RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238586**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431010**

(22) Data zgłoszenia: **30.08.2019**

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

(54) **Sposób otrzymywania 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
08.03.2021 BUP 05/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
13.09.2021 WUP 24/21

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

(72) Twórca(y) wynalazku:
GRAŻYNA SZAFRANIEC-GOROL, Piekary Śląskie, PL
MAREK MATUSSEK, Chorzów, PL
STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
IZABELA JENDRZEJEWSKA, Katowice, PL
BEATA MARCOL-SZUMILAS, Mysłowice, PL
WITOLD IGNASIAK, Ornontowice, PL
ADRIAN GUDWAŃSKI, Jaworzno, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 238586 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów w reakcji cykloaddycji diaryloacetylenów do wnęki perylenu.

Perylen i jego pochodne, w tym benzo[ghi]perylen, koronen, nafto[1,2,3,4-ghi]perylen, bisanten i inne węglowodory pochodzące od perylenu – których struktury można wyprowadzić z perylenu, a także pochodne uprzednio wymienionych poliaromatycznych węglowodorów (polycyclic aromatic hydrocarbons – PAH) zawierające różne grupy funkcyjne przyciągają coraz większą uwagę w wielu obszarach chemii, nauki o materiałach i nowoczesnych technologii [Low band gap polycyclic hydrocarbons: from closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals, Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, J. Wu, Chem. Soc. Rev., **2012**, 41, 7857–7889; Perylene bisimide dye assemblies as archetype functional supramolecular materials, F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, Chem. Rev., **2016**, 116, 962–1052]. Ogromne i stale rosnące znaczenie mają PAH, szczególnie pochodne perylenodiimidu, w szeroko rozumianej optoelektronice, na przykład w technologii ogniw słonecznych [Naphtho[2,3-b:6,7-b']dichalcogenophenes: synthesis, characterizations and chalcogene atom effects on organic field-effect transistors and organic photovoltaic devices, M. Nakano, H. Mori, S. Shinamura, K. Takimiya, Chem. Mater., **2012**, 24, 190–198], OLED [Current-confinement structure and extremely high current density in organic light-emitting transistors, K. Sawabe, M. Imakawa, M. Nakano, T. Yamao, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu, Adv. Mater., **2012**, 24, 6141–6146], OFET [Maximizing field-effect mobility and solid-state luminescence in organic semiconductors, A. Dadvand, A. G. Moiseev, K. Sawabe, W.-H. Sun, B. Djukic, I. Chung, T. Takenobu, Angew. Chem. Int. Ed., **2012**, 51, 3837–3841]. Pochodne perylenu są też składnikami hybrydowych – nieorganiczno-organicznych materiałów, które często są bardziej atrakcyjne dla organicznej elektroniki niż tylko nieorganiczne lub organiczne materiały [Lamellar peptide-cadmium-doped zinc oxide nanohybrids that emit white light, M. K. Manna, A. S. Verma, S. Mukherjee, A. K. Das, ChemPlusChem, **2016**, 81, 329–337]. Szczególne miejsce wśród PAH zajmują peryleno-imidy (PI) i peryleno-diimidy (PDI), ponieważ mają szereg właściwości, dzięki którym są atrakcyjne jako chromofory dla organicznej elektroniki. Po pierwsze wytwarzane są w ekonomiczny sposób z tanich surowców, cechuje je niezwykła termiczna i fotochemiczna stabilność, mają silną tendencję do samoorganizacji oraz nisko leżące FMO. PAH są także prekursorami rozszerzonych sieci węglowych i są traktowane jako mało-rozmiarowe grafeny (jako nanografeny), co zważywszy na znaczenie grafenu we współczesnej nauce i "high technology" czyni PAH jeszcze bardziej znaczącymi [Functionalization of graphene for efficient energy conversion and storage, L. Dai, Acc. Chem. Res., 2013, 46, 31–42; Photo- and electro-functional self-assembled architectures of porphyrins, T. Hasobe, Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, 14, 15975–15987; Carbocyclization approaches to electron-deficient nanographenes and their analogues, H. Zhylitskaya, M. Stępień, Org. Chem Front., **2018**, 5, 2395–2414].

Niektóre z będących celem syntetycznym metody opisanej w niniejszym wynalazku pochodne benzo[ghi]perylenu, tzn. 1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny są znane z polskiego zgłoszenia patentowego numer P.427053, „1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny oraz sposób ich otrzymywania". Należą do tej grupy PAH, która jest szczególnie atrakcyjna dla organicznej elektroniki oraz dla technologii wykorzystujących nanografeny i ich prekursory. Ponadto w literaturze są jeszcze nieliczne przykłady związków o strukturze podobnej do diarylobenzo[ghi]perylenów będących produktami metody, która jest istotą niniejszego wynalazku. Jest znana mianowicie pochodna 1,12-benzo[ghi]perylenodiimidu zawierająca w pozycjach 1 i 12 grupy 3,4,5-trifluorofenylowe, otrzymywana w kilku etapach przy czym finalna reakcja to sprzęganie Sonogashiry-Miaury [Bay area cyclization synthesis method for perylene bisimide derivative, Patent, East China University of Science and Technology, Z. Junji, M. Wenxuan, T. He, CN106146496 (2116)]. Opisano także pochodne koronenu czyli bisimidodibenzo[ghi]perylenu, które zawierają grupy 4-metylofenylowe lub 4-metoksyfenylowe [Coronene diimides synthesized via ICl-induced cyclization of diethylperylenediimides, Q. Yan, K. Cai, C. Zhang, D. Zhao, Org. Lett., **2012**, 14, 4654–4657]. Jednakże i te pochodne były otrzymywane w wieloetapowych syntezach. Znana jest też jedna pochodna, mogąca być uznana (formalnie) za pochodną 1,2-difenylobenzo[ghi]perylenu, która jednakże zawiera dwa dodatkowe, skondensowane pierścienie benzenowe [Cethrene: a helically chiral biradicaloid isomer of heptazethrene, P. Ravat, T. Solomek, M. Rickhaus, D. Haussinger, M. Neuburger, M. Baumgarten, M. Juricek, Angew. Chem. Int. Ed., **2016**, 55, 1183–1186].

