

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 241962 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **433403**

(22) Data zgłoszenia: **2020.03.31**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.10.04 BUP 27/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.02 WUP 01/2023**

(51) MKP:

C07D 471/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet Śląski w Katowicach,
Katowice, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

Stanisław Krompiec, Gliwice, PL

**Grażyna Szafraniec-Gorol,
Piekary Śląskie, PL**

Marek Matussek, Chorzów, PL

Witold Ignasiak, Gliwice, PL

Michał Filapek, Czechowice-Dziedzice, PL

(54) Tytuł:

**2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid oraz sposób jego
otrzymywania**

PL 241962 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid będący pi-rozszerzoną pochodną perylenodiimidu oraz sposób jego otrzymywania.

Perylen i jego pochodne, w tym benzo[ghi]perylen, koronen, nafto[1,2,3,4-ghi]perylen, bisanten i inne węglowodory pochodzące od perylenu, to jest których struktury można wyprowadzić z perylenu, a także pochodne poliaromatycznych węglowodorów (polycyclic aromatic hydrocarbons – PAH) zawierające różne grupy funkcyjne (w tym zwłaszcza diimidy) przyciągają coraz większą uwagę w wielu obszarach chemii, nauki o materiałach i nowoczesnych technologii [Low band gap polycyclic hydrocarbons: from closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals, Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, J. Wu, Chem. Soc. Rev., **2012**, 41, 7857–7889; Perylene bisimide dye assemblies as archetype functional supramolecular materials, F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, Chem. Rev., **2016**, 116, 962–1052]. Duże i stale rosnące znaczenie mają PAH, szczególnie pochodne perylenodiimidu, w szeroko rozumianej optoelektronice, na przykład w technologii ogniw słonecznych [Naphtho[2,3-b:6,7-b']dichalcogenophenes: synthesis, characterizations and chalcogene atom effects on organic field-effect transistors and organic photovoltaic devices, M. Nakano, H. Mori, S. Shinamura, K. Takimiya, Chem. Mater., **2012**, 24, 190–198], OLED [Current-confinement structure and extremely high current density in organic light-emitting transistors, K. Sawabe, M. Imakawa, M. Nakano, T. Yamao, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu, Adv. Mater., **2012**, 24, 6141–6146], OFET [Maximizing field-effect mobility and solid-state luminescence in organic semiconductors, A. Dadvand, A. G. Moiseev, K. Sawabe, W.-H. Sun, B. Djukic, I. Chung, T. Takenobu, Angew. Chem. Int. Ed., **2012**, 51, 3837–3841]. Pochodne perylenu są też składnikami hybrydowych – nieorganiczno-organicznych materiałów, które często są bardziej atrakcyjne dla organicznej elektroniki niż tylko nieorganiczne lub organiczne materiały [Lamellar peptide-cadmium-doped zinc oxide nanohybrids that emit white light, M. K. Manna, A. S. Verma, S. Mukherjee, A. K. Das, ChemPlusChem, **2016**, 81, 329–337]. Szczególne miejsce wśród PAH zajmują peryleno-imidy (PI) i peryleno-diimidy (PDI), ponieważ mają szereg właściwości, dzięki którym są atrakcyjne jako chromofory dla organicznej elektroniki. Po pierwsze wytwarzane są w ekonomiczny sposób z tanich surowców, cechuje je niezwykła termiczna i fotochemiczna stabilność, mają silną tendencję do samoorganizacji oraz nisko leżące FMO. PAH są także prekursorami rozszerzonych sieci węglowych i są traktowane jako mało-rozmiarowe grafeny (jako nanografeny), co zważywszy na znaczenie grafenu we współczesnej nauce i "high technology" czyni PAH jeszcze bardziej znaczącymi [Functionalization of graphene for efficient energy conversion and storage, L. Dai, Acc. Chem. Res., **2013**, 46, 31–42; Photo- and electro-functional self-assembled architectures of porphyrins, T. Hasobe, Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, 14, 15975–15987; Carbocyclization approaches to electron-deficient nanographenes and their analogues, H. Zhylytskaya, M. Stępień, Org. Chem. Front., **2018**, 5, 2395–2414].

W literaturze opisane są nieliczne przykłady związków o strukturze podobnej do 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu będącego przedmiotem niniejszego wynalazku. Jest znana mianowicie pochodna 1,12-benzo[ghi]perylenodiimidu zawierająca w pozycjach 1 i 12 grupy 3,4,5-trifluorofenyłowe, otrzymywana w kilku etapach przy czym finalna reakcja to sprzęganie Sonogashiry-Miaury [Patent CN106146496]. Opisano także pochodne koronenu z grupami imidowymi czyli bisiimidodibenzo[ghi]perylenu, które zawierają dodatkowo grupy 4-metylofenyłowe lub 4-metoksyfenyłowe [Coronene diimides synthesized via ICl-induced cyclization of diethylperylene diimides, Q. Yan, K. Cai, C. Zhang, D. Zhao, Org. Lett., **2012**, 14, 4654–4657]. Jednakże pochodne te były otrzymywane w wieloetapowych syntezach.

