

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238681**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430590**

(22) Data zgłoszenia: **13.07.2019**

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

(54)

Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny

(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
JUSTYNA ŁUCKA, Goczałkowice-Zdrój, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 238681 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny należące do π -rozszerzonych pochodnych peryleny, które to należą do PAHs – grupy policyklicznych węglowodorów aromatycznych (ang. polycyclic aromatic hydrocarbons).

PAHs to grupa związków, do których należą między innymi perylen, benzoperylen, koronen, naftoperylen, bisanten i inne węglowodory pochodzące od peryleny, których struktury można wyprowadzić z peryleny. Do PAHs zalicza się także pochodne uprzednio wymienionych węglowodorów, zawierające różne grupy funkcyjne, w tym imidowe lub estrowe. PAHs przyciągają niesłabnące zainteresowanie 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, C. 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 z grupami estrowymi, mają ogromne znaczenie w technologiach należących do szeroko rozumianej optoelektroniki, na przykład w technologiach: ogniw słonecznych [M. Nakano, H. Mori, S. Shinamura, K. Takimiya: *Naphtho[2,3-b:6,7-b']dichalcogenophenes: Syntheses, Characterizations, and Chalcogene Atom Effects on Organic Field-Effect Transistor and Organic Photovoltaic Devices*, *Chem. Mater.*, 24, 190–198, (2012)], OLEDs (ang. organic light-emitting diodes) [K. Sawabe, M. Imakawa, M. Nakano, T. Yamao, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu: Current-Confinement Structure and Extremely High Current Density in Organic Light-Emitting Transistors, *Adv. Mater.*, 24, 6141–6146, (2012)], FETs (ang. field-effect transistors) [A. Dadvand, A. G. Moiseev, K. Sawabe, W. H. Sun, B. Djukic, I. Chung, T. Takenobu, F. Rosei, D. 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 peryleny, 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, *Chem-PlusChem*, 81, 329–337, (2016)]. PAHs, zawierające heteroatomy w szkielecie 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, 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 peryleny 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]perylene, *Chem. Eur. J.*, 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 Analy-

sis, 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 zostać zrealizowane na różne sposoby i w różnych fragmentach tej molekuly, ale przede wszystkim w obszarze wnętrza (ang. bay region) – na przykład poprzez cykloaddycję Dielsa-Aidera. Rozszerzenie to, prowadzące do benzoperylenu, naftoperylenu, koronenu i ich pochodnych, pozwala na uzyskanie nowych właściwości (szczególnie optycznych) przy zachowaniu zalet PAHs (na przykład termicznej i fotochemicznej stabilności). Dzięki tym 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)].

Będący przedmiotem niniejszego wynalazku π -rozszerzony nafto[1,2,3,4-g]perylen jest znany ze stanu techniki. Był on otrzymywany dwoma metodami – obie oparte były na reakcji cykloaddycji Dielsa-Aidera. W metodzie pierwszej, dwuetapowej przeprowadzono wpieryw cykloaddycję p-benzochinonu do perylenu, prowadzącą do powstania nafto[1,2,3,4-g]peryleno-1,4-chinonu (rolę utleniacza pełnił nitrobenzen), a otrzymany produkt poddano następnie redukcji (stosując czerwony fosfor, HI, 220°C, 60 h) do nafto[1,2,3,4-g]peryleno-1,4-chinonu [R. Ott, F. Wiedemann, A. Zinke: *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate*, 67. Mitt.: Mehrkernige Aromaten durch Diensynthesen mit Perylen, Monatsh. Chem., 99, 2032–2047, (1968)]. Metoda druga polegała na cykloaddycji Dielsa-Aidera benzyny do wnętrza perylenu, przy czym benzyn był generowany trzema różnymi sposobami. Pierwszy sposób polegał na generowaniu benzyny z triflatu 2-trimetylosililofenyli i fluorku tetrabutylamonioowego [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)], drugi – z kwasu antranilowego i azotynu izoamylu [G. Stork, K. Matsuda: Preparation of benzocoronene and intermediates, pat. US 3364274A, (1968)], zaś trzeci – 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)]. Jednakże wydajności opisanych w literaturze cykloaddycji benzyny do wnętrza perylenu były niskie, odpowiednio 45% – pierwszy sposób generowania benzyny, 42% – sposób drugi i 4,8% – sposób trzeci.