Chemiczna modyfikacja PAH jest kluczowa dla sterowania czy wręcz dostrajania (do potrzeb konkretnej technologii, na przykład OLED) ich elektronowych i optycznych właściwości oraz ich zdolności do samoorganizacji [Perylene bisimide dye assemblies as archetype functional supramolecular material, F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Ixowanawat, D. Schmidt, Chem. Rev., **2016**, 116, 962–1052;

Electron acceptors based on α-substitutes perylenediimide (PDI) for organic solar cells, D. Zhao, Q. Wu, Z. Cai, T. Zheng, W. Chen, J. Lu, L. Yu, Chem. Mater., **2016**, 28, 1139-1146]. Jeśli chodzi o perylen i jego pochodne, w tym PI oraz PDI, to modyfikacje strukturalne są realizowane w pozycjach peri, orto oraz w obszarze zatoki (ang. bay region) [Library of azabenz-annulated core-extended perylene derivatives with divers substitution patterns and tunable electronic and optical properties, M. Schulze, M. Philipp, W. Waigel, D. Schmidt, F. Wurthner, J. Org. Chem., **2016**, 81, 8394–8405]. Modyfikacje struktury perylenu będące przedmiotem niniejszego wynalazku należą do tej ostatniej klasy. Modyfikacje „in bay region" mogą polegać na podstawieniu atomów wodoru ale bez rozszerzenia układu aromatycznego lub na pi-rozszerzeniu układu aromatycznego. Ten ostatni wariant, to jest synteza „bay-etended" („zatokowo-rozszerzonych") perylenów i innych PAH jest realizowana według dwóch strategii. Ta pierwsza jest wieloetapowa i zwykle polega na sekwencji bromowanie – sprzęganie Sonogashiry z monopodstawionym acetylenem – finalnie zachodzi cyklizacja – aromatyzacja (termiczna, fotochemiczna lub katalityczna anulacja) do pochodnych benzo[ghi]perylenu lub koronenu. Druga strategia syntezy „bay-extended PAH" jest jednoetapowa – wykorzystuje się cykloaddycję Dielsa-Aldera do zatoki – jednej (najczęściej) lub obu (rzadziej) różnych dienofili – zawierających podwójne lub potrójne wiązanie. Otrzymane cykloaddukty podlegają następnie aromatyzacji, która zachodzi: a) spontanicznie (wydziela się wodór); b) nadmiar dienofila pełni rolę akceptora wodoru lub c) ma charakter utleniającego odwodornienia (wymagane są organiczne utleniacze – na przykład chloranil). Na tej drugiej strategii, to jest pi-rozszerzaniu układu perylenowego za pomocą cykloaddycji Dielsa-Aldera (dienofili z potrójnym wiązaniem, 1,2-di-aryloacetylenów) połączonej z aromatyzacją cykloadduktu (spontaniczną – czyli typu a) bazuje rozwiązanie według niniejszego wynalazku.

W literaturze opisano cykloaddycję do wnęki perylenu i jego pochodnych dienofili etylenowych (na przykład bezwodnika maleinowego, akrylanów alkilowych, 1,4-benzochinonu, triazolinodionów), arynowych (benzynu, naftynów) oraz dienofili acetylenowych. Gdy chodzi o te ostatnie, ważne ze względu na niniejszy wynalazek, znana jest cykloaddycja acetylenu [Diels-Alder cycloaddtion of acetylene gas to policyclic aromatic hydrocarbon bay region, L. T. Scott, E. H. Fort, M. S. Jeffreys, Chem. Commun., **2012**, 48, 8102–8104; One-Step conversion of aromatic hydrocarbon bay regions into unsubstited benzene rings: A Reagent for the low-temperature, metal-free growth of dingle-chirality carbon nanotubes, L. T. Scott, E. H. Fort, Angev. Chem. Int. Ed., **2010**, 49, 6626–6628; Diels-Alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbon bay regions: implications for metal-free growth of single-chirality carbon nanotubes, E. H. Fort, P. Donovan, L. C. Scott, J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131, 16006–16007] oraz acetylenodikarboksylanów dialkilowych [Diels-Alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbon bay regions: implications for metal-free growth of single-chirality carbon nanotubes, E. H. Fort, P. Donovan, L. C. Scott, J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131, 16006–16007; Zur kenntnis des coronens. 2. Mitteilund. Dien-anlagerungen in der perylen- und benzoperylenreihe, H. Hopff, H. R. Schweizer, Helv. Chim. Acta, **1959**, 42, 2315–2323].

Znana jest także cykloaddycja kilku 1,2-diaryloacetylenów do wnęki perylenu prowadząca do 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów – z polskiego zgłoszenia patentowego numer P.427053, „1,2-di-arylobenzo[ghi]peryleny oraz sposób ich otrzymywania". Metoda ta ma jednak słabe strony, a mianowicie cykloaddycja jest realizowana w rozpuszczalniku – wysokowrzącym, toksycznym. Stwarza to zasadnicze problemy w etapie wydzielania czystych produktów. Ponadto mieszanina poreakcyjna jest rozdzielana chromatograficznie, co jest szczególnie kłopotliwe i trudne gdy chodzi o usunięcie z niej nieprzereagowanego perylenu. Zatem celem niniejszego wynalazku było usunięcie powyższych niedogodności, co w efekcie zapewni wyższą wydajność produktów oraz ułatwi przetwarzanie mieszaniny poreakcyjnej. Przede wszystkim wyeliminowano rozpuszczalnik zastępując go nadmiarem perylenu. Spowodowało to ograniczenie reakcji ubocznych samych dienofili, to jest pochodnych acetylenu, na przykład ich polimeryzacji. Nadmiarowy perylen jest łatwo usuwany na drodze sublimacji i może być poddany recyklingowi. Ponadto reakcje według niniejszego wynalazku są prowadzone pod ciśnieniem poniżej 0,1 mmHg co ma dwa pozytywne aspekty. Po pierwsze usuwane są tlen i lotne zanieczyszczenia – szczególnie istotne jest usunięcie tlenu. Po drugie prowadzenie reakcji pod niskim ciśnieniem jest korzystne, jako że w etapie aromatyzacji wydziela się wodór. Obniżenie ciśnienia będzie sprzyjać tej reakcji.

