

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238684**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430593**

(22) Data zgłoszenia: **13.07.2019**

(51) Int.Cl.

C07C 15/20 (2006.01)

C07C 15/56 (2006.01)

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

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.01.2021 BUP 02/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

20.09.2021 WUP 25/21

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet Śląski w Katowicach,
Katowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANETA KURPANIK, Rybnik, PL
STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
BEATA MARCOL-SZUMILAS, Mysłowice, PL
JUSTYNA ŁUCKA, Goczałkowice-Zdrój, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 238684 B1

Opis wynalazku

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

PAHs to grupa związków, do których należą między innymi perylen, benzoperylen, koronen, naftoperylen, bisanten i inne węglowodory pochodzące od peryleny, których struktury można wyprowadzić z peryleny. Do PAHs zalicza się także pochodne uprzednio wymienionych, zawierające w swej strukturze różne grupy funkcyjne, w tym imidowe lub estrowe. PAHs przyciągają niesłabnące zainteresowanie w wielu obszarach współczesnej chemii, nauki o materiałach oraz, przede wszystkim, są atrakcyjne dla nowoczesnych technologii, na przykład dla organicznej elektroniki [Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, J. Wu: Low band gap polycyclic hydrocarbons: from closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 7857–7889, (2012); J. Wu, W. Pisula, K. Müllen: Graphenes as potential material for electronics, *Chem. Rev.*, 107, 718–747, (2007); M. Bendikov, F. Wudl: *Tetrathiafulvalenes, Oligoacenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics*, *Chem. Rev.*, 104, 4891–4946, (2004)]. Jak już wspomniano powyżej, PAHs, szczególnie perylenobisimidy i inne imidowe (poliimidowe) π -rozszerzone układy oraz pochodne z grupami estrowymi, mają ogromne i stale rosnące znaczenie w technologiach należących do szeroko rozumianej optoelektroniki, na przykład w technologiach: ogniw słonecznych [M. Nakano, H. Mori, S. Shinamura, K. Takimiya: *Naphtho[2,3-b:6,7-b']-dichalcogenophenes: Syntheses, Characterizations, and Chalcogene Atom Effects on Organic Field-Effect Transistor and Organic Photovoltaic Devices*, *Chem. Mater.*, 24, 190–198, (2012)], OLEDs (ang. organic light-emitting diodes) [K. Sawabe, M. Imakawa, M. Nakano, T. Yamao, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu: Current-Confinement Structure and Extremely High Current Density in Organic Light-Emitting Transistors, *Adv. Mater.*, 24, 6141–6146, (2012)], FETs (ang. field-effect transistors) [A. Dadvand, A. G. Moiseev, K. Sawabe, W. H. Sun, B. Djukic, I. Chung, T. Takenobu, F. Rosei, D. F. Perepichka: Maximizing field-effect mobility and solid-state luminescence in organic semiconductors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 3837–3841, (2012)] i innych. Pochodne peryleny, w tym π -rozszerzone, są też składnikami hybrydowych materiałów nieorganiczno-organicznych, które często są bardziej atrakcyjne dla organicznej elektroniki, aniżeli czysto nieorganiczne lub organiczne materiały [S. Verma, M. K. Manna, S. K. Pandey, A. K. Das, S. Mukherjee: Benzo[ghi]perylene monoimide based photosensitive lamellar Cd-doped ZnO nanohybrids, *RSC Adv.*, 4, 62603–62614, (2014); M. K. Manna, Aaryashree, S. Verma, S. Mukherjee, A. K. Das: Lamellar Peptide–Cadmium-Doped Zinc Oxide Nanohybrids That Emit White Light, *ChemPlusChem*, 81, 329–337, (2016)]. PAHs, zawierające heteroatomy w szkieletcie bazowym, a więc nie tylko czyste poliaromatyczne węglowodory, ale także ich dotowane heteroatomami analogi, są prekursorami π -rozszerzonych sieci szkieletów węglowych lub węglowo-heteroatomowych. Struktury te są traktowane jako małorozmiarowe fragmenty grafenowe (nanografeny, w tym dotowane heteroatomami) [H. Ito, K. Ozaki, K. Itami: Annulative π -Extension (APEX): Rapid Access to Fused Arenes, Heteroarenes, and Nanographenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 11144–11164, (2017); M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta: Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds: Synthetic Routes, Properties, and Applications, *Chem. Rev.*, 117, 3479–3716, (2017)]. Dlatego też PAHs, w tym ich funkcjonalizowane pochodne, są wykorzystywane w wielu teoretycznych i eksperymentalnych badaniach jako modele małorozmiarowych grafenów (czyli nanografenów) [T. Hasobe: Photo- and electro-functional self-assembled architectures of porphyrins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 15975–15987, (2012); T. Hasobe: Supramolecular nanoarchitectures for light energy conversion, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 44–57, (2010)]. Jak wspomniano, ważne miejsce wśród pochodnych peryleny zajmują układy π -rozszerzone – rozszerzone przez skondensowane z rdzeniem pierścienie karbo- i heterocykliczne (w tym benzenowe, naftalenowe, tiofenowe, pirolowe) [S. Chen, P. Slattum, C. Wang, L. Zang: Self-Assembly of Perylene Imide Molecules into 1D Nanostructures: Methods, Morphologies, and Applications, *Chem. Rev.*, 115, 11967–11998, (2015); C. D. Schmidt, N. Lang, N. Jux, A. Hirsch: A facile route to water-soluble coronenes and benzo[ghi]perylenes, *Chem. Eur. J.*, 17, 5289–5299, (2011); M. Schulze, M. Philipp, W. Waigel, D. Schmidt, F. Würthner: Library of Azabenz-Annulated Core-Extended Perylene Derivatives with Diverse Substitution Patterns and Tunable Electronic and Optical Properties, *J. Org. Chem.*, 81, 8394–8405, (2016); J. Vollbrecht, C. Wiebeler, A. Neuba, H. Bock, S. Schumacher, H. Kitzerow: Bay-Extended, Distorted Perylene Esters Showing Visible Luminescence

