



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00804**

(22) Data de depozit: **03/12/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2021 BOPI nr. **6/2021**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI
IZOTOPICE-ICSI-, STR. UZINEI NR.4,
COD 240050, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:
• **MARINOIU TEODORA ADRIANA,
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,
SC.A, ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO;**

• **ION SIMONA FILOFTEIA, STR. STRAJA
NR.12, BL.52, SC.A, ET.4, AP.25,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **CAPRIȘ IOAN-CĂTĂLIN,
STR. NICOLAE IORGA, NR.23, BL.AN4,
SC.A, AP.1, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **VARLAM MIHAI, STR. VASILE
OLĂNESCU NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1,
AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(54) **GRAFENE COVALENT FUNCȚIONALIZATE CU AZULENE
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material nanocompozit cu utilizare în diverse dispozitive electrochimice. Procedeu, conform invenției, constă în reacția necatalitică într-o singură etapă dintre oxid de grafenă redus (rGO) dispersat în DMF, sarcozină și 1-formil azulenă, la presiune atmosferică și la temperatura de 145°C, timp de 5 zile, rezultând un material

nanohibrid-grafenă funcționalizată covalent cu azulenă cu o structură mezoporoasă ordonată și porozitate ridicată, care prezintă o concentrație de dopare de 4,43% masic.

Revendicări: 2
Figuri: 7

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



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 2020 0804</u> Data depozit <u>03-12-2020</u>

Documentație tehnică

Grafene covalent funcționalizate cu azulene și procedeu de obținere a acestora

60

Descrierea invenției

Invenția se referă la obținerea unui nou material de tip grafenic, funcționalizat cu azulene și la procedeul de preparare a acestora. Procedeul, conform invenției, utilizează sinteza într-o singură etapă de reacție, având la bază reacția dintre oxidul de grafenă redus și 1-azulencarboxaldehidă, în prezență de sarcozină, care conduce la obținerea grafenelor funcționalizate covalent.

Grafenele pot fi obținute prin exfolierea mecanică sau ultrasonică a grafitului, depunere chimică din vapori, creștere epitaxială sau prin reducerea oxidului de grafena (GO), ultimul fiind deocamdată singurul procedeu care permite obținerea grafenelor comerciale. Prin reacția de reducere a GO se micșorează numărul de defecte din structura grafenică (se reface rețea 2D), ceea ce are ca efect creșterea conductivității. Deși o parte din distorsiunile din planul atomilor de carbon datorate legăturilor C-O persistă parțial și după reducere, îndepărtarea grupărilor funcționale polare (hidroxil, epoxi și carboxil) prin reducerea GO cu diverși agenți reducători (hidrazină, acid ascorbic, NaBH_4 etc.) duce la creșterea hidrofobicității, la insolubilizarea și precipitarea materialului, iar final la obținerea suspensiei de grafenă sub formă de fulgi. Datorită suprafeței specifice mari, precum și a legăturilor de suprafață, grafena și derivații acesteia prezintă un potențial deosebit în ceea ce privește funcționalizarea cu diferiți heteroatomi. Grafena prezintă o suprafață dublă care poate fi modificată printr-o serie de reacții organice. Materialele grafenice facilitează transferul de sarcină atunci când grefarea acestora se face cu molecule electron-donoare, grafena fiind, totodată, un acceptor de electroni eficient [1].

Grafena, este recunoscută ca opțiune promițătoare de suport/catalizator, datorită proprietăților electrice, fizice, chimice, mecanice și electronice remarcabile, fiind potrivite pentru aplicații electrochimice de top (celule solare, electrozi conductivi transparenti, tranzistori, senzori, electrozi pentru pile de combustibil, ultracapacitori etc.). Intre aceste proprietăți, suprafața specifică mare și mobilitatea ridicată a purtătorilor de sarcină au influențat fabricarea de electrozi cu excelente proprietăți electrochimice.

Din punct de vedere chimic, grafena este analogul aromatic gigant al unei poli-molecule care prezintă o conductivitate electrică mare, rezistență mecanică și proprietăți optice superioare. Electronii grafenici sunt dispersați liniar și au comportament de particule fără masă, particularități care favorizează generarea unor proprietăți electronice speciale, precum efectul cuantic Hall, efect electric ambipolar, transparența optică sau efect Dirac. Datorită conductivității electrice remarcabile ($200000 \text{ cm}^2/\text{V s}$), materialele electronice pe bază de grafenă au revoluționat domeniul și consp...