Istotę wynalazku stanowi sposób otrzymywania 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów o wzorze ogólnym 1, który polega na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji wybranego 1,2-diaryloacetylenu do wnęki perylenu z równoczesną eliminacją wodoru. Proces ten charakteryzuje się tym, że do reaktora odpornego na nadciśnienie, korzystnie co najmniej do 5 atmosfer, wprowadza się – w dowolnej kolejności – perylen oraz 1,2-diaryloacetylen, w którym grupę arylową stanowi aryl wybrany spośród: fenyl, 9,9-dibutylofluoren-2-yl, 9,9-dioktylofluoren-2-yl, N-oktylokarbazol-3-yl, p-tert-butylofenyl, 4-(N,N-di(4-tert-butylofenylo)aminofenyl, 1-naftyl lub N-(2-etyloheksylo)ftaloimid-4-yl, w proporcjach molowych od 1,5:1 do 20:1, korzystnie od

5:1 do 10:1. Następnie reaktor zamyka się i wytwarza w nim próżnię, to jest ciśnienie o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, co zapewnia praktyczne usunięcie tlenu i lotnych substancji, na przykład rozpuszczalników, po czym prowadzi się reakcję w temperaturze od 250 do 300°C, przez czas nie krótszy niż 12 godzin, przy czym temperatura i czas prowadzenia reakcji są zależne od reaktywności dienofila (czyli 1,2-diaryloacetylenu).

Po zakończeniu reakcji cykloaddycji 1,2-diarylobenzo[ghi]perylen wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji w znany sposób, a z pozostałości po sublimacji izoluje się produkty chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym, przy czym najpierw eluuje się pozostałości nieprzereagowanych substratów i niektóre zanieczyszczenia za pomocą niskowrzącego, nasyconego, ciekłego węglowodoru lub mieszaniny ciekłych węglowodorów nasyconych. Finalnie produkt, to jest 1,2-diarylobenzo[ghi]perylen eluuje się za pomocą niskowrzącego, nasyconego, ciekłego węglowodoru lub mieszaniny ciekłych węglowodorów nasyconych, zmieszanych z dichlorometanem lub chloroformem w proporcjach objętościowych rozpuszczalnik węglowodorowy/rozpuszczalnik chlorowany od 1:10 do 50:1, zależnie od struktury i polarności produktu.

Korzystnie, jako reaktor stosuje się szklaną lub kwarcową ampułę.

Korzystnie, jako niskowrzący, nasycony, ciekły węglowodór stosuje się pentan lub heksan.

W przypadku gdy czystość produktów po chromatografii jest niższa niż 97%, korzystnie krystalizuje się je w znany, typowy sposób, otrzymując finalnie czyste produkty z wydajnościami od 20 do 60% i o czystości nie mniejszej niż 97%.

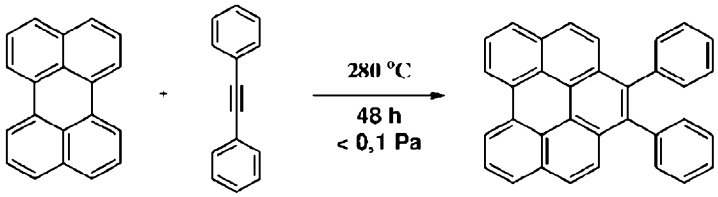
Poprzez zastosowanie takiego sposobu otrzymywania 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów usuwa się niedogodności znanych metod eliminując stosowanie rozpuszczalnika – reakcja jest prowadzona w stopionym perylenie, użytym w nadmiarze. Proces realizowany jest w reaktorze odpornym na nadciśnienie (bowiem reakcja jest prowadzona w temperaturze do 300 stopni, wydziela się wodór i ciśnienie w reaktorze rośnie), w próżni wytwarzanej w reaktorze przed rozpoczęciem ogrzewania. Nadmiarowy perylen jest po zakończeniu reakcji praktycznie ilościowo usuwany z mieszaniny poreakcyjnej na drodze sublimacji próżniowej, co jest kluczowe dla separacji produktów. Co ważne odzyskany perylen, może być użyty do następnych reakcji – nie ma praktycznie strat tego surowca. Dodatkowa korzyść z zastosowania reakcji w próżni, to jest próżniowego usunięcia powietrza i lotnych substancji z mieszaniny i przestrzeni reakcyjnej to mniejsza ilość produktów ubocznych i wyższa wydajność oraz czystość otrzymanych produktów pożądanych.