Ostatnio pojawił się nowy wariant drugiego z wyżej opisanych sposobów generowania benzynu – z kwasu antranilowego i azotynu izo-amylu. Mianowicie, wpięrw 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. Kovaleva, D. S. Kopchuka, A. P. Krinochkina, A. V. Budeeva, G. V. Zyryanova, P. Venkatapuram, V. L. Rusinova, O. N. Chupakhina, Y. Ural: Reactions of Perylene with Aryne Intermediates, Russian J. Org. Chem., 55, 409–411, (2019)]. Generowany w ten sposób benzyn ulega *in situ* cykloaddycji do perylenu – powstaje nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen z wydajnością 77%. Proces jest więc dwuetapowy, co jest jego poważną wadą. Ponadto, jeśli uwzględnić wydajność syntezy soli diazoniowej, wydajność finalna nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen jest o około 10% niższa.

W literaturze opisano także cykloaddycję podstawionego benzynu, generowanego z 1,4-bis-(trimetylosililo)-2,6-bis(trifluorometylosulfonyloksy)benzenu, do wnęki perylenu, co pozwoliło otrzymać nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen, zawierający podstawniki – trimetylosililowy oraz trifluorometylosulfonylowy [B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. 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 nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen 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 cyklotrimeryzacji typu [2 + 2 + 2] z utworzeniem trimeru o charakterze nanografenu. Jak widać z przedstawionego opisu, powyższa reakcja nie dotyczy jednak syntezy niepodstawionego nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen.

Zatem celem niniejszego wynalazku było usunięcie niedogodności w syntezie π -rozszerzonego perylenu w postaci nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen, w tym osiągnięcie znacznie większej wydajności produktu.

Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen przedstawionego wzorem 1 według wynalazku, polegający na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji benzynu do wnęki perylenu z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy aryn, charakteryzuje się tym, że w reaktorze w atmosferze gazu obojętnego umieszcza się perylen, bezwodny tetrahydrofuran, fluorek tetrabutylamoniowy oraz bezwodny fluorek potasu w proporcjach molowych i objętościowych od 1:5 cm³:5:10 do 1:100 cm³:15:60, korzystnie 1:10 cm³:10:50, następnie wprowadza się triflat 2-trimetylosililofenyłu w ilości od 5 do 15 moli, korzystnie 10 moli na 1 mol perylenu, po czym mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury od 30°C do 80°C, korzystnie do 60°C, i miesza w dowolny sposób w atmosferze gazu obojętnego przez co najmniej 24, korzystnie 120 godzin.

Korzystnie, po zakończeniu reakcji ochładza się zawartość reaktora do temperatury otoczenia i odparowuje lotne frakcje pod zmniejszonym ciśnieniem, korzystnie za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, po czym stałą pozostałość przemywa się kilka razy, korzystnie trzy razy ciekłym niskowrzącym nasyconym węglowodorem, korzystnie pentanem lub heksanem, i finalnie kilka razy, korzystnie trzy razy, wodą w temperaturze od temperatury pokojowej do 60°C, korzystnie w temperaturze od 30°C do 50°C. Następnie, otrzymany osad rozpuszcza się w chloroformie i wykonuje kilkukrotną, korzystnie trzykrotną, ekstrakcję na gorąco za pomocą co najmniej 0,01M, korzystnie 1M, roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia fluorku tetrabutylamoniowego. Po ekstrakcji kwasem neutralizuje się roztwór za pomocą co najmniej 0,5%, korzystnie 5%, wodnego roztworu NaHCO₃, a następnie suszy w dowolny sposób, korzystnie za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, a otrzymaną stałą pozostałość poddaje się sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg, korzystnie poniżej 0,1 mmHg usuwając w ten sposób nieprzereagowany perylen, zaś surowy produkt pozostały po sublimacji przemywa się kilkukrotnie, korzystnie dwukrotnie niskowrzącym eterem, korzystnie dietylowym, otrzymując czysty produkt, to jest nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen o czystości większej niż 97%, z wydajnością do 87%.

Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.

Korzystnie, triflat 2-trimetylosililofenyłu wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej poprzez wkraplanie, z szybkością nie większą niż 20 mmoli na minutę, korzystnie 2 mmole na minutę. Wkraplanie pozwala uniknąć nadmiernej koncentracji arynu i tym samym ograniczyć reakcje uboczne.

Pochodne perylenu, w tym π -rozszerzone, na przykład nafto[1,2,3,4-g_{hi}]perylen, którego metoda syntezy jest przedmiotem niniejszego wynalazku, mogą stanowić atrakcyjne półprodukty w syntezie

bardziej złożonych nanomateriałów, które finalnie mogą znaleźć zastosowanie w technologii elektro-nowej. Mogą też być wykorzystane w syntezie mańorozmiarowych nanografenów. Wspomniana dalsza funkcjonalizacja mogłaby polegać na przykład na cykloaddycji różnych dienofili (bezwodnika maleinowego, acetylenodikarboksylanów i innych) do drugiej wnęki π -rozszerzonego układu.

W odniesieniu do nafto[1,2,3,4-g]peryleny, metoda według wynalazku jest znacznie bardziej efektywna od znanych ze stanu techniki i także polegających na cykloaddycji benzyny do peryleny. Wydajność otrzymanego produktu wzrasta z 45% lub 67% do 87%. Bardzo ważna jest także metoda wydzielania produktu – prosta i wydajna.

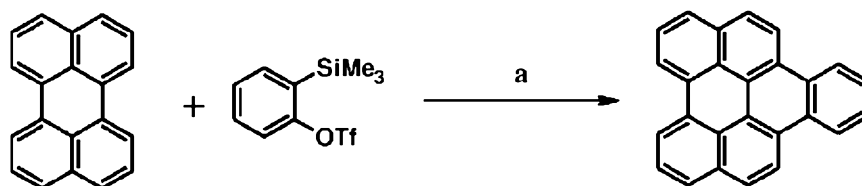
Nieprzereagowany perylen po standardowym oczyszczeniu na drodze resublimacji lub krystalizacji poddaje się recyklingowi.

Przedstawione w niniejszym wynalazku rozwiązanie syntetyczne nie jest oczywiste – poprzedziły go badania różnych sposobów generowania benzyny z komercyjnie dostępnego prekursora tj. triflatu 2-trimetylosililofenyly. Testowano różne warunki prowadzenia reakcji (generowania arynu oraz następnej cykloaddycji i aromatyzacji cykloadduktu). Manipulowano proporcjami molowymi reagentów, użytymi rozpuszczalnikami oraz temperaturą i czasem prowadzenia reakcji, a także sposobem dodawania prekursora arynu do reakcji. Decydujące o uzyskaniu wysokiej wydajności produktu cykloaddycji było użycie dużego nadmiaru fluorku potasu. Kluczowe dla uzyskania czystego produktu było również zastosowanie sublimacji jako metody usuwania nieprzereagowanego peryleny.

Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-g]peryleny według wynalazku zostanie bliżej wyjaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji (Schemat 1), gdzie **a** oznacza reagenty oraz warunki prowadzenia reakcji, to jest układ TBAF/KF, THF, 30–80°C, co najmniej 48 h, natomiast produkt końcowy w postaci nafto[1,2,3,4-g]peryleny przedstawiono wzorem 1.

