

(19)



(10) **LT 6153 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **6153**

(51) Int. Cl. (2015.01): **C07C 15/00**
C09K 11/00

(21) Paraiškos numeris: **2014 061**

(22) Paraiškos padavimo data: **2014 04 22**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2015 01 26**

(45) Patent paskelbimo data: **2015 05 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
Karolis KAZLAUSKAS, LT
Vygintas JANKAUSKAS, LT
Tomas SEREVIČIUS, LT
Regimantas KOMSKIS, LT
Ona ADOMĖNIENĖ, LT
Povilas ADOMĖNAS, LT

(73) Patent savininkas:

VILNIAUS UNIVERSITETAS, Universiteto g. 3, LT-01513 Vilnius, LT
UAB „TIKSLOJI 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 2,2',10,10'-pakeisti 9,9'-biantraceno, jų sintezė ir taikymas optoelektronikoje

(57) Referatas:

Šiame darbe aprašoma nauja policiklinė sistema, apimanti biantraceno darinius, turinčius pakaitus 2,2',10,10'- padėtyse. Atrastas biantraceno darinių sintezės metodas nėra ribojamas jokių technologinių procesų ir gali būti sintetinamas tiek laboratoriniais, tiek ir pramoniniais kiekiais. Minėti biantraceno dariniai pasižymi geresnėmis morfologinėmis savybėmis (žemesnėmis lydymosi temperatūromis, geresniu tirpumu organiniuose tirpikliuose) ir geresnėmis fizikinėmis savybėmis - aukšta fotoluminescencijos kvantine išeiga ir aukštu skylių dreifo judrių, viršijančių $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Technikos sritis

Šis išradimas priklauso organinės chemijos sričiai, konkrečiai, yra susijęs su pakeistais 9,9'-biantraceno dariniais. Išradimas aprašo naujus 2,2',10,10'-padėtyse pakeistus 9,9'-biantraceno darinius ir naują šių medžiagų gavimo būdą.

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.

Susintetintų antraceno, tetraceno, pentaceno ir ilgesnių homologų (acenų) bei jų hetero funkcionalizuotų darinių (heterocenų) skaičius pastaruoju metu stipriai išaugo, siekiant juos pritaikyti optoelektronikoje. Dažniausiai optoelektronikoje naudojami antraceno dariniai yra modifikuojami, įvedant aromatinius, nepertraukiamai konjuguotus pakaitus į 2,6 arba 9,10 padėtis - tokiu būdu keičiamos fizikinės ir optoelektrinės medžiagų savybės. Dažniausiai naudojami fenilo, bifenilo, naftalino, fluorenilo, difenilamino, trifenilamino, 9H-karbazolo pakaitai. Literatūroje taip pat žinomi ir 9,9' bei 2,2' antraceno dimeriniai (biantracenai) ir atitinkami oligomeriniai dariniai. Didinant aromatinių žiedų skaičių molekulėje, galima įtakoti gautos medžiagos fizikines savybes (jonizacijos potencialus, absorbcijos juostos bangos ilgį, fluorescencijos bangos ilgį ir kt). Tačiau taip didinant molekulę, smarkiai didėja gautų medžiagų lydymosi temperatūros – tą lydi labai mažėjantis medžiagų tirpumas, taip pat gretimų molekulių agregacija tirpaluose, mažinanti fluorescencijos kvantinę išeigą.

Greta labai paplitusių 9,10-dipakeistų antracenų bei 2-pakeistų-9,10-diarilantracenų žinomas 9,9'-biantracenas. Jis susintetintas oksiduojant vario (II) chloridu Grinjaro reagentą, gautą iš 9-bromantraceno, ir pritaikytas lauko tranzistoriams gauti [1. Li Jian-Feng *et al*, Synthesis, Characterization of 9, 9'-Bianthracene and Fabrication of 9, 9'-Bianthracene Field-Effect Transistors, Chinese Phys. Lett. 2008, **25**, 4476].

Brominant 9,9'-biantracena, gautas 10,10'-dibrom-9,9'-biantracenas, kuriam reaguojant su arilboronio rūgštimis gaunami 10,10'-diaril-9,9'-biantracenai,

pasižymintys geromis fluorescencinėmis savybėmis [2. Yue Yu *et al*, Highly efficient deep-blue organic electroluminescent devices (CIEy $\approx$ 0.08) doped with fluorinated 9,9'-bianthracene derivatives (fluorophores), J. Mater. Chem. C, 2013,1, 8117]. Vienok tiek pats 9,9'-biantracenas, tiek jo 10,10'-diarilų dariniai pasižymi labai aukštomis lydymosi temperatūromis (pvz., 9,9'-biantracenas – lyd.t. 310 – 312 °C), kurios riboja galimą praktinį šių junginių panaudojimą.

