

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236908**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427053**

(22) Data zgłoszenia: **13.09.2018**

(51) Int.Cl.

C07C 15/20 (2006.01)

C07D 221/14 (2006.01)

C07D 209/48 (2006.01)

C07D 209/82 (2006.01)

(54)

1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny oraz sposób ich otrzymywania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

23.03.2020 BUP 07/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.02.2021 WUP 04/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
GRAŻYNA SZAFRANIEC-GOROL, Bytom, PL
PIOTR LODOWSKI, Mysłowice, PL
MAREK MATUSSEK, Chorzów, PL
BEATA MARCOL-SZUMILAS, Mysłowice, PL
WITOLD IGNASIAK, Gliwice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 236908 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są 1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny oraz sposób ich otrzymywania.

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 (polyaromatic 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], FET [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 małe 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. Zhilytskaya, M. Stępień, Org. Chem. Front., **2018**, 5, 2395–2414].

Będąc przedmiotem niniejszego wynalazku pochodne benzo[ghi]peryleny, to jest 1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny (jak dotąd nieopisane w literaturze) z pewnością należą do tej grupy PAH, która jest szczególnie atrakcyjna dla organicznej elektroniki oraz dla technologii wykorzystujących nanografeny i ich prekursory. W literaturze są nieliczne przykłady związków o strukturze podobnej do 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów będących przedmiotem 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, nie na drodze cykloaddycji (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]peryleny, które zawierają grupy 4-metylofenylowe lub 4-metoksyfenylowe [Coronene diimides synthesized via ICl-induced cyclization of diethylperylene diimides, Q. Yan, K. Cai, C. Zhang, D. Zhao, Org. Lett., **2012**, 14, 4654–4657]. Jednakże i te pochodne były otrzymywane w wieloetapowych syntezach, nie zaś w wyniku podwójnej cykloaddycji do perylenodiimidu. Znana jest też jedna pochodna, mogąca być uznana (formalnie) za pochodną 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny, która jednakże zawiera dwa dodatkowe, skondensowane pierścienie benzenowe i także nie jest syntezowana via cykloaddycja [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, np. 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. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 962–1052; Electron acceptors based on α -substituted perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (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 diverse substitution patterns and tunable electronic and optical properties, M. Schulze, M. Philipp, W. Waigel, D. Schmidt, F. Würthner, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 8394–8405]. Modyfikacje struktury peryleny 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-extended” („zatokowo-rozszerzonych”) perylenów i innych PAH jest realizowana według dwóch strategii. Ta pierwsza jest wieloetapowa i zwykle polega na sekwencji bromowania-sprzęgania Sonogashiry z monopodstawionym acetylenem – finalnie zachodzi cyklizacja-aromatyzacja (termiczna, fotochemiczna lub katalityczna anulacja) do pochodnych benzo[ghi]peryleny 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 – np. chloranil). Ta druga strategia, to jest pi-rozszerzanie układu perylenowego za pomocą cykloaddycji Dielsa-Aldera (dienofili z potrójnym wiązaniem, 1,2-diaryloacetylenów) połączonej z aromatyzacją cykloadduktu (spontaniczną – czyli typu a) została wykorzystana do opracowania sposobu według niniejszego wynalazku.

W literaturze opisano cykloaddycję do wnętrza peryleny i jego pochodnych dienofili etylenowych (np. bezwodnika maleinowego, akrylanów alkilowych, 1,4-benzochinonu, triazolinodionów), arynowych (benzyny, naftynów) oraz dienofili acetylenowych. Gdy chodzi o te ostatnie, ważne ze względu na niniejszy wynalazek, znana jest cykloaddycja acetyleny [Diels-Alder cycloaddition of acetylene gas to polycyclic 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 unsubstituted benzene rings: A Reagent for the low-temperature, metal-free growth of single-chirality carbon nanotubes, L. T. Scott, E. H. Fort, *Angew. 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. Mitteilung. Dien-anlagerungen in der perylen- und benzoperylenreihe, H. Hopff, H. R. Schweizer, *Helv. Chim. Acta*, **1959**, 42, 2315–2323]. Natomiast będąca przedmiotem niniejszego wynalazku cykloaddycja 1,2-diaryloacetylenów do wnętrza peryleny nie jest znana w ogóle. Co ważne aromatyzacja cykloadduktu zachodzi spontanicznie (termicznie – wydziela się wodór), czyli jest to wariant one-pot (gdy chodzi o syntezę docelowych produktów, to jest 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów).

