



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00677**

(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:
• **CONSTANTIN PAUL- CĂTĂLIN,
STR.PROF.NICOLAE OBLU, NR.14A,
BL.B5, MANSARDĂ, AP.26, IAȘI, IS, RO;**
• **RUSU DAN- RADU, STR.DEALUL
ZORILOR, NR.1E, BL.C2, PARTER, AP.5,
IAȘI, IS, RO;**
• **CHIRIAC ADRIANA- PETRONELA, NR.30,
SAT NEGOSTINA, COMUNA BĂLCĂUȚI,
SV, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI POLIAMIDE AROMATICE
ELECTROCROME ÎNCORPORÂND UN SISTEM DUBLU
DONOR ELECTRONI PE BAZĂ DE FENOTIAZINĂ
ȘI TRIFENILAMINĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale electrocrome (EC) de tip poliamide (PA) aromatice EC utilizate pentru proiectarea de dispozitive electrocrome. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: sinteza unei diamine aromatice conținând un sistem dublu de electroni format din trifenilamină (TPA) și fenotiazină (PTZ), policondensare cu o diclorură acidă aromatică uzuală în solvent N,N-dimetil-aceta-

midă, la temperatura camerei, timp de 6 h, rezultând materiale poliamidice cu potențiale joase de oxidare a PTZ cu E_{onset} de 0,26 V și, respectiv, a TPA cu E_{onset} de 0,67 V, eficiență electrocromă de cel puțin 247 cm^2/C și retenție a eficienței electrocrome (η) de până la 93,5% după 100 cicluri.

Revendicări: 3

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. a 2022 00677
Data depozit 25-10-2022

Procedeu de obținere a unei poliamide aromatice electrocrome încorporând un sistem dublu donor electroni pe bază de fenotiazină și trifenilamină

Descrierea invenției

Invenția de față se referă în general la materiale electrocrome (EC) și în mod particular la poliamide (PA) aromatice electrocrome (EC). Eficiența și securitatea energetică reprezintă unele dintre cele mai disputate subiecte din ultimii ani care pot fi soluționate cu ajutorul materialelor care permit transmiterea reglabilă a energiei solare și a luminii vizibile. Acest tip de material este adesea numit „inteligent” și are la bază materiale cromice. Materialele EC sunt în prezent cele mai studiate și cea mai bună opțiune până în prezent [1]. Materialele CE au fost propuse încă din 1984 [2] și au fost introduse pe piață în 2010. Un număr tot mai mare de instalații EC sunt utilizate în prezent în situații reale [3,4]. Azens și colaboratorii [5] au demonstrat faptul că, variind transmisia ferestrelor EC între 7 și 75% se poate economisi energie de până la 340 kWh/m²/an. Fiecare familie de materiale EC, inclusiv compușii anorganici și organici, prezintă puncte forte care le fac să fie mai potrivit sau nu pentru anumite aplicații. În prezent există un număr mare de compuși organici care prezintă electrocromism. Un compus intens studiat este trifenilamina (TPA), care este cunoscută ca o structură des utilizată în optoelectronică, datorită stabilității sale termice și morfologice. Până în prezent, un număr mare de materiale pe bază de TPA au fost explorate ca materiale EC [6–9], incluzând poliimide aromatice sau poliamide, polimeri conjugați, rășini epoxidice, geluri polisiloxanice, complecși metalici și molecule de masă moleculară mică.

În acest context, o investigație detaliată a datelor din literatură sugerează existența unei unități cromofore capabile să se comporte ca unitate donoare de electroni, și anume fenotiazina (PTZ). Structura chimică a PTZ seamănă cu cea a trifenilaminei, care este utilizată pe scară largă ca material organic electrocromic. Derivații pe bază de PTZ prezintă randamente cuantice de luminiscentă ridicate și sunt cunoscuți drept coloranți eficienți. În comparație cu TPA, PTZ a atras și mai puțină atenție în aplicațiile pe bază de materiale organice și mai ales ca entități donatoare de electroni. Mai mult decât atât, datele din literatură referitoare la poliamide (PA) care conțin unități de PTZ sunt foarte restrânse sau chiar inexistente. În toate aplicațiile, în special celulele solare de bază de sensibilizatori (DSSCs) în care s-a folosit PTZ, sugerează faptul că această unitate este un donor de electroni puternic ce poate genera noi proprietăți optoelectronice unice. În plus, datorită ciclurilor aromatice ce au o dispoziție de tip fluture, agregarea de tip π - π și formarea excimerilor intermoleculari în stare solidă este mult împiedicată.

O cale utilă de a utiliza beneficiile unității de fenotiazină este de a o integra în arhitecturi macromoleculare. Poliamidele aromatice sunt considerate polimeri de înaltă performanță ce prezintă o combinația excelentă de atribute termice (stabilitate și inflamabilitate scăzută), rezistență mecanică bună, rezistență chimică și proprietăți dielectrice ce le fac utile în multe aplicații tehnologice [10–12]. Încă din 2005, grupul de cercetare al lui Hsiao a început să dezvolte materiale organice care conțin unități de TPA utilizate ca materiale CE, care au un potențial sporit de a fi utilizate în aplicații practice. Însă, în literatura de specialitate sunt redată puține cazuri de monomeri care încorporează simultan unitățile de PTZ și TPA, majoritatea făcând referire la monomeri doar pe bază de TPA sau PTZ.