Išradimo santrauka

Išradimo esmė nėra publikuota nei mokslinėje, nei patentinėje literatūroje. Sukurtas būdas gauti naujiems antraceno dariniams, tiksliau – pakeistiems 9,9'-biantraceno dariniams. Medžiagos, turinčios pakaitus biantraceno molekulės 2,2',10,10'-padėtyse, pasižymi geresnėmis morfologinėmis savybėmis (žemesnės lydymosi temperatūros, geresnis tirpumas organiniuose tirpikliuose) ir geresnėmis fizikinėmis savybėmis – aukšta fotoluminescencijos kvantine išeiga ir efektyvia krūvio pernaša (skylių dreifo judrius viršija 10^{-2} cm²/Vs). Sukurtas sintezės metodas leidžia gauti medžiagas, turinčias įvairios prigimties pakaitus biantraceno molekulėje. Gautos medžiagos gali būti naudingos taikymui optoelektronikoje.

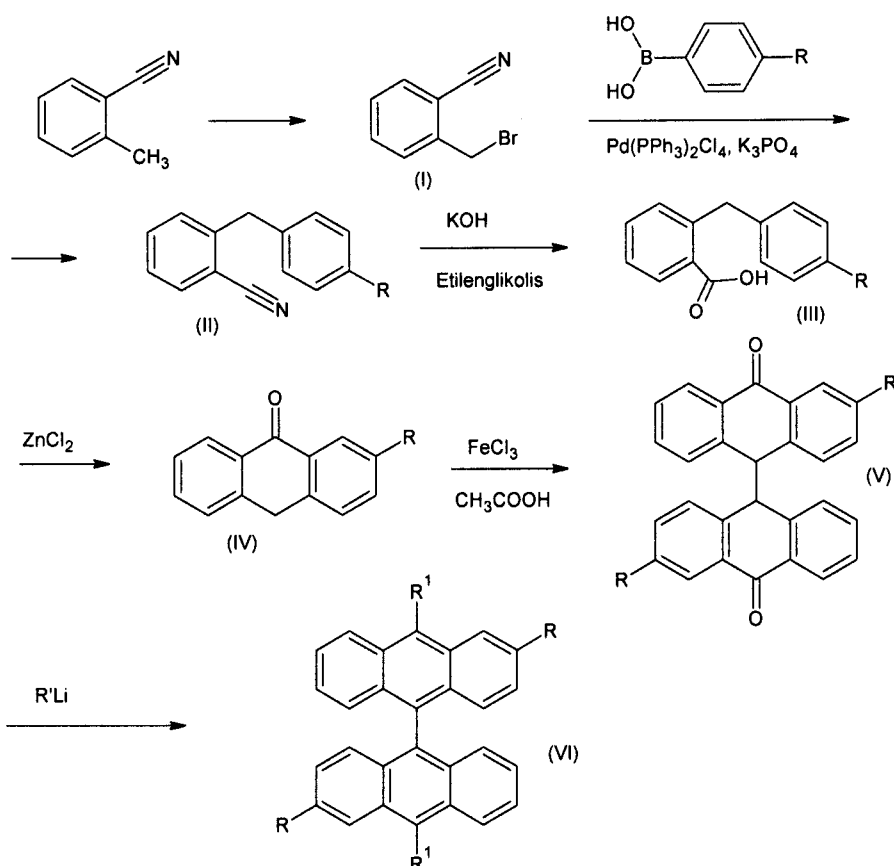
Patentu apibrėžiami 2,2',10,10'-tetra-pakeisti-9,9'-biantracenai. Sukurti junginiai yra nežinomi ir neištirti, skirtingai nuo 2,2'-padėtyse nepakeistų biantracenų. Naudojant šio išradimo sintezės metodą, galima sintetinti įvairiai pakeistus šio tipo junginius. Tokie pakaitai 2,2'-padėtyse, neįtakodami fizikinių atskiros molekulės savybių (žr. Fig. 1), trukdytų gretimų molekulių suartėjimą – tai mažintų lydymosi temperatūras, didintų medžiagos tirpumą, mažintų gretimų sužadintų molekulių eksitoninę sąveiką, leistų gauti amorfinius sluoksnius su skylių judriu, viršijančiu 10^{-2} cm²/Vs (žr. Fig. 3).

