

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243005 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **433105**

(22) Data zgłoszenia: **2020.03.02**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.09.06 BUP 23/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.05 WUP 23/2023**

(51) MKP:

C07C 15/20 (2006.01)

C07D 209/48 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,
Katowice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
GRAŻYNA SZAFRANIEC-GOROL,
Piekary Śląskie, PL

(74) Pełnomocnik:
Mariusz Grzesiczak, Dąbrowa Górnicza, PL

(54) Tytuł:

3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronen
oraz sposób jego otrzymywania

PL 243005 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronen będący pochodną koronenu oraz sposób jego 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. Pumshothaman, 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. Riaño, 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, w tym ich sekwencje – 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 perylene 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 bezwodnika maleinowego do wnętrza 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów i jego pochodnych również nie jest znana. Cykloaddycja bezwodnika maleinowego, N-alkilomaleimidu do niepodstawionych – perylenu i benzoperylenu oraz imidyzacja bezwodników, pochodnych perylenu, benzoperylenu i koronenu są opisane w literaturze. Przedstawione poniżej doniesienia dotyczą jednak związków w pewnym stopniu strukturalnie podobnych, różnych jednak od będącego przedmiotem niniejszego wynalazku 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronenu. I tak już w 1957 roku Clar i Zander a później inni otrzymali pochodną koronenu w reakcji cykloaddycji bezwodnika maleinowego (w obecności chloranilu) do niepodstawionego benzoperylenu [a) E. Clar, M. J. Zander: Syntheses of coronene and 1: and 2–7: 8-dibenzocoronene, *Chem. Soc.*, 4616–4619 (1957); b) M. A. Herrero, J. M. Kremsner, C.O. Kappe: Nonthermal Microwave Effects Revisited: On the Importance of Internal Temperature Monitoring and Agitation in Microwave Chemistry, *J. Org. Chem.*, 73, 36–47 (2008)]. Następnie opisano cykloaddycję bezwodnika maleinowego do niepodstawionego perylenu z następczą imidyzacją, po czym produkt tej drugiej reakcji ponownie poddano cykloaddycji bezwodnika maleinowego i finalnie znów imidyzacji [K. V. Rao, S. J. George, Synthesis and Controllable Self-Assembly of a Novel Coronene Bisimide Amphiphile, *Org. Lett.*, 12, 2656–2659 (2010)]. W ten sposób otrzymano pochodną, w której układ koronenu był skondensowany z dwoma układami N-alkilomaleimidu. Analogiczną pochodną koronenu zawierającą dodatkowo cztery grupy estrowe otrzymano w reakcji cykloaddycji N-etylomaleimidu do wnętrza tetraestru izobutyloвого kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego. Opisano także pochodną koronenu, w której układ koronenu był skondensowany z jednym motywem N-etylomaleimidu [S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J. -F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, Liquid- Crystalline and Electron-Deficient Coronene Oligocarboxylic Esters and Imides By Twofold Benzogenic Diels-Alder Reactions on Perylenes, *Chem. Eur. J.*, 13, 1746–1753 (2007)].

