

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238680**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430587**

(22) Data zgłoszenia: **13.07.2019**

(51) Int.Cl.

C07C 69/76 (2006.01)

C07C 67/00 (2006.01)

C09B 3/18 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.01.2021 BUP 02/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

20.09.2021 WUP 25/21

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,
Katowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANETA KURPANIK, Rybnik, PL
BEATA MARCOL-SZUMILAS, Mysłowice, PL
STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
BOGUMIŁA GOŁEK, Pszczyna, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 238680 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanu tetrabenzylowego stanowiącego π -rozszerzoną pochodną 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylanu tetrabenzylowego.

Wspomniana pochodna perylenu należy do π -rozszerzonych pochodnych perylenu, a bardziej ogólnie do funkcjonalizowanych PAHs – policyklicznych węglowodorów aromatycznych (ang. polycyclic aromatic hydrocarbons). PAHs to poliaromatyczne węglowodory, w tym perylen, benzoperylen, koronen, naftoperylen, bisanten i inne węglowodory pochodzące od perylenu, których struktury można wywodzić z perylenu, a także pochodne uprzednio wymienionych, zawierające różne grupy funkcyjne, w tym imidowe lub estrowe. PAHs cieszą się rosnącym zainteresowaniem w wielu obszarach współczesnej chemii, nauki o materiałach oraz przede wszystkim, są atrakcyjne dla nowoczesnych technologii, na przykład dla organicznej elektroniki [Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, J. Wu: Low band gap polycyclic hydrocarbons: from closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 7857–7889, (2012); J. Wu, W. Pisula, K. Müllen: Graphenes as potential material for electronics, *Chem. Rev.*, 107, 718–747, (2007); M. Bendikov, F. Wudl: Tetrathiafulvalenes, Oligoacenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: *The Brick and Mortar of Organic Electronics*, *Chem. Rev.*, 104, 4891–4946, (2004)]. Jak wspomniano powyżej, PAHs, szczególnie perylenobisimidy i inne imidowe (poliimidowe) π -rozszerzone układy oraz pochodne PAHs, zawierające grupy estrowe, wykazują ogromne i stale rosnące zainteresowanie w technologiach należących do szeroko rozumianej optoelektroniki, na przykład w technologiach: ogniw słonecznych, FETs (ang. field-effect transistors) [A. Davand, A. G. Moiseev, K. Sawabe, W. H. Sun, B. Djukic, I. Chung, T. Takenobu, F. Rosei, D. F. Perepichka: Maximizing field-effect mobility and solid-state luminescence in organic semiconductors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 3837–3841, (2012)] i innych. Pochodne perylenu, w tym π -rozszerzone, są też składnikami materiałów hybrydowych – nieorganiczno-organicznych, które często są bardziej atrakcyjne dla organicznej elektroniki aniżeli czysto nieorganiczne lub organiczne materiały [S. Verma, M. K. Manna, S. K. Pandey, A. K. Das, S. Mukherjee: Benzo[ghi]perylene monoimide based photosensitive lamellar Cd-doped ZnO nano hybrids, *RSC Adv.*, 4, 62603–62614, (2014); M. K. Manna, Aaryashree, S. Verma, S. Mukherjee, A. K. Das: Lamellar Peptide-Cadmium-Doped Zinc Oxide Nano hybrids That Emit White Light, *ChemPlusChem*, 81, 329–337, (2016)]. PAHs zawierające heteroatomy w szkieletcie bazowym, a więc nie tylko czyste poliaromatyczne węglowodory, ale także ich dotowane heteroatomami analogi, są prekursorami π -rozszerzonych sieci, szkieletów, węglowych lub węglowo-heteroatomowych. Struktury te są traktowane jako małorozmiarowe fragmenty grafenowe (nanografeny, w tym dotowane heteroatomami) [H. Ito, K. Ozaki, K. Itami: *Annulative π -Extension (APEX): Rapid Access to Fused Arenes, Heteroarenes, and Nanographenes*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 11144–11164, (2017); M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta: Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds: Synthetic Routes, Properties, and Applications, *Chem. Rev.*, 117, 3479–3716, (2017)]. Dlatego też PAHs, w tym ich funkcjonalizowane pochodne – imidy, estry, są wykorzystywane w wielu teoretycznych i eksperymentalnych badaniach jako modele małorozmiarowych grafenów, czyli nanografenów [T. Hasobe: Photo- and electro-functional self-assembled architectures of porphyrins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 15975–15987, (2012); T. Hasobe: Supramolecular nanoarchitectures for light energy conversion, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 44–57, (2010)].

