

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 241964 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **433407**

(22) Data zgłoszenia: **2020.03.31**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.10.04 BUP 27/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.02 WUP 01/2023**

(51) MKP:

C07D 471/06 (2006.01)

- | |
|---|
| (73) Uprawniony z patentu:
UNIwersytet Śląski w Katowicach,
Katowice, PL |
| (72) Twórca(-y) wynalazku:
STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
GRAŻYNA SZAFRANIEC-GOROL,
Piekary Śląskie, PL
MAREK MATUSSEK, Chorzów, PL
WITOLD IGNASIAK, Gliwice, PL
PIOTR LODOWSKI, Mysłowice, PL |

(54) Tytuł:

**2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]-
peryleneodiimid oraz sposób jego otrzymywania**

PL 241964 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)-benzo[ghi]perylenodiimid stanowiący pi-rozszerzoną pochodną perylenodiimidu oraz sposób jego 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, to jest których struktury można wyprowadzić z perylenu, a także pochodne poliaromatycznych węglowodorów (polycyclic aromatic hydrocarbons – PAH) zawierające różne grupy funkcyjne (w tym zwłaszcza diimidy) 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]. Duże i stale rosnące znaczenie mają PAH, szczególnie pochodne perylenodiimidu, w szeroko rozumianej optoelektronice, na przykład w technologii ogniw słonecznych [Naphtho[2,3-b:6,7-b']dichalcogenophenes: synthesis, characterizations and chalcogene atom effects on organic field-effect transistors and organic photovoltaic devices, M. Nakano, H. Mori, S. Shinamura, K. Takimiya, Chem. Mater., **2012**, 24, 190–198], OLED [Current-confinement structure and extremely high current density in organic light-emitting transistors, K. Sawabe, M. Imakawa, M. Nakano, T. Yamao, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu, Adv. Mater., **2012**, 24, 6141–6146], OFET [Maximizing field-effect mobility and solid-state luminescence in organic semiconductors, A. Dadvand, A. G. Moiseev, K. Sawabe, W.-H. Sun, B. Djukic, I. Chung, T. Takenobu, Angew. Chem. Int. Ed., **2012**, 51, 3837–3841]. Pochodne perylenu są też składnikami hybrydowych – nieorganiczno-organicznych materiałów, które często są bardziej atrakcyjne dla organicznej elektroniki niż tylko nieorganiczne lub organiczne materiały [Lamellar peptide-cadmium-doped zinc oxide nanohybrids that emit white light, M. K. Manna, A. S. Verma, S. Mukherjee, A. K. Das, ChemPlusChem, **2016**, 81, 329–337]. Szczególne miejsce wśród PAH zajmują peryleno-imidy (PI) i peryleno-diimidy (PDI), ponieważ mają szereg właściwości, dzięki którym są atrakcyjne jako chromofory dla organicznej elektroniki. Po pierwsze wytwarzane są w ekonomiczny sposób z tanich surowców, cechuje je niezwykła termiczna i fotochemiczna stabilność, mają silną tendencję do samoorganizacji oraz nisko leżące FMO. PAH są także prekursorami rozszerzonych sieci węglowych i są traktowane jako mało-rozmiarowe grafeny (jako nanografeny), co zważywszy na znaczenie grafenu we współczesnej nauce i "high technology" czyni PAH jeszcze bardziej znaczącymi [Functionalization of graphene for efficient energy conversion and storage, L. Dai, Acc. Chem. Res., **2013**, 46, 31–42; Photo- and electro-functional self-assembled architectures of porphyrins, T. Hasobe, Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, 14, 15975–15987; Carbocyclization approaches to electron-deficient nanographenes and their analogues, H. Zhylitskaya, M. Stępień, Org. Chem. Front., **2018**, 5, 2395–2414].

W literaturze opisane są nieliczne przykłady związków o strukturze podobnej do 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]peryleno diimidu będącego przedmiotem niniejszego wynalazku. Jest znana mianowicie pochodna 1,12-benzo[ghi]perylenodiimidu zawierająca w pozycjach 1 i 12 grupy 3,4,5-trifluorofenyłowe, otrzymywana w kilku etapach przy czym finalna reakcja to sprzęganie Sonogashiry-Miaury [opis patentowy CN106146496]. Opisano także pochodne koronenu z grupami imidowymi czyli bisimidodibenzo[ghi]peryleno, które zawierają dodatkowo grupy 4-metylofenyłowe lub 4-metoksyfenyłowe [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 pochodne te były otrzymywane w wieloetapowych syntezach.

