



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2022** BOPI nr. **2/2022**

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

(73) Titular:

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

(72) Inventatori:

- **VASILIU ILEANA-CRISTINA, STR.DRUMUL TABEREI NR.55, BL.R5, SC.B, ET.1, AP.49, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **EMANDI ANA, STR. ALEXANDRU DEPĂRĂȚEANU NR.11, AP.5, PARTER, BL.B, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **IONIȚĂ 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 1528805 A**

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



# RO 132385 B1

1 Prezenta invenție se referă la un azoderivat ce aparține clasei azoderivaților pirazo-  
lonici, cu activitate optic neliniară de dublare a frecvenței radiației incidente și răspuns SHG  
3 ultrarapid, în stare solidă de pudră cristalină.

5 Optica neliniară este un domeniu de cercetare care oferă multe aspecte provoca-  
toare. Odată cu dezvoltarea tehnicilor de investigare care se adresează fenomenelor care  
7 au loc la suprafață sau interfață prin armonica de ordin doi SHG a fost posibilă investigarea  
comportării optic neliniare, atât în filme polimerice cât și în materiale poroase și solide  
cristaline.

9 Un aspect primordial este reprezentat de posibilitățile de aranjare a moleculelor sau  
cristalelor asimetrice pentru a da răspunsuri optice ultrarapide  $\sim 10^{-15}$  s. Astfel, a apărut o  
11 nouă direcție în dezvoltarea materialelor cu comportare NLO, care să prezinte atât neliniari-  
tate optică cât și răspunsuri de femto secundă, considerate a fi de mare interes pentru toate  
13 aplicațiile care au la bază utilizarea proprietăților optice.

15 Candidații cei mai atractivi, care au fost testați privind neliniaritatea și răspunsul optic  
ultrarapid, prin tehnica SHG au fost materialele organice, deoarece pe de o parte moleculele  
organice posedă legături chimice cu electroni de tip  $\pi$ , care pot fi ușor delocalizați, generând  
17 sisteme de fire moleculare cu electroni mobili care reprezintă potențialul incontestabil al unui  
răspuns neliniar puternic, iar pe de altă parte pot fi ușor ajustate structural pentru diverse  
19 cerințe practice.

21 Lucrările de început în acest domeniu au demarat cu molecule organice mari dat fiind  
semnalul neliniar foarte intens. Ulterior aceste molecule și-au pierdut poziția de leader,  
deoarece în stare solidă răspunsul neliniar nu era cel așteptat, fiind marcat de dependența  
23 acestuia de densitatea solidului, asigurată prin realizarea unui grad înalt de compactizare a  
unităților structurale, imposibil de realizat de către moleculele mari.

25 Din aceste motive cercetările au fost orientate spre design-ul moleculelor organice  
mici cu împachetare cristalină cât mai compactă și răspuns neliniar ridicat. [**Highly Efficient  
27 Third-Order Optical Nonlinearities în Donor-Substituted CEE Molecules**”. J. C. May,  
J. H. Lim, I. Biaggio, N. N. P. Moonen, T. Michinobu, F. Diederich, *Opt. Lett.* **30**, 3057  
29 (2005)].

31 Obținerea moleculelor mici cu grad înalt de împachetare și cu comportare NLO  
manifestată la interacția dintre un câmp electric puternic asociat de obicei cu o radiație laser  
intensă și o densitate electronică ușor polarizabilă, necesită în fapt un anumit potențial  
33 cuantic al moleculei.

35 Fenomenul NLO rezonant, care implică absorbția a doi sau mai mulți fotoni apare  
atunci când energia radiației laser este multiplu al diferențelor de energie dintre starea funda-  
mentală și stările excitate ale moleculei. În aceste condiții un electron poate să realizeze o  
37 tranziție de pe o stare fundamentală pe o stare excitată prin absorbție neliniară, fenomene  
care nu au loc în optica neliniară nerezonantă.

39 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  
41 molecules, Journal of Computational Chemistry, 11(1), 82,(1990)**], au demonstrat prin  
teoriile cuantice MOPAC semiempirical program, în care au determinat și corelat valorile  
43 momentului de dipol ( $\mu$ ), polarizabilitate ( $\alpha$ ), hiperpolarizabilitate de ordin I ( $\beta$ ), și hiperpolari-  
zabilitate de ordin II ( $\gamma$ ), ca răspunsul optic neliniar nerezonant este dominat de transfer de  
45 sarcina Donor - Acceptor, la care să participe forme mezomere ale stării fundamentale,  
considerate a fi stările virtuale din SHG nerezonant.

