

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238585**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430588**

(51) Int. Cl.
C07C 15/20 (2006.01)
C07C 13/567 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **13.07.2019**

(54) **1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
25.01.2021 BUP 02/21

(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:
ANETA KURPANIK, Rybnik, PL
WITOLD IGNASIAK, Ornontowice, PL
STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
MAREK MATUSSEK, Chorzów, PL
BOGUMIŁA GOŁEK, Pszczyna, PL
AGATA GRABOWSKA, Lisów, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 238585 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest pochodna koronenu w postaci 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[1,2-j]koronenu oraz sposób jej otrzymywania.

Koronen, a w szczególności jego pochodne, w tym π -rozszerzone perylenobisimidy od dawna znajdują zastosowanie w organicznej elektronice jako materiały foto- i elektroaktywne [H. Seyler, B. Purushothaman, D. J. Jones, A. B. Holmes, W. W. H. Wong: Hexa-peri-hexabenzocoronene in organic electronics, *Pure Appl. Chem.*, 84, 1047–1067, (2012); Z. Zhu, J. -Q. Xu, C. -C. Chueh, H. Liu, Z. Li, X. Li, H. Chen, A. K. -Y. Jen: *A Low-Temperature, Solution-Processable Organic Electron-Transporting Layer Based on Planar Coronene for High-performance Conventional Perovskite Solar Cells*, *Adv. Materials*, 28, 10786–10793, (2016); J. Vollbrecht, C. Wiebeler, H. Bock, S. Schumacher, H.-S. Kitzerow: Curved Polar Dibenzocoronene Esters and Imides versus Their Planar Centrosymmetric Homologs: Photophysical and Optoelectronic Analysis, *J. Phys. Chem. C*, 123, 4483–4492, (2019); R. Rieger, M. Kastler, V. Enkelmann, K. Müllen: Entry to Coronene Chemistry—Making Large Electron Donors and Acceptors, *Chem. Eur. J.*, 14, 6322–6325, (2008); J. P. Mora-Fuentes, A. Riano, D. Cortizo-Lacalle, A. Saeki, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso: *Giant Star-Shaped Nitrogen-Doped Nanographenes*, *Angew. Chem.*, 131, 562–566, (2019)]. W syntezie pochodnych koronenu wykorzystywane są różne reakcje chemiczne – halogenowanie, sprzęganie, cykloaddycja, dehydrokondensacja i inne. Gdy chodzi o wykorzystanie cykloaddycji, to znana jest cykloaddycja bezwodnika maleinowego i N-podstawionych maleimidów, prowadząca do pochodnych koronenu [K. V. Rao, S. J. George: Synthesis and Controllable Self-Assembly of a Novel Coronene Bisimide Amphiphile, *Org. Lett.*, 12, 2656–2659, (2010)] czy też azadikarboksylanów do perylenu prowadząca do pochodnych diazokoronenu [S. Tokita, K. Hiruta, K. Kitahara, H. Nishi: Diels-Alder Reaction of Dialkyl Diazenedicarboxylates with Perylenes; A New Synthesis of Polycyclic Aromatic Pyridazines, *Synthesis*, 3, 229–231, (1982)]. Również cykloaddycja N-podstawionych pochodnych 1,2,4-triazolinodionu do perylenu lub pochodnych perylenobisimidu prowadzi do pochodnych tetraazakoronenu [C. Göltner, D. Pressner, K. Müllen, H. W. Spiess: „*Liquid-Crystalline Perylene Derivatives as „Discotic Pigments”*”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1660–1662, (1993); P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen: Easy synthesis of liquid-crystalline perylene derivatives, *J. Mater. Chem.*, 8, 2651–2655, (1998); M. Choi, J. Y. Do: Synthesis of-peryleno dianhydride-incorporated main chain polyimides and sequential structural transformation through a dipolar cycloaddition, *React. Func. Polym.*, 84, 37–44, (2014); H. Langhals, S. Kirner, P. Blanke, M. Speckbacher, U.S. Patent 6491749B1, (1998); H. Langhals, S. Kirner: Novel Fluorescent Dyes by the Extension of the Core of Perylenetetra-carboxylic Bisimides, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 365–380, (2000)].