[Handwritten signatures]

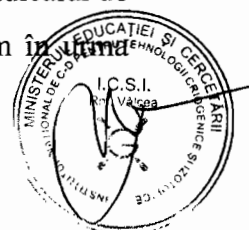


inlocuitori ai clasicului suport carbonic existent. Materialele grafenice facilitează un transfer de sarcină mare atunci când grefarea acestora se face cu molecule electron-donoare precum porfirinele sau ftalocianinele, grafena fiind, totodată și un acceptor de electroni eficient. Această grefare a rețelei de atomi de carbon cu molecule organice prezintă o importanță deosebită în *design*-ul sistemelor nanoelectronice, reprezentând o modalitate eficientă de dopaj a materialului. Proprietățile de conductivitate sau de transport de electroni sunt conservate chiar și în procesul de reducere a grafenei, atunci când se obține oxidul de grafenă redus (rGO). Diverse molecule organice pot fi grefate chimic pe suprafața rGO, cu păstrarea integrității structurale și a structurii electronice a rețelei. Cu toate acestea, studiile axate pe sistemele rGO funcționalizate (în special prin intermediul legăturilor covalente) sunt limitate la câteva exemple, în mare parte datorită agregării ireversibile a rGO, în absența protecției electrostatice sau sterice.

Pe de altă parte, *azulena* (structura **A** din Figura 1), o hidrocarbură aromatică non-benzenoidă, cu proprietăți electronice unice, cum ar fi un moment de dipol mare (1.08 D) și cu o fluorescență aparte, cu tranziția $S_2 \rightarrow S_0$ dominantă, este folosită pentru a dezvolta polimeri conductori, *switch-uri* de fluorescență și receptori anionici. Azulena prezintă o tranziție electronică neobișnuit de slabă $S_0 \rightarrow S_1$ în domeniul vizibil, care îi conferă culoarea albastră. Ca rezultat al acestor proprietăți electronice și optice unice, sinteza derivaților de azulenă pentru aplicații de materiale organice a fost permanent un domeniu activ de studiu [2-5].

Una din trăsăturile ei caracteristice derivă din delocalizarea electronilor dinspre ciclul de 7 atomi către ciclul de 5 atomi, cu formarea unei structuri bipolare (structura **B** din Figura 1), având sarcina pozitivă localizată la nivelul ciclului de șapte și cea negativă la nivelul ciclului de cinci atomi. Datorită acestei particularități, se presupune ca azulena poate fi utilizată cu succes ca material electrocatalitic, deoarece se comportă atât ca acceptor cât și ca donator de electroni [6]. Mai mult decât atât, calculele *ab initio* și semi-empirice au arătat că răspunsul derivaților azulenici poate fi comparabil cu cel al unor molecule de referință din domeniul materialelor de tip donator-acceptor. Primele exemple de compusi cu proprietăți electrocatalitice care încorporează fragmente azulenice au fost raportate pentru sisteme conținând azulene sau guaiaazulene ca grupări donoare, respectiv, dicianovinil sau acid 1,3-dietil-2-barbituric ca fragmente acceptoare. Proprietăți și deosebite au fost observate în cazul cationilor de piridiniu substituiți cu azulenă, precum și în cazul derivaților azo-azulenici. De exemplu, 1-(4-nitrofenilazo)-azulena prezintă armonica de gradul II cu o hiperpolarizabilitate de $80 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$, mai mare decât Disperse Red One (DR1), disponibil comercial [6].

Din punct de vedere al proprietăților electrochimice, azulena poate da atât reacții la anod, cât și la catod, materialele rezultante având conductivitate electrică mare. S-a demonstrat că radicalul de tip cation și bipolaron al 1,3-poliazulenei prezintă conductivitate electrică de 1.22 S/cm în soluție.



59

reacției de oxidare și își păstrează această conductivitate prin protonare cu acid trifloracetic [7]. Mai mult decât atât, poliazulenele obținute electrochimic au proprietăți conductoare relevante, comparative celor ale polianilinei și respectiv politiofenului. Diferența mică de energie între stările de tranziții ale derivaților de azulenă au atras, de asemenea, o atenție tot mai mare pentru aplicațiile din tranzistoarele cu efect de câmp organic (OFETs) [8-13]. De asemenea, conductivitate electrică semnificativă a fost raportată și pentru complecși cu transfer de sarcină (1 – 3 S/cm) cu radical anion azulenice și radical de tetratiofulvenă, demonstrând astfel relevanța derivaților azulenici în familia complecșilor cu transfer de sarcina electroconductorilor. Importanța semnificativă a azulenei în sinteza de materiale multifuncționale este reliefată în studii care au utilizat azulena 1,3-dicarboxilata pentru eficientizarea unor rețele metal organice în adsorpția de hidrogen. Acest rezultat remarcabil (captare de H₂ de 17.5 mg g⁻¹) a putut fi explicat doar presupunând că structura polarizată a azulenei este adecvată pentru a stabiliza moleculele H₂. Azulena și derivații ai acesteia au fost utilizați cu succes în fabricarea de semiconductori organici cu o mobilitate electronică de 0.29 cm²V⁻¹s⁻¹ sau *on-chip* micro-supercapacitori constituiți din polimeri de coordinare conectați prin punți azulenice cu o mobilitate electronică de 5x10⁻³ cm²V⁻¹s⁻¹ [7,14].

