

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 439061 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **439061**(22) Data zgłoszenia: **2021.09.29**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.04.03 BUP 14/2023**

(51) MKP:

C07C 1/00 (2006.01)**C07C 15/28** (2006.01)**C07C 7/00** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**UNIwersytet Śląski w Katowicach,
Katowice, PL
UNIwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu, Poznań, PL**

(72) Twórca(-y):

**STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
SŁAWOMIR KULA, Sosnowiec, PL
ANGELIKA MIESZCZANIN, Katowice, PL
CEZARY PIETRASZUK, Wrocław, PL
SZYMON ROGALSKI, Męciszewo, PL**

(74) Pełnomocnik:

Mariusz Grzesiczak, Dąbrowa Górnicza, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu polegający na tym, że przeprowadza się proces sprzęgania typu Suzuki-Miaury z kwasem 2,4,6-trimetylofenyloboronowym (mezytyloboronowym), w taki sposób, że w reaktorze umożliwiającym uzyskanie ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosfery, umieszcza się 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu oraz następujące składniki w proporcji przypadającej na 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu: kwas 2,4,6-trimetylofenyloboronowy (mezytyloboronowy) w ilości od 2,0 do 8,0 mmol, fosforan trisodu lub korzystniej tripotasu, w ilości od 2,0 do 15,0 mmol prekursor katalizatora w postaci soli Pd(II), na przykład [Pd(acac)₂] lub korzystniej [Pd(OAc)₂], w ilości od 0,05 do 0,5 mmol, ligand fosfinowy w postaci dialkylbiarylo fosfiny wybranej spośród: 2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropylbifenyl (XPhos) lub 2-dicykloheksylofosfino-2',6'-dimetoksybifenyl (SPhos) lub najkorzystniej 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfol (AntPhos), w ilości od 0,1 do 1,0 mmol, wysuszone sita molekularne, korzystnie 4A, w ilości od 0,05 do 0,5 g, po czym naczynie reakcyjne suszy się pod próżnią w temperaturze ≤ 60°C wraz z zawartością przez co najmniej pół godziny, następnie w atmosferze gazu obojętnego dodaje się - również w proporcji przypadającej na 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu - od 20 do 200 ml bezwodnego, ciekłego, niskowrzącego węglowodoru aromatycznego, korzystnie 60 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewa się w układzie zamkniętym w temperaturze od 80 do 130°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze, przez co najmniej 6 godzin, zaś po tym czasie ochładza się mieszaninę reakcyjną do temperatury poniżej 40°C i odsącza na lejku odfiltrowując części stałe mieszaniny poreakcyjnej, w tym drobiny palladu, a następnie odparowuje się lotne frakcje na wyparce próżniowej w typowy sposób, po czym z otrzymanej stałej pozostałości wydziela się surowy produkt za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę ciekłego, niskowrzącego węglowodoru aromatycznego z niskowrzącym estrem alifatycznym, w stosunku objętościowym od 50 : 1 do 5 : 1. Finalnie uzyskuje się od 0,52 do 0,93 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości od 95 do > 98% (NMR), co stanowi od 52% do 93% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu.

Sposób otrzymywania 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu (inaczej: 10,10'-bis(2,4,6-trimetylofenylo)-9,9'-bisantracenu) w reakcji sprzęgania 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu z kwasem mezytyloboronowym, w obecności katalizatora palladowego (palladowego układu katalitycznego).

Będący przedmiotem wynalazku związek jest opisany w literaturze jako substrat do syntezy 7,14-di(mezytylo)bisantenu. Bisanten należy do związków poliaromatycznych, ważnych ze względu na swoje właściwości fotofizyczne oraz przede wszystkim dlatego, iż jego pochodne są prekursorami wielu nanografenów. Jednakże ze względu na częściowo dirodnikowy charakter, niepodstawiony bisanten jest nietrwały, łatwo ulega utlenieniu i innym, niepożądanym przemianom. Aby był użyteczny jako blok budulcowy w syntezie nanografenów wymaga obecności sterycznie rozbudowanych podstawników w pozycjach 7 i 14. W literaturze opisano zaledwie kilka pochodnych bisantenu z podstawnikami w pozycjach 7 i 14, to jest fenylami, 3,5-di-tert-butylofenylami, p-trifluorometylofenylami, grupami $-C\equiv C-Si(i\text{-}pr)_3$ [J. Li, K. Zhang, X. Zhang, K-W. Huang, C. Chi, J. Wu, meso-Substituted Bisanthenes as Soluble and Stable Near-infrared Dyes, J. Org. Chem., 2010, 75(3), 856 - 863]. Jednakże najważniejszą pochodną bisantenu jest pochodna z grupami mezytylowymi - szczególnie w kontekście dalszej pi-ekspansji układu bazowego.