Chemiczna modyfikacja PAH, w tym perylenodiimidów jest kluczowa dla sterowania czy wręcz dostrajania (do potrzeb konkretnej technologii, na przykład OLED) ich elektronowych i optycznych właściwości oraz ich zdolności do samoorganizacji [Perylene bisimide dye assemblies as archetype functional supramolecular material, F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, Chem. Rev., **2016**, 116, 962–1052; Electron acceptors based on α -substituted perylenediimide (PDI) for organic solar cells, D. Zhao, Q. Wu, Z. Cai, T. Zheng, W. Chen, J. Lu, L. Yu, Chem. Mater., **2016**, 28, 1139–1146]. Jeśli chodzi o perylen i jego pochodne, w tym PI oraz PDI, to modyfikacje strukturalne są realizowane w pozycjach peri, orto oraz w obszarze zatoki (ang. bay region) [Library of azabenz-annulated core-extended perylene derivatives with diverse substitution patterns and tunable electronic and optical properties, M. Schulze, M. Philipp, W. Waigel, D. Schmidt, F. Würthner, J. Org. Chem.,

2016, 81, 8394–8405]. Modyfikacja struktury perylenu będąca przedmiotem niniejszego wynalazku należy do tej ostatniej klasy. Tak więc produkt tej reakcji, również będący przedmiotem niniejszego wynalazku należy do pi-rozszerzonych – w obszarze wnęki – funkcjonalizowanych PAH. Modyfikacje "in bay region" mogą polegać na podstawieniu atomów wodoru ale bez rozszerzenia układu aromatycznego lub na pi-rozszerzeniu układu aromatycznego. Ten ostatni wariant, to jest synteza "bay-extended" („zatomowo-rozszerzonych”) perylenów i innych PAH jest realizowana według dwóch strategii. Pierwsza jest wieloetapowa i zwykle polega na sekwencji bromowanie-sprzęganie Sonogashiry z monopodstawionym acetylenem – finalnie zachodzi cyklizacja-aromatyzacja (termiczna, fotochemiczna lub katalityczna anulacja) do pochodnych benzo[ghi]perylenu lub koronenu. Druga strategia syntezy "bay-extended PAH" jest jednoetapowa – wykorzystuje się cykloaddycję Dielsa-Aldera do zatoki – jednej (najczęściej) lub obu (rzadziej) różnych dienofili – zawierających podwójne lub potrójne wiązanie. Otrzymane cykloaddukty podlegają następnie aromatyzacji, która zachodzi: a) spontanicznie (wydziela się wodór); b) nadmiar dienofila pełni rolę akceptora wodoru lub c) ma charakter utleniającego odwodornienia (wymagane są organiczne utleniacze – na przykład chloranil). Ta druga strategia, to jest pi-rozszerzenie układu perylenowego za pomocą cykloaddycji Dielsa-Aldera (dienofila z potrójnym wiązaniem, 1,2-difenyloacetylen) połączonej z aromatyzacją cykloadduktu (spontaniczną – czyli typu a) jest zastosowana w rozwiązaniu według niniejszego wynalazku. Należy dodać, że metoda według wynalazku zalicza się do szczególnie nowoczesnych – ze względu na ekonomię atomową – metod ekspansji układów pi-elektronowych. Jest mianowicie metodą typu one-step APEX (ang.: Annulative pi-Extension) stosowaną w syntezie pi-rozszerzonych układów poliaromatycznych, w tym nanografenów [H. Ito, Y. Segawa, K. Murakami, K. Itami, Polycyclic Arene Synthesis by Annulative π -Extension, J. Am. Chem. Soc., **2019**, 141, 3–10].

Cykloaddycja Dielsa-Aldera do wnęki N-podstawionych perylenodiimidów, która stanowi jeden z elementów sposobu według wynalazku, jest znana ze stanu techniki. Jednakże dotyczy to jedynie cykloaddycji dienofili z wiązaniem podwójnym, bardzo reaktywnych – na przykład bezwodnika maleinowego [M. Choi, H. Y. Do, Synthesis of perylene dianhydride-incorporated main chain polyimides and sequential structural transformation through a dipolar cycloaddition, React. Func. Polym., **2014**, 84, 37–44], maleimidów [Patent US6491749B1], triazolinodionu [H. Langhals, S. Kirner, Novel Fluorescent Dyes by the Extension of the Core of Perylenetetracarboxylic Bisimides, Eur. J. Org. Chem., **2000**, 2000, 365–380]. Natomiast cykloaddycja dienofili z wiązaniem potrójnym, na przykład acetylenu, acetylenodikarboksylanów czy też arynów (znane dla samego perylenu) nie są dla perylenodiimidów znane wcale. Tak więc nie tylko związek będący przedmiotem niniejszego wynalazku ale także reakcja prowadząca do jego uzyskania są nieznane z dotychczasowego stanu techniki.

Celem twórców niniejszego wynalazku stało się pokazanie nowych możliwości gdy chodzi o ekspansję pi-elektronowego układu perylenodiimidu (PDI) via cykloaddycja difenyloacetylenu do wnęki PDI. Otrzymana pochodna może podlegać dalszej funkcjonalizacji, na przykład na drodze cykloaddycji do drugiej wnęki lub/i reakcji Scholla, co stwarza dalsze możliwości w zakresie syntezy funkcjonalizowanych PAH (polyaromatic hydrocarbons).