Przykład 1

Otrzymywanie nafto[1,2,3,4-g]peryleny



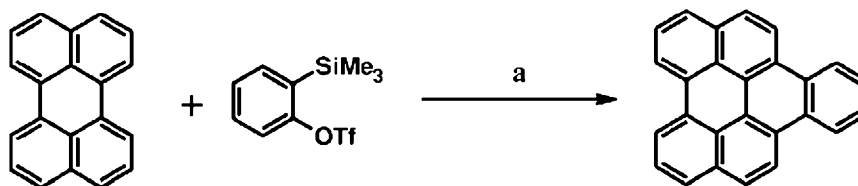
a = TBAF/KF, THF, 60 °C, 120 h

W reaktorze umieszczono 5 mmoli peryleny, 50 ml bezwodnego tetrahydrofuranu, 50 mmoli fluorku tetrabutylamoniowego oraz 250 mmoli fluorku potasu, a następnie wdroplono 50 mmoli prekursora benzyny w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyly, w czasie 10 minut (5 mmoli/min). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 60°C w atmosferze argonu przez 120 godzin, następnie ochłodzono do temperatury otoczenia, dalej odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Pozostałość przemyto trzy razy heksanem, następnie trzy razy wodą w temperaturze 30°C. Kolejno, osad rozpuszczono w chloroformie i wykonano trzy razy ekstrakcję na gorąco za pomocą 1M roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia fluorku tetrabutylamoniowego. Otrzymany roztwór zneutralizowano za pomocą 3% wodnego roztworu NaHCO₃, a następnie suszono poprzez odparowanie rozpuszczalnika za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg celem usunięcia peryleny. Pozostałość po sublimacji przemyto eterem dietylowym, otrzymując nafto[1,2,3,4-g]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego proszku, z wydajnością 86%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analiz NMR oraz HRMS. Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.13–9.06 (m, 2H), 8.98 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.88 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.18 (dd, J = 22.4, 8.4 Hz, 4H), 7.94 (t, J = 7.4 Hz, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 132.76, 131.05, 128.72, 127.99, 127.17, 126.82, 126.80, 126.77, 126.60, 126.52, 123.77, 122.30, 120.87.

HRMS EI MS: m/z obliczono dla C₂₆H₁₄: 326,1096; wyznaczono eksperymentalnie: 326,1097.

Przykład 2**Otrzymywanie nafto[1,2,3,4-ghi]perylenu**

a = TBAF/KF, THF, 70 °C, 120 h

W reaktorze umieszczono 6 mmoli peryleny, 50 ml bezwodnego tetrahydrofuranu, 50 mmoli fluorku terabutyloamoniowego oraz 250 mmoli fluorku potasu, a następnie wdroplono 50 mmoli prekursora benzyny w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyli, w czasie 20 minut (2,5 mmola/min). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 70°C w atmosferze argonu przez 72 godziny, następnie ochłodzono do temperatury otoczenia, dalej odparowano lotne frakcje na wyparce próżniowej. Pozostałość przemyto trzy razy pentanem, następnie trzy razy wodą w temperaturze 30°C. Kolejno, osad rozpuszczono w chloroformie i wykonano trzy razy ekstrakcję na gorąco za pomocą 0,5M roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia fluorku tetrabutyloamoniowego. Otrzymany roztwór zneutralizowano za pomocą 5% wodnego roztworu NaHCO₃, a następnie suszono poprzez odparowanie rozpuszczalnika i dodatkowo za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg celem usunięcia peryleny. Pozostałość po sublimacji przemyto eterem dietylowym, otrzymując nafto[1,2,3,4-ghi]perylen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego proszku, z wydajnością 81%. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analiz NMR oraz HRMS. Odzyskany w etapie sublimacji nieprzereagowany perylen poddano recyklingowi.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.13–9.06 (m, 2H), 8.98 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.88 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.18 (dd, J = 22.4, 8.4 Hz, 4H), 7.94 (t, J = 7.4 Hz, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 132.76, 131.05, 128.72, 127.99, 127.17, 126.82, 126.80, 126.77, 126.60, 126.52, 123.77, 122.30, 120.87.

