

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238678**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430583**

(22) Data zgłoszenia: **13.07.2019**

(51) Int. Cl.

C07C 69/76 (2006.01)

C07C 69/00 (2006.01)

C09B 3/18 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego**

(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
BOGUMIŁA GOŁEK, Pszczyna, PL
BEATA MARCOL-SZUMILAS, Mysłowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 238678 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego stanowiącego π -rozszerzoną pochodną 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego.

Wspomniany związek należy do π -rozszerzonych pochodnych perylenu, a bardziej ogólnie do funkcjonalizowanych PAHs – policyklicznych węglowodorów aromatycznych (ang. polycyclic aromatic hydrocarbons). PAHs to poliaromatyczne węglowodory, w tym perylen, benzoperylen, koronen, naftoperylen, bisanten i inne węglowodory pochodzące od perylenu, których struktury można wyprowadzić z perylenu, a także pochodne uprzednio wymienionych, zawierające różne grupy funkcyjne, w tym imidowe lub estrowe. PAHs cieszą się rosnącym zainteresowaniem 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, 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 wspomniano powyżej, PAHs, szczególnie perylenobisimidy i inne imidowe (poliimidowe) π -rozszerzone układy oraz pochodne PAHs, zawierające grupy estrowe, wykazują ogromne i stale rosnące zainteresowanie w technologiach należących do szeroko rozumianej optoelektroniki, na przykład w technologiach: ogniw słonecznych, FETs (ang. field-effect transistors) [A. Dadvand, A. G. Moiseev, K. Sawabe, W. H. Sun, B. Djukic, I. Chung, T. Takenobu, F. Rosei, 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 perylenu, w tym π -rozszerzone, są też składnikami materiałów hybrydowych – 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 – imidy, estry, 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 perylenu 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. L.*, 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. Zhangs Soluble Twisted Diarenoperylenes: 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 być realizowane na różne sposoby (w różnych fragmentach tej molekuly), ale przede wszystkim w obszarze wnęki (ang. bay region), na przykład poprzez cykloadycję 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 stabilności termicznej i fotochemicznej. Dzięki takim 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-tetracarboxylic 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 -rozszerzona funkcjonalizowana pochodna PAHs, to jest nafto[1,2,3,4-ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylan tetrabenzyłowy, jest jak dotąd nieznana ze stanu techniki. W literaturze opisano π -rozszerzone, na przykład o motywy fenantrenowe (a więc nie naftalenowe) – jeden lub dwa, pochodne perylenotetrakarboksylanowe, jednakże są to układy bardziej złożone [J. Vollbrecht, H. Bock, C. Wiebeler, S. Schumacher, H. Kitzerow: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Obtained by Lateral Core Extension of Mesogenic Perylenes: Absorption and Optoelectronics Properties, *Chem. Eur. J.*, 20, 12026–12031, (2014); J. Vollbrecht, C. Wiebeler, A. Neuba, H. Bock, S. Schumacher, H. Kitzerow: Bay-Extended, Distorted Perylene Esters Showing Visible Luminescence after Ultraviolet Excitation: Photophysical and Electrochemical Analysis, *J. Phys. Chem. C*, 120, 7839–7848, (2016); H. Kitzerow, J. Vollbrecht, S. Blazy, P. Dierks, S. Peurifoy, H. Bock: Electroluminescent and Optoelectronic Properties of OLEDs with Bay-Extended, Distorted Perylene Esters as Emitter Materials, *Chemphyschem.*, 18, 2024–2032, (2017)]. Ponadto, co bardzo istotne, były one otrzymywane w kilkuetapowych syntezach, bez wykorzystania cykloadycji Dielsa-Aldera arynów, na przykład benzynu do wnęki perylenotetrakarboksylanów, co jest istotą niniejszego wynalazku. Złożone π -rozszerzone pochodne samego perylenu, były także otrzymywane via cykloadycja arynów, co omówiono poniżej.

I tak, sama cykloadycja arynów, na przykład benzynu do wnęki niepodstawionego perylenu jest znana. Benzyn generowany był trzema różnymi metodami – w metodzie pierwszej benzyn generowano z triflatu 2-trimetylosililofenyłu 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 drugiej – z kwasu antranilowego i azotynu izoamylu [G. Stork, K. Matsuda: Preparation of benzocoronene and intermediates, pat. US 3364274A, (1968)], zaś w metodzie trzeciej z bezwodnika ftalowego, 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)].