Chemiczna modyfikacja PAH, w tym perylenodiimidów, jest kluczowa dla sterowania czy wręcz dostrajania (do potrzeb konkretnej technologii, na przykład OLED) ich elektronowych i optycznych właściwości oraz ich zdolności do samoorganizacji [Perylene bisimide dye assemblies as archetype functional supramolecular material, F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, Chem. Rev., **2016**, 116, 962–1052; Electron acceptors based on α -substituted perylenediimide (PDI) for organic solar cells, D. Zhao, Q. Wu, Z. Cai, T. Zheng, W. Chen, J. Lu, L. Yu, Chem. Mater., **2016**, 28, 1139–1146]. Jeśli chodzi o perylen i jego pochodne, w tym PI oraz PDI, to modyfikacje strukturalne są realizowane w pozycjach peri, orto oraz w obszarze zatoki (ang. bay region) [Library of azabenz-annulated core-extended perylene derivatives with divers substitution patterns and tunable electronic and optical properties, M. Schulze, M. Philipp, W. Waigel, D. Schmidt,

F. Wurthner, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 8394–8405]. Modyfikacja struktury perylenu będąca przedmiotem niniejszego wynalazku należy do tej ostatniej klasy. Tak więc produkt tej reakcji, również będący przedmiotem niniejszego wynalazku należy do pi-rozszerzonych – w obszarze wnęki – funkcjonalizowanych PAH. 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 bromowanie-sprzęganie Sonogashiry z monopodstawionym acetylenem – finalnie zachodzi cyklizacja-aromatyzacja (termiczna, fotochemiczna lub katalityczna anulacja) do pochodnych benzo[ghi]perylenu lub koronenu. Druga strategia syntezy "bay-extended PAH" jest jednoetapowa – wykorzystuje się cykloaddycję Dielsa-Aldera do zatoki – jednej (najczęściej) lub obu (rzadziej) różnych dienofili – zawierających podwójne lub potrójne wiązanie. Otrzymane cykloaddukty podlegają następnie aromatyzacji, która zachodzi: a) spontanicznie (wydziela się wódór); b) nadmiar dienofila pełni rolę akceptora wodoru lub c) ma charakter utleniającego odwodornienia (wymagane są organiczne utleniacze – na przykład chloranil). Ta druga strategia, to jest pi-rozszerzenie układu perylenowego za pomocą cykloaddycji Dielsa-Aldera (dienofila z potrójnym wiązaniem, 1,2-bis[(N-2-etyloheksylo)ftaloimido]acetyleny) połączonej z aromatyzacją cykloadduktu (spontaniczną – czyli typu a) jest zastosowana w rozwiązaniu według niniejszego wynalazku. Należy dodać, że metoda według wynalazku zalicza się do szczególnie nowoczesnych – ze względu na ekonomię atomową – metod ekspansji układów pi-elektronowych. Jest mianowicie metodą typu one-step APEX (ang.: Annulative Pi-Extension) stosowaną w syntezie pi-rozszerzonych układów poliaromatycznych, w tym nanografenów [H. Ito, Y. Segawa, K. Murakami, K. Itami, *Polycyclic Arene Synthesis by Annulative π -Extension*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 3–10].

Cykloaddycja Dielsa-Aldera do wnęki N-podstawionych perylenodiimidów, która stanowi jeden z elementów sposobu według wynalazku, jest znana ze stanu techniki. Jednakże dotyczy to jedynie cykloaddycji dienofili z wiązaniem podwójnym, bardzo reaktywnych – na przykład bezwodnika maleinowego [M. Choi, H. Y. Do, *Synthesis of perylene dianhydride-incorporated main chain polyimides and sequential structural transformation through a dipolar cycloaddition*, *React. Func. Polym.*, **2014**, 84, 37–44], maleimidów [patent US6491749B], triazolinodionu [H. Langhals, S. Kirner, *Novel Fluorescent Dyes by the Extension of the Core of Perylenetetracarboxylic Bisimides*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 2000, 365–380]. Natomiast cykloaddycja dienofili z wiązaniem potrójnym, na przykład acetyleny, acetylenodikarboksylanów czy też arynów (znane dla samego perylenu) nie są dla perylenodiimidów znane wcale. Tak więc nie tylko związek będący przedmiotem niniejszego wynalazku ale także reakcja prowadząca do jego uzyskania są nieznanne z dotychczasowego stanu techniki.

Celem twórców niniejszego wynalazku stało się pokazanie nowych możliwości gdy chodzi o ekspansję pi-elektronowego układu perylenodiimidu (PDI) via cykloaddycja dipodstawionego acetyleny typu $\text{Ar-C}\equiv\text{C-Ar}$ do wnęki PDI. Grupy Ar obecne w dienofilu zapewniają interesujące właściwości optyczne i elektrochemiczne finalnego produktu cykloaddycji (na co jasno wskazują wykonane przez twórców niniejszego wynalazku obliczenia DFT). Otrzymana pochodna może też podlegać dalszej funkcjonalizacji, na przykład na drodze cykloaddycji arynu lub bezwodnika ftalowego do drugiej wnęki lub/i reakcji Scholla, co stwarza dalsze możliwości gdy chodzi o syntezę funkcjonalizowanych PAH (polyaromatic hydrocarbons).

