

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238682**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430591**

(22) Data zgłoszenia: **13.07.2019**

(51) Int.Cl.

C07C 15/20 (2006.01)

C07C 15/56 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]perylenów**

(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
STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
BEATA MARCOL-SZUMILAS, Mysłowice, PL
JUSTYNA ŁUCKA, Goczałkowice-Zdrój, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 238682 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]perylenów, należących do π -rozszerzonych pochodnych perylenu, które to należą do PAHs – grupy policyklicznych węglowodorów aromatycznych (ang. polycyclic aromatic hydrocarbons).

PAHs to grupa związków, do których należą między innymi perylen, benzoperylen, koronen, naftoperylen, bisanten i inne węglowodory pochodzące od perylenu, których struktury można wyprowadzić z perylenu. Do tej grupy związków zalicza się także pochodne uprzednio wymienionych węglowodorów, zawierające różne grupy funkcyjne, w tym imidowe lub estrowe. PAHs przyciągają nieślabnące zainteresowanie 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 nieślabnące zainteresowanie w technologiach należących do szeroko rozumianej optoelektroniki, na przykład w technologii ogniw słonecznych [M. Nakano, H. Mori, S. Shinamura, K. Takimiya: *Naphtho[2,3-b:6,7-b']-dichalcogenophenes: Syntheses, Characterizations, and Chalcogene Atom Effects on Organic Field-Effect Transistor and Organic Photovoltaic Devices*, *Chem. Mater.*, 24, 190–198, (2012)], OLEDs (ang. organic light-emitting diodes) [K. Sawabe, M. Imakawa, M. Nakano, T. Yamao, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu: Current-Confinement Structure and Extremely High Current Density in Organic Light-Emitting Transistors, *Adv. Mater.*, 24, 6141–6146, (2012)], FETs (ang. field-effect transistors) [A. Dadvand, 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, będących często bardziej atrakcyjnymi 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 nanohybrids, *RSC Adv.*, 4, 62603–62614, (2014); M. K. Manna, Aaryashree, S. Verma, S. Mukherjee, A. K. Das: Lamellar Peptide–Cadmium-Doped Zinc Oxide Nanohybrids That Emit White Light, *ChemPlusChem*, 81, 329–337, (2016)]. PAHs, zawierające w szkieletcie bazowym heteroatomy (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, 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 Diarenoperylenes: 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 perylenowego może być realizowane na różne sposoby, w różnych fragmentach tej molekuly, ale przede wszystkim w obszarze wnętrza (ang. bay region) – na przykład na drodze reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera szeregu różnych dienofili. Rozszerzenie to, prowadzące do powstania związków takich jak: benzoperylen, naftoperylen, koronen, a także ich pochodnych, pozwala na uzyskanie nowych właściwości (szczególnie optycznych), przy zachowaniu zalet PAHs (na przykład termicznej i fotochemicznej stabilności). Dzięki wspomnianym transformacjom, właściwości, na przykład absorpcyjne i emisyjne, otrzymanych pochodnych perylenu mogą być modyfikowane (wręcz strojone) w szerokich granicach. 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)].

Będąc przedmiotem niniejszego wynalazku π -rozszerzone PAHs, to jest nafto-, antraceno- oraz fenantro[1,2,3,4-g_{hi}]peryleny są znane (nafto- i antraceno[1,2,3,4-g_{hi}]perylen) lub wymieniane w literaturze (fenantro[1,2,3,4-g_{hi}]perylen). Jednakże metody syntezy zostały opisane w dostępnej literaturze jedynie w odniesieniu do dwóch pierwszych związków. Trzeci z nich, to jest fenantro[1,2,3,4-g_{hi}]perylen jest wymieniany w zastrzeżeniach patentowych w trzech amerykańskich patentach obok setek innych związków, w tym perylenu, benzoperylenu i naftoperylenu, jako związek mogący służyć do zastosowań będących przedmiotem tych patentów [K. A. Rodrigues, D. Scheuing, M. Robbins, N. Pivonka, D. Budd, M. Deleo: Hydroscopic polymer gels for easier cleaning, pat. US 20050245428A1, (2005); V. V. Jarikov, J. R. Vargas: Aggregate organic light emitting diode devices with improved operational stability, pat. US 20050106415A1, (2005); V. V. Jarikov: Organic-light emitting diode devices with improved operational stability, pat. US 20040076853A1, (2004)], natomiast synteza tego związku nie została ani opisana w literaturze.

