



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00676**

(22) Data de depozit: **25/10/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. **4/2024**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **RUSU DAN- RADU, STR.DEALUL
ZORILOR, NR.1E, BL.C2, PARTER, AP.5,
IAȘI, IS, RO;**
• **CONSTANTIN PAUL- CĂTĂLIN,
STR.PROF.NICOLAE OBLU, NR.14A,
BL.B5, MANSARDĂ, AP.26, IAȘI, IS, RO;**
• **TROFIN IOANA- ALEXANDRA,
STR.APUSULUI, NR.25, SAT CORDUN,
COMUNA CORDUN, NT, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI DERIVAT ALDOLIC
NESATURAT PE BAZĂ DE TRIFENILAMINĂ CU EMISIE
DE LUMINĂ ÎN DOMENIUL PORTOCALIU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui colorant organic de tip derivat aldolic nesaturat pe bază de trifenilamină utilizat pentru diode emițătoare de lumină, în domeniul portocaliu și alb. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: reacție de condensare aldolică dintre 4-(difenilamino)benzaldehydă, și acetona în prezență de KOH de concentrație 10%, la o temperatură de 60°C, timp de reacție 120 min., respectiv,

reacția intermediarului rezultat cu 4-fluoro-benaldehydă în metanol, în aceleași condiții de reacție, rezultând derivatul aldolic nesaturat (1E, 4Z)-1-(4-difenilamino)fenil)-5-(4-fluorofenil)penta -1,4-dien-3-onă care prezintă o emisie de lumină în diverși solvenți organici în domeniul portocaliu, stabilă, de intensitate ridicată.

Revendicări: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2022 ep 676
Data depozit 25-10-2022

39

Procedeu de obținere a unui derivat aldolic nesaturat pe bază de trifenilamină cu emisie de lumină în domeniul portocaliu

Descrierea invenției

Prezenta invenție face referire la un procedeu de obținere a unui derivat aldolic nesaturat pe bază de trifenilamină care are o emisie de lumină în diverși solvenți organici în domeniul portocaliu, stabilă, de intensitate ridicată.

Compușii organici de dimensiuni mici cu un comportament optic emisiv au fost proiectați, dezvoltati și puși în aplicare în diverse domenii tehnologice, de la știința materialelor la biotehnologie structurală. Potențialul aplicativ al unor astfel de molecule a crescut semnificativ pe baza unor familii tipice de derivați organici cu o intensitate ridicată a emisiei, denumiți în general coloranți, cum ar fi cumarinele, naftilimidele, bisindolmaleimidele, derivații nitrilici, porfirinele, xantenele, perilenimidele și altele. Proprietățile foto-fizice excelente ale coloranților au determinat utilizarea lor pe scară largă în domeniul dispozitivelor optoelectronice, mai ales în cadrul electronicii organice, celulelor solare, materialelor optice neliniare, traductorilor fotoelectrici, senzorilor și dispozitivelor emițătoare de lumină.

În ultimele două decenii, diodele emițătoare de lumină albă pe bază de materiale organice au generat un interes exponențial din partea domeniului academic și a celui industrial datorită potențialelor utilizări ca materiale avansate în zonele complexe ale tehnologiilor de iluminare și afișaj. Emisia de lumină albă necesită de obicei emisia simultană în domeniile roșu, verde și albastru sau, mai fezabil din punct de vedere economic și tehnologic, emisia simultană complementară în domeniul albastru și cel portocaliu. Abordările curente au o utilizare practică limitată datorită unui set multivalent de dezavantaje legate de numărul redus de materiale disponibile, emisia scăzută, gradul ridicat de sofisticare tehnologică, costul ridicat de fabricare etc. În timp ce materialele emisivă în domeniul albastru se apropie de maturitatea tehnologică necesară, se depun eforturi intense pentru dezvoltarea de materiale organice capabile să emită în mod eficient lumină în domeniul portocaliu capabile să satisfacă diverse cerințe adiționale, printre cele mai importante fiind sinteza facilă, în puține etape, costul acceptabil (plecând de la compuși comerciali și folosind reactivi/solvenți uzuali și ieftini), amprenta ecologică negativă redusă, solubilitatea ridicată, emisia stabilă, în același domeniu în mai mulți solvenți, proprietăți de transport a sarcinilor adecvate etc.

