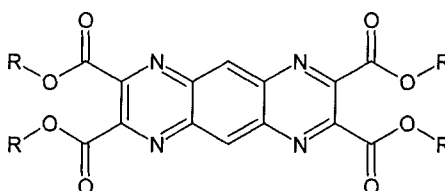


Nowe związki, tetrafunkcyjne azaaceny, sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie

Przedmiotem wynalazku są nowe związki, tetrafunkcyjne azaaceny, sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie.

Znane są pochodne 1,4,5,8-tetraazaantracenu podstawione w pozycjach 2,3,6 oraz 7 grupami alkilofenyłowymi, alkilotienylowymi, alkoksyfenylowymi, itd.

- 5 Wynalazek dotyczy nowych związków, tetraestrów kwasu 1,4,5,8-tetraaza-2,3,6,7-antracenetetrakarboksylowego o wzorze,



w którym R oznacza grupę metylową lub butylową.

Nowe związki są ciałami stałym o barwie żółtej. Tetraester butylowy jest bardzo dobrze rozpuszczalny w chloroformie, dichlorometanie, chlorobenzenie, dichlorobenzenie;

- 10 dobrze rozpuszczalny w tetrahydrofuranie oraz toluenie, natomiast tetraester metylowy jest dość dobrze rozpuszczalny w chloroformie i dichlorobenzenie. Nowe związki znajdują zastosowanie jako prekursorzy innych tetrafunkcyjnych heteroacenyów typu n.

Własności spektroskopowe tetraestru butylowego są następujące:

- $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9,22 (s, 4H); 4,52 (t, 8H, $J=6,8\text{Hz}$); 1,76-1,94 (m, 8H);
15 1,40-1,60 (m, 8H); 1,00 (t, 12H, $J=7,2\text{ Hz}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 164,3 ; 146,7 ; 140,4 ; 131,9 ; 67,3 ; 30,6 ; 19,2 ; 13,8.

Widmo IR w pastylce KBr cm^{-1} : 2961; 2933; 2874 ; 1743 ; 1721; 1576; 1509; 1471; 1452; 1417; 1345; 1305; 1281; 1262; 1201; 1085; 1069; 948; 886; 825; 784.

UV-vis (CHCl_3): 376 nm, 271 nm.

- 20 Własności spektroskopowe tetraestru metylowego są następujące:

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ lub CDCl_3) δ : 9,25 (s, 2H); 4,14 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ : 164,3; 145,9; 140,1; 131,8; 54,0.

Widmo IR w pastylce KBr cm^{-1} : 3486; 3432; 3131; 3081; 3027; 2962; 1749; 1725;

1582; 1509; 1455; 1445; 1409; 1389; 1351; 1295; 1279; 1267; 1219; 1187; 1091; 1067;

- 25 954; 889; 883; 846; 823; 799; 786; 769; 726; 559; 429.

UV-VIS (CHCl_3): 376 nm, 271 nm.

