

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238587**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431011**

(22) Data zgłoszenia: **30.08.2019**

(51) Int. Cl.

C07C 15/20 (2006.01)

C07C 13/567 (2006.01)

(54)

Pi-rozszerzona pochodna perylenu oraz sposób jej otrzymywania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

08.03.2021 BUP 05/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

13.09.2021 WUP 24/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**GRAŻYNA SZAFRANIEC-GOROL,
Piekary Śląskie, PL
STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
WITOLD IGNASIAK, Ornontowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 238587 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest pi-rozszerzona pochodna perylenu w postaci 6-((9,9-dibutylo)fluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny o wzorze 1 oraz sposób jej otrzymywania w reakcji 1,4-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)-1,3-butadiynu z perylenem.

Perylen i jego pochodne, w tym benzo[ghi]perylen, koronen, nafto[1,2,3,4-ghi]perylen, bisanten i inne węglowodory pochodzące od perylenu – których struktury można wyprowadzić z perylenu, a także pochodne poliaromatycznych węglowodorów (polycyclic aromatic hydrocarbons – PAH) zawierające różne grupy funkcyjne lub w pełni węglowodorowe 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]. Szczególne zainteresowanie budzą te układy, które należą do nanografenów – w pełni węglowodorowych lub dotowanych heteroatomami lub/i funkcjonalizowanych nanografenów [„Dehydrative π -extension to nanographenes with zig-zag edges”, D. Lungerich, O. Papaianina, M. Feofanov, J. Liu, M. Devarajulu, S.I. Troyanov, S. Maier, K. Amsharov, Nature Commun., **2018**, 9, 4756; „New advances in nanographene chemistry”, A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, Chem. Soc. Rev., **2015**, 44, 6616–6643; „Graphenes as potential material for electronics”, J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, Chem. Rev., **2007**, 107, 718–747; „Graphene and graphene-like molecules: prospects in solar cells”, K. P. Loh, S. W. Tong, J. Ni, J. Am. Chem. Soc., **2016**, 138, 1095–1102; „Annulative π -Extension (APEX): rapid access to fused arenes, heteroarenes, and nanographenes”, H. Ito, K. Ozaki, K. Itami, Angew. Chem. Int. Ed., **2017**, 56, 11144–11164; „Dehydrative π -extension to nano graphenes with zig-zag edges”, D. Lungerich, O. Papaianina, M. Feofanov, J. Liu, M. Devarajulu, S.I. Troyanov, S. Maier, K. Amsharov, Nature Commun., **2018**, 9, 4756].

Zainteresowanie nowymi, poliaromatycznymi węglowodorami oraz nowymi metodami ich syntezy jest ogromne. Twórcy niniejszego wynalazku wyszli naprzeciw tym potrzebom. Zarówno pi-rozszerzona pochodna perylenu będąca przedmiotem niniejszego wynalazku jak i metoda jej syntezy nie są znane z dotychczasowego stanu techniki. W literaturze opisano szereg reakcji cykloaddycji z udziałem sprzężonych dieny, na przykład cykloaddycję prowadzącą do pochodnych fluorantenu [„Luminescent substituted fluoranthenes-synthesis, structure, electrochemical and optical properties”, A. Slodek, A. Maroń, M. Pająk, M. Matussek, I. Grudzka-Flak, J. G. Małecki, A. Świtlicka, S. Krompiec, W. Danikiewicz, M. Grela, I. Gryca, M. Penkala, Chem. Eur. J., **2018**, 24, 9622–9631]. Jednakże reakcja, która jest istotą niniejszego wynalazku oraz jej produkt istotnie się od nich różnią.

Zatem celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie nowej metody modyfikacji układu perylenowego polegającej na rozszerzeniu układu pi-elektronowego z wykorzystaniem tandemu reakcji pomiędzy diarylobutadienem a perylenem. Pierwszym etapem tego tandemu była cykloaddycja jednego z wiązań potrójnych dienu do wnętrza perylenu z następczą eliminacją cząsteczki wodoru, zaś drugim cykloizomeryzacja powstałego produktu cykloaddycji. Ponieważ jako diarylobutadien wybrano pochodną zawierającą motyw dibutylofluorenowy powstała pi-rozszerzona pochodna perylenu z takimi motywami. Ta nowa pochodna perylenu będzie rozwiązaniem niezwykle atrakcyjnym z punktu widzenia możliwości zastosowania w organicznej elektronice.