Ultraviolet Excitation: Photophysical and Electrochemical Analysis, *J. Phys. Chem. C*, 120, 7839–7848, (2016); R. Wang, G. Li, A. Zhang, W. Wang, G. Cui, J. Zhao, Z. Shi, B. Tang: Efficient energy-level modification of novel pyran-annulated perylene diimides for photocatalytic water splitting, *Chem. Commun.*, 53, 6918–6921, (2017); Y. Zang, C. Z. Li, C. C. Chueh, S. T. Williams, W. Jiang, Z. H. Wang, J. S. Yu, A. K. Jen: Integrated Molecular, Interfacial, and Device Engineering towards High-Performance Non-Fullerene Based Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*, 26, 5708–5714, (2014); A. D. Hendsbee, J.-P. Sun, W. K. Law, H. Yan, I. G. Hill, D. M. Spasyuk, G. C. Welch: Synthesis, Self-Assembly, and Solar Cell Performance of N-Annulated Perylene Diimide Non-Fullerene Acceptors, *Chem. Mater.*, 28, 7098–7109, (2016); J. Zhang, Y. Li, J. Huang, H. Hu, G. Zhang, T. Ma, P. C. Y. Chow, H. Ade, D. Pan, H. Yan: Ring-Fusion of Perylene Diimide Acceptor Enabling Efficient Nonfullerene Organic Solar Cells with a Small Voltage Loss, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 16092–16095, (2017); X. Li, H. Wang, J. A. Schneider, Z. Wei, W.-Y. Lai, W. Huang, F. Wudl, Y. Zheng: Catalyst-free one-step synthesis of ortho-tetraaryl perylene diimides for efficient OPV non-fullerene acceptors, *J. Mater. Chem. C*, 5, 2781–2785, (2017); X. Liu, M. Chen, C. Xiao, N. Xue, L. Zhang: Soluble Twisted Diareno-perylenes: Synthesis, Characterization, and Device Performance, *Org. Lett.*, 20, 4512–4515, (2018); R. K. Gupta, H. Ulla, M. N. Satyanarayan, A. A. Sudhakar: *A Perylene-Triazine-Based Star-Shaped Green Light Emitter for Organic Light Emitting Diodes*, *Eur. J. Org. Chem.*, 13, 1608–1613, (2018)]. Rozszerzenie rdzenia perylenu może zostać zrealizowane na różne sposoby (w różnych fragmentach tej molekuly), ale przede wszystkim w obszarze wnętrza (ang. bay region) – na przykład poprzez cykloaddycję Dielsa-Aldera. Rozszerzenie to, prowadzące do benzoperylenu, naftoperylenu, koronenu i ich pochodnych, pozwala na uzyskanie nowych właściwości (szczególnie optycznych) przy zachowaniu zalet PAHs (na przykład termicznej i fotochemicznej stabilności). Dzięki tym modyfikacjom, właściwości, na przykład absorpcyjne i emisyjne, tak otrzymanych pochodnych perylenu mogą być modyfikowane (wręcz strojone) w szerokich granicach. Na przykład właściwości optyczne mogą być zmieniane od bliskiego ultrafioletu do bliskiej podczerwieni [C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder: Perylene-3,4,9,10-tetra-carboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics, *J. Org. Chem.*, 76, 2386–2407, (2011); T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen: The Rylene Colorant Family–Tailored Nanoemitters for Photonics Research and Applications, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, 9068–9093, (2010); M. Takahashi, K. Asaba, T. T. Lua, T. Inuzuka, N. Uemura, M. Sakamoto, T. Sengoku, H. Yoda: Controllable Monobromination of Perylene Ring System: Synthesis of Bay-Functionalized Perylene Dyes, *J. Org. Chem.*, 83, 624–631, (2018); K. Shoyama, M. Mahl, S. Seifert, F. Würthner: A General Synthetic Route to Polycyclic Aromatic Dicarboximides by Palladium-Catalyzed Annulation Reaction, *J. Org. Chem.*, 83, 5339–5346, (2018); R. Regar, R. Mishra, P. K. Mondal, J. Sankar: Metal-free Annulation at the Ortho- and Bay-Positions of Perylene Bisimide Leading to Lateral π -Extension with Strong NIR Absorption, *J. Org. Chem.*, 83, 9547–9552, (2018)].

