

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **236291**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422003**

(51) Int. Cl.
C07D 495/04 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **24.06.2017**

(54) **Nowe emitory światła pomarańczowego i czerwonego na bazie izoindolo[5,8]dionów
oraz sposób ich otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
02.01.2019 BUP 01/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.12.2020 WUP 21/20

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

DANIEL GRYKO, Warszawa, PL
OLENA VAKULIUK, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Rafał Witek

PL 236291 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe organiczne związki heterocykliczne o unikalnej budowie i właściwościach, które mogą być stosowane jako substancje silnie fluoryzujące. Związki te można otrzymać z prostych substratów, w nie więcej niż trzyetapowej syntezie.

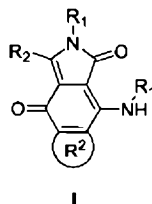
Organiczne barwniki fluorescencyjne o małej masie cząsteczkowej, ze względu na ich różnorodne zastosowanie, są przedmiotem ciągłego zainteresowania. Jest to związane z rozwojem medycyny oraz technik fluorymetrycznych, w tym obrazowania optycznego, detekcji molekularnej, terapii fotodynamicznej, fotowoltaiki, optoelektroniki itd. Warto podkreślić, iż do takich zastosowań wymagane są związki cechujące się wysokimi molowymi współczynnikami absorpcji, dużymi wydajnościami kwantowymi fluorescencji oraz znaczącym przesunięciem Stokesa.

W przypadku otrzymywania barwników organicznych w kolorze czerwonym typowymi ich wadami są duże momenty dipolowe, które prowadzą do wysokiego stopnia samo wygaszania fluorescencji i niskiej stabilności na powietrzu. Jest więc szczególnie pożądane dostarczenie czerwonych emiterów charakteryzujących się wysokimi wydajnościami kwantowymi fluorescencji. Dodatkowo, w połączeniu z małą masą cząsteczkową, pozwala to w jakimkolwiek zastosowaniu praktycznym, na użycie mniejszej ilości substancji i uzyskanie tego samego efektu końcowego.

Racjonalne projektowanie, wspomagane przez podejście kombinatoryczne, pozwalają na syntezę coraz to nowych barwników funkcjonalnych. Niemniej jednak niektóre grupy związków, takie jak przedstawione poniżej izoindolodiony wymykają się nawet najlepiej zaprojektowanej analizie retrosyntetycznej. Zgodnie z naszą najlepszą wiedzą otrzymywanie izoindolodionów w drodze katalizowanego kwasami Lewisa przegrupowania odpowiednich N,N-dialkylowanych diketopirolopiroli nie było dotychczas znane (O. Vakuliuk, Sh. Ooi, I. Deperasińska, O. Staszewska-Krajewska, M. Banasiewicz, B. Kozankiewicz, O. Danylyuk, D.T. Gryko, Chem. Commun., 2017, 53, 11877–11880 oraz odnośniki w niej zawarte).

Powyższy problem znalazł nieoczekiwane rozwiązanie w niniejszym wynalazku.

Przedmiotem wynalazku jest związek o wzorze I:



gdzie R₁ oznacza nierozgałęziony podstawnik alkilowy o liczbie atomów węgla pomiędzy 1 a 18 natomiast R₂ oznacza tiofen, ewentualnie podstawiony grupą alkilową posiadającą nie więcej niż sześć atomów węgla, korzystnie grupą: metylową, etylową, propylową, butylową, pentylową lub heksylową.

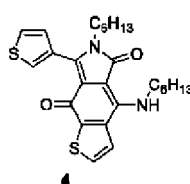
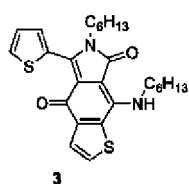
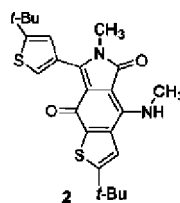
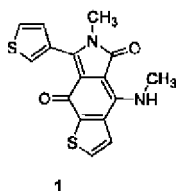
Korzystnie przedmiotem wynalazku jest związek wybrany z grupy obejmującej:

6-Metylo-4-(metyloamino)-7-(tiofen-3-ylo)-5H-tieno[2,3-f]izoindolo-5,8(6H)-dion (1)

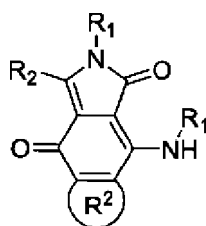
2-(*Tert*-butylo)-7-(5-(*tert*-butylo)tiofen-3-ylo)-6-metylo-4-(metyloamino)-5H-tieno[2,3-f]izoindolo-5,8(6H)-dion (2)

6-Heksylo-8-(heksyloamino)-5-(tiofen-2-ylo)-4H-tieno[2,3-f]izoindolo-4,7(6H)-dion (3)