Gdy chodzi o nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen, był on otrzymywany dwoma metodami – obie oparte były na reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera. W metodzie pierwszej, dwuetapowej, przeprowadzono w pierwszej kolejności cykloaddycję p-benzochinonu do perylenu, prowadzącą do powstania nafto[1,2,3,4-g_{hi}]peryleno-1,4-chinonu, zaś rolę utleniacza pełnił nitrobenzen, a otrzymany produkt poddano następnie redukcji do nafto[1,2,3,4-g_{hi}]peryleno-1,4-chinonu, stosując czerwony fosfor, HI, 220°C, 60 h [R. Ott, F. Wiedemann, A. Zinke: *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate*, 67. Mitt.: Mehrkernige Aromaten durch Diensynthesen mit Perylen, *Monatsh. Chem.*, 99, 2032–2047, (1968)]. Metoda druga polegała na cykloaddycji Dielsa-Aldera benzynu do wnętrza perylenu, przy czym benzyn był generowany trzema róż-

nymi sposobami. Sposób pierwszy polegał na generowaniu benzynu z triflatu 2-trimetylosililofenyłu i fluorku tetrabutylamonowego [E. H. Fort, L. T. Scott: Gas-phase Diels-Alder cycloaddition of benzene to an aromatic hydrocarbon bay region: Groundwork for the selective solvent free growth of armchair carbon nanotubes, *Tetrahedron Lett.*, 52, 2051–2053, (2011)], drugi – z kwasu antranilowego i azotynu izoamylu [G. Stork, K. Matsuda: Preparation of benzocoronene and intermediates, pat. US 3364274A, (1968)], zaś trzeci – z bezwodnika ftalowego w fazie gazowej (ok. 1000°C) [E. H. Fort, L. T. Scott: Gas-phase Diels-Alder cycloaddition of benzene to an aromatic hydrocarbon bay region: Groundwork for the selective solvent free growth of armchair carbon nanotubes, *Tetrahedron Lett.*, 52, 2051–2053, (2011)]. Jednakże wydajności opisanych w literaturze cykloaddycji benzynu do wnęki perylenu były niskie, odpowiednio 45% – sposób pierwszy generowania benzynu, 42% – sposób drugi i 4,8% – sposób trzeci.

Ostatnio pojawił się nowy wariant drugiego z wyżej opisanych sposobów generowania benzynu – z kwasu antranilowego i azotynu izo-amylu. Mianowicie, wpieryw 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. Kovaleva, D. S. Kopchuka, A. P. Krinochkina, A. V. Budeeva, G. V. Zyryanova, P. Venkatapuram, V. L. Rusinova, O. N. Chupakhina, Y. Ural: Reactions of Perylene with Aryne Intermediates, *Russian J. Org. Chem.*, 55, 409–411, (2019)]. Generowany w ten sposób benzyn ulega *in situ* cykloaddycji do perylenu – powstaje nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen z wydajnością 77%. Proces jest więc dwuetapowy, co jest jego poważną wadą. Ponadto, jeśli uwzględnić wydajność syntezy soli diazoniowej, wydajność finalna nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen jest o około 10% niższa.