Trifenilamina este o moleculă organică neplanară cu efect favorabil în îmbunătățirea comportamentului optic al materialelor fluorescente. Derivații pe bază de trifenilamină au o

mobilitate mare a golurilor și proprietăți satisfăcătoare de transport datorită capacității relativ rare în acest domeniu de a genera radicali liberi sub câmp electric, fiind deja utilizați pe scală largă ca materiale funcționale în dispozitive optoelectronice. Modificarea structurii trifenilaminei prin adăugarea de segmente structurale cu comportament de tip donator sau acceptor de electroni, respectiv unități emisivă suplimentare îmbogățește potențialul aplicativ al derivaților de trifenilamină și a determinat dezvoltarea unui număr mare de coloranți pentru domeniul aplicativ menționat, în special pentru stocarea optică a datelor, respectiv celule solare.

Literatura de articole și cea de brevete arată o utilizare relativ redusă a derivaților de trifenilamină în domeniul diodelor emițătoare de lumină, în special în ceea ce privește materiale emisivă în domeniul portocaliu, datorită unor dezavantaje care țin de o emisie inadecvată, de intensitate mică sau instabilă, solubilitate scăzută în solvenți organici uzuali, sinteză dificilă, în multe etape și cu un cost ridicat, amprenta ecologică negativă.

Astfel, brevetul CN 102924958 A prezintă o serie de derivați de trifenilamină monosubstituită la unul din cele trei inele aromatice, cu structură nesaturată și grupe funcționale de tip nitril, eter sau acid carboxilic.

Brevetul US 5,567,560 prezintă compuși organici nesaturați pe bază de trifenilamină cu rol de agent transportor de sarcini, în care două dintre inelele aromatice sunt substituite cu unități butadienil-difenilenice prin reacții de cuplare catalizate.

De asemenea, brevetul US 2013/0071780 A1 descrie mai mulți compuși cu structură de trifenilamină cu rol de agent transportor de sarcini, în care cel puțin unul din cele trei inele aromatice este condensat cu o unitate cicloalifatică sau aromatică.

Brevetul WO 2013/068588 A1 face referire la coloranți organici pentru celule fotovoltaice cu structură centrală de tip trifenilaminic, în care toate cele trei inele aromatice sunt substituite cu lanțuri nesaturate de natură semiaromatică și/sau heterocicloalifatică.

Un dezavantaj al acestor procedee este că fac referire la compuși pe bază de trifenilamină obținuți prin procedee în mai multe etape, costisitoare, care implică catalizatori, reactivi și/sau solvenți cu un cost ridicat și/sau cu o amprentă ecologică negativă. De asemenea, nu este cunoscută solubilitatea acestor compuși în solvenți organici uzuali și comportamentul optic al acestora, în special domeniul spectral de culoare al emisiei lor.

Brevetul US 8,466,301 B2 descrie diferite specii de coloranți organici nesaturați derivați de trifenilamină care conțin și unități de furan, tiofen și fluorenă, respectiv grupe funcționale de tip nitril, eter sau acid carboxilic, preparate pe baza unor procedee care utilizează catalizatori. Aceștia

au fost dezvoltăți pentru utilizarea în celule solare și doar unul dintre ei prezintă emisie în domeniul portocaliu, în intervalul de lungimi de undă 590 – 650 nm, și doar în soluție de tetrahidrofuran.

De asemenea, brevetul US 8,664,400 B2 prezintă coloranți organici nesaturați derivați de trifenilamină dublu sau triplu substituiți cu unități de piridină sau alți derivați heteroaromatici. Aceștia sunt solubili în diverși solvenți organici uzuali și prezintă emisie în intervalul de lungimi de undă de peste 650 nm, în domeniul roșu.

Brevetul US 2002/0128514 A1 face referire la coloranți organici de tip trifenilamină mono- sau bi-substituită, care se pretează pentru dispozitive electroluminescente organice și prezintă emisie în intervalul de lungimi de undă de sub 550 nm, în domeniile verde și/sau galben.

Un dezavantaj al acestor procedee este că fac referire la compuși pe bază de trifenilamină cu o structură complexă, obținută prin mai multe etape și care prezintă o emisie de lumină în domenii spectrale diferite de culoarea portocalie.