Procesele uzuale de sinteză includ activarea și cuplarea regio-selectivă a legăturii C-H la poziția 1 bogată în electroni, care nu necesită grupuri de direcționare și nu este tipică pentru hidrocarburile aromatice obișnuite [15,16].

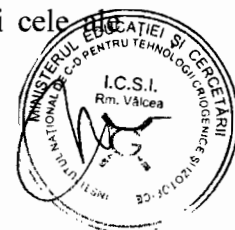
În plus, în ultimii ani, azulena este o componentă importantă a ceea ce se cunoaște sub numele de nanografene - sisteme aromatice condensate cu posibile aplicații în fabricarea de dispozitive spintronice. Nanografenele cu conținut azulenice sunt obținute prin rearanjarea oxidativă Scholl a sistemelor de tip naftil-heliceni și sunt dezvoltate decât foarte recent [17,18].

Modificarea rețelei de carbon prin grefarea fragmentelor organice este importantă în dezvoltarea materialelor pe bază de grafena, datorită faptului că se pot produce grafene stabile multifuncționale. Deși numeroase studii efectuate până în prezent s-au concentrat asupra modificării chimice a grafenei cu diverse funcționalități prin legături covalente sau necovalente pentru modificarea proprietăților sale chimice și fizice, o reacție care să implice legături covalente între derivații ai azulenei și grafenă/ oxidul de grafenă/ oxidul de grafenă redus, nu este cunoscută. În documentarea efectuată până la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea de materiale nanocompozite de grafene funcționalizate covalent cu azulene.

În acest context, având la baza proprietățile unice ale azulenei, ne-am propus funcționalizarea materialelor grafenice cu derivați azulenici, în scopul obținerii unor sisteme care să conserve proprietățile intrinseci ale materialelor inițiale, cât și un sinergism al acestora. Alegerea acestor materiale se bazează pe un efect sinergic între proprietățile conductoare ale azulenei și cele ale materialului grafenic.

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]



58

Astfel, functionalizarea materialelor grafenice cu molecule redox active este de asteptat sa conducă la cresterea performantelor, din moment ce, caracteristica importanta a azulenei este dată de activitatea redox intrinsecă generată prin migrarea unui electron din ciclul de sapte atomi către cel de cinci atomi rezultand atât cation tropiliu cât și anion ciclopentadieniliu. Din acest motiv azulena reactionează atât cu nucleofili cât și cu electrofili, făcand aceasta moleculă versatilă pentru functionalizarea covalentă a materialelor grafenice.

Cicloaditia 1,3-dipolară s-a dovedit a fi metoda cea mai eficientă pentru functionalizarea sistemelor π -conjugate. Cicloaditia 1,3-dipolară în cazul grafenei va produce materiale hibride foarte funcționalizate, reacția având loc nu numai la margini, ci și la legăturile C = C din centrul straturilor de grafenă. Studii recente au arătat că rGO a fost funcționalizat cu succes urmând această cale, cu molecule de porfirină [19].

Scopul invenției

Conform prezentei invenții, printr-un procedeu simplu au fost preparate materiale grafenice funcționalizate covalent cu derivați azulenici pornind de la oxid de grafenă redus (rGO), procedeu prin care s-a demonstrat că se pot lega covalent derivați ai azulenei, folosind o reacție de cicloadiție 1,3-dipolară. In acest caz se formeaza *in situ* o azometină, intermediar rezultat prin condensarea 1-azulen-carboxalhidei cu un α -aminoacid, aici sarcozina.

Elementele de noutate stiintifică derivă din functionalizarea necatalitică a materialelor grafenice cu molecule redox active de tip *derivati azulenici*. In documentarea efectuată până la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea de materiale nanocompozite de grafene functionalizate covalent cu azulene.

Prezenta inventie se referă la un procedeu de obtinere a unui material hibrid pe bază de grafene functionalizate covalent cu azulene. Azulena este grefată prin legături chimice la suprafața rGO cu păstrarea integrității structurale și a structurii electronice a rGO.