Jak wspomniano, po wprowadzeniu do struktury bisantenu podstawników sterycznie rozbudowanych możliwe jest wykorzystanie tego związku do dalszej rozbudowy (ekspansji) układu pi-elektronowego - na drodze cykloaddycji Dielsa-Aldera do jednej lub obu wnęk. Wszystkie, znane reakcje cykloaddycji do wnęk bisantenu opisano w pracy przeglądowej [A. Kurpanik, M. Matussek, P. Lodowski, G. Szafraniec-Gorol, M. Krompiec, S. Krompiec, Diels-Alder cycloaddition to bay region of perylene and its derivatives as an attractive APEX strategy for PAHs' core expansion: theoretical and practical aspects, Molecules, 2020, 25(22), 5373]. Z kolei, gdy chodzi o znane metody syntezy 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu to jest to skomplikowana i mało efektywna droga od antronu, poprzez bis-antron, di-mezytylo-bis-antracenodiol do oczekiwanego produktu [E. H. Fort, P. M. Donovan, L. T. Scott, Diels-Alder Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bay Regions: Implications for Metal-Free Growth of Single-Chirality Carbon Nanotubes, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131(44), 16006-16007; A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, Facile Synthesis and Lateral π -Expansion of Bisanthenes, Chem. Lett., 2013, 42(6), 592-594].

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie jednoetapowej, wydajnej metody otrzymywania 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu z komercyjnie dostępnych - 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu oraz kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego (mezytyloboronowego). Tego rodzaju metoda nie jest znana ze stanu techniki. Znane ze stanu techniki jest jedynie sprzęganie 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu z kwasem fenyloboronowym prowadzące do pochodnej difenylowej [H. S. Jang, K. H. Lee, S. J. Lee, Y. K. Kim, S. S. Yoon, Blue Organic Light-Emitting Diodes Containing Anthracene Derivatives With End-Capping Phenyl Group, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2012, 563(1), 173-184]. Jednakże stosowany w tej reakcji katalizator palladowy, to jest $[Pd(PPh_3)_4]$ okazał się

być praktycznie całkowicie nieefektywny w reakcji będącej przedmiotem niniejszego wynalazku. Sprawdzono to w trakcie opracowywania niniejszego rozwiązania syntetycznego. Wynika to z całą pewnością z zawady sterycznej jaka występuje na drodze reakcji gdy reagentem jest kwas 2,4,6-trimetylofenyloboronowy (mezytyloboronowy) w miejsce kwasu fenyloboronowego. Mimo wykonania szeregu prób, w tym podwyższenia temperatury reakcji, kilkukrotnego zwiększenia stężenia układu katalitycznego opartego na $[Pd(PPh_3)_4]$, nie udało się osiągnąć konwersji większej niż 5%.

Znane jest także sprzęganie prostego 9-bromoantracenu prowadzące do 9-(mezytylo)antracenu [opis patentowy US2018/155375; G-Q. Li, Y. Yamamoto, N. Miyaura, Synthesis of Tetra-ortho-Substituted Biaryls Using Aryltriolborates, Synlett, 2011, 2011(12), 1769 - 1773].