Opracowanie metody oraz jej produktu poprzedzone było przeprowadzeniem gruntownych badań nad reakcją perylenu z diarylobutadienami. Wybrano 1,4-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)-1,3-butadien, ponieważ jest bardzo trwały termicznie, co sprawdzono za pomocą analizy termogravimetrycznej (rozkłada się powyżej 300°C). Następnie należało znaleźć warunki, w których reakcja pomiędzy perylenem a dienyem zachodzi oraz opracować metodę wydzielania produktu reakcji. Patrząc na strukturę produktu reakcji można przyjąć, że w pierwszym etapie zachodzi cykloaddycja [4 + 2] jednego potrójnego wiązania dienu do wnętrza perylenu (z wydzieleniem wodoru). Następnie powstały produkt pośredni, to jest 1-(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)-2-[(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo]benzo[ghi]perylen ulega cykloizomeryzacji/cykloaromatyzacji do finalnej pochodnej, to jest 6-((9,9-dibutylo)fluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny. Co ważne, produkt pośredni (pokazany na schemacie 1) nie jest obserwowany – cykloaromatyzacja zachodzi znacznie szybciej niż cykloaddycja.

Sama cykloaddycja dienofili acetylenowych, to jest samego acetyleny oraz jego pochodnych (acetylenodikarboksylanów, diaryloacetylenów) do wnętrza perylenu jest znana – jest to niezwykle ważna

metoda rozszerzania układu perylenowego [“1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny oraz sposób ich otrzymywania S. Krompiec, G. Szafraniec-Gorol, P. Lodowski, M. Matussek, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, polskie zgłoszenie patentowe numer P.427053, 2019; „Diels-Alder cycloaddition of acetylene gas to polycyclic aromatic hydrocarbon bay region”, L. T. Scott, E. H. Fort, M. S. Jeffreys, Chem. Commun., **2012**, 48, 8102–8104; „One-Step conversion of aromatic hydrocarbon bay regions into unsubstituted benzene rings: A Reagent for the low-temperature, metal-free growth of single-chirality carbon nanotubes”, L. T. Scott, E. H. Fort, Angew. Chem. Int. Ed., **2010**, 49, 6626–6628; „Diels-Alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbon bay regions: implications for metal-free growth of single-chirality carbon nanotubes”, E. H. Fort, P. Donovan, L. C. Scott, J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131, 16006–16007] oraz acetylenodikarboksylanów dialkilowych [„Diels-Alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbon bay regions: implications for metal-free growth of single-chirality carbon nanotubes”, E. H. Fort, P. Donovan, L. C. Scott, J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131, 16006–16007; „Zur kenntnis des coronens. 2. Mitteilund. Dien-anlagerungen in der perylen- und benzoperylenreihe”, H. Hopff, H. R. Schweizer, Helv. Chim. Acta, **1959**, 42, 2315–2323].

Także sama termiczna cykloizomeryzacja/cykloaromatyzacja związków strukturalnie podobnych do produktu pośredniego tworzącego się w reakcji będącej przedmiotem niniejszego wynalazku jest opisana. Chodzi tu o transformacje z udziałem etynyloarenów i sprzężonych dienynów – w tym zamaskowanych [„Cycloaromatization of Open and Masked 1,3-Hexadien-5-yne – Mechanistic and Sythetic Aspects”, G. Zimmermann, Eur. J. Org. Chem., **2001**, 457–471; „Acceleration of Conjugated Diene Cycloaromatization”, D. M. Hitt, J. M. O'Connor, Chem. Rev., **2011**, 111, 7904–7922; „1,3-Diene-5-yne: Versatile Building Blocks for the Synthesis of Carbo- and Heterocycles”, E. Aguilar, R. Sanz, M. Fernández-Rodríguez, P. García-García, Chem. Rev., **2016**, 116, 8256–8311]. To także ważna metoda piekspansji układów aromatycznych – metoda według niniejszego wynalazku poszerza wiedzę o całkowicie innowacyjną drogę transformacji diynów i dienynów.