# RO 132385 B1

Parametrii optic neliniari macroscopici ai unui material se pot stabili în termenii de SHG, prin determinarea susceptibilității macroscopice,  $\chi^{(2)}$ , sau în termenii absorbției de doi fotoni, 2PA, cu ajutorul parametrilor cristalografiei, volumul celulei, densitatea moleculară într-o celulă, interacțiunile moleculare care produc un grup punctual ce favorizează excitații intramoleculare în interiorul orbitalilor HOMO și respectiv LUMO în urma cărora aceștia se pot scinda în mai mulți multipleți pe care pot să apară tranziții de dipol electric sau magnetic, permise sau interzise de regulile de selecție.

Jimena S. Zugazagoitia, și alții [**Jimena S. Zugazagoitia, Mauricio Maya, Carlos Damián-Zea, Pedro Navarro, Hiram I. Beltrán, Jorge Peon, Excited-State Dynamics and Two-Photon Absorption Cross Sections of Fluorescent Diphenyl-TinIV 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)**], semnalează posibilitatea apariției acestor stări de excitare intramoleculară în interiorul orbitalilor HOMO și respectiv LUMO, la moleculele organice mici din clasa bazelor Schiff și a azoderivaților.

Astfel, obținerea moleculelor organice mici, cu grad înalt de împachetare și de reversibilitate între stările mezomere cu grupări Donor - Acceptor ingenios alese, a devenit primordială. Cu toate acestea o barieră decisivă rămâne împachetarea cristalină care poate mări intensitatea semnalului NLO sau poate să-l anuleze prin stingerea asimetriei moleculare în cursul împachetării.

Scopul prezentei invenții a fost acela de a obține un produs cu răspuns ultrarapid SHG (de ordinul  $\sim 10^{-15}$  s) utilizând o moleculă organică mică, din clasa azoderivaților care a permis modelarea gradului de împachetare cristalină și studiul influenței împachetării cristaline asupra intensității semnalului SHG ultrarapid.

Pentru realizarea acestui scop s-a ales ca molecula organică 1-phenyl-3-methyl-4-azo-(1'-carboxi phenylene)-5-one (PhMAP), fig. 1, stabilă în condiții normale de temperatură și presiune, care a fost sintetizată și care a prezentat răspunsuri SHG promițătoare la testele preliminare, manifestând o foarte bună rezistență termică.

Este bine-cunoscut faptul că azoderivații prezintă tautomerie azo-hidrazo cu populații echimolare în stare solidă cu structuri mezomere așa cum este schematic reprezentat în fig. 2.

Existența formelor tautomerie asigură o mobilitate electronică fără bariere corespunzătoare formelor mezomere ale fiecărui tautomer chiar în stare solidă, motiv pentru care stabilitatea foarte bună în condiții normale și în stare solidă a acestei molecule este puternic răspunzătoare de succesul prezenței răspunsului ultrarapid SHG.

Procedeele de obținere a stării cristaline ordonate:

- a fost sintetizat (PhMAP) după metoda din literatură **A. Emandi, O. Maior, M. Negoiu, L. Lazar, Coloranți pe bază de 1-(2-benzotiazolil)-3-metil-5-pirazolona, Rev. Chim. (București), 1994,45,179-182;**

- s-au cântărit 20 g de compus brut și s-au tratat inițial cu 50 ml metanol p. a. pentru îndepărtarea impurităților ușor solubile;

- compusul solid separat după acest tratament a fost dizolvat într-un amestec de solvenți DMSO:Etanol:Alcool izopropilic = 1:4:2 (v/v/v);

- volumul amestecului de solvenți utilizat pentru dizolvarea (PhMAP), se reglează prin adăugare în picătură sub agitare magnetică până la dizolvarea ultimului cristal de substanță pentru obținerea unei soluții saturate;