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

Pierwszy z π -rozszerzonych perylenów, to jest nafto[1,2,3,4-g]perylen był otrzymywany dwoma metodami – obie oparte były na reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera. W metodzie pierwszej, dwuetapowej przeprowadzono najpierw cykloaddycję p-benzochinonu do perylenu, prowadzącą do powstania nafto[1,2,3,4-g]perylen-1,4-chinonu (rolę utleniacza pełnił nitrobenzen), a otrzymany produkt poddano następnie redukcji (stosując czerwony fosfor, HI, 220°C, 60 h) do nafto[1,2,3,4-g]perylen [R. Ott, F. Wiedemann, A. Zinke: *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate*, 67. Mitt.: Mehrkernige Aromaten durch Diensynthesen mit Perylen, *Monatsh. Chem.*, 99, 2032–2047, (1968)]. Metoda druga polegała na cykloaddycji Dielsa-Aldera benzynu do wnętrza perylenu, przy czym benzyn był generowany trzema różnymi sposobami. Sposób pierwszy polegał na generowaniu benzynu z triflattu 2-trimetylosililofenyli i fluorku tetrabutylamonowego [E. H. Fort, L. T. Scott: Gas-phase Diels-Alder

cycloaddition of benzyne to an aromatic hydrocarbon bay region: Groundwork for the selective solvent free growth of armchair carbon nanotubes, *Tetrahedron Lett.*, 52, 2051–2053, (2011)], w drugim do generowania benzynu wykorzystano kwas antranilowy i azotyn izoamylu [G. Stork, K. Matsuda: Preparation of benzocoronene and intermediates, pat. US 3364274A, (1968)], zaś w trzecim – bezwodnik ftalowy w fazie gazowej (około 1000°C) [E. H. Fort, L. T. Scott: Gas-phase Diels-Alder cycloaddition of benzyne to an aromatic hydrocarbon bay region: Groundwork for the selective solvent free growth of armchair carbon nanotubes, *Tetrahedron Lett.*, 52, 2051–2053, (2011)]. Jednakże wydajności opisanych w literaturze cykloaddycji benzynu do wnęki perylenu były niskie, odpowiednio 45% – sposób pierwszy generowania benzynu, 42% – sposób drugi i 4,8% – sposób trzeci.

Ostatnio pojawił się nowy wariant drugiego z wyżej opisanych sposobów generowania benzynu – z kwasu antranilowego i azotynu izo-amylu. Mianowicie, wpieryw syntezuje się sól diazoniową, z której następnie generuje się benzyn – w reakcji z KF i 18-korona-6 [D. E. Pavlyuka, S. Gundalaa, I. S. Kovaleva, D. S. Kopchuka, A. P. Krinochkina, A. V. Budeeva, G. V. Zyryanova, P. Venkatapuram, V. L. Rusinova, O. N. Chupakhina, Y. Ural: Reactions of Perylene with Aryne Intermediates, *Russian J. Org. Chem.*, 55, 409–411, (2019)]. Generowany w ten sposób benzyn ulega *in situ* cykloaddycji do perylenu – powstaje nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen z wydajnością 77%. Proces jest więc dwuetapowy, co jest jego poważną wadą. Ponadto, jeśli uwzględnić wydajność syntezy soli diazoniowej, wydajność finalna nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen jest o około 10% niższa.