Istotę wynalazku stanowi 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid przedstawiony wzorem 1, będący pi-rozszerzoną pochodną perylenodiimidu.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu przedstawionego wzorem 1, będącego pi-rozszerzoną pochodną perylenodiimidu, który polega na tym, że przeprowadza się proces cykloaddycji 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetyleny do wnęki N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimidu z równoczesną eliminacją wodoru, w taki sposób, że do reaktora odpornego na nadciśnienie, korzystnie co najmniej do 5 atmosfer, wprowadza się – w dowolnej kolejności – N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid oraz 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen w proporcjach molowych od 1:1 do 1:10, korzystnie od 1:2 do 1:5. Reaktor zamyka się i wytwarza w nim próżnię, to jest ciśnienie o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, co zapewnia praktycznie usunięcie tlenu i lotnych substancji, po czym prowadzi się reakcję w temperaturze od 260 do 300°C, przez czas nie krótszy niż 24 godziny, korzystnie w temperaturze 285°C przez 96 godzin. Po zakończeniu reakcji cykloaddycji 2,3-bis[N-(2-

-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid wydziela się chromatograficznie, na żelu krzemionkowym, eluując wprawie nieprzereagowany substrat acetylenowy a następnie produkt – wszystko za pomocą ciekłego, chlorowanego węglowodoru, korzystnie chlorku metylenu lub 1,2-dichloroetanu.

W przypadku gdy czystość produktu po chromatografii jest niższa niż 98%, korzystnie poddaje się go ponownej chromatografii na żelu krzemionkowym, przy czym podobnie jak za pierwszym razem elucję produktu prowadzi się za pomocą ciekłego, chlorowanego węglowodoru, korzystnie chlorku metylenu lub 1,2-dichloroetanu.

Alternatywnie, gdy czystość produktu po procesie chromatografii jest niższa niż 98%, produkt dodatkowo krystalizuje się z niskowrzącego, nasyconego węglowodoru, lub z mieszaniny takich węglowodorów, korzystnie z heksanu lub z heptanu lub z eteru naftowego, w typowy sposób, poddając roztwór węglowodorowy procesowi chłodzenia, korzystnie do temperatury poniżej -10°C , po czym wytrącony osad produktu odsącza się i przemywa niskowrzącym, nasyconym węglowodorem, lub mieszaniną takich węglowodorów, korzystnie heksanem lub heptanem lub eterem naftowym, schłodzonymi korzystnie do temperatury poniżej -10°C .

Powyższa procedura, to jest podwójna chromatografia lub alternatywnie chromatografia i krystalizacja, pozwala uzyskać produkt, to jest 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid z wydajnością do 36% i o czystości nie mniejszej niż 98% (NMR).

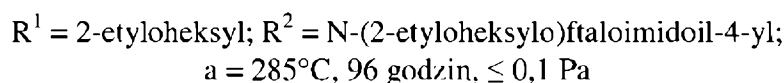
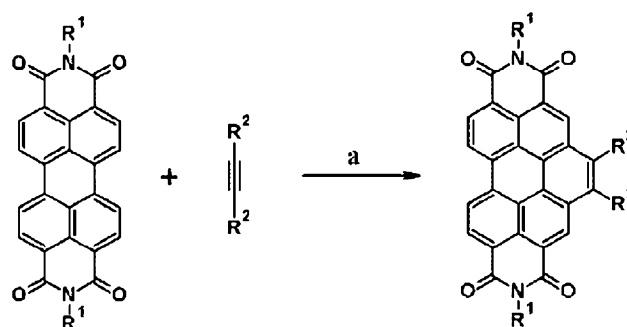
Odzyskane, nieprzereagowane substraty, to jest 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen i N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid oraz rozpuszczalniki (eluent do chromatografii) mogą być ponownie użyte do kolejnych syntez, po standardowym oczyszczeniu.

Jak już zaznaczono, zarówno produkt jak i sposób jego otrzymywania są jak dotąd nieznane. Znana jest wprawdzie cykloaddycja diaryloacetylenów do wnętrza perylenu – jednakże dotyczy to układu niepodstawionego [polskie zgłoszenia patentowe numer P.427053 oraz P.431010]. Obecność grup imidowych (a więc aż czterech podstawników) w strukturze substratu – pochodnej perylenu – mogła zasadniczo wpłynąć na reaktywność, w tym na skłonność do cykloaddycji. Wykonane obliczenia kwantowe, metodą DFT, pokazały jednak, że reakcja jest możliwa do zrealizowania. Otóż okazało się, iż energie aktywacji reakcji modelowych, to jest cykloaddycji acetylenu do perylenu oraz jego tetrapodstawionych pochodnych są prawie identyczne, bez względu na rodzaj podstawnika (jego charakter elektronowy). Obliczenia, wykonane w ramach prac nad metodą według wynalazku, czyli wyniki chemisty in silico znalazły pełne potwierdzenie w eksperymentach. Udało się mianowicie ustalić warunki, w których cykloaddycja Dielsa-Aldera 1,2-diaryloacetylenów do wnętrza perylenu i diimidu zachodziła efektywnie, z dobrą wydajnością. Wyniki obliczeń były zaskakujące – spodziewano się bowiem zasadniczego wpływu aż czterech podstawników na reaktywność układu perylenowego (podstawnikami modelowymi były grupy nitrowe i aminowe). Świadczy to o nieoczywistości rozwiązania. Sprawdzono ponadto, że możliwe jest usunięcie nieprzereagowanych substratów chromatograficznie, na żelu krzemionkowym. Jest to szczególnie istotne, ponieważ 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen był korzystnie stosowany w dużym nadmiarze w stosunku do substratu perylenowego, pełnił także rolę rozpuszczalnika. Sprawdzono również, że odzyskane po reakcji nieprzereagowane substraty mogą być ponownie użyte do kolejnej reakcji – po typowej krystalizacji lub chromatografii na żelu – oba te warianty zostały sprawdzone. Równie ważne było sprawdzenie, czy faktycznie usunięcie tlenu i lotnych substancji, na przykład reszkowych rozpuszczalników będzie miało istotny i pozytywny wpływ na wynik reakcji. Testy potwierdziły, iż usunięcie tlenu i lotnych składników mieszanin reakcyjnych za pomocą próżni poniżej 0,1 Pa ma zdecydowanie istotny i korzystny wpływ na wyniki syntez. Wydajność produktu wzrasta nawet o 50% (chodzi o wzrost względny), nie obserwuje się ciemnienia mieszaniny poreakcyjnej, a wydzielenie czystego produktu cykloaddycji jest bardziej efektywne i łatwiejsze.