Istotę wynalazku stanowi pi-rozszerzona pochodna perylenu w postaci 6-((9,9-dibutylo)fluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny o wzorze 1.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania pi-rozszerzonej pochodnej perylenu w postaci 6-((9,9-dibutylo)fluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny o wzorze 1, który polega na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji 1,4-(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)buta-1,3-diynu do wnętrza perylenu z równoczesną eliminacją wodoru oraz z następczą cykloaromatyzacją powstałego w etapie cykloaddycji produktu pośredniego. Proces ten charakteryzuje się tym, że do reaktora odpornego na nadciśnienie, korzystnie co najmniej do 5 atmosfer, wprowadza się – w dowolnej kolejności – perylen oraz 1,4-(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)buta-1,3-diyn w proporcjach molowych od 1:1 do 20:1, korzystnie od 5:1 do 10:1, następnie reaktor zamyka się i wytwarza w nim próżnię, to jest ciśnienie o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, co zapewnia praktyczne usunięcie tlenu i lotnych substancji, na przykład rozpuszczalników, po czym prowadzi się reakcję w temperaturze od 250 do 300°C, korzystnie w temperaturze 280°C, przez czas nie krótszy niż 12 godzin, korzystnie przez 72 godziny. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji w znany sposób, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelom krzemionkowym. Praktycznie czysty produkt, to jest 6-((9,9-dibutylo)fluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-ghi]perylen eluuje się za pomocą niskowrzącego, nasyconego, ciepłego węglowodoru, lub mieszaniny ciepłych węglowodorów nasyconych, przy czym węglowódor lub mieszanina węglowodorów są mieszane z chlorkiem metylenu w stosunku od 1:1 do 50:1, korzystnie 25:1. W trakcie chromatografii w pierwszej frakcji eluuje się niewielkie ilości perylenu zaś zanieczyszczenia pozostają na kolumnie. Finalny produkt otrzymuje się z wydajnością do 22% (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR).

Korzystnie, jako reaktor stosuje się szklaną lub kwarcową ampułę.

Korzystnie, jako niskowrzący, nasycony, ciepły węglowódor stosuje się heksan.

Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji.

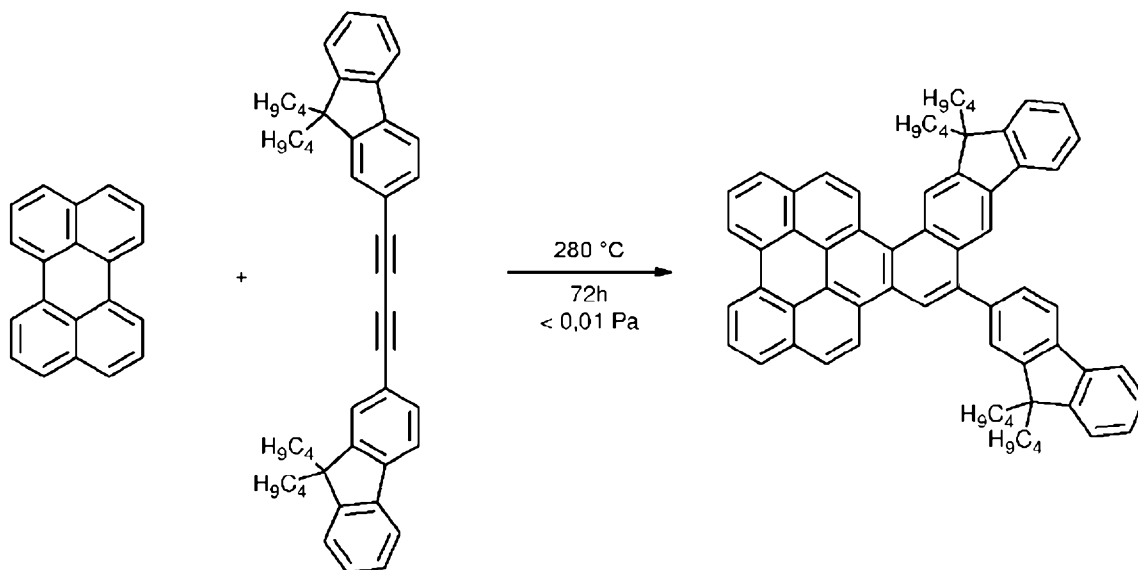
Jak to już zaznaczono uprzednio, zarówno sama reakcja jak i jej produkt nie są znane ze stanu techniki. Wobec tego niniejsze rozwiązanie wymagało wykonania wielu eksperymentów i badań. Należało ustalić zakres temperatur reakcji, czas jej prowadzenia, proporcje molowe reagentów, ustalić strukturę produktu – dotąd nieznanego, powstałego w nieznannej reakcji. Równie ważne było sprawdzenie, czy faktycznie usunięcie tlenu i lotnych substancji, na przykład 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 10%, nie obserwuje się ciemnienia mieszaniny poreakcyjnej, a wydzielenie czystego, finalnego produktu jest efektywniejsze i łatwiejsze. Reasumując, nieoczywistość rozwiązania wydaje się być niepodważalna dla ekspertów zajmujących się pi-ekspansją układów aromatycznych.