W literaturze opisano także cykloaddycję podstawionego benzynu, generowanego z 1,4-bis(trimetylosililo)-2,6-bis(trifluorometylosulfonyloksy)benzenu, do wnęki perylenu, co pozwoliło otrzymać nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen, zawierający podstawniki – trimetylosililowy oraz trifluorometylosulfonyloksyloxy [B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña: *From Perylene to a 22-Ring Aromatic Hydrocarbon in One-Pot*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 9004–9006, (2014)]. W tej reakcji podstawiony benzyn generowano za pomocą fluorku cezu w mieszaninie THF/MeCN, a wydajność otrzymanej pochodnej nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen wyniosła 45%. Powstałą pochodną poddano następnie działaniu układu generującego z niej aryn (nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen) oraz katalizatora palladowego (CsF, MeCN, [Pd₂(dba)₃]). Powstający aryn ulegał cyklotrimeryzacji typu [2 + 2 + 2] z utworzeniem trimeru o charakterze nanografenu. Jak wynika z przedstawionego opisu, powyższa reakcja nie dotyczy jednak syntezy niepodstawionego nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen.

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

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

Istotę wynalazku stanowi sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-g_{hi}]perylen przedstawionych odpowiednio wzorami 1, 2 i 3, stanowiących π -rozszerzone pochodne perylenu, polegający na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji odpowiednio benzynu lub 2,3-naftynu lub 1,2-naftynu do wnęki perylenu, z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy aryn, w taki sposób, że w reaktorze umieszcza się perylen, reagenty generujące aryn w postaci fluorku potasu oraz eteru koronowego 18-korona-6, dalej wprowadza się prekursor arynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu lub triflatu 1-trimetylosililo-2-naftylu lub triflatu 3-trimetylosililo-2-naftylu, przy czym proporcje molowe mieszczą się w przedziale od 1:3:3:6 do 1:6:6:10, korzystnie 1:4:4:8, oraz rozpuszczalnik typu eteru, korzystnie tetrahydrofuran, który stosuje się w ilości od 5 do 100 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol perylenu, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze od 30°C do 80°C, korzystnie 60°C, w atmosferze gazu obojętnej przez co najmniej 12 godzin, korzystnie przez 72 godziny.

Korzystnie, po zakończeniu reakcji cykloaddycji ochładza się mieszaninę poreakcyjną do temperatury nie wyższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia, odparowuje się lotne frakcje, korzystnie na wyparce próżniowej, korzystnie rotacyjnej, zaś pozostałość przemywa się kilka razy niskowrzącym ciekłym nasyconym węglowodorem, korzystnie heksanem, następnie kilka razy, korzystnie trzy razy wodą, po czym kolejno pozostałość rozpuszcza się w chloroformie i wykonuje kilkukrotną, korzystnie

trzykrotną ekstrakcję na gorąco za pomocą co najmniej 0,01M, korzystnie 1M roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia eteru koronowego, a po ekstrakcji kwasem roztwór neutralizuje się za pomocą co najmniej 0,5%, korzystnie 5% wodnego roztworu NaHCO_3 , a następnie suszy w dowolny sposób, korzystnie za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, a otrzymaną stałą pozostałość poddaje się sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg, korzystnie poniżej 0,1 mmHg, usuwając w ten sposób nieprzereagowany perylen, zaś surowe produkty pozostałe po sublimacji przemywa się kilkakrotnie, korzystnie dwukrotnie niskowrzącym eterem, korzystnie eterem dietylowym, otrzymując czysty produkt w postaci nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-g]peryleny z wydajnością do 85%.

Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.

Korzystnie, prekursor arynu wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej poprzez wkraplanie, z szybkością nie większą niż 20 mmoli na minutę, korzystnie 2 mmole na minutę. Wkraplanie pozwala unikać nagromadzenia arynu i tym samym reakcji ubocznych.