Rozwiązanie będące przedmiotem niniejszego wynalazku nie zostało opisane w literaturze – nie jest znana metoda ani też nie są znane produkty, to jest 1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny (nie były one syntezowane dotychczas w żaden sposób). Jest znanych kilka związków strukturalnie podobnych, otrzymywanych w wieloetapowych syntezach – wspomniano o tym uprzednio. Opracowanie sposobu syntezy 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów według wynalazku poprzedzono obliczeniami teoretycznymi metodą DFT – etap „chemistry in silico”. Obliczenia wykazały, iż energia aktywacji cykloaddycji 1,2-difenyloacetyleny do wnętrza peryleny jest znacznie wyższa niż energia aktywacji acetyleny i acetylenodikarboksylanu dimetylu (odpowiednio 46, 35 i 30 kcal/mol). W zakres tych obliczeń wchodziły wyniki własne twórców wynalazku oraz dane literaturowe – gdy chodzi o energię aktywacji cykloaddycji acetyleny do peryleny [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]. Wyniki obliczeń były kluczowe dla poszukiwania optymalnych warunków reakcji – ze względu na wysoką energię aktywacji, temperatura prowadzenia procesu musi być wyższa niż 250°C. Poniżej tej temperatury reakcja cykloaddycji diaryloacetylenów do wnętrza peryleny praktycznie nie zachodzi (lub zachodzi bardzo wolno). Z kolei temperatura ta musi być

niższa od temperatury rozkładu diaryloacetylenów – w praktyce oznacza to, że musi być niższa niż 350°C. Testowano także różne, wysokowrzące rozpuszczalniki – eter difenyłowy, benzofenon, dodecylobenzen, i inne. Zdecydowanie najlepszym rozpuszczalnikiem, także ze względu na procedury wydzielania produktów okazał się być eter difenyłowy (o temperaturze wrzenia 262°C). Ze względu na temperatury procesu – wyższe od temperatury wrzenia rozpuszczalnika oraz temperatury wrzenia niektórych dienofili reakcje wymagają użycia reaktora odpornego na nadciśnienie do 20 atm., korzystnie stalowego.

Istotę wynalazku stanowią 1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny o wzorze ogólnym 1, w którym grupa aryłowa to aryl wybrany spośród: fenyl, 9,9-dibutylofluoren-2-yl, N-oktylokarbazol-3-yl, p-tert-butylofenyl, p-trifluorometylofenyl, 1-naftyl, N-(2-etyloheksylo)ftaloimid-4-yl, N-(2-etyloheksylo)naftalenoimid-4-yl, 3-pirydył.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów o wzorze ogólnym 1, charakteryzujący się tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji różnych 1,2-diaryloacetylenów do wnętrza perylenu z równoczesną eliminacją wodoru, w ten sposób, że do reaktora odpornego na nadciśnienie do 20 atmosfer wprowadza się – w dowolnej kolejności – perylen, 1,2-diaryloacetylen, w którym grupę aryłową stanowi aryl wybrany spośród: fenyl, 9,9-dibutylofluoren-2-yl, N-oktylokarbazol-3-yl, p-tert-butylofenyl, p-trifluorometylofenyl, 1-naftyl, N-(2-etyloheksylo)ftaloimid-4-yl, N-(2-etyloheksylo)naftalenoimid-4-yl, 3-pirydył, oraz wysokowrzący eter diaryłowy, korzystnie eter difenyłowy, w proporcjach molowych od 1:1:0,1 do 1:10:10 korzystnie od 1:1:1 do 1:5:2, następnie mieszaninę reakcyjną nasyca się gazem obojętnym, na przykład azotem, a najkorzystniej argonem, przez czas niezbędny do usunięcia tlenu z mieszaniny reakcyjnej, po czym po usunięciu tlenu i zamknięciu reaktora ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze od 250 do 350°C, przez czas nie dłuższy niż czternaście dni, przy czym temperatura i czas prowadzenia reakcji są zależne od reaktywności dienofila (czyli diaryloacetyleny).