Hung-Ju Yen și colaboratorii [13] au sintetizat o serie de poliamide aromatice EC pe bază de diamine ce încorporează simultan unitățile de PTZ și TPA. Conform studiului, structura de TPA este legată de PTZ în poziția 10 și astfel prezintă două poziții (3 și 7) susceptibile dimerizării radicalior cationici generați în timpul oxidării PTZ. Poliamidele sintetizate pe baza acestei diamine au prezentat procese de oxidare cu un E_{onset} de cel puțin 0,73 V, timpi de comutare a culorii de 5,65 s și 0,89 s și o degradare a eficienței electrocrome de până la 4,1% după 100 de cicluri.

Literatura de brevete menționează și alte procedee de obținere a unor materiale electrocrome (compuși mic moleculari) în care pozițiile *ortho* din structura de TPA sunt blocate cu grupări metil. Un astfel de brevet este EP 3 268 448 B1. Prin modificările structurale aduse trifenilaminei, s-a dorit un compus electrocromic care să aibă o durabilitate excelentă și care să fie incolor în stare neutră, fără a avea o bandă de absorbție în domeniul vizibil al luminii.

O abordare similară este prezentată și în brevetul US10199577B2, unde s-au sintetizat diferite structuri modificate de TPA (compuși mic moleculari) prin blocarea pozițiilor *meta*. Pe baza acestor materiale s-au construit dispozitive electrocrome având cel puțin un strat activ care cuprinde un astfel de compus electroactiv.

Un dezavantaj al acestor materiale prezentate în cele două brevete de mai sus constă în imposibilitatea de a fi incluși în structura unor materiale polimere obținute prin policondensare, nerezolvând astfel problema integrității mecanice și dimensionale, aspecte de dorit în dispozitivele electrocrome.

Prezenta invenție face referire la un procedeu de obținere a unei diamine aromatice ce conțin un sistem dublu donor de electroni format din TPA și PTZ și policondensarea acestora cu o diclorură aromatică (8) în vederea obținerii unor materiale poliamidice cu un potențial de oxidare mic și performanțe EC îmbunătățite.

Una din probleme tehnice pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea unui procedeu de sinteză a unui monomer de tip diamină care să conțină unitățile de TPA și PTZ, prin reacții succesive de nitrare blândă a fenotiazinei (1) când se obține un nitroderivat (3), substituție nucleofilă aromatică dintre bromohexan și nitroderivatul sintetizat anterior (3) în prezența unui baze, alchilare Friedel-Crafts în prezența unui catalizator și urmată de reducerea compusului nitroderivat (4) la amina corespunzătoare (5). Construcția structurii de dublu donator de electroni (6) se realizează prin reacția de substituție nucleofilă aromatică dintre un fluoro-nitroderivat și amina sintetizată anterior (5) în prezența unui baze și urmată de reducerea compusului dinitroderivat la diamina corespunzătoare (7). Structura chimică a diaminei a fost identificată prin RMN de proton (^1H -) și de carbon (^{13}C -).

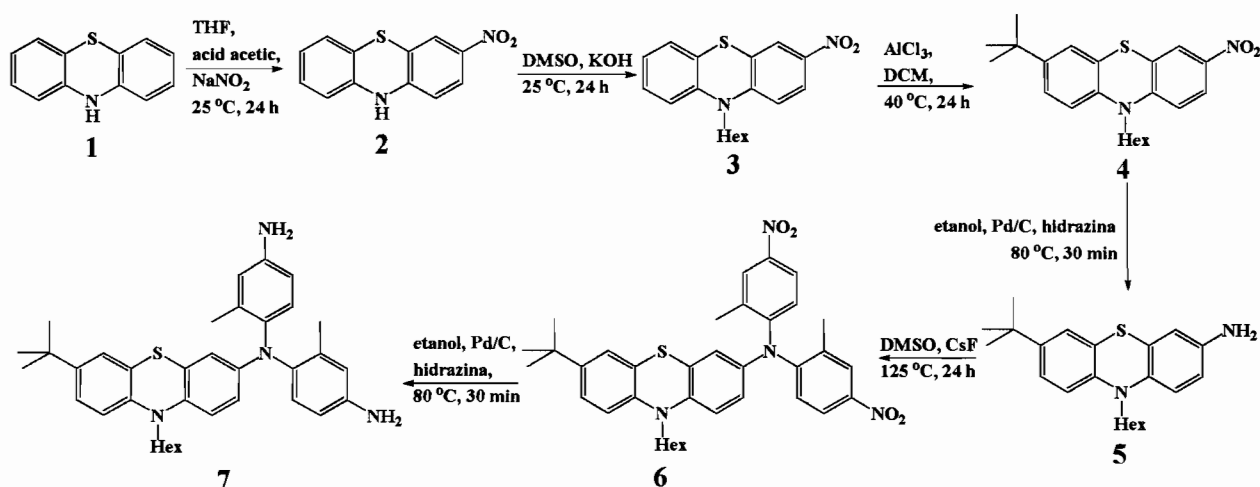


Fig. 1 - Schema de sinteză a diaminei 7.