Procedeul de sinteză conform prezentei invenții include o metodologia de lucru simplă, prin cicloadiție 1,3-dipolară (Figura 2) după o reacție Prato cu sarcozină și 1-formil azulena și rGO dispersată în DMF, în condiții blande de reacție (presiune atmosferică, temperatură 145 C), timp de cinci zile. Conform prezentei invenții, procedeu de preparare a grafenelor funcționalizate cu azulena este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză (se realizează într-o instalație simplă de laborator - Figura 3), activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat pe parcursul intregului proces, procedeu e economic, iar reactivii si materialele folosite sunt ușor accesibile si relativ ieftine.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în aceea că, se dezvoltă un procedeu de sinteza a materialelor grafenice cu o hidrocarbură non-benzenoidă, păstrandu-se intactă structura de bază a grafenei inițiale și, în plus se grefează covalent resturi azulenice

Handwritten signatures and initials at the bottom of the page.



57

îmbunătăți proprietățile materialului obținut. Astfel, pornind de la un material carbonic relativ ieftin (rGO), printr-un procedeu special conceput de sinteza chimică, se obțin grafene funcționalizate covalent, cu proprietăți fizico-chimice, morfologice și structurale, care să faciliteze utilizarea în diverse dispozitive electrochimice.

56

Descrierea detaliată a invenției

Toate reacțiile au fost efectuate în atmosferă de azot (N_2) cu utilizarea tehnicilor standard Schlenk. Toți reactivii au fost de calitate analitică. Dimetilformamida DMF a fost uscată pe CaH_2 și distilată înainte de utilizare. Alte substanțe chimice au fost achiziționate de la furnizori comerciali și utilizate așa cum s-au primit, cu excepția cazului în care se prevede altfel. Reacțiile care au necesitat condiții anhidre au fost efectuate în atmosfera de azot, în sticlărie uscată. De ex., reacția de cicloadiție 1,3-dipolară folosită aici a fost efectuată sub azot, folosind sticlărie uscată și solvenți anhidri. Experimentul tipic se efectuează într-un balon cu fund rotund de 100 ml, prevăzut cu trei gaturi pentru conectare la refrigerent și la azot.

1-Azulencarboxaldehida a fost preparată prin reacția Vilsmeier (Figura 4) conform protocolului descris în literatura [20].

Procesul de preparare a 1-formil azulenei este descris în continuare. Într-un balon cu fund rotund, prevăzut cu agitare magnetică se introduc la temperatura camerei, în atmosferă inertă de argon, 10 mL DMF uscat (N,N-dimetilformamida), peste care se adaugă lent (15 minute) 3.4 g (2.05 mL, 22 mmol) $POCl_3$. Amestecul este răcit la $0\text{ }^\circ\text{C}$, iar după ce s-a răcit, se picură lent (15 minute) peste o soluție de 2.5 g azulină (agitată puternic, 2000 RPM) în 16 mL DMF sub atmosferă inertă. Pe parcursul picurării amestecului de $POCl_3$ și DMF, soluția din balon se încăzește ușor, observându-se virarea culorii de la albastru la roșu intens. După aproximativ 15 minute de la variația culorii amestecul de reacție se toarnă în 250 mL apă cu gheață, apoi se alcalinizează ($pH=9$) cu soluție de NaOH (10 %) și se extrage în cloroform. Ulterior soluțiile de cloroform reunite se spală repetat cu apă distilată pentru îndepărtarea DMF și se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După evaporarea solventului se va obține un ulei roșu-violet cu un randament de 99.9%.

Materialul grafenic funcționalizat covalent cu azulina, conform invenției, constă în aceea ca se obține pornind de la rGO printr-un procedeu care este descris în continuare.

Oxidul de grafenă redus rGO (40 mg) a fost ultrasonat pentru 30 minute în DMF (40 ml). S-a adăugat 1-formil azulină (500 mg) la suspensie și amestecul a fost încălzit la $145\text{ }^\circ\text{C}$. Sarcosina (900 mg) a fost adăugată în porții (3×300 mg la fiecare 24 de ore) într-o perioadă de 5 zile. După această perioadă, la amestec s-au adăugat 100 ml apă deionizată. Produsul brut a fost filtrat printr-o membrană de nylon de $0.45\text{ }\mu\text{m}$ (G4) pentru a izola materialul pe bază de carbon, care a fost spălat cu apă deionizată, metanol, CH_2Cl_2 și dietil eter, până când filtratul a devenit incolor. Filtratul a fost ultrasonat în DMF timp de 2 ore și filtrat sub vid pentru a se obține materialul rGO funcționalizat cu



azulenă sub forma unui solid negru, care a fost uscat complet sub vid la temperatura camerei timp de 24 de ore.