W literaturze opisano także cykloaddycję podstawionego benzynu, generowanego z 1,4-bis-(trimetylosililo)-2,6-bis(trifluorometylosulfonyloksy)benzenu, do wnęki perylenu, co pozwoliło otrzymać nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen, zawierający podstawniki – trimetylosililowy oraz trifluorometylosulfonyloksyloxy [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 nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen 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 widać z przedstawionego opisu, powyższa reakcja nie dotyczy jednak syntezy niepodstawionego nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen.

Z kolei antraceno[1,2,3,4-g_{hi}]perylen otrzymano w dwuetapowej syntezie via DA cykloaddycja naftochinonu do wnęki perylenu, a następnie redukcja otrzymanego nafto[1,2,3,4-g_{hi}]peryleno-1,4-chinonu (czyli analogicznie jak nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen) [R. Ott, F. Wiedemann, A. Zinke: *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate*, 67. Mitt.: Mehrkernige Aromaten durch Diensynthesen mit Perylen, *Monatsh. Chem.*, 99, 2032–2047, (1968)]. W etapie pierwszym rolę reagenta odpowiedzialnego za aromatyzację cykloadduktu pełnił nitrobenzen lub chloranil, a układ do redukcji w etapie drugim był następujący: Zn-pył, ZnCl, NaCl.

Zatem celem twórców niniejszego wynalazku stało się usunięcie niedogodności w syntezie π -rozszerzonych perylenów, to jest nafto- i antraceno-[1,2,3,4-g_{hi}]perylenów oraz opracowanie metody syntezy nieznanego jak dotąd, gdy chodzi o syntezę, fenantro[1,2,3,4-g_{hi}]perylen.

Istotę wynalazku stanowi sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-g_{hi}]perylen przedstawionych odpowiednio wzorem 1, 2 i 3, stanowiącego π -rozszerzoną pochodną perylenu, polegający na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji odpowiednio benzynu, 2,3-naftynu lub 1,2-naftynu do wnęki perylenu, z następującą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy aryn, w taki sposób, że w reaktorze umieszcza się perylen, mieszaninę tetrahydrofuranu z acetonitrylem w stosunku objętościowym od 3:1 do 1:3, korzystnie 1:1, w ilości od 5 do 50 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol perylenu, oraz reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol perylenu, a następnie wprowadza się prekursor arynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu lub triflatu 1-trimetylosililo-2-naftylu lub triflatu 3-trimetylosililo-2-naftylu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol perylenu, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze od 30°C do 80°C, korzystnie 60°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez co najmniej 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny.

Korzystnie, po zakończeniu reakcji cykloaddycji, chłodzi się zawartość reaktora do temperatury nie wyższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia, a następnie odparowuje się lotne frakcje, korzystnie na próżniowej wyparce rotacyjnej, a pozostałość przemywa kilka razy, korzystnie trzy razy

niskowrzącym, ciekłym, nasyconym węglowodorem, korzystnie heksanem, następnie kilka razy, korzystnie trzy razy wodą, po czym suszy przemyty osad w dowolny sposób, a pozostałość poddaje procesowi sublimacji pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg, korzystnie poniżej 0,1 mmHg, usuwając w ten sposób nieprzereagowany perylen, zaś surowe produkty pozostałe po sublimacji przemywa się kilkukrotnie, korzystnie dwukrotnie, niskowrzącym eterem, korzystnie dietylowym, otrzymując czyste produkty w postaci nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny, o czystości większej niż 97% i wydajności do 87%.

Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.

Korzystnie, prekursor arynu wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej poprzez wkraplanie, z szybkością nie większą niż 20 mmoli na minutę, korzystnie 2 mmole na minutę. Wkraplanie pozwala uniknąć nadmiernej koncentracji arynu i tym samym ograniczyć reakcje uboczne.

