

(19)



(10) **LT 6012 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **6012** (51) Int. Cl. (2014.01): **C07D 491/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2013 065**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2013 06 27**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2014 01 27**
- (45) Patento paskelbimo data: **2014 03 25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Saulius JURŠĖNAS, LT
Sigitas TUMKEVIČIUS, LT
Karolis KAZLAUSKAS, LT
Vygintas JANKAUSKAS, LT
Tomas SEREVIČIUS, LT
Povilas ADOMĖNAS, LT
Renaldas RIMKUS, LT
- (73) Patento savininkas:
VILNIAUS UNIVERSITETAS, Universiteto g. 3, LT-01513 Vilnius, LT
UAB "TIKSLIOJI SINTEZĖ", Kalvarijų g. 201E, LT-08311 Vilnius, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Jurga PETNIŪNAITĖ, AAA Law, J.Jasinskio g. 16A, LT-03163 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
**Nauji 1,5-dipakeisti 11-oksa-3-aza-3H-3-alkil- (arba aril-)dibenzo[a,m]indeno-
[2,1,7,6-ghi]pleiadenų dariniai, jų sintezė ir taikymas optoelektronikoje**
- (57) Referatas:

Šiame darbe aprašoma nauja heterociklinė sistema, apimanti karbazolo ir dviejų antraceno molekulių orto kondensuotą sistemą (NOP) ir jos sintezę. Atrastas heterociklinio darinio NOP sintezės metodas nėra ribojamas jokių technologinių procesų ir gali būti sintetinamas tiek laboratoriniais, tiek ir pramoniniais kiekiais. Sukurta heterociklinė sistema, jos monomeriniai, oligomeriniai arba polimeriniai dariniai gali būti pritaikomi organinės elektronikos srityje.

Technikos sritis

Darbas atliktas organinės chemijos srityje. Šiuo dokumentu atskleidžiami ir aprašomi nauji heterocikliniai dariniai, apimantys karbazolo ir dviejų antraceno molekulių orto kondensuotą sistemą (NOP), ir jų sintezės būdą. Susintetintos medžiagos, jų monomeriniai, oligomeriniai ar polimeriniai dariniai potencialiai pritaikomi organinės elektronikos srityje, o atrastas sintezės metodas, be didelių apribojamų, gali būti naudojamas analogiškų heterociklinių darinių sintezei.

Technikos lygis

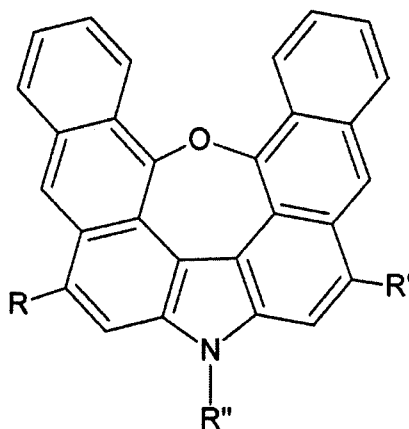
Antraceno dariniai literatūroje žinomi jau nuo seno, Alizarinas – raudonos spalvos dažas, buvo pirmasis natūralus pigmentas, kuris buvo dublikuotas sintetiniu būdu dar 1869 m. Be abejo vėliau buvo susintetinta ir daugiau dažų antraceno pagrindu, tačiau antraceno toksinės savybės kurį laiką stabdė antraceno darinių spektro plėtrą.

Pastaraisiais metais naujų, įvairiai modifikuotų, antraceno, tetraceno, pentaceno ir ilgesnių homologų (acenų) bei jų hetero funkcionalizuotų darinių (heterocenų) paklausa stipriai išaugo siekiant juos pritaikyti organinės elektronikos srityje [1. „Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics”, John E. Anthony, Chem. Rev., 2006, 106, 5028-5048.]. Tai lėmė puikios antraceno darinių laidumo, fluorescencijos ir terminio stabilumo savybės. Dažniausiai organinėje elektronikoje naudojami antraceno dariniai yra modifikuojami, įvedant aromatinčius, nepertraukiamai konjuguotus, arba alifatinius, trialkilsililo pakaitus į 2,6 arba (ir) 9,10 padėtis - tokiu būdu keičiamos fizikinės ir optoelektrinės medžiagų savybės. Dažniausiai naudojami fenilo, bifenilo, naftaleno, difenil-, trifenil-amino, 9H-karbazolo, heksilo, trimetilsililo pakaitai. Literatūroje taip pat žinomi ir 9,9' [2. H. S. Jang, K. H. Lee, S. J. Lee, Y. K. Kim, S. S. Yoon, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2012, 563, 173-184.] bei 2,2' [3. K. Ito, T. Suzuki, Y. Sakamoto, D. Kubota, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 10, 1159-1162.] antraceno dimeriniai (biantracenai) ir atitinkami oligomeriniai dariniai. Heterocenų žinoma kur kas mažiau, tačiau pastaruoju metu jie sintetinami vis aktyviau siekiant juos pritaikyti organinėje elektronikoje [1. „Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics”, John E. Anthony, Chem. Rev., 2006, 106, 5028-5048.].

Išradimo santrauka

Darbo pradžioje buvo iškeltas tikslas susintetinti karbazolo ir dviejų antraceno molekulių orto kondensuotą sistemą. Tokio tipo molekulė būtų plokščia, turėtų stiprias π - π sąveikas, o įvedant didelius erdvinius pakaitus būtų galima keisti medžiagos tirpumą, stiklėjimo temperatūrą bei tarpmolekulinę sąveiką.

Literatūroje apie tokio tipo junginius žinoma labai nedaug. Darbui buvo pasirinkta klasikinė antraceno darinių sintezės schema, tačiau laikui bėgant dėl daugybės literatūrinių netikslumų ir nesėkmių schema buvo įvairiai modifikuota, o galutinis rezultatas stebinant. Galutinėje sintezės stadijoje įvyko papildoma ciklizacijos reakcija, ko pasekoje buvo susintetinta struktūra NOP (formulė I). Išradime aprašyti nauji junginiai nėra publikuoti nei mokslinėje, nei patentinėje literatūroje. Sukurtas visiškai naujas heterociklinis darinys, turintis azoto ir deguonies heteroatomus ir du orto/peri kondensuotus antraceno fragmentus.



Formulė I

Pirmą kartą šio darinio sintezė buvo atlikta pradine medžiaga naudojant nepakeistą N-heksil-9H-karbazolą. Dėl trijų galimų produktų susidarymo galutinės reakcijos metu, produkto išeiga siekė vos 6%. Apsvarsčius įvairius sintezės kelius ir įvertinus, jog regioselektyvumą galima nesudėtingai reguliuoti įvedant pakaitus į pradinės medžiagos – karbazolo darinio, 2,7 padėtis, sintezė buvo pakartota bei optimizuota.