Sposób otrzymywania pi-rozszerzonej pochodnej perylenodiimidu, w postaci 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu według wynalazku zostanie bliżej objaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji (schemat 1).

Przykład 1

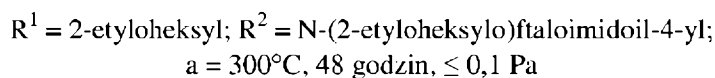
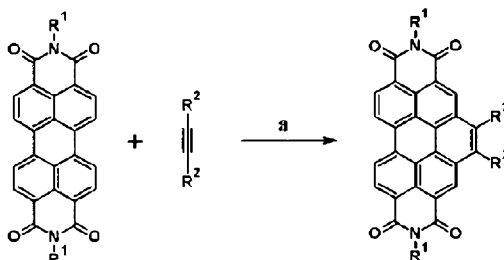
Otrzymywanie 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid i 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen w proporcjach molowych 1:5. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, zatapia się ją za pomocą typowego palnika szklarskiego i prowadzi się reakcję w temperaturze 285°C, przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelalem krzemionkowym stosując chlorek metylenu jako eluent. Wpierw eluowany jest nadmiarowy substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia a następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid. Otrzymany produkt poddaje się ponownie chromatografii, w sposób jak to opisano powyżej. Takie postępowanie pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 36%. Eluent oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.36 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H), 9.09 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 8.88 (d, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.87 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H), 7.82 – 7.73 (m, 2H), 7.69 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 4.11 (m, 4H), 3.65 (t, $J = 6.3 \text{ Hz}$, 4H), 2.00 – 1.94 (m, 2H), 1.94 – 1.87 (m, 2H), 1.41 – 1.25 (m, 34H), 0.97 – 0.85 (m, 22H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 167.92, 167.86, 163.88, 163.74, 143.25, 139.08, 136.36, 133.42, 132.59, 132.44, 131.82, 129.63, 129.54, 128.92, 126.88, 125.38, 125.03, 123.67, 123.54, 123.49, 122.34, 42.28, 42.14, 38.30, 38.02, 30.80, 30.49, 28.71, 28.46, 24.08, 23.87, 23.05, 22.95, 14.05, 14.03, 10.63, 10.35. HRMS APCI $[\text{M}+\text{H}]^+$ obliczono: 1153.6054, wyznaczono: 1153.6091.

Przykład 2

Otrzymywanie 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.

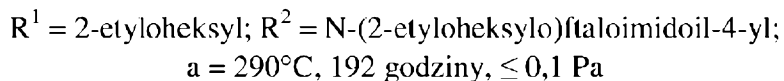
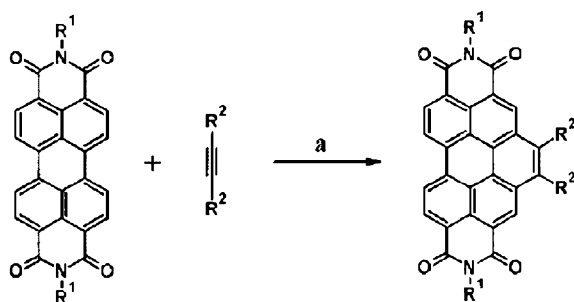


W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid i 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen w proporcjach

molowych 1:1. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa zatapia się ją w typowy sposób – za pomocą palnika szklarskiego. Po zamknięciu ampuly prowadzi się reakcję w temperaturze 300°C, przez 48 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelom krzemionkowym stosując chlorek metylenu jako eluent. Wpierw eluowany jest nadmiarowy substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia a następnie praktycznie czysty produkt to jest 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid. Otrzymany produkt poddaje się ponownie chromatografii, w sposób jak to opisano powyżej. Powyższa procedura pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 15%. Eluent oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 9.09 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.88 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.82 – 7.73 (m, 2H), 7.69 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.11 (m, 4H), 3.65 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 2.00 – 1.94 (m, 2H), 1.94 – 1.87 (m, 2H), 1.41 – 1.25 (m, 34H), 0.97 – 0.85 (m, 22H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 167.92, 167.86, 163.88, 163.74, 143.25, 139.08, 136.36, 133.42, 132.59, 132.44, 131.82, 129.63, 129.54, 128.92, 126.88, 125.38, 125.03, 123.67, 123.54, 123.49, 122.34, 42.28, 42.14, 38.30, 38.02, 30.80, 30.49, 28.71, 28.46, 24.08, 23.87, 23.05, 22.95, 14.05, 14.03, 10.63, 10.35. HRMS APCI $[\text{M}+\text{H}]^+$ obliczono: 1153.6054, wyznaczono: 1153.6091.