Pochodne peryleny, w tym π -rozszerzone, na przykład nafto-, antraceno- i fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny, mogą stanowić atrakcyjne półprodukty w syntezie bardziej złożonych nanomateriałów, które finalnie mogą znaleźć zastosowanie w technologii elektronowej. Wymienione uprzednio patenty amerykańskie wskazują na taką możliwość. Związki tego typu mogą być również wykorzystane w syntezie małorozmiarowych nanografenów. Wspomniana dalsza funkcjonalizacja mogłaby polegać na przykład na cykloaddycji różnych dienofili (bezwodnika maleinowego, acetylenodikarboksylanów i innych) do drugiej wnęki π -rozszerzonego układu.

W odniesieniu do nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny, metoda według wynalazku jest znacznie bardziej efektywna od znanych ze stanu techniki i także polegających na cykloaddycji benzyny do peryleny. Wydajność otrzymanego produktu wzrasta z 45% do 87%. Bardzo ważna jest także metoda wydzielenia produktu – prosta i wydajna. W przypadku antraceno- i fenantro[1,2,3,4-ghi]perylenów syntezy są jednoetapowe i także bardzo efektywne – wydajności produktów sięgają odpowiednio 64 i 57%. Jak widać, wszystkie procedury syntetyczne według wynalazku opierają się na wspólnej idei – cykloaddycji odpowiedniego arynu (generowanego *in situ* z komercyjnego prekursora) do wnęki peryleny.

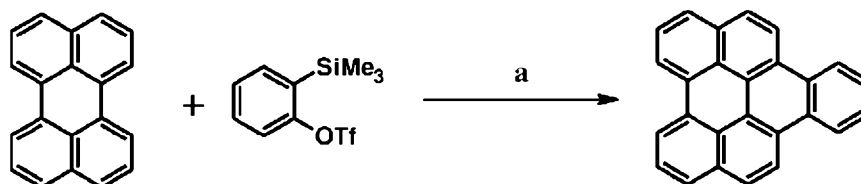
Przedstawione w niniejszym wynalazku rozwiązanie syntetyczne nie jest oczywiste – poprzedziły go badania różnych sposobów generowania benzyny, 1,2-naftyny oraz 2,3-naftyny z komercyjnie dostępnych prekursorów, to jest triflatu 2-trimetylosililofenyłu, triflatu 1-trimetylosililo-2-naftylu oraz triflatu 3-trimetylosililo-2-naftylu. Testowano różne warunki prowadzenia reakcji (generowania arynu oraz następczej cykloaddycji i aromatyzacji cykloadduktu). Manipulowano proporcjami molowymi reagentów, użytymi rozpuszczalnikami oraz temperaturą i czasem prowadzenia reakcji, a także sposobem dodawania prekursora arynu do reakcji. Kluczowe dla uzyskania czystego produktu było również zastosowanie sublimacji jako metody usuwania nieprzereagowanego peryleny.

Nieprzereagowany perylen po standardowym oczyszczeniu na drodze resublimacji lub krystalizacji nadaje się do recyklingu.

Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny według wynalazku zostanie bliżej wyjaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji (Schemat 1). Natomiast produkty według wynalazku zostały przedstawione wzorami: Wzór 1: nafto[1,2,3,4-ghi]perylen; Wzór 2: antraceno[1,2,3,4-ghi]perylen; Wzór 3: fenantro[1,2,3,4-ghi]perylen.

Przykład 1

Otrzymywanie nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny



a = CsF, THF + MeCN (1/1), 60 °C, 24 h

W reaktorze umieszczono 5 mmoli peryleny, 50 ml mieszaniny tetrahydrofuranu z acetonitrylem (1:1 objętościowo) oraz 20 mmoli fluorku cezu. Następnie wkroplono 20 mmoli prekursora benzyny w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu, w czasie 10 minut. Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 60°C w atmosferze argonu przez 24 godziny, następnie ochłodzono do temperatury otoczenia

i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzy razy heksanem (po 5 ml), a następnie trzy razy wodą (po 5 ml). Po wysuszeniu za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem 0,05–0,1 mmHg, celem usunięcia perylenu. Pozostałość po sublimacji przemyto dwukrotnie eterem dietylowym, otrzymując nafto[1,2,3,4-ghi]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego proszku, z wydajnością 87%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analiz NMR oraz HRMS. Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