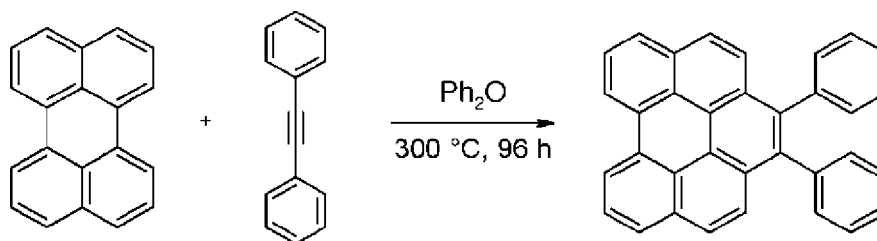
Po zakończeniu reakcji cykloaddycji, jej produkty, to jest 1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny wydziela się chromatograficznie, na kolumnie z żelom krzemionkowym, w znany sposób, przy czym najpierw eluuje się rozpuszczalnik oraz nieprzereagowane substraty za pomocą ciekłego węglowodoru nasyconego lub mieszaniny ciekłych węglowodorów nasyconych, korzystnie za pomocą pentanu, a finalnie produkty eluuje się za pomocą heksanu lub mieszaniny heksanu z dichlorometanem, następnie produkty, których czystość po chromatografii jest niższa niż 95% krystalizuje się w znany typowy sposób, otrzymując finalnie czyste produkty z wydajnościami od 20 do 60%.

Rozpuszczalniki, eluenty oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji.

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

Przykład 1

Otrzymywanie 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny.

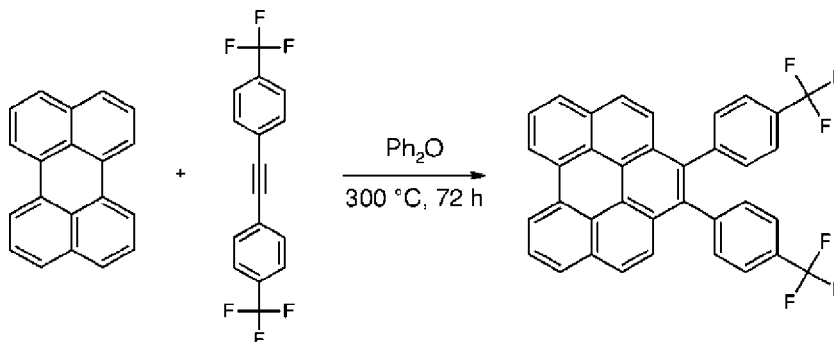


W reaktorze stalowym odpornym na nadciśnienie do 20 atmosfer, zamykanym pokrywą (z uszczelką stalową) umieszcza się kolejno perylen, 1,2-difenyloacetylen oraz eter difenyłowy, w proporcjach molowych 1:5:1. Po usunięciu tlenu za pomocą azotu, zamknięciu reaktora za pomocą śrub, prowadzi się reakcję w temperaturze 300°C, przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie, na kolumnie z żelom krzemionkowym. Eter difenyłowy oraz nieprzereagowane substraty eluuje się pentanem, a produkt, to jest 1,2-difenylobenzo[ghi]perylen za pomocą mieszaniny heksanu z dichlorometanem w stosunku 10:1. Finalnie oczyszczony chromatograficznie produkt krystalizuje się z mieszaniny dichlorometan/eter dietylowy, co pozwala uzyskać czysty produkt (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR) z wydajnością 36%. 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 9.11 (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: $[\text{M}^+]$ obliczono: 428.1565, wyznaczono: 428.1551.

