

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **240724**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430589**

(51) Int.Cl.
C07D 209/48 (2006.01)
C07C 15/20 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **13.07.2019**

(54)

**1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronen
oraz sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.01.2021 BUP 02/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

23.05.2022 WUP 21/22

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,
Katowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANETA KURPANIK, Rybnik, PL
GRAŻYNA SZAFRANIEC-GOROL, Bytom, PL
STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
MAREK MATUSSEK, Chorzów, PL
BOGUMIŁA GOŁEK, Pszczyna, PL
AGATA GRABOWSKA, Lisów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 240724 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest pochodna koronenu w postaci 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronenu oraz sposób jej otrzymywania.

Koronen, a w szczególności jego pochodne, w tym π -rozszerzone perylenobisimidy, od dawna znajdują zastosowanie w organicznej elektronice jako materiały foto- i elektroaktywne [H. Seyler, B. Purushothaman, D. J. Jones, A. B. Holmes, W. W. H. Wong: Hexa-peri-hexabenzocoronene in organic electronics, *Pure Appl. Chem.*, 84, 1047–1067, (2012); Z. Zhu, J.-Q. Xu, C.-C. Chueh, H. Liu, Z. Li, X. Li, H. Chen, A. K.-Y. Jen: *A Low-Temperature, Solution-Processable Organic Electron-Transporting Layer Based on Planar Coronene for High-performance Conventional Perovskite Solar Cells*, *Adv. Materials*, 28, 10786–10793, (2016); J. Vollbrecht, C. Wiebeler, H. Bock, S. Schumacher, H.-S. Kitzerow: Curved Polar Dibenzocoronene Esters and Imides versus Their Planar Centrosymmetric Homologs: Photophysical and Optoelectronic Analysis, *J. Phys. Chem. C*, 123, 4483–4492, (2019); R. Rieger, M. Kastler, V. Enkelmann, K. Müllen: Entry to Coronene Chemistry—Making Large Electron Donors and Acceptors, *Chem. Eur. J.*, 14, 6322–6325, (2008); J. P. Mora-Fuentes, A. 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 – 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 Perylenetetracarboxylic Bisimides, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 365–380, (2000)].

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie metody syntezy nowej pochodnej koronenu, a konkretnie 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronenu z wykorzystaniem reakcji cykloaddycji [4 + 2] benzynu do wnętrza 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny.

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

Przedstawione w niniejszym wynalazku rozwiązanie syntetyczne nie jest oczywiste – poprzedziły go badania różnych sposobów generowania benzynu z komercyjnie dostępnego prekursora, to jest triflatu 2-trimetylosililofenyłu. Testowano różne warunki prowadzenia reakcji (generowania arynu oraz następnej cykloaddycji i aromatyzacji cykloadduktu). Manipulowano proporcjami molowymi reagentów, użytymi rozpuszczalnikami oraz temperaturą i czasem prowadzenia reakcji, a także sposobem

dodawania prekursora arynu do reakcji. Szczególnie istotnym, wręcz najważniejszym elementem nowości jest zastosowanie mieszaniny sukcyonitrylu (1,2-dicyjanoetanu) z 1,2-dimetoksyetanem, w pełni innowacyjnego układu rozpuszczalników, zamiast powszechnie stosowanego acetonitrylu lub mieszaniny acetonitryl-THF. Korzyści z użycia tego układu do generowania benzynu są spektakularne: wobec standardowego układu do generowania benzynu, to jest CsF w MeCN lub THF + MeCN wydajność produktu była niska, mimo licznych prób z przedłużeniem czasu reakcji, podniesieniem temperatury reakcji, zwiększeniem nadmiaru prekursora benzynu, itp. Ponadto, sukcyonitryl jest praktycznie nielotny, w przeciwieństwie do lotnego i toksycznego acetonitrylu. Tak niezwykle efekt, gdy chodzi o wynik reakcji po zmianie rozpuszczalnika, nie jest przypadkowy. Zdaniem twórców wynalazku to efekt chelatowania jonu cezu przez sukcyonitryl, co zwiększa reaktywność anionu fluorkowego.