Związek ten otrzymano z 70%-ową wydajnością via cykloaddycja N-etylomaleimidu do 1-[(2-etyloheksyloksy)karbonylo]benzo[ghi]peryleny. Znana ze stanu techniki jest również synteza koronenów, w których rdzeń koronenu był skondensowany z jednym motywem N-alkilomaleimidu oraz jednym motywem bezwodnika maleinowego – via cykloaddycja bezwodnika maleinowego [M. Yang, H. Zhou, Y. Li, Q. Zhang, J. Li, C. Zhang, C. Zhou, C. Yu, Peroxidase activity of the coronene bisimide supramolecular architecture and its applications in colorimetric sensing of H₂O₂ and glucose, *J. Mater. Chem. B*, 32, 6572–6578 (2017); S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J. -F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, Liquid-Crystalline and Electron-Deficient Coronene Oligocarboxylic Esters and Imides By Twofold Benzogenic Diels-Alder Reactions on Perylenes, *Chem. Eur. J.*, 13, 1746–1753 (2007); T. Hasobe, S. Hirayama, Sakai, H., Araki, Y., Tanaka, M., Imakowa, M., T. Wada, T. Takenobu, T. Hasobe, Systematic Control of the Excited-State dynamics and carrier- transport properties of functionalized benzo[ghi] perylene and coronene derivatives, *Chem. Eur. J.*, 20, 9081–9093 (2014)]. Finalnie, produkty cykloaddycji poddano ponownej imidyzacji.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie metody syntezy nowej pochodnej koronenu, a konkretnie 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronenu, z wykorzystaniem reakcji cykloaddycji [4 + 2] bezwodnika maleinowego do wnęki 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny w obecności chloranilu, który pozwala na aromatyzację cykloadduktu via utleniające odwodornienie. Otrzymany w ten sposób nowy bezwodnik będący pochodną koronenu został finalnie poddany imidyzacji w reakcji z 2-etyloheksyloaminą. Bezwodniki, pochodne peryleny czy też koronenu są bowiem słabo rozpuszczalne w cieczach organicznych i tym samym mało przydatne do technologii elektronowej. Natomiast N-podstawione imidy są bardzo dobrze rozpuszczalne w cieczach organicznych, co jest kluczowe dla ich zastosowań.

Istotę wynalazku stanowi 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronen przedstawiony wzorem 1, będący pochodną koronenu.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronenu przedstawionego wzorem 1, będącego pochodną koronenu, polegający na tym, że w pierwszym etapie przeprowadza się proces cykloaddycji bezwodnika maleinowego do wnęki 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu za pomocą organicznego utleniacza, to jest chloranilu. Otrzymany w ten sposób bezwodnik poddaje się w drugim etapie procesowi imidyzacji za pomocą 2-etyloheksyloaminy otrzymując finalnie 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronen.

Etap pierwszy realizuje się w ten sposób, że do reaktora zaopatrzonego w mieszałko wprowadza się na 10 mmoli 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]peryleny, od 15 do 75 mmoli, korzystnie 25 mmoli chloranilu oraz od 100 do 2000, korzystnie 500 mmoli bezwodnika maleinowego. Następnie usuwa się tlen poprzez nasycenie mieszaniny reakcyjnej gazem obojętnym, reaktor zamyka się po czym ogrzewa się jego zawartość przez czas ≥ 24 godziny, korzystnie przez 96 godzin, ciągle mieszając, w temperaturze nie niższej niż 160°C, korzystnie w temperaturze 205°C. Po zakończeniu reakcji chłodzi się mieszaninę reakcyjną, korzystnie do temperatury otoczenia, korzystnie pozostawia się mieszaninę poreakcyjną do ochłodzenia do temperatury otoczenia, a następnie wymywa się ją z reaktora za pomocą mieszaniny chloroformu i acetonu w ilości ≥ 500 ml, korzystnie 1000 ml, zmieszanych w proporcjach od 4/1 do 1/4, korzystnie 1/1, przy czym ilość tej mieszaniny również podana jest na 10 mmoli 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]peryleny. Otrzymany roztwór zatęża się, korzystnie za pomocą próżniowej wyparki, korzystnie do objętości nie większej niż 10% objętości początkowej, dalej do tak zatężonego roztworu dodaje się acetonu, od jednej do pięciu, korzystnie dwie objętości tego rozpuszczalnika w stosunku do objętości zatężonego roztworu i ochładza się, korzystnie w lodówce, do temperatury poniżej 0°C, korzystnie poniżej -10°C. Wytrącony, surowy produkt odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekami i na końcu przemywa się go acetonem w ilości korzystnie $\pm 10\%$ objętości osadu surowego produktu, a otrzymany w ten sposób – z wydajnością do 78% – 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]furano-2,5-diono[3,4-m]koronen poddaje się w drugim etapie imidyzacji bez dalszego oczyszczania. Imidyzację realizuje się w ten sposób, że do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną wprowadza się na 2,3 mmol otrzymanego w etapie pierwszym bezwodnika 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]furano-2,5-diono[3,4-m]koronenu, dimetyloformamid (DMF) w ilości ≥ 50 ml, korzystnie 150 ml oraz 2-etyloheksyloaminę w ilości ≥ 5 mmol, korzystnie 9 mmol. Po nasyceniu mieszaniny reakcyjnej gazem obojętnym, całość ogrzewa się przez czas ≥ 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny, w temperaturze $\geq 120^\circ\text{C}$, korzystnie 150°C, stale w atmosferze