A doua problemă tehnică pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea unui procedeu de obținere a unei poliamide electrocrome care conține unitățile de TPA și PTZ, prin reacția de policondensare într-o singură etapă a diaminei expuse în prezența invenției (7) cu o diclorură acidă aromatică uzuală (8). Reacției este realizată într-un solvent aprotic polar, *N,N*-dimetil-acetamidă (DMAc), la temperatura camerei timp de 6 h. Soluția de poliamidă se precipită în apă distilată, când se obțin fibre care sunt purificate prin spălări reperare în apa distilată și etanol, precum și extracție Soxhlet. Poliamida (9) astfel obținută va fi utilizată ca material EC sub formă de acoperiri subțiri. Structura chimică a diaminei a fost identificată prin RMN de ^1H - și de ^{13}C -.

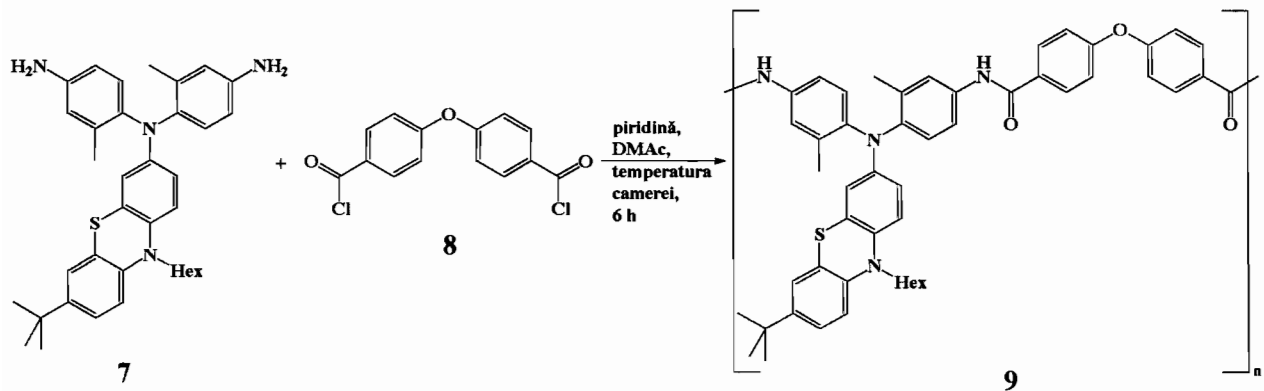


Fig. 2 – Schema de sinteză a poliamidei 9.

A treia problemă tehnică pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea caracteristicilor electrochimice ale poliamidei (9) prin măsurători de voltametrie ciclică a filmelor subțiri depuse pe suport de sticlă acoperită cu oxid de indiu dopat cu staniu (ITO). Aceste măsurători au rolul de a demonstra existența proceselor redox asociate cu unitățile de PTZ și TPA, evaluarea potențialelor de oxidare și de a evalua stabilitatea proceselor redox, aspecte ce sunt importante pentru dispozitive EC.

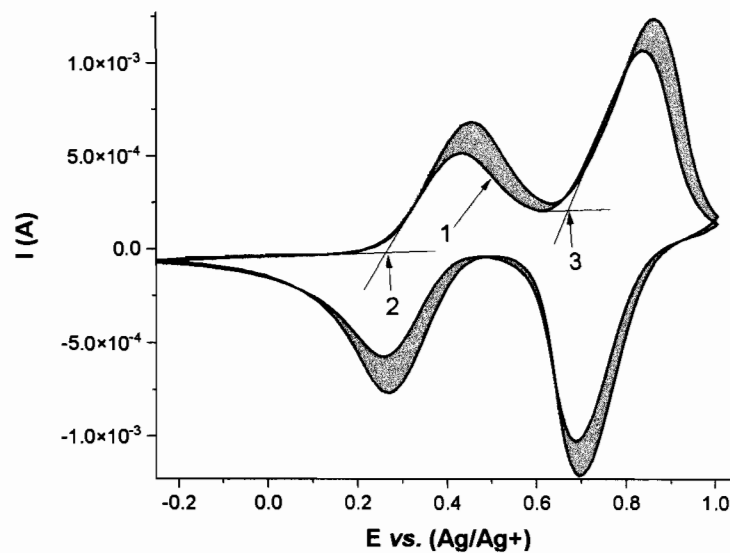


Fig. 3. 100 de ciclovoltamograme repetitive ale poliamidei 9.

A patra problemă tehnică pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea caracteristicilor electrocromice ale poliamidei (9) prin măsurători de spectroelectrochimie și de cronoamperometrie a filmelor subțiri depuse pe suport de ITO. Aceste măsurători au rolul de a demonstra existența efectului electrocromic asociat cu oxidarea unităților de PTZ și TPA, evaluarea

variației transmisiei optice, a timpilor de răspuns la colorare și decolorare, a eficienței electrocromă și de a evalua stabilitatea efectului electrocromic, aspecte ce sunt importante pentru dispozitive EC.