Atrastas rūgščių dvigubos intramolekulinės ciklizacijos metodas neturi jokių sintetinių apribojimų siekiant gaminti didelius medžiagos kiekius, nereikalauja

sudėtingų technologinių įrengimų, nesudaro jokių ypatingai toksiškų pašalinių produktų, yra paprastas ir lengvai modifikuojamas, siekiant sintetinti analogiškus darinius.

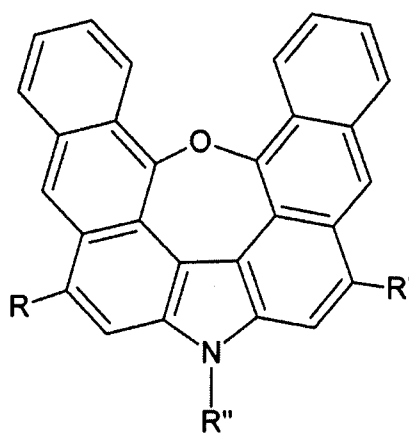
Trumpas brėžinių figūrų aprašymas

Fig. 1. Išradimo junginių - 1,5-dipakeistų 11-oksa-3-aza-3*H*-3-alkil- (arba aril-) dibenzo[*a,m*]indeno[2,1,7,6-*ghi*]pleiadenų darinių sintezės schema.

Fig. 2. Išradimo junginio C206NOP (kai R, R' yra C₂H₅, o R'' yra C₆H₁₃.) sugerties ir emisijos spektrai.

Detalus išradimo aprašymas

Išradimo objektas yra nauji junginiai, vaizduojami bendrąja formule I:



Formulė I

kurioje:

R, R', R'' yra vienodi arba skirtingi ir yra:

alifatiniai sotūs arba nesotūs (nepriklausomai nuo grandinės sotumo laipsnio) šakoti, cikliniai arba linijiniai angliavandeniliai, turintys nuo C1 iki C30 anglies atomų;

alifatiniai sotūs arba nesotūs (nepriklausomai nuo grandinės sotumo laipsnio) šakoti, cikliniai arba linijiniai angliavandeniliai, savo grandinėse turintys šonines hidroksi (-OH) arba vidines eterines (-O-) grupes, turintys nuo C1 iki C30 anglies

atomų;

alifatiniai sotūs arba nesotūs (nepriklausomai nuo grandinės sotumo laipsnio) šakoti, cikliniai arba linijiniai angliavandeniliai, turintys galines arba vidines amino grupes;

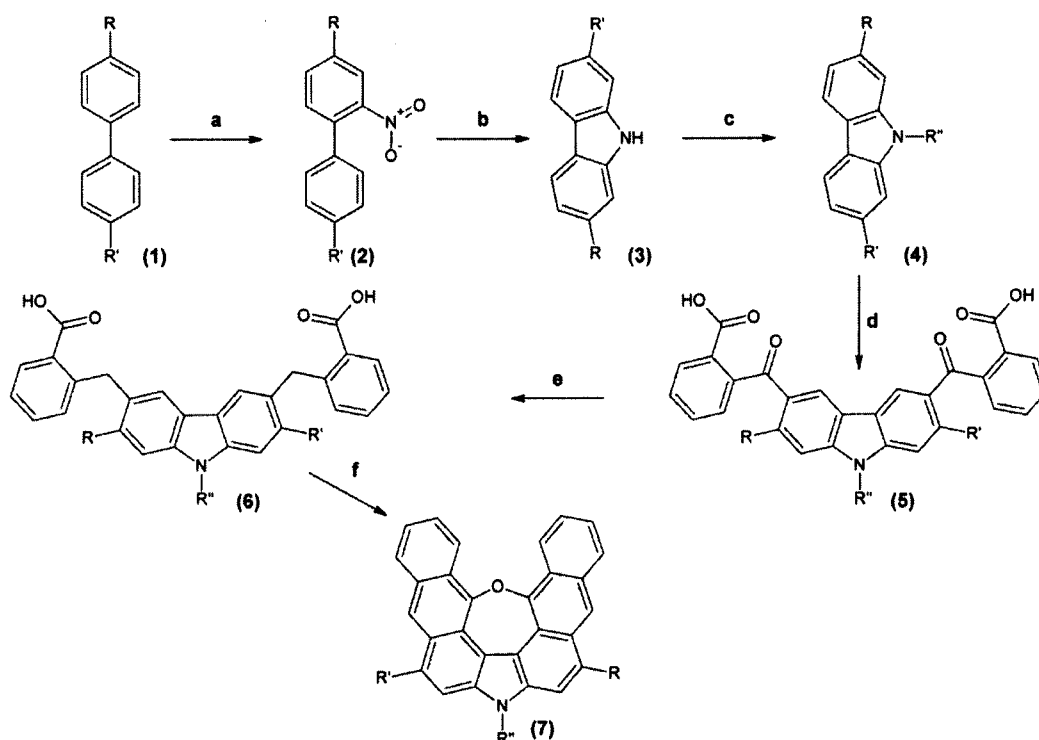
cikliniai alifatiniai angliavandeniliai, turintys nuo C3 iki C15 anglies atomų, savo ciklinėje arba ciklo išorinėje struktūroje turintys vieną arba kelis heteroatomus;

arilų pakaitai turintys vieną, du, tris, keturis ar penkis žiedus, tarpusavyje sujungtus per: C-C ryšius, alifatines grandines, alkeno fragmentą, acetileno fragmentą, vieną arba du hetero atomus, neatsižvelgiant į žiedų susijungimo tvarką ir jungčių bei jungiančių fragmentų skaičių; taip pat orto- arba peri- kondensuoti dariniai – neatsižvelgiant į susijungimo tvarką ar padėtis; (arilų pakaitu laikomi: aromatiniai ir nearomatiniai cikliniai dariniai molekulėje turintys nuo vieno iki šešių heteroatomų; neatsižvelgiant į heterociklinį darinį sudarančių atomų skaičių ar heteroatomų padėtį cikle bei susijungimo tvarką; turintys šonines sočias arba nesočias (nepriklausomai nuo grandinės sotumo laipsnio) šakotas, ciklines arba linijines grandines su deguonies, arba azoto atomais jose arba be jų, bet kokią funkcinę grupę arba kitą pakaitą.

R, R' – gali būti vienodi arba skirtingi halogenų atomai.

Išradimo objekto gavimo būdas, vaizduojamas schema 1:

Schema 1



Schema 1 pavaizduotų reakcijų reagentai ir sąlygos: a) AcOH, HNO₃, H₂SO₄, 20-50 °C; b) o-dichlorbenzenas, PPh₃ (2,5 ekv.), vir. t.; c) BnEt₃NCl, Alkil-Hal, NaOH (aq.), Ph-CH₃, 80 °C; d) ftalio r. anhidridas (2,5 ekv.), AlCl₃ (5 ekv.), CH₂Cl₂, k. t.; e) Zn/Hg, 1,4-dioksanas, HCl (konc.), 50 °C; f) POCl₃, 1,4-dioksanas, 40 °C.