Istotę wynalazku stanowi 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid przedstawiony wzorem 1, będący pi-rozszerzoną pochodną perylenodiimidu.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu przedstawionego wzorem 1, będącego pi-rozszerzoną pochodną perylenodiimidu, który polega na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji 1,2-difenyloacetylenu do wnęki N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimidu z równoczesną eliminacją wodoru, w taki sposób, że do reaktora odpornego na nadciśnienie, korzystnie co najmniej do 5 atmosfer, wprowadza się – w dowolnej kolejności – N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid oraz 1,2-difenyloacetylen w proporcjach molowych od 1:2 do 1:50, korzystnie od 1:10 do 1:20, reaktor zamyka się i wytwarza w nim próżnię, to jest ciśnienie o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, usuwając praktycznie tlen i inne lotne substancje, po czym prowadzi się reakcję w temperaturze od 260 do 310°C, przez czas nie krótszy niż 24 godziny, a po zakończeniu reakcji cykloaddycji 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid wydziela się w dwójaki sposób, to jest albo:

- a) nadmiarowy 1,2-difenyloacetylen usuwa się za pomocą próżniowej sublimacji w znany sposób, a z pozostałości po sublimacji izoluje się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelom krzemionkowym, przy czym najpierw eluuje się pozostałości nieprzereagowanego difenyloacetylenu i niektóre zanieczyszczenia za pomocą nisko wrzącego, nasyconego, ciepłego węglowodoru lub mieszaniny ciekłych węglowodorów nasyconych, a finalnie produkt, to

jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid eluuje się za pomocą dichlorometanu, albo:

- b) nadmiarowy 1,2-difenyloacetylen usuwa się eluując go chromatograficznie na żelu krzemionkowym, ciekłym, nasyconym węglowodorem lub mieszaniną nasyconych, ciekłych węglowodorów, a finalnie produkt, to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid eluuje się za pomocą dichlorometanu.

W przypadku gdy czystość produktu po chromatografii jest niższa niż 98%, korzystnie poddaje się go ponownej chromatografii na żelu krzemionkowym otrzymując finalnie czysty 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid z wydajnością do 46% i o czystości nie mniejszej niż 98% (NMR), przy czym podobnie jak za pierwszym razem elucję produktu prowadzi się za pomocą dichlorometanu.

Alternatywnie, gdy czystość produktu po procesie chromatografii jest niższa niż 98%, korzystnie produkt dodatkowo krystalizuje się z niskowrzącego, nasyconego węglowodoru, lub z mieszaniny takich węglowodorów, w typowy sposób, poddając roztwór węglowodorowy procesowi chłodzenia, korzystnie do temperatury poniżej -10°C , po czym wytrącony osad produktu odsącza się i przemywa niskowrzącym, nasyconym węglowodorem, lub mieszaniną takich węglowodorów, schłodzonymi korzystnie do temperatury poniżej -10°C .

Powyższa procedura, to jest podwójna chromatografia lub alternatywnie chromatografia i krystalizacja, pozwala uzyskać produkt, to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością do 46%.

Korzystnie, jako niskowrzący, nasycony, ciekły węglowódor stosuje się heksan lub heptan, a jako mieszaninę ciekłych węglowodorów nasyconych stosuje się niskowrzący eter naftowy.

Odzyskane, nieprzereagowane substraty, przede wszystkim nadmiarowy 1,2-difenyloacetylen (eluowany jako pierwszy) i N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (eluowany po produkcie) oraz rozpuszczalniki (eluenty do chromatografii) mogą być ponownie użyte do kolejnych syntez, po standardowym oczyszczeniu.

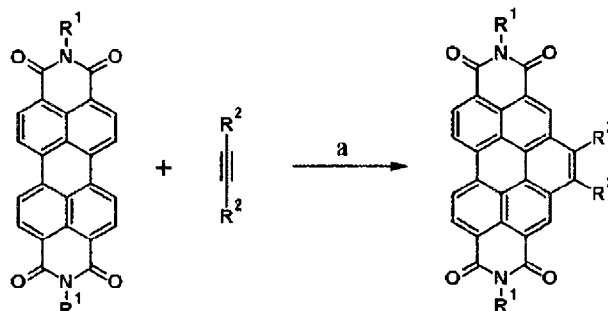
Jak już zaznaczono, zarówno produkt jak i sposób jego otrzymywania według wynalazku nie są jak dotąd znane. Co prawda znana jest cykloaddycja diaryloacetylenów do wnętrza perylenu – jednakże dotyczy to układu niepodstawionego [polskie zgłoszenia patentowe numer P.427053 oraz P.431010].