Do syntezy związku będącego przedmiotem wynalazku niezbędny jest 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]perylen – otrzymano go w reakcji cykloaddycji 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)acetyleny do perylenu, jak to opisano w zgłoszeniu patentowym [S. Krompiec, G. Szafraniec-Gorol, P. Lodowski, M. Matussek, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, „1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny oraz sposób ich otrzymywania”, zgłoszenie patentowe, Nr. P.427053 (13.09.2018)].

Istotę wynalazku stanowi 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronen przedstawiony wzorem 1.

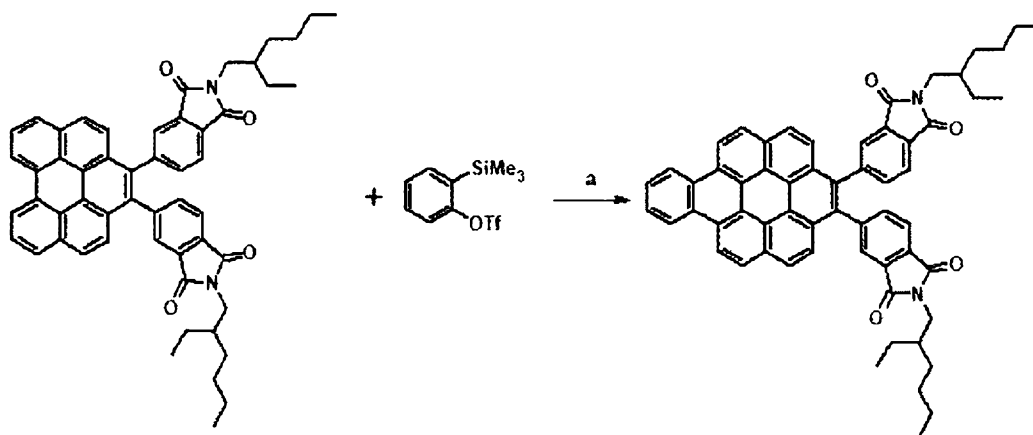
Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronenu polegający na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji benzynu do wnętrza 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy benzyn, w ten sposób, że do reaktora wprowadza się 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]perylen, mieszaninę stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem w stosunku objętościowym od 3:1 do 1:3, korzystnie 1:1, w ilości od 5 do 20 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny, oraz reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny, a następnie wprowadza się prekursor benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyli w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze 40–100°C, korzystnie 80°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez co najmniej 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny, a następnie chłodzi się zawartość reaktora, odparowuje i przemywa produkt końcowy.

Korzystnie, etapy końcowe następujące po zakończeniu reakcji cykloaddycji, prowadzące do otrzymania produktu końcowego w postaci 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronenu, przeprowadza się przy następujących parametrach: najpierw chłodzi się zawartość reaktora do temperatury nie wyższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia, następnie odparowuje się z mieszaniny poreakcyjnej lotne frakcje, korzystnie na próżniowej wyparce rotacyjnej, zaś pozostałość uzyskaną po usunięciu lotnych frakcji przemywa się kilka razy, korzystnie trzykrotnie, ciekłym nasyconym węglowodorem alifatycznym, korzystnie pentanem, następnie kilka razy, korzystnie trzy razy wodą i, finalnie, kilka razy, korzystnie dwukrotnie niskowrzącym eterem, korzystnie dietylowym. Finalnie otrzymuje się produkt końcowy w postaci 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronenu o czystości > 97% (NMR), w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością do 78%.

Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.

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

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

Przykład 1**Synteza 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronenu**