Jednakże synteza według niniejszego wynalazku jest znacznie bardziej wymagająca i nie może być uznana za prostą analogię sprzęgania prowadzącego do 9-mezytyloantracenu. Wynika to z kilku powodów. Po pierwsze obecność dwóch atomów bromu może prowadzić do niepożądanego debromowania, a obecność podstawnika antracenyłowego naprzeciwko podstawianego atomu bromu zdecydowanie utrudnia reakcję. Eksperymenty prowadzące do opracowania metody według niniejszego wynalazku potwierdziły powyższe obawy i trudności. Jednakże po wykonaniu szeregu eksperymentów udało się opracować efektywną procedurę pozwalającą na uzyskanie 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu w jednym etapie, w reakcji sprzęgania 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu z komercyjnie dostępnym kwasem mezytyloboronowym z wysoką wydajnością, powyżej 90%. Najważniejsze okazało się zastosowanie odpowiedniego układu katalitycznego, tzn. odpowiedniego prekursora palladowego i odpowiedniej fosfiny. Testowano szereg prostych związków palladu(II), w tym octan palladu(II), chlorek palladu(II), acetyloacetonian palladu(II). Do generowania - in situ - rzeczywistego katalizatora testowano różne fosfiny, w tym trifenylfosfinę, trifenoksyfosfinę, dppf (difenylfosfinoferrocen), 2-dicykloheksylofosfino-2',6'-dimetoksybifenylu (SPhos), 2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropylbifenylu (XPhos), 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos). Ponadto, kluczowymi parametrami gdy chodzi o wydajność i czystość produktu okazały się być: bezwodna i beztlenowa atmosfera, proporcje molowe 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracen/kwas mezytyloboronowy oraz prekursor palladowy/fosfina, temperatura i czas reakcji.

Istotę wynalazku stanowi sposób otrzymywania 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu przedstawionego wzorem 1, polegający na tym, że przeprowadza się proces sprzęgania typu Suzuki-Miaury 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu z kwasem 2,4,6-trimetylofenyloboronowym (inaczej mezytyloboronowym), w taki sposób, że w reaktorze umożliwiającym uzyskanie ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosfery, umieszcza się 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracen oraz następujące składniki w proporcji przypadającej na 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu:

- kwas 2,4,6-trimetylofenyloboronowy (mezytyloboronowy) w ilości od 2,0 do 8,0 mmol, korzystnie 4,0 mmol,
- fosforan trisodu lub korzystniej tripotasu, w ilości od 2,0 do 15,0 mmol, korzystnie 5,0 mmol,

- prekursor katalizatora w postaci soli Pd(II), na przykład $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ lub korzystniej $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, w ilości od 0,05 do 0,5 mmol, korzystnie 0,2 mmol,
- ligand fosfinowy w postaci dialkylbiarylo fosfiny wybranej spośród: 2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropylbifenyl (XPhos) lub 2-dicykloheksylofosfino-2',6'-dimetoksybifenyl (SPhos) lub najkorzystniej 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfol (AntPhos), w ilości od 0,1 do 1,0 mmol, korzystnie 0,4 mmol,
- wysuszone sita molekularne, korzystnie 4A, w ilości od 0,05 do 0,5 g, korzystnie 0,1 g,

po czym naczynie reakcyjne suszy się pod próżnią w temperaturze $\leq 60^\circ\text{C}$ wraz z zawartością przez co najmniej pół godziny, korzystnie przez 2 godziny, następnie w atmosferze gazu obojętnego dodaje się – również w proporcji przypadającej na 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu - od 20 do 200 ml bezwodnego, ciekłego, niskowrzącego węglowodoru aromatycznego, korzystnie 60 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewa się w układzie zamkniętym w temperaturze od 80 do 130°C , korzystnie 110°C , w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze, przez co najmniej 6 godzin, korzystnie przez 24 godziny, zaś po tym czasie ochładza się mieszaninę reakcyjną do temperatury poniżej 40°C , korzystnie do 22°C i odsącza na lejku odfiltrowując części stałe mieszaniny poreakcyjnej, w tym drobiny palladu, a następnie odparowuje się lotne frakcje na wyparce próżniowej w typowy sposób, po czym z otrzymanej stałej pozostałości wydziela się surowy produkt za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę ciekłego, niskowrzącego węglowodoru aromatycznego z niskowrzącym estrem alifatycznym, w stosunku objętościowym od 50:1 do 5:1, korzystnie 10:1.

Korzystnie, sposób według wynalazku realizuje się w reaktorze w postaci naczynia Schlenka.

Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.

Korzystnie, jako lejek do odfiltrowania części stałych mieszaniny poreakcyjnej stosuje się lejek mikroporowaty w postaci lejku ze złożem żelu krzemionkowego lub korzystniej lejku ze złożem celitu.