Una din probleme tehnice pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea unui procedeu de sinteză în două etape a unui derivat aldolic nesaturat pe bază de trifenilamină, prin reacția de condensare aldolică dintre gruparea benzaldehidică a unui derivat de trifenilamină comercial și acetonă (are și rol de solvent) în prezența unei baze anorganice, urmată de o a doua reacție de condensare aldolică a intermediarului rezultat cu un derivat fluorurat de benzaldehidă, într-un alcool drept solvent și în prezența unei baze anorganice.

Invenția de față înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că:

- permite obținerea unui derivat aldolic nesaturat ce conține unitatea de trifenilamină printr-un procedeu cu puține etape de sinteză, care poate fi reprodus la scală mai mare
- procedeul permite varierea structurilor derivaților de trifenilamină sintetizați prin introducerea a diverși substituenți alifatici pe unitatea de trifenilamină și/sau în capătul opus acesteia (în locul atomului de F)
- procedeul implică un timp total de reacție coborât, solvenți organici uzuali, temperaturi medii de reacție (maxim 60 °C) și compuși de plecare (**1**, respectiv **3**) de origine comercială, ceea ce permite atingerea unor costuri relativ coborâte de producție
- compușii sintetizați prezintă un grad de puritate înalt, de cel puțin 98%, obținut în urma unor procedee relativ simple și/sau utilizate frecvent de purificare
- compușii obținuți nu conțin metale în structura lor și au o compatibilitate ridicată cu materiale fotoluminescente de natură organică, în special cu cele pe bază de polimeri.

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției, cu referire la obținerea unui intermediar pe bază de trifenilamină (2) și a derivatului aldolic nesaturat pe baza lui (4), și în legătură cu fig. 1, ce reprezintă:

Fig. 1 - Schema de sinteză a intermediarului, 2, și a unui derivat aldolic nesaturat conținând trifenilamină pe baza lui, 4.

Exemplul 1: (E)-4-(4-(difenilamino)fenil)but-3-en-2-onă, 2

Într-un tub Schlenk cu capacitatea de 10 mL, echipat cu agitator magnetic, termometru și tuburi de intrare și ieșire a azotului (conectat la atmosferă inertă) se adaugă, la temperatura camerei, 90 mg (0,32 mmol) 4-(difenilamino)benzaldehydă 1 în 0,2 mL acetonă. Peste amestecul format se adaugă 0,2 mL soluție de KOH de o concentrație de 10%, după care amestecul de reacție se încălzește la 60 °C. Evoluția reacției se monitorizează cu ajutorul cromatografiei în strat subțire utilizând ca sistem de eluție un amestec de hexan/acetat de etil într-un raport de 10:1 pentru detectarea 4-(difenilamino)benzaldehydei 1 nereacționate. Reacția se întrerupe când nu se mai detectează prezența 4-(difenilamino)benzaldehydei 1, moment în care amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei și se toarnă în fir subțire peste apă distilată, iar suspensia rezultată se extrage cu diclormetan. După separare, faza organică se spală de trei ori cu apă distilată, se usucă pe Na₂SO₄ anhidru și se concentrează la presiune redusă. Compusul 2 se purifică prin intermediul coloanei cromatografice utilizându-se un amestec de hexan/acetat de etil într-un raport de 10:1. În final se obțin minim 73 mg ($\eta=73,1\%$) solid de culoare portocaliu. RMN-ul de proton a confirmat structura cât și un nivel de puritate de cel puțin 98%.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400.13 MHz, δ ppm): 7.60-7.52 (m, 3H), 7.39-7.35 (t, 4H), 7.17-7.13 (t, 2H), 7.11-7.09 (d, 4H), 6.90-6.88 (d, 2H), 6.66-6.62 (d, 1H), 2.30 (s, 3H).