Przykład 2

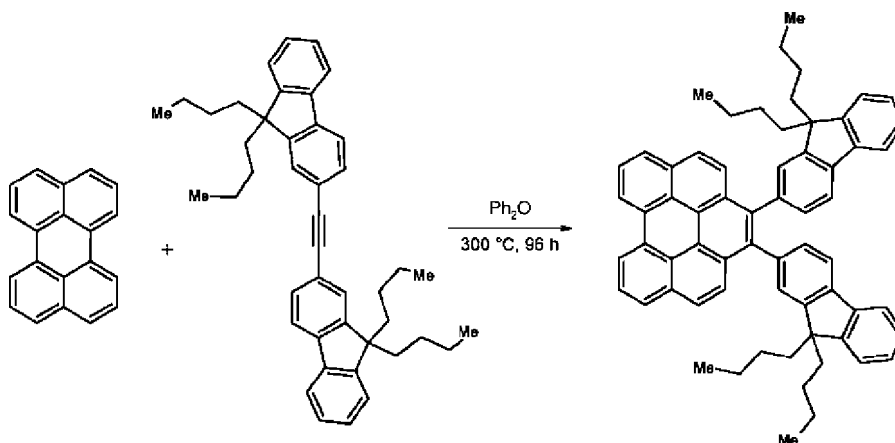
Otrzymywanie 1,2-bis(p-trifluorometylofenylo)benzo[ghi]perylenu.



W reaktorze stalowym odpornym na nadciśnienie do 20 atmosfer, zamykanym pokrywą (z uszczelką stalową) umieszcza się kolejno perylen, 1,2-bis(p-trifluorometylofenylo)acetylen oraz eter difenylowy w proporcjach molowych 1:3:1. Po nasyceniu mieszaniny reakcyjnej argonem, i tym samym usunięciu tlenu, następnie zamknięciu reaktora za pomocą śrub, prowadzi się reakcję w temperaturze 300°C, przez 72 godziny. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie, na kolumnie z żelalem krzemionkowym. Eter difenylowy oraz nieprzereagowane substraty eluuje się pentanem a produkt, to jest 1,2-bis(p-trifluorometylofenylo)benzo[ghi]perylen za pomocą mieszaniny heksanu z dichlorometanem w stosunku 10:1. Finalnie produkt uzyskany chromatograficznie krystalizuje się z mieszaniny dichlorometan/eter dietylowy, co pozwala uzyskać czysty produkt (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR) z wydajnością 28%. 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 9.13 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.23 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.11 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.05 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.42 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 143.42, 135.49, 131.97, 131.68, 130.59, 129.33–125.49 (q, $J_{\text{C-F}} = 129$ Hz), 129.11, 128.78, 127.60, 126.82, 125.51, 124.86–124.76 (q, $J_{\text{C-F}} = 3.97$ Hz), 124.05, 122.80, 121.18, 120.10. HRMS EI MS: $[\text{M}^+]$ obliczono: 564.1317, wyznaczono: 564.1326.

Przykład 3

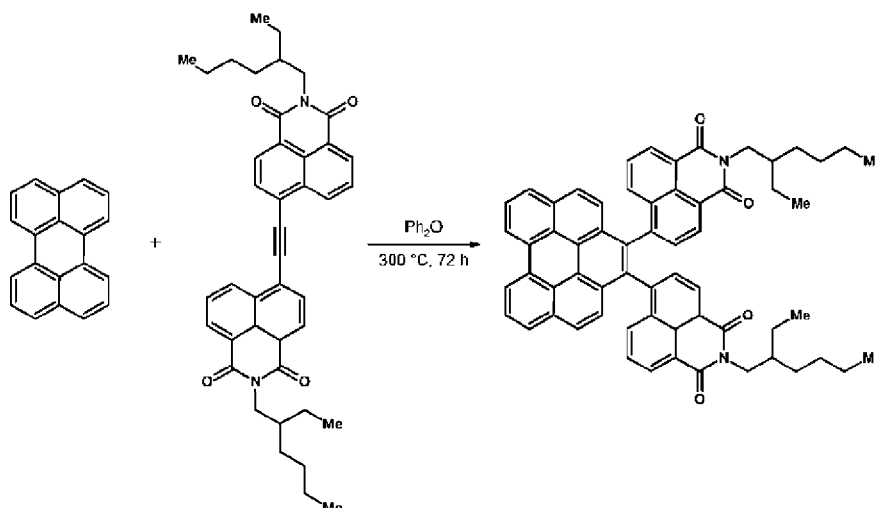
Otrzymywanie 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]perylenu.



