

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237523**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429043**

(22) Data zgłoszenia: **25.02.2019**

(51) Int. Cl.

C07D 277/82 (2006.01)

C07D 277/28 (2006.01)

C07D 333/22 (2006.01)

C07C 251/16 (2006.01)

C07C 211/64 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

(54) **Niesymetryczne iminy z rdzeniem trójfenyloaminowym 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 237523 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są niesymetryczne iminy z rdzeniem trójfenyloaminowym 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 M.-H. Tremblay et al. J. Phys. Chem. C 2016, 120, 17, 9081–9087; H.J. Yen et al. Organic Electronics 11 (2010) 299–310; G.-S. Liou et al. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 2007, Vol. 45, 4921–4932; D. Sek et al. Synthetic Metals 162 (2012) 1046–1051; M. L. Petrus et al. Polymer Chemistry 2013, 4, 4182–4191; I. Mihai et al., Designed Monomers and Polymers 2012, 15, 41–52; D. Sek et al. Macromolecules (2008), 41, 6653–6663; Y. Yang et al. Journal of Physical Chemistry C (2010), 114, 3701–3706; S. Wang et al. Synthetic Metals (2013), 168, 1–8; M. Bourass et al. New Journal of Chemistry (2017), 41, 13336–13346; S. Kotowicz et al. Dyes and Pigments (2018), 158, 65–78 znane są sposoby otrzymywania imin symetrycznych lub polimerowych układów, zawierających w swojej strukturze ugrupowanie trójfenyloaminowe jako rdzeń sprzężony z ugrupowaniami tiofenyłowymi, jako element łańcucha polimerowego lub jako ugrupowanie boczne. Tylko dla związków, gdzie ugrupowanie trójfenyloaminowe stanowi element polimeru lub ugrupowanie boczne podkreśla się ich zastosowanie w urządzeniach fotowoltaicznych.

W literaturze, dostępnej twórcom, T. J. Digemans et al. WO2015/142173 podane zostały symetryczne iminy zawierające ugrupowanie trójfenyloaminowe jako ugrupowanie boczne i sposób ich otrzymywania. Nie są znane niesymetryczne iminy zawierające ugrupowanie trójfenyloaminowe jako rdzeń.

Istotą wynalazku są niesymetryczne iminy, w których rdzeń stanowi ugrupowanie trójfenyloaminowe, a jako ugrupowanie boczne (R) zawierają grupy 2-benzotiazolilową, 4-(tiofen-3-yl)fenyłową lub 4-[4-(4-fluorofenylo)-1,3-tiazol-2-yl]fenyłową, o wzorze 1.

Sposób otrzymywania niesymetrycznych imin, według wynalazku polega na tym, że w atmosferze gazu inertnego, korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związkowi 4-(N,N-difenylamino)benzaldehydu 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. Powstałą mieszaninę wlewa się do wody, a otrzymany surowy osad przemycza 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 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 warstwowo-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 4-(N,N-difenylamino)benzaldehydu w ilości 0,002 mola, do 2-aminobenzotiazolu w ilości 0,0025 mola i 10% molowych kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadziło w temperaturze 180°C przez 24 godziny. Następnie osad poreakcyjny rozpuszcza się w 12 cm³ dimetylacetamidzie. Otrzymaną mieszaninę wlewa do 100 cm³ wody. Powstały osad odfiltrowano i przeemyto 40 cm³ etanolu, a następnie 20 cm³ acetonu. W kolejnym etapie osad suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C.

Przykład 2

W atmosferze argonu dodano 4-(N,N-difenylamino)benzaldehydu 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 150°C przez 48 godzin. Następnie osad poreakcyjny rozpuszcza się w 12 cm³ dimetylacetylenu. Otrzymaną mieszaninę wlewa do 100 cm³ wody. Powstały osad odfiltrowano i przeemyto 40 cm³ etanolu, a następnie 20 cm³ acetonu. W kolejnym etapie osad suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C.