Literatūroje apie tokio tipo junginius nėra žinoma. Bandymai pagaminti 2,2',10,10'-tetra-pakeistus 9,9'-biantracenus tokiu pat būdu, kaip nepakeistą 9,9'-biantraceną, t.y., oksiduojant Grinjaro reagentus, gautus iš 2,10-pakeistų 9-bromantracenų, buvo visiškai nesėkmingi – bet kokiomis sąlygomis būdavo gaunami netekę bromo atomo monomeriniai 2,10'-dipakeisti antracenai. Tokie pat neigiami rezultatai gauti, bandant dimerinti 2,10-dipakeistus 9-bromantracenus redukcine dimerizacija, taip pat bandant gauti juos per boronio rūgštis.

Vienok, siekiamus 2,2'-dipakeistus antracenus pavyko gauti nauju metodu – panaudojant 2,2'-dipakeistus-9,9'-biantronus-10,10', kurie gauti oksiduojant geležies trichloridu 2-pakeistus-antronus-10. Tikėtasi, kad norimus biantracenus būtų galima gauti, reaguojant biantronus su Grinjaro reagentais – tačiau vietoje šios reakcijos Grinjaro reagentai redukavo biantroną, susidarant pradinio antrono molekulei.

Norimi 2,2',10,10'-tetra-pakeisti 9,9'-biantracenai gauti, reaguojant 2,2'-dipakeistiems-9,9'-biantronus-10,10' su arilicio molekulėmis. Esminiai tarpiniai junginiai 2-pakeisti antroni-10 gauti pasirinktai arilboronio rūgščiai reaguojant su 2-brommetilbenzonitrilu. Susidaro 2-arilmetilbenzonitrilas, kuris hidrolizuojamas virsta 2-arilmetilbenzoine rūgštimi, šią ciklinant bevandeniu cinko chloridu gaunamas 2-pakeistas antronas-10.

Šią reakcijų seką galima parodyti bendra lygtimi:



Kaip matyti iš sintezės sąlygų, pakaitu R gali būti bet kokia alkilo grupė, arilo grupė, heteroarilo grupė – sureagavus boronio rūgščiai, vėliau sudaroma karboksilo

grupė gali reaguoti tik su vienintele benzeno žiedo padėtimi. Pakaitu R' gali būti kaip alkilų, taip ir arilų bei heteroarilų grupės – bet kuri molekulė, gebanti sudaryti ličio organinį junginį. Arilų bei heteroarilų atveju tokie ličio organiniai junginiai paprastai gaunami, reaguojant arilų halogenidams su butylličiu žemose temperatūrose.

Trumpas brėžinių figūrų aprašymas

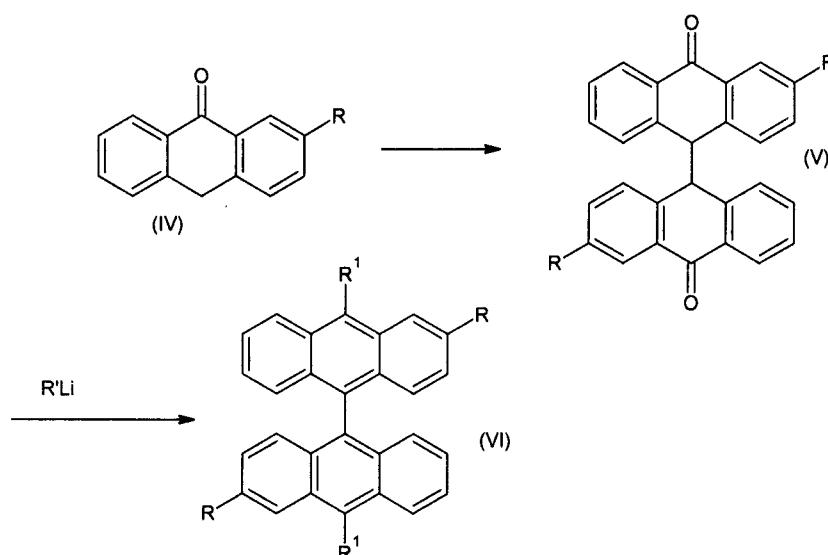
Fig. 1. Išradimo junginių – 2,2'-10,10' pakeistų 9,9'-biantraceno darinių sintezės schema.