Przykład 3

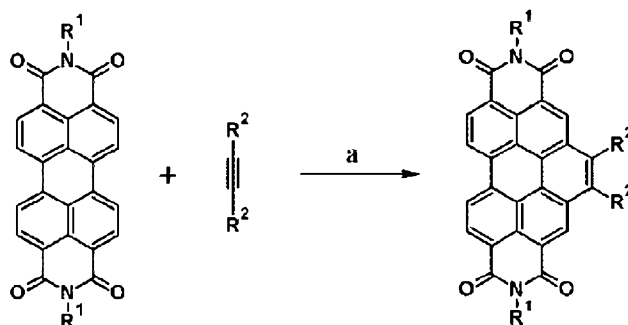
Otrzymywanie 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid i 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen w proporcjach molowych 1:10. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa zatapia się ją za pomocą szklarskiego palnika i prowadzi się reakcję w temperaturze 290°C, przez 192 godziny. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelom krzemionkowym stosując chlorek metylenu jako eluent. Wpierw eluowany jest nadmiarowy substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia a następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid. Finalnie produkt dodatkowo krystalizuje się z heksanu, w typowy sposób, chłodząc roztwór heksanowy do temperatury poniżej -10°C, po czym wytrącony osad produktu odsącza się i przemywa heksanem schłodzonym do temperatury poniżej -10°C w ilości 5 mL. Powyższa procedura pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 18%. Eluent oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 9.09 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.88 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.82 – 7.73 (m, 2H), 7.69 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.11 (m, 4H), 3.65 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 2.00 – 1.94 (m, 2H), 1.94 – 1.87 (m, 2H), 1.41 – 1.25 (m, 34H), 0.97 – 0.85 (m, 22H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 167.92, 167.86, 163.88, 163.74, 143.25, 139.08, 136.36, 133.42, 132.59, 132.44, 131.82, 129.63, 129.54, 128.92, 126.88, 125.38, 125.03, 123.67, 123.54, 123.49, 122.34, 42.28, 42.14, 38.30, 38.02, 30.80, 30.49, 28.71, 28.46, 24.08, 23.87, 23.05, 22.95, 14.05, 14.03, 10.63, 10.35. HRMS APCI $[\text{M}+\text{H}]^+$ obliczono: 1153.6054, wyznaczono: 1153.6091.

Przykład 4

Otrzymywanie 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.

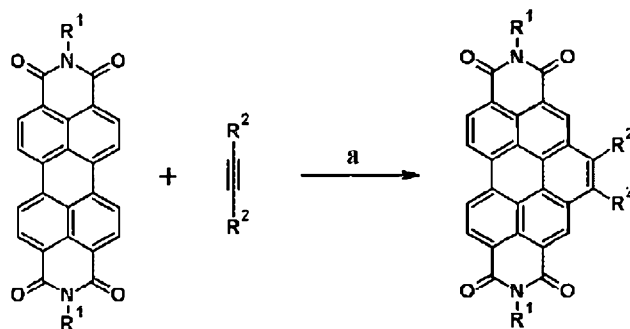


$R^1 = 2\text{-etyloheksyl}$; $R^2 = N\text{-(2-etyloheksylo)ftaloimidoil-4-yl}$;
 $a = 285^\circ\text{C}$, 96 godzin, $\leq 0,1 \text{ Pa}$

W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid i 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen w proporcjach molowych 1:2. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, zatapia się ją za pomocą typowego palnika szklarskiego i prowadzi się reakcję w temperaturze 285°C , przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelalem krzemionkowym stosując 1,2-dichloroetan jako eluent. Wpiero eluowany jest nadmiarowy substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia a następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid. Finalnie produkt krystalizuje się z heptanu, w typowy sposób, chłodząc roztwór heptanowy do temperatury poniżej -10°C , po czym wytrącony osad produktu odsącza się i przemywa 5 mL heptanu schłodzonego do temperatury poniżej -10°C . Takie postępowanie pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 24%. Eluent oraz odzyskane, nieprereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.36 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H), 9.09 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 8.88 (d, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.87 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H), 7.82 – 7.73 (m, 2H), 7.69 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 4.11 (m, 4H), 3.65 (t, $J = 6.3 \text{ Hz}$, 4H), 2.00 – 1.94 (m, 2H), 1.94 – 1.87 (m, 2H), 1.41 – 1.25 (m, 34H), 0.97 – 0.85 (m, 22H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 167.92, 167.86, 163.88, 163.74, 143.25, 139.08, 136.36, 133.42, 132.59, 132.44, 131.82, 129.63, 129.54, 128.92, 126.88, 125.38, 125.03, 123.67, 123.54, 123.49, 122.34, 42.28, 42.14, 38.30, 38.02, 30.80, 30.49, 28.71, 28.46, 24.08, 23.87, 23.05, 22.95, 14.05, 14.03, 10.63, 10.35. HRMS APCI $[M+H]^+$ obliczono: 1153.6054, wyznaczono: 1153.6091.

Przykład 5

Otrzymywanie 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.