# RO 132385 B1

1 - s-au realizat mai multe eșantioane de soluții saturate care au fost supuse ultraso-  
nării timp de începând de la 5 min și crescând progresiv din 10 în 10 până la 50 min, la o  
3 frecvență de ultrasonare de 24-27 Hz/250 W. Paharul fiecărui eșantion cu soluție ultrasonată  
se acoperă cu o folie de celofan perforată și se aduce într-o baie de gheață timp de 1/2 h,  
5 interval în care se depune substanța recristalizată sub forma unui precipitat recristalizat  
abundent, proba (2-7);

7 - imediat după depunerea precipitatului, se colectează cristalele și se supun iradierii  
laser cu o intensitate constantă de 200 mW. Operațiunea se repetă până se atinge SHG de  
9 saturație (adică SHG constanta) corespunzător probei 7;

- proba 7 a fost apoi pregătită pentru investigarea variației intensității SHG cu  
11 creșterea intensității laser, prin uscare la vis și îndepărtarea totală a oricăror urme de solvent;  
- după 48 h se separă o pudră cristalină de culoare orange, proba (7);

13 - studiul variației intensității SHG cu intensitatea radiației laser pe proba 7, s-a început  
de la 10 mW, adică sub intensitatea laser la care s-a obținut saturarea SHG, pentru a verifica  
15 existența unei saturații SHG. S-a verificat astfel că numai intensități laser mai mari decât  
intensitatea la care a apărut saturarea SHG sunt și cele concludente în acest studiu, iar  
17 saturarea SHG poate fi considerată atât prag de ordonare cristalină cât și prag de la care  
începe relația structură cristalină - intensitate a radiației laser.

## 19 *Explicarea rolului ultrasonării*

21 Ultrasonarea este invenția pe care o prezentăm în această cerere, ca metodă prin  
care se pot obține structuri cristaline cu grad înalt de împachetare. Am ales această variantă  
și am investigat efectul ultrasonării asupra ordonării cristaline prin înregistrarea semnalelor  
23 SHG pentru diferite stadii de ultrasonare până la semnal SHG constant.

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

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

## 31 *Rezultatele experimentale care atestă invenția*

33 Verificarea răspunsului SHG nerezonant ultrarapid, s-a studiat prin înregistrarea  
semnalelor SHG la aceeași intensitate laser de 200 mW, și pentru diferite stadii de ordonare  
cristalină sub acțiunea ultrasonării cu aceeași frecvență dar durata de ultrasonare diferită.  
35 În fig. 3 sunt prezentate semnalele de femtosecundă SHG pentru diferitele etape de  
împachetare cristalină sub acțiunea ultrasunetelor. Împachetarea cristalină diferită s-a  
realizat folosind o soluțiile saturată care a fost împărțită în mai multe porțiuni/eșantioane.  
37 Aceste eșantioane au fost ultrasonate cu aceeași frecvență dar interval de timp diferit. După  
ultrasonarea fiecărui eșantion de soluție s-au colectat prin răcire la -5...0°C, cristalele com-  
39 pusului studiat și s-a investigat răspunsul SHG până la constant.

41 Răspunsul SHG ultrarapid pentru proba (7) ce corespunde ordonării cristaline  
maxime, realizat prin ultrasonarea de saturație atinsă la după 50 min, a determinat alegerea  
probei 7 pentru studiul variației intensității SHG cu variația intensității laser, fig. 4.

43 Prin compararea maximelor SHG obținute pe produs proaspăt recristalizat (fig. 3.)  
și pe produs uscat (fig. 3), se observă o deplasare a acestor maxime de la 2,45 eV (produs  
45 proaspăt recristalizat cu rest de solvent, fig. 3) la 3,15 eV (produs uscat fig. 3). Se poate  
concluziona că există și o contribuție a solventului reținut la interfața cristalină care se

# RO 132385 B1

manifestă atât prin apariția unui umăr SHG de intensitate mică ~ 2,22 eV, cât și prin nivele energetice de femtosecundă mai scăzute ~ 2,45 eV. Contribuția solventului sugerează un aspect pozitiv privind potențialul compusului de a fi ajustat în răspunsul SHG prin procesare ca film, prin alegerea unui mediu potrivit. 1  
3

Menționăm că s-au realizat investigații privind modificarea intensității SHG cu variația intensității laser și pe cele 6 probe cristaline, dar cea mai spectaculoasă variație cu creșterea intensității laser a prezentat-o proba 7, care a înregistrat și SHG de saturație la 200 mW. 5  
7