Fig. 2. Išradimo junginio BiA1 (VI, kai R, R' yra fenilas.) sugerties ir emisijos spektrai.

Fig. 3. Išradimo junginio BiA1 (VI, kai R, R' yra fenilas.) skylių dreifo judrio vertės esant skirtingam elektrinio lauko stipriui.

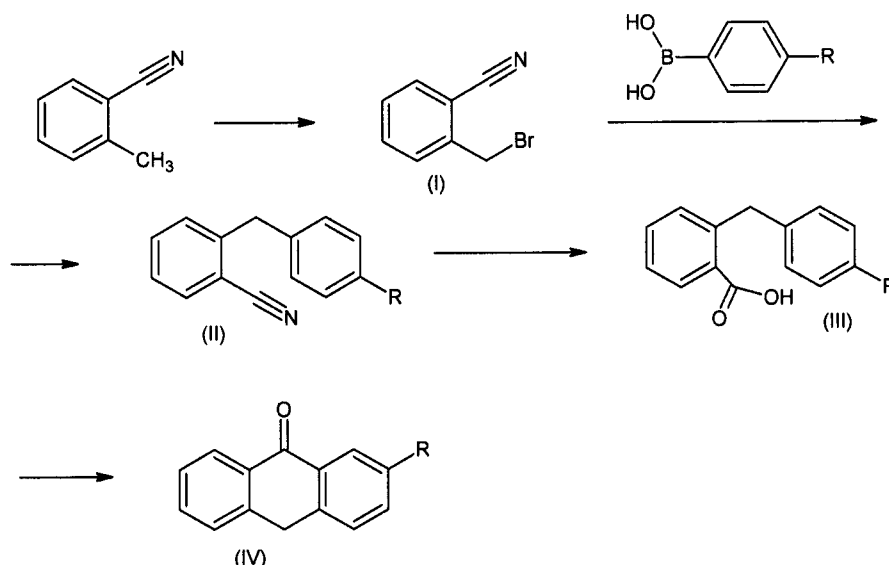
Detalus išradimo aprašymas

Pasiūlyti naudojimui organinėje elektronikoje nauji organiniai junginiai – 2,2,10,10'-pakeisti 9,9'-biantraceno. Jie sintetinami oksidacine 2-pakeistų antronų dimerizacija, susidarant 2,2'-dipakeistiems 9,9'-biantronams-10,10', kuriems reaguojant su organine ličio molekule susidaro minėti biantraceno. Šias sintezės stadijas galima pavaizduoti schema:



Pradiniai antronai (IV) gali būti gaunami įvairiais metodais. Patogus ir patikimas gavimo būdas, kai šie antronai gaunami ciklinant pakeistas 2-

benzilbenzoinės rūgštis, sintetinamas iš arilboronio rūgščių ir 2-brommetilbenzonitrilo, pagal schemą:



Galutiniai junginiai (VI) išskiriami iš reakcijos produktų mišinio skystine chromatografija ir gryninami kristalinant.

Skirtingai nuo literatūroje žinomų 9,9'-biantracenu, nepakeistų 2,2'-padėtyse, siūlomi produktai pasižymi daug žemesnėmis lydymosi temperatūromis ir geresniais tirpumais. Biantracenu (BiA) tipo aromatiniai 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.

BiA1 darinys pasižymi gana dideliu ekstinkcijos koeficientu (didžiausia vertė $16200 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ties 408 nm) bei praskiestų tirpalų emisija melsvame spektro ruože bei žalsvame ruože esant plonasluoksnei plėvelei. Fluorescencijos kvantinis našumas yra 0,6 praskiestame tirpale bei 0,09 grynoje plėvelėje. BiA1 darinys pasižymi labai aukštu skylių judrių polikarbonato matricoje, siekiančiu net $0,013 \text{ cm/Vs}$ bei jonizacijos potencialu, siekiančiu $5,87 \text{ eV}$. Labai aukštas skylių dreifo judris bei geras fluorescencijos kvantinis našumas leidžia tikėtis pritaikyti BiA darinius organinės optoelektronikos prietaisams.

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). H^1 ir C^{13} BMR spektrai buvo charakterizuoti „BRUKER ASCEND 400“ (400 MHz) spektrometru.

2-(Brommetil)benzonitrilas (I) susintetintas brominant 2-metilbenzonitrilą bromdichlormetane, pagal [3. G.F.Hein *et al.*, J.Am.Chem.Soc. 1962, **84**, 4492].