Struktura oraz sposób otrzymywania pi-rozszerzonej pochodnej perylenu w postaci 6-((9,9-dibutylo)fluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]perylenu według wynalazku zostaną bliżej wyjaśnione na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji (schemat 1).

Przykład 1

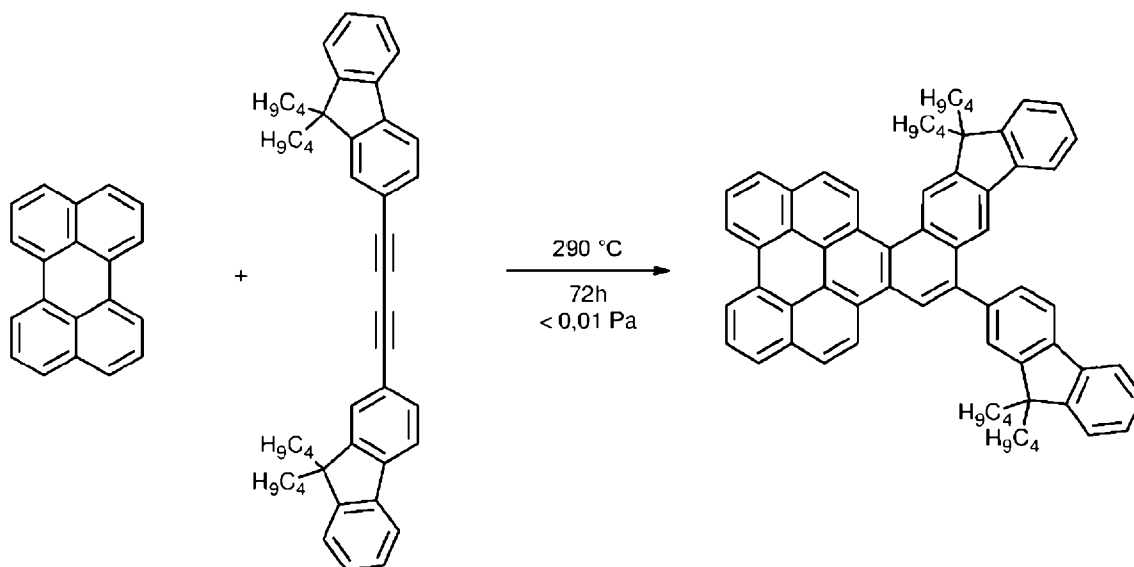
Otrzymywanie 6-((9,9-dibutylo)fluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]perylenu.