gazu obojętnego, a po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury nie wyższej niż 0°C, korzystnie nie wyższej niż -20°C, przy czym najkorzystniej najpierw mieszaninę pozostawia się do ochłodzenia do temperatury otoczenia, a następnie oziębia się ją w sposób wymuszony do wskazanej temperatury $\leq 0^\circ\text{C}$, korzystnie za pomocą lodówki, po czym wytrącony, surowy osad produktu odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekim i przemywa się go niskowrzącym eterem, korzystnie eterem dietylowym. Czysty produkt uzyskuje się oczyszczając surowy produkt, korzystnie za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę chloroformu z niskowrzącym, nasyconym węglowodorem lub mieszaniną niskowrzących, ciekłych węglowodorów, przy czym proporcje mieszaniny węglowódor/ory z chloroformem wynoszą w stosunku objętościowym od 5/1 do 1/5, korzystnie 2:1. Finalnie otrzymuje się 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronen o czystości nie mniejszej niż 97%, z wydajnością do 40%.

Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.

Korzystnie, jako węglowódor stanowiący składnik eluentu stosowanego w etapie oczyszczania surowego produktu stosuje się heksan.

Korzystnie, do syntezy związku będącego przedmiotem niniejszego wynalazku stosuje się 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ylo]benzo[ghi]perylen otrzymany sposobem opisanym w polskim zgłoszeniu patentowym nr P.427053.

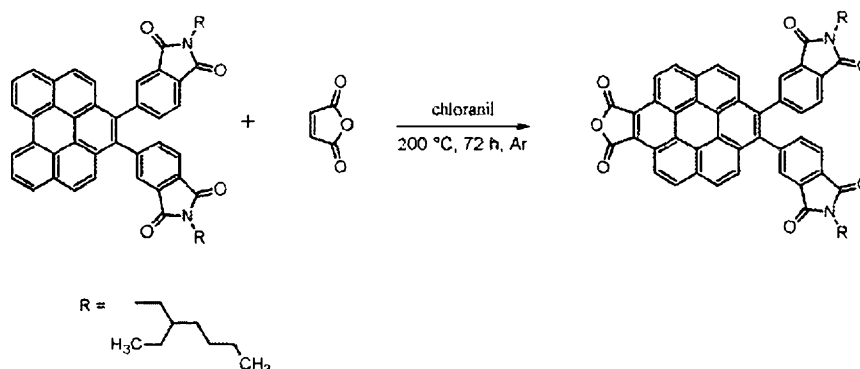
Przedstawione w niniejszym wynalazku rozwiązanie syntetyczne nie jest oczywiste – poprzedziły go badania różnych warunków prowadzenia cykloaddycji i finalnie imidyzacji. Chodzi tu w szczególności o etap cykloaddycji i strukturę substratu. Otóż 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ylo]benzo[ghi]perylen zawiera grupy alkilowe, co do których istniało przypuszczenie, że będą ulegać utlenieniu przez chloranilami – na etapie cykloadduktu. Prowadziłyby to do wielu produktów ubocznych i trudności z wydzieleniem produktu oczekiwanego. Tego rodzaju trudności znane są w reakcjach cykloaddycji bezwodnika maleinowego do dialkiloperylenów – wydajności oczekiwanych produktów były bardzo niskie, część substratu/produktu ulegała degradacji [A. N. Cammidge, H. Gopee, Perylenophthalocyanines, Chem. Eur. J., 12, 8609–8613 (2006)]. W trakcie badań nad rozwiązaniem według niniejszego wynalazku, jego twórcy wykazali, iż grupy alkilowe nie przeszkadzają w reakcji – produkt cykloaddycji powstaje z wysoką wydajnością.

Sposób otrzymywania 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronenu według wynalazku zostanie bliżej wyjaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji pokazanym na rysunku (Schemat 1), natomiast produkt według wynalazku, to jest 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronen przedstawiony jest wzorem 1.