Rozwiązanie będące przedmiotem niniejszego wynalazku nie może być uznane za oczywiste dla znawców z tej dziedziny techniki. Sprawdzono przede wszystkim, że możliwa jest selektywna sublimacja perylenu, bez równolegle zachodzącej sublimacji produktów. Jest to szczególnie istotne, ponieważ perylen był stosowany w nadmiarze, korzystnie od 5:1 do 10:1, pełnił także rolę rozpuszczalnika. Oczekiwano także, iż nadmiar perylenu, zwłaszcza kilkukrotny, ograniczy reakcje uboczne, szczególnie polimeryzację diaryloacetylenów, co potwierdziły badania nad niniejszym wynalazkiem. Sprawdzono również, że nadmiarowy, odsublimowany perylen może być ponownie użyty do kolejnej reakcji, zwykle bez dodatkowego oczyszczania lub ewentualnie po resublimacji lub typowej krystalizacji – oba te warianty zostały sprawdzone. Równie ważne było sprawdzenie, czy faktycznie usunięcie tlenu i lotnych substancji, na przykład rozpuszczalników będzie miało istotny i pozytywny wpływ na wynik reakcji. Testy potwierdziły, iż usunięcie tlenu i lotnych składników mieszanin reakcyjnych za pomocą próżni, to jest przy wartości ciśnienia poniżej 0,1 Pa ma zdecydowanie istotny i korzystny wpływ na wyniki syntez. Wydajność produktu wzrasta nawet o 20%, nie obserwuje się ciemnienia mieszaniny poreakcyjnej, a wydzielenie czystego produktu cykloaddycji jest efektywniejsze i łatwiejsze.

Sposób otrzymywania 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów według wynalazku zostanie bliżej objaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji (schemat 1).

P r z y k ł a d 1

Otrzymywanie 1,2-difenylobenzo[ghi]perylenu.

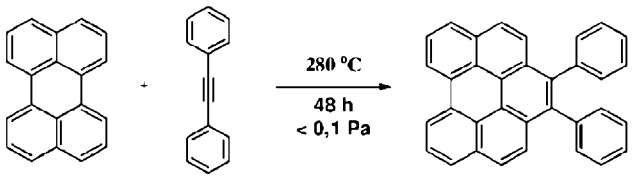


W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen i 1,2-difenyloacetylen w proporcjach molowych 5:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą

pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości $<0,1$ Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 280°C, przez 48 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Wpierw eluowane są pozostałości nieprzereagowanych substratów i niektóre zanieczyszczenia – za pomocą pentanu. Praktycznie czysty produkt, to jest 1,2-difenylobenzo[ghi]perylen eluuje się za pomocą mieszaniny heksan/dichlorometan o stosunku objętościowym 4:1. Finalnie, oczyszczony chromatograficznie produkt krystalizuje się z mieszaniny dichlorometan/eter dietylowy (zmieszane w stosunku objętościowym 1/1), co pozwala uzyskać czysty produkt (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR) z wydajnością 55%. Rozpuszczalniki, to jest eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.11 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.22 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.08 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 8.02 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 10H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 139.93, 137.28, 131.96, 131.44, 130.59, 128.15, 127.57, 127.42, 126.59, 126.55, 126.36, 126.29, 125.68, 123.68, 120.81. HRMS EI MS: [M+] obliczono: 428.1565, wyznaczono: 428.1551.

Przykład 2

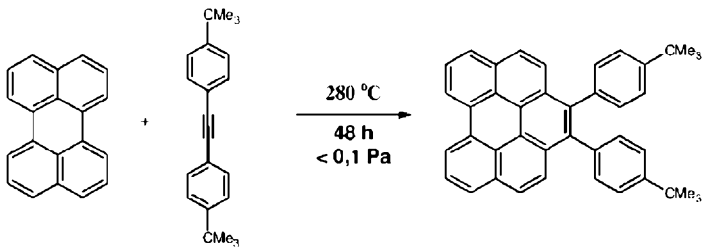
Otrzymywanie 1,2-difenylobenzo[ghi]perylenu.



W stalowym reaktorze odpornym na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen i 1,2-difenyloacetylen w proporcjach molowych 6:1. Po zamknięciu reaktora wytwarza się w nim w znany sposób próżnię, to jest ciśnienie wewnątrz reaktora jest niższe niż 0,1 Pa i prowadzi się reakcję w temperaturze 280°C, przez 48 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Wpierw eluowane są pozostałości nieprzereagowanych substratów i niektóre zanieczyszczenia – za pomocą pentanu. Praktycznie czysty produkt, to jest 1,2-difenylobenzo[ghi]perylen eluuje się za pomocą mieszaniny pentan/dichlorometan o stosunku objętościowym 3:1. Finalnie, oczyszczony chromatograficznie produkt krystalizuje się z mieszaniny dichlorometan/eter dietylowy (zmieszane w stosunku objętościowym 1/1), co pozwala uzyskać czysty produkt (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR) z wydajnością 45%. Rozpuszczalniki, to jest eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.11 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.22 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.08 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 8.02 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 10H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 139.93, 137.28, 131.96, 131.44, 130.59, 128.15, 127.57, 127.42, 126.59, 126.55, 126.36, 126.29, 125.68, 123.68, 120.81. HRMS EI MS: [M+] obliczono: 428.1565, wyznaczono: 428.1551.

Przykład 3

Otrzymywanie 1,2-bis(4-tert-butylofenylo)benzo[ghi]perylenu.

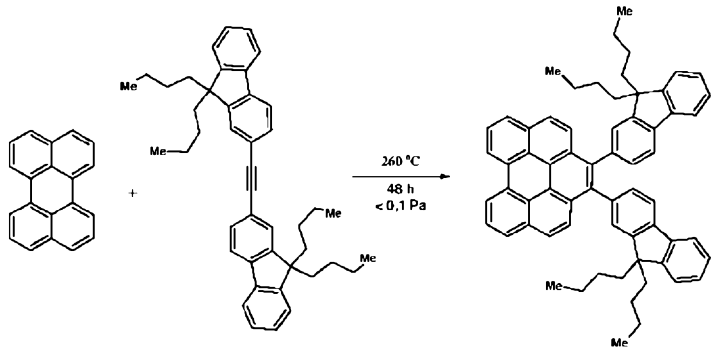


W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen i 1,2-bis(4-tert-butylofenylo)acetylen w proporcjach molowych 5:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości $<0,1$ Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 280°C, przez 48 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie

z żelem krzemionkowym. Praktycznie czysty produkt, to jest 1,2-bis(4-tert-butylofenylo)benzo[ghi]perylenu eluuje się za pomocą mieszaniny heksanu z dichlorometanem w stosunku 20:1. Finalnie, surowy produkt krystalizuje się z mieszaniny dichlorometan/heksan otrzymując czysty produkt z wydajnością 31% (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR). Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.09 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.21 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.07 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.03 (m, 4H), 7.30 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 7.18 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 1.35 (s, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 149.14, 137.80, 136.89, 131.99, 131.17, 130.60, 128.17, 127.24, 126.57, 126.48, 126.23, 125.78, 124.16, 123.56, 120.70, 34.45, 31.36. HRMS EI [M+] obliczono: 540.2817 wyznaczono: 540.2836.