Așa după cum se poate observa în fig. 4, creșterea gradului de împachetare prin ultrasonare (proba 7) are un efect direct în creșterea intensității semnalului SHG odată cu creșterea intensității radiației laser în special după pragul de 200 mW până la 400 mW. Sub pragul de saturație variațiile sunt nesemnificative (10-150mW). 9  
11

Invenția noastră demonstrează că există și o dependență între mărimea cristalelor solide și intensitatea răspunsului de femtosecundă SHG al compusului, prin aceea că am generat prin ultrasonare o cantitate mare de germeni de cristalizare de dimensiuni micrometrice care au provocat o aranjare cristalină ordonată a celulei elementare și o repartiție anizotropică a acestui semnal. 13  
15

Avantajele ordonării cristaline: 17

- molecula organică prezentată în această invenție face parte dintr-o serie de azoderivați care se obțin relativ ușor; 19

- produsul are o compoziție care îi asigură o foarte bună stabilitate în condiții normale și o rezistență termică foarte bună în raport cu efectele termice generate de impactul cu radiația laser; 21

- produsul poate fi ușor purificat cantitativ, cu un randament mediu de 92%, prin recristalizare; 23

- procesul de recristalizare este ușor de controlat și de realizat; 25

- produsul are o dimensiune moleculară și un aranjament al grupărilor polare care permite o aranjare compactă a dimerilor în celula elementară și amplificarea asimetriei moleculare. 27

29

## Bibliografie 31

1. D. J. Williams, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1984, 23, 690. 33

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. 35

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. 37  
39

5. CN 101845040 (A), SHUWEN FENG și al. C07D409/06(2010).

6. EP 0943630 (A1), KANITZ ANDREAS DR și al, C08F222/06, (1999). 41

7. DE 19739774 (A1), SCHROF WOLFGANG DR și al., C07F19/00, (1999).

8. US 5804101 (A), MARDER SETHR și al, G02F1/361, (1998). 43

9. US 2005139813 (A1), Yasuhiro Yamaguchi și al., F21V 9/00, (2005).

10. TW 201038709 (A), CHENG CHIEN-HONG și al, C07F 15/00,(2010). 45

11. CN 102243411 (A), BING YAN și al., G02F1/355,(2011).

# RO 132385 B1

- 1 12. CN 102146077 (A), JIANGUANG GUO și al., C07D235/02,(2011).
13. US 2004152826 (A1), MJ.Therien și al. C08L1/00, (2004).
- 3 14. US 2012100628 (A1), SUN WENFANG și al, C07D401/04, (2012).
15. US 2010295032 (A1), TSAI JUI-YI și al, C07F15/00, (2012).
- 5 16. US 2012107989 (A1), XIA CHUANJUN și al., C07F15/00, (2012).
17. WO 2012007103 (A1),(2012) MERCK PATENT GMBH [DE]; A61N5/00.
- 7 18. A. Emandi, O. Maior, M. Negoiu, L. Lazăr, Revista de Chimie, 1994, 45, 3,  
179-182.

# RO 132385 B1

## Revendicare

	1
Procedeu de ordonare a stării cristaline a 1-(2-benzotiazolil)-3-metil-pirazolonei care constă în:	3
I) îndepărtarea impurităților din 1-(2-benzotiazolil)3-metil-pirazolona prin tratare cu metanol;	5
II) dizolvarea 1-(2-benzotiazolil)3-metil-pirazolonei în amestec de solvenți constând din DMSO, etanol și alcool izopropilic în raport volumetric de 1:4:2 prin agitare magnetică;	7
III) eșantionarea soluției saturate;	9
IV) ultrasonare la frecvența de 24-27 Hz/250 W, timp de 5 până la 50 min, crescând timpul din 10 în 10 min;	11
V) aducerea și menținerea în baie de gheață a eșantioanelor timp de o jumătate de oră pentru cristalizarea 1-(2-benzotiazolil)-3-metil-pirazolonei cu structură cristalină.	13