Korzystnie, jako ciekły, niskowrzący węglowódor aromatyczny będący składnikiem eluentu stosuje się toluen lub benzen lub etylobenzen lub ksylen.

Korzystnie, jako niskowrzący ester alifatyczny będący składnikiem eluentu stosuje się octan etylu lub octan butylu.

Korzystnie, otrzymany powyższym sposobem surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z mieszaniny niskowrzącego węglowodoru nasyconego lub mieszaniny takich węglowodorów z niskowrzącym chlorowanym alkanem, korzystnie z chlorkiem metylenu, korzystnie z mieszaniny heksan/chlorek metylenu w stosunku objętościowym od 5/1 do 1/5, korzystnie 1/1, uzyskując od 0,52 do 0,93 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości od 95 do $> 98\%$ (NMR), co stanowi od 52% do 93% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu.

Co ważne zużyty w wyniku realizacji procesu prekursor katalizatora palladowego może być w pełni odzyskany w postaci czerni palladowej, którą finalnie można w znany sposób przekształcić w dowolny związek palladu. Można do tego wykorzystać znane

rozwiązanie dotyczące regeneracji zużytych katalizatorów palladowych [G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, S. Krompiec, A. Szłapa, S. Kula, M. Matussek, M. Ciszewski, J. Malarz, G. Machelska, K. Witman, P. Żak, C. Pietraszuk, „*Sposób odzysku palladu z przepracowanych katalizatorów*”, Patent nr PL230186].

Należy podkreślić, iż metoda syntezy według wynalazku jest prosta (bazuje na komercyjnie dostępnych substratach) i bardzo efektywna - uzyskuje się ponad 90%-ową wydajność. Jak wspomniano wcześniej, komentując stan techniki, jedyna znana metoda syntezy 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu to skomplikowana i mało efektywna droga od antronu, poprzez bis-antron, di-mezytylo-bis-antracenodiol do oczekiwanego produktu.

Sposób otrzymywania 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu według wynalazku zostanie bliżej objaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji (schemat 1), gdzie [Pd] = katalizator palladowy generowany in situ z prekursora i liganda fosfinowego; M = K lub Na.

Przykład 1

W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 4,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 5,0 mmol K_3PO_4 , 0,1 mmol prekursora katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[Pd(OAc)_2]$, 0,3 mmol liganda fosfinowego w postaci dialkilobiarylo fosfiny tj. 2-dicykloheksylfosfino-2',6'-dimetoksybifenylu (SPhos), oraz 0,1 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie naczynie Schlenka suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 2 godziny, w temperaturze 60°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 60 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 22° C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Ze stałej pozostałości wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę toluen:octan etylu w stosunku objętościowym równym 10:1. Otrzymany surowy produkt oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu (v/v = 1/1) uzyskując finalnie 0,92 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości większej niż 97% (NMR), co stanowi 92% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były zgodne z literaturowymi [E. H. Fort, P. M. Donovan, L. T. Scott, Diels–Alder Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bay Regions: Implications for Metal-Free Growth of Single-Chirality Carbon Nanotubes, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131(44), 16006-16007; A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, Facile Synthesis and Lateral π -Expansion of Bisanthenes, Chem. Lett., 2013, 42(6), 592-594]. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 2

W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 4,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 5,0 mmol K_3PO_4 ,

0,2 mmol prekursora katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, 0,4 mmol liganda fosfinowego w postaci 2-dicykloheksylfosfino-2',4',6'-triizopropylbifenylu (XPhos), oraz 0,5 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Tak przygotowane naczynie Schlenka suszono wraz z zawartością, pod próżnią, przez 0,5 godziny, w temperaturze 60°C. Następnie dodano w atmosferze argonu 60 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 25°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Z otrzymanej pozostałości wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę benzen:octan etylu w stosunku objętościowym równym 10:1. Dodatkowo, otrzymany produkt oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu ($v/v = 2/1$). Otrzymano 0,82 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości > 97% (NMR), co stanowi 82% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 3

