

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238584**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430584**

(22) Data zgłoszenia: **13.07.2019**

(51) Int. Cl.
C07C 15/20 (2006.01)
C07C 15/56 (2006.01)

(54) **1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
25.01.2021 BUP 02/21

(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:

ANETA KURPANIK, Rybnik, PL
BEATA MARCOL-SZUMILAS, Mysłowice, PL
STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
AGATA GRABOWSKA, Lisów, PL
BOGUMIŁA GOŁEK, Pszczyna, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 238584 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronen będący pochodną koronenu oraz sposób jego otrzymywania.

Koronen, a w szczególności jego pochodne, w tym π -rozszerzone perylenobisimidy, od dawna znajdują zastosowanie w organicznej elektronice jako materiały foto- i elektroaktywne [H. Seyler, B. Pumshothaman, D. J. Jones, A. B. Holmes, W. W. H. Wong: Hexa-peri-hexabenzocoronene in organic electronics, *Pure Appl. Chem.*, 84, 1047–1067, (2012); Z. Zhu, J. -Q. Xu, C. -C. Chueh, H. Liu, Z. Li, X. Li, H. Chen, A. K. -Y. Jen: A Low-Temperature, Solution-Processable Organic Electron-Transporting Layer Based on Planar Coronene for High-performance Conventional Perovskite Solar Cells, *Adv. Materials*, 28, 10786–10793, (2016); J. Vollbrecht, C. Wiebeler, H. Bock, S. Schumacher, H.-S. Kitzerow: Curved Polar Dibenzocoronene Esters and Imides versus Their Planar Centrosymmetric Homologs: Photophysical and Optoelectronic Analysis, *J. Phys. Chem. C*, 123, 4483–4492, (2019); R. Rieger, M. Kastler, V. Enkelmann, K. Müllen: Entry to Coronene Chemistry—Making Large Electron Donors and Acceptors, *Chem. Eur. J.*, 14, 6322–6325, (2008); J. P. Mora-Fuentes, A. Riaño, D. Cortizo-Lacalle, A. Saeki, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso: Giant Star-Shaped Nitrogen-Doped Nanographenes, *Angew. Chem.*, 131, 562–566, (2019)]. W syntezie pochodnych koronenu wykorzystywane są różne reakcje chemiczne – halogenowanie, sprzęganie, cykloaddycja, dehydrokondensacja i inne. Gdy chodzi o wykorzystanie cykloaddycji, to znana jest cykloaddycja bezwodnika maleinowego i N-podstawionych maleimidów, prowadząca do pochodnych koronenu [K. V. Rao, S. J. George: Synthesis and Controllable Self-Assembly of a Novel Coronene Bisimide Amphiphile, *Org. Lett.*, 12, 2656–2659, (2010)] czy też azadikarboksylanów do perylenu prowadząca do pochodnych diazokoronenu [S. Tokita, K. Hiruta, K. Kitahara, H. Nishi: Diels-Alder Reaction of Dialkyl Diazenedicarboxylates with Perylenes; A New Synthesis of Polycyclic Aromatic Pyridazines, *Synthesis*, 3, 229–231, (1982)]. Również cykloaddycja N-podstawionych pochodnych 1,2,4-triazolinodionu do perylenu lub pochodnych perylenobisimidu prowadzi do pochodnych tetraazakoronenu [C. Göltner, D. Pressner, K. Müllen, H. W. Spiess: *Liquid-Crystalline Perylene Derivatives as „Discotic Pigments”*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1660–1662, (1993); P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen: Easy synthesis of liquid-crystalline perylene derivatives, *J. Mater. Chem.*, 8, 2651–2655, (1998); M. Choi, J. Y. Do: Synthesis of perylene dianhydride-incorporated main chain polyimides and sequential structural transformation through a dipolar cycloaddition, *React. Func. Polym.*, 84, 37–44, (2014); H. Langhals, S. Kirner, P. Blanke, M. Speckbacher, U.S. Patent 6491749B1, (1998); H. Langhals, S. Kirner: Novel Fluorescent Dyes by the Extension of the Core of Perylenetetra-carboxylic Bisimides, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 365–380, (2000)].

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie metody syntezy nowej pochodnej koronenu, a mianowicie 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronenu z wykorzystaniem reakcji cykloaddycji benzynu do wnętrza 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny.

Istotę wynalazku stanowi pochodna koronenu w postaci 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronenu przedstawionego wzorem 1.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronenu przedstawionego wzorem 1, polegający na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji benzynu do wnętrza 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu, poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy benzyn, w taki sposób, że do odizolowanego od dostępu światła reaktora wprowadza się 1,2-difenylobenzo[ghi]perylen, mieszaninę stopionego sukcyronitrylu z 1,2-dimetoksyetanem w stosunku objętościowym mieszaniny od 3:1 do 1:3, korzystnie 1:1, w ilości od 5 do 20 ml, korzystnie 10 ml tej mieszaniny na 1 mmol 1,2-difenylobenzo[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-difenylobenzo[ghi]peryleny. Następnie, do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się prekursor benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze od 40 do 100°C, korzystnie 80°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez co najmniej 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny.