Jak wspomniano, ważne miejsce wśród pochodnych perylenu zajmują układy π -rozszerzone – rozszerzone przez skondensowane z rdzeniem pierścienie karbo- i heterocykliczne, w tym benzenowe, naftalenowe, tiofenowe, pirolowe [S. Chen, P. Slattum, C. Wang, L. Zang: Self-Assembly of Perylene Imide Molecules into 1D Nanostructures: Methods, Morphologies, and Applications, *Chem. Rev.*, 115, 11967–11998, (2015); C. D. Schmidt, N. Lang, N. Jux, A. Hirsch: A facile route to water-soluble coronenes and benzo[ghi]perylenes, *Chem. Eur. J.*, 17, 5289–5299, (2011); M. Schulze, M. Philipp, W. Waigel, D. Schmidt, F. Würthner, *Library of Azabenz-Annulated Core-Extended Perylene Derivatives with Diverse Substitution Patterns and Tunable Electronic and Optical Properties*, *J. Org. Chem.*, 81, 8394–8405, (2016); J. Vollbrecht, C. Wiebeler, A. Neuba, H. Bock, S. Schumacher, H. Kitzerow: Bay-Extended, Distorted Perylene Esters Showing Visible Luminescence Ultraviolet Excitation: Photophysical and Electrochemical Analysis, *J. Phys. Chem. C*, 120, 7839–7848, (2016); R. Wang, G. Li, A. Zhang, W. Wang, G. Cui, J. Zhao, Z. Shi, B. Tang: Efficient energy-level modification of novel pyran-annulated perylene diimides for photocatalytic water splitting, *Chem. Commun.*, 53, 6918–6921, (2017); Y. Zang, C. Z. Li, C. C. Chueh, S. T. Williams, W. Jiang, Z. H. Wang, J. S. Yu, A. K. Jen:

Integrated Molecular, Interfacial, and Device Engineering towards High-Performance Non-Fullerene Based Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*, 26, 5708–5714, (2014); A. D. Hendsbee, J. -P. Sun, W. K. Law, H. Yan, I. G. Hill, D. M. Spasyuk, G. C. Welch, Synthesis, Self-Assembly, and Solar Cell Performance of N-Annulated Perylene Diimide Non-Fullerene Acceptors, *Chem. Mater.*, 28, 7098–7109, (2016); J. Zhang, Y. Li, J. Huang, H. Hu, G. Zhang, T. Ma, P. C. Y. Chow, H. Ade, D. Pan, H. Yan: Ring-Fusion of Perylene Diimide Acceptor Enabling Efficient Nonfullerene Organic Solar Cells with a Small Voltage Loss, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 16092–16095, (2017); X. Li, H. Wang, J. A. Schneider, Z. Wei, W. -Y. Lai, W. Huang, F. Wudl, Y. Zheng, Catalyst-free one-step synthesis of ortho-tetraaryl perylene diimides for efficient OPV non-fullerene acceptors, *J. Mater. Chem. C*, 5, 2781–2785, (2017) ; X. Liu, M. Chen, C. Xiao, N. Xue, L. Zhang; Soluble Twisted Diarenoperylene: Synthesis, Characterization, and Device Performance, *Org. Lett.*, 20, 4512–4515, (2018); R. K. Gupta, H. Ulla, M. N. Satyanarayan, A. A. Sudhakar: A Perylene-Triazine-Based Star-Shaped Green Light Emitter for Organic Light Emitting Diodes, *Eur. J. Org. Chem.*, 13, 1608–1613, (2018)].