55

Materialele astfel preparate sunt stabile în soluție și au fost caracterizate printr-o serie de tehnici spectroscopice și de suprafață.

Se prezintă în continuare un exemplu de material tip grafenă funcționalizată cu azulena preparat conform invenției, în legătură cu Fig.5 - Fig.7 ce reprezintă:

-Figura 5 prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopia cu infraroșu Fourier (FTIR),

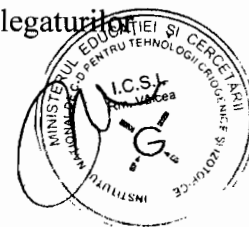
-Figura 6 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET) și distribuția mărimii porilor prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH) pentru rGO,

-Figura 7 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET) și distribuția mărimii porilor prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH) pentru grafena funcționalizată.

Compoziția chimică a materiei prime rGO și a grafenei funcționalizate cu azulene a fost realizată prin măsurători de analiză elementală și este prezentată cantitativ în Tabelul 1. Această tehnică a confirmat prezența N (4.43% wt.) în grafena covalent funcționalizată cu azulena legată prin intermediul unui ciclu piroolidinic format în urma reacției de cicloadiție 1,3 – a intermediarului azometinic.

Formarea grupărilor funcționale de suprafață a fost evaluată folosind spectroscopia de infraroșu Fourier (FTIR). Spectrele FTIR au fost măsurate cu un spectrometru Bruker între 400 și 4000 cm^{-1} . Probele sub formă de pulbere au fost amestecate cu KBr și presate în pelete subțiri pentru măsurători IR. Toate spectrele au fost înregistrate prin acumularea a 32 de scanări la o rezoluție spectrală de 4 cm^{-1} la temperatura camerei.

Figura 5 prezintă spectrele FTIR ale rGO (materia primă) și ale materialului obținut - grafena funcționalizată covalent cu azulena. Spectrul FTIR al rGO este aproape fără caracteristici, cu vibrații scheletice slabe ale domeniilor aromatice în jurul valorii de 2922 cm^{-1} . Absența grupelor funcționale care conțin oxigen în oxidul de grafena rGO initial este în concordanță cu absența vibrației de întindere în jurul regiunii 1700 cm^{-1} . Pentru materialul funcționalizat, se observă unele benzi, care sunt caracteristice azulenei. Acestea sunt în concordanță cu natura aromatică a azulenei observate la 1574 și 1646 cm^{-1} , ca benzi puternice datorate întinderilor C-C din inelele aromatice. Dispariția benzii de întindere a aldehidei, centrată la 1700 cm^{-1} (gasită în spectrul IR al 1-formil azulenei – folosită ca aldehydă de pornire), în material funcționalizat este în concordanță cu reacția grupelor aldehydice și, prin urmare, atașarea covalentă a azulenei la rGO. Benzile de absorbție din regiunea 2847–2916 cm^{-1} , atribuite vibrațiilor de întindere C – H ale inelelor aromatice, confirmă în plus existența legăturilor azulenice pe rGO.



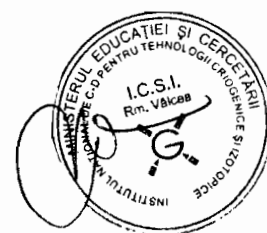
Măsurătorile de suprafață specifică a oxidului de grafena initial (rGO) și a grafenei funcționalizate covalent cu azulina s-au efectuat utilizând echipamentul Autosorb IQ (Quantachrome) prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET). Înainte de măsurătorile de adsorbție propriu-zise, probele au fost degazate la 395 K, timp de minim 4 ore. Izotermele de adsorbție și desorbție de azot au fost măsurate la 77 K, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 6. Analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost estimate prin metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH) și sunt prezentate ca plot inserat în Figura 6 și în Tabelul 2.

Ambele izoterme (Figura 6 și Figura 7) corespund tipului IV conform clasificării IUPAC, cu o creștere bruscă în zona de presiune relativă ridicată, comportament tipic pentru structura mezoporoasă cu distribuție uniformă a porilor. Datele de distribuție a mărimii porilor au fost obținute din metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH) și au fost ilustrate ca grafic inserat. Raza medie a porilor corespunzătoare rGO indică un vârf unimodal (1.991 nm) și este apropiată de raza porilor grafenei funcționalizate (1.9634 nm), în timp ce volumul cumulativ al porilor ($1.629 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) este mult mai mare decât în cazul grafenei funcționalizate ($0.040 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), indicând faptul că un număr mare de mezopori a fost blocat în timpul procesului de dopare. Diametrele porilor sugerează o structură ierarhică poroasă în structura produsului obținut. Într-o reacție electrochimică rolul acestei structuri este: (i) microporii facilitează reacția în volum; (ii) mezoporii favorizează procesul cinetic de difuzie; (iii) canalele deschise formate din macropori pot avea rol de canale de transport (de exemplu reactanții gazoși din pilele de combustibil).