Korzystnie, po zakończeniu reakcji cykloaddycji, chłodzi się zawartość reaktora do temperatury nie wyższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia, i odparowuje lotne frakcje, korzystnie na próżniowej wyparce rotacyjnej, zaś pozostałość przemywa się kilka razy, korzystnie trzykrotnie ciekłym, nasyconym węglowodorem alifatycznym, korzystnie pentanem lub heksanem, następnie kilka razy, korzystnie trzykrotnie, wodą. Następnie przeprowadza się dalsze oczyszczanie metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych, gdzie faza stacjonarna to żel krzemionkowy, faza ruchoma to

mieszanina rozpuszczalników, a mianowicie nasyconego, ciekłego węglowodoru, korzystnie heksanu z chlorkiem metylenu w stosunku objętościowym od 10 : 1 do 1 : 10, korzystnie 2:1, otrzymując w efekcie czysty produkt, to jest 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością do 45%.

Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.

Korzystnie, 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. Wkraplanie, czyli powolne dodawanie reagenta jest korzystniejsze od nagłego wprowadzenia całej ilości ze względów kinetycznych. Pozwala mianowicie unikać reakcji ubocznych, szczególnie następczych, pogarszających wydajność oczekiwanego produktu.

Pochodna koronenu, będąca przedmiotem wynalazku, nie jest znana ze stanu techniki. Co więcej, reakcja cykloaddycji benzynu (i innych aryńów) do benzoperylenu 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 następczej 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).

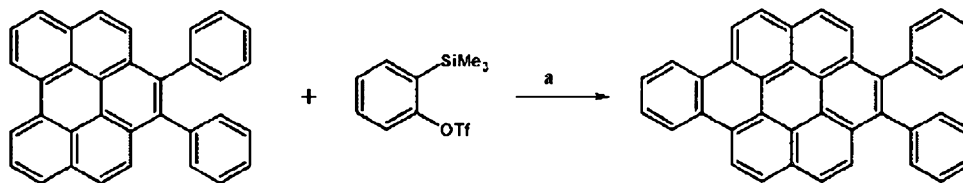
Przedstawione w niniejszym wynalazku rozwiązanie syntetyczne nie jest oczywiste – poprzedziły go badania różnych sposobów generowania benzynu z komercyjnie dostępnego prekursora, to jest triflatu 2-trimetylosililofenyłu. Testowano różne warunki prowadzenia reakcji (generowania aryńu oraz następczej cykloaddycji i aromatyzacji cykloadduktu). Manipulowano proporcjami molowymi reagentów, użytymi rozpuszczalnikami oraz temperaturą i czasem prowadzenia reakcji, a także sposobem dodawania prekursora aryńu do reakcji. Szczególnie istotnym, wręcz najważniejszym elementem nowości jest zastosowanie mieszaniny sukcynonitrylu (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, sukcynonitryl jest praktycznie nietłoty, 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 sukcynonitryl, co zwiększa reaktywność anionu fluorkowego.

Do syntezy związku będącego przedmiotem wynalazku niezbędny jest 1,2-difenylobenzoperylen, który korzystnie otrzymuje się w reakcji cykloaddycji 1,2-difenyloacetylenu do perylenu, znanej ze zgłoszenia patentowego [S. Krompiec, G. Szafraniec-Gorol, P. Łodowski, M. Matussek, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, „1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny oraz sposób ich otrzymywania” zgłoszenie patentowe P.427053 (13.09.2018)].

Sposób otrzymywania 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronenu według wynalazku zostanie bliżej wyjaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji pokazanym na rysunku (schemat 1), natomiast wzorem 1 jest przedstawiony produkt według wynalazku, to jest 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronen.

Przykład 1

Synteza 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronenu



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

W odizolowanym od dostępu światła reaktorze umieszczono 5 mmoli 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny, 20 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1:1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono 20 mmoli prekursora benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu, w czasie 10 minut (2 mmol/minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 80°C w atmosferze argonu przez 24 godziny, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie pentanem, następnie trzykrotnie wodą, a następnie poddano ją dalszemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych. Faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: mieszanina rozpuszczalników heksan : chlorek metylenu w stosunku objętościowym 2:1. W efekcie otrzymano oczyszczony produkt, to jest 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 45%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR.