Wynalazek dotyczy także sposobu otrzymywania nowych związków, który polega na tym, że diester butylowy lub metylowy kwasu 2,3-dioksobutanodiowego poddaje się reakcji kondensacji z tetrachlorowodorkiem 1,2,4,5-benzenotetraaminy w obecności octanu sodu w wysokowrzącym rozpuszczalniku jak dioksan lub kwas octowy, w temperaturze 100-120° C w czasie 18 godzin i po zakończeniu kondensacji mieszaninę reakcyjną schładza się, odparowuje z niej rozpuszczalnik, a pozostałość, którą stanowi surowy produkt oczyszcza się, przekryształizowuje i suszy. Reakcję kondensacji diestru butylowego kwasu 2,3-dioksobutanodiowego z tetrachlorowodorkiem 1,2,4,5-benzenotetraaminy prowadzi się stosując się 2,3 - 2,5 mmola estru butylowego i 4 mmole octanu sodu na 1 mmol tetrachlorowodorku i po zakończeniu kondensacji, ze schłodzonej mieszaniny reakcyjnej odparowuje się rozpuszczalnik, pozostałość rozpuszcza się w chloroformie, przefiltrowuje na żelu stosując chloroform jako eluent, filtrat odparowuje do sucha, przekryształizowuje z etanolu, przemywa metanolem suszy. Natomiast reakcję kondensacji diestru metylowego kwasu 2,3-dioksobutanodiowego z tetrachlorowodorkiem 1,2,4,5-benzenotetraaminy prowadzi się stosując oraz 2,24 - 4,52 mmola estru metylowego oraz 4 mmole octanu sodu na 1 mmol tetrachlorowodorku i po zakończeniu kondensacji, ze schłodzonej mieszaniny reakcyjnej odparowuje się rozpuszczalnik, pozostałość rozpuszcza się w chloroformie, filtruje na żelu używając chloroform jako eluent, filtrat odparowuje do sucha i przekryształizowuje z chloroformu z dodatkiem metanolu, przemywa acetonem i suszy lub pozostałość po odparowaniu rozpuszczalnika z mieszaniny reakcyjnej odwirowuje się kolejno z metanolem, wodą i acetonem, pozostałość po odwirowaniu pozostawia do wyschnięcia, rozpuszcza w chloroformie, filtruje na gorąco, po czym przekryształizowuje z chloroformu z dodatkiem metanolu, przemywa acetonem i suszy. Diestry kwasu 2,3-dioksobutanodiowego otrzymuje się w reakcji utleniania diestrów kwasu winowego za pomocą N-bromosukcynoimidu, w środowisku tetrachlorku węgla w temperaturze 80°C w czasie 18 godzin, przy czym stosuje się 4 mole N-bromosukcynoimidu na 1 mol winianu dibutyłu i 4 mole N-bromosukcynoimidu na 1 mol winianu dimetyłu. Po zakończeniu reakcji utlenienia winianu dibutyłu ochłodzoną mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się heksanem, odfiltrowuje wytrącony sukcynoimid i przesącz odparowuje do sucha, natomiast po zakończeniu reakcji utlenienia winianu dimetyłu z mieszaniny

reakcyjnej odparowuje się rozpuszczalnik, pozostałość ekstrahuje się eterem i eterat odparowuje do sucha.

Zastosowanie według wynalazku polega na tym, że nowe związki, tetraestry kwasu 1,4,5,8-tetraaza-2,3,6,7-antracenotetrakarboksylowego określone wyżej, stosuje się jako
5 półprzewodniki organiczne typu n (o przewodnictwie elektronowym) do wytwarzania półprzewodnikowej warstwy aktywnej przewodzącej prąd w organicznych tranzystorach z efektem polowym.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I.

10 2,62 g (0,01 mol) winianu dibutyli, 7,12 g N-bromosukcynoimidu (0,04 mol) oraz 20 ml tetrachlorku węgla mieszano w temperaturze 80°C przez 18 godzin. Po tym czasie mieszaninę ochłodzono i rozcieńczono 40 ml heksanu. Odfiltrowano sukcynoimid i przesącz odparowano do sucha w temperaturze 50°C otrzymując 2,84 g surowego
15 diestru butylowego kwasu 2,3-dioksobutanodiowego, zawierającego 2,272 g czystego diestru, w postaci pomarańczowego oleju o dużej lepkości, (88% wydajności).
0,75 g tetrachlorowodorku 1,2,4,5-tetraaminobenzenu (2,6 mmol), 1,96 g otrzymanego diestru butylowego kwasu 2,3-dioksobutanodiowego (6 mmol), 0,86 g octanu sodu (10,4 mmol) oraz 40 ml kwasu octowego ogrzewano przez 18 godzin w temperaturze 120°C. Następnie mieszaninę ochłodzono i odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość
20 rozpuszczono w chloroformie i przefiltrowano przez 40 cm złożę żelu, używając chloroformu jako eluentu. Zebrano żółto zabarwioną frakcję, którą odparowano do sucha. Otrzymano 0,8 g dość czystego surowego tetraestru butylowego kwasu 1,4,5,8-tetraaza-2,3,6,7-antracenotetrakarboksylowego w postaci żółtego proszku, który
25 przekryształizowano z 10 ml etanolu. Jasnożółte włókniste igły otrzymane w drodze krystalizacji odfiltrowano, przemyto 3 x 10 ml metanolu i wysuszono. Otrzymano 0,730 g dobrej jakości (47,4 % wydajności) tetraestru butylowego kwasu 1,4,5,8-tetraaza-2,3,6,7-antracenotetrakarboksylowego. Badania spektroskopowe otrzymanego związku potwierdziły jego budowę.