Rozszerzenie rdzenia perylenu może być realizowane na różne sposoby (w różnych fragmentach tej molekuly), ale przede wszystkim w obszarze wnęki (ang. bay region), na przykład poprzez cykloaddycję Dielsa-Aldera. Rozszerzenie to, prowadzące do benzoperylenu, naftoperylenu, koronenu i ich pochodnych, pozwala na uzyskanie nowych właściwości, szczególnie optycznych, przy zachowaniu zalet PAHs, na przykład stabilności termicznej i fotochemicznej. Dzięki takim modyfikacjom, właściwości, na przykład absorpcyjne i emisyjne, otrzymanych w ten sposób pochodnych perylenu mogą być modyfikowane, wręcz strojone, w szerokich granicach. Na przykład właściwości optyczne mogą być zmieniane od bliskiego ultrafioletu do bliskiej podczerwieni [C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics, *J. Org. Chem.*, 76, 2386–2407, (2011); T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen: The Rylene Colorant Family Tailored Nanoemitters for Photonics Research and Applications, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, 9068–9093, (2010); M. Takahashi, K. Asaba, T. T. Lua, T. Inuzuka, N. Uemura, M. Sakamoto, T. Sengoku, H. Yoda: Controllable Monobromination of Perylene Ring System: Synthesis of Bay-Functionalized Perylene Dyes, *J. Org. Chem.*, 83, 624–631, (2018); K. Shoyama, M. Mahl, S. Seifert, F. Würthner: A General Synthetic Route to Polycyclic Aromatic Dicarboximides by Palladium-Catalyzed Annulation Reaction, *J. Org. Chem.*, 83, 5339–5346, (2018); R. Regar, R. Mishra, P. K. Mondal, J. Sankar: Metal-free Annulation at the Ortho- and Bay-Positions of Perylene Bisimide Leading to Lateral π -Extension with Strong NIR Absorption, *J. Org. Chem.*, 83, 9547–9552, (2018)].

Będący przedmiotem niniejszego wynalazku sposób otrzymywania fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego nie jest znany ze stanu techniki. W literaturze opisano π -rozszerzone, na przykład o motywy fenantrenowe – jeden lub dwa, pochodne perylenotetrakarboksylanowe, jednakże są to układy bardziej złożone [J. Vollbrecht, H. Bock, C. Wiebeler, S. Schumacher, H. Kitzerow: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Obtained by Lateral Core Extension of Mesogenic Perylenes: Absorption and Optoelectronics Properties, *Chem. Eur. J.*, 20, 12026–12031, (2014); J. Vollbrecht, C. Wiebeler, A. Neuba, H. Bock, S. Schumacher, H. Kitzerow: Bay-Extended, Distorted Perylene Esters Showing Visible Luminescence after Ultraviolet Excitation: Photophysical and Electrochemical Analysis, *J. Phys. Chem. C*, 120, 7839–7848, (2016); H. Kitzerow, J. Vollbrecht, S. Blazy, P. Dierks, S. Peurifoy, H. Bock: Electroluminescent and Optoelectronic Properties of OLEDs with Bay-Extended, Distorted Perylene Esters as Emitter Materials, *Chemphyschem.*, 18, 2024–2032, (2017)]. Ponadto, co bardzo istotne, były one otrzymywane w kilkuetapowych syntezach, bez wykorzystania cykloaddycji Dielsa-Aldera arynów do wnęki perylenotetrakarboksylanów, co jest istotą niniejszego wynalazku. Złożone π -rozszerzone pochodne perylenu, były także otrzymywane via cykloaddycja arynów, co omówiono poniżej.

Jak wspomniano powyżej, sama cykloaddycja arynów, na przykład benzynu do wnęki niepodstawionego perylenu jest znana. Benzyn generowany był trzema różnymi metodami – w metodzie pierwszej benzyn generowano z triflattu 2-trimetylosililofenyłu i fluorku tetrabutylamoniumowego [E. H. Fort, L. T. Scott: Gas-phase Diels-Alder cycloaddition of benzyne to an aromatic hydrocarbon bay region: Groundwork for the selective solvent free growth of armchair carbon nanotubes, *Tetrahedron Lett.*, 52, 2051–2053, (2011)], w drugiej – z kwasu antranilowego i azotynu izoamylu [G. Stork, K. Matsuda: Preparation of benzocoronene and intermediates, pat. US 3364274A, (1968)], zaś w metodzie trzeciej z bezwodnika ftalowego, w fazie gazowej (około 1000°C) [E. H. Fort, L. T. Scott: Gas-phase Diels-Alder cycloaddition of benzyne to an aromatic hydrocarbon bay region: Groundwork for the selective solvent free growth of armchair carbon nanotubes, *Tetrahedron Lett.*, 52, 2051–2053, (2011)].