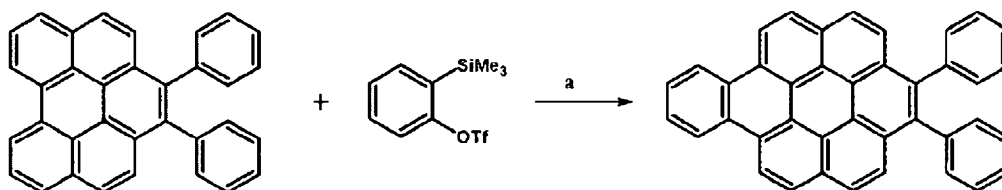
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.50 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 9.31 (dd, J = 6.3, 3.4 Hz, 2H), 8.77 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.56 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.04–7.98 (m, 2H), 7.43–7.35 (m, 10H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 140.35, 137.58, 131.79, 129.27, 129.24, 128.23, 127.90.

Temp. topnienia: 365–367°C

P r z y k ł a d 2

Synteza 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronenu



a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksyetan, 70 °C, 48 h

W szklanej, zakręcaniej fiołce z ciemnego, nieprzepuszczającego światła szkła umieszczono 6 mmoli 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny, 30 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1:1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono 30 mmoli prekursora benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu, w czasie 5 minut (6 mmoli na minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 70°C, w atmosferze argonu przez 48 godzin, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie heksanem, następnie trzykrotnie wodą, a następnie poddano ją dalszemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: mieszanina rozpuszczalników heksan : chlorek metylenu w stosunku objętościowym 2:1). W rezultacie otrzymano oczyszczony produkt, to jest 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 40%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.50 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 9.31 (dd, J = 6.3, 3.4 Hz, 2H), 8.77 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.56 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.04–7.98 (m, 2H), 7.43–7.35 (m, 10H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 140.35, 137.58, 131.79, 129.27, 129.24, 128.23, 127.90, 127.85, 127.02, 126.85, 126.61, 126.50, 126.47, 125.92, 124.05, 123.49, 122.86, 122.62, 121.31, 105.33.

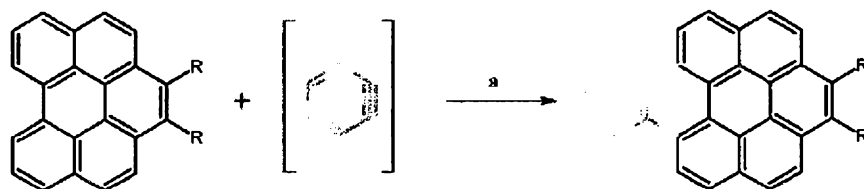
Temp. topnienia: 365–367°C.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku, to jest 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronen, może znaleźć zastosowanie jako składnik warstw aktywnych w diodach luminescencyjnych lub w ogniwach słonecznych. Może też być prekursorem nanografenu jeśli poddać go reakcji Scholia, to jest cyklodehydrokondensacji.

Zastrzeżenia patentowe

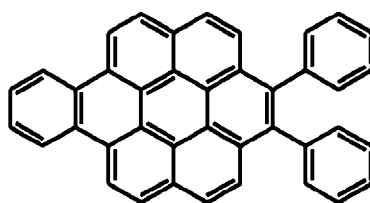
1. 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronen przedstawiony wzorem 1.
2. Sposób otrzymywania 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronenu przedstawionego wzorem 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloaddycji benzynu do wnętrza 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy benzyn, w taki sposób, że do odizolowanego od dostępu światła reaktora wprowadza się 1,2-difenylobenzo[ghi]perylen, mieszaninę stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem w stosunku objętościowym mieszaniny od 3:1 do 1:3, korzystnie 1:1, w ilości od 5 do 20 ml, korzystnie 10 ml tej mieszaniny na 1 mmol 1,2-difenylobenzo[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-difenylobenzo[ghi]peryleny, następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się prekursor benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze od 40 do 100°C, korzystnie 80°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez co najmniej 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji cykloaddycji, chłodzi się zawartość reaktora do temperatury nie wyższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia i odparowuje lotne frakcje, korzystnie na próżniowej wyparce rotacyjnej, zaś pozostałość prze-mywa się kilka razy, korzystnie trzykrotnie ciekłym, nasyconym węglowodorem alifatycznym, korzystnie pentanem lub heksanem, następnie kilka razy, korzystnie trzykrotnie wodą, po czym przeprowadza się dalsze oczyszczanie metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych, gdzie faza stacjonarna to żel krzemionkowy, faza ruchoma to mieszanina rozpuszczalników, a mianowicie nasyconego, ciekłego węglowodoru, korzystnie heksanu z chlorkiem metylenu w stosunku objętościowym od 10:1 do 1:10, korzystnie 2:1, otrzymując w efekcie czysty produkt w postaci 1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronenu.
4. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.
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



Schemat 1

R = fenyl; a = CsF, sukcyronitryl, 1,2-dimetoksyetan, 40-100 °C, co najmniej 12 h



Wzór 1