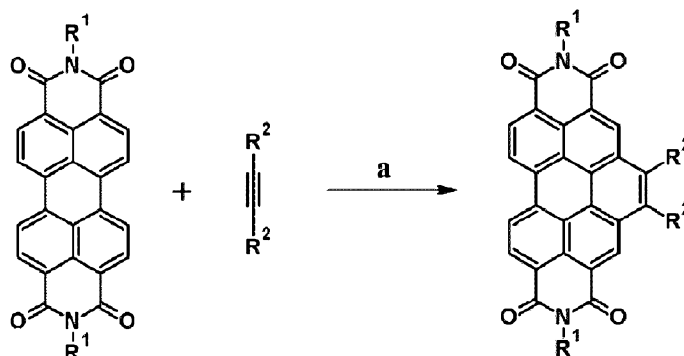


$R^1 = 2\text{-etyloheksyl}$; $R^2 = N\text{-(2-etyloheksylo)ftaloimidoil-4-yl}$;
 $a = 285^\circ\text{C}$, 96 godzin, $\leq 0,1 \text{ Pa}$

W stalowym reaktorze odpornym na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid i 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen w proporcjach molowych 1:5. Po zamknięciu i wytworzeniu w reaktorze – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, prowadzi się reakcję w temperaturze 285°C, przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelem krzemionkowym stosując chlorek metylenu jako eluent. Wpierw eluowany jest nadmiarowy substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia a następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid. Finalnie produkt krystalizuje się z eteru naftowego, w typowy sposób, chłodząc roztwór w eterze naftowym do temperatury poniżej -10°C, po czym wytrącony osad produktu odsącza się i przemywa 5 mL eteru naftowego schłodzonego do temperatury poniżej -10°C. Takie postępowanie pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 36%. Eluent oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 9.09 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.88 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.82 – 7.73 (m, 2H), 7.69 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.11 (m, 4H), 3.65 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 2.00 – 1.94 (m, 2H), 1.94 – 1.87 (m, 2H), 1.41 – 1.25 (m, 34H), 0.97 – 0.85 (m, 22H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 167.92, 167.86, 163.88, 163.74, 143.25, 139.08, 136.36, 133.42, 132.59, 132.44, 131.82, 129.63, 129.54, 128.92, 126.88, 125.38, 125.03, 123.67, 123.54, 123.49, 122.34, 42.28, 42.14, 38.30, 38.02, 30.80, 30.49, 28.71, 28.46, 24.08, 23.87, 23.05, 22.95, 14.05, 14.03, 10.63, 10.35. HRMS APCI $[\text{M}+\text{H}]^+$ obliczono: 1153.6054, wyznaczono: 1153.6091.

Przykład 6

Otrzymywanie 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



$\text{R}^1 = 2\text{-etyloheksyl}; \text{R}^2 = \text{N-(2-etyloheksylo)ftaloimidoil-4-yl};$

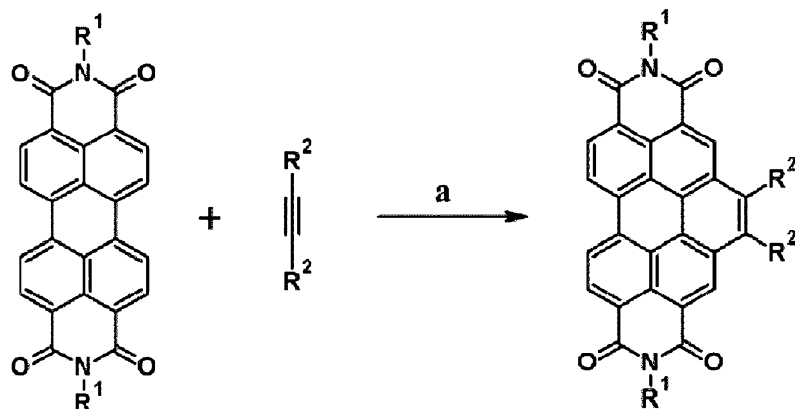
$a = 285^\circ\text{C}, 96 \text{ godzin}, \leq 0,1 \text{ Pa}$

W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid i 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen w proporcjach molowych 1:5. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, zatapia się ją za pomocą typowego palnika szklarskiego i prowadzi się reakcję w temperaturze 285°C, przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelem krzemionkowym stosując chlorek metylenu jako eluent. Wpierw eluowany jest nadmiarowy substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia a następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid. Finalnie produkt krystalizuje się z heksanu, w typowy sposób, chłodząc roztwór heksanowy do temperatury poniżej -10°C, po czym wytrącony osad produktu odsącza się i przemywa 5 mL heksanu schłodzonego do temperatury poniżej -10°C. Takie postępowanie pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 36%. Rozpuszczalniki oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 9.09 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.88 (d,

$J = 3.5$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.82 – 7.73 (m, 2H), 7.69 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.11 (m, 4H), 3.65 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 2.00 – 1.94 (m, 2H), 1.94 – 1.87 (m, 2H), 1.41 – 1.25 (m, 34H), 0.97 – 0.85 (m, 22H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 167.92, 167.86, 163.88, 163.74, 143.25, 139.08, 136.36, 133.42, 132.59, 132.44, 131.82, 129.63, 129.54, 128.92, 126.88, 125.38, 125.03, 123.67, 123.54, 123.49, 122.34, 42.28, 42.14, 38.30, 38.02, 30.80, 30.49, 28.71, 28.46, 24.08, 23.87, 23.05, 22.95, 14.05, 14.03, 10.63, 10.35. HRMS APCI $[\text{M}+\text{H}]^+$ obliczono: 1153.6054, wyznaczono: 1153.6091.