Ostatnio pojawił się nowy wariant drugiego z wyżej opisanych sposobów generowania benzynu – z kwasu antranilowego i azotynu izo-amylu. Mianowicie, w pierwszej 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. Kovalova, D. S. Kopchuka, A. P. Krinochkina, A. V. Budeeva, G. V. Zyryanova, P. Venkatapuramc, V. L. Rusinova, O. N. Chupakhina, Y. Ural, *Reactions of Perylene with Aryne Intermediates*, *Russian J. Org. Chem.*, 2019, 55, 409–411]. Generowany w ten sposób benzyn ulega *in situ* cykloaddycji do perylenu – powstaje naftoperylen z wydajnością 77%. Proces jest więc dwuetapowy, co jest jego poważną niedogodnością. Ponadto, jeśli uwzględnić wydajność syntezy soli diazoniowej, wydajność finalna – naftokoronenu – jest o około 10% niższa.

W literaturze opisano także cykloaddycję podstawionego benzynu, generowanego z 1,4-bis(trimetylosililo)-2,6-bis(trifluorometylosulfonyloksy)benzenu do wnętrza perylenu, co pozwoliło otrzymać naftoperylen zawierający podstawniki: trimetylosililowy oraz trifluorometylosulfonyloksylowy [B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, 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 pochodnej naftoperylenu wyniosła 45%. Powstałą pochodną poddano następnie działaniu układu generującego z niej aryn (2,3-naftyn) oraz katalizatora palladowego (CsF, MeCN, [Pd₂(dba)₃]). Powstający aryn ulegał cyklotrimerizacji typu [2 + 2 + 2] z utworzeniem trimeru o charakterze nanografenu. Jak wynika z przedstawionego opisu, powyższe reakcje nie dotyczą cykloaddycji arynów, na przykład benzynu, do funkcjonalizowanych perylenów, w tym tetraestrów.

Opisano także cykloaddycję do wnętrza perylenu różnych arynów generowanych z tetraynów, przy czym te ostatnie otrzymywane były w kilkuetapowych syntezach [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 Nono-Fullerene Acceptors*, *Chem. Mater.*, 28, 7098–7109, (2016); F. Xu, X. Xiao, T. R. Hoe, *Photochemical Hexadehydro-Diels-Alder Reaction*, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 8400–8403, (2017); X. Xiao, T. R. Hoe, *The domino hexadehydro-Diels-Alder reaction transforms polyynes to benzynes to naphthynes to anthracynes to tetracynes (and beyond?)*, *Nature Chemistry*, 10, 838–844, (2018)]. Jeden z wariantów tej metody zastosowano również w reakcji cykloaddycji arynu do perylenotetrakarboksylanu, co opisano bardziej szczegółowo poniżej.

Także cykloaddycja arynu do perylenu z grupami estrowymi jest znana ze stanu techniki. Mianowicie opisano cykloaddycję tetrapodstawionego benzynu do perylenotetrakarboksylanu tetraetylowego, co prowadziło do uzyskania wielopodstawionej (w motywie naftenowym) nafto-[1,2,3,4-ghi]perylenotetrakarboksylanu tetraetylowego [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 Nono-Fullerene Acceptors*, *Chem. Mater.*, 28, 7098–7109, (2016)]. Tetrapodstawiony benzyn był otrzymywany *via* termiczna cykloizomeryzacja odpowiedniego tetraynu, który z kolei był syntezowany w kilku etapach. Reakcję, to jest cykloizomeryzację tetraynów z następczą cykloaddycją i aromatyzacją prowadzono w CHCl₃, w 85°C, przez około 12 h, a wydajności produktów, to jest pochodnych naftoperylenu zmieniały się w przedziale 31–56%. Jednakże opisany powyżej proces różni się zasadniczo od przedmiotu niniejszego wynalazku. Po pierwsze, aryn to benzyn wielopodstawiony i generowany z tetraynu, a nie odpowiedniego triflatu trimetylosililoarynu. Po drugie, powstaje tetrapodstawiony produkt – naftoperylen z czterema grupami estrowymi. Po trzecie, i to jest niezwykle ważne, generowanie benzynu według niniejszego wynalazku jest nieznane i w pełni nieoczywiste – co omówiono dalej bardziej szczegółowo. Należy też zaznaczyć, iż generowanie benzynu jest kluczowym etapem całej syntezy π -rozszerzonych układów poliaromatycznych, w tym układu perylenowego.