Przykład II.

30 1 g tetrachlorowodorku-1,2,4,5-tetraaminobenzenu (3,5 mmol), 2,84 g diestru butylowego kwasu 2,3-dioksobutanodiowego (8,8 mmol) otrzymanego jak przykładzie

I, 1,16 g octanu sodu (14 mmol) oraz 40 ml kwasu octowego poddano reakcji jak postępując jak w przykładzie 1. Otrzymano 0,86 g tetraestru butylowego kwasu 1,4,5,8-tetraaza-2,3,6,7-antracenotetrakarboksylowego (wydajność 42%).

Badania spektroskopowe otrzymanego związku potwierdziły jego budowę.

5 Przykład III.

3,56 g (0,02 mol) winianu dimetylu, 14,28 g N-bromosukcynoimidu (0,08 mol) oraz 20 ml tetrachlorku węgla mieszano w temperaturze 80°C przez 18 godzin. Po tym czasie mieszaninę ochłodzono i odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość ekstrahowano 4 x 40 ml eteru. 160 ml eteratu odparowano do sucha otrzymując 4 g surowego diestru metylo-

10 wgo kwasu 2,3-dioksobutanodiowego w postaci bezbarwnego ciała stałego zawierającego 50 % czystego diestru metylowego kwasu 2,3-butanodiowego (57,8% wydajności).

0,7 g tetrachlorowodorku-1,2,4,5-tetraaminobenzenu (2,5 mmol), 1,96 g otrzymanego diestru metylowego kwasu 2,3-dioksobutanodiowego (5,6 mmol), 0,83 g octanu sodu

15 (10 mmol) oraz 40 ml kwasu octowego ogrzewano przez 18 godzin w temperaturze 120°C. Następnie mieszaninę reakcyjną ochłodzono i odparowano rozpuszczalnik.

Pozostałość rozpuszczono w chloroformie i przefiltrowano przez 20 cm złożę żelu, używając chloroformu jako eluentu. Zebrano żółto zabarwioną frakcję, którą odparowano do sucha otrzymując 0,23 g dość czystego surowego tetraestru metylowego kwasu

20 1,4,5,8-tetraaza-2,3,6,7-antracenotetrakarboksylowego w postaci żółtego proszku.

Następnie frakcję tę rozpuszczono w 20 ml wrzącego chloroformu i dodano około 10 ml metanolu. Po ochłodzeniu wytrącony osad odwirowano, przemyto acetonem i wysuszono uzyskując 0,15 g dobrej jakości tetraestru metylowego kwasu 1,4,5,8-tetraaza-

25 2,3,6,7-antracenotetrakarboksylowego w postaci żółtego proszku. Przesącz odparowano do sucha uzyskując kolejne 0,06 g tetraestru dobrego do celów syntetycznych.

Wydajność reakcji 14,7 %. Badania spektroskopowe otrzymanego związku potwierdziły jego budowę.

Przykład IV.

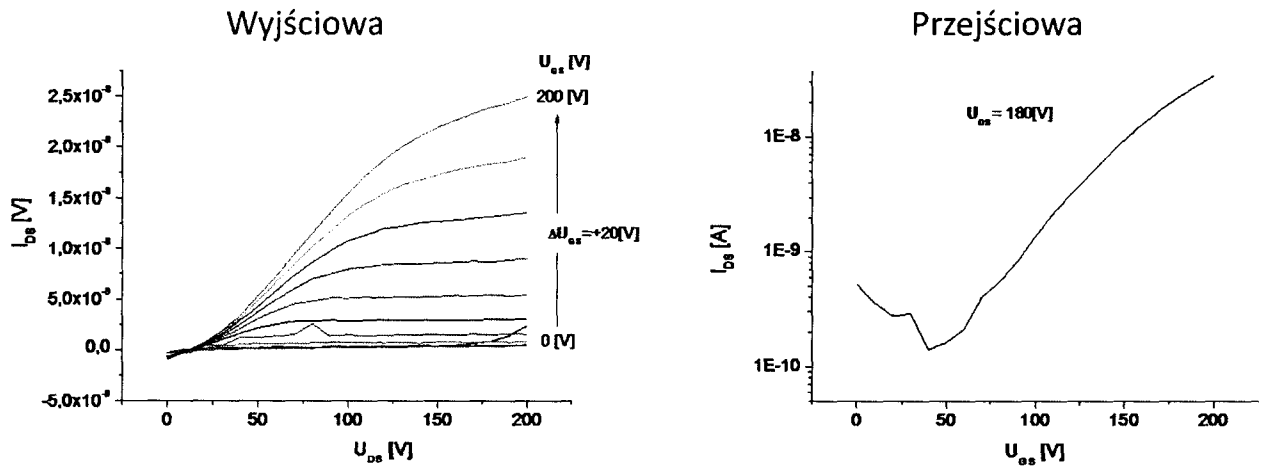
0,7 g tetrachlorowodorku-1,2,4,5-tetraaminobenzenu (2,5 mmol), 4 g otrzymanego