Przykład 7

Otrzymywanie 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



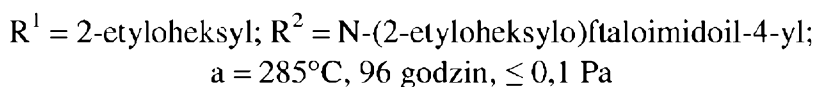
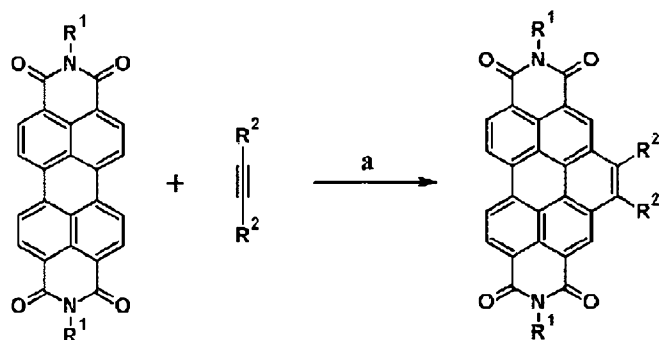
$\text{R}^1 = 2\text{-etyloheksyl}$; $\text{R}^2 = \text{N}-(2\text{-etyloheksylo})\text{ftaloimidoil-4-yl}$;

$a = 285^\circ\text{C}$, 96 godzin, $\leq 0,1$ Pa

W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid i 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen w proporcjach molowych 1:5. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, zatapia się ją za pomocą typowego palnika szklarskiego i prowadzi się reakcję w temperaturze 285°C , przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelem krzemionkowym stosując chlorek metylenu jako eluent. Wpierw eluowany jest nadmiarowy substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia a następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid. Powyższa procedura pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 30%. Eluent oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 9.09 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.88 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.82 – 7.73 (m, 2H), 7.69 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.11 (m, 4H), 3.65 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 2.00 – 1.94 (m, 2H), 1.94 – 1.87 (m, 2H), 1.41 – 1.25 (m, 34H), 0.97 – 0.85 (m, 22H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 167.92, 167.86, 163.88, 163.74, 143.25, 139.08, 136.36, 133.42, 132.59, 132.44, 131.82, 129.63, 129.54, 128.92, 126.88, 125.38, 125.03, 123.67, 123.54, 123.49, 122.34, 42.28, 42.14, 38.30, 38.02, 30.80, 30.49, 28.71, 28.46, 24.08, 23.87, 23.05, 22.95, 14.05, 14.03, 10.63, 10.35. HRMS APCI $[\text{M}+\text{H}]^+$ obliczono: 1153.6054, wyznaczono: 1153.6091.

Przykład 8

Otrzymywanie 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu.



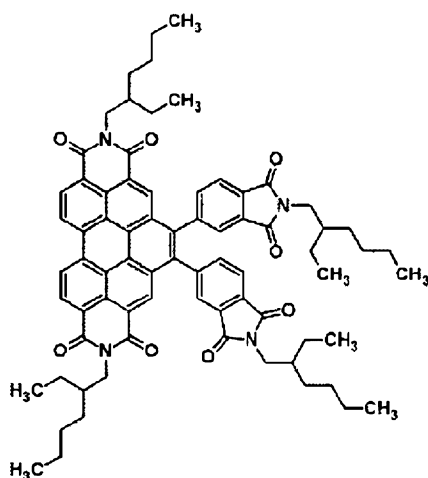
W szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do co najmniej 5 atmosfer, umieszcza się N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid i 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen w proporcjach molowych 1:5. Po wytworzeniu w ampule – za pomocą pompy próżniowej – próżni, to jest ciśnienia o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, zatapia się ją za pomocą typowego palnika szklarskiego i prowadzi się reakcję w temperaturze 285°C, przez 96 godzin. Po tym czasie produkt reakcji wydziela się chromatograficznie na kolumnie z żelalem krzemionkowym stosując 1,2-dichloroetan jako eluent. Wpierw eluowany jest nadmiarowy substrat acetylenowy i niektóre zanieczyszczenia a następnie praktycznie czysty produkt, to jest 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid. Otrzymany produkt poddaje się ponownie chromatografii, w sposób jak to opisano powyżej. Takie postępowanie pozwala uzyskać produkt o czystości wyższej niż 98% (co ustalono za pomocą NMR), z wydajnością 35%. Eluent oraz odzyskane, nieprzereagowane substraty podlegają recyklingowi, to jest mogą być użyte do kolejnych reakcji (po standardowym oczyszczeniu). Dane fizykochemiczne produktu (jak dotąd nieopisanego w literaturze) są następujące: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.36 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H), 9.09 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 8.88 (d, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.87 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H), 7.82 – 7.73 (m, 2H), 7.69 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 4.11 (m, 4H), 3.65 (t, $J = 6.3 \text{ Hz}$, 4H), 2.00 – 1.94 (m, 2H), 1.94 – 1.87 (m, 2H), 1.41 – 1.25 (m, 34H), 0.97 – 0.85 (m, 22H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 167.92, 167.86, 163.88, 163.74, 143.25, 139.08, 136.36, 133.42, 132.59, 132.44, 131.82, 129.63, 129.54, 128.92, 126.88, 125.38, 125.03, 123.67, 123.54, 123.49, 122.34, 42.28, 42.14, 38.30, 38.02, 30.80, 30.49, 28.71, 28.46, 24.08, 23.87, 23.05, 22.95, 14.05, 14.03, 10.63, 10.35. HRMS APCI $[M+H]^+$ obliczono: 1153.6054, wyznaczono: 1153.6091.

