

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246120 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443459**

(22) Data zgłoszenia: **2023.01.11**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.07.15 BUP 29/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.02 WUP 49/2024**

(51) MKP:

C07D 471/06 (2006.01)

C07B 37/02 (2006.01)

- (73) Uprawniony z patentu:
**UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,
Katowice, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
**STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
MICHAŁ FILAPEK, Czechowice-Dziedzice, PL
MILENA JAROSZ, Przybradz, PL
PIOTR LODOWSKI, Mysłówice, PL
KRZYSZTOF ZEMLAK, Gliwice, PL
BARTŁOMIEJ KULA, Rybnik, PL
MAREK MATUSSEK, Chorzów, PL
PATRYCJA FILIPEK, Orzesze, PL**
- (74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak,
Dąbrowa Górnicza, PL**

(54) Tytuł:

N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania

PL 246120 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid będący nową pochodną perylenobisimidu oraz sposób jego otrzymywania.

N,N-dialkilopodstawione pochodne cis-dibenzoperylenodiimidu oraz układ niepodstawiony są znane ze stanu techniki. Jednakże wśród znanych pochodnych nie ma takiej z grupami 2-etyloheksylo- wymi będącej przedmiotem niniejszego wynalazku. Co jednak szczególnie ważne, metoda, która została opracowana i wykorzystana na potrzeby wytworzenia tej pochodnej nie jest znana. W 2001 roku opisano dimeryzację 1,8-naftalenoimidu oraz jego N-podstawionych pochodnych do perylenodiimidu i jego N,N-dipodstawionych pochodnych wobec układu t-BuOK-DBN (DBN – diazabicykloundecen) [A „green” route to perylene dyes: direct coupling reactions of 1,8-naphthalimide and related compounds under mild conditions using a „new” base complex reagent, t-BuOK/DBN, T. Sakamoto, Ch. Pac, J. Org. Chem., 2001, 66, 94–98]. Wydajności tych reakcji były zróżnicowane, zależne od podstawnika przy atomie azotu. Jednakże te reakcje dotyczyły pochodnych naftalenu (i perylenu) nie zaś antracenu (i dibenzoperylenu). Stanowiły więc jedynie punkt wyjścia do reakcji na bardziej złożonych układach, w których możliwa była już izomeria produktów dimeryzacji. W 2008 roku opisano dimeryzację szeregu N-podstawionych antracenoimidów do N,N-dipodstawionych pochodnych dibenzoperylenoimidu za pomocą KOH [Anthracene carboxyimides and their dimers, H. Langhals, G. Schonmann, K. Polborn, Chem. Eur. J., 2008, 14, 5290–5303]. Jednakże wydajności tych reakcji były niskie a ponadto powstawał praktycznie wyłącznie izomer trans, który nie może podlegać dalszej ekspansji via cykloaddycja. W 2009 roku opisano metodę dimeryzacji N-mezytyloantracenoimidu do odpowiedniej pochodnej dibenzoperylenodiimidu za pomocą układu t-BuOK-DBN (diazabicyklononenu) [Bisanthracene bis(dicarboxylic imide)s as soluble and stable NIR dyes, J.H. Yao, Ch. Chi, J. Wu, KP. Loh, Chem. Eur. J., 2009, 15, 9299–9302]. Izomer cis otrzymywano z wysoką, bo 85% wydajnością. Dimeryzację szeregu N-podstawionych imidów wobec układu t-BuOK/DBN, w tym pochodnych antracenoimidu opisano jeszcze w pracy doktorskiej [New routes for the synthesis of novel aceanthrene green, phenazine and azaperylene dyes and lateral ring extension of aceanthrene green dyes, Sherif Abdel moez Mohamed Ahmed Aly, Department of Chemistry, Ludwig-Maximilians-University, Munich, 2011]. Próby powtórzenia syntezy opisanej w dwóch ostatnich pracach (Chem. Eur. J. oraz dysertacja z 2011) przez twórców niniejszego wynalazku nie powiodły się lub otrzymywano produkt z niską wydajnością i zanieczyszczony mimo wielokrotnych prób i testów. Ponadto próby zastosowania powyższej procedury do syntezy pochodnej będącej przedmiotem niniejszego wynalazku zakończyły się całkowitym niepowodzeniem.