W reaktorze stalowym odpornym na nadciśnienie do 20 atmosfer, zamykanym pokrywą (z uszczelką stalową) umieszcza się kolejno perylen, 1,2-bis(9,9-dibutylo-fluoren-2-ylo)acetylen oraz eter difenylowy w proporcjach molowych 1:2:1. Po usunięciu tlenu poprzez nasycanie mieszaniny reakcyjnej argonem, zamknięciu reaktora za pomocą śrub, prowadzi się reakcję w temperaturze 300°C, przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie, na kolumnie z żelom krzemionkowym. Eter difenylowy oraz nieprzereagowane substraty eluuje się pentanem a produkt, to jest 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[ghi]perylen 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: $[\text{M}^+]$ obliczono: 828.4695, wyznaczono: 828.4711.

Przykład 4

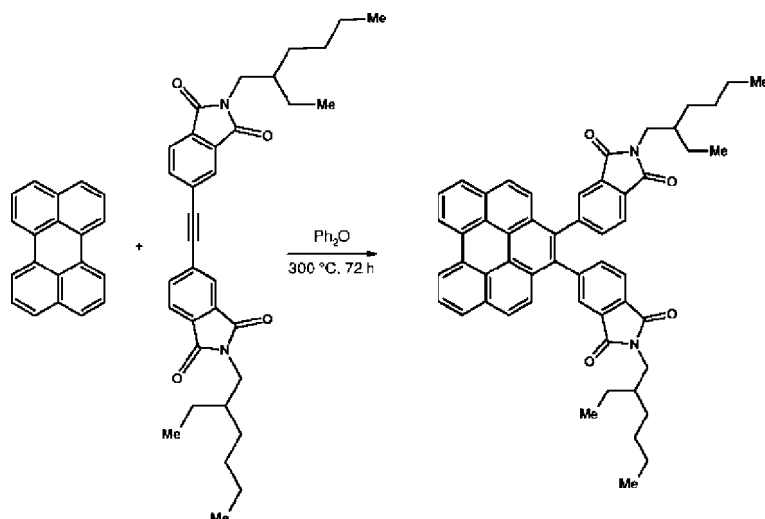
Otrzymywanie 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)naftalenoimid-4-ylo]benzo[ghi]perylen.



W reaktorze stalowym odpornym na nadciśnienie do 20 atmosfer, zamykanym pokrywą (z uszczelką stalową) umieszcza się kolejno perylen, 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)naftalenoimid-4-ylo]acetylen oraz eter difenylowy w proporcjach molowych 1:2:1. Po nasyceniu mieszaniny reakcyjnej argonem (dzięki czemu usunięty zostaje tlen), zamknięciu reaktora za pomocą śrub, prowadzi się reakcję w temperaturze 300°C, przez 72 godziny. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie, na kolumnie z żelom krzemionkowym. Eter difenylowy oraz nieprzereagowane substraty eluuje się pentanem, a produkt, to jest 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)naftalenoimid-4-ylo]benzo[ghi]perylen, za pomocą mieszaniny heksanu z dichlorometanem w stosunku 10:1. Finalnie surowy produkt krystalizuje się z mieszaniny dichlorometan/heksan, co pozwala uzyskać czysty produkt (czystość wyższa niż 97% – ustalona za pomocą NMR) z wydajnością 11%. 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 9.20 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.68–8.58 (m, 2H), 8.26 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.21 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.17 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.97 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.61 (dd, J = 8.4, 7.6 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 4.11 (m, 4H), 1.97 (m, 2H), 1.38 (m, 16H), 0.92 (m, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 164.41, 164.33, 143.87, 133.76, 132.44, 132.07, 131.76, 131.38, 130.72, 130.17, 128.67, 128.57, 128.17, 127.98, 127.36, 127.21, 127.13, 125.47, 125.39, 124.46, 123.21, 122.43, 121.59, 44.29, 37.94, 30.72, 28.66, 24.00, 23.12, 14.11, 10.55. HRMS EI MS: $[\text{M}^+]$ obliczono: 892.4240, wyznaczono: 892.4238.