Przykład 1

Syntezę 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronenu realizuje się dwuetapowo.

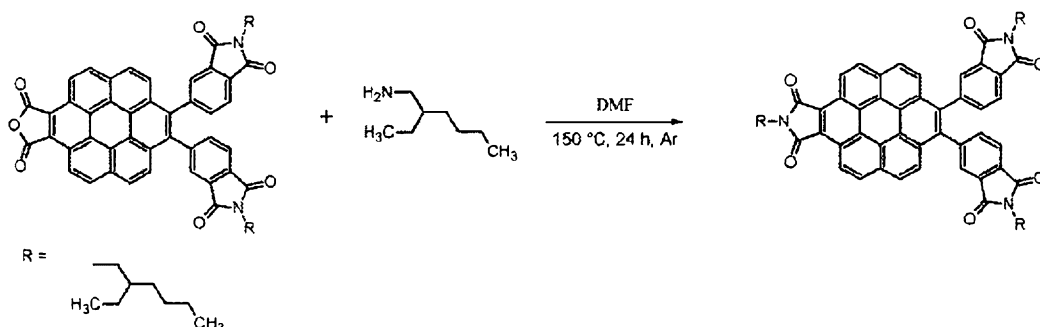
Etap pierwszy: cykloaddycja bezwodnika maleinowego do 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]peryleny – synteza półproduktu/substratu do etapu drugiego.



Schemat etapu pierwszego

Do gwintowanej fiołki zaopatrzonej w dipol magnetyczny odważono 0,96 g (1,22 mmol) 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]peryleny, 1,04 g (3,02 mmol) chloranilu oraz 5,94 g (60,60 mmol) bezwodnika maleinowego. Zawartość fiołki nasycono argonem, po czym zakręcono i ogrzewano przez 72 godziny w temperaturze 200°C, stale mieszając. Po ochłodzeniu mieszaniny po reakcyjnej do temperatury otoczenia, zawartość fiołki wymyto za pomocą 100 ml mieszaniny chloroformu i acetonu (1/1 v/v). Otrzymany roztwór zatężono do 10% jego początkowej objętości, dodano do tak zatężonego roztworu 50 ml acetonu i wstawiono do lodówki (-20°C). Wytrącony surowy produkt – w postaci żółto-zielonego osadu – odsączono na lejku ze spiekem, pod zmniejszonym ciśnieniem. Przemyto osad na spieku niewielką ilością acetonu (5 ml), ponownie odsączono i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując finalnie 0,82 g (0,9 mmol) 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]furan-2,5-diono[3,4-m]koronenu, co stanowi 74% ilości teoretycznej. Otrzymany bezwodnik został bez dalszego oczyszczania wykorzystany w drugim etapie – imidyzacji.

Etap drugi: imidyzacja bezwodnika – synteza produktu docelowego



Schemat etapu drugiego

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i bubbler umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu wprowadzono 0,4 g (0,46 mmol) 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]furan-2,5-diono[3,4-m]koronenu, 30 ml DMF oraz 0,28 ml (1,8 mmol) 2-etyloheksyloaminy po czym argonowano mieszaninę przez 30 minut, w temperaturze pokojowej. Następnie całość ogrzewano przez 24 godziny, w temperaturze 150°C w atmosferze argonu. Po ochłodzeniu mieszaniny po reakcyjnej do temperatury otoczenia umieszczono kolbę wraz z zawartością w lodówce, w temperaturze -20°C. Wytrącony pomarańczowy osad odsączono na lejku ze spiekem, pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto eterem dietylowym (10 ml) i wysuszono na lejku, pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując mieszaninę heksan/chloroform (2:1) jako eluent. Otrzymano produkt, to jest 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronen, w postaci pomarańczowego ciała stałego, z wydajnością 40%.