Išradimo junginių gavimo būdas apima šias pakopas:

a) 4,4'-Dipakeistų bifenilo darinių (1) nitrinimas. Šių darinių su skirtingais arba vienodais pakaitais sintezė plačiai išnagrinėta šių dienų literatūroje. Šiam tikslui naudojamos tiek Suzuki kryžminio susėgimo, tiek Friedel-Krafts acilinimo reakcijos. Vienas patogiausių metodų simetrinių 4,4'-dialkilbifenilų sintezei yra 4-alkil-1-brombenzeno Grinjaro reagento dimerizacija, katalizatoriumi naudojant geležies trichloridą [4. T. Nagano, T. Hayashi, Org. Lett., 2005, 7, 3, 491-493]. Atitinkamų bifenilo darinių nitrinimo reakcijos nėra plačiai išnagrinėtos, tačiau nitrinimą galima nesunkiai atlikti standartinėmis sintezės sąlygomis – naudojant acto, sieros ir azoto rūgščių mišinius. Priklausomai nuo pakaitų, nitrinimo reakcijų temperatūros varijuoja

nuo 20°C iki virimo temperatūros. Tokiu būdu susintetintų 2-nitrobifenilo (2) darinių sintezių išeigos artimos 100%.

b) Karbazolo darinių (3) sintezė iš 2-nitrobifenilų dar žinoma kaip Cadogan sintezė. Ši reakcija atliekama o-dichlorbenzento tirpaluose, argono atmosferoje, naudojant 2,5 ekv. trifenilfosfino [5. A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, J. Org. Chem., 2005, 70, 5014-5019].

c) Karbazolo N-alkilinimas. Karbazolo N alkilinimo reakcijų taip pat žinoma pakankamai nemažai. Dažniausiai visos šios reakcijos neturi ypatingų tarpusavio skirtumų, varijuoja tik naudojama bazė ir tirpiklis. Šiame darbe naudojome tarpfazinę alkilinimo reakciją, katalizatoriumi naudodami BnEt_3NCl [6. H. Nishi, H. Kohno, T. Kano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1981, 54, 1897-1898]. Šiuo metodu N-alkilkarbazolų (4) sintezių išeigos taip pat labai aukštos.

d) N-Alkil-9H-karbazolo darinių acilinimas ftalio rūgšties anhidridu atliekamas įprastinėmis reakcijos sąlygomis. Šiam tikslui dažniausiai naudojami du ekvivalentai aliuminio chlorido vienam ekvivalentui ftalio rūgšties anhidrido. Šiomis sąlygomis nesudėtingai pavyksta susintetinti 2,2'-(9H-karbazolil-3,6-dikarbonil)dibenzenkarboksirūgštis. Literatūroje žinoma tik keletas tokio tipo darinių N-H [7. M. Zander, W. Franke, Chem. Ber., 1963, 699-705], N-metil [8. M. Copisarow, C. Weizmann, J. Chem. Soc., 1915, 878-886], N-etil [9. Polaroid Corp. išradėjas P. S. Huyffer, US Patent: US3933849 (1976)]. Daugeliu aprašytų atvejų tokių rūgščių išeigos būna labai žemos, tačiau darbo metu įvairiai keičiant reakcijos sąlygas pavyko jas optimizuoti ir pasiekti vidutines išeigas.

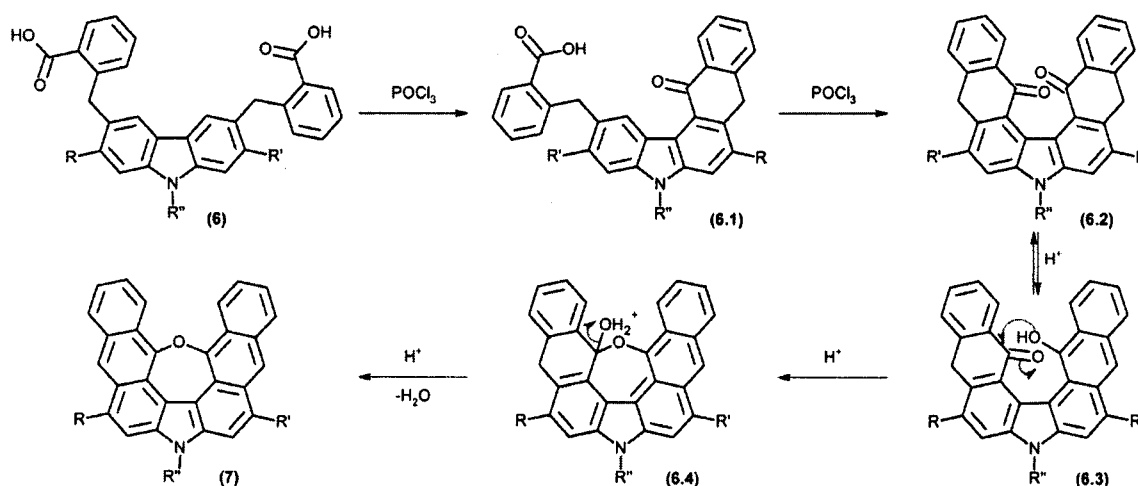
e) Ketono grupių redukavimas. Rūgščių (5) ketoninių grupių redukcijų nėra žinoma, darbo metu buvo pritaikytos Clemmensen redukcijos sąlygos [10. N. O. Mahmoodi, M. Salehpour, J. Het. Chem., 2003, 40, 875-878]. Tačiau literatūrinėje metodikoje kaip tirpiklis buvo naudojamas toluenas, šiuo atveju toluenas buvo visiškai netinkamas. Pradinė medžiaga buvo itin mažai tirpi, reakcija vyko labai lėtai ir niekaip nebuvo pasiekama visiška konversija. Išbandžius keletą tirpiklių geriausius rezultatus parodė 1,4-dioksanas, kuriame reakcija trunka ne daugiau kaip dvi paras, o gautos rūgštys (6) dažniausiai yra visiškai grynos ir gali būti naudojamos be papildomo gryninimo.

f) Ciklizacija. Atitinkamai rūgščių (6) literatūroje taip pat nėra žinoma,

remiantis analogija, pastarųjų ciklizacijos buvo atliktos naudojant fosforilochloridą [11. S. El-Sayrafi, S. Rayyan, *Macromolecules*, 2001, 6, 279-286], 1,4-dioksano tirpaluose. Darbo pradžioje buvo tikimasi, jog reakcija vyks susidarant diantrono dariniui. Analizuojant susidariusį produktą buvo pastebėta, jog įvyko dar ir trečioji pakopinė intramolekulinės ciklizacijos reakcija, kurios metu susiformavo produktas (7). Literatūrinės analizės metu paaiškėjo, kad tokios heterociklinės sistemos nėra užfiksuota.