Wobec powyższego zdecydowano się opracować nową metodę syntezy, która pozwoli na otrzymanie tytułowej pochodnej. Co ważne, wybór grupy 2-etyloheksylowej nie jest przypadkowy – jest to bowiem grupa bardzo często występująca w pochodnych perylenodiimidu, umożliwiająca solubilizację tego nanomateriału [APEX strategy represented by Diels-Alder cycloadditions–new opportunities for the syntheses of functionalised PAHs, A. Kurpanik, M. Matussek, G. Szafraniec-Gorol, M. Filapek, P. Lodowski, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, J. G. Małecki, B. Machura, M. Małecka, W. Danikiewicz, S. Pawlus, S. Krompiec, Chem. Eur. J., 2020, 26, 12150–12157; Diels-Alder cycloaddition to bay region of perylene and its derivatives as an attractive APEX strategy for PAHs’ core expansion: theoretical and practical aspects, A. Kurpanik, M. Matussek, P. Lodowski, G. Szafraniec-Gorol, M. Krompiec, S. Krompiec, Molecules, 2020, 25, 5373, CN110483518 (Yanshan University, 2019); CN106632412 (Wuhan Institute of Technology, 2017); US2021/130298 (Council of Scientific and Industrial reaserch, 2021)].

Celem twórców niniejszego wynalazku było otrzymanie nowej pochodnej cis-dibenzoperylenodiimidu zawierającej grupy 2-etyloheksylowe przy obu atomach azotu. Ponadto celem twórców było opracowanie metody syntezy, bardziej efektywnej od metod znanych dla związków strukturalnie podobnych. Jak to już napisano powyżej, znana metoda syntezy związku strukturalnie podobnego zawiodła. Ponadto, i to jest bardzo istotne, metoda według niniejszego wynalazku jest bardziej ekologiczna, bowiem zamiast toksycznego DBN stosuje się eter koronowy.

Istotę wynalazku stanowi N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o wzorze 1.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu o wzorze 1 polegający na tym, że przeprowadza się proces chemicznej dimeryzacji pochodnej antracenu, to jest N-(2-etyloheksylo)-antraceno-karboksyimidu, w taki sposób, że do reaktora wprowadza się substrat w postaci N-(2-etyloheksylo)-antraceno-karboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik w postaci eteru dialkylowego glikolu mono-, di- lub trietylenowego, w ilości od 5 do 20 ml na 1 mmol substratu, korzystnie 10 ml na 1 mmol substratu, i poddaje się mieszaniu, następnie, nadal mieszając,

do otrzymanego roztworu dodaje się eter koronowy w ilości od 0,5 do 50 mmoli na 1 mmol substratu, korzystnie 4,5 mmola na 1 mmol substratu i tert-butanolan potasu w ilości od 0,5 do 70 mmoli na 1 mmol substratu, korzystnie 6 mmoli na 1 mmol substratu, po czym całość ogrzewa się w temperaturze od 80 do 130°C, korzystnie w 100°C, przez czas od 1 do 24 godzin, korzystnie przez 3 godziny, następnie ochładza się do temperatury nie wyższej niż 20°C, po czym mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorowanym, niskowrzącym węglowodorze, stosując od 10 do 200 ml, korzystnie 50 ml tego rozpuszczalnika na 1 mmol substratu, zaś otrzymany roztwór przemywa się, korzystnie dwukrotnie, kwasem solnym o stężeniu od 15 do 38%, korzystnie 35%, stosując od 5 do 30 ml, korzystnie 5 ml tego kwasu na 1 mmol substratu, po czym w kolejnym etapie, to jest po przemyciu kwasem roztwór przemywa się wodą stosując od 10 do 1000 ml, korzystnie 300 ml wody na 1 mmol substratu, a po przemyciu wodą roztwór osusza się, następnie odsącza się środek suszący, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem i dodaje się do wysuszonego roztworu żel krzemionkowy w ilości od 5 do 100 g na 1 mmol substratu, korzystnie 10 g żelu na 1 mmol substratu, po czym odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce nanosząc w ten sposób produkt oraz inne stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy, następnie otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu za pomocą niskowrzącego, chlorowanego węglowodoru lub niskowrzącego estru alifatycznego, eluując w pierwszym etapie nieprzereagowany substrat, a finalnie mieszaninę izomerycznych produktów dimeryzacji, to jest mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, z której to mieszaniny eluuje się ostatecznie oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, to jest N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid, w taki sposób, że poddaje się tę mieszaninę chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym eluując produkt za pomocą niskowrzącego, chlorowanego węglowodoru lub niskowrzącego estru alifatycznego.