W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen oraz 1,4-(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)buta-1,3-dyn w proporcjach molowych 5:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości <0,01 Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 280°C, przez 72 godziny. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji (w typowej aparaturze), a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelalem krzemionkowym. Pozostałość eluuje się za pomocą mieszaniny heksanu z chlorkiem metylenu w stosunku objętościowym 25:1. Wpierw elucji ulega perylen (śladowe ilości), następnie nieprzereagowany diyn i na końcu produkt. Praktycznie czysty produkt, to jest 6-((9,9-dibutylo)fluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]perylen otrzymuje się z wydajnością 22% (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR). Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.26 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 9.17 (s, 1H), 8.98 – 8.89 (m, 4H), 8.59 (s, 1H), 8.23 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.19 (m, 2H), 8.13 (m, 1H), 8.05 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.01 (m, 1H), 7.95 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.91 (s, 2H), 7.74 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.45 (m, 3H), 7.44 (m, 1H), 7.39 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.35 (m, 1H), 2.24 – 2.08 (m, 8H), 1.26 (m, 8H), 1.08 – 0.64 (m, 20H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 151.48, 151.12, 150.76, 148.63, 141.00, 140.74, 140.70, 140.27, 140.02, 139.96, 132.24, 131.98, 131.83, 130.82, 130.59, 130.19, 129.02, 127.91, 127.81, 127.56, 127.26, 126.96, 126.90, 126.70, 126.43, 126.36, 126.30, 126.29, 126.28, 126.22, 126.17, 126.02, 125.66, 125.63, 125.06, 124.32, 123.83, 123.32, 123.20, 123.03, 122.61, 121.71, 120.70, 120.68, 120.31, 120.16, 119.93, 116.51, 55.25, 55.18, 40.74, 40.40, 26.36, 26.31, 23.27, 23.08, 13.95, 13.87. HRMS EI MS: $[M^+]$ obliczono: 852.4695, wyznaczono: 852.4701.

Przykład 2

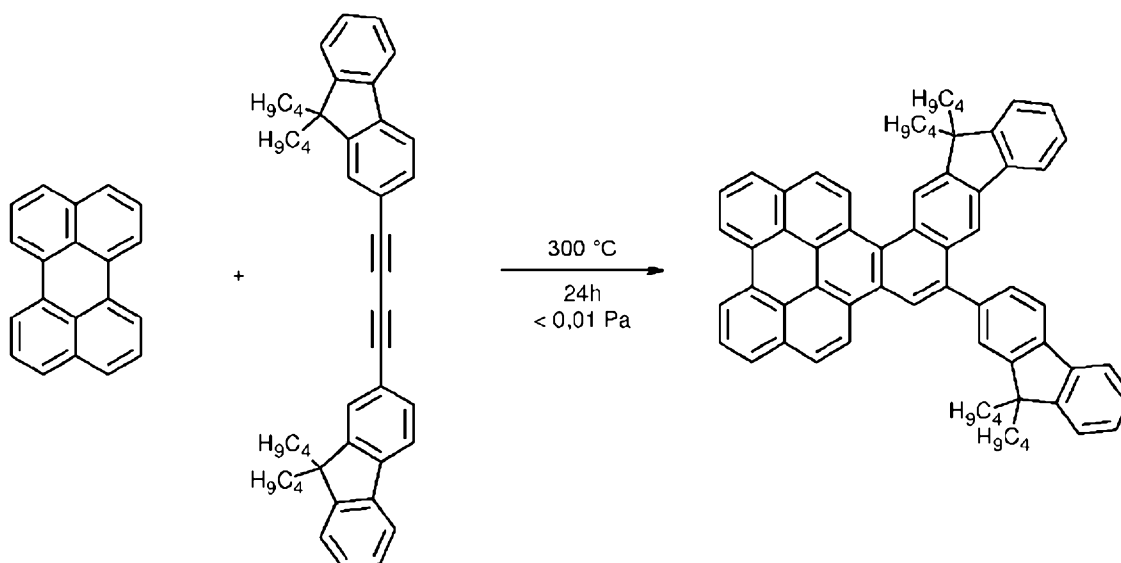
Otrzymywanie 6-((9,9-dibutylofluoren-2-yl)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]h]perylenu.