Przykład 4

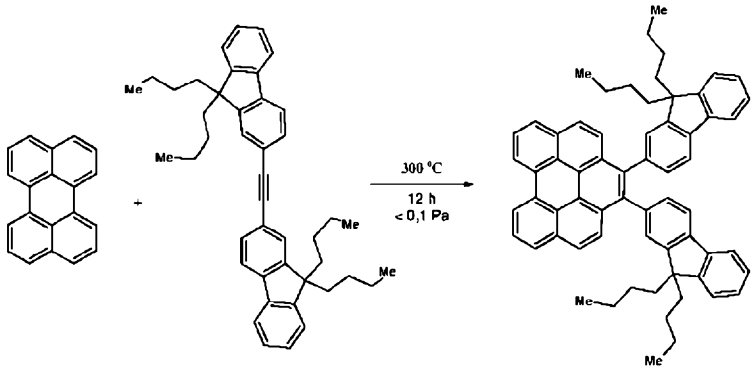
Otrzymywanie 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]perylenu.



W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen i 1,2-bis(9,9-dibutylo-fluoren-2-ylo)acetylen w proporcjach molowych 8:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości poniżej 0,1 Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 260°C, przez 48 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Praktycznie czysty produkt, to jest 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]perylen eluuje się za pomocą mieszaniny heksanu z chloroformem w stosunku 10:1. Czysty produkt (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR) otrzymuje się z wydajnością 50%. Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.10 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.21 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.07 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.98 (t, J = 8.8 Hz, 1H), 7.88 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.34-7.25 (m, 4H), 1.97 (t, J = 7.9 Hz, 4H), 1.00 (dd, J = 14.8, 7.2 Hz, 4H), 0.74 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 0.58 (t, J = 7.1 Hz, 4H). ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.21, 150.99, 141.04, 140.59, 139.99, 139.00, 132.36, 132.19, 130.84, 130.53, 129.49, 128.93, 127.63, 127.38, 127.33, 127.05, 126.89, 126.78, 126.59, 126.53, 126.37, 125.62, 125.56, 120.98, 120.92, 120.01, 119.80, 55.33, 40.31, 26.33, 23.24, 14.06. HRMS EI MS: [M+] obliczono: 828.4695, wyznaczono: 828.4711.

Przykład 5

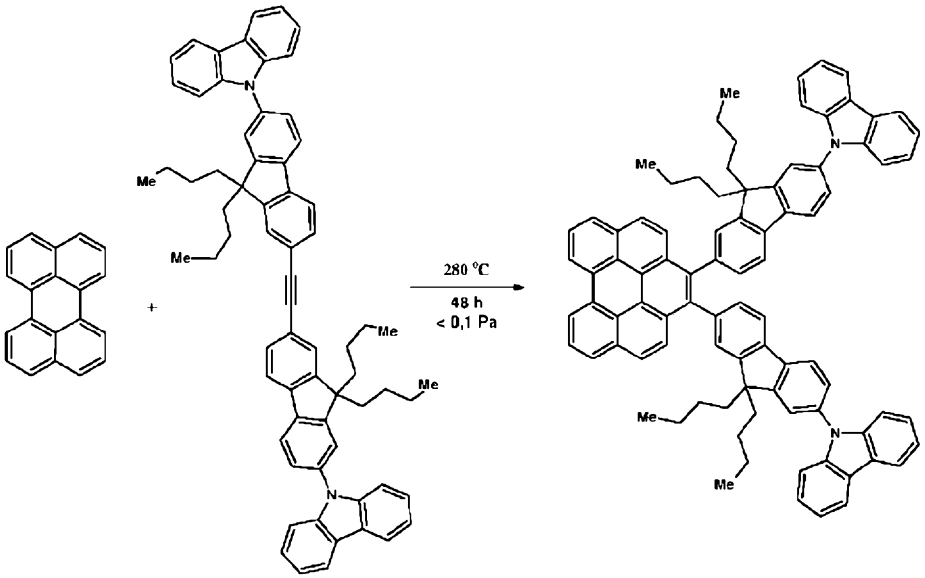
Otrzymywanie 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]perylenu.



W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen i 1,2-bis(9,9-dibutylo-fluoren-2-ylo)acetylen w proporcjach molowych 8:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości poniżej 0,1 Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 300°C, przez 12 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Praktycznie czysty produkt, to jest 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]perylen eluuje się za pomocą mieszaniny heksanu z chloroformem w stosunku 10:1. Czysty produkt (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR) otrzymuje się z wydajnością 35%. Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.10 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.21 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.07 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.98 (t, J = 8.8 Hz, 1H), 7.88 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.34-7.25 (m, 4H), 1.97 (t, J = 7.9 Hz, 4H), 1.00 (dd, J = 14.8, 7.2 Hz, 4H), 0.74 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 0.58 (t, J = 7.1 Hz, 4H). ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.21, 150.99, 141.04, 140.59, 139.99, 139.00, 132.36, 132.19, 130.84, 130.53, 129.49, 128.93 127.63, 127.38, 127.33, 127.05, 126.89, 126.78, 126.59, 126.53, 126.37, 125.62, 125.56, 120.98, 120.92, 120.01, 119.80, 55.33, 40.31, 26.33, 23.24, 14.06. HRMS EI MS: [M+] obliczono: 828.4695, wyznaczono: 828.4711.