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

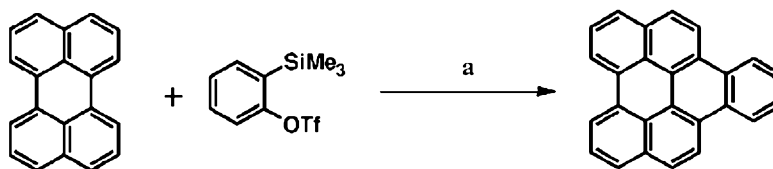
W odniesieniu do nafto[1,2,3,4-g]peryleny metoda według wynalazku jest znacznie efektywniejsza od znanych ze stanu techniki i także polega na cykloaddycji benzyny do peryleny. Otóż wydajność produktu wzrasta z 45 do 85%. Bardzo ważny jest także sposób wydzielania produktu – efektywny, prosty, pozwalający na recykling nieprzereagowanego peryleny (nieprzereagowany perylen po standardowym oczyszczeniu na drodze resublimacji lub krystalizacji nadaje się do recyklingu). Zaś w odniesieniu do antraceno- i fenantro[1,2,3,4-g]peryleny synteza jest jednoetapowa i także bardzo efektywna – wydajności produktów sięgają odpowiednio 66 i 60%.

Przedstawione w niniejszym wynalazku rozwiązania syntetyczne nie są oczywiste – poprzedziły je badania różnych sposobów generowania arynów z komercyjnie dostępnych prekursorów, to jest triflatu 2-trimetylosililofenyłu, triflatu 1-trimetylosililo-2-naftyłu oraz triflatu 3-trimetylosililo-2-naftyłu. Testowano mianowicie różne warunki prowadzenia reakcji (generowania arynów oraz następczej cykloaddycji i aromatyzacji cykloadduktu). Zmieniano proporcje molowe reagentów, rozpuszczalniki oraz temperaturę i czas prowadzenia reakcji, a także sposób dodawania prekursora arynu do reakcji. Kluczowe dla uzyskania czystych produktów było także zastosowanie sublimacji jako metody usuwania nieprzereagowanego peryleny.

Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-g]peryleny według wynalazku zostanie bliżej wyjaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji pokazanym na **Schemacie 1**, gdzie **a** oznacza reagenty oraz warunki prowadzenia reakcji, to jest układ KF/18-korona-6, THF, 30–80°C, co najmniej 12 godzin. Natomiast poszczególne produkty końcowe reakcji zostały przedstawione wzorami: Wzór 1: nafto[1,2,3,4-g]perylen; Wzór 2: antraceno[1,2,3,4-g]perylen; Wzór 3: fenantro[1,2,3,4-g]perylen.

Przykład 1

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



a = KF + 18-korona-6, THF, 60 °C, 72 h

W reaktorze umieszczono 5 mmoli peryleny, 50 ml tetrahydrofuranu oraz reagenty generujące aryn w postaci fluorku potasu (20 mmoli) oraz eteru koronowego 18-korona-6 (20 mmoli). Następnie wkroplono 40 mmoli prekursora benzyny w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu, w czasie 10 minut (2 mmole/min). Zawartość reaktora ogrzewano i mieszano w temperaturze 60°C w atmosferze argonu

przez 72 godziny, następnie ochłodzono do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej, zaś pozostałość przemyto trzy razy heksanem i trzy razy wodą. Kolejno, osad rozpuszczono w chloroformie i wykonano trzy razy ekstrakcję na gorąco za pomocą 1M roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia eteru koronowego. Roztwór zneutralizowano za pomocą 5% roztworu NaHCO_3 , a następnie suszono poprzez odparowanie roztworu chloroformowego za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg. Pozostałość po sublimacji przemyto dwukrotnie eterem dietylowym, otrzymując nafto[1,2,3,4-g]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego proszku, z wydajnością 85%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analiz NMR oraz HRMS. Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

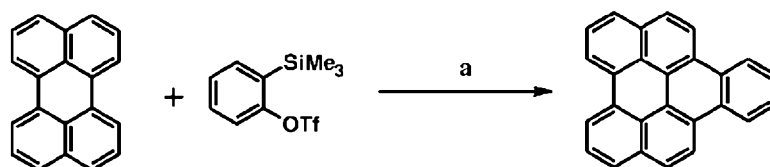
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.15–9.08 (m, 2H), 9.00 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.90 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 8.20 (dd, $J = 23.0, 8.4$ Hz, 4H), 7.99–7.90 (m, $J = 8.8, 5.7$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 132.76, 131.05, 128.72, 127.99, 127.17, 126.82, 126.80, 126.77, 126.60, 126.52, 123.77, 122.30, 120.87.

HRMS EI MS: m/z obliczono dla $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$: 326,1096; wyznaczono eksperymentalnie: 326,1097.

