea SHG, pentru a verifica existaenta unei saturari SHG. S-a verificat astfel ca numai intensitati laser mai mari decat intensitatea la care a aparut saturarea SHG sunt si cele concludente in acest studiu, iar saturarea SHG poate fi considerata atat prag de ordonare cristalina cat si prag de la care incepe relatia structura cristalina – intensitate a radiatiei laser.

### **Explicarea rolului ultrasonorii**

Ultrasonarea este inventia pe care o prezantam in aceasta cerere, ca metoda prin care se pot obtine structuri cristaline cu grad inalt de impachetare. Am ales aceasta varianta si am investigat efectul ultrasonorii asupra ordonarii cristaline prin inregistrarea semnalelor SHG pentru diferite stadii de ultrasonare pana la semnal SHG constant.

Frecvențele ultrasonice nu afectează legăturile chimice puternice de tip covalent, dar pot sa intervină în reorientarea și ordonarea interacțiilor Van der Waals și a legăturilor de hidrogen.

Astfel, ultrasonarea produce o dezagregare a asociațiilor moleculare din amestec prin ruperea legăturilor slabe și refacerea lor după încetarea ei, generând agregate cristaline de dimensiuni micrometrice ce devin germenii de cristalizare ordonată.

### **Rezultatele experimentale care atesta inventia**

Verificarea raspunsului SHG nerezonant ultrarapid, s-a studiat prin inregistrarea semnalelor SHG la aceeași intensitate laser de 200 mW, și pentru diferite stadii de ordonare a cristalina sub acțiunea ultrasonorii cu aceeași frecvență dar durată de ultrasonare diferită. În figura 3 sunt prezentate semnalele de femtosecunda SHG pentru diferitele etape de impachetare cristalina sub acțiunea ultrasunetelor. Impachetarea cristalina diferită s-a realizat folosind o soluție saturată care a fost împărțita în mai multe porțiuni/esantioane. Aceste esantioane au fost ultrasonate cu aceeași frecvență dar interval de timp diferit. După ultrasonarea fiecarui esantion de soluție s-au colectat prin racire la -5°C – 0°C, cristalele compusului studiat și s-a investigat raspunsul SHG pana la constant.

Raspunsul SHG ultrarapid pentru proba (7) ce corespunde ordonarii cristaline maxime, realizat prin ultrasonarea de saturatie atinsa la dupa 50 minute, a determinat alegerea probei 7 pentru studiul variatiei intensitatii SHG cu variatia intensitatii laser, Figura 4.

Prin compararea maximelor SHG obținute pe produs proaspăt recristalizat (figura 3.) și pe produs uscat (figura 3), se observă o deplasare a acestor maxime de la 2.45 eV (produs proaspăt recristalizat cu rest de solvent, figura 3) la 3.15 eV (produs uscat figura 3). Se poate concluziona că există și o contribuție a solventului retinut la interfața cristalina care se manifestă atât prin apariția unui umar SHG de intensitate mică ~ 2.22 eV, cât și prin nivele energetice de femtosecunda mai săcăzute ~ 2.45 eV. Contribuția solventului sugerează un aspect pozitiv privind potentialul compusului de a fi ajustat în raspunsul SHG prin procesare ca film, prin alegerea unui mediu potrivit.

Mentionăm că s-au realizat investigații privind modificarea intensitatii SHG cu variatia intensitatii laser și pe cele 6 probe cristaline, dar cea mai spectaculoasă variație cu cresterea intensitatii laser a prezentat-o proba 7, care a înregistrat și SHG de saturatie la 200 mW.

Așa după cum se poate observa în figura 4, creșterea gradului de impachetare prin ultrasonare (proba 7) are un efect direct în creșterea intensitatii semnalului SHG odată cu creșterea

intensitatii radiatiei laser in special dupa pragul de 200 mW pana la 400 mW. Sub pragul de saturatie variatiile sunt nesemnificative (10 mW – 150mW).

Inventia noastra demonstreaza ca exista si o dependenta intre marimea cristalelor solide si intensitatea raspunsului de femtosecunda SHG al compusului, prin aceea ca am generat prin ultrasonare o cantitate mare de germani de cristalizare de dimensiuni micrometrice care au provocat o aranjare cristalina ordonata a celulei elementare si o repartitie anizotropica a acestui semnal.

