RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237521**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429041**

(22) Data zgłoszenia: **25.02.2019**

(51) Int.Cl.
C07D 409/14 (2006.01)
C07D 417/14 (2006.01)
C07D 277/82 (2006.01)
C07D 333/22 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)

(54) **Niesymetryczne iminy z rdzeniem 2,2'-bitiofenowym i sposób ich otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
07.09.2020 BUP 19/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
19.04.2021 WUP 08/21

(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 237521 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są niesymetryczne iminy z rdzeniem 2,2'-bitiofenowym 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, 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 małocząsteczkowymi jak np. fulerenami i ich pochodnymi.

Znane są z publikacji C. Wang et al. Macromolecules 1996, 29, 3147–3156; N. Kiriy et al. Chem. Mater. 2004, 16, 4765–4771 sposoby otrzymywania imin symetrycznych lub polimerowych układów, zawierających ugrupowania z 4–6 jednostek tiofenowch jako rdzeń iminy lub ugrupowanie tertiofenowe jako element kopolimeru. Znane są również polimery i kopolimery o łańcuch głównym zawierającym ugrupowania tiofenowe Grucela-Zając i inni Journal of Physical Chemistry C 2014, 118, 13070–13086; US2012077949 A1 (L.B. Lin, H.K. Min, SJ. Ham, L.S. Yoon, J.E. Joeng i inni.; 2012); EP2730633 A1 (Lanxess Deutschland GMBH, 2014); H. Kong i inni Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 2011, 49, 2886–2898; T. Jaroch, rozprawa doktorska: Badanie samoorganizacji oligomerów wybranych alkilowych pochodnych tiofenu na powierzchni monokryształu grafitu metodą skaningowej mikroskopii tunelowej, NrF-B 483/16 Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa, Polska, 2015; CN107658383 A (Suzhou Beilong Optoelectronics Tech Co LTD., 2018). Tylko dla związków, gdzie ugrupowanie tiofenowe stanowi element polimeru lub ugrupowanie boczne podkreśla się ich zastosowanie w urządzeniach fotowoltaicznych.

W literaturze, dostępnej twórcom, nie są znane niesymetryczne iminy zawierające ugrupowanie bitiofenowe jako rdzeń.

Istotą wynalazku są niesymetryczne iminy, w których rdzeń stanowi ugrupowanie 2,2'-bitiofenowe, a jako ugrupowanie boczne (R) zawierają grupy 2-benzotiazolilową, 4-(tiofen-3-ylo)fenylową lub 4-[4-(4-ftuorofenylo)-1,3-tiazol-2-ilo]felylową, o wzorze 1.

Sposób otrzymywania niesymetrycznych imin, według wynalazku polega na tym, że w atmosferze gazu inertnego, korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związku 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehydu do związku o wzorze R, w postaci aminy, w obecności katalizatora kwasu p-tolurenosulfonowego i prowadzi się reakcję w przedziale temperatur (140÷200)°C, w okresie od 24 godzin do 168 godzin. Następnie osad poreakcyjny rozpuszcza się w dimetylacetamidzie. Powstałą mieszaninę wlewa się do wody, a otrzymany surowy osad przemywa się kolejno etanolem, acetonem, a następnie osad ten poddaje się suszeniu.

Korzystnym skutkiem zastosowania sposobu według wynalazku jest jednoetapowa bezrozpuszczalnikowa reakcja otrzymywania niesymetrycznych imin, skalowalność syntezy, krótki czas prowadzenia reakcji oraz prosty sposób oczyszczania, co obniża koszt ich otrzymywania. Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymywanie niesymetrycznych imin o właściwościach warstwo-twórczych. Zaletą jest również uproszczony proces produkcji ogniw słonecznych poprzez to, że niesymetryczne iminy nanoszone są bezpośrednio z roztworu.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady wykonania.

Przykład 1

W atmosferze argonu dodano 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehydu w ilości 0,002 mola, do 2-aminobenzotaizolu w ilości 0,0025 mola i 10% molowych kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 185°C przez 24 godziny. Następnie osad poreakcyjny rozpuszcza się w 12 cm^3 dimetylacetamidu. Otrzymaną mieszaninę wlano do 100 cm^3 wody. Powstały osad odfiltrowano i przemyto 40 cm^3 etanolu, a następnie 20 cm^3 acetonu. W kolejnym etapie osad suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C.

Przykład 2

W atmosferze argonu dodano 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehydu w ilości 0,002 mola, do 4-(tiofen-3-yl)aniliny w ilości 0,0025 mola i 10% molowych kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 175°C przez 50 godziny. Następnie osad poreakcyjny rozpuszcza się w 12 cm^3 dimetylacetamidu. Otrzymaną mieszaninę wlano do 100 cm^3 wody. Powstały osad odfiltrowano i przemyto 40 cm^3 etanolu, a następnie 20 cm^3 acetonu. W kolejnym etapie osad suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C.