Obecność grup imidowych (a więc aż czterech podstawników) w strukturze substratu – pochodnej perylenu – mogła zasadniczo wpłynąć na reaktywność, w tym na skłonność do cykloaddycji. Wykonane obliczenia kwantowe, metodą DFT, pokazały jednak, że reakcja jest możliwa do zrealizowania. Otóż okazało się, iż energie aktywacji reakcji modelowych, to jest cykloaddycji acetylenu do perylenu oraz jego tetrapodstawionych pochodnych są prawie identyczne, bez względu na rodzaj podstawnika (jego charakter elektronowy). Obliczenia, wykonane w ramach prac nad metodą według wynalazku, czyli wyniki chemisty in silico znalazły pełne potwierdzenie w eksperymentach. Udało się mianowicie ustalić warunki, w których cykloaddycja Dielsa-Aldera 1,2-difenyloacetylenu i innych 1,2-diaryloacetylenów do wnętrza perylenu i diimidu zachodziła efektywnie, z dobrą wydajnością. Wyniki obliczeń były zaskakujące – spodziewano się bowiem zasadniczego wpływu aż czterech podstawników na reaktywność układu perylenowego (podstawnikami modelowymi były grupy nitrowe i aminowe). Świadczy to o nieoczywistości rozwiązania. Sprawdzono ponadto, że możliwe jest usunięcie nadmiarowego difenyloacetylenu – zarówno na drodze próżniowej sublimacji, jak i chromatograficznie, na żelu krzemionkowym. Jest to szczególnie istotne, ponieważ 1,2-difenyloacetylen był korzystnie stosowany w nadmiarze w stosunku do substratu perylenowego, od 2:1 do 50:1, korzystnie od 10:1 do 20:1, pełnił także rolę rozpuszczalnika. Sprawdzono również, że nadmiarowy, odzyskany po reakcji difenyloacetylen może być ponownie użyty do kolejnej reakcji – po resublimacji lub typowej krystalizacji – oba te warianty zostały sprawdzone. Równie ważne było sprawdzenie, czy faktycznie usunięcie tlenu i lotnych substancji, na przykład resztkowych rozpuszczalników będzie miało istotny i pozytywny wpływ na wynik reakcji. Testy potwierdziły, iż usunięcie tlenu i lotnych składników mieszanin reakcyjnych za pomocą próżni poniżej 0,1 Pa ma zdecydowanie istotny i korzystny wpływ na wyniki syntez. Wydajność produktu wzrasta nawet o 50% (chodzi o wzrost względny), nie obserwuje się ciemnienia mieszaniny poreakcyjnej, a wydzielenie czystego produktu cykloaddycji jest bardziej efektywne i łatwiejsze.

Sposób otrzymywania pi-rozszerzonej pochodnej perylenodiimidu, to jest difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu według wynalazku zostanie bliżej objaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji (schemat 1).

Przykład 1

Otrzymywanie 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



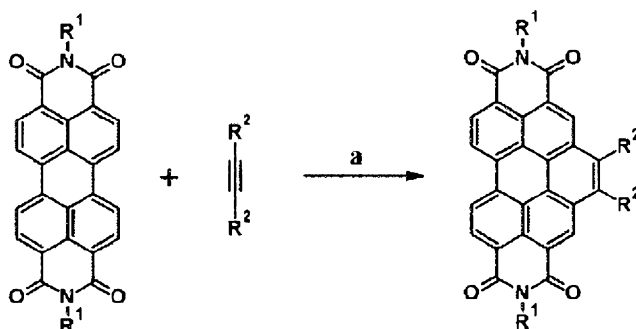
R¹ = 2-etyloheksyl; R² = fenyl

a = 285°C, 96 godzin, ≤ 0,1 Pa

W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (1 mmol) i 1,2-difenyloacetylen (15 mmoli), w proporcjach molowych 1:15. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa zatapia się ją za pomocą typowego palnika szklarskiego i prowadzi się reakcję w temperaturze 285°C, przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelalem krzemionkowym. Wpierw eluowany jest substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia – za pomocą heksanu. Następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid eluuje się za pomocą dichlorometanu. Otrzymany produkt poddaje się ponownie chromatografii (ponieważ jego czystość była poniżej 98%), w sposób jak to opisano powyżej. Takie postępowanie pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 46%. Elenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.19 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 9.11 (s, 2H), 8.95 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.45 – 7.37 (m, 6H), 7.37 – 7.30 (m, 4H), 4.15 (m, 4H), 2.07 – 1.93 (m, 2H), 1.46 – 1.39 (m, 8H), 1.34 (m, 8H), 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 0.90 (t, J = 6.4 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 163.91, 163.81, 141.55, 137.42, 133.15, 132.75, 131.31, 129.43, 128.43, 128.16, 127.82, 126.46, 123.89, 123.29, 122.61, 122.50, 121.65, 44.50, 37.97, 30.80, 28.75, 24.08, 23.10, 14.08, 10.63. HRMS EI MS: [M⁺] obliczono: 790.3770, wyznaczono: 790.3783.