HRMS EI MS: m/z obliczono dla C₂₆H₁₄: 326,1096; wyznaczono eksperymentalnie: 326,1097.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku może znaleźć zastosowanie jako materiał aktywny w technologii ogniw słonecznych lub technologii OLED. Może też podlegać dalszej funkcjonalizacji, na przykład poprzez cykloaddycję różnych dienofili do drugiej wnęki, na przykład cykloaddycję bezwodnika maleinowego. Produkty tej dalszej funkcjonalizacji również będą atrakcyjne dla organicznej elektroniki i fotowoltaiki. Π-rozszerzone pochodne peryleny, w tym produkt otrzymany metodą według wynalazku, mogą również być prekursorami nanografenów – dzięki dalszej funkcjonalizacji z udziałem drugiej wnęki.

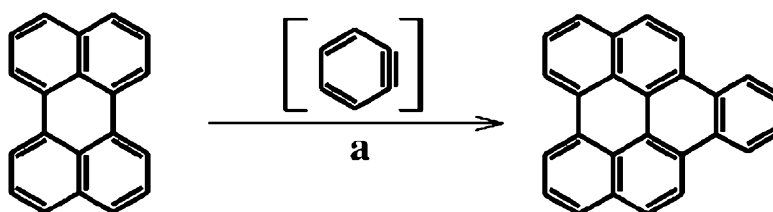
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny przedstawionego wzorem 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloaddycji benzyny do wnęki peryleny z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy aryn, w taki sposób, że w reaktorze w atmosferze gazu obojętnego umieszcza się perylen, bezwodny tetrahydrofuran, fluorek tetrabutyloamoniowy oraz bezwodny fluorek potasu w proporcjach molowych i objętościowych od 1:5 cm³:5:10 do 1:100 cm³:15:60, korzystnie 1:10 cm³:10:50, następnie wprowadza się triflat 2-trimetylosililofenyli w ilości od 5 do 15 moli, korzystnie 10 moli na 1 mol peryleny, po czym mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury od 30°C do 80°C, korzystnie do 60°C, i miesza w dowolny sposób w atmosferze gazu obojętnego przez co najmniej 24, korzystnie 120 godzin.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji ochładza się zawartość reaktora do temperatury otoczenia i odparowuje lotne frakcje pod zmniejszonym ciśnieniem, korzystnie za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, po czym stałą pozostałość przeemywa się kilka razy, korzystnie trzy razy ciekłym niskowrzącym nasyconym węglowodorem,

korzystnie pentanem lub heksanem, i finalnie kilka razy, korzystnie trzy razy, wodą w temperaturze od temperatury pokojowej do 60°C, korzystnie w temperaturze od 30°C do 50°C, następnie, otrzymany osad rozpuszcza się w chloroformie i wykonuje kilkukrotną, korzystnie trzykrotną, ekstrakcję na gorąco za pomocą co najmniej 0,01M, korzystnie 1M, roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia fluorku tetrabutylamonowego, a po ekstrakcji kwasem neutralizuje się roztwór za pomocą co najmniej 0,5%, korzystnie 5%, wodnego roztworu NaHCO₃, a następnie suszy w dowolny sposób, korzystnie za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, a otrzymaną stałą pozostałość poddaje się sublimacji próżniowej pod ciśnieniem poniżej 1 mmHg, korzystnie poniżej 0,1 mmHg usuwając w ten sposób nieprzereagowany perylen, zaś surowy produkt pozostały po sublimacji przemywa się kilkukrotnie, korzystnie dwukrotnie niskowrzącym eterem, korzystnie dietylowym, otrzymując czysty produkt, to jest nafto[1,2,3,4-ghi]perylen z wydajnością do 87%.

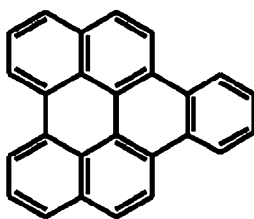
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że triflat 2-trimetylosililofenyłu wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej poprzez wkraplanie, z szybkością nie większą niż 20 mmoli na minutę, korzystnie 2 mmole na minutę.

Rysunki



TBAF/KF, THF, 30-80 °C, co najmniej 48 h,

Schemat 1



Wzór 1