Galima teigti, jog reakcija vyksta keliomis pakopomis, spėjamas reakcijos mechnizmas pateiktas Schemoje 2:

Schema 2



Tiksliam reakcijos mechanizmo įrodymui nepakanka duomenų.

NOP tipo heterocikliniai dariniai gali būti pritaikomi organinės elektronikos srityje (organiniuose puslaidininkiuose, tranzistoriuose, saulės baterijose ir pan.), kaip šviesos emisinė, absorbcinė, krūvio pernašos arba kitokios funkcijos medžiaga. Potencialūs jų vartotojai yra organinės elektronikos pramonės įmonės.

NOP darinys pasižymi gana dideliu ekstinkcijos koeficientu (didžiausia vertė $17300 \text{ L} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ties 440 nm) bei praskiestų tirpalų emisija žaliame-raudoname spektro ruože bei artimojo ultravioleto ruože esant plonasluoksnei plėvelei. Gana mažas fluorescencijos našumas tirpale (2.5%) rodo galima krūvio pernašos būsenų egzistavimą. NOP darinys pasižymi vidutiniu skylių judriu polikarbonato matricoje (apie $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm/Vs}$) bei žemu jonizacijos potencialu (4.67 eV). Molekuliniai

puslaidininkiai su žemu jonizacijos potencialu galėtų pasitarnauti kaip skylių injekciją pagerinančios medžiagos.

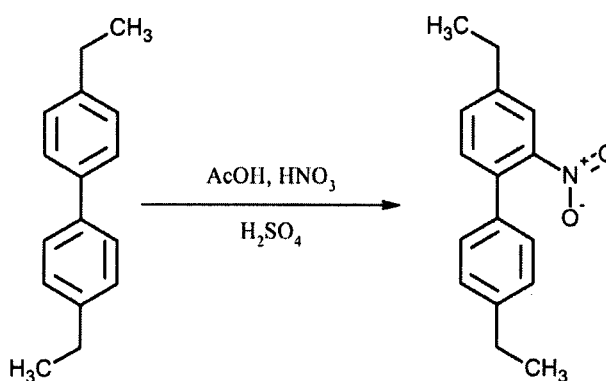
Eksperimentinė dalis

Medžiagų grynumas nustatytas „Agilent Technologies 6890N Network GC System“ ir „Agilent Technologies 7890C GC systems“ dujiniais chromatografais. Masių spektrinė analizė atlikta „Agilent Technologies 5975C“ dujiniu chromatografu su trigubos-ašies (the triple-axis) masių detektoriumi (GC/MS). HRMS masių spektrometrinė analizė atlikta: kvadrupolinio vienos pakopos praskriejimo laiko („time-of-flight“, Q-TOF) masių spektrometro (micrOTOF-Q II) Brucker Daltonik GmbH pagalba. H^1 ir C^{13} BMR spektrai buvo charakterizuoti „BRUKER ASCEND 400“ (400 MHz) ir „VARIAN UNITY INOVA“ (300 MHz) spektroskopais.

Toliau pateiktas pavyzdys paaiškina išradimą, neribodamas jo apimties.

1 PAVYZDYS. 1,5-Dietil-3-heksil-3*H*-11-oksa-3-azadibenzo[*a,m*]indeno-[2,1,7,6-*ghij*]pleiadenos sintezė

2-Nitro-4,4'-dietilbifenilas (2)



Į kolbą su mechaniniu maišikliu sudėta 28,0 g (0,133 mol) 4,4'-dietilbifenilo, supilta 200 ml acto rūgšties. Suspensija atšaldyta iki 0 °C ir sulašinta 180 ml azoto rūgšties (65 %), po to 3 ml sieros rūgšties. Suspensija šaldant maišyta dar 5 min. ir

leista atšilti iki 20 °C. Reakcijos mišinys maišytas 2 val., 20 °C temperatūroje, išpiltas į 3 l vandens ir tris kartus ekstrahuotas dichlormetanu. Organinis sluoksnis išdžiovintas natrio sulfatu, sukonzentruotas ir išdžiovintas 1 mmHg vakuume.

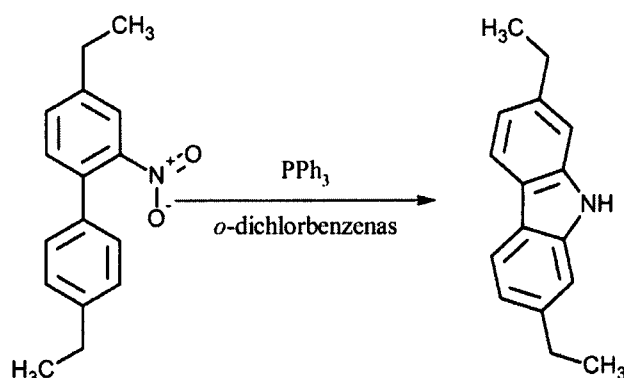
Gauta: 33,6 g (99 %), gelsvai rudos – skaidrios alyvos (GC=98,5 %).

GC-MS=255,1 m/z.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 1,28-1,37 (m, 6H); 2,69-2,83 (m, 4H); 7,22-7,31 (m, 4H); 7,36 (d, $J=7,8$ Hz, 1H); 7,45 (dd, $J=8,1$ Hz, $J=1,8$ Hz, 1H); 7,69 (d, $J=1,5$ Hz, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 15,3; 15,5; 28,4; 28,8; 123,4; 128,1; 128,4; 132,0; 132,0; 133,8; 134,9; 144,3; 144,8; 149,5 ppm.

2,7-Dietil-9H-karbazolas (3)



Į kolbą su magnetiniu maišikliu, argono atmosferoje sudėta 33,6 g (0,131 mol) 2-nitro-4,4'-dietilbifenilo, 85,8 g (0,327 mol) trifenilfosfino ir 150 ml *o*-dichlorbenzeno. Reakcijos mišinys maišytas 14 val. virimo temperatūroje, argono atmosferoje ir sukonzentruotas rotoriniu garintuvu. Gautas mišinys iškristalintas iš 300 ml tolueno:2-propanolio (1:1) mišinio.

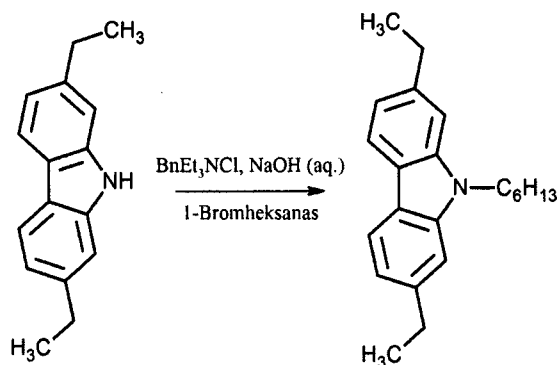
Gauta: 14,0 g (48 %), baltos kristalinės medžiagos (GC=99,3 %). $T_{\text{lyd}} = 251\text{--}255$ °C.