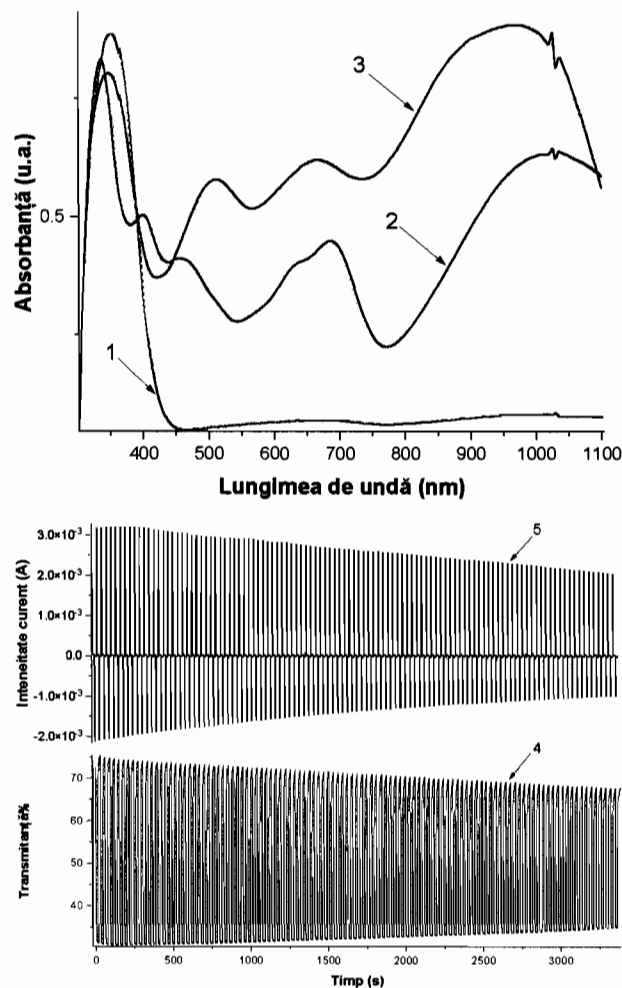


Fig. 4. Evaluarea proprietăților electrocrome ale poliamidei 9.

Soluția propusă, conform invenției, se referă la îmbunătățirea caracteristicilor de mai sus prin:

- introducerea unor structuri de blocare a pozițiilor susceptibile la reticulare de pe nucleele aromatice.
- introducerea unor structuri electron donoare pentru coborârea potențialului de oxidare a unităților electroactive de PTZ și TPA.
- modificarea judicioasă a structurii chimice ale unităților electroactive.
- sintetiza unei noi diamine aromatice cu un sistem dublu donor de electroni pe bază de PTZ și TPA

- dispunerea unităților electroactive de PTZ și TPA într-o configurație de pseudo tetrafenilbenzen-diamină, prin legarea TPA de PTZ în poziția 7.
- integrarea diaminei într-o arhitectură macromoleculară de poliamidă aromatică pentru a obține filme subțiri cu stabilitate dimensională, flexibilitate ridicată și rezistență mecanică.
- utilizarea unui partener de reacție (o diclorură acidă aromatică comercială) cu scopul de a obține filme transparente în spectrul electromagnetic al luminii vizibile.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în îmbunătățirea cerințelor pentru utilizarea comercială a poliamidelor aromatice în aplicații electrocrome prin:

- stabilitatea redox și electrocromă pe termen lung
- potențial scăzut la oxidare
- comutarea rapidă
- eficiență electrocromă ridicată
- variație mare a transmisiei optice ($\Delta\%T$).

Avantaje, conform invenției, sunt:

- obținerea unui monomer de tip diamină ce conține unități de PTZ și TPA printr-un procedeu cu puține etape de sinteză și care poate fi reprodus la scală mai mare.
- obținerea unei poliamide aromatice care conține unități de PTZ și TPA printr-un procedeu simplu de sinteză (policondensare la temperatura camerei) și care poate fi reprodus la scală mai mare.
- se diminuează procesul nedorit de transformare a unității de TPA în carbazol (CBZ) prin blocarea cu fragmente de metil a nucleelor aromatice în poziția *ortho*.
- se diminuează procesul nedorit de dimerizare a radicalilor cationici ai unității de PTZ prin blocarea cu fragmente de *terț*-butil în poziția *para* față de atomul de azot din PTZ.
- potențiale joase de oxidarea a PTZ cu E_{onset} de 0,26 V (2) și, respectiv, a TPA cu E_{onset} de 0,67 V (3).
- stabilitate redox de până la 85,6% după 100 de cicluri.
- comutare rapidă a culorii între starea oxidată (0,85 s) și cea neutră (1,67 s).
- retenție a transmisiei optice de cel puțin 93% după 100 de cicluri.
- eficiență electrocromă de cel puțin 247 cm^2/C .
- retenție a eficienței electrocrome (η) de până la 93,5% după 100 de cicluri.