Przykład 3

W atmosferze argonu dodano 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehydu w ilości 0,002 mola, do 4-[4-(4-fluorofenyl)-1,3-tiazol-2-yl]aniliny w ilości 0,0025 mola i 10% molowych kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 185°C przez 24 godziny. Następnie osad poreakcyjny rozpuszcza się w 12 cm^3 dimetylacetamidu. Otrzymaną mieszaninę wlano do 100 cm^3 wody. Powstały osad odfiltrowano i przemyto 40 cm^3 etanolu, a następnie 20 cm^3 acetonu. W kolejnym etapie osad suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C.

Wzór sumaryczny, masa cząsteczkowa i wydajność reakcji dla otrzymanych niesymetrycznych imin z rdzeniem 2,2'-bitiofenowym, które jako ugrupowanie boczne (R) zawierają grupy 2-benzotiazolilową, 4-(tiofen-3-ylo)fenylową lub 4-[4-(4-fluorofenylo)-1,3-tiazol-2-ilo]felylową, o wzorze 1, przedstawione są w tabeli 1.

Przykładowe sygnały ^1H NMR dla niesymetrycznych imin z rdzeniem 2,2'-bitiofenowym o wzorze 1, które jako ugrupowanie boczne (R) zawierają grupy 2-benzotiazolilową, 4-(tiofen-3-ylo)fenylową lub 4-[4-(4-fluorofenylo)-1,3-tiazol-2-ilo]felylową, o wzorze 1 zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 1

Oznaczenie	Rdzeń	R	Wydajność [%]	Wzór sumaryczny (m. cz.)
Wzór 1	2,2':5',2''-tertiofen-5-	2-benzotiazolilo	36	$C_{20}H_{12}N_2S_4$ 408,58
Wzór 1	2,2':5',2''-tertiofen-5-	4-(tiofen-3-ylo)fenyl	43	$C_{25}H_{15}NS_4$ 433,63
Wzór 1	2,2':5',2''-tertiofen-5-	4-[4-(4-fluorofenylo)-1,3-tiazol-2-ilo]fenyl	32	$C_{28}H_{17}FN_2S_4$ 528,71

Tabela 2

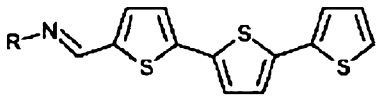
Oznaczenie	Rdzeń	R	Sygnały ^1H NMR [δ, ppm]
Wzór 1	2,2':5',2''-tertiofen-5-	2-benzotiazolilo	8,62 (1H, d, -HC=N-); 7,65-7,55 (4H, m, benzotiazol); 7,4-7,0 (7 H, m, arom. tiofen)
Wzór 1	2,2':5',2''-tertiofen-5-	4-(tiofen-3-ylo)fenyl	8,54 (1H, d, -HC=N-); 7,65-7,55 (4H, m, arom. -Ph-); 7,4-7,0 (10 H, arom. tiofen)
Wzór 1	2,2':5',2''-tertiofen-5-	4-[4-(4-fluorofenylo)-1,3-tiazol-2-ilo]fenyl	8,62 (1H, d, -HC=N-); 7,65-7,55 (6H, m, arom. -Ph-); 7,4-7,0 (10 H, arom.-Ph-, tiofen, tiazol)

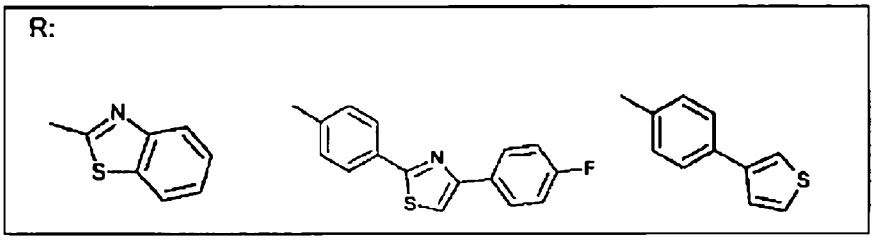
Zastrzeżenia patentowe

1. Przedmiotem wynalazku są niesymetryczne iminy z rdzeniem 2,2'-bitiofenowym, które jako ugrupowanie boczne (R) zawierają grupy 2-benzotiazolilową, 4-(tiofen-3-ylo]fenylową lub 4-[4-(4-fluorofenylo)-1,3-tiazol-2-ilo]felylową, o wzorze 1.

2. Sposób otrzymywania niesymetrycznych imin o wzorze 1, **znamienny tym**, że w atmosferze gazu inertnego, korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związku 2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehydu do związku o wzorze R, w postaci aminy, w obecności katalizatora kwasu p-toluenosulfonowego i prowadzi się reakcję w przedziale temperatur (140÷200)°C, w okresie od 24 godzin do 168 godzin, następnie osad poreakcyjny rozpuszcza się w dimetylacetamidzie, po czym powstałą mieszaninę wlewa się do wody, a otrzymany surowy osad przemywa się kolejno etanolem, acetonem, a następnie osad ten poddaje się suszeniu.

Rysunki





Wzór 1