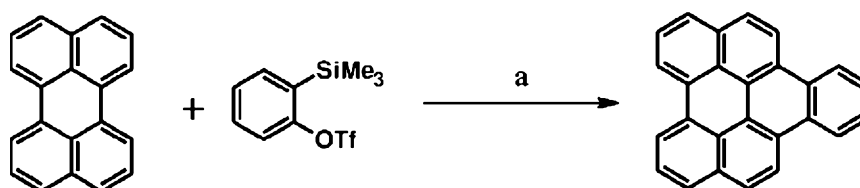
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.13–9.06 (m, 2H), 8.98 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.88 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.18 (dd, J = 22.4, 8.4 Hz, 4H), 7.94 (t, J = 7.4 Hz, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 132.76, 131.05, 128.72, 127.99, 127.17, 126.82, 126.80, 126.77, 126.60, 126.52, 123.77, 122.30, 120.87.

HRMS EI MS: m/z obliczono dla C₂₆H₁₄: 326,1096; wyznaczono eksperymentalnie: 326,1097.

Przykład 2

Otrzymywanie nafto[1,2,3,4-ghi]perylenu



a = CsF, THF + MeCN (1/1), 50 °C, 24 h

W reaktorze umieszczono 4 mmole perylenu, 50 ml mieszaniny tetrahydrofuranu z acetonitrylem (1:1 objętościowo) oraz 25 mmoli fluorku cezu. Następnie wkroplono 25 mmoli prekursora benzyenu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu, w czasie 15 minut. Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 50 °C w atmosferze argonu przez 48 godzin, następnie ochłodzono do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzy razy heksanem (po 5 ml), a następnie trzy razy wodą (po 5 ml). Po wysuszeniu za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem 0,05–0,1 mmHg, celem usunięcia perylenu. Pozostałość po sublimacji przemyto dwukrotnie eterem dietylowym, otrzymując nafto[1,2,3,4-ghi]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego proszku, z wydajnością 84%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analiz NMR oraz HRMS. Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

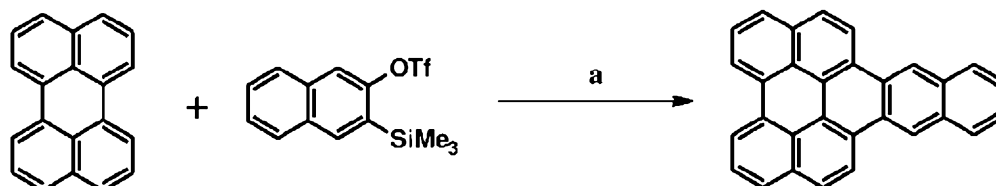
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.13–9.06 (m, 2H), 8.98 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.88 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.18 (dd, J = 22.4, 8.4 Hz, 4H), 7.94 (t, J = 7.4 Hz, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 132.76, 131.05, 128.72, 127.99, 127.17, 126.82, 126.80, 126.77, 126.60, 126.52, 123.77, 122.30, 120.87.

HRMS EI MS: m/z obliczono dla C₂₆H₁₄: 326,1096; wyznaczono eksperymentalnie: 326,1097.

Przykład 3

Otrzymywanie antraceno[1,2,3,4-ghi]perylenu



a = CsF, THF + MeCN (1/1), 60 °C, 24 h

W reaktorze umieszczono 5 mmoli perylenu, 50 ml mieszaniny tetrahydrofuranu z acetonitrylem (w stosunku objętościowym 1:1) oraz reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu w ilości 20 mmoli, a następnie wkroplono 20 mmoli prekursora 2,3-naftylu w postaci triflatu 3-trimetylosililo-2-naftylu, w ciągu 10 minut. Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 60 °C w atmosferze argonu przez