2-(Bifenil-4-il-metil)benzonitrilas (II, R = C_6H_5 -)

I kolbą su maišykle, termoregulatoriumi ir grįžtamuoju šaldytuvu argono atmosferoje sudedama 29,7 g (0,15 mol) 4-bifenililboronio rūgšties, 84,8 g (0,4 mol) trikalio fosfato, 1,4 g (0,002 mol) paladžio bis-trifenilfosfino-dichlorido, 1,05 g (0,004 mol) trifenilfosfino ir supilama 200 ml tolueno. Maišant supilamas 19,6 g (0,1 mol) 2-brommetilbenzonitrilo tirpalas 100 ml tolueno, reakcijos mišinys maišant kaitinamas 12 val $90^\circ C$ temperatūroje. Atvėsintas reakcijos mišinys suskaidomas vandeniu, ekstrahuojamas dichlorometanu (200 ml). Organinis sluoksnis 2 kartus plaunamas vandeniu, tirpiklis nudistiliuojamas. Reakcijos produktas (lyd. t. $110-112^\circ C$) negrynintas naudojamas sekančioje stadijoje.

2-(Bifenil-4-il-metil)benzoinė rūgštis (III a, R = C_6H_5 -)

Trigurklėje kolboje su maišykle ir grįžtamuoju šaldytuvu 20 g (0,5 mol) natrio hidroksido ištirpinama 300 ml etilenglikolio, įpilama 1,8 g (0,1 mol) vandens ir sudedama 26,9 g (0,1 mol) nitrilo II (R = C_6H_5 -). Mišinys kaitinamas 12 val $160^\circ C$ temperatūroje; reakcijos pabaiga nustatoma analizuojant mišinį plonasluoksne chromatografija. Analizei parūgštintas reakcijos mišinys ekstrahuojamas dichlorometanu, eliuentas – etilacetato-tolueno mišinys (1:1). Reakcija užbaigiama, kai chromatogramoje nelieka amido dėmės. Pasibaigus reakcijai, atvėsintas mišinys išpilamas į ~ 15% vandenilio chlorido rūgštį (0,5 L). Iškritusi rūgštis (III a) nufiltruojama, išdžiovinama ir perkristalinama iš 2-propanolio (1:3). Gata 20 g 2-(bifenil-4-il-metil)benzoinės rūgšties, lyd.t. $184-186^\circ C$.

2-Fenilantronas-9 (IV, R = C_6H_5 -)

12 g (41,6 mmol) 2-(Bifenil-4-il-metil)benzoinės rūgšties argono atmosferoje gerai sumaišoma su 36 g (264 mmol) šviežiai iškaitinto ir susmulkinto cinko chlorido. Mišinys kaitinamas 170 °C alyvos vonioje maišant 20 min. Labai svarbu, kad būtų tiksliai palaikoma vonios temperatūra, o cinko chloridas neturėtų metalinio cinko priemaišos. Po 20 min lydalas išpilamas į keraminę grūstuvę ir atvėsęs susmulkinamas. Smulkūs gelsvi lydalo milteliai 0,5 val. virinami maišant su 100 ml 20 % vandenilio chlorido rūgšties. Mišinys filtruojamas, nuosėdos ant filtro praplaunamos vandeniu ir 0,5 val. virinamos su koncentruotu vandeniniu amoniako tirpalu, vėl filtruojamos, praplaunamos vandeniu, džiovinamos. Gaunama 10 g produkto. Jį galima kristalinti iš 2-propanolio, tik tirpumas labai menkas (1:30); gautas produktas naudotas sekančioje stadijoje toliau negryninant. 2-Fenilantrono lyd.t. 143-145 °C, grynumas (dujų chromatografija) ~ 95 %.

2,2'-Difenil-10,10'-biantronas-9,9' (V, R = C₆H₅-)

8 g (29,6 mmol) 2-Fenilantrono-9 ištirpinama 100 ml acto rūgšties, maišant supilamas 7,2 g (26.6 mmol) geležies trichlorido heksahidrato tirpalas 65 ml vandens; jeigu tirpalas nehomogeniškas, šildant papildomai įpilama tiek acto rūgšties, kad šiltas tirpalas būtų skaidrus. Gautas tirpalas virinamas 1 val. Pradedą kristi gelsvas difenilbiantronas. Reakcijos mišinys atvėsinaamas, praskiedžiamas vandeniu. Kieta medžiaga nufiltruojama, maišant 15 min virinama su 50 ml vandens, nufiltruojama; nuosėdos virinamos 30 min su 50 ml 2N natrio hidroksido fenilantrolių pašalinimui, nufiltruojama, praplaunama vandeniu, išdžiovinama. Gauta 6 g medžiagos, kurios plonasluoksnėje chromatogramoje (eliuentas dichlorometanas) aiškiai matomos dvi dėmės. Viršutinė, matyti, yra likusio 2-fenilantrololio, apatinė – siekiamo 2,2'-difenil-10,10'-diantrono-9,9'.