Przykład 2

Otrzymywanie 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



R¹ = 2-etyloheksyl; R² = fenyl

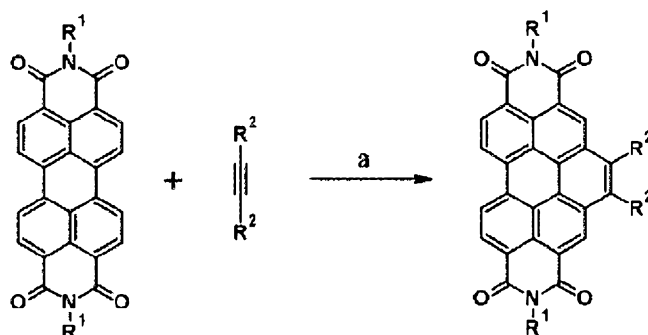
a = 285°C, 96 godzin, ≤ 0,1 Pa

W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (1 mmol) i 1,2-difenyloacetylen (15 mmoli), w proporcjach molowych

1:15. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa zatapia się ją za pomocą typowego palnika szklarskiego i prowadzi się reakcję w temperaturze 285°C, przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelom krzemionkowym. Wpierw eluowany jest substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia – za pomocą heksanu. Następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid eluuje się za pomocą dichlorometanu. Finalnie produkt krystalizuje się z heksanu, w typowy sposób, chłodząc roztwór heksanowy do temperatury poniżej -10°C, po czym wytrącony osad produktu odsącza się i przemywa 5 mL heksanu schłodzonego do temperatury poniżej -10°C. Takie postępowanie pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 46%. Rozpuszczalniki oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.19 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 9.11 (s, 2H), 8.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.45 – 7.37 (m, 6H), 7.37 – 7.30 (m, 4H), 4.15 (m, 4H), 2.07 – 1.93 (m, 2H), 1.46 – 1.39 (m, 8H), 1.34 (m, 8H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 0.90 (t, $J = 6.4$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 163.91, 163.81, 141.55, 137.42, 133.15, 132.75, 131.31, 129.43, 128.43, 128.16, 127.82, 126.46, 123.89, 123.29, 122.61, 122.50, 121.65, 44.50, 37.97, 30.80, 28.75, 24.08, 23.10, 14.08, 10.63. HRMS EI MS: $[\text{M}^+]$ obliczono: 790.3770, wyznaczono: 790.3783.

Przykład 3

Otrzymywanie 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



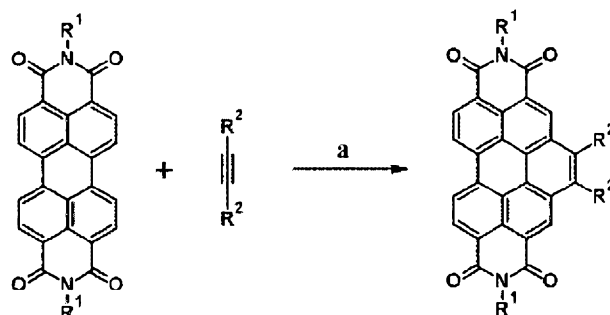
$\text{R}^1 = 2\text{-etyloheksyl}; \text{R}^2 = \text{fenyl}$

$a = 285^\circ\text{C}, 96 \text{ godzin}, \leq 0,1 \text{ Pa}$

W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (1 mmol) i 1,2-difenyloacetylen (50 mmoli), w proporcjach molowych 1:50. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa zatapia się ją za pomocą typowego palnika szklarskiego i prowadzi się reakcję w temperaturze 285°C, przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelom krzemionkowym. Wpierw eluowany jest substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia – za pomocą heksanu. Następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid eluuje się za pomocą dichlorometanu. Otrzymany produkt poddaje się ponownie chromatografii (ponieważ jego czystość była poniżej 98%), w sposób jak to opisano powyżej. Takie postępowanie pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 45%. Eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.19 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 9.11 (s, 2H), 8.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.45 – 7.37 (m, 6H), 7.37 – 7.30 (m, 4H), 4.15 (m, 4H), 2.07 – 1.93 (m, 2H), 1.46 – 1.39 (m, 8H), 1.34 (m, 8H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 0.90 (t, $J = 6.4$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 163.91, 163.81, 141.55, 137.42, 133.15, 132.75, 131.31, 129.43, 128.43, 128.16, 127.82, 126.46, 123.89, 123.29, 122.61, 122.50, 121.65, 44.50, 37.97, 30.80, 28.75, 24.08, 23.10, 14.08, 10.63. HRMS EI MS: $[\text{M}^+]$ obliczono: 790.3770, wyznaczono: 790.3783.

Przykład 4

Otrzymywanie 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



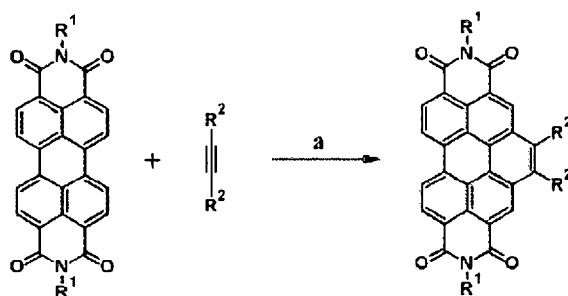
$R^1 = 2\text{-etyloheksyl}; R^2 = \text{fenyl}$