Przykład 6

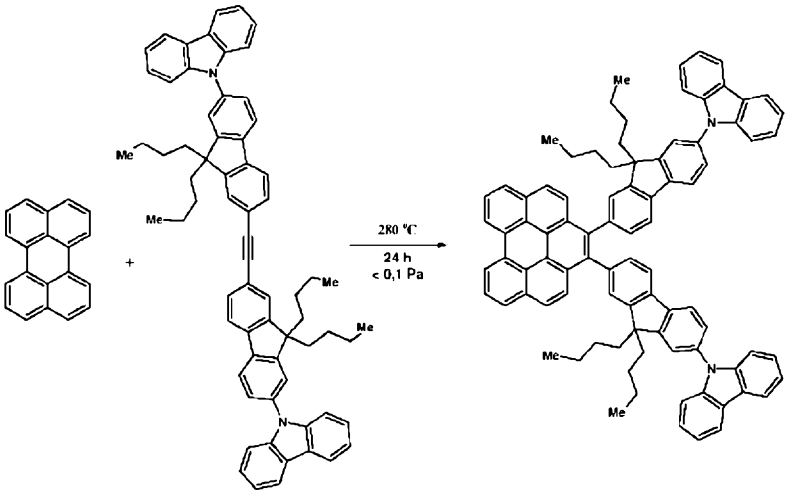
Otrzymywanie 1,2-bis(9,9-dibutylo-7-karbazol-9-ylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]perylenu.



W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen i 1,2-bis(9,9-dibutylo-7-karbazol-9-ylofluoren-2-ylo)acetylen w proporcjach molowych 8:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości poniżej 0,1 Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 280°C, przez 48 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Praktycznie czysty produkt, to jest 1,2-bis(9,9-dibutylo-7-karbazol-9-ylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]perylen eluuje się za pomocą mieszaniny heksanu z chloroformem w stosunku 10:1. Czysty produkt (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR) otrzymuje się z wydajnością 53%. Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.14 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.25 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.18 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 8.12 (m, 4H), 8.06 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.72 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.53 (m, 3H), 7.45 (m, 11H), 7.32 (m, 4H), 2.04 (m, 4H), 1.94 (m, 4H), 1.19 (m, 4H), 1.11 (m, 4H), 0.90 (m, 4H), 0.82 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 0.71 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 0.55 (m, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 152.73, 150.59, 141.07, 140.28, 139.42, 138.88, 137.70, 136.32, 132.01, 130.65, 130.15, 128.43, 127.56, 126.66, 126.48, 126.33, 126.15, 125.92, 125.76, 125.71, 123.77, 123.37, 121.72, 120.96, 120.79, 120.37, 119.85, 119.00, 109.76, 55.32, 40.13, 39.99, 26.33, 26.03, 23.17, 23.02, 14.02, 14.00. HRMS EI [M+] obliczono: 1158.5852, wyznaczono: 1158.5841.

Przykład 7

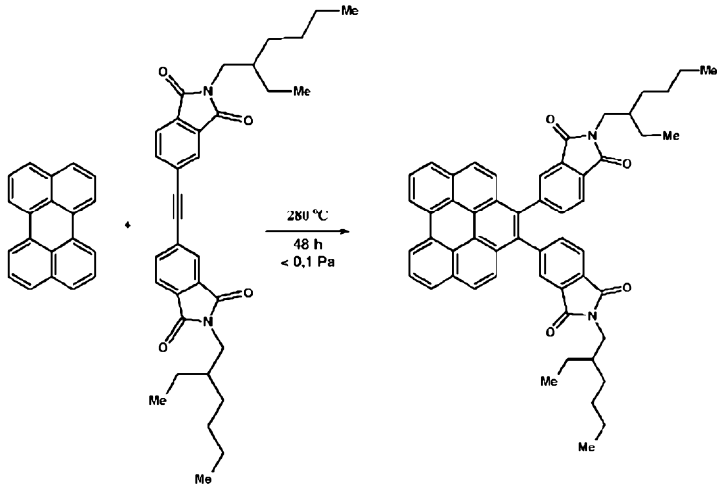
Otrzymywanie 1,2-bis(9,9-dibutylo-7-karbazol-9-ylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]perylenu.



W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen i 1,2-bis(9,9-dibutylo-7-karbazol-9-ylofluoren-2-ylo)acetylen w proporcjach molowych 5:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości poniżej 0,1 Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 280°C, przez 24 godziny. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Praktycznie czysty produkt, to jest 1,2-bis(9,9-dibutylo-7-karbazol-9-ylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]perylen eluuje się za pomocą mieszaniny heksanu z chloroformem w stosunku 10:1. Czysty produkt (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR) otrzymuje się z wydajnością 38%. Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.14 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.25 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.18 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 8.12 (m, 4H), 8.06 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.72 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.53 (m, 3H), 7.45 (m, 11H), 7.32 (m, 4H), 2.04 (m, 4H), 1.94 (m, 4H), 1.19 (m, 4H), 1.11 (m, 4H), 0.90 (m, 4H), 0.82 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 0.71 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 0.55 (m, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 152.73, 150.59, 141.07, 140.28, 139.42, 138.88, 137.70, 136.32, 132.01, 130.65, 130.15, 128.43, 127.56, 126.66, 126.48, 126.33, 126.15, 125.92, 125.76, 125.71, 123.77, 123.37, 121.72, 120.96, 120.79, 120.37, 119.85, 119.00, 109.76, 55.32, 40.13, 39.99, 26.33, 26.03, 23.17, 23.02, 14.02, 14.00. HRMS EI [M+] obliczono: 1158.5852, wyznaczono: 1158.5841.