W stalowym reaktorze odpornym na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen oraz 1,4-(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)buta-1,3-diyn w proporcjach molowych 6:1. Po wytworzeniu w zamkniętym reaktorze próżni (ciśnienie o wartości <0,01 Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 290°C, przez 72 godziny. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji (w typowej aparaturze), a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Pozostałość eluuje się za pomocą mieszaniny eteru naftowego o temperaturze wrzenia do 80°C z chlorkiem metylenu w stosunku objętościowym 20:1. Wpiew elucji ulega perylen (śladowe ilości), następnie nieprzereagowany diyn i na końcu produkt. Praktycznie czysty produkt, to jest 6-((9,9-dibutylofluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]h]perylen otrzymuje się z wydajnością 17% (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR). Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.26 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 9.17 (s, 1H), 8.98 – 8.89 (m, 4H), 8.59 (s, 1H), 8.23 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.19 (m, 2H), 8.13 (m, 1H), 8.05 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.01 (m, 1H), 7.95 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.91 (s, 2H), 7.74 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.45 (m, 3H), 7.44 (m, 1H), 7.39 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.35 (m, 1H), 2.24 – 2.08 (m, 8H), 1.26 (m, 8H), 1.08 – 0.64 (m, 20H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 151.48, 151.12, 150.76, 148.63, 141.00, 140.74, 140.70, 140.27, 140.02, 139.96, 132.24, 131.98, 131.83, 130.82, 130.59, 130.19, 129.02, 127.91, 127.81, 127.56, 127.26, 126.96, 126.90, 126.70, 126.43, 126.36, 126.30, 126.29, 126.28, 126.22, 126.17, 126.02, 125.66, 125.63, 125.06, 124.32, 123.83, 123.32, 123.20, 123.03, 122.61, 121.71, 120.70, 120.68, 120.31, 120.16, 119.93, 116.51, 55.25, 55.18, 40.74, 40.40, 26.36, 26.31, 23.27, 23.08, 13.95, 13.87. HRMS EI MS: [M⁺] obliczono: 852.4695, wyznaczono: 852.4701.

Przykład 3

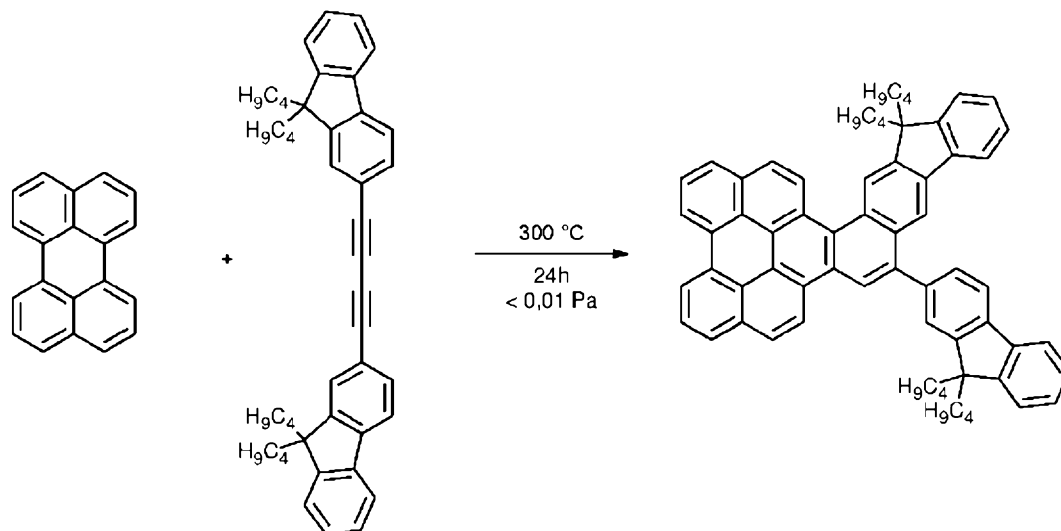
Otrzymywanie 6-((9,9-dibutylofluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]perylen.



W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen oraz 1,4-(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)buta-1,3-diyn w proporcjach molowych 20:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości <0,01 Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 300°C, przez 24 godziny. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji (w typowej aparaturze), a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Pozostałość eluuje się za pomocą mieszaniny heksanu z chlorkiem metylenu w stosunku objętościowym 25:1. Wpierw elucji ulega perylen (śladowe ilości), następnie nieprzereagowany diyn i na końcu produkt. Praktycznie czysty produkt, to jest 6-((9,9-dibutylofluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]perylen otrzymuje się z wydajnością 14% (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR). Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.26 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 9.17 (s, 1H), 8.98 – 8.89 (m, 4H), 8.59 (s, 1H), 8.23 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.19 (m, 2H), 8.13 (m, 1H), 8.05 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.01 (m, 1H), 7.95 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.91 (s, 2H), 7.74 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.45 (m, 3H), 7.44 (m, 1H), 7.39 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.35 (m, 1H), 2.24 – 2.08 (m, 8H), 1.26 (m, 8H), 1.08 – 0.64 (m, 20H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 151.48, 151.12, 150.76, 148.63, 141.00, 140.74, 140.70, 140.27, 140.02, 139.96, 132.24, 131.98, 131.83, 130.82, 130.59, 130.19, 129.02, 127.91, 127.81, 127.56, 127.26, 126.96, 126.90, 126.70, 126.43, 126.36, 126.30, 126.29, 126.28, 126.22, 126.17, 126.02, 125.66, 125.63, 125.06, 124.32, 123.83, 123.32, 123.20, 123.03, 122.61, 121.71, 120.70, 120.68, 120.31, 120.16, 119.93, 116.51, 55.25, 55.18, 40.74, 40.40, 26.36, 26.31, 23.27, 23.08, 13.95, 13.87. HRMS EI MS: $[\text{M}^+]$ obliczono: 852.4695, wyznaczono: 852.4701.