Zatem celem twórców niniejszego wynalazku było pokazanie, iż jest możliwa efektywna, dająca produkt z wysoką wydajnością cykloaddycja niepodstawionego 1,2-naftynu do wnętrza perylenotetrakarboksylanu tetrabenzylowego, jeśli aryn generowany jest z odpowiedniego triflatu. Niezwykle efektywne generowanie arynu jest możliwe dzięki obecności w mieszaninie reakcyjnej anionów fluorkowych oraz przede wszystkim dzięki specjalnemu układowi rozpuszczalników, co stanowi o istocie i innowacyjności niniejszego rozwiązania będącego przedmiotem wynalazku. Produktem tej reakcji jest π -rozszerzona o niepodstawiony motyw fenantrenowy, pochodna perylenu z czterema grupami estrowymi (ściślej – benzyloksykarbonylowymi).

Grupa estrowa jest reaktywna, podatna na przykład na reakcję insercji do wiązania C-OR, zaś aryny są znane z bardzo dużej reaktywności, w tym w reakcjach insercji [A. V. Dubrovskiy, R. C. Larock: Intermolecular C-O Addition of Carboxylic Acids to Arynes, *Org. Lett.*, 12, 3117–3119, (2010)]. Wobec tego, przedstawione w niniejszym wynalazku rozwiązanie syntetyczne nie jest oczywiste – z kilku powodów. Po pierwsze, ze względu na reaktywność ugrupowania estrowego, można było się spodziewać reakcji ubocznych (równoległych), wynikających z obecności (w wysokim stężeniu) silnych nukleofilów jakimi są aniony fluorkowe oraz benzynu – bardzo reaktywnego, w tym w reakcjach insercji. Po drugie, uzyskanie sukcesu poprzedziły badania różnych sposobów generowania benzynu z komercyjnie dostępnego prekursora, to jest triflatu 2-trimetylosililofenyli. Testowano różne warunki prowadzenia reakcji (generowania benzynu oraz następczej cykloaddycji i aromatyzacji cykloadduktu). Zmieniało się proporcje molowe reagentów, rozpuszczalniki oraz temperaturę i czas prowadzenia reakcji, a także sposób dodawania prekursora benzynu do reakcji. Okazało się na przykład, że układ TBAF/KF nie nadaje się do tej reakcji mimo, iż jest bardzo efektywny w reakcji z niepodstawionym perylenem. Testy pokazały również, iż nie zachodzą reakcje uboczne polegające na ataku anionu fluorkowego lub/i benzynu na ugrupowanie estrowe.

Jak już sygnalizowano, szczególnie istotnym, wręcz najważniejszym elementem nowości jest zastosowanie mieszaniny sukcyonitrylu (1,2-dicyjanoetanu) z 1,2-dimetoksyetanem, w pełni innowacyjnego układu rozpuszczalników. Ten innowacyjny układ zastosowano zamiast acetonitrylu lub mieszaniny acetonitrylu-THF, które są powszechnie używane w reakcjach z udziałem arynów. Korzyści z użycia tego układu do generowania naftynu są spektakularne: wydajność reakcji wzrasta o co najmniej 25%, czas reakcji ulega skróceniu o połowę (w porównaniu do testowanych MeCN, THF lub THF w mieszaninie z acetonitrylem). Ponadto sukcyonitryl jest praktycznie nielotny, w przeciwieństwie do lotnego i toksycznego acetonitrylu. Tak niezwykły 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.