Przykład 8

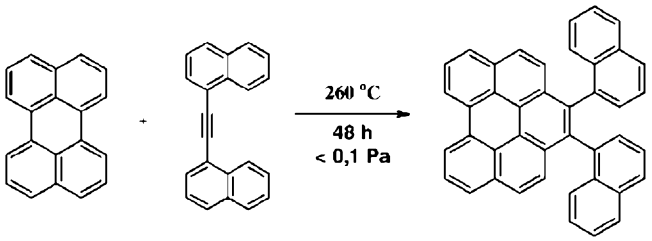
Otrzymywanie 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]perylenu.



W kwarcowej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen i 1,2-bis(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo)acetylen w proporcjach molowych 5:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości <0,1 Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 280°C, przez 48 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Praktycznie czysty produkt, to jest 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]perylen eluuje się za pomocą mieszaniny heksanu z chloroformem w stosunku 1:1. Finalnie, surowy produkt krystalizuje się z mieszaniny dichlorometan/heksan otrzymując czysty produkt z wydajnością 54% (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR). Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.15 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.26 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.13 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 8.07 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.88 - 7.82 (m, 2H), 7.82 – 7.78 (m, 2H), 7.67 (dd, J = 9.2, 3.6 Hz, 2H), 7.59 (dd, J = 7.6, 1.3 Hz, 2H), 3.62 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 1.88 (m, 2H), 1.45 – 1.28 (m, 16H), 1.00 – 0.88 (m, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 168.54, 168.37, 168.33, 168.26, 145.91, 145.82, 136.87, 136.74, 134.67, 134.55, 132.10, 131.90, 131.86, 130.87, 130.79, 130.46, 128.37, 127.21, 126.90, 125.81, 125.24, 124.94, 124.19, 124.16, 123.01, 122.64, 121.29, 42.11, 38.38, 30.55, 28.53, 28.51, 23.88, 23.85, 23.02, 23.00, 14.08, 10.40, 10.38. HRMS EI MS: [M+] obliczono: 790.3771, wyznaczono: 790.3771.

P r z y k ł a d 9

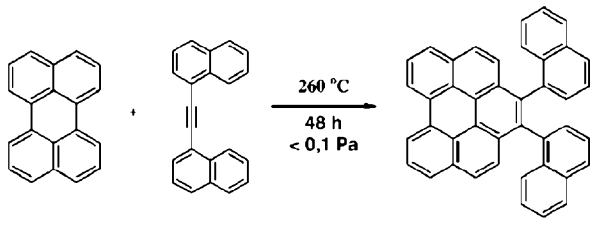
Otrzymywanie 1,2-dinaftalen-1-ylobenzo[ghi]perylenu.



W kwarcowej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen i 1,2-dinaftalen-1-yloacetylen w proporcjach molowych 5:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości $<0,1$ Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 260°C, przez 48 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Praktycznie czysty produkt, to jest 1,2-dinaftalen-1-ylobenzo[ghi]perylen eluuje się za pomocą mieszaniny heksanu z chloroformem w stosunku 1:1. Finalnie, surowy produkt krystalizuje się z mieszaniny dichlorometan/heksan otrzymując czysty produkt z wydajnością 29% (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR). Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.15 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.21 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.10 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.52 – 7.39 (m, 3H), 7.30 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.15 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 7.11 – 7.04 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 137.46, 136.18, 133.47, 133.03, 132.08, 130.69, 128.97, 128.10, 127.63, 127.45, 127.36, 126.83, 126.70, 126.50, 126.49, 125.91, 125.78, 125.48, 124.92, 123.89, 120.94. HRMS EI MS: [M+] obliczono: 528.1878, wyznaczono: 528.1892.

P r z y k ł a d 10

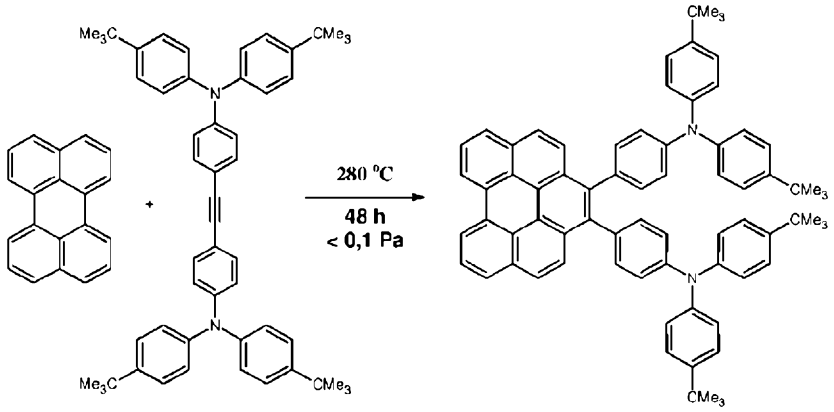
Otrzymywanie 1,2-dinaftalen-1-ylobenzo[ghi]perylenu.



W kwarcowej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen i 1,2-dinaftalen-1-yloacetylen w proporcjach molowych 10:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości $<0,1$ Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 260°C, przez 48 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Praktycznie czysty produkt, to jest 1,2-dinaftalen-1-ylobenzo[ghi]perylen eluuje się za pomocą mieszaniny eteru naftowego (o temperaturze wrzenia do 80°C) z chloroformem w stosunku 1:1. Finalnie, surowy produkt krystalizuje się z mieszaniny dichlorometan/heksan otrzymując czysty produkt z wydajnością 20% (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR). Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.15 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.21 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.10 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.52 – 7.39 (m, 3H), 7.30 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.15 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 7.11 – 7.04 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 137.46, 136.18, 133.47, 133.03, 132.08, 130.69, 128.97, 128.10, 127.63, 127.45, 127.36, 126.83, 126.70, 126.50, 126.49, 125.91, 125.78, 125.48, 124.92, 123.89, 120.94. HRMS EI MS: [M+] obliczono: 528.1878, wyznaczono: 528.1892.