Korzystnie, jako rozpuszczalnik mieszany w pierwszym etapie z substratem stosuje się eter dimetylowy glikolu dietylenowego.

Korzystnie, składniki miesza się mechanicznie, korzystnie za pomocą mieszadła magnetycznego.

Korzystnie, jako eter koronowy stosuje się eter 18-korona-6.

Korzystnie, jako chlorowany, niskowrzący węglowódor stosuje się chlorek metylenu albo chloroform.

Korzystnie, jako niskowrzący ester alifatyczny stosuje się octan etylu.

Korzystnie, proces przemywania roztworu wodą przeprowadza się dwukrotnie, najkorzystniej stosując równe porcje wody.

Korzystnie, suszenie roztworu prowadzi się za pomocą bezwodnego siarczanu(VI) magnezu.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się finalnie N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 96%, z wydajnością do 18%.

Zaletą związku jest możliwość jego dalszej rozbudowy zgodnie z obowiązującą dziś strategią APEX [APEX Strategy Represented by Diels-Alder Cycloadditions-New Opportunities for the Syntheses of Functionalised PAHs, A. Kurpanik, M. Matussek, G. Szafraniec-Gorol, M. Filapek, P. Lodowski, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, J. G. Małecki, B. Machura, M. Małecka, W. Danikiewicz, S. Pawlus, S. Krompiec, Chem. Eur. J., 2020, 26, 12150–12157; Diels-Alder cycloaddition to bay region of perylene and its derivatives as an attractive APEX strategy for PAHs' core expansion: theoretical and practical aspects, A. Kurpanik, M. Matussek, P. Lodowski, G. Szafraniec-Gorol, M. Krompiec, S. Krompiec, Molecules, 2020, 25, 5373]. Chodzi tu o cykloaddycję diaryloacetylenów, bezwodnika maleinowego i arynów do wnęki pochodnej będącej przedmiotem wynalazku. Otrzymane pochodne będą miały odmienne od substratu właściwości elektronowe i optyczne. Co ważne, obecność dwóch grup 2-etyloheksyloowych zapewnia dobrą rozpuszczalność, co jest kluczowe dla zastosowań jako nanomateriału, szczególnie w optoelektronice. Sposób syntezy ma przewagę pod wieloma względami nad znanymi sposobami dimeryzacji pochodnych antracenoimidu. Po pierwsze zamiast toksycznego i kosztownego katalizatora jakim są DBN lub DBU (diazabicyklononan, diazabicykloundecen) stosuje się eter koronowy 18-korona-6, który jest praktycznie nietoksyczny i nietlony. Ponadto eter koronowy może być poddany recyklingowi co stanowi dodatkową zaletę rozwiązania według wynalazku. I co bardzo istotne stosunek izomerów cis/trans jest w metodzie według wynalazku znacznie wyższy niż w znanych wariantach dla związków strukturalnie podobnych. Jedynie izomer cis jest użyteczny gdy chodzi o dalsze rozszerzanie układu pi-elektronowego via cykloaddycja do wnęki. Izomer trans nie może ulegać takim modyfikacjom.