$a = 285^\circ\text{C}, 96 \text{ godzin}, \leq 0,1 \text{ Pa}$

W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (1 mmol) i 1,2-difenyloacetylen (2 mmol) w proporcjach molowych 1:2. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa zatapia się ją za pomocą typowego palnika szklarskiego i prowadzi się reakcję w temperaturze 285°C , przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelazem krzemionkowym. Wpierw eluowany jest substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia – za pomocą heptanu. Następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid eluuje się za pomocą dichlorometanu. Otrzymany produkt poddaje się ponownie chromatografii (ponieważ jego czystość była poniżej 98%), w sposób jak to opisano powyżej. Takie postępowanie pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 26%. Eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.19 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 9.11 (s, 2H), 8.95 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.45 – 7.37 (m, 6H), 7.37 – 7.30 (m, 4H), 4.15 (m, 4H), 2.07 – 1.93 (m, 2H), 1.46 – 1.39 (m, 8H), 1.34 (m, 8H), 0.96 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 6H), 0.90 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 163.91, 163.81, 141.55, 137.42, 133.15, 132.75, 131.31, 129.43, 128.43, 128.16, 127.82, 126.46, 123.89, 123.29, 122.61, 122.50, 121.65, 44.50, 37.97, 30.80, 28.75, 24.08, 23.10, 14.08, 10.63. HRMS EI MS: $[M^+]$ obliczono: 790.3770, wyznaczono: 790.3783.

Przykład 5

Otrzymywanie 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



$R^1 = 2\text{-etyloheksyl}; R^2 = \text{fenyl}$

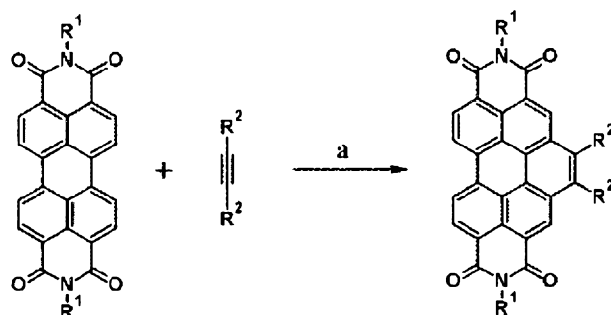
$a = 300^\circ\text{C}, 48 \text{ godzin}, \leq 0,1 \text{ Pa}$

W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (1 mmol) i 1,2-difenyloacetylen (10 mmol) w proporcjach molowych 1:10. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości

nie wyższej niż 0,1 Pa zatapia się ją w typowy sposób – za pomocą palnika szklarskiego. Po zamknięciu ampuly prowadzi się reakcję w temperaturze 300°C, przez 48 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy difenyloacetylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelalem krzemionkowym. Wpierw eluowane są pozostałości nieprzereagowanego difenyloacetyleny i niektóre zanieczyszczenia – za pomocą niskowrzącego eteru naftowego (o temperaturze wrzenia do 80°C). Praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid eluuje się za pomocą dichlorometanu. Otrzymany produkt poddaje się ponownie chromatografii (ponieważ jego czystość była poniżej 98%), w sposób jak to opisano powyżej. Powyższa procedura pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 45%. Eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.19 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 9.11 (s, 2H), 8.95 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.45 – 7.37 (m, 6H), 7.37 – 7.30 (m, 4H), 4.15 (m, 4H), 2.07 – 1.93 (m, 2H), 1.46 – 1.39 (m, 8H), 1.34 (m, 8H), 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 0.90 (t, J = 6.4 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 163.91, 163.81, 141.55, 137.42, 133.15, 132.75, 131.31, 129.43, 128.43, 128.16, 127.82, 126.46, 123.89, 123.29, 122.61, 122.50, 121.65, 44.50, 37.97, 30.80, 28.75, 24.08, 23.10, 14.08, 10.63. HRMS EI MS: [M⁺] obliczono: 790.3770, wyznaczono: 790.3783.