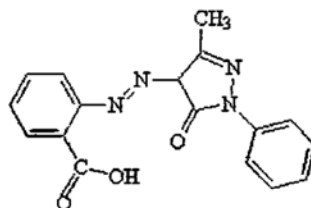


Fig. 1

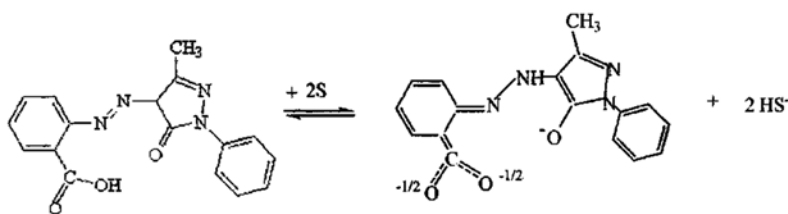


Fig. 2

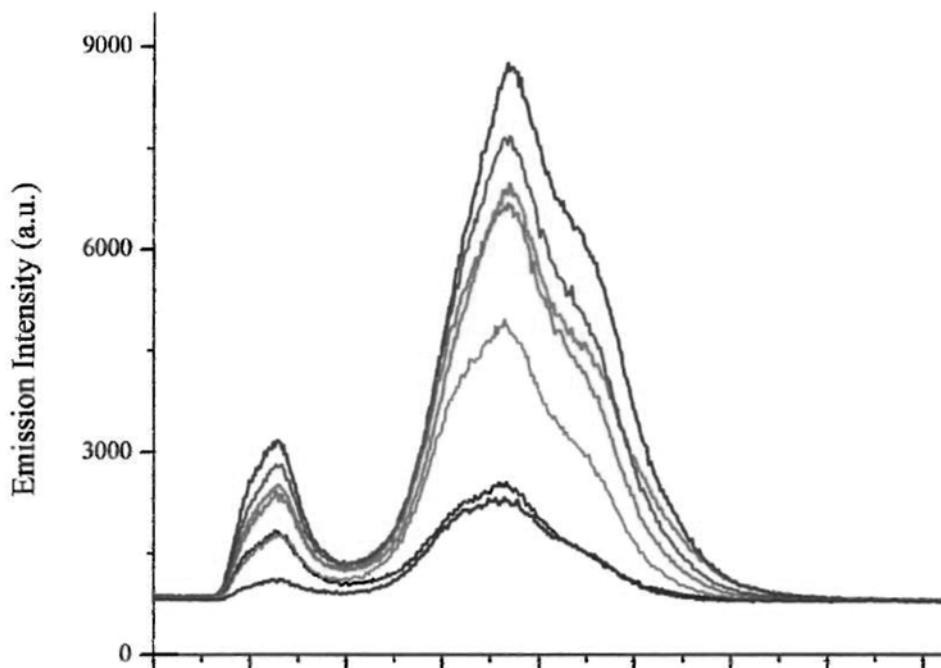


Fig. 3



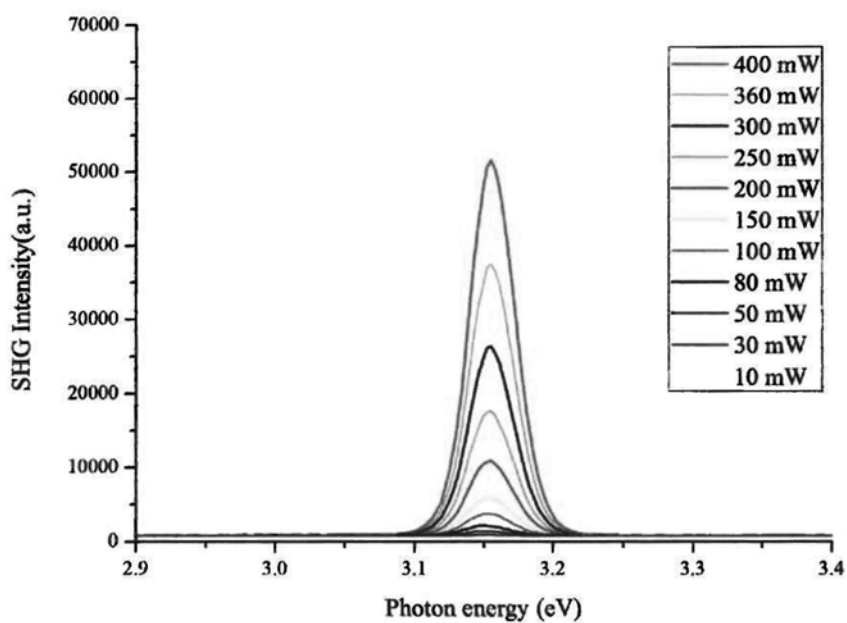


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 70/2022