

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239293**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428808**

(22) Data zgłoszenia: **04.02.2019**

(51) Int.Cl.

C07D 285/135 (2006.01)

C07D 285/12 (2006.01)

C07D 285/08 (2006.01)

(54)

Symetryczne iminy i sposób ich otrzymywania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.08.2020 BUP 17/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.11.2021 WUP 34/21

(73) Uprawniony z patentu:

**WOJSKOWY INSTYTUT TECHNIKI
INŻYNIERYJNEJ IM. PROFESORA
JÓZEFA KOSACKIEGO, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF ARTUR BOGDANOWICZ,
Wrocław, PL
AGNIESZKA IWAN, Wrocław, PL**

PL 239293 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są symetryczne iminy i sposób ich otrzymywania, znajdujące zastosowanie w urządzeniach fotowoltaicznych, w ogniwie słonecznym zawierającym te związki.

Związki zawierające ugrupowanie iminowe, których właściwości sprawiły, że ta grupa związków znalazła zastosowanie w budowie organicznych ogniw fotowoltaicznych. Podstawą poszukiwania nowych związków tego typu jest rosnące zainteresowanie organicznymi ogniwami słonecznymi jako alternatywy do obecnie stosowanych ogniw słonecznych na bazie krzemu, głównie ze względu na niższą cenę ich wytwarzania.

Dotychczas znana technologia wytwarzania organicznych i polimerowych ogniw słonecznych zakłada zazwyczaj konstrukcję ogniw poprzez nakładanie w postaci cienkich warstw, w tym polimerów i kopolimerów blokowych, jako warstwa przewodząca lub półprzewodząca (semiconductors), np. poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) domieszkowany poly(styrene sulfonate) czy poly(3,4-ethylenedioxythiophene). Warstwy te mogą być wzbogacane innymi związkami małowartościowymi jak np. fulerenami i ich pochodnymi.

Znane są z publikacji P.S. Patil et al. J Appl Polym Sci 2012, Vol. 125, 1882–1889; C. Selvarasu et al. J. Chem. Sci. 2015, Vol. 127, No. 10, pp. 1831–1838; A. Naskar et al. Int J Pharm Pharm Sci 2015, Vol 7, Issue 3, 397–402; Y. Saegusa et al. J. Appl. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1990, Vol. 28, pp. 3647–3659 sposoby otrzymywania azometin niesymetrycznych lub polimerowych układów, zawierających w swojej strukturze układy tiadiazowe w wieloetapowych reakcjach. Jednak w żadnym z dostępnych opracowań nie przedstawiono możliwości zastosowania tych związków w urządzeniach fotowoltaicznych.

W literaturze, dostępnej twórcom, symetryczne iminy zawierające ugrupowanie tiadiazowe i sposób ich otrzymywania nie są znane.

Istotą wynalazku są symetryczne iminy o wzorze 1, w których rdzeń (X) stanowi pięciocłonowy pierścień tiadiazolowy 1,2,4-tiadiazol-3,5- lub 1,3,4-tiadiazol-2,5-, a jako ugrupowania boczne (R) pochodne trifenyloaminy, gdzie jako podstawniki Y w pozycji 4 dwóch grup fenyłowych są H lub CH₃.

Sposób otrzymywania symetrycznych imin, według wynalazku polega na tym, że w atmosferze gazu inertnego, korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związek 1,2,4-tiadiazol-3,5- lub 1,3,4-tiadiazol-2,5- o wzorze X, w postaci diaminy, do roztworu dimetylacetamidu zawierającego związek o wzorze R, w postaci aldehydu, gdzie jako podstawniki Y w pozycji 4 dwóch grup fenyłowych są H lub CH₃, w obecności katalizatora kwasowego i prowadzi się reakcję w przedziale temperatur (140 ÷ 185)°C, w okresie od 24 godzin do 72 godzin. Następnie otrzymaną mieszaninę wlewa się do wody, a otrzymany surowy osad przemywa się etanolem, a następnie acetonem. Osad ten w kolejnym etapie rekrytalizuje się w mieszaninie aceton : heksan na zimno. Osad po rekrytalizacji odsącza się i suszy.

Korzystnym skutkiem zastosowania sposobu według wynalazku jest jednoetapowa reakcja otrzymywania symetrycznych imin, krótki czas prowadzenia reakcji oraz prosty sposób oczyszczania, co obniża koszt ich otrzymywania. Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymywanie symetrycznych imin o właściwościach warstwowo-twórczych. Zaletą jest również uproszczony proces produkcji ogniw słonecznych poprzez to, że symetryczne iminy nanoszone są bezpośrednio z roztworu. Z reguły ogniwa fotowoltaiczne zawierające związki organiczne jako elementy aktywne pełniące rolę donora lub akceptora elektronów wykonane są przy wykorzystaniu różnych metod nanoszenia lub nadruku, np. drukowanie typu roll-to-roll. Dlatego aktywne związki organiczne muszą być zdolne do tworzenia ciągłych warstw poprzez nanoszenie ich z roztworów czy specjalnych tuszy. Jest to warunek niezbędny w celu zastosowania nowych związków w produkcji przemysłowej.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady wykonania.