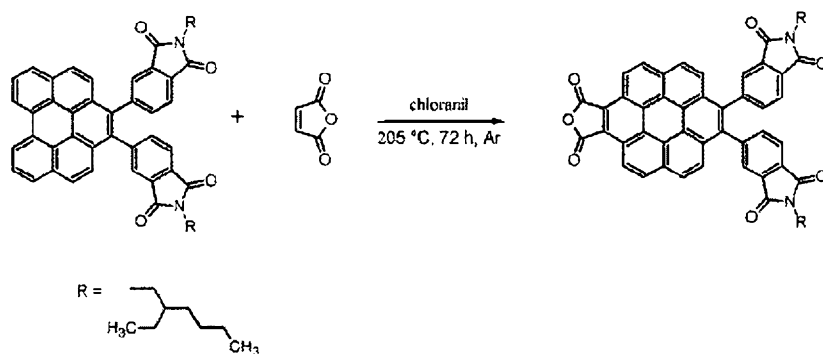
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.26–9.17 (m, 2H), 8.60 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.40 (m, 2H), 8.22–8.08 (m, 2H), 8.00 (m, 4H), 4.31–4.27 (m, 2H), 3.74–3.68 (m, 4H), 1.95 (m, 2H), 1.75 (m, 1H), 1.50–1.33 (m, 24H), 0.99 (m, 18H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 168.78, 168.57, 168.39, 168.22, 145.37, 137.23, 135.61, 132.15, 131.24, 127.42, 126.67, 126.50, 126.28, 125.94, 124.93, 123.40, 123.04, 122.01, 121.42, 119.85, 119.59, 118.43, 39.11, 39.06, 38.50, 38.46, 30.66, 30.64, 28.66, 28.58, 23.97, 23.13, 23.11, 23.07, 14.17, 14.15, 10.51, 10.42. HRMS EI $[M+]$ obliczone: 995.487337, wyznaczone: 995.4852.

Przykład 2

Syntezę 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronenu realizuje się dwuetapowo.

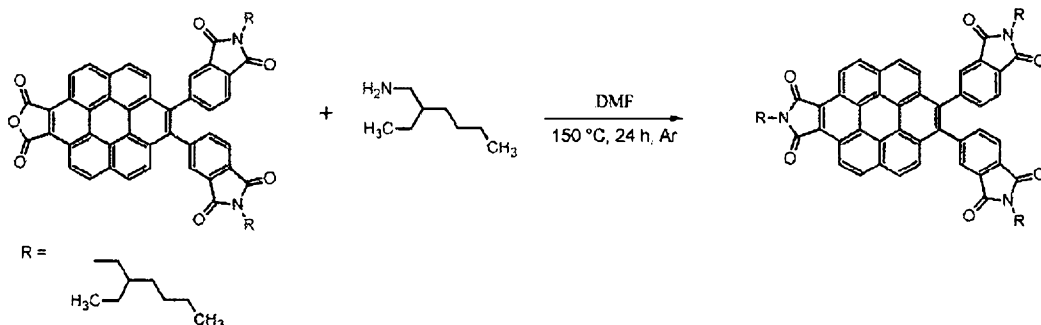
Etap pierwszy: cykloaddycja bezwodnika maleinowego do 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]peryleny – synteza półproduktu/substratu do etapu drugiego.



Schemat etapu pierwszego

Do reaktora zaopatrzonego w mieszało odważono 4,8 g (6,1 mmol) 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]perylenu, 5,2 g (15,1 mmol) chloranilu oraz 29,7 g (303,0 mmol) bezwodnika maleinowego. Zawartość reaktora nasycono argonem, po czym zamknięto i ogrzewano przez 72 godziny w temperaturze 205°C, stale mieszając. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury otoczenia, zawartość reaktora wymyto za pomocą 400 ml mieszaniny chloroformu i acetonu (1/1 v/v). Otrzymany roztwór zatężono do 10% jego początkowej objętości, dodano 100 ml acetonu i wstawiono do lodówki (-20°C). Wytrącony surowy produkt – w postaci żółto-zielonego osadu – odsączono na lejku ze spiekim, pod zmniejszonym ciśnieniem. Przemyto osad na spieku niewielką ilością acetonu (15 ml), ponownie odsączono i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując finalnie 3,78 g (4,27 mmol) 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]furano-2,5-diono[3,4-m]koronenu co stanowi 70% ilości teoretycznej. Otrzymany bezwodnik został bez dalszego oczyszczania wykorzystany w drugim etapie – imidyzacji.

Etap drugi: imidyzacja bezwodnika – synteza produktu docelowego.