Se dau în continuare un exemplu de realizare a invenției, cu referire la obținerea unui monomer de tip diamină care conține unități de PTZ și TPA și în legătură cu Fig. 1:

Exemplul 1:**Prepararea 3-nitro-10H-fenotiazinei (2)**

Într-un balon cu fund rotund și trei găuri cu capacitatea de 100 mL, echipat cu agitator magnetic, termometru și tuburi de intrare și ieșire a azotului (conectat la atmosferă inertă) se adaugă, la temperatura camerei, 5 g (25,09 mmol) fenotiazină (1) peste 25 mL tetrahidrofuran (THF). Vasul de reacție se răcește la 0 °C și se adaugă 7,5 mL de acid acetic. Peste amestecul format se adaugă prin picurare timp de 15 min o soluție formată din 10 mL apă distilată și 5,19 g de azotit de sodiu (NaNO₂). Evoluția reacției se monitorizează cu ajutorul cromatografiei în strat subțire (TLC) utilizând ca sistem de eluție un amestec de hexan/acetat de etil într-un raport de 5:1 pentru verificarea fenotiazinei nereacționate. După 24 ore, reacția se întrerupe deoarece nu s-a mai detectat prezența fenotiazinei. Amestecul de reacție se toarnă în fir subțire peste o soluție apoasă alcalină (hidroxid de potasiu – KOH), iar solidul rezultat se separă prin filtrare și se usucă în etuvă la 100 °C timp de 24 h. În final se obțin minim 6,17 g solid de culoare negru-violet. RMN-ul de proton a confirmat structura cât și un nivel de puritate de cel puțin 80%. Intermediarul (2) a fost folosit fără purificare în etapa următoare.

Prepararea 10-hexil-3-nitro-10H-fenotiazinei (3)

Într-un balon cu fund rotund și trei găuri cu capacitatea de 250 mL, echipat cu agitator magnetic, termometru și tuburi de intrare și ieșire a azotului (conectat la atmosferă inertă) se adaugă, la temperatura camerei, 6,07 g (24,85 mmol) intermediar (2) peste 50 mL dimetilsulfoxid (DMSO). Vasul de reacție se răcește la 0 °C și se adaugă 2,09 g (37,27 mmol) de KOH și se lasă să se agite timp de 30 min. Peste amestecul format se adaugă prin picurare timp de 15 min o soluție formată din 3,82 mL (27,33) bromohexan și 20 mL dimetilsulfoxid (DMSO), și se încălzește la 110 °C timp de 24 de ore. Evoluția reacției se monitorizează cu ajutorul cromatografiei în strat subțire (TLC) utilizând ca sistem de eluție un amestec de hexan/acetat de etil într-un raport de 10:1 pentru verificarea intermediarului (2) nereacționat. Reacția se întrerupe în momentul în care nu se mai detectează prezența intermediarului (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 acetat de etil. După separare, faza organică se spălat de trei ori cu apă distilată, se usucă pe sulfat de sodiu (Na₂S₀₄) anhidru și se concentrează la presiune redusă. Compusul (3) 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 4,77 g (η =58.5 %) solid de culoare grenă.

Prepararea 3-(tert-butil)-10-hexil-7-nitro-10H-fenotiazinei (4)

Într-un balon cu fund rotund și trei găuri cu capacitatea de 250 mL, echipat cu agitator magnetic, termometru și tuburi de intrare și ieșire a azotului (conectat la atmosferă inertă) se adaugă, la temperatura camerei, 3,28 g (10 mmol) intermediar (3) peste 45 mL diclorometan (DCM). Vasul de reacție se răcește la 0 °C și se adaugă în 3 porții 1,46 g (37,27 mmol) de clorură de aluminiu (AlCl_3) într-un interval de 15 min. Amestecul de reacție se încălzește la 40 °C timp de 24 de ore. Evoluția reacției se monitorizează cu ajutorul cromatografiei în strat subțire (TLC) utilizând ca sistem de eluție un amestec de hexan/acetat de etil într-un raport de 5:1 pentru verificarea intermediarului (3) nereacționat. Reacția se întrerupe în momentul în care nu se mai detectează prezența intermediarului (3), 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 DCM. După separare, faza organică se spălat 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 10:1. În final se obțin minim 1,49 g ($\eta=39\%$) solid de culoare grenă.

Prepararea 3-(*tert*-butil)-10-hexil-7-amino-10*H*-fenotiazinei (5)

Într-un balon cu fund rotund și trei găuri cu capacitatea de 250 mL, echipat cu agitator magnetic, termometru și tuburi de intrare și ieșire a azotului (conectat la atmosferă inertă) se adaugă, la temperatura camerei, 1,47 g (3,84 mmol) intermediar (4) și 0,15 g Pd/C peste 45 mL etanol. Balonul se încălzește la reflux cu agitare, în atmosferă de azot, moment în care se adaugă prin picurare 2 mL de monohidrat de hidrazina și se continuă încălzirea timp de 1 oră. Evoluția reacției se monitorizează cu ajutorul cromatografiei în strat subțire (TLC) utilizând ca sistem de eluție un amestec de hexan/acetat de etil într-un raport de 5:1 pentru verificarea intermediarului (4) nereacționat și pentru verificarea aminei formate (5). Reacția se întrerupe în momentul în care nu se mai detectează prezența intermediarului (4). La final, amestecul de reacție se filtrează fierbinte de catalizator și se lasă să se răcească la temperatura camerei când precipită diamina sub formă de cristale gri. Solidul rezultat se filtrează, se spală cu etanol, și se usucă în etuvă la 100 °C timp de 24 h. În final se obțin minim 1,15 g intermediar (5) de culoare gri, cu un randament al reacției de cel puțin 85%.