### **Avantajele ordonarii cristaline**

- Molecula organica prezentata in aceasta inventie face parte dintr-o serie de azoderivati care se obtin relativ usor;
- Produsul are o componitie care ii asigura o foarte buna stabilitate in conditii normale si o rezistenta termica foarte buna in raport cu efectele termice generate de impactul cu radiatia laser;
- Produsul poate fi usor purificat cantitativ, cu un randament mediu de 92%, prin recristalizare;
- Procesul de recristalizare este usor de controlat si de realizat;
- Produsul are o dimensiune moleculara si un aranjament al gruparilor polare care permite o aranjare compacta a dimerilor in celula elementara si amplificarea asimentriei moleculare.

### **Bibliografie:**

1. D. J. Williams, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1984, 23, 690.
2. J. R. SHeats, P. F. Barbara, Accounts Chem. Res. 1999, 32, 191-192.
3. K. H. Drexhage, P. F. Barbara, (ed), Structure and Properties of Laser Dyes, Topics and Applied Physics, Springer-Verlag, Berlin, 1973, 144-193.
4. Ana Emandi, Cristina Vasiliu, Marilena Vasilescu, Mariana Voicescu, Rodica Bandula, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, J. of Optoelectronics and Advanced Materials., 2007, vol.9, nr. 5, p.1347-1357
5. CN101845040 (A), SHUWEN FENG si al. C07D409/06(2010)
6. EP0943630 (A1), KANITZ ANDREAS DR si al, C08F222/06, (1999)
7. DE19739774 (A1), SCHROF WOLFGANG DR si al., C07F19/00, (1999)
8. US5804101 (A), MARDER SETH R si al., G02F1/361, (1998)
9. US2005139813 (A1), Yasuhiro Yamaguchi si al., F21V 9/00, (2005)
10. TW201038709 (A), CHENG CHIEN-HONG si al, C07F15/00,(2010)
11. CN102243411 (A), BING YAN si al., G02F1/355,(2011)
12. CN102146077 (A), JIANGUANG GUO si al., C07D235/02,(2011)
13. US2004152826 (A1), M.J.Therien si al. C08L1/00, (2004)
14. US2012100628 (A1), SUN WENFANG si al, C07D401/04, (2012)
15. US2010295032 (A1), TSAI JUI-YI si al, C07F15/00, (2012)
16. US2012107989 (A1), XIA CHUANJUN si al., C07F15/00, (2012)
17. WO2012007103 (A1),(2012) MERCK PATENT GMBH [DE]; A61N5/00
18. A. Emandi, O. Maior, M. Negoiu, L. Lazar, Revista de Chimie, 1994, 45, 3, 179-182

**12.3 Revendicări:**

1. Molecule organice mici, **caracterizate prin aceea că isi amplifica asimetria moleculara prin recristalizare .**
2. Produs conform revendicarii 1 **caracterizat prin aceea că prezinta o activitate optica neliniara nerezonanta cu raspuns ultrarapid SHG.**
3. Produs care conform revendicarii 2, **este caracterizat prin aceea ca, permite recristalizarea din amestec de solventi.**
4. Produs care conform revendicarii 3, **este caracterizat prin aceea ca, rezista la ultrasonare atat in solutie cat si sub forma de suspensie la rece in solutie saturata.**
5. Produs care conform revendicarii 4, **este caracterizat prin aceea ca, poate fi recristalizat cantitativ cu randament de 92%.**
6. Procedeu de obtinere a ordonarii cristaline, **caracterizat prin aceea că semnalul ultrarapid SHG creste odata cu ordonarea cristalina pana la un semnal constant, sau de saturatie, apreciat a fi corespunzator ordonarii cristaline maxime.**
7. Produs care prezinta in starea de ordonare cristalina maxima o varietate a intensitatii semnalului SHG cu intensitatea radiatiei laser incidente peste SHG de saturatie.