Przykład 3

W atmosferze argonu dodano 4-(N,N-difenylamino)benzaldehydu 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 170°C przez 34 godziny. Następnie osad poreakcyjny rozpuszcza się w 12 cm³ dimetylacetylenu. Otrzymaną mieszaninę wlewa do 100 cm³ wody. Powstały osad odfiltrowano i przeemyto 40 cm³ etanolu, a następnie 20 cm³ 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 trójfenyloaminowym, które jako ugrupowanie boczne (R) zawierają grupy 2-benzotiazolilową, 4-(tiofen-3-yl)fenyłową lub 4-[4-(4-fluorofenyl)-1,3-tiazol-2-ilo]fenyłową, o wzorze 1, przedstawione są w tabeli 1.

Przykładowe sygnały ¹H NMR dla niesymetrycznych imin z rdzeniem trójfenyloaminowym, które jako ugrupowanie boczne (R) zawierają grupy 2-benzotiazolilową, 4-(tiofen-3-yl)fenyłową lub 4-[4-(4-fluorofenyl)-1,3-tiazol-2-ilo]fenyłową, o wzorze 1 zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 1

Oznaczenie	Rdzeń	R	Wydajność [%]	Wzór sumaryczny (m. cz.)
Wzór 1	4-trójfenyloaminy	2-benzotiazolilo	65	C ₂₆ H ₁₉ N ₃ S 405,51
Wzór 1	4-trójfenyloaminy	4-(tiofen-3-yl)fenył	80	C ₂₉ H ₂₂ N ₂ S 430,56
Wzór 1	4-trójfenyloaminy	4-[4-(4-fluorofenyl)-1,3-tiazol-2-ilo]fenył	75	C ₃₄ H ₂₄ FN ₃ S 525,64

Tabela 2

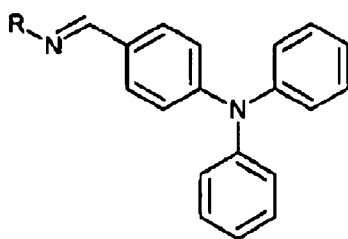
Oznaczenie	Rdzeń	R	Sygnały ¹ H NMR [δ, ppm]
Wzór 1	4-trójfenyloaminy	2-benzotiazolilo	8,90 (1H, d, -HC=N-); 7,65-7,55 (4H, m, benzotiazol); 7,4-7,0 (14 H, arom. -Ph i -Ph-)
Wzór 1	4-trójfenyloaminy	4-(tiofen-3-yl)fenył	8,65 (1H, d, -HC=N-); 7,50-6,92 (21 H, arom. -Ph-, -Ph, tiofen)
Wzór 1	4-trójfenyloaminy	4-[4-(4-fluorofenyl)-1,3-tiazol-2-ilo]fenył	8,48 (1H, s, -HC=N-); 7,81-7,70 (6H, m, arom. -Ph-); 7,45-7,05 (16 H, arom. -Ph, -Ph-); 6,70 (1H, d, tiazol)

Zastrzeżenia patentowe

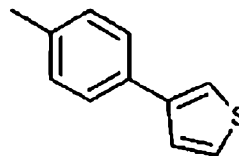
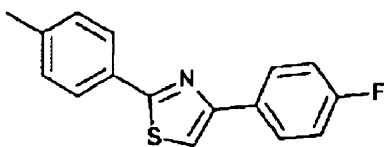
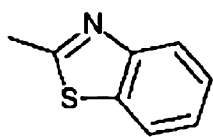
1. Przedmiotem wynalazku są niesymetryczne iminy z rdzeniem trójfenyloaminowym, które jako ugrupowanie boczne (R) zawierają grupy 2-benzotiazolilową, 4-(tiofen-3-yl)fenyłową lub 4-[4-(4-fluorofenyl)-1,3-tiazol-2-ilo]fenyłową, o wzorze 1.

2. Sposób otrzymywania niesymetrycznych imin o wzorze 1, **znamienny tym**, że w atmosferze gazu inertnego, korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związku 4-(N,N-difenylamino)benzaldehydu do związku o wzorze R, w postaci aminy, w obecności katalizatora kwasu p-toluenosulfenowego i prowadzi się reakcję w przedziale temperatur $(140\div 200)^{\circ}\text{C}$, 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



R:



Wzór I