Sposób otrzymywania N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu według wynalazku zostanie bliżej objaśniony na poniższych przykładach realizacji. Ogólny, obowiązujący dla wszystkich

przykładów przebieg syntezy przedstawiono na schemacie 1, na którym pokazano również zakres parametrów syntezy, natomiast w poszczególnych przykładach podano konkretne, stosowane warunki.

Przykład 1

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 10°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 98%, z wydajnością 18%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.86 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 9.72 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 8.94 (s, 1H), 8.86 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.75 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 8.66 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.46 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.40 (s, 1H), 8.33 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.03 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.77 (dd, J = 18.4, 10.2 Hz, 6H), 7.65 (s, J = 7.3 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.26 (s, 5H), 7.22–7.17 (m, 1H), 5.30 (s, 7H), 4.29 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 4.09 (s, 1H), 3.94 (s, 1H), 3.65 (s, 1H), 3.59–3.54 (m, 1H), 3.42 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 2.04 (s, 1H), 1.92–1.85 (m, 3H), 1.30 (d, J = 36.5 Hz, 65H), 1.14 (d, J = 11.2 Hz, 5H), 0.90 (s, J = 25.4 Hz, 48H), 0.07 (s, 2H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ: 164.54, 163.44, 133.89, 133.49, 133.22, 132.03, 131.45, 130.71, 128.56, 127.22, 127.08, 126.87, 124.76, 122.73, 122.46, 117.12, 44.53, 38.10, 30.87, 29.70, 28.73, 23.17, 14.17, 10.75. HRMS EI MS: obliczono: 714,3458, wyznaczono: 715,3508.

Przykład 2

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 10°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 98%, z wydajnością 15%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 3

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 130°C przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 15°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 200 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekem, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlotne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 97%, z wydajnością 12%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 4

Do reaktora ze stali nierdzewnej wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 15°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 10 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekem, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlotne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 98%, z wydajnością 18%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 5

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu trietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 20°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący

na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 96%, z wydajnością 17%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 6

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu etylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 20°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 98%, z wydajnością 17%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 7

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu trietylenowego w ilości 5 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 15°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje

się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 96%, z wydajnością 15%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 8

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu trietylenowego w ilości 20 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 10°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nielotne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 97%, z wydajnością 13%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 9

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 0,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 15°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nielotne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 96%, z wydajnością 8%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 10

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 50 mmoli eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 16°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu

kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 98%, z wydajnością 15%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 11

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmoli eteru koronowego (18-korona-6) i 0,5 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 10°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 30 ml kwasu solnego o stężeniu 15%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 96%, z wydajnością 10%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 12

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 50 mmoli eteru koronowego (18-korona-6) i 70 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 18°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 38%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym.

Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 98%, z wydajnością 8%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 13

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 15°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 10 ml wody – dwoma równymi porcjami po 5 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekem, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlotne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 97%, z wydajnością 15%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 14

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 10°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 1000 ml wody – dwoma równymi porcjami po 500 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekem, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlotne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 96%, z wydajnością 16%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 15

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 12°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chloroformie, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa

się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą octanu etylu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą octanu etylu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 97%, z wydajnością 17%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 16

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 10°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 10 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą octanu etylu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 98%, z wydajnością 18%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 17

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 20°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 5 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nietlne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje

się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 97%, z wydajnością 16%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