Istotę wynalazku stanowi sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego przedstawionego wzorem 1, stanowiącego π -rozszerzoną pochodną 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, polegający na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji benzynu do wnętrza perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy aryn, w taki sposób, że w reaktorze umieszcza się perylenotetrakarboksylan tetrabenzyłowy, reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu oraz prekursor arynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyli, w proporcjach molowych odpowiednio od 1 : 2 : 2 do 1 : 8 : 8, korzystnie 1 : 4 : 4, oraz rozpuszczalnik w postaci mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z dimetoksyetanem, w ilości rozpuszczalnika od 5 do 40 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, przy czym proporcje sukcyonitrylu do dimetoksyetanu wynoszą w stosunku objętościowym od 3 : 1 do 1 : 3, korzystnie 1 : 1, następnie zawartość reaktora miesza się w dowolny sposób, w temperaturze od 30 do 90°C, korzystnie 60°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez czas co najmniej 8 godzin, korzystnie przez 24 godziny.

Korzystnie, po zakończeniu reakcji cykloaddycji, chłodzi się zawartość reaktora do temperatury od -10 do 25°C, korzystnie 10°C, odsącza wydzielony osad i przemywa się go na filtrze najpierw wodą, następnie etanolem, lub korzystnie metanolem, oraz finalnie eterem dialkylowym, korzystnie dietylowym, zaś uzyskany surowy produkt w znany sposób krystalizuje się z rozpuszczalnika organicznego, bezwodnego, chemicznie neutralnego względem produktu, korzystnie z toluenu, otrzymując oczyszczony produkt końcowy w postaci nafto[1,2,3,4-ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego o czystości > 97% (NMR), z wydajnością do 75%.

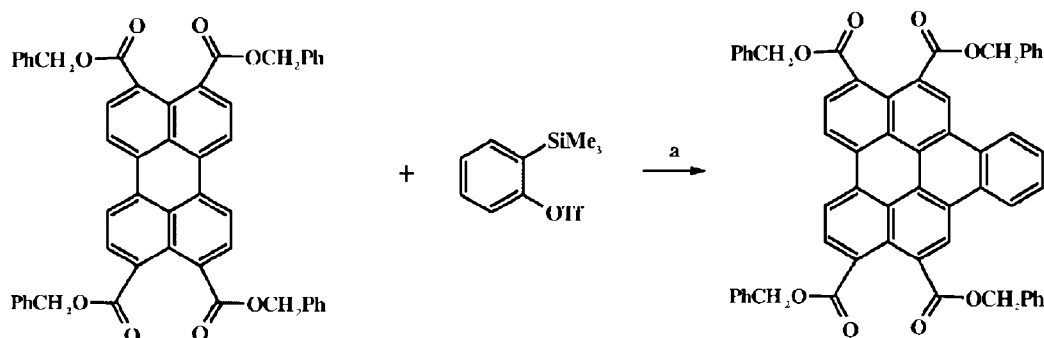
Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.

Pochodne perylenu, w tym π -rozszerzone, w tym będący przedmiotem niniejszego wynalazku nafto[1,2,3,4-ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylan tetrabenzyłowy może zostać wykorzystany w technologii OLED jako materiał luminescencyjny. Może także stanowić atrakcyjny półprodukt w syntezie pochodnych imidowych lub bardziej złożonych nanomateriałów, które finalnie również mogą znaleźć zastosowanie w technologii elektronowej. Co więcej, może być również wykorzystany 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 (tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego).

Sposób otrzymywania nafto-perylenotetrakarboksylanu tetrabenzylowego według wynalazku zostanie bliżej wyjaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji pokazanym na rysunku (Schemat 1 – z przykładowymi parametrami reakcji), natomiast produkt końcowy w postaci nafto[1,2,3,4-ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylan tetrabenzylowy został przedstawiony wzorem 1.

Przykład 1

Otrzymywanie nafto[1,2,3,4-ghi]-4,5,10,11-perylenotetrakarboksylanu tetrabenzylowego



a = CsF, sukcyonitryl/DME (1:1), 60 °C, 24 h

Syntezę wykonano w atmosferze argonu. W reaktorze umieszczono 5 mmoli 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylanu tetrabenzylowego, 20 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z dimetoksyetanem (1 : 1 objętościowo) oraz na końcu 20 mmoli prekursora benzyny, to jest triflatu 2-trimetylosililofenyłu. Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 60°C przez 24 godziny, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury 10°C, odsączono wytrącony produkt na spieku pod zmniejszonym ciśnieniem. Kolejno, osad przemyto wodą (dwa razy po 10 ml), dalej metanolem (jeden raz, 10 ml) i finalnie eterem dietylowym (także jeden raz, 10 ml). Surowy produkt przekrystalizowano w typowy sposób z toluenu, otrzymując czysty produkt w postaci żółtego ciała stałego o czystości > 97%, z wydajnością 75%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analiz NMR i HRMS.