Ostatnio pojawił się nowy wariant drugiego z wyżej opisanego sposobu generowania benzynu – z kwasu antranilowego i azotynu izo-amylu. Mianowicie, w pierwszej syntezuje się sól diazoniową, z której następnie generuje się benzyn – w reakcji z KF i 18-korona-6 [D. E. Pavlyuka, S. Gundalaa, I. S. Kovalova, D. S. Kopchuka, A. P. Krinochkina, A. V. Budeeva, G. V. Zyryanova, P. Venkatapuramc, V. L. Rusinova, O. N. Chupakhina, Y. Ural, Reactions of Perylene with Aryne Intermediates, Russian J. Org. Chem., 2019, 55, 409–411]. Generowany w ten sposób benzyn ulega *in situ* cykloaddycji do perylenu – powstaje naftoperylen z wydajnością 77%. Proces jest więc dwuetapowy, co jest jego poważną wadą. Ponadto, jeśli uwzględnić wydajność syntezy soli diazoniowej, wydajność finalna – naftokoronenu – jest o około 10% niższa.

W literaturze opisano także cykloaddycję podstawionego benzynu, generowanego z 1,4-bis(trimetylosililo)-2,6-bis(trifluorometylosulfonyloksy)benzenu do wnętrza perylenu, co pozwoliło otrzymać naftoperylen zawierający podstawniki: trimetylosililowy oraz trifluorometylosulfonyloksylowy [B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña: From Perylene to a 22-Ring Aromatic Hydrocarbon in One-Pot, Angew. Chem. Int. Ed., 53, 9004–9006, (2014)]. W tej reakcji podstawiony benzyn generowano za pomocą fluorku cezu w mieszaninie THF-MeCN, a wydajność pochodnej naftoperylenu wyniosła 45%. Powstałą pochodną poddano następnie działaniu układu generującego z niej aryn (2,3-naftyn) oraz katalizatora palladowego (CsF, MeCN, [Pd₂(dba)₃]). Powstający aryn ulegał cyklotrimeryzacji typu [2 + 2 + 2] z utworzeniem trimeru o charakterze nanografenu. Jak wynika z przedstawionego opisu, powyższe reakcje nie dotyczą cykloaddycji arynów, na przykład benzynu, naftynów do funkcjonalizowanych perylenów, w tym tetraestrów.

Opisano także cykloaddycję do wnętrza perylenu różnych arynów generowanych z tetraynów, przy czym te ostatnie otrzymywane były w kilkuetapowych syntezach [A. D. Hendsbee, J. -P. Sun, W. K. Law, H. Yan, I. G. Hill, D. M. Spasyuk, G. C. Welch: Synthesis, Self-Assembly, and Solar Cell Performance of N-Annulated Perylene Diimide Nono-Fullerene Acceptors, Chem. Mater., 28, 7098–7109, (2016); F. Xu, X. Xiao, T. R. Hoe, Photochemical Hexadehydro-Diels-Alder Reaction, J. Am. Chem. Soc., 139, 8400–8403, (2017); X. Xiao, T. R. Hoe, The domino hexadehydro-Diels-Alder reaction transforms polyynes to benzynes to naphthynes to anthracynes to tetracynes (and beyond?), Nature Chemistry, 10, 838–844, (2018)]. Jeden z wariantów tej metody zastosowano również w reakcji cykloaddycji arynu do perylenotetrakarboksylanu, co opisano bardziej szczegółowo poniżej.

Także cykloaddycja arynu do perylenu z grupami estrowymi jest znana ze stanu techniki. Mianowicie opisano cykloaddycję tetrapodstawionego benzynu do perylenotetrakarboksylanu tetraetylowego, co prowadziło do uzyskania wielopodstawionej (w motywie naftenowym) nafto-[1,2,3,4-ghi]perylenotetrakarboksylanu tetraetylowego [A. D. Hendsbee, J. -P. Sun, W. K. Law, H. Yan, I. G. Hill, D. M. Spasyuk, G. C. Welch, Synthesis, Self-Assembly, and Solar Cell Performance of N-Annulated Perylene Diimide Nono-Fullerene Acceptors, Chem. Mater., 28, 7098–7109, (2016)]. Tetrapodstawiony benzyn był otrzymywany via termiczna cykloizomeryzacja odpowiedniego tetraynu, który z kolei był syntezowany w kilku etapach. Reakcje, to jest cykloizomeryzację tetraynów z następczą cykloaddycją i aromatyzacją prowadzono w CHCl₃, w 85°C, przez około 12 h, a wydajności produktów, to jest pochodnych naftoperylenu zmieniały się w przedziale 31–56%. Jednakże opisany powyżej proces różni się zasadniczo od przedmiotu niniejszego wynalazku. Po pierwsze, aryn to benzyn wielopodstawiony i generowany z tetraynu, a nie z odpowiedniego triflatu trimetylosililonaftalenu. Po drugie, powstaje tetrapodstawiony produkt – naftoperylen (nie fenantro-) z czterema grupami estrowymi. Po trzecie, i to jest niezwykle ważne, generowanie arynu (1,2-naftynu) według niniejszego wynalazku jest nieznanne i w pełni nieoczywiste, co omówiono dalej bardziej szczegółowo. Należy też zaznaczyć, iż generowanie arynu jest kluczowym etapem całej syntezy π -rozszerzonych układów poliaromatycznych, w tym układu perylenowego.