Przykład 6

Otrzymywanie 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



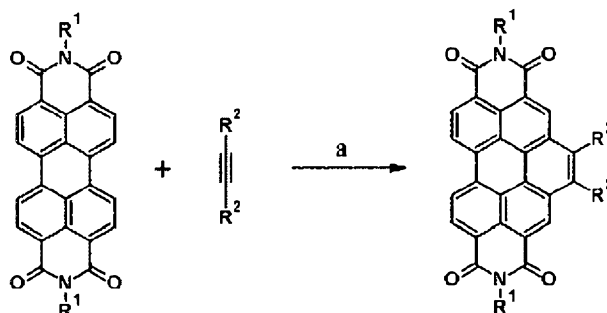
R¹ = 2-etyloheksyl; R² = fenyl

a = 270°C, 192 godziny, ≤ 0,1 Pa

W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (1 mmol) i 1,2-difenyloacetylen (20 mmol) w proporcjach molowych 1:20. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa zatapia się ją za pomocą szklarskiego palnika i prowadzi się reakcję w temperaturze 270°C, przez 192 godziny. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelalem krzemionkowym. Wpierw eluowany jest nadmiarowy substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia (za pomocą nisko wrzącego eteru naftowego), a następnie praktycznie czysty produkt to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid – za pomocą dichlorometanu. Otrzymany produkt poddaje się ponownie chromatografii (ponieważ jego czystość była poniżej 98%), w sposób jak to opisano powyżej. Powyższa procedura pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 35%. Eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.19 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 9.11 (s, 2H), 8.95 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.45 – 7.37 (m, 6H), 7.37 – 7.30 (m, 4H), 4.15 (m, 4H), 2.07 – 1.93 (m, 2H), 1.46 – 1.39 (m, 8H), 1.34 (m, 8H), 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 0.90 (t, J = 6.4 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 163.91, 163.81, 141.55, 137.42, 133.15, 132.75, 131.31, 129.43, 128.43, 128.16, 127.82, 126.46, 123.89, 123.29, 122.61, 122.50, 121.65, 44.50, 37.97, 30.80, 28.75, 24.08, 23.10, 14.08, 10.63. HRMS EI MS: [M⁺] obliczono: 790.3770, wyznaczono: 790.3783.

Przykład 7

Otrzymywanie 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



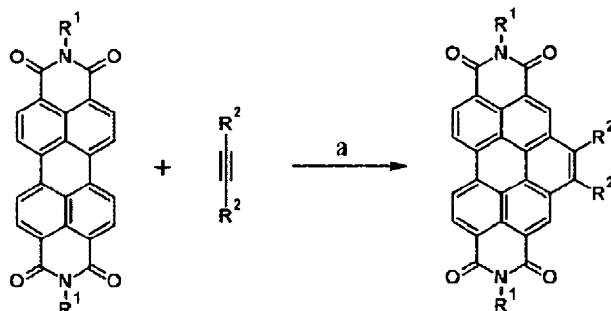
$R^1 = 2\text{-etyloheksyl}; R^2 = \text{fenyl}$

$a = 285^\circ\text{C}, 96 \text{ godzin}, \leq 0,1 \text{ Pa}$

W stalowym reaktorze odpornym na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (1 mmol) i 1,2-difenyloacetylen (15 mmol), w proporcjach molowych 1:15. Po zamknięciu reaktora i wytworzeniu w nim – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa prowadzi się reakcję w temperaturze 285°C , przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelom krzemionkowym. Wpierw eluowany jest substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia – za pomocą heksanu. Następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid eluuje się za pomocą dichlorometanu. Otrzymany produkt poddaje się ponownie chromatografii (ponieważ jego czystość była poniżej 98%), w sposób jak to opisano powyżej. Takie postępowanie pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 46%. Eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.19 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 9.11 (s, 2H), 8.95 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.45 – 7.37 (m, 6H), 7.37 – 7.30 (m, 4H), 4.15 (m, 4H), 2.07 – 1.93 (m, 2H), 1.46 – 1.39 (m, 8H), 1.34 (m, 8H), 0.96 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 6H), 0.90 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 163.91, 163.81, 141.55, 137.42, 133.15, 132.75, 131.31, 129.43, 128.43, 128.16, 127.82, 126.46, 123.89, 123.29, 122.61, 122.50, 121.65, 44.50, 37.97, 30.80, 28.75, 24.08, 23.10, 14.08, 10.63. HRMS EI MS: $[M^+]$ obliczono: 790.3770, wyznaczono: 790.3783.

Przykład 8

Otrzymywanie 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



$R^1 = 2\text{-etyloheksyl}; R^2 = \text{fenyl}$

$a = 285^\circ\text{C}, 96 \text{ godzin}, \leq 0,1 \text{ Pa}$

W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (1 mmol) i 1,2-difenyloacetylen (15 mmol), w proporcjach molowych 1:15. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa zatapia się ją za pomocą typowego palnika szklarskiego i prowadzi się reakcję

w temperaturze 285°C, przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelom krzemionkowym. Wpierw eluowany jest substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia – za pomocą heptanu. Następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid eluuje się za pomocą dichlorometanu. Takie postępowanie pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 39%. Eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.19 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 9.11 (s, 2H), 8.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.45 – 7.37 (m, 6H), 7.37 – 7.30 (m, 4H), 4.15 (m, 4H), 2.07 – 1.93 (m, 2H), 1.46 – 1.39 (m, 8H), 1.34 (m, 8H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 0.90 (t, $J = 6.4$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 163.91, 163.81, 141.55, 137.42, 133.15, 132.75, 131.31, 129.43, 128.43, 128.16, 127.82, 126.46, 123.89, 123.29, 122.61, 122.50, 121.65, 44.50, 37.97, 30.80, 28.75, 24.08, 23.10, 14.08, 10.63. HRMS EI MS: $[\text{M}^+]$ obliczono: 790.3770, wyznaczono: 790.3783.