Schemat etapu drugiego

Do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i elementy umożliwiające stały i równomierny przepływ argonu wprowadzono 4,0 g (4,6 mmol) 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]furano-2,5-diono[3,4-m]koronenu, 600 ml DMF oraz 2,8 ml (18,0 mmol) 2-etyloheksyloaminy po czym argonowano mieszaninę przez 30 minut, w temperaturze pokojowej. Następnie całość ogrzewano przez 24 godziny, w temperaturze 130°C w atmosferze argonu. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury otoczenia umieszczono kolbę wraz z zawartością w lodówce, w temperaturze -10°C. Wytrącony pomarańczowy osad odsączono na lejku ze spiekim, pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto eterem dietylowym (100 ml) i wysuszono na lejku, pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując mieszaninę eter naftowy wrzący do 80°C/chloroform (2:1) jako eluent. Otrzymano produkt, to jest 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronen, w postaci pomarańczowego ciała stałego. Wydajność reakcji wyniosła 28%.

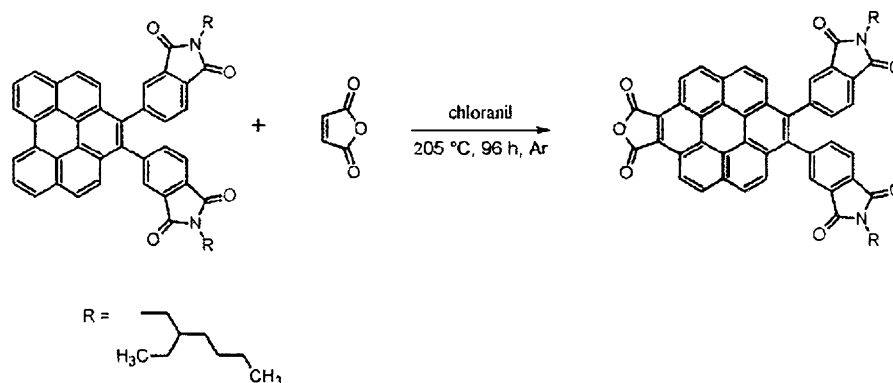
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.26–9.17 (m, 2H), 8.60 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.50 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.40 (m, 2H), 8.22–8.08 (m, 2H), 8.00 (m, 4H), 4.31–4.27 (m, 2H), 3.74–3.68 (m, 4H), 1.95 (m, 2H), 1.75 (m, 1H), 1.50–1.33 (m, 24H), 0.99 (m, 18H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 168.78, 168.57, 168.39, 168.22, 145.37, 137.23, 135.61, 132.15, 131.24, 127.42, 126.67, 126.50, 126.28, 125.94, 124.93, 123.40, 123.04, 122.01, 121.42, 119.85, 119.59, 118.43, 39.11, 39.06, 38.50, 38.46, 30.66, 30.64, 28.66, 28.58, 23.97, 23.13, 23.11, 23.07, 14.17, 14.15, 10.51, 10.42. HRMS EI $[M^+]$ obliczone: 995.487337, wyznaczone: 995.4852.

Przykład 3

Syntezę 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronenu realizuje się dwuetapowo.

Etap pierwszy: cykloaddycja bezwodnika maleinowego do 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]perylenu – synteza półproduktu/substratu do etapu drugiego.