Zatem, celem twórców niniejszego wynalazku było pokazanie, iż jest możliwa efektywna, dająca produkt z wysoką wydajnością cykloaddycja niepodstawionego 1,2-naftynu do wnętrza perylenotetrakarboksylanu tetrabenzylowego, jeśli aryn generowany jest z odpowiedniego triflatu. Niezwykle efektywne generowanie arynu jest możliwe dzięki obecności w mieszaninie reakcyjnej anionów fluorkowych oraz przede wszystkim dzięki specjalnemu układowi rozpuszczalników, co stanowi o istocie i innowacyjności niniejszego rozwiązania będącego przedmiotem wynalazku. Produktem tej reakcji jest π -rozszerzona o niepodstawiony motyw fenantrenowy, pochodna perylenu z czterema grupami estrowymi (ściślej – benzyloksykarbonylowymi).

Grupa estrowa jest reaktywna, podatna na przykład na reakcję insercji do wiązania C-OR, zaś aryny są znane z bardzo dużej reaktywności, w tym w reakcjach insercji [A. V. Dubrovskiy, R. C. Larock:

Intermolecular C-O Addition of Carboxylic Acids to Arynes, *Org. Lett.*, 12, 3117–3119, (2010)]. Wobec tego, przedstawione w niniejszym wynalazku rozwiązanie syntetyczne nie jest oczywiste – z kilku powodów. Po pierwsze, ze względu na reaktywność ugrupowania estrowego, można było się spodziewać reakcji ubocznych (równoległych), wynikających z obecności (w wysokim stężeniu) silnych nukleofilii jakimi są aniony fluorkowe oraz arynu – bardzo reaktywnego. Po drugie, uzyskanie sukcesu poprzedziły badania różnych sposobów generowania arynu z komercyjnie dostępnego prekursora, to jest triflatu 1-trimetylosililo-2-naftylu. Testowano różne warunki prowadzenia reakcji (generowania naftynu oraz następczej cykloaddycji i aromatyzacji cykloadduktu). Zmieniano proporcje molowe reagentów, rozpuszczalniki oraz temperaturę i czas prowadzenia reakcji, a także sposób dodawania prekursora arynu do reakcji. Okazało się na przykład, że układ TBAF/KF nie nadaje się do tej reakcji mimo, iż jest bardzo efektywny w reakcji z niepodstawionym perylenem. Testy pokazały również, iż nie zachodzą reakcje uboczne, polegające na ataku anionu fluorkowego lub/i naftynu na ugrupowanie estrowe.

Jak już sygnalizowano, szczególnie istotnym, wręcz najważniejszym elementem nowości jest zastosowanie mieszaniny sukcyronitrylu (1,2-dicyanoetanu) z 1,2-dimetoksyetanem, w pełni innowacyjnego układu rozpuszczalników. Ten innowacyjny układ zastosowano zamiast acetonitrylu lub mieszaniny acetonitrylu-THF, które są powszechnie używane w reakcjach z udziałem arynów. Korzyści z użycia tego układu do generowania naftynu są spektakularne: wydajność reakcji wzrasta o co najmniej 25%, czas reakcji ulega skróceniu o połowę (w porównaniu do testowanych MeCN, THF lub THF w mieszaninie z acetonitrylem). Ponadto sukcyronitryl jest praktycznie nietłoty, w przeciwieństwie do lotnego i toksycznego acetonitrylu. Tak niezwykle efekt, gdy chodzi o wynik reakcji po zmianie rozpuszczalnika, nie jest przypadkowy. Zdaniem twórców wynalazku to efekt chelatowania jonu cezu przez sukcyronitryl, co zwiększa reaktywność anionu fluorkowego.