Exemplul 2: (1E,4Z)-1-(4-(difenilamino)fenil)-5-(4-fluorofenil)penta-1,4-dien-3-onă, 4

Într-un tub Schlenk cu capacitatea de 10 mL, echipat cu agitator magnetic, termometru și tuburi de intrare și ieșire a azotului (conectat la atmosferă inertă) se adaugă, la temperatura camerei, 31 mg (0,1 mmol) (E)-4-(4-(difenilamino)fenil)but-3-en-2-onă 2 și 14,6 mg (0,11 mmol) 4-fluorobenzenaldehydă 3 în 0,5 mL metanol. Peste amestecul format se adaugă 0,1 mL soluție de KOH de o concentrație de 10%, după care amestecul de reacție se încălzește la 60 °C. Evoluția reacției se monitorizează cu ajutorul cromatografiei în strat subțire utilizând ca sistem de eluție un amestec de hexan/acetat de etil într-un raport de 5:1 pentru verificarea (E)-4-(4-(difenilamino)fenil)but-3-en-2-unei 2 nereacționate. Reacția se întrerupe când nu se mai detectează prezența (E)-4-(4-

(difenilamino)fenil)but-3-en-2-onei **2**, moment în care amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei și se toarnă în fir subțire peste apă distilată, iar suspensia rezultată se extrage cu diclormetan. După separare, faza organică se spală de trei ori cu apă distilată, se usucă pe Na_2SO_4 anhidru și se concentrează la presiune redusă. Compusul **4** se purifică prin intermediul coloanei cromatografice utilizându-se un amestec de hexan/acetat de etil într-un raport de 5:1. În final se obțin minim 22 mg ($\eta=53\%$) solid de culoare roșu-portocaliu. RMN-ul de proton a confirmat structura cât și un nivel de puritate de cel puțin 98%.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 400.13 MHz, δ ppm): 7.88-7.85 (m, 2H), 7.76-7.35 (t, 4H), 7.17-7.13 (t, 2H), 7.11-7.09 (d, 4H), 6.90-6.88 (d, 2H), 6.66-6.62 (d, 1H), 2.30 (s, 3H).

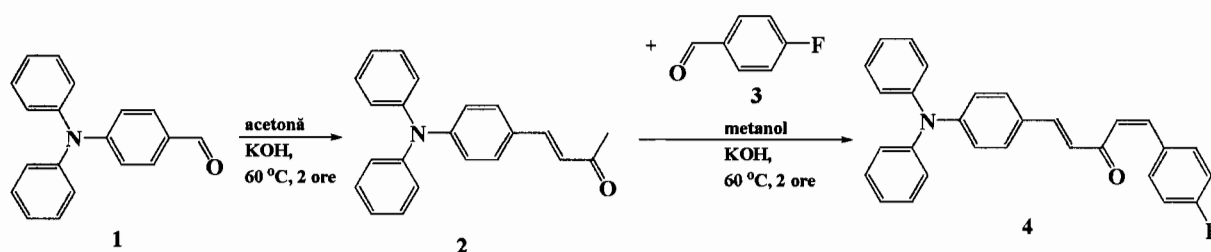


Fig. 1 - Schema de sinteză a derivatului aldolic nesaturat pe bază de trifenilamină **4**,
(*1E,4Z*)-1-(4-(difenilamino)fenil)-5-(4-fluorofenil)penta-1,4-dien-3-onă.

O a doua problemă pe care o rezolvă invenția constă în aceea că permite obținerea unei emisii de lumină de culoare portocalie, în intervalul de lungimi de undă 590 – 650 nm, respectiv intervalul de frecvențe ~ 510-480 THz. Această emisie are o intensitate (intensitate PL, unități arbitrare) ridicată în diverși solvenți organici (de exemplu, diclormetan, N-metil-2-pirolidonă), este stabilă la temperatura camerei și într-un interval larg de temperatură (cel puțin în intervalul 0 – 100 °C) și permite extinderea gamei de coloranți cu structură complet organică pentru dispozitive optoelectronice, în special pentru diode emițătoare de lumină de diverse culori, mai ales în domeniul portocaliu și alb.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Număr redus de materiale și etape tehnologice, temperaturi mici și timpi moderați de reacție, care permit o scădere a costurilor de producție ale dispozitivelor construite pe baza lor
- Solvenții și reactivii utilizați au costuri coborâte și o amprentă ecologică negativă nesemnificativă
- Procedeu sigur în exploatare, care se poate aplica pe instalații existente
- Randamente relativ ridicate pentru acest tip de derivați organici, pe bază de trifenilamină

- Permite obținerea unui număr mare de derivați de trifenilamină
- Procedul nu implică utilizarea de catalizatori
- Permite proiectarea de proprietăți de emisie de lumină de o anumită culoare specifice
- Produsele obținute sunt compatibile cu materialele utilizate în fabricarea diodelor emițătoare de lumină pe bază de compuși complet organici (nu includ derivați metalici).