Medžiaga chromatografuota per silikageliu užpildytą kolonėlę, eliuentas – dichlorometanas. Reikiamo produkto tirpalai sukonzentruoti, liekana iškristalinta iš 10 ml tolueno. Gauta 1,05 g gyno produkto (V, R = C₆H₅-), lyd. t. 222 °C (skyļa).

2,2',9,9'-Tetrafenildiantracenas-10,10' (VI, R = C₆H₅-).

Brombenzenas (1,57 g, 10 mmol) ištirpinamas 20 ml sauso tetrahidrofurano (THF), argono atmosferoje maišant atšaldomas iki -70 °C, į šį tirpalą pamažu suleidžiama 3,7 ml 23 % butiličio tirpalo heksane. Maišoma 0,5 val., tuomet lėtai

sulašinamas 2,2'-difenil-10,10'-biantrono-9,9' (0,538 g; 1 mmol) tirpalas 80 ml THF. Reakcijos mišiniui leidžiama pernakt atšilti iki kambario temperatūros; jį atsargiai sulašinama 40 ml 20 % vandenilio chlorido rūgšties, pavirinama 20 min. Ataušintas reakcijos mišinys dar praskiedžiamas vandeniu, ekstrahuojamas toluenu, sukonzentruojamas, liekana chromatografuojama per kolonėlę su silikageliu (eliuentas toluenas). Gauta 0,25 g produkto, kuris perkristalintas iš 4 ml acetono. Gauta 0,18 g 2,2',9,9'-tetrafenildiantraceno-10,10' (VI, R = C₆H₅-). Lyd. t. 185 °C.

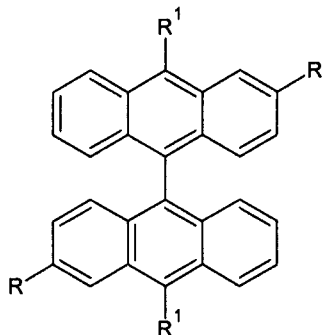
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.054-8.050 (d, 2H), 7.872-7.850 (d, 2H), 7.721-7.222 (m, 30 H).

Literatūros sąrašas

1. Li Jian-Feng *et al*, Synthesis, Characterization of 9, 9'-Bianthracene and Fabrication of 9, 9'-Bianthracene Field-Effect Transistors, Chinese Phys. Lett. 2008, **25**, 4476.
2. Yue Yu *et al*, Highly efficient deep-blue organic electroluminescent devices (CIEy $\approx$ 0.08) doped with fluorinated 9,9'-bianthracene derivatives (fluorophores), J. Mater. Chem. C, 2013,**1**, 8117.
3. G.F.Hein *et al*, J.Am.Chem.Soc. 1962, **84**, 4492.

Išradimo apibrėžtis

1. 2,2',10,10'-tetra-pakeisti 9,9'-biantracenai, kurių bendroji formulė yra VI:



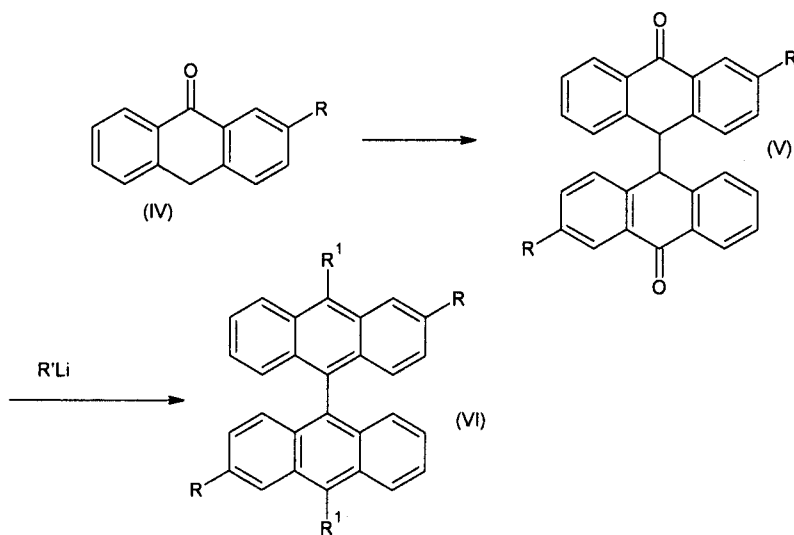
Formulė VI

kur R yra alkilo grupė, arilo grupė arba heteroarilo grupė;