Istotę wynalazku stanowi sposób otrzymywania fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboxylanu tetrabenzylowego, stanowiącego π -rozszerzoną pochodną perylenotetrakarboxylanu tetrabenzylowego, przedstawionego wzorem 1, polegający na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji odpowiedniego arynu, to jest 1,2-naftynu do wnętrza perylenotetrakarboxylanu tetrabenzylowego z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy aryn, w taki sposób, że w reaktorze umieszcza się perylenotetrakarboxylan tetrabenzylowy, reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu oraz prekursor arynu, to jest 1,2-naftynu, w postaci triflatu 1-trimetylosililo-2-naftylu, w proporcjach molowych odpowiednio od 1 : 2 : 2 do 1 : 8 : 8, korzystnie 1 : 4 : 4, oraz rozpuszczalnik w postaci mieszaniny stopionego sukcyronitrylu z 1,2-dimetoksyetanem, w ilości rozpuszczalnika od 5 do 40 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol perylenotetrakarboxylanu tetrabenzylowego, przy czym proporcje sukcyronitrylu do dimetoksyetanu wynoszą w stosunku objętościowym od 3 : 1 do 1 : 3, korzystnie 1 : 1, następnie zawartość reaktora miesza się w dowolny sposób, w temperaturze od 30 do 90°C, korzystnie 60°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez czas co najmniej 8 godzin, korzystnie przez 48 godzin.

Korzystnie, po zakończeniu reakcji cykloaddycji, chłodzi się zawartość reaktora do temperatury od -10 do 25°C, korzystnie 15°C, odsącza wydzielony osad i przemywa się go na filtrze najpierw wodą, następnie metanolem lub etanolem, korzystnie etanolem, oraz finalnie eterem dialkylowym, korzystnie dietylowym, zaś uzyskany surowy produkt w znany sposób krystalizuje się z rozpuszczalnika organicznego, bezwodnego, chemicznie neutralnego względem produktu, korzystnie z toluenu, otrzymując oczyszczony produkt końcowy w postaci fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboxylanu tetrabenzylowego, o czystości > 97% (NMR), z wydajnością do 75%.

Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.

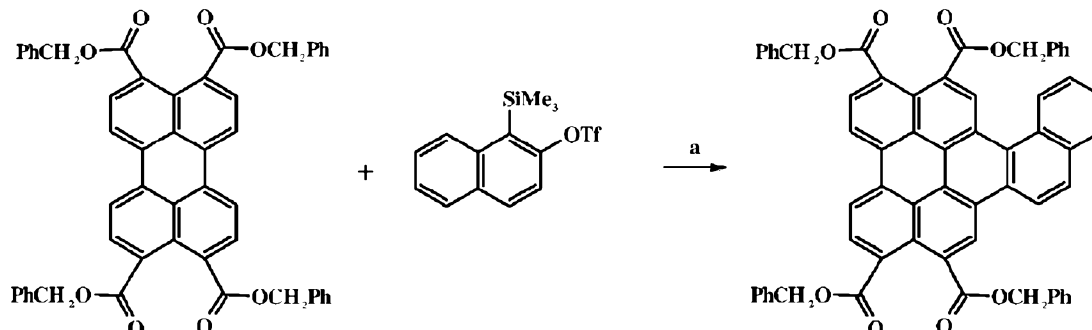
Pochodne perylenu, w tym π -rozszerzone, w tym pochodna będąca przedmiotem niniejszego wynalazku, to jest fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboxylan tetrabenzylowy mogą zostać wykorzystane w technologii OLED jako materiały luminescencyjne. Stanowią także atrakcyjne półprodukty w syntezie pochodnych imidowych lub bardziej złożonych nanomateriałów, które finalnie również mogą znaleźć zastosowanie w technologii elektronowej. Co więcej, mogą być również wykorzystane w syntezie mańorozmiarowych nanografenów. Wspomniana dalsza funkcjonalizacja mogłaby polegać na przykład na cykloaddycji różnych dienofili (bezwodnika maleinowego, acetylenodikarboksylianów i innych) do drugiej wnętrza π -rozszerzonego układu.

Sposób otrzymywania fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboxylanu tetrabenzylowego według wynalazku zostanie bliżej wyjaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji pokazanym na rysunku (Schemat 1 – z przykładowymi parametrami reakcji).

Natomiast wzorem 1 przedstawiono produkt otrzymany sposobem według wynalazku, to jest fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanutetrabenzyłowy.