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 4,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 5,0 mmol K_3PO_4 , 0,2 mmol prekursora katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, 0,4 mmol liganda fosfinowego w postaci 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos), oraz 0,05 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie kolbę reakcyjną suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 2 godziny, w temperaturze 60°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 40 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 22°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Z pozostałości po odparowaniu lotnych frakcji wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej analogicznie jak w przykładzie 1. Otrzymany surowy produkt dodatkowo oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu ($v/v = 1,0/1,1$). Otrzymano 0,93 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości > 98% (NMR), co stanowi 93% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 4

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 4,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 5,0 mmol K_3PO_4 , 0,2 mmol prekursora

katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, 0,4 mmol liganda fosfinowego w postaci 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos), oraz 0,5 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie naczynie reakcyjne suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 1,5 godziny, w temperaturze 60°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 40 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 90°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 25°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Ze stałej pozostałości wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę toluen:octan etylu w stosunku objętościowym równym 50:1. Otrzymany surowy produkt dodatkowo oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu ($v/v = 1,0/1,1$). Otrzymano 0,60 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości > 97% (NMR), co stanowi 60% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 5

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 4,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 5,0 mmol K_3PO_4 , 0,2 mmol prekursora katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, 0,4 mmol liganda fosfinowego w postaci 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos), oraz 0,2 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie kolbę reakcyjną suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 2 godziny, w temperaturze 55°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 40 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 130°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 20°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Ze stałej pozostałości wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę etylobenzen:octan etylu w stosunku objętościowym równym 10:1. Otrzymany surowy produkt dodatkowo oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu ($v/v = 1,0/1,1$). Otrzymano 0,76 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości > 98% (NMR), co stanowi 76% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 6

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 2,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 5,0 mmol K_3PO_4 , 0,2 mmol prekursora

katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, 0,4 mmol liganda fosfinowego w postaci 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos), oraz 0,05 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie naczynie reakcyjne suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 2 godziny, w temperaturze 60°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 40 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 22°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Z pozostałości po odparowaniu lotnych frakcji wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej analogicznie jak w przykładzie 1. Otrzymany surowy produkt dodatkowo oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu. 1,0/1,1. Otrzymano 0,92 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości > 97% (NMR), co stanowi 91% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 7

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 8,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 10,0 mmol K_3PO_4 , 0,2 mmol prekursora katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, 0,4 mmol liganda fosfinowego w postaci 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos), oraz 0,25 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie kolbę reakcyjną suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 2 godziny, w temperaturze 55°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 50 ml bezwodnej mieszaniny ksylenów i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 20°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Z pozostałości po odparowaniu lotnych frakcji wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej analogicznie jak w przykładzie 1. Otrzymany surowy produkt dodatkowo oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny eter naftowy/chlorek metylenu. 1,0/1,1. Otrzymano 0,90 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości 96% (NMR), co stanowi 90% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 8

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 4,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 5,0 mmol K_3PO_4 , 0,1 mmol prekursora katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, 0,2 mmol liganda fosfinowego

w postaci 2-dicykloheksylofosfino-2',6'-dimetoksybifenylu (SPhos), oraz 0,2 g wysuszonych sit molekularnych 3A. Następnie naczynie reakcyjne suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 3 godziny, w temperaturze 50°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 200 ml bezwodnego benzenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 80°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 48 godzin. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 21°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z mikroporowatym filtrem z włókna szklanego, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Ze stałej pozostałości wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę ksylen/octan butylu w stosunku objętościowym równym 5:1. Otrzymany w ten sposób surowy produkt oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny eter naftowy/chloroform ($v/v = 1 : 1$). Otrzymano 0,70 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości > 97% (NMR), co stanowi 70% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 9

W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 5,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 5,0 mmol Na_3PO_4 , 0,1 mmol prekursora katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, 0,4 mmol liganda fosfinowego w postaci 2-dicykloheksylofosfino-2',6'-dimetoksybifenylu (SPhos), oraz 0,1 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie naczynie Schlenka suszono pod próżnią wraz z zawartością przez pół godziny w temperaturze 50°C. Po tym czasie dodano w atmosferze azotu 60 ml bezwodnej mieszaniny benzen/toluen ($v/v = 1/2$) i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 80°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 48 godzin. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 25°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z żel krzemionkowym, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Ze stałej pozostałości wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę ksylen:octan etylu w stosunku objętościowym równym 10:1. Otrzymany w ten sposób surowy produkt oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny eter naftowy/chlorek metylenu ($v/v = 0,9/1,0$). Otrzymano 0,65 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości > 97% (NMR), co stanowi 65% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 10