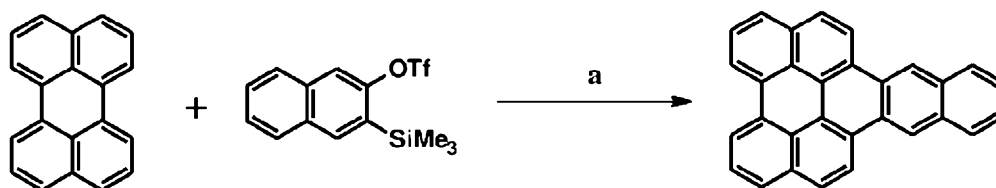
24 godziny, po czym ochłodzono do temperatury otoczenia, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej, a pozostałość przemyto trzy razy heksanem (po 5 ml) i finalnie trzy razy wodą (po 5 ml). Po wysuszeniu poprzez odparowanie roztworu chloroformowego na próżniowej wyparce rotacyjnej, stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg w celu usunięcia perylenu. Pozostałość po sublimacji przemyto eterem dietylowym, otrzymując antraceno[1,2,3,4-ghi]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego proszku, z wydajnością 64%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy ^1H NMR (ze względu na słabą rozpuszczalność produktu w większości rozpuszczalników organicznych nie udało się zarejestrować widma ^{13}C NMR). Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

^1H NMR (310 K, 400 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.63–9.60 (m, 2H), 9.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.83 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.34 (dd, J = 6.8, 2.7 Hz, 2H), 8.26 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.92 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.73–7.67 (m, 2H).

Temp. topnienia: 357–360°C.

Przykład 4

Otrzymywanie antraceno[1,2,3,4-ghi]perylenu



a = CsF, THF + MeCN (1/1), 70 °C, 24 h

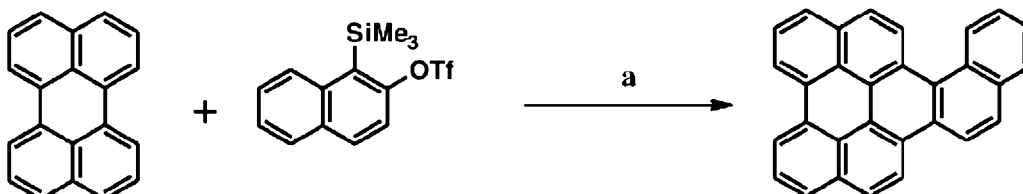
W reaktorze umieszczono 5 mmoli perylenu, 40 ml mieszaniny tetrahydrofuranu z acetonitrylem (w stosunku objętościowym 1:1) oraz reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu w ilości 30 mmoli, a następnie wdroplono 30 mmoli prekursora 2,3-naftynu w postaci triflatu 3-trimetylosililo-2-naftylu, w ciągu 5 minut. Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 70°C w atmosferze argonu przez 12 godzin, po czym ochłodzono do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej, a pozostałość przemyto trzy razy heksanem (po 5 ml) i finalnie trzy razy wodą (po 5 ml). Po wysuszeniu poprzez odparowanie roztworu chloroformowego za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg w celu usunięcia perylenu. Pozostałość po sublimacji przemyto eterem dietylowym, otrzymując antraceno[1,2,3,4-ghi]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego proszku, z wydajnością 60%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy ^1H NMR (ze względu na słabą rozpuszczalność produktu w większości rozpuszczalników organicznych nie udało się zarejestrować widma ^{13}C NMR). Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

^1H NMR (310 K, 400 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.63–9.60 (m, 2H), 9.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.83 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.34 (dd, J = 6.8, 2.7 Hz, 2H), 8.26 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.92 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.73–7.67 (m, 2H).

Temp. topnienia: 357–360°C.