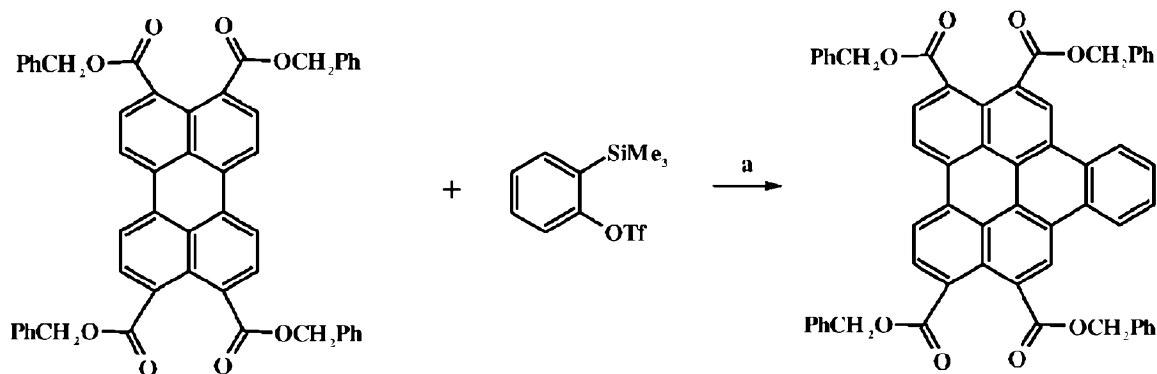
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.90 (s, 2H), 8.67 - 8.59 (m, 2H), 8.54 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.23 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.77 (dd, J = 6.0, 2.7 Hz, 2H), 7.56 (t, J = 8.2 Hz, 8H), 7.47 - 7.41 (m, 8H), 7.41 - 7.32 (m, 4H), 5.43 (s, 4H), 5.41 (s, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.60, 168.57, 136.10, 132.51, 129.55, 129.53, 128.81, 128.72, 128.70, 128.51, 128.50, 128.21, 127.28, 127.19, 126.85, 126.57, 123.94, 123.83, 122.13, 67.42.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₅₈H₃₉O₈ [MH⁺] 863.2639; znaleziono eksperymentalnie 863.2641.

Przykład 2

Otrzymywanie nafto[1,2,3,4-ghi]-4,5,10,11-perylenotetrakarboksylanu tetrabenzylowego



a = CsF, sukcyonitryl/DME (1:1), 70 °C, 12 h

Syntezę wykonano w atmosferze argonu. W reaktorze umieszczono 5 mmoli 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, 30 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcydonitrylu z dimetoksyetanem (1 : 1 objętościowo) oraz na końcu 30 mmoli prekursora benzyny, to jest triflatu 2-trimetylosililofenyłu. Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 70°C przez 12 godzin, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury 15°C, odsączono wytrącony produkt na spieku pod zmniejszonym ciśnieniem. Kolejno, osad przemyto wodą (dwa razy po 10 ml), dalej metanolem (jeden raz, 10 ml) i finalnie eterem dietylowym (także jeden raz, 10 ml). Surowy produkt przekrystalizowano w typowy sposób z toluenu, otrzymując czysty produkt w postaci żółtego ciała stałego o czystości > 97%, z wydajnością 73%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analiz NMR i HRMS.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.90 (s, 2H), 8.67 - 8.59 (m, 2H), 8.54 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.23 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.77 (dd, J = 6.0, 2.7 Hz, 2H), 7.56 (t, J = 8.2 Hz, 8H), 7.47 - 7.41 (m, 8H), 7.41 - 7.32 (m, 4H), 5.43 (s, 4H), 5.41 (s, 4H).