Pochodna koronenu, będąca przedmiotem niniejszego wynalazku, nie jest znana ze stanu techniki. Co więcej, reakcja cykloaddycji benzynu (i innych arynów) do benzoperylenu i jego pochodnych również nie jest znana. Innowacyjny jest także układ do generowania benzynu, a mianowicie fluorek cezu w mieszaninie 1,2-dicyjanoetanu (sukcynonitrylu) z 1,2-dimetoksyetanem – charakter innowacji ma mieszanina rozpuszczalników. Jak pokazały bowiem testy, mieszanina ta jest niezwykle efektywna, gdy chodzi o generowanie benzynu, co zapewnia bardzo dobry rezultat następczej cykloaddycji. Gdy zastosowano standardowe rozwiązanie, to jest fluorek cezu w acetonitrylu lub w mieszaninie acetonitryl-THF wynik reakcji był znacznie gorszy: bardzo niska wydajność produktu mimo długiego czasu reakcji oraz podwyższenia temperatury reakcji do 80°C (zwykle w tym układzie rozpuszczalników, to jest MeCN-THF, reakcje prowadzi się w temperaturze 60°C).

Przedstawione w niniejszym wynalazku rozwiązanie syntetyczne nie jest oczywiste – poprzedziły go badania różnych sposobów generowania benzynu z komercyjnie dostępnego prekursora, to jest triflatu 2-trimetylosililofenyłu. 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. Szczególnie istotnym, wręcz najważniejszym elementem nowości jest zastosowanie mieszaniny sukcynonitrylu (1,2-dicyjanoetanu) z 1,2-dimetoksyetanem, w pełni innowacyjnego układu rozpuszczalników, zamiast powszechnie stosowanego acetonitrylu lub mieszaniny acetonitryl-THF. Korzyści z użycia tego układu do generowania benzynu są spektakularne: wobec standardowego układu do generowania benzynu, to jest CsF w MeCN lub THF + MeCN wydajność produktu była niska, mimo licznych prób z przedłużeniem czasu reakcji, podniesieniem temperatury reakcji, zwiększeniem nadmiaru prekursora benzynu, itp. Ponadto, sukcynonitryl jest praktycznie nietlony, w przeciwieństwie do lotnego i toksycznego acetonitrylu. Tak niezwykle efekt, gdy chodzi o wynik reakcji

po zmianie rozpuszczalnika, nie jest przypadkowy. Naszym zdaniem to efekt chelatowania jonu cezu przez sukcyonitryl, co zwiększa reaktywność anionu fluorkowego.

Do syntezy związku, będącego przedmiotem wynalazku, niezbędny jest 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[ghi]perylen – otrzymano go w reakcji cykloaddycji 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)acetyleny do perylenu, jak to opisano w zgłoszeniu patentowym [S. Krompiec, G. Szafraniec-Gorol, P. Lodowski, M. Matussek, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, „1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny oraz sposób ich otrzymywania” zgłoszenie patentowe, Nr. P.427053 (13.09.2018)].

Istotę wynalazku stanowi 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[1,2-j]koronen przedstawiony wzorem 1.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[1,2-j]koronenu przedstawionego wzorem 1, polegający na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji benzynu do wnętrza 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[ghi]peryleny z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy benzyn, w ten sposób, że do reaktora wprowadza się 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[ghi]perylen, mieszaninę stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem w stosunku objętościowym od 3:1 do 1:3, korzystnie 1:1, w ilości od 5 do 20 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[ghi]peryleny, oraz reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[ghi]peryleny, a następnie wprowadza się prekursor benzynu w postaci triflata 2-trimetylosililofenylny w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[ghi]peryleny, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze od 40 do 100°C, korzystnie 80°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 niższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia i odparowuje lotne frakcje, korzystnie na próżniowej wyparce rotacyjnej, zaś pozostałość przemywa się kilka razy, korzystnie trzykrotnie ciekłym, nasyconym węglowodorem alifatycznym, korzystnie pentanem, następnie kilka razy, korzystnie trzy razy wodą i, finalnie, kilka razy, korzystnie dwukrotnie niskowrzącym eterem, korzystnie dietylowym, otrzymując produkt końcowy w postaci 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[1,2-j]koronenu o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością do 55%.

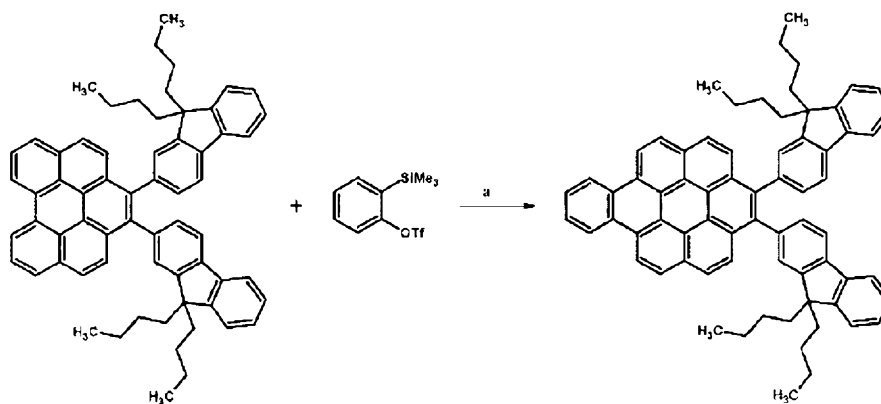
Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.