Se dă în continuare un exemplu al comportamentului optic al derivatului aldolic nesaturat pe bază de trifenilamină care face obiectul invenției, cu referire la spectrul de absorbție al (4) din care se pot extrage lungimile de undă (maximele de absorbție) de excitare a compusului 4, și în legătură cu fig. 2, ce reprezintă:

Fig. 2 - Spectrul de absorbție al compusului 4 în N-metil-2-pirolidonă (linie întreruptă), diclormetan (linie punctată) și acetonitril (linie plină)

Exemplul 3: absorbția de lumină a compusului 4 în diverși solvenți organici

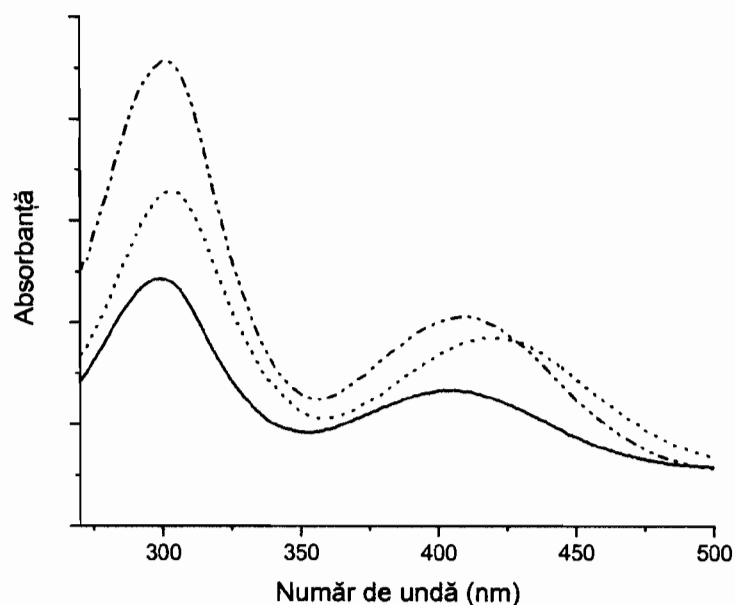


Fig. 2 - Spectrul de absorbție al compusului 4 în N-metil-2-pirolidonă (linie întreruptă), diclormetan (linie punctată) și acetonitril (linie plină).

Se dau în continuare patru exemple ale comportamentului optic al derivatului aldolic nesaturat pe bază de trifenilamină care face obiectul invenției, cu referire la spectrele de emisie ale 4 în diverși solvenți organici, care atestă emisia de lumină în intervalul de lungimi de undă 590 – 650

nm, respectiv intervalul de frecvențe ~ 510-480 THz (domeniul de culoare portocalie) a compusului 4, și în legătură cu fig. 3, fig. 4, fig. 5, fig. 6, ce reprezintă:

Fig. 3 - Spectrul de emisie al compusului 4 în acetonitril, excitat la 405 nm

Fig. 4 - Spectrul de emisie al compusului 4 în diclormetan, excitat la 419 nm

Fig. 5 - Spectrul de emisie al compusului 4 în diclormetan, excitat la 303 nm

Fig. 6 - Spectrul de emisie al compusului 4 în N-metil-2-pirolidonă, excitat la 410 nm