54

[Handwritten signature]

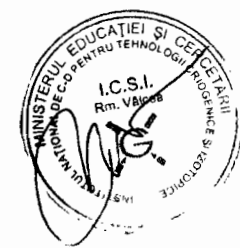
[Handwritten signature]



45

Tabel 1. Analiza elementală cantitativă a rGO și a grafenei funcționalizate cu azulena

Proba	Compoziție chimică (wt%)			
	C	H	O	N
Oxid de grafena redus (rGO)	88.86	1.76	9.38	-
Grafena funcționalizată cu azulena	90.73	2.12	2.72	4.43



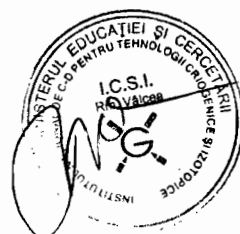
46

Tabel 2. Analiza de suprafață specifică (metoda BET) și porozitate (metoda BJH) pentru rGO și grafena funcționalizată cu azulenă

Proba	Suprafata specifica BET $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volumul de pori BJH $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Raza medie a porilor BJH (nm)
Oxid de grafenă redus (rGO)	420	1.629	1.9691
Grafena funcționalizată cu azulenă	25	0.040	1.9634

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

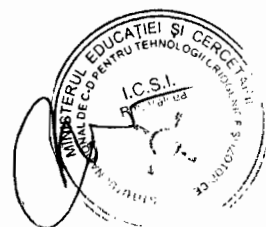


Revendicări:

- 53
1. Un procedeu de preparare a unui material nanohibrid - grafene funcționalizate covalent cu azulene **caracterizat prin aceea că** este descrisă o metodologie de lucru într-o singură etapă: reacția necatalitică dintre oxidul de grafena redus, sarcozina și 1-formil azulena. Suspensia ultrasonată de oxid de grafenă redus în DMF ca solvent, reacționează în condiții blande de reacție (presiune atmosferică, 145 °C) cu 1-formil azulena și sarcozină. Produsul obținut după adăugarea sarcozinei se filtrează prin membrană și se spală până când filtratul devine incolor.
 2. Produsul grafenă funcționalizată cu azulena, **caracterizat prin aceea că**, prezintă legături chimice covalente în structură, prezintă o concentrație de dopare de 4.43 % wt., prezintă o structură mezoporoasă ordonată și porozitate ridicată.

Alt Ambealu

Leff



52

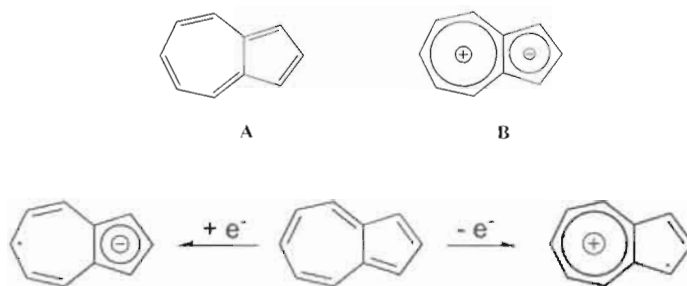


Figura 1. Structura chimică a azulenei sus și reacțiile redox ale acesteia jos.

alt Anusberdu

Signature



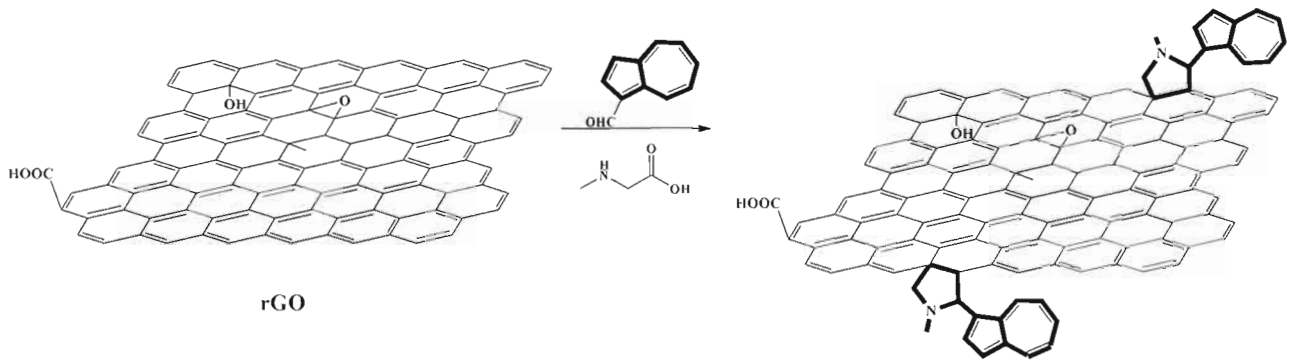


Figura 2. Schema de reacție pentru sinteza materialului grafenic nanohibrid, funcționalizat covalent cu azulena printr-o reacție de cicloadiție 1,3 dipolară.