IR $\nu_{\text{max}} = 3400\text{ cm}^{-1}$ (N-H); GC-MS= 223,2 m/z.

$^1\text{H-NMR}$ ($d^6\text{-DMSO}$, 300MHz): 1,27 (t, $J=7,8$ Hz, 6H); 2,72 (dd, $J=7,5$ Hz, 4H); 6,97 (d, $J=8,1$ Hz, 2H); 7,26 (s, 2H); 7,92 (d, $J=7,8$ Hz, 2H); 10,9 (s, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (d^6 -DMSO): 16,8; 29,4; 110,2; 119,4; 120,2; 121,1; 140,9; 141,6 ppm.

2,7-Dietil-9-heksil-9*H*-karbazolas (4)



Į kolbą su magnetiniu maišikliu sudėta 14,0 g (0,0627 mol) 2,7-dietil-9*H*-karbazolo, 11,3 g (0,068 mol) 1-bromheksano, 1,42 g (0,00627 mol) benziltriethylamonio chlorido, 100 ml tolueno ir 3,75 g (0,093 mol) natrio šarmo ištirpinto 3,7 ml vandens. Reakcijos mišinys maišytas 80 °C temperatūroje 12 val., išpiltas į vandenį ir parūgštintas druskos rūgštimi iki pH ~ 2. Organinis sluoksnis atskirtas, papildoma ekstrakcija atlikta dichlormetanu. Ekstraktai apjungti ir sukonzentruoti rotoriniu garintuvu. Produktas ištirpintas 400 ml heksano ir praleistas per 30 g silikagelio, tirpalas sukonzentruotas.

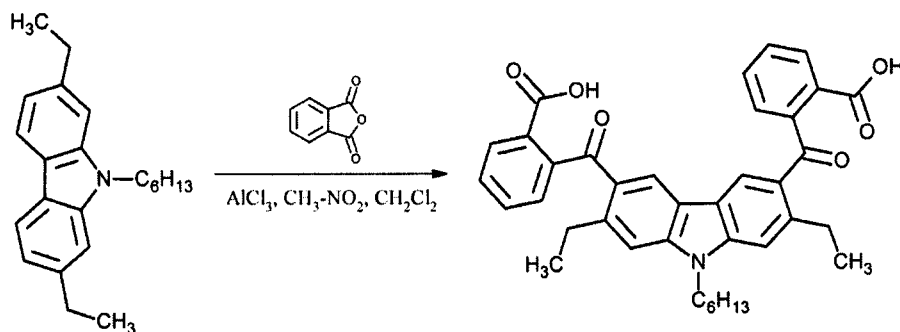
Gauta: 19,1 g (99 %), skaidrios bespalvės alyvos (GC=99,2 %).

GC-MS= 307,3 m/z.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 0,95 (t, $J=7,2$, 3H); 1,32-1,52 (m, 12H); 1,92 (p, $J=7,3$ Hz, 2H); 2,91 (k, $J=7,6$ Hz, 4H); 4,31 (t, $J=7,6$ Hz, 2H); 7,11 (d, $J=8,0$ Hz, 2H) 7,24 (s, 2H); 8,00 (d, $J=8,0$ Hz, 2H) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3): 14,0; 16,3; 22,6; 27,0; 28,9; 29,7; 31,6; 42,8; 107,5; 119,0; 119,8; 120,9; 141,0; 141,7 ppm.

2,2'-(2,7-dietil-9-heksil-9*H*-karbazolo-3,6-dikarbonil)dibenzenkarboksirūgštis
(5)



Į kolbą su magnetiniu maišikliu sudėta 32,50 g (0,243 mol) AlCl_3 ir 100 ml dichlormetano, mišinys ataušintas iki $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ir lėtai sulašinta 22,2 g (0,364 mol) nitrometano, neleidžiant temperatūrai pakilti aukščiau $0\text{ }^\circ\text{C}$. Tuomet sulašintas 2,7-dietil-9-heksil-9H-karbazolo (18,5 g, 0,06 mol) tirpalas 50 ml dichlormetano. Į reakcijos mišinį $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje sulašintas ftalio rūgšties anhidrido (18,01 g, 0,121 mol) ir AlCl_3 (16,25 g, 0,121 mol) kompleksas, 100 ml dichlormetano. Reakcijos mišiniui leista atšilti iki kambario temperatūros ir maišyta 98 val. Gautas tamsus reakcijos mišinys išpiltas į ledus su HCl, produktas nufiltruotas, išdžiovintas ir iškristalintas iš 600 ml acetono.

Gauta: 22,62 g (62 %), baltos kristalinės medžiagos. $T_{\text{lyd}} = 246-248\text{ }^\circ\text{C}$.

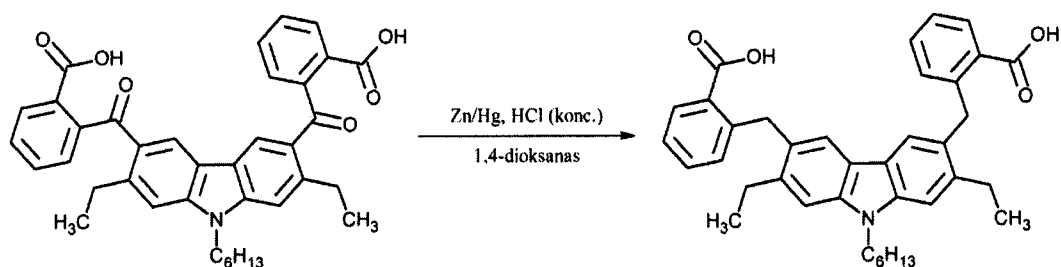
IR $\nu_{\text{max}} = 3435\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CO}_2\text{H}$); 1659 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

HRMS: $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{NO}_6$, apskaičiuota: 626,2514, rasta: 626,2513 (EI) m/z (M+Na).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^6\text{-DMSO}$, 400 MHz): 0,82 (t, $J=7,3\text{ Hz}$, 3H); 1,22-1,36 (m, 12H); 1,76-1,82 (m, 2H); 3,08 (dd, $J=7,3\text{ Hz}$, 4H); 4,44 (t, $J=7,1\text{ Hz}$, 2H); 7,37-7,41 (m, 2H); 7,57-7,62 (m, 8H (aiškiai matomas įsimaišęs singletas 7,61 ppm)); 7,67 (s, 2H); 7,82-7,86 (m, 2H); 13,01 (s, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}^6\text{-DMSO}$): 14,2; 16,5; 22,5; 26,5; 27,7; 28,9; 31,3; 42,8; 111,4; 119,4; 124,3; 128,7; 129,4; 129,9; 130,3; 131,5; 131,9; 143,1; 143,2; 144,6; 168,2; 198,0 ppm.