Exemplul 4: emisia de lumină în domeniul portocaliu a compusului 4

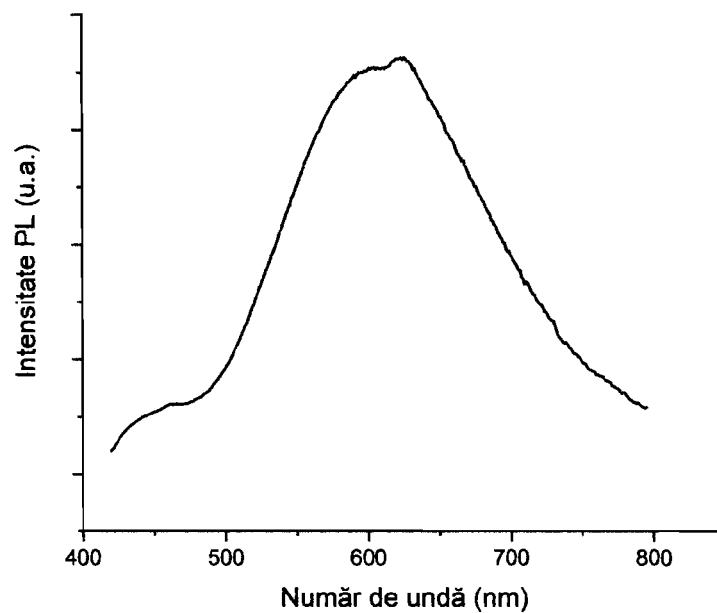


Fig. 3 - Spectrul de emisie al compusului 4 în acetonitril, excitat la 405 nm.

Exemplul 5: emisia de lumină în domeniul portocaliu a compusului 4

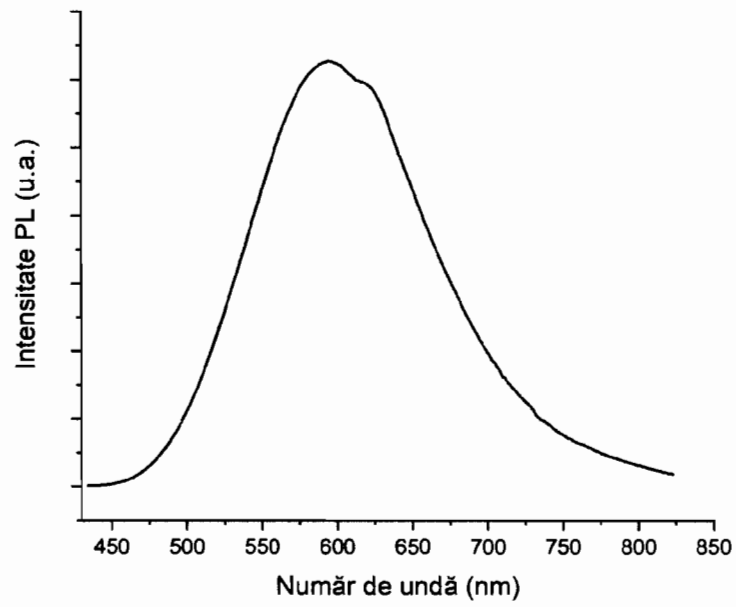


Fig. 4 - Spectrul de emisie al compusului 4 în diclormetan, excitat la 419 nm.

Exemplul 6: emisia de lumină în domeniul portocaliu a compusului 4

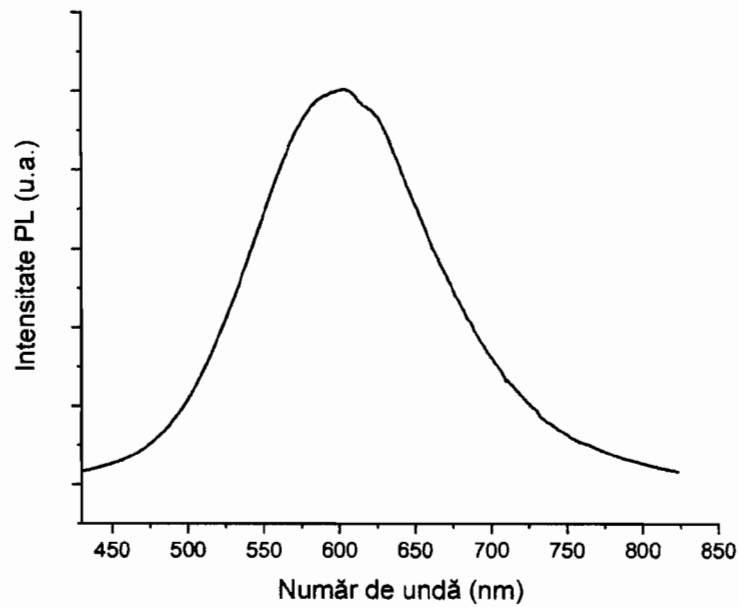


Fig. 5 - Spectrul de emisie al compusului 4 în diclormetan, excitat la 303 nm.