Przykład 11

Otrzymywanie 1,2-bis(4-(N,N-di(4-tert-butylofenylo)amino))fenylobenzo[ghi]perylenu.



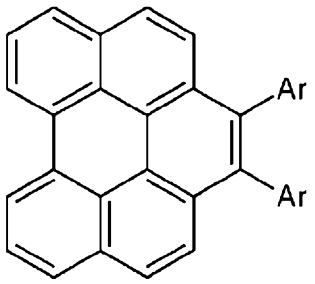
W kwarcowej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się perylen i 1,2-bis[(4-(N,N-di(4-tert-butylofenylo)amino))fenylo]acetylen w proporcjach molowych 5:1. Po wytworzeniu w zamkniętej ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni (ciśnienie o wartości <0,1 Pa) prowadzi się reakcję w temperaturze 280°C, przez 48 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji, a z pozostałości wydziela się produkt chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym. Praktycznie czysty produkt, to jest 1,2-bis(4-(N,N-di(4-tert-butylofenylo)amino))fenylobenzo[ghi]perylen eluuje się za pomocą mieszaniny heksanu z chloroformem w stosunku 4:1. Finalnie, surowy produkt krystalizuje się z mieszaniny dichlorometan/heksan otrzymując czysty produkt z wydajnością 41% (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR). Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji. Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.09 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.23 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.14 (m, 3H), 8.11 (m, 4H), 7.35 (m, 8H), 7.12 (m, 15H), 1.34 (s, 36H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 145.44, 145.35, 145.26, 137.68, 132.35, 132.01, 130.58, 128.21, 127.31, 126.51, 126.25, 126.08, 126.07, 125.80, 123.88, 123.85, 123.64, 122.26, 120.69, 34.29, 31.49. HRMS EI [M+] obliczono: 986.5539 wyznaczono: 986.5577.

Otrzymane sposobem według wynalazku produkty reakcji mogą być luminoforami, prekursorami nanografenów lub nanomateriałów dla organicznej elektroniki. Dalsze przekształcenia mogłyby polegać na cykloaddycji różnych dienofili „z drugiej strony" lub na cyklo-dehydrokondensacji. Tak więc otrzymane sposobem według wynalazku diarylobenzoperyleny są atrakcyjnymi substratami do syntezy bardziej złożonych struktur.

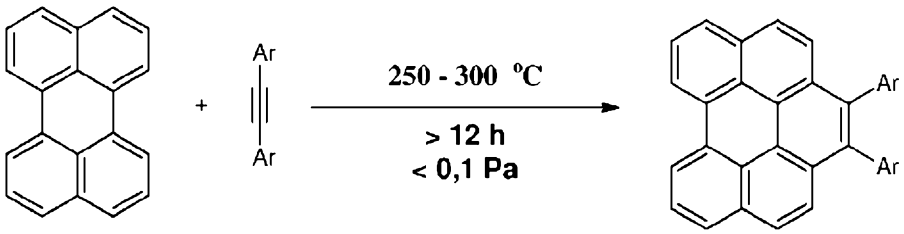
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów o wzorze ogólnym 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloaddycji wybranego 1,2-diaryloacetylenu do wnęki perylenu z równoczesną eliminacją wodoru, w taki sposób, że do reaktora odpornego na nadciśnienie, korzystnie co najmniej do 5 atmosfer, wprowadza się – w dowolnej kolejności – perylen oraz 1,2-diaryloacetylen, w którym grupę arylową stanowi aryl wybrany spośród: fenyl, 9,9-dibutylofluoren-2-yl, 9,9-dioktylofluoren-2-yl, N-oktylokarbazol-3-yl, p-tert-butylofenyl, 4-(N,N-di(4--tert-butylofenylo)amino))fenyl, 1-naftyl, N-(2-etyloheksylo)ftaloimid-4-yl, w proporcjach molowych od 1,5:1 do 20:1, korzystnie od 5:1 do 10:1, następnie reaktor zamyka się i wytwarza w nim próżnię, to jest ciśnienie o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, usuwając praktycznie tlen i lotne substancje, na przykład rozpuszczalniki, po czym prowadzi się reakcję w temperaturze od 250 do 300°C, przez czas nie krótszy niż 12 godzin, a po zakończeniu reakcji cykloaddycji 1,2-diarylobenzo[ghi]perylen wydziela się dwuetapowo: nadmiarowy perylen usuwa się na drodze próżniowej sublimacji w znany sposób, a z pozostałości po sublimacji izoluje się produkty chromatograficznie, na kolumnie z żelem krzemionkowym, przy czym najpierw eluuje się pozostałości nieprzereagowanych substratów i niektóre zanieczyszczenia za pomocą niskowrzącego, nasyconego, ciekłego węglowodoru lub mieszaniny ciekłych węglowodorów nasyconych, po czym finalnie produkt końcowy eluuje się za pomocą niskowrzącego, nasyconego, ciekłego węglowodoru lub mieszaniny ciekłych węglowodorów nasyconych, zmieszanych z dichlorometanem lub chloroformem w proporcjach objętościowych rozpuszczalnik węglowodorowy/rozpuszczalnik chlorowany od 1:10 do 50:1.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktor stosuje się szklaną lub kwarcową ampułę.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako niskowrzący, nasycony, ciekły węglowodór stosuje się pentan lub heksan.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku gdy czystość produktów po chromatografii jest niższa niż 97%, korzystnie krystalizuje się je w znany, typowy sposób, otrzymując finalnie czyste produkty z wydajnościami od 20 do 60% i o czystości nie mniejszej niż 97%.

Rysunki



Wzór 1



Schemat 1