Otrzymany sposobem według wynalazku produkt reakcji, to jest 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid należący do pi-rozszerzonych pochodnych perylenodiimidu może być luminoforem, prekursorem nanografenów lub nanomateriałów dla organicznej elektroniki, składnikiem warstw aktywnych, na przykład w OLED-ach. Jego właściwości spektroskopowe są odmienne od prekursora, to jest diimidu, emituje światło barwy żółto zielonej podczas gdy prekursor pomarańczowo-czerwonej. Produkt jest także funkcjonalizowanym nanografenem i prekursorem nanografenów o bardziej złożonej budowie. Dalsze przekształcenia tej molekuly mogłyby polegać na cykloaddycji różnych dienofili „z drugiej strony” lub na cyklo-dehydrokondensacji. Tak więc otrzymany sposobem według wynalazku 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid jest zarówno atrakcyjnym nanomateriałem jak i substratem do syntezy bardziej złożonych struktur.

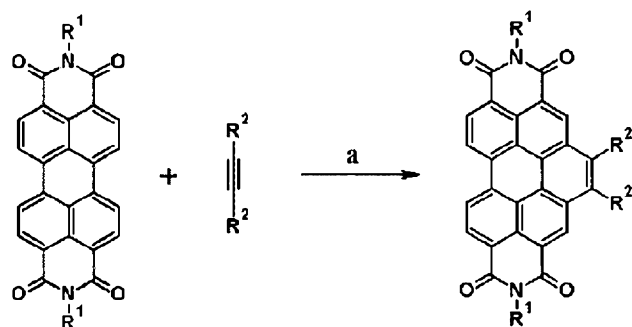
Zastrzeżenia patentowe

1. 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid przedstawiony wzorem 1, stanowiący pi-rozszerzoną pochodną perylenodiimidu.
2. Sposób otrzymywania 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimidu przedstawionego wzorem 1, będącego pi-rozszerzoną pochodną perylenodiimidu, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces cykloaddycji 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetyleny do wnętrza N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimidu z równoczesną eliminacją wodoru, w taki sposób, że do reaktora odpornego na nadciśnienie, korzystnie co najmniej do 5 atmosfer, wprowadza się – w dowolnej kolejności – N,N'-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid oraz 1,2-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]acetylen w proporcjach molowych od 1:1 do 1:10, korzystnie od 1:2 do 1:5, następnie reaktor zamyka się i wytwarza w nim próżnię, to jest ciśnienie o wartości nie wyższej niż 0,1 Pa, po czym prowadzi się reakcję w temperaturze od 260 do 300°C, przez czas nie krótszy niż 24 godziny, korzystnie w temperaturze 285°C przez 96 godzin, a po zakończeniu reakcji cykloaddycji 2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftaloimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid wydziela się chromatograficznie, na żelu krzemionkowym, eluując wprawie nieprzereagowany substrat acetylenowy a następnie produkt – wszystko za pomocą ciekłego, chlorowanego węglowodoru, korzystnie chlorku metylenu lub 1,2-dichloroetanu.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w przypadku gdy czystość produktu po chromatografii jest niższa niż 98%, poddaje się go ponownej chromatografii na żelu krzemionkowym przy czym podobnie jak za pierwszym razem elucję produktu prowadzi się za pomocą ciekłego, chlorowanego węglowodoru, korzystnie chlorku metylenu lub 1,2-dichloroetanu.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że alternatywnie, gdy czystość produktu po procesie chromatografii jest niższa niż 98%, produkt dodatkowo krystalizuje się z niskowrzącego, nasyconego węglowodoru lub z mieszaniny takich węglowodorów, korzystnie z heksanu lub z heptanu lub z eteru naftowego, w typowy sposób, poddając roztwór węglowodorowy procesowi chłodzenia, korzystnie do temperatury poniżej -10°C, po czym wytrącony osad produktu odsącza się i przemywa niskowrzącym, nasyconym węglowodorem, lub mieszaniną takich węglowodorów, korzystnie heksanem lub heptanem lub eterem naftowym, schłodzonymi korzystnie do temperatury poniżej -10°C.

Rysunki



Wzór 1



$R^1 = 2\text{-etyloheksyl}; R^2 = N\text{-(2-etyloheksylo)ftaloimidoil-4-yl};$
 $260\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}, > 24\text{ h}, \leq 0,1\text{ Pa}$

Schemat 1