all Andrei

JK



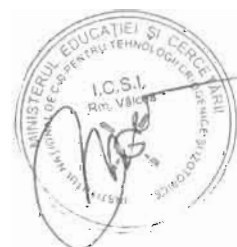
50



Figura 3. Instalația de laborator generală folosită pentru producerea grafenelor funcționalizate cu azulenă

Dr. Andrei Elin

[Handwritten signature]



49

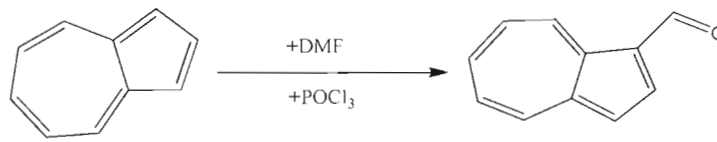


Figura 4. Sinteza 1-formil azulenei prin metoda Vilsmeier



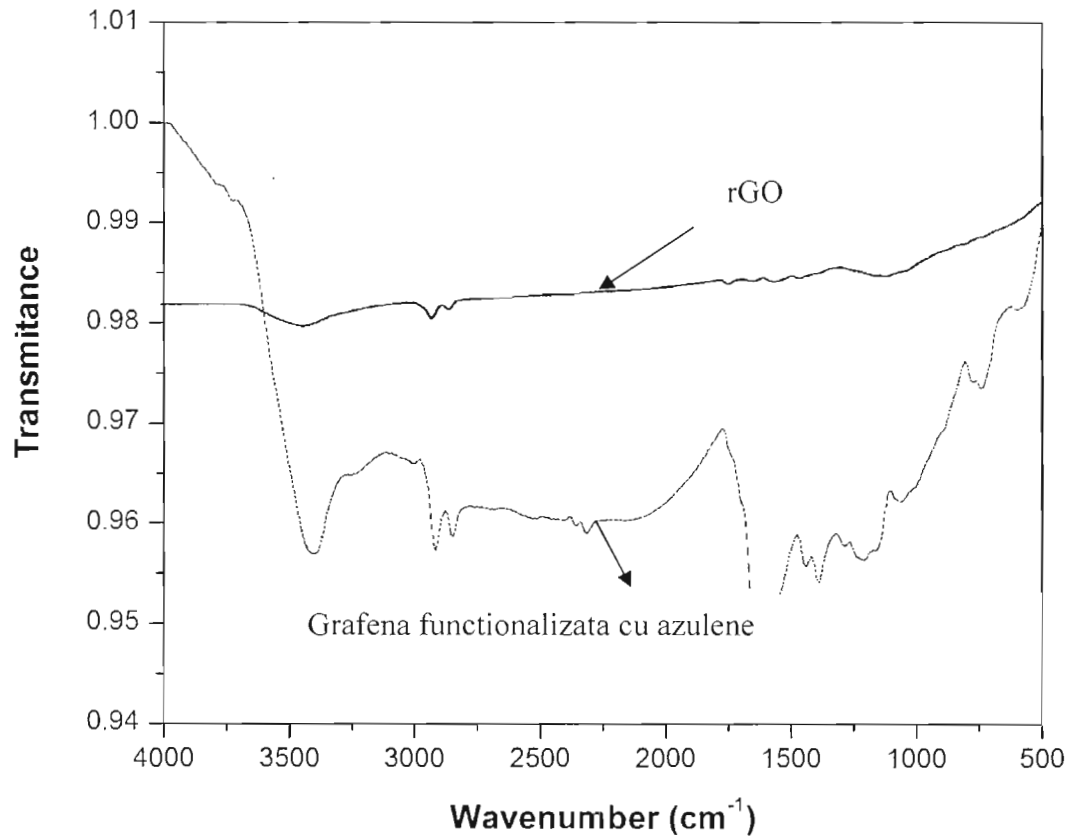


Figura 5. Spectrele de infraroșu (FTIR) pentru rGO și pentru grafena funcționalizată covalent cu azulena