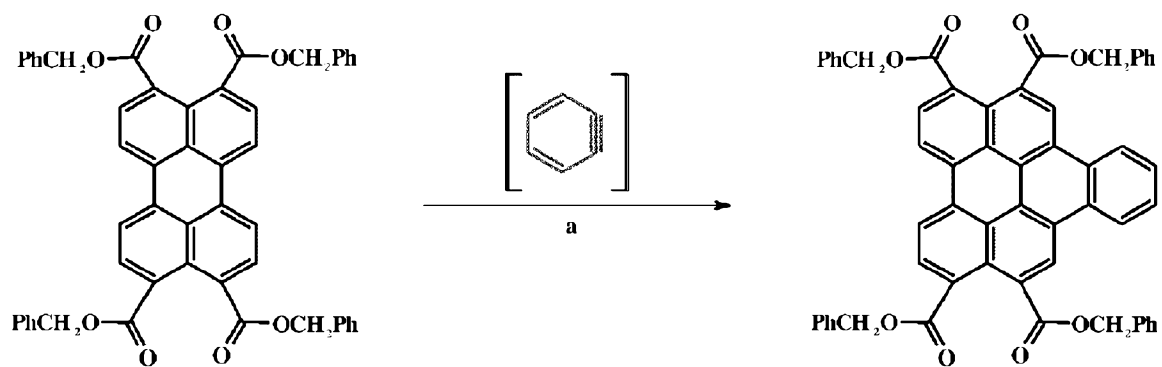
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.60, 168.57, 136.10, 132.51, 129.55, 129.53, 128.81, 128.72, 128.70, 128.51, 128.50, 128.21, 127.28, 127.19, 126.85, 126.57, 123.94, 123.83, 122.13, 67.42.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₅₈H₃₉O₈ [MH⁺] 863.2639; znaleziono eksperymentalnie 863.2641.

Zastrzeżenia patentowe

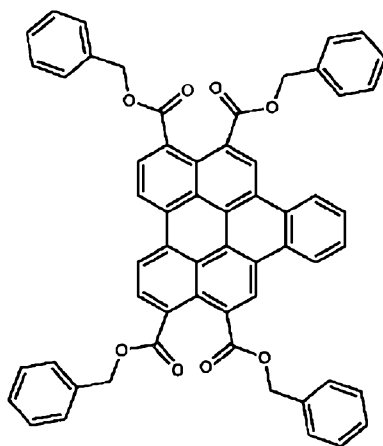
1. Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, przedstawionego wzorem 1, stanowiącego π -rozszerzoną pochodną 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloadycji benzyny do wnętrza perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego z następczą aromatyzacją powstałego cykloaddktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy aryn, w taki sposób, że w reaktorze umieszcza się perylenotetrakarboksylan tetrabenzyłowy, reagent generujący aryn w postaci fluorku cezu oraz prekursor arynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu, w proporcjach molowych odpowiednio od 1 : 2 : 2 do 1 : 8 : 8, korzystnie 1 : 4 : 4, oraz rozpuszczalnik w postaci mieszaniny stopionego sukcydonitrylu z dimetoksyetanem, w ilości rozpuszczalnika od 5 do 40 ml, korzystnie 10 ml na 1 mmol perylenotetrakarboksylanu tetrabenzyłowego, przy czym proporcje sukcydonitrylu do dimetoksyetanu wynoszą w stosunku objętościowym od 3 : 1 do 1 : 3, korzystnie 1 : 1, następnie zawartość reaktora miesza się w dowolny sposób, w temperaturze od 30 do 90°C, korzystnie 60°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez czas co najmniej 8 godzin, korzystnie przez 24 godziny.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji cykloadycji, chłodzi się zawartość reaktora do temperatury od -10 do 25°C, korzystnie 10°C, odsącza wydzielony osad i przemywa się go na filtrze najpierw wodą, następnie etanolem, lub korzystnie metanolem, oraz finalnie eterem dialkylowym, korzystnie dietylowym, zaś uzyskany surowy produkt w znany sposób krystalizuje się z rozpuszczalnika organicznego, bezwodnego, chemicznie neutralnego względem produktu, korzystnie z toluenu, otrzymując oczyszczony produkt końcowy.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.

Rysunki



a = CsF, sukcyronitryl/dimetoksycetan (1:1), 60 °C, 24 h

Schemat 1



Wzór 1