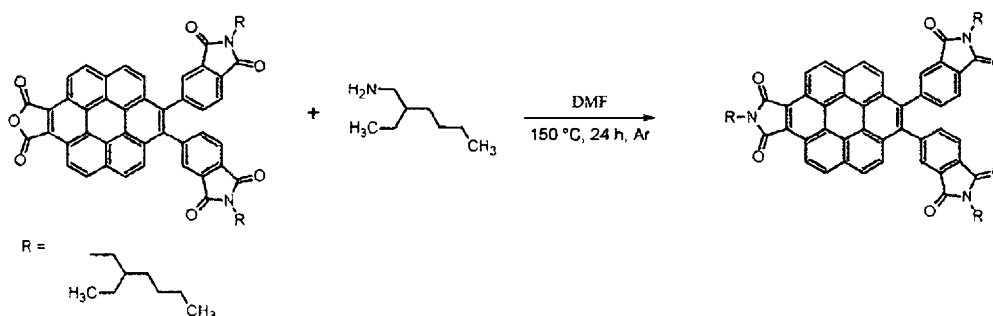


Schemat etapu pierwszego

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło odważono 21 g (30,5 mmol) 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]peryleny, 26 g (75,5 mmol) chloranilu oraz 148,5 g (1,518 mol) bezwodnika maleinowego. Zawartość reaktora nasyciono argonem, po czym zamknięto i ogrzewano przez 96 godzin w temperaturze 205°C, stale mieszając. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury otoczenia, zawartość reaktora wymyto za pomocą 1,6 l mieszaniny chloroformu i acetonu (1/1 v/v). Otrzymany roztwór zatężono do 10% jego początkowej objętości, dodano do tak zatężonego roztworu 500 ml acetonu i wstawiono do lodówki (-20°C). Wytrącony surowy produkt – w postaci żółto-zielonego osadu – odsączono na lejku ze spiekim, pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przemyto osad na spieku niewielką ilością acetonu (25 ml), ponownie odsączono i wysuszone pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując finalnie 23,79 g (26,8 mmol) 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]furano-2,5-diono[3,4-m]koronenu, co stanowi 78% ilości teoretycznej. Otrzymany bezwodnik został bez dalszego oczyszczania wykorzystany w drugim etapie – imidyzacji.

Etap drugi: imidyzacja bezwodnika – synteza produktu docelowego.



Schemat etapu drugiego

Do reaktora wyposażonego w chłodnicę zwrotną i elementy umożliwiające stały i równomierny przepływ argonu wprowadzono 10 g (11,5 mmol) 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]furano-2,5-diono[3,4-m]koronenu, 700 ml DMF oraz 7 ml (45 mmol) 2-etyloheksyloaminy po czym argonowano mieszaninę przez 30 minut, w temperaturze pokojowej. Następnie całość ogrzewano przez 24 godziny, w temperaturze 150°C w atmosferze argonu. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury

otoczenia umieszczono kolbę wraz z zawartością w lodówce, w temperaturze -20°C . Wytrącony pomarańczowy osad odsączono na lejku ze spiekim, pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto eterem dietylowym (200 ml) i wysuszono na lejku, pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując mieszaninę heptan/chloroform (2:1) jako eluent. Otrzymano produkt, tj. 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronenu, w postaci pomarańczowego ciała stałego, z wydajnością 32%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.26–9.17 (m, 2H), 8.60 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.40 (m, 2H), 8.22–8.08 (m, 2H), 8.00 (m, 4H), 4.31–4.27 (m, 2H), 3.74–3.68 (m, 4H), 1.95 (m, 2H), 1.75 (m, 1H), 1.50–1.33 (m, 24H), 0.99 (m, 18H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 168.78, 168.57, 168.39, 168.22, 145.37, 137.23, 135.61, 132.15, 131.24, 127.42, 126.67, 126.50, 126.28, 125.94, 124.93, 123.40, 123.04, 122.01, 121.42, 119.85, 119.59, 118.43, 39.11, 39.06, 38.50, 38.46, 30.66, 30.64, 28.66, 28.58, 23.97, 23.13, 23.11, 23.07, 14.17, 14.15, 10.51, 10.42. HRMS EI $[M+]$ obliczone: 995.487337, wyznaczone: 995.4852.

Związek według wynalazku może znaleźć zastosowanie jako materiał aktywny, luminescencyjny w diodach OLED oraz jako składnik warstw aktywnych w ogniwach słonecznych. Może też być poddany dalszym przemianom, na przykład reakcji cyklodehydrokondensacji, co pozwoli na otrzymanie nowych, bardziej pi-rozszerzonych materiałów dla organicznej elektroniki.