Przykład 2

Otrzymywanie nafto[1,2,3,4-g]peryenu



a = KF + 18-korona-6, THF, 70 °C, 72 h

W reaktorze umieszczono 4 mmole peryenu, 50 ml tetrahydrofuranu oraz reagenty generujące aryn w postaci fluorku potasu (20 mmoli) oraz eteru koronowego 18-korona-6 (40 mmoli). Następnie wklepiono 20 mmoli prekursora benzyny w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu, w czasie 5 minut (4 mmole/min). Zawartość reaktora ogrzewano i mieszano w temperaturze 70 °C w atmosferze argonu przez 48 godzin, następnie schłodzono do temperatury otoczenia, dalej odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej, zaś pozostałość przemyto trzy razy heksanem i trzy razy wodą. Kolejno osad rozpuszczono w chloroformie i wykonano trzy razy ekstrakcję na gorąco za pomocą 0,5M roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia eteru koronowego. Roztwór zneutralizowano za pomocą 5% roztworu NaHCO_3 , a następnie suszono poprzez odparowanie roztworu chloroformowego za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg. Pozostałość po sublimacji przemyto dwukrotnie eterem dietylowym, otrzymując nafto[1,2,3,4-g]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego proszku, z wydajnością 81%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analiz NMR oraz HRMS. Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

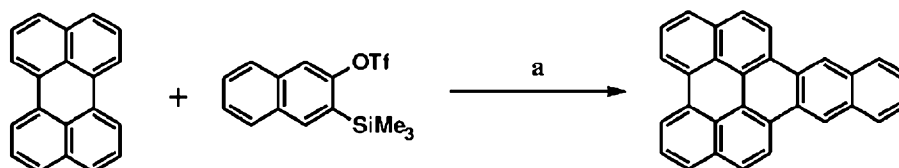
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.15–9.08 (m, 2H), 9.00 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.90 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 8.20 (dd, $J = 23.0, 8.4$ Hz, 4H), 7.99–7.90 (m, $J = 8.8, 5.7$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 132.76, 131.05, 128.72, 127.99, 127.17, 126.82, 126.80, 126.77, 126.60, 126.52, 123.77, 122.30, 120.87.

HRMS EI MS: m/z obliczono dla $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$: 326,1096; wyznaczono eksperymentalnie: 326,1097.

Przykład 3

Otrzymywanie antraceno[1,2,3,4-g]peryenu



a = KF + 18-korona-6, THF, 60 °C, 72 h

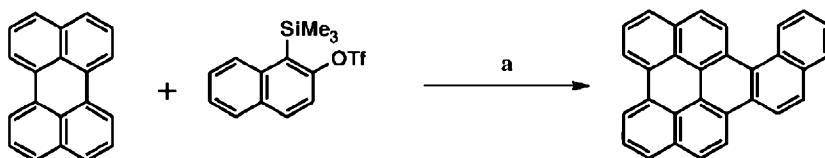
W reaktorze umieszczono 5 mmoli perylen, tetrahydrofuran (50 ml) oraz reagenty generujące aryn to jest fluorek potasu (20 mmoli) oraz eter koronowy 18-korona-6 (20 mmoli). Do mieszaniny wkroplono 40 mmoli prekursora 2,3-naftynu w postaci triflatu 3-trimetylosililo-2-naftylu, w czasie 10 minut (2 mmole/min). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 60°C w atmosferze argonu przez 72 godziny, następnie ochłodzono do temperatury otoczenia i przemyto trzy razy heksanem i trzy razy wodą. Kolejno, osad rozpuszczono w chloroformie i wykonano trzy razy ekstrakcję na gorąco za pomocą 1M roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia eteru koronowego. Roztwór zneutralizowano za pomocą 5% roztworu NaHCO₃, a następnie suszono za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg. Pozostałość po sublimacji przemyto dwukrotnie eterem dietylowym, otrzymując antraceno[1,2,3,4-ghi]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego proszku, z wydajnością 66%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy ¹H NMR (ze względu na słabą rozpuszczalność produktu w większości rozpuszczalników organicznych nie udało się zarejestrować widma ¹³C NMR). Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

¹H NMR (310 K, 400 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.63–9.60 (m, 2H), 9.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.83 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.34 (dd, J = 6.8, 2.7 Hz, 2H), 8.26 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.92 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.73–7.67 (m, 2H).

Temp. topnienia: 357–360°C.