Exemplul 7: emisia de lumină în domeniul portocaliu a compusului 4

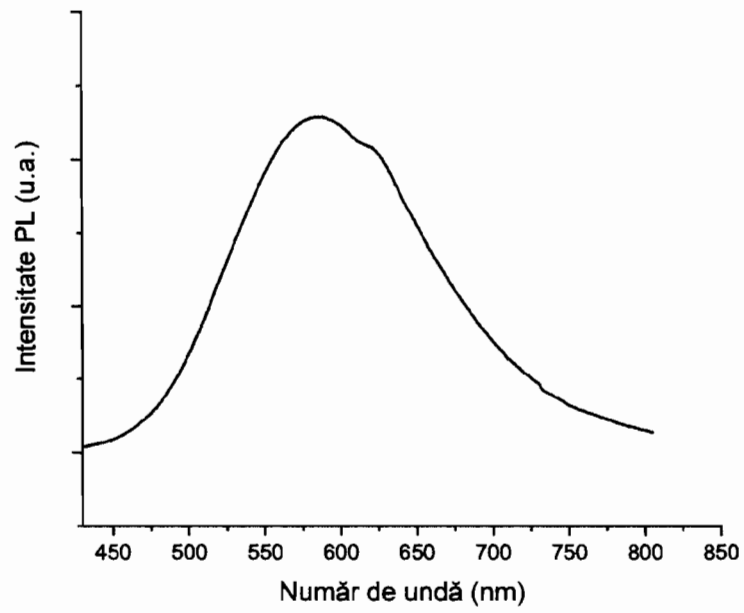


Fig. 6 - Spectrul de emisie al compusului 4 în N-metil-2-pirolidonă, excitat la 410 nm.

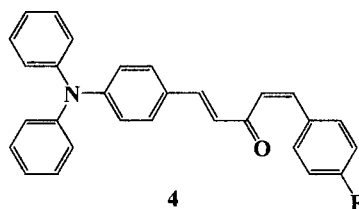
Bibliografie

1. S. M., Sethna, N. M. Shah, *Chem. Rev.*, 1945, 36, 1.
2. S. Banerjee, E. B. Veale, C. M. Phelan, S. A. Murphy, G. M. Tocci, L. J. Gillespie, D. O. Frimannsson, J. M. Kelly, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 1601.
3. M. Oelgemoller, W. H. Kramer, *J. Photoch. Photobiol. C.*, 2010, 11, 210.
4. X. Li, Y. Xu, B. Wang, Y. -A. Son, *Tetrahedron Lett.*, 2012, 53, 1098.
5. X. Li, K. Zhu, Y. Li, H. Kim, Y. -A. Son, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2013, 584, 18.
6. X. Li, R. Shi, Y. Jin, Y. Lou, Q. Ge, M. Li, H. Kim, Y. -A. Son, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, 14, 8033.
7. A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1973.
8. M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 435.
9. M. Beija, C. A. M. Afonso, J. M. G. Martinho, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 2410.
10. L. Beverina, P. Salice, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 7, 1207.
11. T. Weil, T. Vosch, J. Hofkenes, K. Peneva, K. Mullen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 9068.
12. X. Li, Y. -A. Son, *Dyes Pigm.*, 2014, 107, 182.
13. X. Li, G. Ji, Y. -A. Son, *Dyes Pigm.*, 2016, 124, 232.
14. C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 313.
15. G. Li, Y. Zhao, J. Li, J. Cao, J. Zhu, X.W. Sun, Q. Zhang, *J. Org. Chem.*, 2015, 80, 196.
16. L. Osken, A. S. Gundogan, E. Tekin, M. S. Eroglu, T. Ozturk, *Macromolecules*, 2013, 46, 9202.
17. Y. Zhang, S. Swaminathan, S. Tang, J. Garcia-Amoros, M. Boulina, B. Captain, J. D. Baker, F. M. Raymo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 4709.
18. S. Maniam, A. B. Holmes, G. A. Leeke, A. Bilic, G. E. Collis, *Org. Lett.*, 2015, 17, 2022.
19. W. Chen, E.W. Rosser, D. Zhang, W. Shi, Y. Li, W. -J. Dong, H. Ma, D. Hu, M. Xian, *Org. Lett.*, 2015, 17, 2776.
20. G. -F. Liu, C. -L. Feng, *Langmuir.*, 2015, 31, 7122.
21. J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* 1994, 64, 815.
22. S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, *Nature*, 2009, 459, 234.
23. B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 1585.
24. G. M. Farinola, R. Ragni, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3467.