2,2'-[(2,7-dietil-9-heksil-9*H*-karbazolo-3,6-diil)bis(metilen)]dibenzen-karboksirūgštis (6)



Į kolbą su magnetiniu maišikliu sudėta 22,21 g (0,0368 mol) rūgšties (5), 60 g (0,93 mol) cinko dulkių, 0,5 g (0,0018 mol) HgCl_2 , 0,5 l 1,4-dioksano, 3 ml HCl (konc.). Reakcijos mišinys maišytas 24 val., 40-50 °C temperatūroje, kas 3 val. pridedant po 3 ml HCl (konc.). Reakcijos mišinys nufiltruotas, amalgama ant filtro praplauta 50 ml 1,4-dioksano ir filtratas išpiltas į 3,5 l vandens. Praėjus 2 val. produktas nufiltruotas ir išdžiovintas. Gauta balta kristalinė medžiaga suspenduota 100 ml tolueno ir nufiltruota.

Gauta: 18,5 g (87 %), baltos kristalinės medžiagos. $T_{\text{lyd}} = 232-235$ °C.

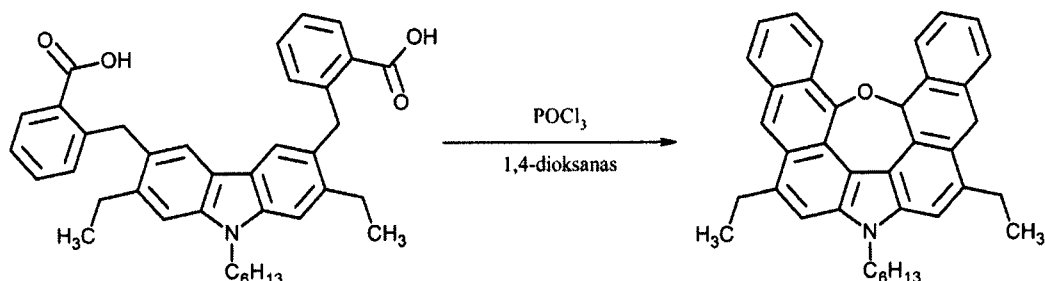
IR $\nu_{\text{max}} = 3435$ cm^{-1} ($-\text{CO}_2\text{H}$).

HRMS: $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{NO}_4$, apskaičiuota: 598,2932, rasta: 598,2928 (EI) m/z (M+Na).

$^1\text{H-NMR}$ (d^6 -DMSO, 400 MHz): 0,81 (t, $J=7,1$ Hz, 3H); 1,16-1,33 (m, 12H); 1,76-1,79 (m, 2H); 2,62 (dd, $J=7,3$ Hz, 4H); 4,30 (t, $J=6,8$ Hz, 2H); 4,47 (s, 4H); 6,91 (d, $J=7,8$ Hz, 2H); 7,26 (t, $J=7,5$ Hz, 2H); 7,32-7,38 (m, 4H, (aiškiai matomas įsimaišęs singletas 7,35 ppm)), 7,55 (s, 2H); 7,83 (d, $J=7,5$ Hz, 2H); 12,87 (s, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (d^6 -DMSO): 14,2; 15,7; 22,5; 26,4; 26,6; 28,9; 31,3; 36,2; 42,5; 108,9; 120,5; 121,4; 126,3; 128,9; 130,4; 130,5; 131,1; 131,9; 139,9; 140,2; 142,8; 169,4 ppm.

1,5-Dietil-3-heksil-3*H*-11-oksa-3-azadibenzo[*a,m*]indeno[2,1,7,6-*ghij*]pleiadenas (NOP)



Į kolbą su magnetiniu maišikliu sudėta 10,0 g (0,0173 mol) rūgšties (6), 100 ml 1,4-dioksano ir 5 ml POCl_3 . Reakcijos mišinys maišytas 40 °C temperatūroje 6 val., atvėsintas iki kambario temperatūros ir išpiltas į ledus. Mišinys tris kartus ekstrahuotas metilenchloridu, organinis sluoksnis išdžiovintas CaCl_2 ir sukonzentruotas. Gautas tamsus mišinys ištirpintas šaltame toluene ir praleistas per 20 g silikagelio, silikagelis papildomai praplautas 50 ml tolueno. Tolueninis tirpalas sukonzentruotas, produktas perkristalintas iš 60 ml tolueno.

Gauta: 6,03 g (66 %), geltonai-oranžiniai kristalai. $T_{\text{lyd}}=173\text{--}175\text{ }^{\circ}\text{C}$.

HRMS: $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{NO}$, apskaičiuota: 544,2607, rasta: (EI) m/z 544,2611 ($\text{M}+\text{Na}$).

^1H -NMR (CDCl_3 , 400MHz): 0,87 (t, $J=6,8\text{ Hz}$, 3H); 1,30-1,39 (m, 6H); 1,46 (t, $J=7,5\text{ Hz}$, 6H); 1,81-1,85 (m, 2H); 3,20 (dd, $J=7,3\text{ Hz}$, 4H); 4,11 (t, $J=7,3\text{ Hz}$, 2H); 7,20 (s, 2H); 7,49 (t, $J=7,5\text{ Hz}$, 2H); 7,65 (t, $J=7,5\text{ Hz}$, 2H); 7,99 (d, $J=8,3\text{ Hz}$, 2H); 8,24 (s, 2H); 9,06 (d, $J=8,7\text{ Hz}$, 2H) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3): 14,0; 14,9; 22,5; 26,7; 27,0; 30,3; 31,4; 42,8; 110,4; 114,1; 117,3; 118,9; 122,0; 124,0; 124,2; 125,2; 127,6; 128,9; 131,3; 133,7; 136,6; 148,5 ppm.

Literatūros sąrašas

„Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics”, John E. Anthony, Chem. Rev., 2006, 106, 5028-5048.

2. H. S. Jang, K. H. Lee, S. J. Lee, Y. K. Kim, S. S. Yoon, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2012, 563, 173-184.

K. Ito, T. Suzuki, Y. Sakamoto, D. Kubota, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 10, 1159-1162.

T. Nagano, T. Hayashi, Org. Lett., 2005, 7, 3, 491-493.

A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, J. Org. Chem., 2005, 70, 5014-5019.