Przykład 18

Do kolby wprowadza się 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik, tj. eter dimetylowy glikolu dietylenowego w ilości 10 ml. Następnie do mieszanego mechanicznie za pomocą mieszadła magnetycznego roztworu dodaje się 4,5 mmola eteru koronowego (18-korona-6) i 6 mmoli tert-butanolanu potasu. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury nie wyższej niż 15°C mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorku metylenu, stosując 50 ml tego rozpuszczalnika. Następnie otrzymany roztwór przemywa się dwukrotnie po 5 ml kwasu solnego o stężeniu 35%. W kolejnym etapie, tj. po przemyciu kwasem roztwór przemywa się 300 ml wody – dwoma równymi porcjami po 150 ml. Po przemyciu wodą roztwór osusza się za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący na lejku ze spiekim, pod obniżonym ciśnieniem. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się żel krzemionkowy w ilości 100 g i odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce. W ten sposób nanosi się produkt oraz inne, stałe, nielotne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy. Otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu w typowy sposób, za pomocą chlorku metylenu. W pierwszym etapie, przed mieszaniną cis- i trans- produktów eluowany jest nieprzereagowany substrat. Następnie elucji ulega surowy produkt – w postaci mieszaniny izomerów cis- i trans. W efekcie uzyskuje się mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, którą poddaje się kolejnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, tj. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid eluuje się za pomocą chlorku metylenu. Finalnie otrzymuje się N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o czystości większej niż 98%, z wydajnością 14%. Analizy NMR i HRMS – jak w przykładzie 1.

N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid będący przedmiotem niniejszego wynalazku może być wykorzystany do otrzymywania pi-rozszerzonych pochodnych, na przykład tribenzoperylenodiimidu (po cykloaddycji acetylenów), triimidów (po cykloaddycji bezwodnika maleinowego i imidyzacji). Obliczenia DFT wykonane w ramach prac nad niniejszym wynalazkiem wykazały bowiem, iż ma on znacznie niższą energię aktywacji niż perylenodiimid – gdy chodzi o cykloaddycję do wnęki – co prowadzi do pi-rozszerzonego układu. Takie rozszerzone układy pi-elektronowe mogą być wykorzystane do wytwarzania diod typu OLED – ze względu na swoją intensywną luminescencję.

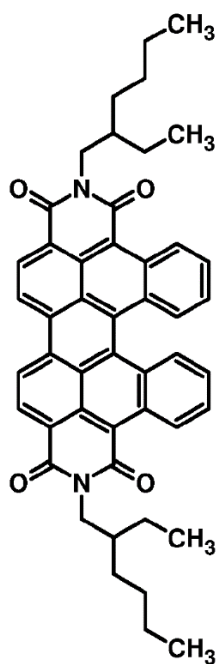
Zastrzeżenia patentowe

1. N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid o wzorze 1.
2. Sposób otrzymywania N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu o wzorze 1 **znamienny tym**, że przeprowadza się proces chemicznej dimeryzacji pochodnej antracenu, to jest N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu, w taki sposób, że do reaktora wprowadza się substrat w postaci N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu i dodaje rozpuszczalnik w postaci eteru dialkylowego glikolu mono-, di- lub trietylenowego, w ilości od 5 do 20 ml na 1 mmol substratu, korzystnie 10 ml na 1 mmol substratu, i poddaje się mieszaniną, następnie, nadal mieszając, do otrzymanego roztworu dodaje się eter koronowy w ilości od 0,5 do 50 mmoli na 1 mmol substratu, korzystnie 4,5 mmola na 1 mmol substratu i tert-butanolan potasu w ilości od 0,5 do 70 mmoli na 1 mmol substratu, korzystnie 6 mmoli na 1 mmol substratu, po czym całość ogrzewa się w temperaturze od 80 do 130°C, korzystnie w 100°C, przez czas od 1 do 24 godzin, korzystnie przez 3 godziny, następnie ochładza się do temperatury nie wyższej niż 20°C, po czym mieszaninę poreakcyjną rozpuszcza się w chlorowanym, niskowrzącym węglowodorze, stosując od 10 do 200 ml, korzystnie 50 ml tego rozpuszczalnika na 1 mmol substratu, zaś otrzymany roztwór przemywa się, korzystnie dwukrotnie, kwasem solnym o stężeniu od 15 do 38%, korzystnie 35%, stosując od 5 do 30 ml, korzystnie 5 ml tego kwasu na 1 mmol substratu, po czym w kolejnym etapie, to jest po przemyciu kwasem roztwór przemywa