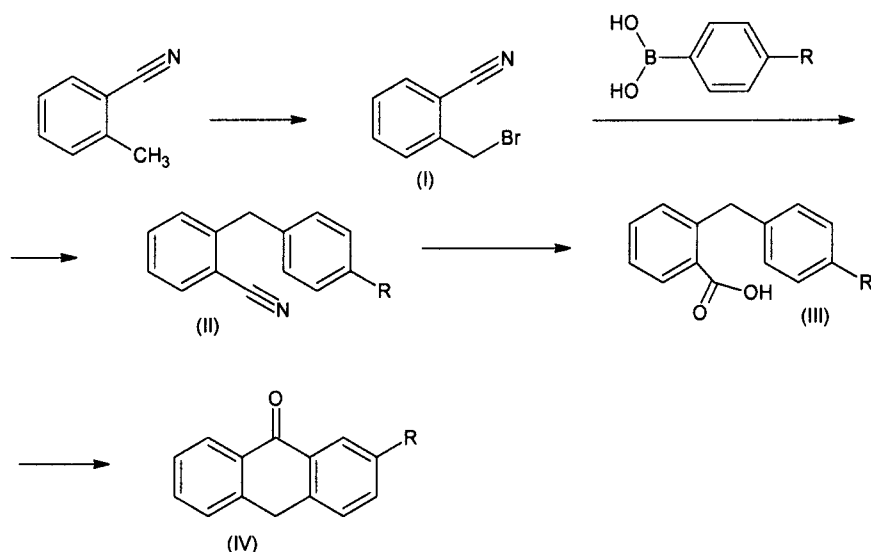
R¹ yra alkilo grupė, arilo grupė arba heteroarilo grupė.

2. 2,2',10,10'-tetra-pakeisti 9,9'-biantracenai pagal 1 punktą, skirti naudoti organinėje elektronikoje.

3. 2,2',10,10'-tetra-pakeistų 9,9'-biantracenų, turinčių bendrąją formulę VI pagal 1 punktą, gavimo būdas, besiskiriantis tuo, kad apima šias pakopas:



a) 2-pakeistų antronų (IV) gavimas; kai 2-pakeisti antronai gali būti gaunami tokiu būdu, kaip žemiau išdėstyta:



i) 2-(brommetil)benzonitrilo gavimas brominant 2-metilbenzonitrilą bromu dichlormetane arba kitu technikos lygyje žinomą būdu;

ii) 2-(brommetil)benzonitrilo reakcija su pasirinkta arilboronio rūgštimi, gaunant arilmetilbenzonitrilą;

iii) minėto arilmetilbenzonitrilo hidrolizė iki 2-arilmetilbenzoinės rūgšties;

iv) minėtos 2-arilmetilbenzoinės rūgšties ciklinimas su bevandeniu cinko chloridu, gaunant 2-pakeistą antroną-10;

a) oksidacinė 2-pakeistų antronų dimerizacija, virinant su geležies trichlorido heksahidratu vandens ir acto rūgšties mišinyje, susidarant 2,2'-pakeistiems 9,9'-biantronams (V);

b) minėtų b) pakopoje gautų 2,2'-pakeistų 9,9'-biantronų reakcija su feniličio molekule inertinių dujų atmosferoje šaldant iki $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ tetrahidrofurano tirpale, susidarant 2,2',10,10'-pakeistiems 9,9'-biantracenams (VI).

4. 2,2',10,10'-tetra-pakeisti 9,9'-biantracenai pagal 1 arba 2 punktą, kuriuose pakaitai R^1 yra alkilų, arilų arba heteroarilų grupės.

5. 2,2',10,10'-tetra-pakeisti 9,9'-biantracenai pagal 1, 2 arba 4 punktą, kuriuose pakaitai R yra alkilų, arilų arba heteroarilų grupės.