dl. Anu Beata

12/2



47

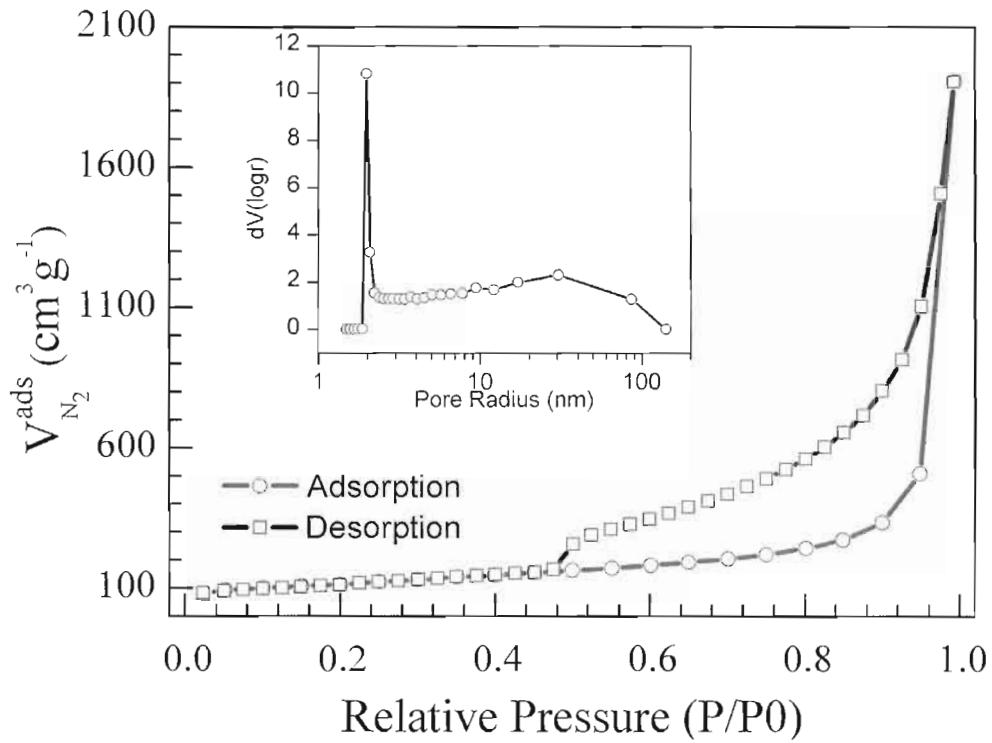


Figura 6. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET pentru rGO;
 Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda BJH (plot inserat)

ds Andrei Edu

JK



b6

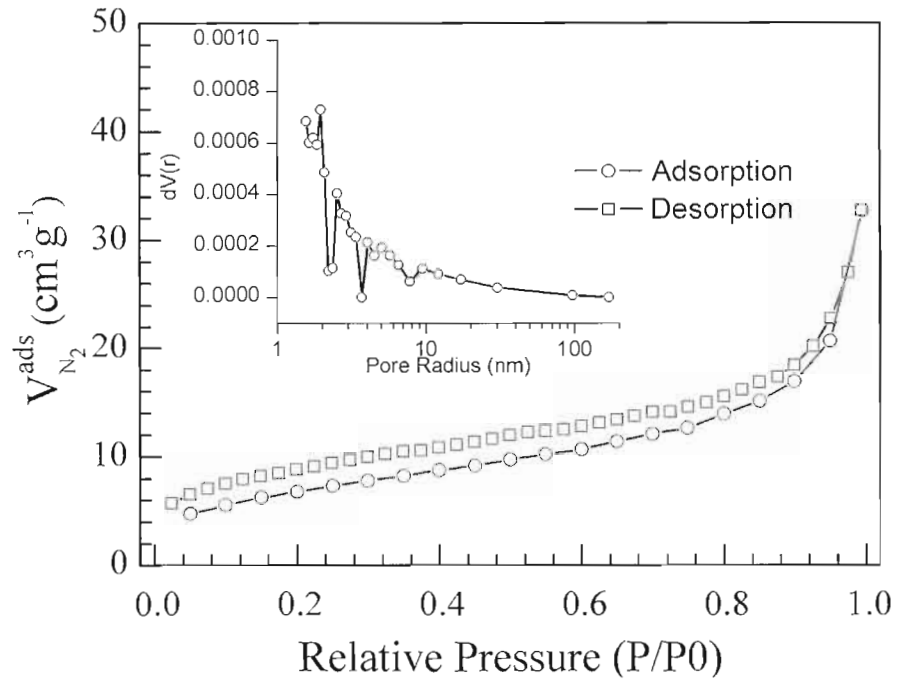


Figura 7. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET pentru grafena funcționalizată cu azulene; Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda BJH (plot inserat)

JA

Anupretha

JK