25. W. Qin, D. Ding, J. Liu, W. Z. Yuan, Y. Hu, B. Liu, B. Z. Tang. *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 771–779.
26. J. Huang, Q. Liu, J.-H. Zou, X.-H. Zhu, A.-Y. Li, J.-W. Li, S. Wu, J. Peng, Y. Cao, R. Xia. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 2978–2986.
27. T. Liu, L. Zhu, C. Zhong, G. Xie, S. Gong, J. Fang, D. Ma, C. Yang. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27, 1606384–1606390.
28. L. Yao, S. Zhang, R. Wang, W. Li, F. Shen, B. Yang, Y. Ma. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53, 2119–2123.
29. J. Ge, M. Lan, B. Zhou, W. Liu, L. Guo, H. Wang, Q. Jia, G. Niu, X. Huang, H. Zhou. *Nat. Commun.*, 2014, 5, 4596.
30. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, *Nat. Chem.*, 2014, 6, 242–247.
31. C. Wu, D. T. Chiu. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, 52, 3086–3109.
32. Y.-H. Niu, Y.-L. Tung, Y. Chi, C.-F. Shu, J. H. Kim, B. Chen, J. Luo, A. J. Carty, A. K.-Y. Jen. *Chem. Mater.*, 2005, 17, 3532–3536.
33. L.L. Zhou, C.Y. Jia, Z.Q. Wan, X.M. Chen, X.J. Yao. *Org. Electron.*, 2013, 14, 1755–1762.
34. T.M. Geng, W.Y. Zhang, Z.M. Zhu, X.M. Kai, *Microporous Mesoporous Mater.* 2019, 273, 163–170.
35. X.H. Wang, D.M. Nguyen, C.O. Yanez, L. Rodriguez, H.Y. Ahn, M.V. Bonder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 12237–12239.
36. J.H. Lee, C.S. Lim, Y.S. Tian, J.H. Han, B.R. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 1216–1217.
37. Y. Ooyama, Y. Harima, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 18 2903–2934.
38. A. Mishra, M.K.R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 2474–2499.

Revendicări

1. Obținerea în două etape a unui derivat aldolic nesaturat pe bază de trifenilamină, denumit (1E,4Z)-1-(4-(difenilamino)fenil)-5-(4-fluorofenil)penta-1,4-dien-3-onă, prin reacția de condensare aldolică dintre gruparea benzaldehydică a unui derivat de trifenilamină, și anume 4-(difenilamino)benzaldehydă, și acetonă în prezența unei baze anorganice, urmată de o a doua reacție de condensare aldolică a intermediarului rezultat, și anume (E)-4-(4-(difenilamino)fenil)but-3-en-2-onă cu un derivat fluorurat de benzaldehydă, și anume 4-fluoro-benzaldehydă, într-un alcool (metanol) drept solvent și în prezența unei baze anorganice (KOH), la temperaturi (60 °C pentru fiecare din cele două etape) și timpi de reacție (120 minute pentru fiecare din cele două etape) specifici.



2. Obținerea unei emisii de lumină de culoare portocalie de către derivatul aldolic nesaturat pe bază de trifenilamină, în intervalul de lungimi de undă 590 – 650 nm, respectiv intervalul de frecvențe ~ 510-480 THz, în soluții cu diverși solvenți organici și după excitarea la lungimi de undă diferite. Această emisie are o intensitate (unități arbitrare) ridicată în anumiți solvenți organici (de exemplu, diclormetan, acetonitril, N-metil-2-pirolidonă), este stabilă la temperatura camerei și într-un interval larg de temperatură (cel puțin în intervalul 0 – 100 °C) și permite extinderea gamei de coloranți cu structură complet organică pentru dispozitive optoelectronice, în special pentru diode emițătoare de lumină de diverse culori, mai ales în domeniul portocaliu și alb.