Korzystnie, prekursor benzynu w postaci triflata 2-trimetylosililofenylny wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej poprzez wkraplanie, z szybkością nie większą niż 20 mmoli na minutę, korzystnie 2 mmole na minutę. Wkraplanie, czyli powolne dodawanie reagenta jest korzystniejsze od nagłego wprowadzenia całej ilości ze względów kinetycznych. Pozwala mianowicie unikać reakcji ubocznych, szczególnie następczych, pogarszających wydajność oczekiwanego produktu.

Sposób otrzymywania 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[1,2-j]koronenu według wynalazku zostanie bliżej wyjaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji pokazanym na rysunku (schemat 1), natomiast produkt według wynalazku przedstawiony jest wzorem 1.

Przykład 1

Synteza 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)benzo[1,2-j]koronenu



a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksyetan, 80 °C, 24 h

W odizolowanym od dostępu światła reaktorze umieszczono 5 mmol 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]peryleny, 20 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1:1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono, w czasie 10 minut, 20 mmoli prekursora benzyny w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu (2 mmol/minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 80°C, w atmosferze argonu przez 24 godziny, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie pentanem, następnie wodą (trzy razy) i, finalnie, eterem dietylowym, otrzymując produkt końcowy w postaci 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-j]koronenu o czystości >97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 55%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR i HRMS.

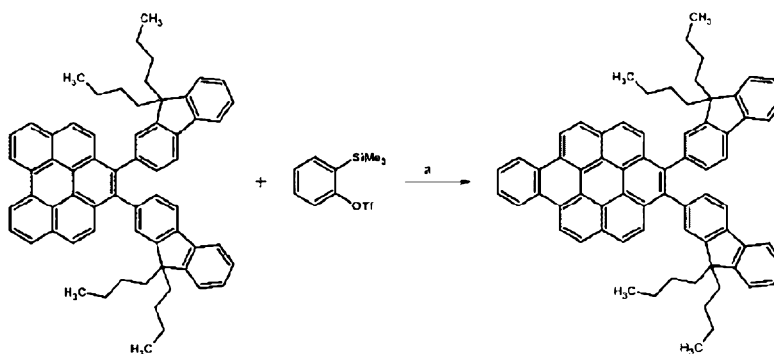
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.59 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 9.40 - 9.32 (m, 2H), 8.84 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.60 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.45 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.04 (dd, J = 6.2, 3.1 Hz, 2H), 7.66 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.51 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.33 - 7.28 (m, 6H), 2.02 (t, J = 8.1 Hz, 4H), 1.94 - 1.85 (m, 4H), 1.24 - 1.08 (m, 4H), 1.08 - 0.96 (m, 4H), 0.89 - 0.71 (m, 14H), 0.60 (t, J = 7.3 Hz, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 150.98, 150.42, 141.18, 139.88, 139.31, 138.26, 130.11, 129.34, 129.30, 128.63, 127.14, 127.09, 127.06, 126.81, 126.64, 126.59, 126.56, 126.51, 126.49, 125.92, 124.08, 123.62, 122.88, 122.72, 121.37, 121.34, 119.89, 119.02, 55.13, 40.51, 40.30, 26.38, 25.94, 23.31, 23.26, 14.18, 14.05.

HRMS EI MS: m/z obliczono dla C₇₀H₆₂: 902,4852; wyznaczono eksperymentalnie: 902,4927.