Przykład 1

Otrzymywanie fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego



a = CsF, sukcyonitryl/DME (1:1), 60 °C, 24 h

Syntezę wykonano w atmosferze argonu. W reaktorze umieszczono 5 mmoli perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, 25 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z dimetoksyetanem (1/1 objętościowo) oraz na końcu 25 mmoli prekursora 1,2-naftynu, to jest triflatu 1-trimetylosililo-2-naftylu. Mieszano zawartość reaktora w temperaturze 60°C przez 24 godziny, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury 15°C, odsączono wytrącony produkt na spieku, pod zmniejszonym ciśnieniem. Kolejno, osad przemyto wodą (dwa razy po 10 ml), dalej metanolem (jeden raz, 10 ml) i finalnie eterem dietylowym (także jeden raz, 10 ml). Surowy produkt przekrystalizowano w typowy sposób z toluenu, otrzymując czysty produkt w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 65%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR i HRMS.

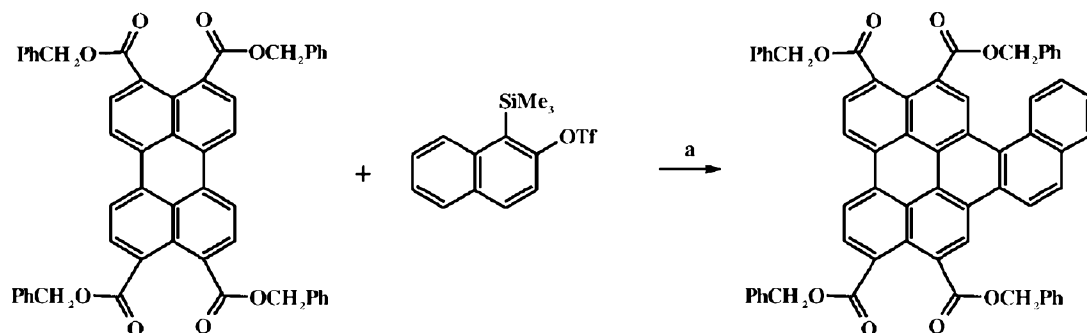
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.75 (s, 1H), 9.58 (s, 1H), 9.15 - 9.08 (m, 1H), 9.05 (dd, J = 8.2, 5.0 Hz, 2H), 8.93 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 8.57 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.52 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.25 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.18 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 7.80 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.57 - 7.46 (m, 8H), 7.46 - 7.33 (m, 12H), 5.45 (s, 4H), 5.42 (s, 2H), 5.37 (s, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.60, 168.05, 136.07, 136.04, 135.95, 135.93, 133.37, 132.60, 132.20, 132.18, 129.48, 129.47, 129.33, 129.29, 129.22, 129.09, 128.79, 128.76, 128.69, 128.53, 128.50, 128.47, 128.25, 128.19, 128.06, 127.67, 127.52, 127.22, 126.93, 126.77, 126.61, 126.55, 125.95, 125.531, 124.02, 123.29, 122.20, 122.02, 121.10, 67.41, 67.39, 67.35, 67.13.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₆₂H₄₁O₈ [MH⁺] 913.2796; wyznaczono eksperymentalnie 913.2791.

Przykład 2

Otrzymywanie fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego



a = CsF, sukcyonitryl/DME (1:1), 60 °C, 48 h

Syntezę wykonano w atmosferze argonu. W reaktorze umieszczono 5 mmoli perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, 20 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyronitrylu z dimetoksyetanem (1/1 objętościowo) oraz na końcu 20 mmoli prekursora 1,2-naftynu, to jest triflatu 1-trimetylosililo-2-naftylu. Mieszano zawartość reaktora w temperaturze 60°C przez 48 godzin, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury 15°C, odsączono wytrącony produkt na spieku, pod zmniejszonym ciśnieniem. Kolejno osad przemyto wodą (dwa razy po 10 ml), dalej metanolem (jeden raz, 10 ml) i finalnie eterem dietylowym (także jeden raz, 10 ml). Surowy produkt przekrystalizowano w typowy sposób z toluenu, otrzymując czysty produkt w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 75%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR i HRMS.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.75 (s, 1H), 9.58 (s, 1H), 9.15 - 9.08 (m, 1H), 9.05 (dd, J = 8.2, 5.0 Hz, 2H), 8.93 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 8.57 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.52 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.25 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.18 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 7.80 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.57 - 7.46 (m, 8H), 7.46 - 7.33 (m, 12H), 5.45 (s, 4H), 5.42 (s, 2H), 5.37 (s, 2H).