Przykład 4

Otrzymywanie 6-((9,9-dibutylofluoren-2-yl)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]peryleny.



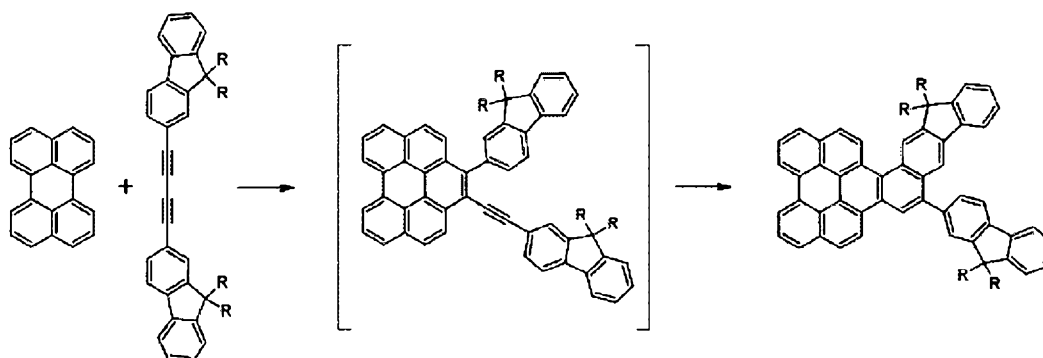
W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen oraz 1,4-(9,9-dibutylofluoren-2-yl)buta-1,3-diyń w proporcjach molowych 2:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości <0,01 Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 300°C, przez 24 godziny. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji (w typowej aparaturze), a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Pozostałość eluuje się za pomocą mieszaniny heksanu z chlorkiem metylenu w stosunku objętościowym 25:1. Wpiero elucji ulega perylen (śladowe ilości), następnie nieprzereagowany diyń i na końcu produkt. Praktycznie czysty produkt, to jest 6-((9,9-dibutylofluoren-2-yl)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]perylen otrzymuje się z wydajnością 8% (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR). Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.26 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 9.17 (s, 1H), 8.98 – 8.89 (m, 4H), 8.59 (s, 1H), 8.23 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.19 (m, 2H), 8.13 (m, 1H), 8.05 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.01 (m, 1H), 7.95 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.91 (s, 2H), 7.74 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.45 (m, 3H), 7.44 (m, 1H), 7.39 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.35 (m, 1H), 2.24 – 2.08 (m, 8H), 1.26 (m, 8H), 1.08 – 0.64 (m, 20H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 151.48, 151.12, 150.76, 148.63, 141.00, 140.74, 140.70, 140.27, 140.02, 139.96, 132.24, 131.98, 131.83, 130.82, 130.59, 130.19, 129.02, 127.91, 127.81, 127.56, 127.26, 126.96, 126.90, 126.70, 126.43, 126.36, 126.30, 126.29, 126.28, 126.22, 126.17, 126.02, 125.66, 125.63, 125.06, 124.32, 123.83, 123.32, 123.20, 123.03, 122.61, 121.71, 120.70, 120.68, 120.31, 120.16, 119.93, 116.51, 55.25, 55.18, 40.74, 40.40, 26.36, 26.31, 23.27, 23.08, 13.95, 13.87. HRMS EI MS: $[M^+]$ obliczono: 852.4695, wyznaczono: 852.4701.