W naczyniu Schlenka o pojemności 150 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 2,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 4,0 mmol K_3PO_4 , 0,05 mmol prekursora katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, 0,1 mmol

liganda fosfinowego w postaci 2-dicykloheksylfosfino-2',6'-dimetoksybifenylu (SPhos), oraz 0,2 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie naczynie Schlenka suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 1 godzinę w temp. 50°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 100 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 23°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Ze stałej pozostałości wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę toluen:octan etylu w stosunku objętościowym równym 10:1. Otrzymany surowy produkt oczyszczono przez krystalizację z heksan/chlorek metylenu w proporcji objętościowej 2 : 1 uzyskując finalnie 0,6 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości większej niż 97% (NMR), co stanowi 60% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 11

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 2,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 2,0 mmol K_3PO_4 , 0,2 mmol prekursora katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[Pd(OAc)_2]$, 0,5 mmol liganda fosfinowego w postaci 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos), oraz 0,05 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie naczynie reakcyjne suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 2 godziny, w temperaturze 60°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 40 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 20°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Z pozostałości po odparowaniu lotnych frakcji wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej analogicznie jak w przykładzie 1. Otrzymany surowy produkt dodatkowo oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu (v/v = 1,0/1,1). Otrzymano 0,88 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości > 97% (NMR), co stanowi 88% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 12

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 4,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 15,0 mmol K_3PO_4 , 0,2 mmol prekursora katalizatora w postaci acetyloacetonianu palladu(II), $[Pd(acac)_2]$, 0,4 mmol liganda

fosfinowego w postaci 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos), oraz 0,05 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie naczynie reakcyjne suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 2 godziny, w temperaturze 60°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 40 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 15°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Z pozostałości po odparowaniu lotnych frakcji wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej analogicznie jak w przykładzie 1. Otrzymany surowy produkt dodatkowo oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu ($v/v = 1,0/1,1$). Otrzymano 0,52 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości >97% (NMR), co stanowi 52% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 13

W naczyniu Schlenka o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 4,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 5,0 mmol K_3PO_4 , 0,1 mmol prekursora katalizatora w postaci acetyloacetonianu palladu(II) - $[Pd(acac)_2]$, 0,2 mmol liganda fosfinowego w postaci 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos), oraz 0,1 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie naczynie Schlenka suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 2 godziny, w temperaturze 60°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 60 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 30°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Ze stałej pozostałości wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę toluen:octan etylu w stosunku objętościowym równym 50:1. Otrzymany surowy produkt oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu ($v/v = 1/1$) uzyskując finalnie 0,75 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości większej niż 96% (NMR), co stanowi 75% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 14

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 8,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 10,0 mmol K_3PO_4 , 0,5 mmol prekursora katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[Pd(OAc)_2]$, 1,0 mmol liganda fosfinowego

w postaci 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos), oraz 0,05 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie naczynie reakcyjne suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 2 godziny, w temperaturze 50°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 40 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 20°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Z pozostałości po odparowaniu lotnych frakcji wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej analogicznie jak w przykładzie 1. Otrzymany surowy produkt dodatkowo oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu ($v/v = 1,0/1,1$). Otrzymano 0,90 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości 96% (NMR), co stanowi 90% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 15

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 4,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 5,0 mmol Na_3PO_4 , 0,2 mmol prekursora katalizatora w postaci octanu palladu(II) - $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, 0,4 mmol liganda fosfinowego w postaci 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos), oraz 0,05 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie naczynie reakcyjne suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 2 godziny, w temperaturze 60°C. Po tym czasie dodano w atmosferze argonu 40 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 6 godzin. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 15°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Z pozostałości po odparowaniu lotnych frakcji wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej analogicznie jak w przykładzie 1. Otrzymany surowy produkt dodatkowo oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu ($v/v = 1,0/5,0$). Otrzymano 0,85 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości > 97% (NMR), co stanowi 85% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Przykład 16