Przykład 1.

W atmosferze argonu dodano 4-(difenylamino)benzaldehydu w ilości 0,005 mola, do roztworu 12 cm³ dimetylacetamidu zawierającego 3,5-diamino-1,2,4-tiadiazol w ilości 0,002 mola i 10% molowych kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 170°C przez 24 godziny. Następnie otrzymaną mieszaninę wlewało do 100 cm³ wody. Powstały osad odfiltrowano i przemyto 30 cm³ etanolu, a następnie 5 cm³ acetonu. W kolejnym etapie osad rekrytalizowano w mieszaninie aceton : heksan w stosunku objętościowym 3 : 10 na zimno, a po jego rekrytalizacji odsączono i suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C.

Przykład 2.

W atmosferze argonu dodano 4-(ditolylamino)benzaldehydu w ilości 0,005 mola, do roztworu 12 cm³ dimetylacetylamidu zawierającego 3,5-diamino-1,2,4-tiadiazol w ilości 0,002 mola i 10% molowych kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 170°C przez 48 godzin. Następnie otrzymaną mieszaninę wleto do 100 cm³ wody. Powstały osad odfiltrowano i przemyto 30 cm³ etanolu, a następnie 5 cm³ acetonu. W kolejnym etapie osad rekrystalizowano w mieszaninie aceton : heksan w stosunku objętościowym 3 : 10 na zimno, a po jego rekrystalizacji odsączono i suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C.

Przykład 3.

W atmosferze argonu dodano 4-(difenylamino)benzaldehydu w ilości 0,005 mola, do roztworu 12 cm³ dimetylacetylamidu zawierającego 2,5-diamino-1,3,4-tiadiazol w ilości 0,002 mola i 10% molowych kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 170°C przez 72 godziny. Następnie otrzymaną mieszaninę wleto do 100 cm³ wody. Powstały osad odfiltrowano i przemyto 30 cm³ etanolu, a następnie 5 cm³ acetonu. W kolejnym etapie osad rekrystalizowano w mieszaninie aceton : heksan w stosunku objętościowym 3 : 10 na zimno, a po jego rekrystalizacji odsączono i suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C.

Przykład 4.

W atmosferze argonu dodano 4-(ditolylamino)benzaldehydu w ilości 0,005 mola, do roztworu 12 cm³ dimetylacetylamidu zawierającego 2,5-diamino-1,3,4-tiadiazol w ilości 0,002 mola i 10% molowych kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 175°C przez 24 godziny. Następnie otrzymaną mieszaninę wleto do 100 cm³ wody. Powstały osad odfiltrowano i przemyto 30 cm³ etanolu, a następnie 5 cm³ acetonu. W kolejnym etapie osad rekrystalizowano w mieszaninie aceton : heksan w stosunku objętościowym 3 : 10 na zimno, a po jego rekrystalizacji odsączono i suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C.

Wzór sumaryczny, masa cząsteczkowa i wydajność reakcji dla otrzymanych symetrycznych imin z rdzeniem tiadiazolowym o wzorze 1, w którym ugrupowania boczne (R) zawierają pochodną trifenylaminy przedstawione są w tabeli 1.

Przykładowe sygnały ¹H NMR dla symetrycznych imin z rdzeniem tiadiazolowym o wzorze 1, w którym ugrupowania boczne (R) zawierają pochodną trifenylaminy zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 1

Ozna- czenie	Rdzeń (X)	R	Podstawnik (Y)	Wydaj- -ność [%]	Wzór sumaryczny (m. cz.)
Wzór 1	1,2,4-tiadiazol	4- (difenylamino) fenylo-	-H	33	C ₄₀ H ₃₀ N ₆ S 626,77
Wzór 1	1,2,4-tiadiazol	4- (ditolylamino) fenylo-	-CH ₃	44	C ₄₄ H ₃₈ N ₆ S 682,88
Wzór 1	1,3,4-tiadiazol	4- (difenylamino) fenylo-	-H	31	C ₄₀ H ₃₀ N ₆ S 626,77
Wzór 1	1,3,4-tiadiazol	4- (ditolylamino) fenylo-	-CH ₃	34	C ₄₄ H ₃₈ N ₆ S 682,88

