RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237522**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429042**

(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) **Symetryczne iminy z rdzeniem 2,2':5',2''- tertiofenowym 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 237522 B1

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są symetryczne iminy z rdzeniem 2,2,:5',2"-tertiofenowym 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 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 H. Kong Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry i inni Journal of Physical Chemistry C 2011, 49, 2886–2898; DE 10002424 A1 (Simens AG.; 2001); S. Kotocznia Journal of Luminescence 2017,192, 452–462; US2018013069 A1 (Raynergy Tek Inc.; 2018). Tylko dla związków, gdzie ugrupowanie trójfenyloaminowe stanowi element polimeru lub ugrupowanie boczne podkreśla się ich zastosowanie w urządzeniach fotowoltaicznych.

W literaturze, dostępnej twórcom, nie są znane symetryczne iminy zawierające ugrupowanie tertiofenowe jako rdzeń.

Istotą wynalazku są symetryczne iminy, w których rdzeń stanowi ugrupowanie 2,2':5',2''-tertiofenowe, a 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.

Sposób otrzymywania symetrycznych imin, według wynalazku polega na tym, że w atmosferze gazu inertnego, korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związku 2,2':5',2"-tertiofen-5,5"-dikarboksyaldehydu 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 dimetylacetamidu. Powstałą mieszaninę wlewa się do wody, a otrzymany surowy osad przemywa się etanolem, a następnie acetonem. Osad ten w kolejnym etapie suszy się przez 24 godziny w temperaturze 60°C.

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

Wynalazek ilustrują następujące przykłady wykonania.

Przykład 1

W atmosferze argonu dodano 2,2':5',2"-tertiofen-5,5"-dikarboksyaldehydu w ilości 0,002 mola, do 2-aminobenzotaizolu w ilości 0,005 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':5',2"-tertiofen-5,5"-dikarboksyaldehydu w ilości 0,002 mola, do 4-(tiofen-3-yl)aniliny w ilości 0,005 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':5',2"-tertiofen-5,5"-dikarboksyaldehydu w ilości 0,002 mola, do 4-[4-(4-fluorofenyl)-1,3-tiazol-2-yl]aniliny w ilości 0,005 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 symetrycznych imin z rdzeniem 2,2':5,2"-tertiofenowym, 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 symetrycznych imin z rdzeniem 2,2':5',2"-tertiofenowym, 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-5.5"- | 2-benzotiazolilo | 83 | $C_{28}H_{16}N_4S_5$ 568,78 |
| Wzór 1 | 2,2':5',2''-tertiofen-5,5"- | 4-(tiofen-3-ylo)fenyl | 74 | $C_{34}H_{22}N_2S_5$ 618,88 |
| Wzór 1 | 2,2':5',2''-tertiofen-5,5"- | 4-[4-(4-fluorofenylo)-1,3-tiazol-2-ilo]fenyl | 86 | $C_{44}H_{26}F_2N_4S$ 809,03 |

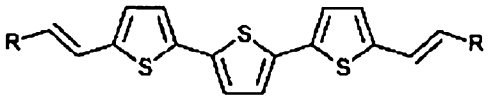
Tabela 2

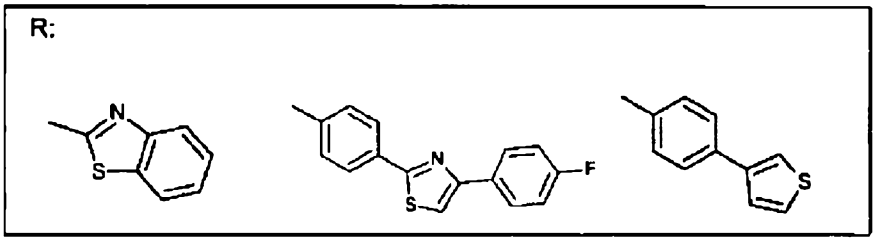
| Oznaczenie | Rdzeń | R | Sygnały $^1H$ NMR [δ, ppm] |
|---|---|---|---|
| Wzór 1 | 2,2':5',2''-tertiofen-5.5"- | 2-benzotiazolilo | 8,62 (2H, d, -HC=N-); 7,65-7,55 (8H, m, benzotiazol); 7,4-7,0 (6 H, m, arom. tiofen) |
| Wzór 1 | 2,2':5',2''-tertiofen-5,5"- | 4-(tiofen-3-ylo)fenyl | 8,54 (2H, d, -HC=N-); 7,65-7,55 (8H, m, arom. -Ph-); 7,4-7,0 (12 H, arom. tiofen) |
| Wzór 1 | 2,2':5',2''-tertiofen-5,5"- | 4-[4-(4-fluorofenylo)-1,3-tiazol-2-ilo]fenyl | 8,56 (2H, d, -HC=N-); 7,65-7,55 (12H, m, arom. -Ph-); 7,4-7,0 (12 H, arom. tiofen, tiazol) |

## Zastrzeżenia patentowe

1. Przedmiotem wynalazku są symetryczne iminy z rdzeniem 2,2':5,2"-tertiofenowym, który 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 symetrycznych imin o wzorze 1, **znamienny tym**, że w atmosferze gazu inertnego, korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związku 2,2':5',2"-tertiofen-5,5"-dikarobksyaldehydu 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 dimetylacetamidu, po czym powstałą mieszaninę wlewa się do wody, a otrzymany surowy osad przemywa się etanolem, a następnie acetonem, a następnie osad ten w kolejnym etapie suszy się przez 24 godziny w temperaturze 60°C.

## Rysunki




Wzór 1