Przykład 4

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



a = KF + 18-korona-6, THF, 60 °C, 72 h

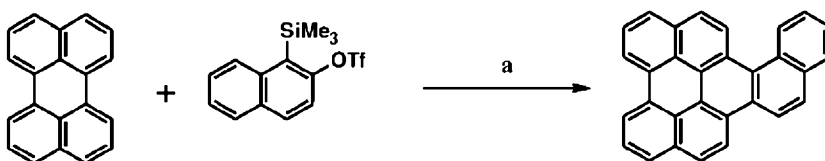
W reaktorze umieszczono perylen (5 mmoli), tetrahydrofuran (50 ml) oraz reagenty generujące aryn, to jest fluorek potasu (20 mmoli) oraz eter koronowy 18-korona-6 (20 mmoli). Następnie wkroplono prekursor arynu w postaci triflatu 1-trimetylosililo-2-naftylu (40 mmoli), w czasie 10 minut (2 mmole/min). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 60°C w atmosferze argonu przez 72 godziny, następnie ochłodzono do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej, pozostałość przemyto trzy razy heksanem i trzy razy wodą. Kolejno osad rozpuszczono w chloroformie i wykonano trzy razy ekstrakcję na gorąco za pomocą 1M roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia eteru koronowego. Roztwór zneutralizowano za pomocą 5% roztworu NaHCO₃, a następnie suszono poprzez odparowanie chloroformowego roztworu za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg. Pozostałość po sublimacji przemyto dwukrotnie eterem dietylowym, otrzymując fenantro[1,2,3,4-ghi]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółto-pomarańczowego proszku, z wydajnością 61%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy ¹H NMR (ze względu na słabą rozpuszczalność produktu w większości rozpuszczalników organicznych nie udało się zarejestrować widma ¹³C NMR). Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

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

Temp. topnienia: 339–343°C.

Przykład 5

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



a = KF + 18-korona-6, THF, 70 °C, 72 h

W reaktorze umieszczono perylen (6 mmoli), tetrahydrofuran (50 ml) oraz reagenty generujące aryn, to jest fluorek potasu (20 mmoli) oraz eter koronowy 18-korona-6 (40 mmoli). Następnie wkroplono prekursor arynu w postaci triflatu 1-trimetylosililo-2-naftyłu (20 mmoli), w czasie 10 minut (2 mmole/min). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 70°C w atmosferze argonu przez 72 godziny, następnie ochłodzono do temperatury otoczenia, dalej odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej, pozostałość przemyto trzy razy heksanem i trzy razy wodą. Kolejno osad rozpuszczono w chloroformie i wykonano trzy razy ekstrakcję na gorąco za pomocą 0,5M roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia eteru koronowego. Roztwór zneutralizowano za pomocą 5% roztworu NaHCO₃, a następnie suszono poprzez odparowanie chloroformowego roztworu za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg. Pozostałość po sublimacji przemyto dwukrotnie eterem dietylowym, otrzymując fenantro[1,2,3,4-ghi]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółto-pomarańczowego proszku, z wydajnością 60%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy ¹H NMR (ze względu na słabą rozpuszczalność produktu w większości rozpuszczalników organicznych nie udało się zarejestrować widma ¹³C NMR). Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

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

Temp. topnienia: 339–343°C.