H. Nishi, H. Kohno, T. Kano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1981, 54, 1897-1898.

M. Zander, W. Franke, Chem. Ber., 1963, 699-705.

M. Copisarow, C. Weizmann, J. Chem. Soc., 1915, 878-886.

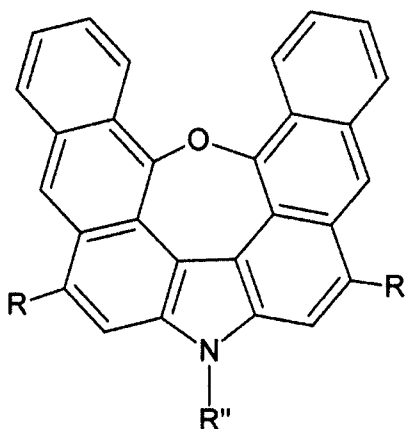
Polaroid Corp. išradėjas P. S. Huyffer, US Patent: US3933849 (1976).

N. O. Mahmoodi, M. Salehpour, J. Het. Chem., 2003, 40, 875-878.

S. El-Sayrafi, S. Rayyan, Macromolecules, 2001, 6, 279-286.

Išradimo apibrėžtis

1. Junginys, turintis bendrąją formulę I:



kurioje:

R, R', R'' yra vienodi arba skirtingi ir yra:

alifatiniai sotūs arba nesotūs (nepriklausomai nuo grandinės sotumo laipsnio) šakoti, cikliniai arba linijiniai angliavandeniliai, turintys nuo C1 iki C30 anglies atomų;

alifatiniai sotūs arba nesotūs (nepriklausomai nuo grandinės sotumo laipsnio) šakoti, cikliniai arba linijiniai angliavandeniliai, savo grandinėse turintys šonines hidroksi (-OH) arba vidines eterines (-O-) grupes, turintys nuo C1 iki C30 anglies atomų;

alifatiniai sotūs arba nesotūs (nepriklausomai nuo grandinės sotumo laipsnio) šakoti, cikliniai arba linijiniai angliavandeniliai, turintys galines arba vidines amino grupes;

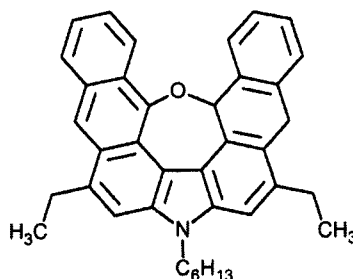
cikliniai alifatiniai angliavandeniliai, turintys nuo C3 iki C15 anglies atomų, savo ciklinėje arba ciklo išorinėje struktūroje turintys vieną arba kelis heteroatomus;

arilų pakaitai, turintys vieną, du, tris, keturis ar penkis žiedus, tarpusavyje sujungtus per: C-C ryšius, alifatines grandines, alkeno fragmentą, acetileno fragmentą, vieną arba du hetero atomus, neatsižvelgiant į žiedų susijungimo tvarką ir jungčių bei jungiančių fragmentų skaičių; taip pat orto- arba peri- kondensuoti dariniai – neatsižvelgiant į susijungimo tvarką ar padėtis; (arilų pakaitu laikomi: aromatiniai ir nearomatiniai cikliniai dariniai molekulėje turintys nuo vieno iki šešių heteroatomų;

neatsižvelgiant į heterociklinį darinį sudarančių atomų skaičių ar heteroatomų padėtį cikle bei susijungimo tvarką; turintys šonines sočias arba nesočias (nepriklausomai nuo grandinės sotumo laipsnio) šakotas, ciklines arba linijines grandines su deguonies, arba azoto atomais jose arba be jų, bet kokią funkcinę grupę arba kitą pakaitą);

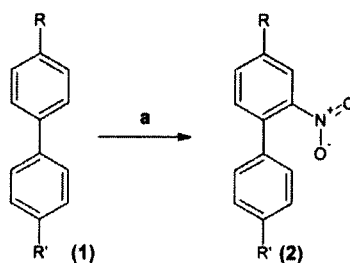
R, R' – gali būti vienodi arba skirtingi halogenų atomai.

2. Junginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis yra 1,5-dietil-3-heksil-3*H*-11-oksa-3-azadibenzo[*a,m*]indeno[2,1,7,6-*ghij*]pleiadenas, kurio struktūrinė formulė yra tokia:

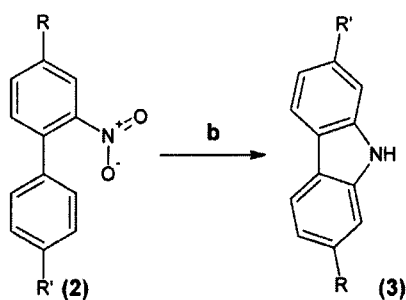


3. Junginio pagal 1 punktą gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apima tokias pakopas:

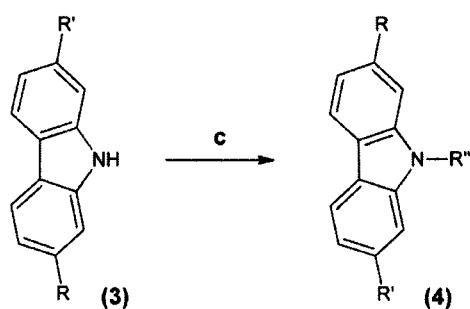
a) 4,4'-dipakeistų bifenilo darinių (1) nitrinimas azoto rūgštimi, acto rūgšties ir sieros rūgšties tirpale, 20-50 °C temperatūroje, susidarant 2-nitrobifenilo dariniams (2);



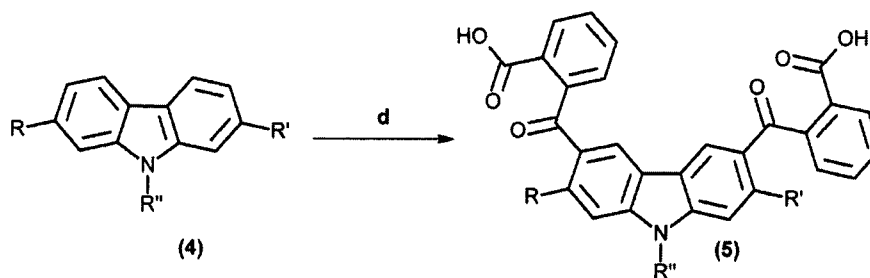
b) karbazolo darinių (3) sintezė iš 2-nitrobifenilų (2) o-dichlorbenzeno tirpale, argono atmosferoje, naudojant 2,5 ekv. trifenilfosfino;



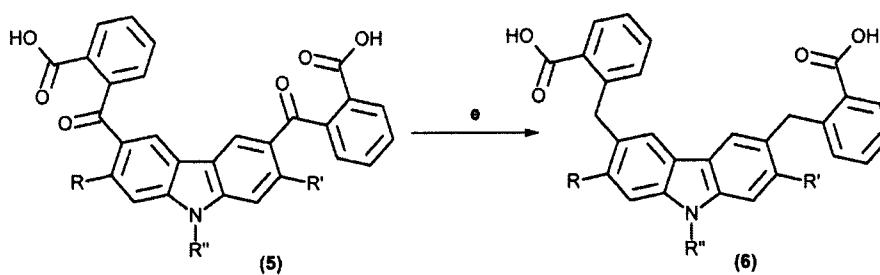
c) karbazolo (3) N-alkilinimas, gaunant N-alkilintus karbazolus (4);