Prepararea 7-(*tert*-butil)-10-hexil-*N,N*-bis(4-nitrofenil)-10*H*-fenotiazin-3-aminei (6)

Într-un balon cu fund rotund și trei găuri cu capacitatea de 100 mL, echipat cu agitator magnetic, termometru și tuburi de intrare și ieșire a azotului (conectat la atmosferă inertă) se adaugă, la temperatura camerei, 0,93 g (6,03 mmol) 4-fluornitrotoluen, 1,07 g (3 mmol) intermediar (5) și 1 g (6,6 mmol) fluorură de cesiu (CsF) peste 20 mL DMSO. Amestecul format se încălzește la 120 °C

timp de 24 de ore. Evoluția reacției se monitorizează cu ajutorul cromatografiei în strat subțire (TLC) utilizând ca sistem de eluție un amestec de hexan/acetat de etil într-un raport de 5:1 pentru verificarea intermediarului (5) nereacționat. Reacția se întrerupe în momentul în care nu se mai detectează prezența intermediarului (5), 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 DCM. După separare, faza organică se spălat de trei ori cu apă distilată, se usucă pe Na_2SO_4 anhidru și se concentrează la presiune redusă. Compusul (5) 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 1,5 g ($\eta=80\%$) solid de culoare grenă.

Prepararea 7-(*tert*-butil)-10-hexil-*N,N*-bis(4-aminofenil)-10*H*-fenotiazin-3-aminei (7)

Într-un balon cu fund rotund și trei găuri cu capacitatea de 100 mL, echipat cu agitator magnetic, termometru și tuburi de intrare și ieșire a azotului (conectat la atmosferă inertă) se adaugă, la temperatura camerei, 1,4 g (2,24 mmol) intermediar (6) și 0,85 g Pd/C peste 30 mL etanol. Balonul se încălzește la reflux cu agitare, în atmosferă de azot, moment în care se adaugă prin picurare 1,2 mL de monohidrat de hidrazina și se continuă încălzirea timp de 1 oră. Evoluția reacției se monitorizează cu ajutorul cromatografiei în strat subțire (TLC) utilizând ca sistem de eluție un amestec de hexan/acetat de etil într-un raport de 5:1 pentru verificarea intermediarului (6) nereacționat și pentru verificarea aminei formate (7). Reacția se întrerupe în momentul în care nu se mai detectează prezența intermediarului (6). La final, amestecul de reacție se filtrează fierbinte de catalizator și se lasă să se răcească la temperatura camerei când precipită diamina sub formă de cristale gri. Solidul rezultat se filtrează, se spală cu etanol, și se usucă în etuvă la 100 °C timp de 24 h. În final se obțin minim 1,17 g de diamină (7) de culoare gri, cu un randament al reacției de cel puțin 93%. RMN-ul de proton și carbon au confirmat structura cât și un nivel de puritate de 96%. În spectrul RMN de proton (Fig. 2) s-au identificat semnale tipice atribuite prezenței grupărilor amino ($-\text{NH}_2$), localizate la 4,9 ppm sub forma unui singlet larg. Protonii alifatici s-au regăsit în intervalul 0,83–3,71 ppm, iar cei aromatici în intervalul 6,13–7,16 ppm. Prezența radicalului alchilic *tert*-butil a fost pusă în evidență prin semnalul de la 1,24 ppm. Distribuția semnalelor este influențată de efectele electronice din structura diaminei și a pun în evidență prezența unităților de PTZ și TPA. Semnalele atomilor de carbon din spectrul RMN de carbon sunt distribuite în regiunea alifatică (34,2–14,3 ppm) și cea aromatică (146,3–113,2 ppm). De asemenea, grupările amino au fost evidențiate prin semnalul de carbon situat la 145,7 ppm.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 400.13 MHz, δ ppm): 7.16 (dd, 1H), 7.04 (d, 1H), 6.84 (d, 1H), 6.74 (d, 1H), 6.62 (d, 2H), 6.42 (d, 2H), 6.37 (dd, 2H), 6.21 (dd, 1H), 6.13 (d, 1H), 4.90 (s, 4H), 3.71 (t, 2H), 1.90 (s, 6H), 1.67-1.60 (m, 2H), 1.36-1.35 (m, 2H), 1.26-1.22 (m, 13H), 0.83 (t, 3H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100.6 MHz, δ ppm): 146.3, 145.7, 144.6, 143.4, 136.3, 135.1, 135.0, 128.5, 124.6, 124.4, 124.3, 123.0, 116.8, 116.3, 115.9, 115.2, 113.2, 46.8, 34.2, 31.6, 31.3, 26.8, 26.4, 22.5, 19.0, 14.3.