Przykład 5

Otrzymywanie fenantro[1,2,3,4-ghi]perylenu



a = CsF, THF + MeCN (1/1), 60 °C, 24 h

W reaktorze umieszczono perylen – 5 mmoli, 50 ml mieszaniny tetrahydrofuranu z acetonitrylem (1:1 objętościowo) oraz 20 mmoli fluorku cezu. Następnie wkroplono 20 mmoli prekursora arynu w postaci triflatu 1-trimetylosililo-2-naftyłu, w czasie 10 minut. Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 60°C w atmosferze argonu przez 24 godziny, po czym ochłodzono do temperatury otoczenia i następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej, a pozostałość przemyto trzy razy heksanem (po 5 ml) i finalnie trzy razy wodą (po 5 ml). Po wysuszeniu poprzez odparowanie roztworu chloroformowego za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg celem usunięcia perylenu. Pozostałość po sublimacji przemyto dwukrotnie eterem dietylowym, otrzymując fenantro[1,2,3,4-ghi]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółto-pomarańczowego proszku, z wydajnością 57%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy ¹H NMR (ze względu na słabą rozpuszczalność produktu w większości rozpuszczalników organicznych nie udało się zarejestrować widma ¹³C NMR). Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

¹H NMR (310 K, 400 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.30 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 9.20 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 9.02 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 8.30 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 8.27–8.16 (m, 5H), 8.09–8.01 (m, 2H), 7.82–7.72 (m, 2H).

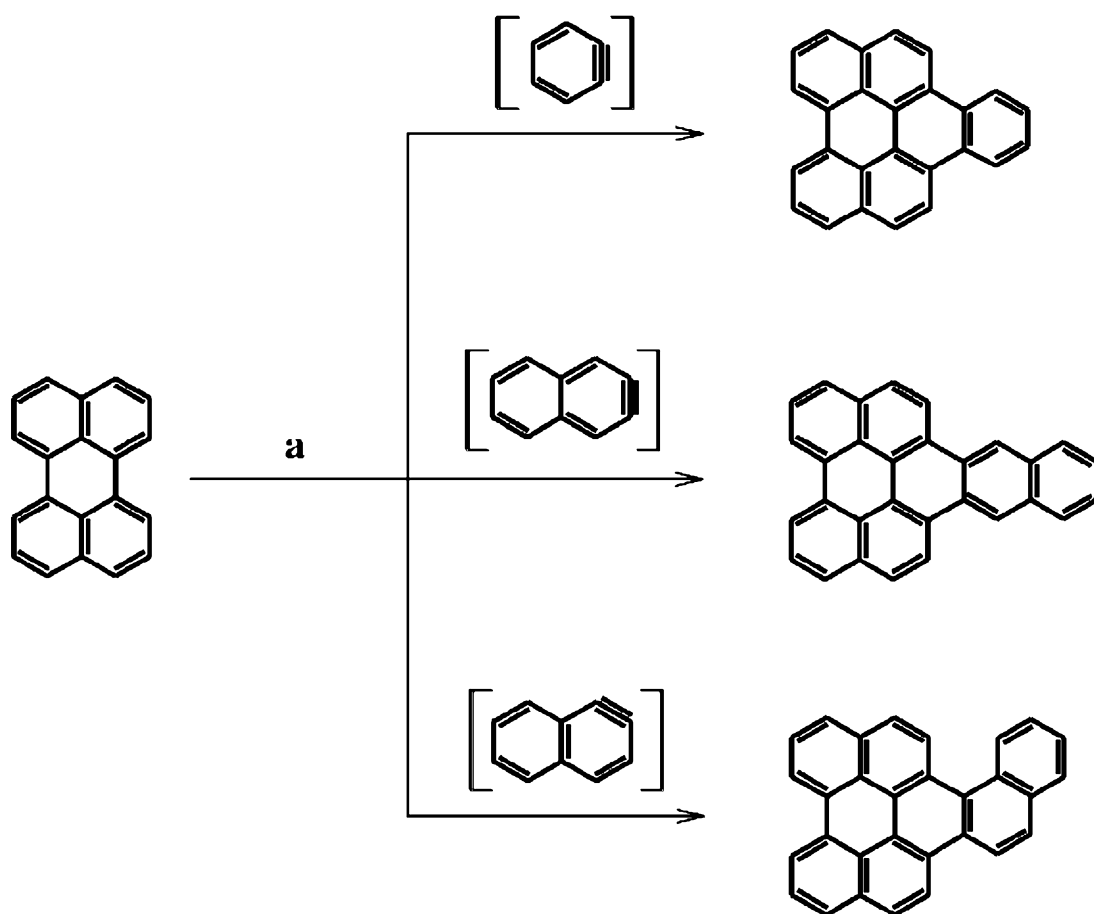
Temp. topnienia: 339–343°C.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie jako materiały aktywne w technologii ogniw słonecznych lub technologii OLED. Mogą też podlegać dalszej funkcjonalizacji, na przykład poprzez cykloaddycję różnych dienofili do drugiej wnęki, na przykład cykloaddycji bezwodnika maleinowego. Produkty tej dalszej funkcjonalizacji również będą atrakcyjne dla organicznej elektroniki i fotowoltaiki. II-rozszerzone pochodne perylenu, w tym produkty otrzymane metodą wg wynalazku mogą też być prekursorami nanografenów – dzięki dalszej funkcjonalizacji z udziałem drugiej wnęki.