Otrzymany sposobem według wynalazku produkt reakcji, to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid należący do pi-rozszerzonych pochodnych perylenodiimidu może być luminoforem, składnikiem warstw aktywnych, na przykład w OLED-ach. Jego właściwości spektroskopowe są odmienne od prekursora, to jest diimidu, emituje światło barwy żółto-zielonej podczas gdy prekursor pomarańczowo-czerwonej. Produkt jest także funkcjonalizowanym nanografenem i prekursorem nanografenów o bardziej złożonej budowie. Dalsze przekształcenia tej molekuly mogłyby polegać na cykloaddycji różnych dienofili „z drugiej strony” lub na cyklo-dehydrokondensacji. Tak więc otrzymany sposobem według wynalazku 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid jest zarówno atrakcyjnym nanomateriałem jak i substratem do syntezy bardziej złożonych struktur.

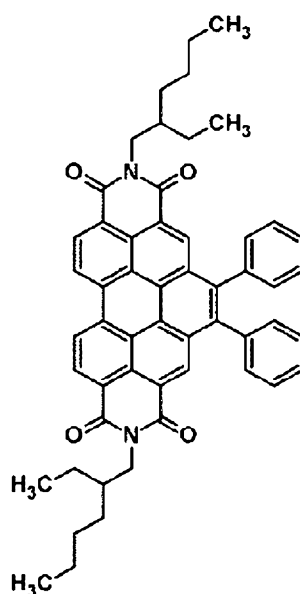
Zastrzeżenia patentowe

1. 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid przedstawiony wzorem 1, stanowiący pi-rozszerzoną pochodną perylenodiimidu.
2. Sposób otrzymywania 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu przedstawionego wzorem 1, będącego pi-rozszerzoną pochodną perylenodiimidu, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloaddycji 1,2-difenyloacetylenu do wnętrza N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimidu z równoczesną eliminacją wodoru, w taki sposób, że do reaktora odpornego na nadciśnienie, korzystnie co najmniej do 5 atmosfer, wprowadza się – w dowolnej kolejności – N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid oraz 1,2-difenyloacetylen w proporcjach molowych od 1:2 do 1:50, korzystnie od 1:10 do 1:20, reaktor zamyka się i wytwarza w nim próżnię, to jest ciśnienie o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, usuwając praktycznie tlen i inne lotne substancje, po czym prowadzi się reakcję w temperaturze od 260 do 310°C, przez czas nie krótszy niż 24 godziny, a po zakończeniu reakcji cykloaddycji 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid wydziela się w dwojaki sposób, to jest albo:
 - a) nadmiarowy 1,2-difenyloacetylen usuwa się za pomocą próżniowej sublimacji w znany sposób, a z pozostałości po sublimacji izoluje się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelom krzemionkowym, przy czym najpierw eluuje się pozostałości nieprzereagowanego difenyloacetylenu i niektóre zanieczyszczenia za pomocą niskowrzącego, nasyconego, ciekłego węglowodoru lub mieszaniny ciekłych węglowodorów nasyconych, a finalnie produkt, to jest difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid eluuje się za pomocą dichlorometanu, albo:
 - b) nadmiarowy 1,2-difenyloacetylen usuwa się eluując go chromatograficznie, na żelu krzemionkowym, ciekłym, nasyconym węglowodorem lub mieszaniną nasyconych, ciekłych węglowodorów, a finalnie produkt, to jest 2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid eluuje się za pomocą dichlorometanu.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w przypadku gdy czystość produktu po pierwszej chromatografii jest niższa niż 98%, korzystnie poddaje się go ponownej chromatografii na żelu krzemionkowym, przy czym podobnie jak za pierwszym razem elucję produktu prowadzi się za pomocą dichlorometanu.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że alternatywnie, gdy czystość produktu po procesie chromatografii jest niższa niż 98%, produkt dodatkowo krystalizuje się z niskowrzącego,

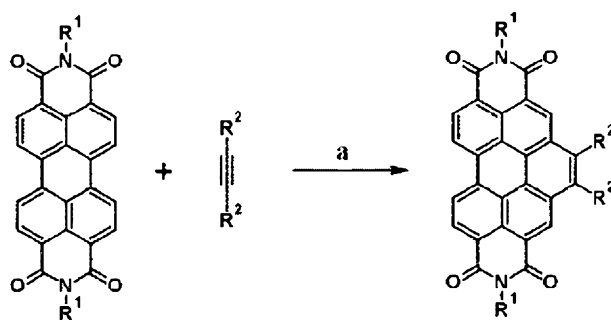
nasyconego węglowodoru, lub z mieszaniny takich węglowodorów, w typowy sposób, poddając roztwór węglowodorowy procesowi chłodzenia, korzystnie do temperatury poniżej -10°C , po czym wytrącony osad produktu odsącza się i przemywa niskowrzącym, nasyconym węglowodorem, lub mieszaniną takich węglowodorów, schłodzonymi korzystnie do temperatury poniżej -10°C .

5. Sposób według zastrz. 2 albo 3 albo 4, **znamienny tym**, że jako niskowrzący, nasycony, ciekiły węglowódor stosuje się heksan lub heptan, a jako mieszaninę ciekłych węglowodorów nasyconych stosuje się niskowrzący eter naftowy.

Rysunki



Wzór 1



$R^1 = 2\text{-etyloheksyl}; R^2 = \text{fenyl}$

$a = 260\text{-}310^{\circ}\text{C}, > 24 \text{ godziny}, \leq 0,1 \text{ Pa}$

Schemat 1