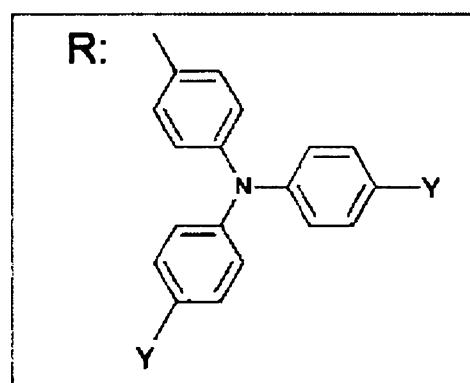
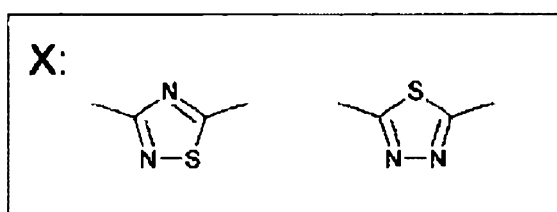
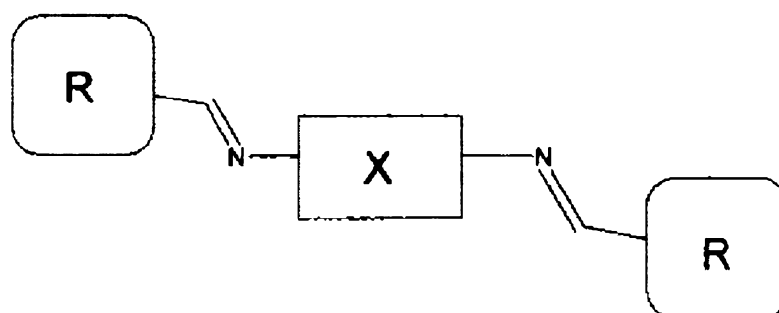
Tabela 2

Ozna- czenie	Rdzeń (X)	R	Podstaw- nik (Y)	Sygnały ^1H NMR [δ , ppm]
Wzór 1	1,2,4-tiadiazol	4- (difenylamino) fenylo-	-H	8,31 (2H, d, $-\text{HC}=\text{N}-$); 7,65-7,55 (8H, m, arom. -Ph-); 7,4-7,0 (20 H, arom. -Ph)
Wzór 1	1,2,4-tiadiazol	4- (ditolylamino) fenylo-	$-\text{CH}_3$	8,31 (2H, d, $-\text{HC}=\text{N}-$); 7,65-7,55 (8H, m, arom. -Ph-); 7,4-7,0 (16 H, arom. -Ph-); 2,35 (12H, t, $-\text{CH}_3$)
Wzór 1	1,3,4-tiadiazol	4- (difenylamino) fenylo-	-H	8,56 (2H, s, $-\text{HC}=\text{N}-$); 7,65-7,55 (8H, m, arom. -Ph-); 7,4-7,0 (20 H, arom. -Ph)
Wzór 1	1,3,4-tiadiazol	4- (ditolylamino) fenylo-	$-\text{CH}_3$	8,55 (2H, s, $-\text{HC}=\text{N}-$); 7,75-7,55 (8H, m, arom. -Ph-); 7,2-6,90 (16 H, arom. -Ph-); 2,35 (12H, s, $-\text{CH}_3$)

Zastrzeżenia patentowe

1. Symetryczne iminy o wzorze 1, w których jako rdzeń (X) stanowi pięcioczłonowy pierścień tiadiazolowy 1,2,4-tiadiazol-3,5- lub 1,3,4-tiadiazol-2,5-, a jako ugrupowania boczne (R) zawierają pochodną trifenyloaminy, gdzie jako podstawniki Y w pozycji 4 dwóch grup fenylowych są H lub CH_3 .
2. Sposób otrzymywania symetrycznych imin o wzorze 1, **znamienny tym**, że w atmosferze gazu inertnego, korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związku 1,2,4-tiadiazol-3,5- lub 1,3,4-tiadiazol-2,5- o wzorze X, w postaci diaminy, do roztworu dimetylacetamidu zawierającego związek o wzorze R, w postaci aldehydu, gdzie jako podstawniki Y w pozycji 4 dwóch grup fenylowych są H lub CH_3 w obecności katalizatora kwasowego i prowadzi się reakcję w przedziale temperatur $(140 \div 185)^\circ\text{C}$, w okresie od 24 godzin do 72 godzin, następnie otrzymaną mieszaninę wlewa się do wody, po czym otrzymany surowy osad przemycza się etanolem, a następnie acetonem, w kolejnym etapie rekrytalizuje się go w mieszaninie aceton : heksan na zimno, a następnie osad powstały po rekrytalizacji odsącza się i suszy.

Rysunek



Wzór 1