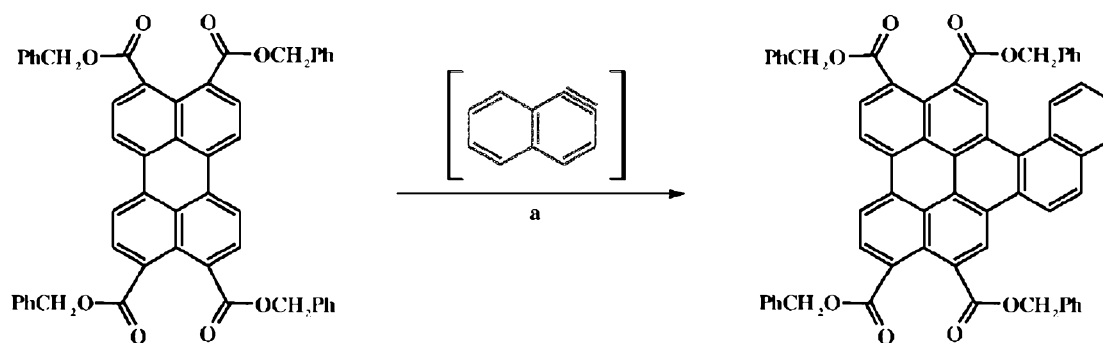
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.60, 168.05, 136.07, 136.04, 135.95, 135.93, 133.37, 132.60, 132.20, 132.18, 129.48, 129.47, 129.33, 129.29, 129.22, 129.09, 128.79, 128.76, 128.69, 128.53, 128.50, 128.47, 128.25, 128.19, 128.06, 127.67, 127.52, 127.22, 126.93, 126.77, 126.61, 126.55, 125.95, 125.531, 124.02, 123.29, 122.20, 122.02, 121.10, 67.41, 67.39, 67.35, 67.13.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₆₂H₄₁O₈ [MH⁺] 913.2796; wyznaczono eksperymentalnie 913.2791.

Zastrzeżenia patentowe

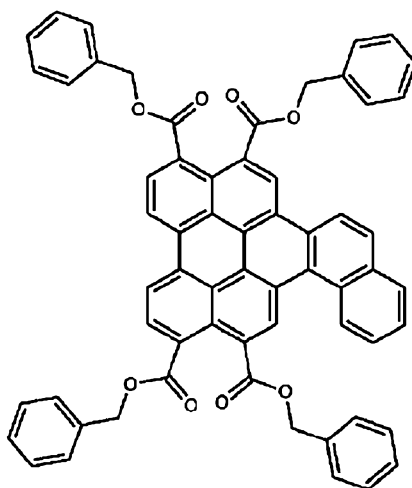
1. Sposób otrzymywania fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, stanowiącego π -rozszerzoną pochodną perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, przedstawionego wzorem 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloaddycji odpowiedniego arynu, to jest 1,2-naftynu do wnętrza perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy aryn, w taki sposób, że w reaktorze umieszcza się perylenotetrakarboksylan tetrabenzyłowy, reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu oraz prekursor arynu, to jest 1,2-naftynu, w postaci triflatu 1-trimetylosililo-2-naftylu, w proporcjach molowych odpowiednio od 1 : 2 : 2 do 1 : 8 : 8, korzystnie 1 : 4 : 4, oraz rozpuszczalnik w postaci mieszaniny stopionego sukcyronitrylu z 1,2-dimetoksyetanem, w ilości rozpuszczalnika od 5 do 40 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, przy czym proporcje sukcyronitrylu do dimetoksyetanu wynoszą w stosunku objętościowym od 3 : 1 do 1 : 3, korzystnie 1 : 1, następnie zawartość reaktora miesza się w dowolny sposób, w temperaturze od 30 do 90°C, korzystnie 60°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez czas co najmniej 8 godzin, korzystnie przez 48 godzin.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji cykloaddycji, chłodzi się zawartość reaktora do temperatury od -10 do 25°C, korzystnie 15°C, odsącza wydzielony osad i przemywa się go na filtrze najpierw wodą, następnie metanolem lub etanolem, korzystnie etanolem, oraz finalnie eterem dialkylowym, korzystnie dietylowym, zaś uzyskany surowy produkt w znany sposób krystalizuje się z rozpuszczalnika organicznego, bezwodnego, chemicznie neutralnego względem produktu, korzystnie z toluenu, otrzymując oczyszczony produkt końcowy w postaci fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, z wydajnością do 75%.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.

Rysunki



a = CsF, sukcyonitryl/dimetoksyetan (1:1), 60 °C, 48 h

Schemat 1



Wzór 1