W kolbie okrągłodennej dwuszyjnej zaopatrzonej w nasadkę do wprowadzania gazu obojętnego (zastosowano azot) o pojemności 100 ml umieszczono 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu, 8,0 mmol kwasu 2,4,6-trimetylofenyloboronowego, 10,0 mmol K_3PO_4 , 0,5 mmol prekursora katalizatora w postaci acetyloacetonianu palladu(II)

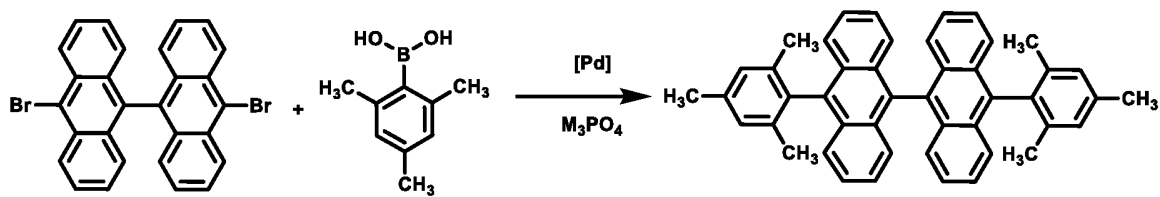
- $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$, 1,0 mmol liganda fosfinowego w postaci 4-(Antracen-9-yl)-3-(*t*-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfolu (AntPhos), oraz 0,05 g wysuszonych sit molekularnych 4A. Następnie naczynie reakcyjne suszono pod próżnią wraz z zawartością przez 2 godziny, w temperaturze 45°C. Po tym czasie dodano w atmosferze azotu 20 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewano w układzie zamkniętym w temperaturze 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono mieszaninę do temperatury 35°C i odsączono stałe pozostałości na lejku z celitem, a następnie odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Z pozostałości po odparowaniu lotnych frakcji wydzielono produkt za pomocą chromatografii kolumnowej analogicznie jak w przykładzie 1. Otrzymany surowy produkt dodatkowo oczyszczono przez krystalizację z mieszaniny heksan/chlorek metylenu ($v/v = 5,0/1,0$). Otrzymano 0,75 mmol 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu o czystości 95% (NMR), co stanowi 75% wydajności teoretycznej w stosunku do wyjściowego 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu. Dane spektroskopowe otrzymanego produktu były identyczne z danymi z przykładu 1. Po zakończeniu procesu rozpuszczalniki użyte do chromatografii oraz zużyty pallad (w postaci czerni) podlegają recyklingowi w znany sposób.

Otrzymany sposobem według wynalazku 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracen może być na przykład substratem do syntezy 7,14-di(mezytylo)bisantenu, który z kolei jest dienem stosownym do otrzymywania - z wykorzystaniem cykloaddycji Dielsa-Aldera do jednej lub obu wnęk - nanografenów dedykowanych organicznej elektronice.