De asemenea, se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, cu referire la obținerea de materiale poliamidice EC care conține unități de PTZ și TPA și în legătură cu Fig. 2:

Exemplul 2:

Preparare unei poliamide electrocrome cu unități de PTZ și TPA (9)

Într-un balon cu trei gâturi cu capacitatea de 50 mL, echipat cu agitator mecanic, termometru și tuburi de intrare și ieșire a azotului, se adaugă 1,1 g (1,94 mmol) 7-(*tert*-butil)-10-hexil-*N,N*-bis(4-aminofenil)-10*H*-fenotiazin-3-amină (7) și 0,4 mL piridină peste 15 mL DMAc. Vasul de reacție se răcește la 0 °C și se adaugă într-o singură porție 0,57 g (1,94 mmol) clorura acidului 4,4'-oxidibenzoic (8). Cantitățile de monomeri și solvent sunt calculate astfel încât concentrația soluției să fie situată în jurul valorii de 10%. Amestecul de reacție este menținut sub agitare la temperatura camerei timp de 6 ore. Amestecul de reacție se toarnă în fir subțire peste apă distilată, iar poliamida precipită sub formă de fibre ce sunt separate prin filtrare. Poliamida a fost purificată prin extracție Soxhlet timp de 12 ore și apoi uscată în etuvă de vid la 100 °C timp de 24 ore. În final se obțin minim 1,37 g poliamidă (9) de culoare gri-verzui, cu un randament al reacției de cel puțin 95%. RMN-ul de proton și carbon (Fig. 4) au confirmat structura cât și un nivel de puritate de 98%. Spectrele RMN au demonstrat includerea completă a monomerilor precursori în lanțul polimeric datorită lipsei semnalelor corespunzătoare grupărilor funcționale. De asemenea, polimerizarea a fost confirmată și de prezența legăturii amidice nou formată, situată în spectrele RMN de proton la 10,26 ppm. Restul semnalelor sunt grupate în două domenii principale, corespunzătoare regiunilor aromatice cuprinse între 8,17–6,50 ppm și, respectiv, alifatică cuprinse între 3,85–0,83 ppm. Atribuțiile spectrale în RMN-ul de ^{13}C au arătat o scindare a semnalelor de carbon corespunzătoare regiunii aromatice (164,97–115,32 ppm) și alifatică (47,02–13,72 ppm) în corespondență cu protonii adiacenți. Semnalele situate la deplasări chimice mari corespund atomilor de carbon conectați la heteroatomi de oxigen și azot, evidențiind în principal prezența PTZ și TPA. În acest interval a fost identificat și semnalul corespunzător grupării amidice la 164,97 ppm.

^1H NMR (DMF- d_7 , 400.13 MHz, δ ppm): 10.26 (s, 2H), 8.17–8.15 (d, 4H), 7.84 (s, 2H), 7.74–7.72 (d, 2H), 7.25–7.23 (m, 5H), 7.14 (s, 1H), 6.96–6.94 (d, 4H), 6.55–6.53 (d, 1H), 6.50 (s, 1H), 3.85 (m, 2H), 2.05 (s, 6H), 1.75–1.72 (m, 2H), 1.42–1.40 (m, 2H), 1.26–1.23 (m, 13H), 0.84–0.82 (t, 3H).
 ^{13}C NMR (DMF- d_7 , 100.6 MHz, δ ppm): 164.97, 159.39, 145.19, 144.46, 143.33, 142.00, 138.99, 136.74, 134.57, 131.09, 130.24, 127.21, 125.32, 124.66, 124.30, 123.25, 123.31, 119.41, 119.24, 118.80, 116.35, 115.32, 47.02, 31.52, 32.04, 26.91, 26.51, 22.61, 18.80, 13.72.

De asemenea, se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, cu referire la evaluarea proprietăților redox ale poliamidei EC (9) care conține unități de PTZ și TPA și în legătură cu Fig. 3:

Exemplul 3:

Evaluarea proprietăților electrochimice

Experimentele de voltametrie ciclică (Fig. 3) au fost efectuate pe un potențostat-galvanostat (Autolab PGSTAT204) într-o celulă electrochimică clasică cu trei electrozi compusă dintr-un electrod auxiliar (sârmă de platină), un electrod de referință (sârmă de argint) și un electrod de lucru (suport sticlă acoperită cu ITO pe care s-a depus poliamida (9) cu o suprafață activă de $1,8\text{ cm}^2$). Sistemul electrolitic a constat dintr-o soluție formată din perclorat de litiu (LiClO_4) și acetonitril (ACN) de o concentrație de 0,1 M. Toate potențialele sunt raportate la temperatura camerei, în aer, la o viteză de scanare de 100 mV/s. Ferocenu a fost folosit ca referință externă pentru calibrare ($E_{\text{onset}} = 0,35\text{ V}$ în ACN vs. Ag/Ag+).

La scanarea anodică, poliamida (9) a evidențiat două cupluri redox reversibile cu stabilitate foarte bună chiar și după 100 (1) de cicluri repetitive, care corespund proceselor de oxidare a PTZ (2) la 0,31 V și, respectiv, a TPA la 0,81 V (3).