Zastrzeżenia patentowe

1. 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronen przedstawiony wzorem 1.
2. Sposób otrzymywania 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]-(N-2-etyloheksylo)maleimido[3,4-m]koronenu przedstawionego wzorem 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie przeprowadza się proces cykloaddycji bezwodnika maleinowego do wnętrza 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ylo]benzo[ghi]peryleny z następczą aromatyzacją powstałego cykloaduktu za pomocą organicznego utleniacza, to jest chloranilu, a następnie otrzymany w ten sposób bezwodnik poddaje się w drugim etapie procesowi imidyzacji za pomocą 2-etyloheksyloaminy, przy czym etap pierwszy realizuje się w ten sposób, że do reaktora zaopatrzonego w mieszałko wprowadza się na 10 mmoli 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]peryleny, od 15 do 75 mmoli, korzystnie 25 mmoli chloranilu oraz od 100 do 2000, korzystnie 500 mmoli bezwodnika maleinowego, następnie usuwa się tlen poprzez nasycenie mieszaniny reakcyjnej gazem obojętnym, reaktor zamyka się po czym ogrzewa się jego zawartość przez czas ≥ 24 godzin, korzystnie przez 96 godzin, ciągle mieszając, w temperaturze nie niższej niż 160°C , korzystnie w temperaturze 205°C , a po zakończeniu reakcji chłodzi się mieszaninę reakcyjną, korzystnie do temperatury otoczenia, korzystnie pozostawia się mieszaninę poreakcyjną do ochłodzenia do temperatury otoczenia, a następnie wymywa się ją z reaktora za pomocą mieszaniny chloroformu i acetonu w ilości ≥ 500 ml, korzystnie 1000 ml, zmieszanych w proporcjach od 4/1 do 1/4, korzystnie 1/1, przy czym ilość tej mieszaniny również podana jest na 10 mmoli 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]peryleny, następnie otrzymany roztwór zatęża się, korzystnie za pomocą próżniowej wyparki, korzystnie do objętości nie większej niż 10% objętości początkowej, dalej do tak zatężonego roztworu dodaje się acetonu, od jednej do pięciu, korzystnie dwie objętości tego rozpuszczalnika w stosunku do objętości zatężonego roztworu i ochładza się, korzystnie w lodówce, do temperatury poniżej 0°C , korzystnie poniżej -10°C , po czym wytrącony, surowy produkt odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekim i na końcu przemywa się go acetonem w ilości korzystnie $\pm 10\%$ objętości osadu surowego produktu, a otrzymany w ten sposób 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]furano-2,5-diono[3,4-m]koronen poddaje się w drugim etapie imidyzacji bez dalszego oczyszczania, przy czym imidyzację realizuje się w ten sposób, że do reaktora zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną wprowadza się na 2,3 mmol otrzymanego w etapie pierwszym bezwodnika 3,4-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]furano-2,5-diono[3,4-m]koronenu, dimetyloformamid (DMF) w ilości ≥ 50 ml, korzystnie 150 ml oraz 2-etyloheksyloaminę w ilości ≥ 5 mmol, korzystnie 9 mmol, a po nasyceniu mieszaniny reakcyjnej gazem obojętnym, całość ogrzewa się przez czas ≥ 12 godzin, korzystnie

przez 24 godziny, w temperaturze $\geq 120^{\circ}\text{C}$, korzystnie 150°C , stale w atmosferze gazu obojętnego, a po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury nie wyższej niż 0°C , korzystnie nie wyższej niż -20°C , przy czym najkorzystniej najpierw mieszaninę pozostawia się do ochłodzenia do temperatury otoczenia, a następnie oziębia się ją w sposób wymuszony do wskazanej temperatury $\leq 0^{\circ}\text{C}$, korzystnie za pomocą lodówki, po czym wytrącony, surowy osad produktu odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekem i przemywa się go niskowrzącym eterem, korzystnie eterem dietylowym, po czym przeprowadza się proces oczyszczania surowego produktu.

3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.
4. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że końcowy etap oczyszczania surowego produktu realizuje się za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę chloroformu z niskowrzącym, nasyconym węglowodorem lub mieszaniną niskowrzących, ciekłych węglowodorów, przy czym proporcje mieszaniny węglowodór/węglowodory z chloroformem wynoszą w stosunku objętościowym od 5/1 do 1/5, korzystnie 2/1.
5. Sposób według zastrz. 1 albo 4 **znamienny tym**, że jako węglowodór stanowiący składnik eluentu stosowanego w etapie oczyszczania surowego produktu stosuje się heksan.