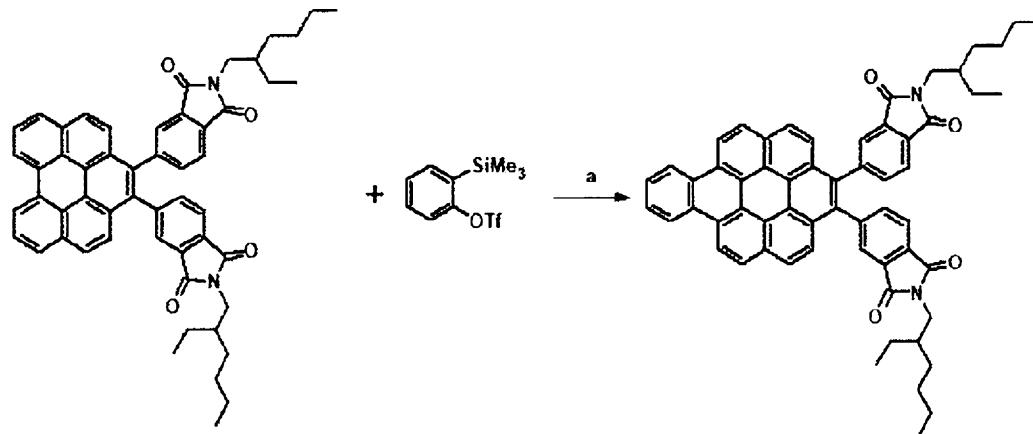
a = CsF, sukcyronitryl, 1,2-dimetoksyetan, 80 °C, 24 h

W odizolowanym od dostępu światła reaktorze umieszczono 5 mmoli 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny, 20 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyronitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1:1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono, w czasie 10 minut (2 mmole/min), 20 mmoli prekursora benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu. Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 80°C, w atmosferze argonu przez 24 godziny, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano z niej lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie pentanem, następnie wodą (trzy razy) i, finalnie, dwukrotnie eterem dietylowym, otrzymując produkt końcowy w postaci 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronenu o czystości > 97% (NMR), w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 78%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.57 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 9.34 (dd, J = 6.5, 3.8 Hz, 2H), 8.81 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.60 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.08 – 8.04 (m, 2H), 7.94 (d, J = 26.8 Hz, 2H), 7.89 – 7.82 (m, 2H), 7.76 – 7.66 (m, 2H), 3.66 – 3.58 (m, 4H), 2.74 – 2.71 (m, 2H), 1.43 – 1.29 (m, 16H), 0.99 – 0.89 (m, 12H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.70, 168.52, 168.49, 168.46, 146.18, 146.10, 145.94, 137.13, 137.01, 136.82, 134.87, 134.75, 132.20, 132.02, 131.89, 130.99, 130.92, 130.46, 129.00, 128.82, 128.41, 127.27, 127.17, 127.17, 126.98, 126.95, 126.82, 126.38, 126.33, 126.06, 125.85, 125.24, 125.02, 124.40, 123.83, 123.17, 123.06, 122.82, 122.81, 122.73, 122.68, 121.77, 121.56, 121.35, 42.22, 42.20, 38.48, 38.45, 30.64, 30.60, 28.59, 28.56, 23.96, 23.95, 23.07, 23.06, 14.14, 14.12, 10.49, 10.47.

Temp. topnienia: 243–245°C

Przykład 2**Synteza 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronenu**

a = CsF, 1,2-dicyjanooctan (sukcyronitryl), 1,2-dimetoksyetan, 60 °C, 48 h

W szklanej zakręcanej fiolce z ciemnego szkła umieszczono 6 mmoli 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny, 30 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcytonitrylu z dimetoksyetanem (1:1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono, w czasie 5 minut (6 mmoli/min), 30 mmoli prekursora benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu. Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 60°C, w atmosferze argonu przez 48 godzin, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano z niej lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie heksanem, następnie wodą (trzy razy) i, finalnie, dwa razy eterem dietylowym, otrzymując produkt końcowy w postaci 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronenu o czystości > 97% (NMR), w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 67%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.57 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 9.34 (dd, J = 6.5, 3.8 Hz, 2H), 8.81 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.60 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.08 – 8.04 (m, 2H), 7.94 (d, J = 26.8 Hz, 2H), 7.89 – 7.82 (m, 2H), 7.76 – 7.66 (m, 2H), 3.66 – 3.58 (m, 4H), 2.74 – 2.71 (m, 2H), 1.43 – 1.29 (m, 16H), 0.99 – 0.89 (m, 12H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.70, 168.52, 168.49, 168.46, 146.18, 146.10, 145.94, 137.13, 137.01, 136.82, 134.87, 134.75, 132.20, 132.02, 131.89, 130.99, 130.92, 130.46, 129.00, 128.82, 128.41, 127.27, 127.17, 127.17, 126.98, 126.95, 126.82, 126.38, 126.33, 126.06, 125.85, 125.24, 125.02, 124.40, 123.83, 123.17, 123.06, 122.82, 122.81, 122.73, 122.68, 121.77, 121.56, 121.35, 42.22, 42.20, 38.48, 38.45, 30.64, 30.60, 28.59, 28.56, 23.96, 23.95, 23.07, 23.06, 14.14, 14.12, 10.49, 10.47.