Przykład 2

Synteza 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-j]koronenu



a = CsF, 1,2-dicyklohektan (sukcynonitryl), 1,2-dimetoksyetan, 60 °C, 12 h

W szklanej, zakręcannej fiole z ciemnego szkła umieszczono 4 mmole 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]peryleny, 30 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1:1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono, w czasie 5 minut, 30 mmoli prekursora benzyny w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu (2 mmol/minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 60°C, w atmosferze argonu przez 12 godzin, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie heksanem, następnie wodą (trzy razy) i, finalnie, eterem dietylowym, otrzymując produkt końcowy w postaci 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-j]koronenu o czystości >97% (NMR), w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 30%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR i HRMS.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.59 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 9.40 - 9.32 (m, 2H), 8.84 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.60 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.45 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.04 (dd, J = 6.2, 3.1 Hz, 2H), 7.66 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.51 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.33 - 7.28 (m, 6H), 2.02 (t, J = 8.1 Hz, 4H), 1.94 - 1.85 (m, 4H), 1.24 - 1.08 (m, 4H), 1.08 - 0.96 (m, 4H), 0.89 - 0.71 (m, 14H), 0.60 (t, J = 7.3 Hz, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 150.98, 150.42, 141.18, 139.88, 139.31, 138.26, 130.11, 129.34, 129.30, 128.63, 127.14, 127.09, 127.06, 126.81, 126.64, 126.59, 126.56, 126.51, 126.49, 125.92, 124.08, 123.62, 122.88, 122.72, 121.37, 121.34, 119.89, 119.02, 55.13, 40.51, 40.30, 26.38, 25.94, 23.31, 23.26, 14.18, 14.05.

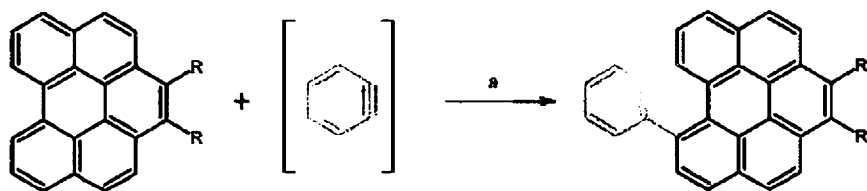
HRMS EI MS: m/z obliczono dla C₇₀H₆₂: 902,4852; wyznaczono eksperymentalnie: 902,4927.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku, to jest 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)-benzo[1,2-j]koronen może znaleźć zastosowanie jako składnik warstw aktywnych w diodach luminescencyjnych lub w ogniwach słonecznych. Może też być prekursorem nanografenu jeśli poddać go reakcji Scholla, to jest cyklodehydrokondensacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-j]koronen przedstawiony wzorem 1.
2. Sposób otrzymywania 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-j]koronenu przedstawionego wzorem 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloaddycji benzynu do wnętrza 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]peryleny z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy benzyn, w ten sposób, że do reaktora wprowadza się 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]perylen, mieszaninę stopionego sukcyronitrylu z 1,2-dimetoksyetanem w stosunku objętościowym od 3:1 do 1:3, korzystnie 1:1, w ilości od 5 do 20 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]peryleny, oraz reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]peryleny, a następnie wprowadza się prekursor benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]peryleny, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze od 40 do 100°C, korzystnie 80°C, w atmosferze gazu obojętnego przez co najmniej 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji cykloaddycji, chłodzi się zawartość reaktora do temperatury nie niższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia i odparowuje lotne frakcje, korzystnie na próżniowej wyparce rotacyjnej, zaś pozostałość przeemywa się kilka razy, korzystnie trzykrotnie ciekłym, nasyconym węglowodorem alifatycznym, korzystnie pentanem, następnie kilka razy, korzystnie trzy razy wodą i, finalnie, kilka razy, korzystnie dwukrotnie niskowrzącym eterem, korzystnie dietylowym, otrzymując produkt końcowy w postaci 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-j]koronenu z wydajnością do 55%.
4. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.
5. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że prekursor benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej poprzez wkraplanie, z szybkością nie większą niż 20 mmoli na minutę, korzystnie 2 mmole na minutę.

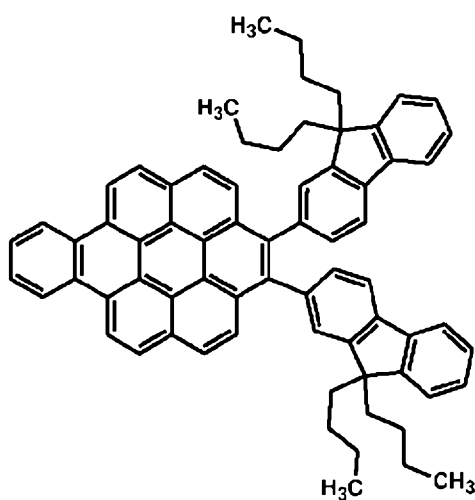
Rysunki



R = 9,9-dibutylofluoren-2-yl; prekursor benzynu: triflat 2-trimetylosililofenyl;

a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksycetan, 40-100°C, co najmniej 12 h

Schemat 1



Wzór 1