#### 12.4 Desene:

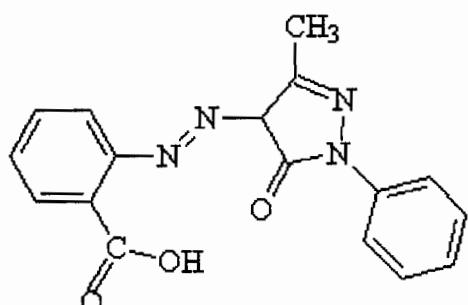


Figura1. 1-phenyl-3-methyl-4-azo-(1'-carboxi phenylene)-5-one (PhMAP)

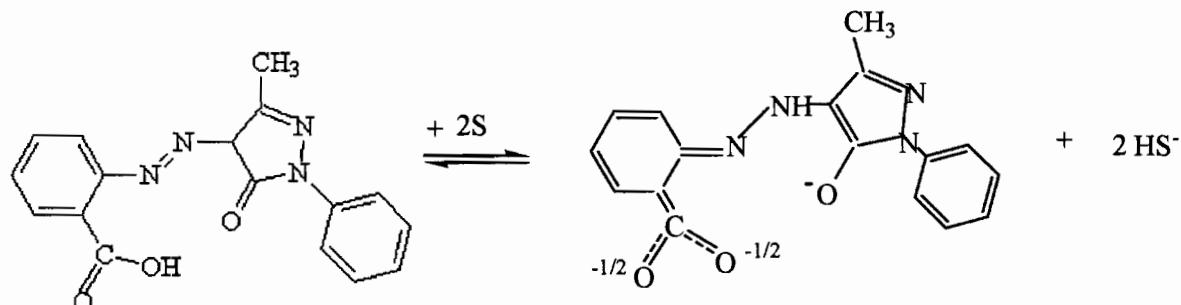


Figura 2. Structurile tautomere azo-hidrazo ale 1-phenyl-3-methyl-4-azo-(1'-carboxi phenylene)-5-one (PhMAP)

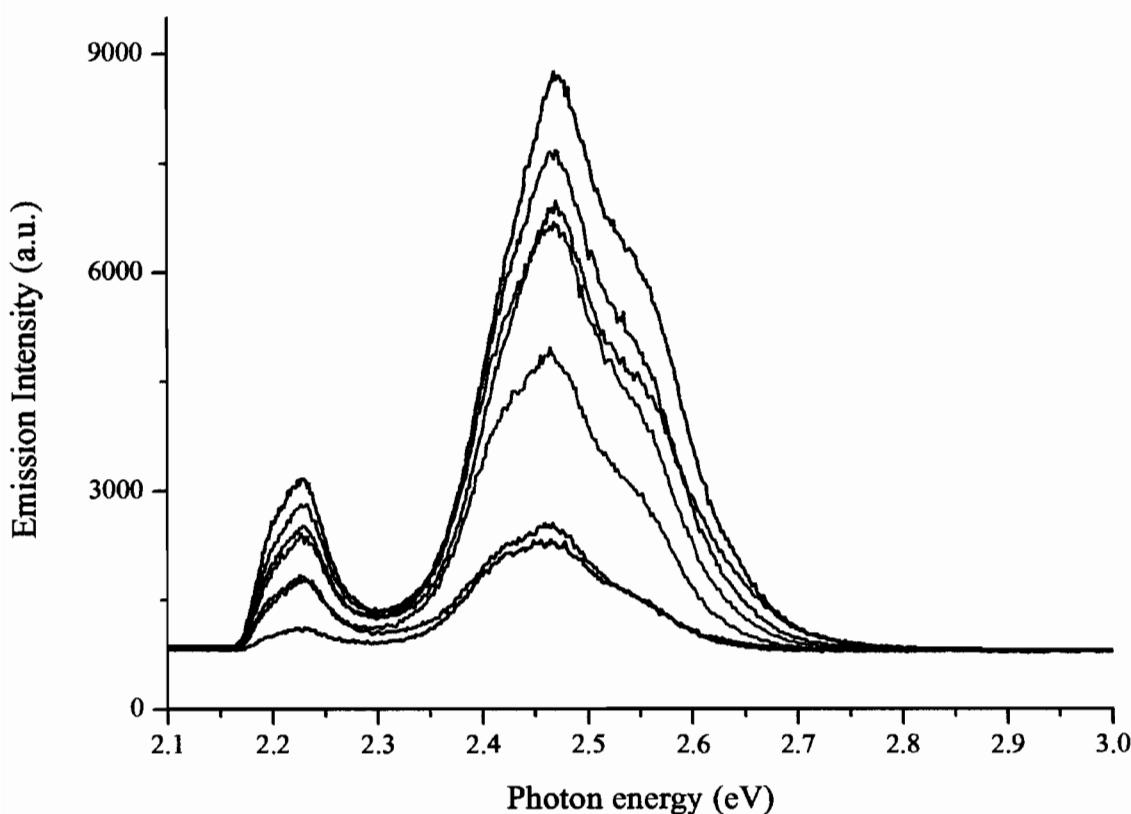


Figura 3. Variatia semnalului SHG pentru etapele de cristalizare:

**negru** - proba neultrasonata, **albastru** - proba solida ultrasonata 5 minute, **galben**- proba solida ultrasonata 15 minute , **mov** - proba solida ultrasonata 25 minute, **rosu** - proba solida ultrasonata 35 minute; **verde** - proba solida ultrasonata 45 minute, **bleu** - proba solida ultrasonata 50 minute

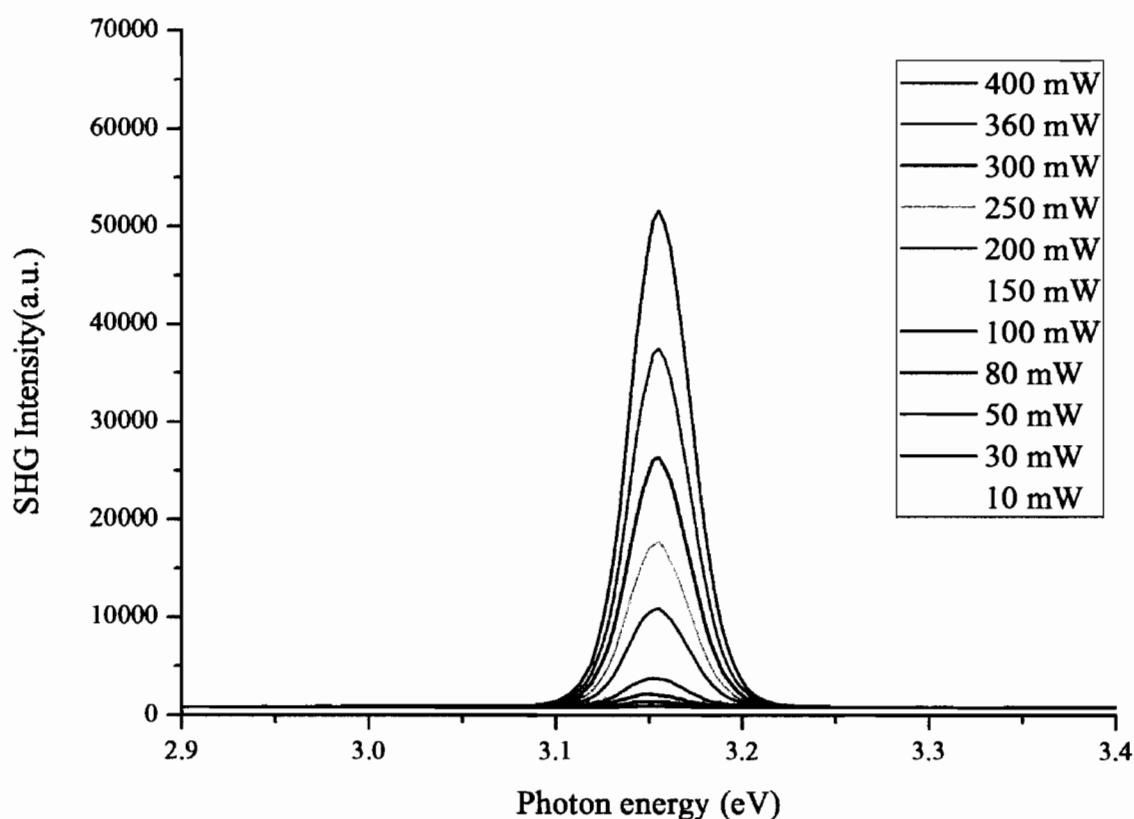


Figura 4. Variatia intensitatii semnalului SGF (femtosecunda), a probei (7), cu intensitatea radiatiei laser; Legenda intensitatilor este mentionata in figura