Temp. topnienia: 243–245°C

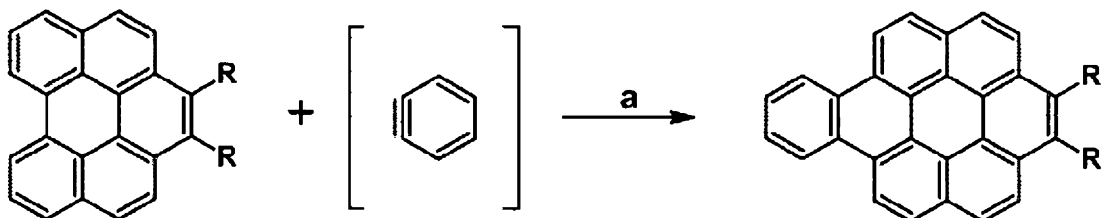
Produkt otrzymany metodą według wynalazku, to jest 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronen, może znaleźć zastosowanie jako składnik warstw aktywnych w diodach luminescencyjnych lub w ogniwach słonecznych. Może też być prekursorem nanografenu, jeśli poddany zostanie reakcji Scholla, to jest cyklo-dehydrokondensacji.

Zastrzeżenia patentowe

- 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronen przedstawiony wzorem 1.
- Sposób otrzymywania 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronenu przedstawionego wzorem 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloaddycji benzynu do wnętrza 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy benzyn, w ten sposób, że do reaktora wprowadza się 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]perylen, mieszaninę stopionego sukcytonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem w stosunku objętościowym od 3:1 do 1:3, korzystnie 1:1, w ilości od 5 do 20 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny, oraz reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny, a następnie wprowadza się prekursor benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[ghi]peryleny, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze 40–100°C, korzystnie 80°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez co najmniej 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny, a następnie chłodzi się zawartość reaktora, odparowuje i przemywa produkt końcowy.
- Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że etapy końcowe następujące po zakończeniu reakcji cykloaddycji, prowadzące do otrzymania produktu końcowego w postaci 1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronenu, przeprowadza się przy następujących parametrach: najpierw chłodzi się zawartość reaktora do temperatury nie wyższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia, następnie odparowuje się z mieszaniny poreakcyjnej lotne frakcje, korzystnie na próżniowej wyparce rotacyjnej, zaś pozostałość uzyskaną po usunięciu lotnych frakcji przemywa się kilka razy, korzystnie trzykrotnie, ciekłym nasyconym węglowodorem alifatycznym, korzystnie pentanem, następnie kilka razy, korzystnie trzy razy wodą i, finalnie, kilka razy, korzystnie dwukrotnie niskowrzącym eterem, korzystnie dietylowym.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że prekursor benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej poprzez wkraplanie, z szybkością nie większą niż 20 mmoli na minutę, korzystnie 2 mmole na minutę.

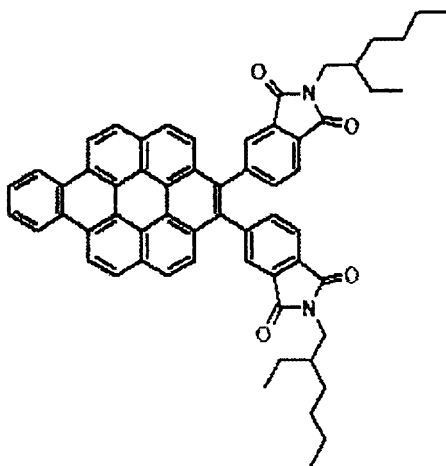
Rysunki



R = N-2-etyloheksyloftaloimid-4-yl; prekursor benzynu: triflat 2-trimetylosililofenyłu;

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

Schemat 1



Wzór 1