Przykład 5

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



W reaktorze stalowym odpornym na nadciśnienie do 20 atmosfer, zamykanym pokrywą (z uszczelką stalową) umieszcza się kolejno perylen, 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]acetylen oraz eter difenyłowy w proporcjach molowych 1:2:1. Po usunięciu tlenu z mieszaniny reakcyjnej za pomocą argonu, zamknięciu reaktora za pomocą śrub, prowadzi się reakcję w temperaturze 300°C, przez 72 godziny. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie, na kolumnie z żelazem krzemionkowym. Eter difenyłowy oraz nieprzereagowane substraty eluuje się pentanem, a produkt, to jest 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimid-4-ylo]benzo[ghi]perylen za pomocą mieszaniny heksanu z dichlorometanem w stosunku 10:1. Finalnie surowy produkt krystalizuje się z mieszaniny dichlorometan/heksan otrzymując czysty produkt z wydajnością 35% (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: ^1H 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: $[\text{M}^+]$ obliczono: 790.3771, wyznaczono: 790.3771.

Otrzymane sposobem według wynalazku produkty reakcji mogą być luminoforami, prekursorami nanografenów lub nanomateriałów dla organicznej elektroniki.

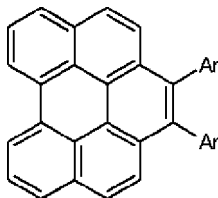
Zastrzeżenia patentowe

- 1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny o wzorze ogólnym 1, w którym grupa aryłowa to aryl wybrany spośród: fenyl, 9,9-dibutylofluoren-2-yl, N-oktylokarbazol-3-yl, p-tert-butylofenyl, p-trifluorometylofenyl, 1-naftyl, N-(2-etyloheksylo)ftaloimid-4-yl, N-(2-etyloheksylo)naftalenoimid-4-yl, 3-pirydył.
- Sposób otrzymywania 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów o wzorze ogólnym 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloadycji różnych 1,2-diaryloacetylenów do wnętrza peryleny z równoczesną eliminacją wodoru, w ten sposób, że do reaktora odpornego na nadciśnienie do 20 atmosfer wprowadza się – w dowolnej kolejności – perylen, 1,2-diaryloacetylen, w którym grupę aryłową stanowi aryl wybrany spośród: fenyl, 9,9-dibutylofluoren-2-yl, N-oktylokarbazol-3-yl, p-tert-butylofenyl, p-trifluorometylofenyl, 1-naftyl, N-(2-etyloheksylo)ftaloimid-4-yl, N-(2-etyloheksylo)naftalenoimid-4-yl, 3-pirydył, oraz wysokowrzący eter

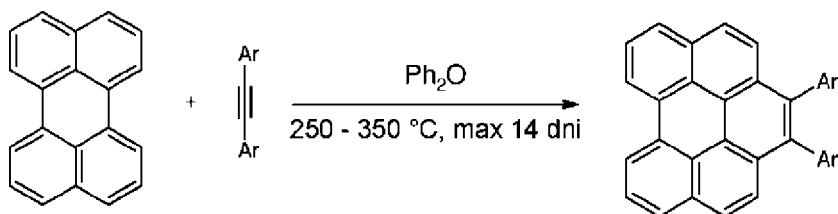
diarylowy, korzystnie eter difenylowy, w proporcjach molowych od 1:1:0,1 do 1:10:10 korzystnie od 1:1:1 do 1:5:2, następnie mieszaninę reakcyjną nasycą się gazem obojętnym, na przykład azotem, a najkorzystniej argonem, przez czas niezbędny do usunięcia tlenu z mieszaniny reakcyjnej, po czym po usunięciu tlenu i zamknięciu reaktora ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze od 250 do 350°C, przez czas nie dłuższy niż czternaście dni.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji cykloaddycji, jej produkty, to jest 1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny wydziela się chromatograficznie, na kolumnie z żelam krzemionkowym, w znany sposób, przy czym najpierw eluuje się rozpuszczalnik oraz nieprzereagowane substraty za pomocą ciekłego węglowodoru nasyconego lub mieszaniny ciekłych węglowodorów nasyconych, korzystnie za pomocą pentanu, a finalnie produkty eluuje się za pomocą heksanu lub mieszaniny heksanu z dichlorometanem, następnie produkty, których czystość po chromatografii jest niższa niż 95% krystalizuje się w znany typowy sposób, otrzymując finalnie czyste produkty z wydajnościami od 20 do 60%.

Rysunki



Wzór 1



Schemat 1