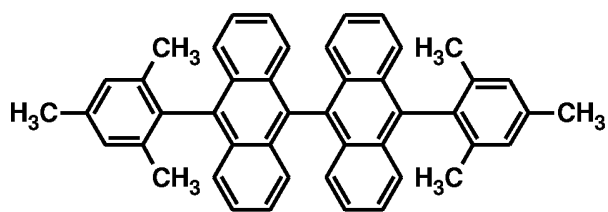
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania 10,10'-di(mezytylo)-9,9'-bisantracenu przedstawionego wzorem 1, **znamienny tym, że** przeprowadza się proces sprzęgania typu Suzuki-Miaury 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu z kwasem 2,4,6-trimetylofenyloboronowym (mezytyloboronowym), w taki sposób, że w reaktorze umożliwiającym uzyskanie ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosfery, umieszcza się 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracen oraz następujące składniki w proporcji przypadającej na 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu:
 - kwas 2,4,6-trimetylofenyloboronowy (mezytyloboronowy) w ilości od 2,0 do 8,0 mmol, korzystnie 4,0 mmol,
 - fosforan trisodu lub korzystniej tripotasu, w ilości od 2,0 do 15,0 mmol, korzystnie 5,0 mmol,
 - prekursor katalizatora w postaci soli Pd(II), na przykład [Pd(acac)₂] lub korzystniej [Pd(OAc)₂], w ilości od 0,05 do 0,5 mmol, korzystnie 0,2 mmol,
 - ligand fosfinowy w postaci dialkylbiarylo fosfiny wybranej spośród: 2-dicykloheksylofosfino-2',4',6'-triizopropylbifenyl (XPhos) lub 2-dicykloheksylofosfino-2',6'-dimetoksybifenyl (SPhos) lub najkorzystniej 4-(Antracen-9-yl)-3-(t-butyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,3]oksafosfol (AntPhos), w ilości od 0,1 do 1,0 mmol, korzystnie 0,4 mmol,
 - wysuszone sita molekularne, korzystnie 4A, w ilości od 0,05 do 0,5 g, korzystnie 0,1 g,
 po czym naczynie reakcyjne suszy się pod próżnią w temperaturze $\leq 60^{\circ}\text{C}$ wraz z zawartością przez co najmniej pół godziny, korzystnie przez 2 godziny, następnie w atmosferze gazu obojętnego dodaje się – również w proporcji przypadającej na 1,0 mmol 10,10'-dibromo-9,9'-bisantracenu - od 20 do 200 ml bezwodnego, ciekłego, niskowrzącego węglowodoru aromatycznego, korzystnie 60 ml bezwodnego toluenu i mieszaninę ogrzewa się w układzie zamkniętym w temperaturze od 80 do 130°C, korzystnie 110°C, w ściśle beztlenowej i bezwodnej atmosferze, przez co najmniej 6 godzin, korzystnie przez 24 godziny, zaś po tym czasie ochładza się mieszaninę reakcyjną do temperatury poniżej 40°C, korzystnie do 22°C i odsącza na lejkę odfiltrując części stałe mieszaniny poreakcyjnej, w tym drobiny palladu, a następnie odparowuje się lotne frakcje na wyparce próżniowej w typowy sposób, po czym z otrzymanej stałej pozostałości wydziela się surowy produkt za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę ciekłego, niskowrzącego węglowodoru aromatycznego z niskowrzącym estrem alifatycznym, w stosunku objętościowym od 50:1 do 5:1, korzystnie 10:1.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym, że** realizuje się go w reaktorze w postaci naczynia Schlenka.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym, że** jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym, że** jako lejek do odfiltrowania części stałych mieszaniny poreakcyjnej stosuje się lejek mikroporowaty w postaci lejku ze złożem żelu krzemionkowego lub korzystniej lejku ze złożem celitu.

5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym, że** jako ciekły, niskowrzący węglowodór aromatyczny będący składnikiem eluentu stosuje się toluen lub benzen lub etylobenzen lub ksilen.
6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym, że** jako niskowrzący ester alifatyczny będący składnikiem eluentu stosuje się octan etylu lub octan butylu.
7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym, że** tak otrzymany surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z mieszaniny niskowrzącego węglowodoru nasyconego lub mieszaniny takich węglowodorów z niskowrzącym chlorowanym alkanem, korzystnie z chlorkiem metylenu, korzystnie z mieszaniny heksan/chlorek metylenu w stosunku objętościowym od 5/1 do 1/5, korzystnie 1/1.



Schemat 1



Wzór 1



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA WYNALAZKU NR P.439061

Klasyfikacja zgłoszenia: C07C1/00 (2006.01), C07C15/28 (2006.01), C07C7/00 (2006.01),		
Poszukiwania prowadzono w klasach: C07c1/00, C07C15/28, C07C7/00		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: Baza danych UPRP, EPODOC, Espacenet, Google Scholar		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	RU1031103C (KRASOVITSKIJ B M et al.) 28.02.1993	1 - 7
A	RU2054406C1 (SHERSHUKOV VIKTOR MIKHAJLOVICH) 20.02.1996	1 - 7
A	KR20040098761A (ELM CO LTD) 26.11.2004	1 – 7
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie; E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia; L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu; O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób; P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa; T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku; X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie; Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy; & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Data: 09.03.2022 r.

Sprawozdanie wykonała: mgr inż. Ewa Waśniewska

Ewa Waśniewska

ekspert

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 29.09.2021 roku.