Zastrzeżenia patentowe

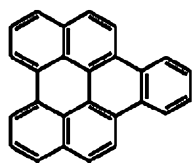
1. Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]perylenu przedstawionych odpowiednio wzorem 1, 2 i 3, stanowiącego π -rozszerzoną pochodną perylenu, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloaddycji odpowiednio benzyny, 2,3-naftyenu lub 1,2-naftyenu do wnęki perylenu, z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy aryn, w taki sposób, że w reaktorze umieszcza się perylen, mieszaninę tetrahydrofuranu z acetonitrylem w stosunku objętościowym od 3:1 do 1:3, korzystnie 1:1, w ilości od 5 do 50 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol perylenu, oraz reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol perylenu, a następnie wprowadza się prekursor arynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu lub triflatu 1-trimetylosililo-2-naftyłu lub triflatu 3-trimetylosililo-2-naftyłu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol perylenu, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze od 30°C do 80°C, korzystnie 60°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez co najmniej 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji cykloaddycji, chłodzi się zawartość reaktora do temperatury nie wyższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia, a następnie odparowuje się lotne frakcje, korzystnie na próżniowej wyparce rotacyjnej, a pozostałość przemywa kilka razy, korzystnie trzy razy niskowrzącym, ciekłym, nasyconym węglowodorem, korzystnie heksanem, następnie kilka razy, korzystnie trzy razy wodą, po czym suszy przemyty osad w dowolny sposób, a pozostałość poddaje procesowi sublimacji pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg, korzystnie poniżej 0,1 mmHg, usuwając w ten sposób nieprzereagowany perylen, zaś surowe produkty pozostałe po sublimacji przemywa się kilkukrotnie, korzystnie dwukrotnie, niskowrzącym eterem, korzystnie dietylowym, otrzymując czyste produkty w postaci nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]perylenu, o wydajności do 87%.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursor arynu wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej poprzez wkraplanie, z szybkością nie większą niż 20 mmoli na minutę, korzystnie 2 mmole na minutę.

Rysunki

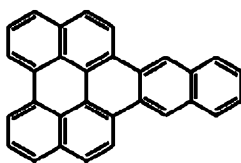


a - oznacza reagenty oraz warunki prowadzenia reakcji, to jest fluorek cezu, mieszanina rozpuszczalników THF/MeCN (1:1 v/v), 60 °C, 24 h

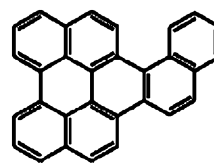
Schemat 1



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3