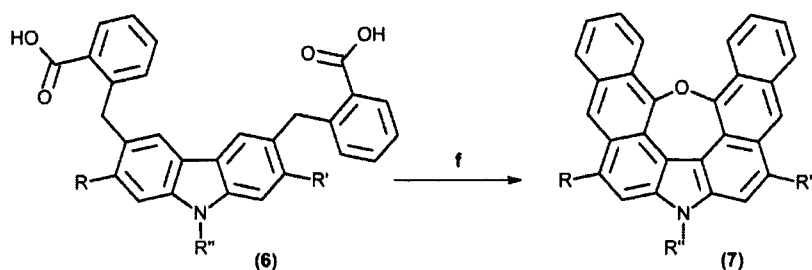
d) N-alkil-9H-karbazolo darinių (4) acilinimas ftalio rūgšties anhidridu, dalyvaujant 2 ekv. aliuminio chlorido vienam ekvivalentui ftalio rūgšties anhidrido, susidarant 2,2'-(9H-karbazolil-3,6-dikarbonil)dibenzenkarboksirūgščiai (5);



e) 2,2'-(9H-karbazolil-3,6-dikarbonil)dibenzenkarboksirūgšties (5) ketono grupių redukavimas 1,4-dioksano tirpale, dalyvaujant Zn/Hg ir HCl, susidarant karboksirūgščiai (6);

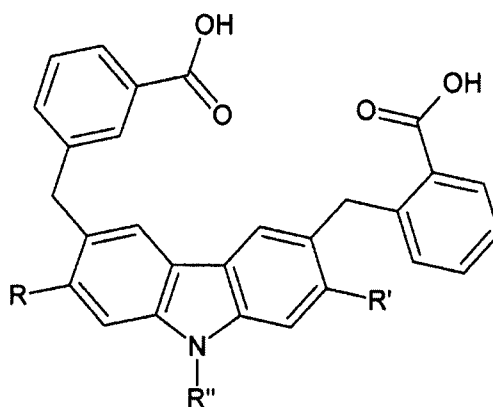


f) rūgšties (6) ciklizacija 1,4-dioksane, dalyvaujant POCl_3 , susidarant pleiadeno dariniui (7);



4. Junginių, turinčių (I) formulę pagal 1 punktą, panaudojimas organinės elektronikos srityje.

5. Junginiai 2,2'-[(2,7-dipakeistos-9-alkil (arba aril) -9H-karbazolo-3,6-diil)bis(metilen)]dibenzenkarboksirūgštys, turintys bendrąją formulę (6)



kur pakaitai R, R' ir R'' turi reikšmes, apibrėžtas 1 punkte.

6. Junginių pagal 5 punktą gavimo būdas, be s i s k i r i a n t i s tuo, kad 2,2'-(2,7-dietil-9-heksil-9*H*-karbazolo-3,6-dikarbonil)dibenzenkarboksirūgštis redukuojama Zn/Hg ir koncentruotos HCl mišiniu, tirpikliu naudojant 1,4-dioksaną.

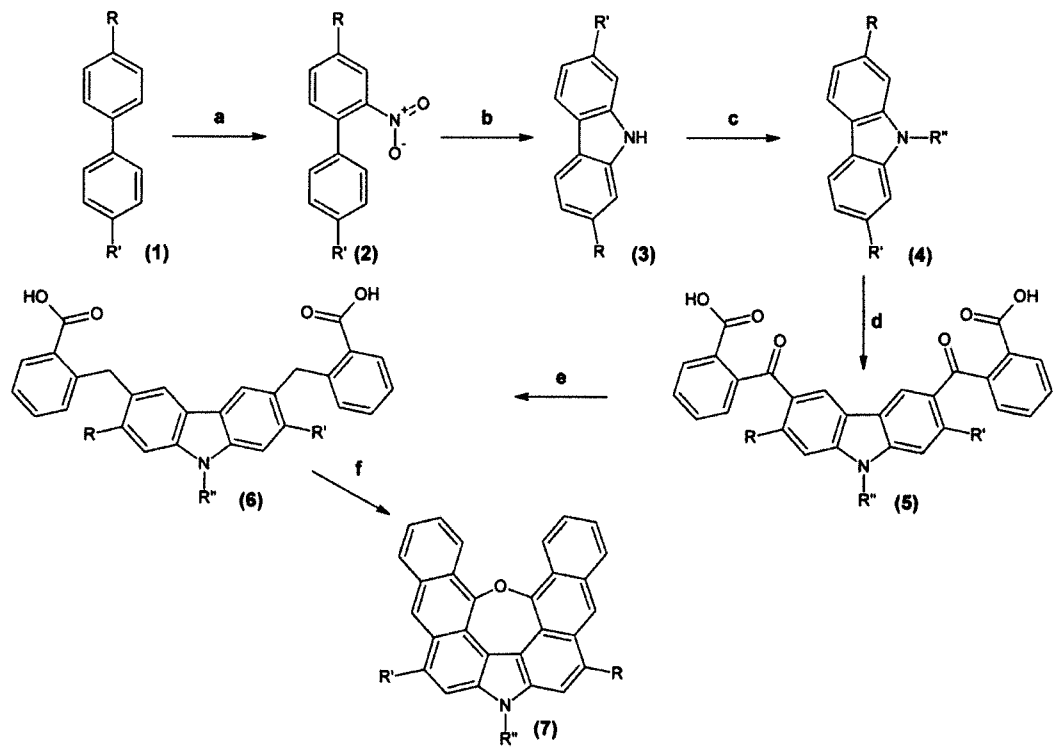


FIG. 1

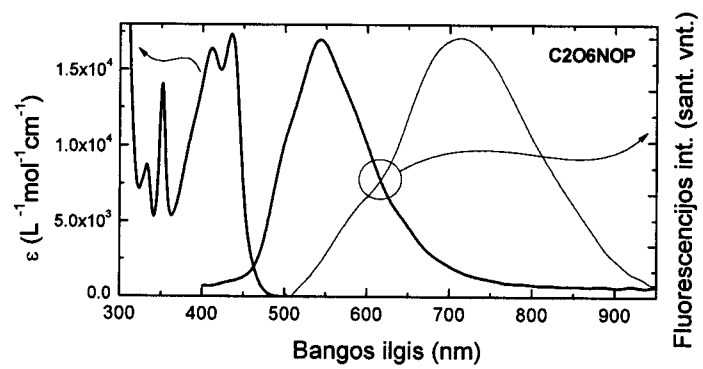


FIG. 2