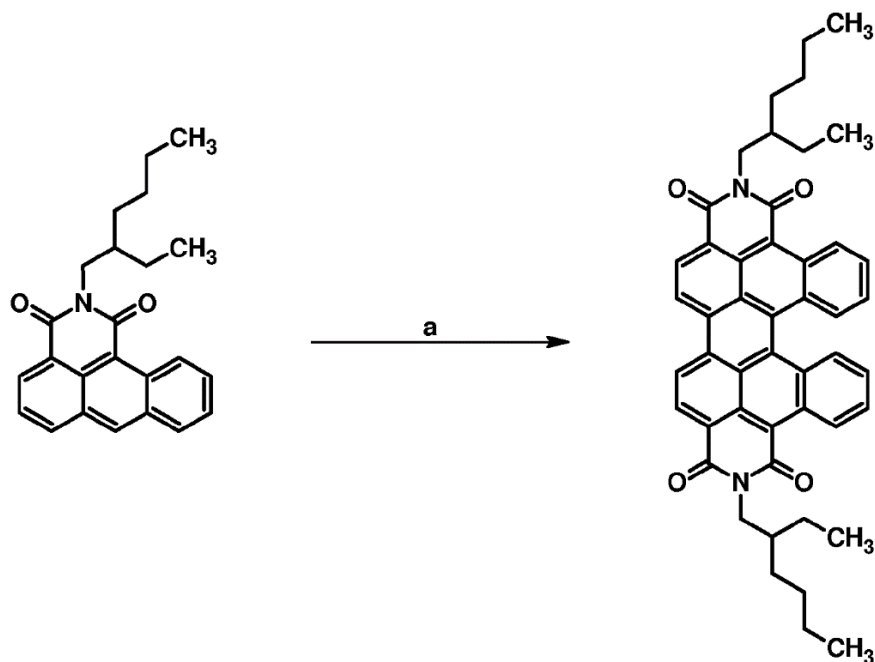
się wodą stosując od 10 do 1000 ml, korzystnie 300 ml wody na 1 mmol substratu, a po przemyciu wodą roztwór osusza się, następnie odsącza się środek suszący, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem i dodaje się do wysuszonego roztworu żel krzemionkowy w ilości od 5 do 100 g na 1 mmol substratu, korzystnie 10 g żelu na 1 mmol substratu, po czym odparowuje się lotne składniki powstałej zawiesiny na próżniowej wyparce nanosząc w ten sposób produkt oraz inne stałe, nielotne składniki mieszaniny poreakcyjnej na żel krzemionkowy, następnie otrzymany żel z naniesionymi składnikami mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się na kolumnę chromatograficzną i poddaje się rozdzielaniu za pomocą niskowrzącego, chlorowanego węglowodoru lub niskowrzącego estru alifatycznego, eluując wpięrcw nieprzereagowany substrat, a finalnie mieszaninę izomerycznych produktów dimeryzacji, to jest mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, z której to mieszaniny eluuje się ostatecznie oczekiwaną formę produktu dimeryzacji, to jest N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid, w taki sposób, że poddaje się tę mieszaninę chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym eluując produkt za pomocą niskowrzącego, chlorowanego węglowodoru lub niskowrzącego estru alifatycznego.

3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik mieszany w pierwszym etapie z substratem stosuje się eter dimetylowy glikolu dietylenowego.
4. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że składniki miesza się mechanicznie, korzystnie za pomocą mieszadła magnetycznego.
5. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako eter koronowy stosuje się eter 18-korona-6.
6. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako chlorowany, niskowrzący węglowódor stosuje się chlorek metylenu.
7. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako chlorowany, niskowrzący węglowódor stosuje się chloroform.
8. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako niskowrzący ester alifatyczny stosuje się octan etylu.
9. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że proces przemywania roztworu wodą przeprowadza się dwukrotnie, najkorzystniej stosując równe porcje wody.
10. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że suszenie roztworu prowadzi się za pomocą bezwodnego siarczanu(VI) magnezu.

Rysunki



Wzór 1



a = t-BuOK, eter koronowy, temperatura prowadzenia reakcji dimeryzacji: od 80°C do 130°C, czas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej: od 1 do 24 godzin

Schemat 1