30 diestru metylowego kwasu 2,3-dioksobutanodiowego (11,3 mmol), 0,83 g octanu sodu (10 mmol) oraz 40 ml dioksanu ogrzewano przez 18 godzin w temperaturze 100°C. Po schłodzeniu odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość odwirowano z 50 ml metanolu,

następnie dodano 50 ml wody i wreszcie 50 ml acetonu. Pozostałość, po wyschnięciu, rozpuszczono w około 40 ml chloroformu i na gorąco przefiltrowano przez lejek wypełniony watą. 0,38 g rozpuszczono w 40 ml gorącego chloroformu i dodano 20 ml metanolu. Po schłodzeniu wytrącony osad odwirowano i przemyto acetonem uzyskując 0,18 g tetraestru metylowego kwasu 1,4,5,8-tetraaza-2,3,6,7-antracenotetrakarboksylo-
5 0,18 g tetraestru metylowego kwasu 1,4,5,8-tetraaza-2,3,6,7-antracenotetrakarboksylo-
wego w postaci żółtego proszku. Przesącz odparowano do sucha uzyskując kolejne 0,19
g tetraestru o prawie identycznej czystości. Wydajność reakcji 36 %. Badania
spektroskopowe otrzymanego związku potwierdziły jego budowę.

Przykład V.

10 Przygotowano roztwór tetraestru butylowego kwasu 1,4,5,8-tetraaza-2,3,6,7-
antracenotetrakarboksyloвого w chlorobenzynie, o stężeniu 2,5mg/1ml. Następnie na
podłoże szklane, umyte przez 10 min w chloroformie, 10 min w izopropanolu i 10 min
znów w chloroformie, napyłono warstwy chromu o grubości 4 nm oraz złota o grubości
50 nm, stanowiące elektrody źródła i drenu tranzystora. Na podgrzane do temperatury
15 50°C podłoże szklane, wraz z elektrodami źródła i drenu, wylano podgrzany do
temperatury 50°C przygotowany wcześniej roztwór tetraestru butylowego kwasu
1,4,5,8-tetraaza-2,3,6,7-antracenotetrakarboksyloвого w chlorobenzynie i pozosta-
wiono pod szklaną kopułką aż do momentu odparowania rozpuszczalnika, a następnie
metodą chemicznego naporowywania naniesiono warstwę parylenu C o grubości 1,5
20 μm , na którą z kolei napyłono srebrną elektrodę bramki.
W wyniku odparowania rozpuszczalnika z roztworu tetraestru butylowego kwasu
1,4,5,8-tetraaza-2,3,6,7-antracenotetrakarboksyloвого uzyskano polikrystaliczną
warstwę, w której struktury kolumnowe, zorientowane były równoległe do podłoża,
a przekrywające się orbitale typu π zapewniały dobry transport nośników ładunku.
25 Wyznaczone charakterystyki prądowo-napięciowe (wyjściowa oraz przejściowa)
wytworzonego tranzystora przedstawiono poniżej



Charakterystyki te ilustrują zależność natężenia I_{DS} płynącego pomiędzy elektrodami źródła S i drenu D, od przyłożonego pomiędzy tymi elektrodami napięcia U_{DS} dla różnych napięć pomiędzy elektrodą bramki G i źródła S – U_{GS} . Charakterystyka wyjściowa wytworzonego tranzystora jest typową charakterystyką wyjściową tranzystora z kanałem przewodzenia typu n.

RZECZNIK PATENTOWY
Ewa Kaczur-Kaczyńska
mgr inż. Ewa Kaczur-Kaczyńska