1/2

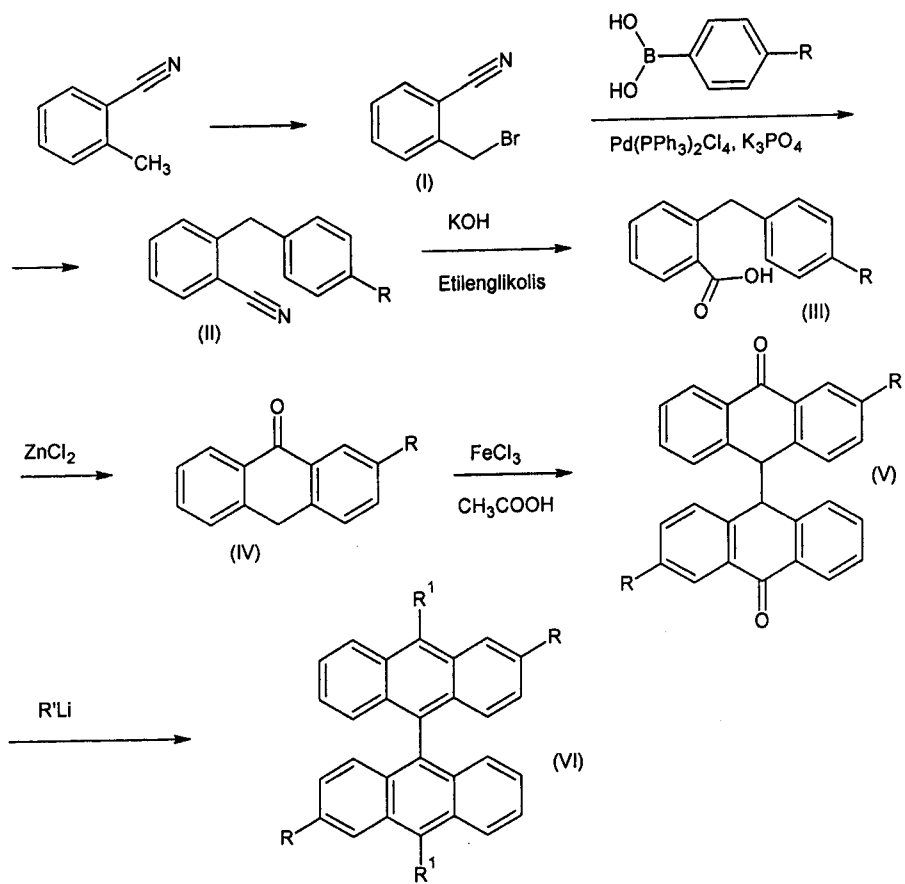


FIG. 1

2/2

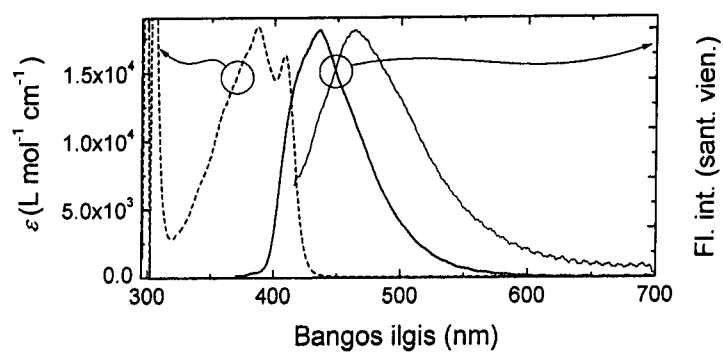


FIG. 2

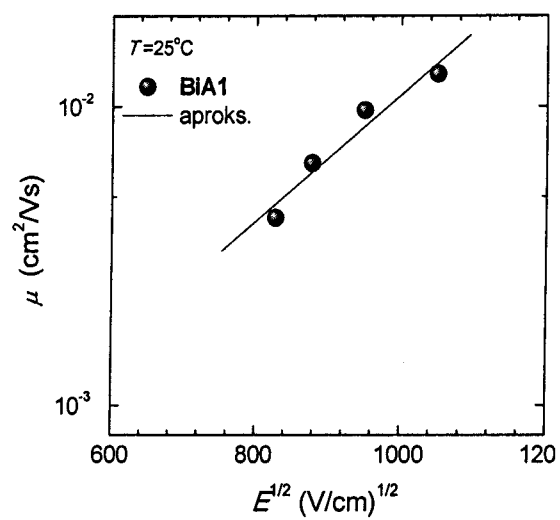


FIG. 3