Związek będący przedmiotem niniejszego wynalazku, to jest 6-((9,9-dibutylofluoren-2-yl)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]perylen może znaleźć zastosowanie w organicznej elektronice, na przykład jako składnik warstw aktywnych w diodach elektroluminescencyjnych lub ogniwach słonecznych. Jest bowiem pi-rozszerzoną pochodną peryleny, a perylen i jego pochodne mają fundamentalne znaczenie jako materiały fotoaktywne, półprzewodniki, itp. Może też być traktowany jako nanografen oraz prekursor nanografenów o większych rozmiarach i bardziej złożonych strukturach. Jest bowiem możliwa cykloaddycja z drugiej strony tej molekuly, do drugiej wnęki – patrząc od strony bazowego układu perylenowego. Szczególnie atrakcyjna jest możliwość cykloaddycji prekursora benzo-diyńu i następnie cyklotrimeryzacja. Tego rodzaju metoda syntezy gwiazdzistych (star-shape) nanografenów jest opisana dla samego peryleny [„From perylene to a 22-ring aromatic hydrocarbon in one pot”, B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 9004–9006]. Zastosowanie do tego typu syntezy związku będącego przedmiotem niniejszego wynalazku umożliwi otrzymanie rozpuszczalnego nanografenu o rozległej strukturze aromatycznej.

Zastrzeżenia patentowe

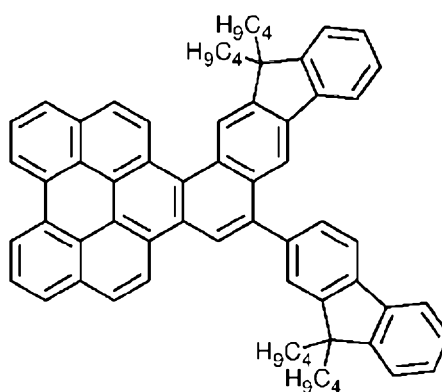
1. Pi-rozszerzona pochodna perylenu w postaci 6-((9,9-dibutylo)fluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]hijperyleny o wzorze 1.
2. Sposób otrzymywania pi-rozszerzonej pochodnej perylenu w postaci 6-((9,9-dibutylo)fluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]hijperyleny o wzorze 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloaddycji 1,4-(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)buta-1,3-dynu do wnętrza perylenu z równoczesną eliminacją wodoru oraz z następczą cykloaromatyzacją powstałego w etapie cykloaddycji produktu pośredniego, przy czym proces ten charakteryzuje się tym, że do reaktora odpornego na nadciśnienie, korzystnie co najmniej do 5 atmosfer, wprowadza się – w dowolnej kolejności – perylen oraz 1,4-(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)buta-1,3-dyn w proporcjach molowych od 1:1 do 20:1, korzystnie od 5:1 do 10:1, następnie reaktor zamyka się i wytwarza w nim próżnię, to jest ciśnienie o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, praktycznie usuwając tlen i lotne substancje, na przykład rozpuszczalniki, po czym prowadzi się reakcję w temperaturze od 250 do 300°C, korzystnie w temperaturze 280°C, przez czas nie krótszy niż 12 godzin, korzystnie przez 72 godziny, następnie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji w znany sposób, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelą krzemionkowym, a praktycznie czysty produkt, to jest 6-((9,9-dibutylo)fluoren-2-ylo)-9,9-dibutylofluoreno[a]nafto[1,2,3,4-g]hijperylen eluuje się za pomocą niskowrzącego, nasyconego, ciekłego węglowodoru, lub mieszaniny ciekłych węglowodorów nasyconych, przy czym węglowódor lub mieszanina węglowodorów są zmieszane z chlorkiem metylenu w stosunku od 1:1 do 50:1, korzystnie 25:1, przy czym w trakcie chromatografii w pierwszej frakcji eluuje się niewielkie ilości perylenu zaś zanieczyszczenia pozostają na kolumnie.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako reaktor stosuje się szklaną lub kwarcową ampułę.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako niskowrzący, nasycony, ciekły węglowódor stosuje się heksan.

Rysunki



R = n-butyl; warunki reakcji: od 250 do 300°C, co najmniej 12 godzin, ciśnienie w reaktorze przed reakcją: co najwyżej 0,1 Pa

Schemat 1.



Wzór 1.