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

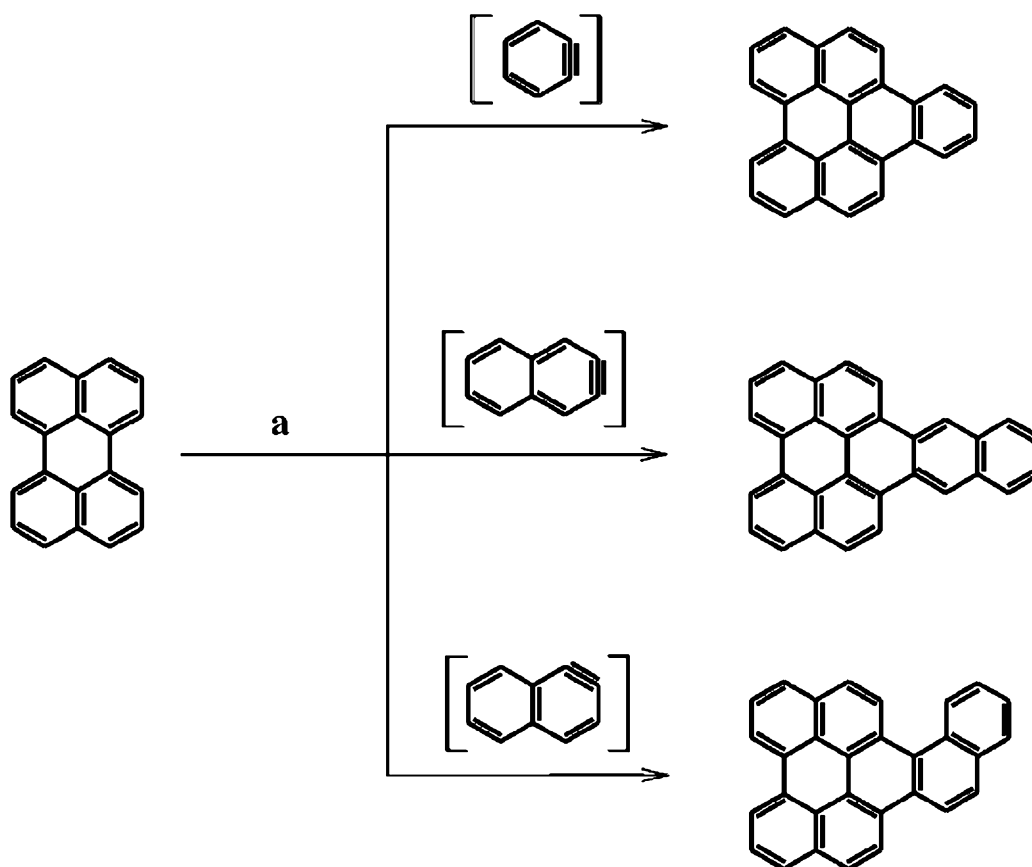
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny przedstawionych odpowiednio wzorami 1, 2 i 3, stanowiących π -rozszerzone pochodne perylenu, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloaddycji odpowiednio benzynu lub 2,3-naftyenu lub 1,2-naftyenu do wnęki perylenu, z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy aryn, w taki sposób, że w reaktorze umieszcza się perylen, reagenty generujące aryn w postaci fluorku potasu oraz eteru koronowego 18-korona-6, dalej wprowadza się prekursor arynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu lub triflatu 1-trimetylosililo-2-naftyłu lub triflatu 3-trimetylosililo-2-naftyłu, przy czym proporcje molarne mieszczą się w przedziale od 1:3:3:6 do 1:6:6:10, korzystnie 1:4:4:8, oraz rozpuszczalnik typu eteru, korzystnie tetrahydrofuran, który stosuje się w ilości od 5 do 100 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol perylenu, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze od 30°C do 80°C, korzystnie 60°C, w atmosferze gazu obojętnego przez co najmniej 12 godzin, korzystnie przez 72 godziny.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji cykloaddycji ochładza się mieszaninę poreakcyjną do temperatury nie wyższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia, odparowuje się lotne frakcje, korzystnie na wyparce próżniowej, korzystnie rotacyjnej, zaś pozostałość przemywa się kilka razy niskowrzącym cieplem nasyconym węglowodorem, korzystnie heksanem, następnie kilka razy, korzystnie trzy razy wodą, po czym kolejno pozostałość rozpuszcza się w chloroformie i wykonuje kilkukrotną, korzystnie trzykrotną ekstrakcję na gorąco za pomocą co najmniej 0,01M, korzystnie 1M roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia eteru koronowego, a po ekstrakcji kwasem roztwór neutralizuje się za pomocą co najmniej 0,5%, korzystnie 5% wodnego roztworu NaHCO₃, a następnie suszy w dowolny sposób, korzystnie za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, a otrzymaną stałą pozostałość poddaje się sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg, korzystnie poniżej 0,1 mmHg, usuwając w ten sposób nieprzereagowany perylen, zaś surowe produkty pozostałe po sublimacji przemywa się kilkukrotnie, korzystnie dwukrotnie ni-

skowrzącym eterem, korzystnie eterem dietylowym, otrzymując czysty produkt w postaci naf-
to- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]perylenu z wydajnością do 85%.

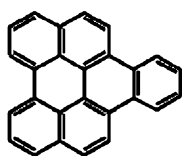
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursor arynu wprowadza się do miesza-
ny reakcyjnej poprzez wkraplanie, z szybkością nie większą niż 20 mmoli na minutę, ko-
rzystnie 2 mmole na minutę.

Rysunki

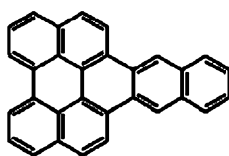


a - oznacza reagenty oraz warunki prowadzenia reakcji, to jest układ KF/18-korona-6, THF, 30-80 °C, co najmniej 12 h

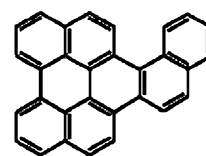
Schemat 1



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3