De asemenea, se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, cu referire la evaluarea proprietăților electrocrome ale poliamidei EC (9) care conține unități de PTZ și TPA și în legătură cu Fig. 4:

Exemplul 4:

Evaluarea proprietăților electrocrome

Evaluarea spectroelectrochimică a poliamidei (9) a fost efectuată pe un potențostat-galvanostat (Autolab PGSTAT204) cuplat cu un spectrofotometru Shimadzu UV-1280. Celula electrochimică a constat dintr-o cuvă UV-vis la care s-au atașat trei electrozi: electrod auxiliar (sârmă de platină), electrod de referință (sârmă de argint) și un electrod de lucru (suport sticlă acoperită cu ITO pe care s-a depus poliamida (9) cu o suprafață activă de $1,8\text{ cm}^2$). Sistemul electrolitic a constat dintr-o soluție formată din perclorat de litiu (LiClO_4) și acetonitril (ACN) de o concentrație de 0,1 M. Cuvă cu sistemul de electrozi a fost atașată spectrofotometrului UV-vis, iar

electrodului de lucru i s-a aplicat un potențial de 0,9 V cu o rată de baleiaj de 100 mV. Evoluția curbelor spectroelectrochimice, corelate cu potențialele electrodului, sunt prezentate în Fig. 4. Prin setarea potențialului la 0,55 V s-au observat modificări în intensitatea și distribuția benzilor de absorbție. Astfel, banda corespunzătoare tranziției $n-\pi^*$ din PTZ a scăzut treptat, odată cu apariția unei noi benzi de energie inferioare la 1027 nm. Acest aspect sugerează electro-oxidarea PTZ cu generarea de radicali cationici, proces însoțit de schimbarea culorii filmului de la incolor la verde. La 0,9 V, banda de absorbție de la 1027 nm a scăzut în intensitate și a apărut alta nouă la 967 nm, sugerând apariția speciilor dicationice prin oxidarea TPA. De asemenea, aceste modificări spectrale au fost însoțite de schimbarea culorii filmului la albastru.

Bibliografie

1. C. G. Granqvist. Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices, *Thin Solid Films*, 564, 1–38 (2014).
2. S. E. M. Svensson, C. G. Granqvist. Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient windows. *Sol. Energy Mater.*, 11, 29–34 (1984).
3. B. P. Jelle. Electrochromic smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings. R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, P. M. S. Monk (Eds.), *Electrochromic Materials and Devices*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 419–502 (2015).
4. B. P. Jelle, A. Hynd, A. Gustavsen, D. Arasteh, H. Goudey, R. Hart. Fenestration today and tomorrow: a state-of-the-art review and future research opportunities. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 96, 1–28 (2012).
5. A. Azens, C. G. Granqvist. Electrochromic smart windows: energy efficiency and device aspects. *J. Solid State Electrochem.*, 7, 64 – 68 (2003).
6. P. Monk, Mortimer, R., & Rosseinsky. *Electrochromism and Electrochromic Devices*, (Eds). D. Rosseinsky, P. Monk and R. Mortimer, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 1–24 (2007).
7. R. Zheng, Y. Fan, Y. Wang, Z. Wan, C. Jia, X. Weng, J. Xie, L. Deng. A bifunctional triphenylamine-based electrochromic polymer with excellent self-healing performance. *Electrochim. Acta*, 286, 296–303 (2018).
8. Q. Lu, X. Zhang, W. Cai, Y. Wang, C. Yang, Y. Chen, W. Zhang, Z. Zhang, H. Niu, W. Wang. Donor–acceptor conjugated polymers containing isoindigo block for novel multifunctional materials for electrochromic, resistance memory, and detector devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 200, 109979 (2019).
9. L. Duan, Y. Chen, X. Zong, R. Liu, Z. Sun, M. Liang, Q. Wu, S. Xue. Facile synthesis of triphenylamine-based hole-transporting materials for planar perovskite solar cells. *J. Power Sources*. 435, 226767 (2019).
10. P. Gijsman, G. Hensen, M. Mak. Thermal Initiation of The Oxidation of Thermoplastic Polymers (Polyamides, Polyesters and UHMwPE). *Polym. Degrad. Stab.*, 183, 109452 (2021).
11. S. D. Ghodke, A. B. Tamboli, A. V. Diwate, M. B. Gurame, V. P. Ubale, M. D. Joshi, N. N. Maldar. Synthesis and characterization of aromatic polyamides containing pendant naphthalene-8-oxybenzamide units. *J. Polym. Res.*, 28, 342 (2021).
12. D. Zhang, J. Lv, Y. Dai, Y. Li, T. He, L. Luo, X. Cai, X. Liu. Fabrication of high-temperature aromatic polyamides with ultra-high breakdown strength via complex-assisted chain arrangement. *Chem. Eng. J.*, 432, 134407 (2022).
13. H. J. Yen, G. S. Liou. Enhanced near-infrared electrochromism in triphenylamine-based aramids bearing phenothiazine redox centers. *J. Mater. Chem.*, 20, 9886–9894 (2010).

Revendicări

1. Diamină aromatică care se caracterizează printr-un sistem dublu donator de electroni format din PTZ și TPA, în care TPA este legată în poziția 7 pe unitatea de PTZ.
2. Construcția directă a nucleului de TPA modificat cu grupări metil în poziția *ortho* prin utilizarea 4-fluornitrotoluenului.
3. Potențiale joase de oxidare a PTZ (încorporată în poliamidă) cu E_{onset} de maxim 0,26 V.