6-Heksylo-4-(heksyloamino)-7-(tiofen-3-ylo)-5H-tieno[2,3-f]izoindolo-5,8(6H)-dion (4) o wzorach przedstawionych poniżej:

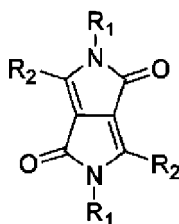


Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania związków o wzorze I:



I

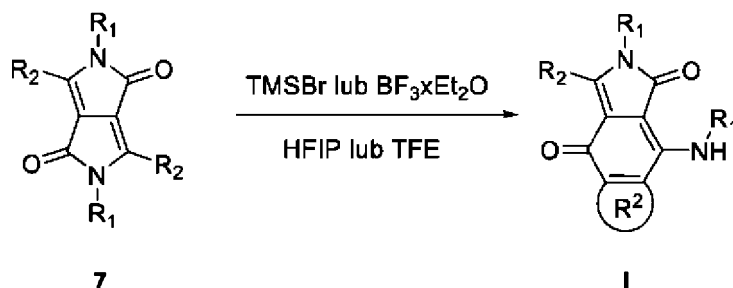
gdzie R_1 oznacza nierozgałęziony podstawnik alkilowy o liczbie atomów węgla pomiędzy 1 a 18 natomiast R_2 oznacza tiofen, ewentualnie podstawiony grupą alkilową posiadającą nie więcej niż sześć atomów węgla, korzystnie grupą: metylową, etylową, propylową, butylową, pentyłową lub heksylową, znamienny tym, że związek o wzorze I otrzymuje się z N,N -dialkiloanego diketopirolopirolu o wzorze 7:



7

w katalizowanym przez kwas Lewisa przegrupowaniu, przy czym reakcję przegrupowania rozpuszczonego we fluorowanym rozpuszczalniku N,N -dialkiloanego diketopirolopirolu o wzorze 7 prowadzi się w obecności 1 lub 2 ekw. kwasu Lewisa, przy ogrzewaniu do temperatury z zakresu od 50°C do 70°C , korzystnie przez 17 godzin, a następnie związek o wzorze I oczyszcza się konwencjonalnymi metodami.

W przykładowej realizacji reakcja przebiega zgodnie ze schematem:



7

I

Korzystnie, reakcję prowadzi się w obecności kwasu Lewisa takiego jak bromek trimetylosililu (TMSBr) lub eterat dietylowy trifluorku boru ($\text{BF}_3 \cdot x\text{Et}_2\text{O}$), korzystnie we fluorowanym alkoholu takim jak 1,1,1,3,3,3-heksafluoropropanol lub trifluoroetanol.

Korzystnie, reakcję prowadzi się w obecności hydroksy(tosyloksy)jodobenzenu (HTIB).

Korzystnie, związek o wzorze I izoluje się chromatograficznie z mieszaniny reakcyjnej, zwłaszcza za pośrednictwem suchokolumnowej chromatografii próżniowej (DCVC), i ewentualnie następnie jego krystalizację.

Sposób otrzymywania nowych barwników jest prosty w wykonaniu. Reakcję korzystnie prowadzi się w obecności takiego kwasu Lewisa jak TMSBr lub $\text{BF}_3 \cdot x\text{Et}_2\text{O}$, we fluorowanym alkoholu takim jak 1,1,1,3,3,3-heksafluoropropanol lub trifluoroetanol. W niektórych wypadkach wyższe wydajności zostały uzyskane w obecności katalitycznych ilości hydroksy(tosyloksy)jodobenzenu (HTIB). Wyjściowe N,N -dialkiloane diketopirolopirole otrzymuje się z odpowiednich nityli o wzorze ogólnym $\text{R}_2\text{-CN}$ oraz bursztynianu diizopropylu, w dwuetapowej syntezie.

Związki o wzorze I uzyskuje się poprzez chromatografię i następną krystalizację.

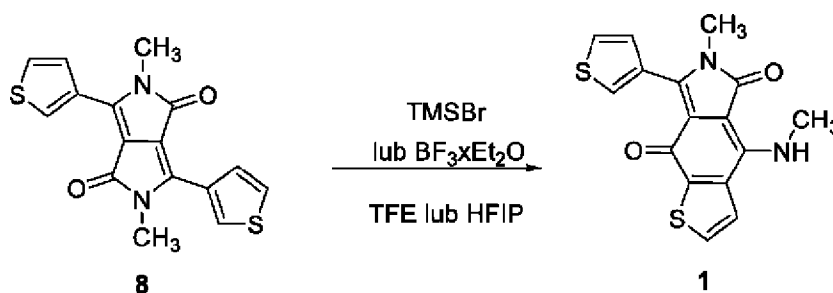
Szczegółowy opis otrzymywania przykładowych związków o wzorze I przedstawiono poniżej:

Ogólna metoda syntezy *N,N*-dialkylowanych diketopirolopiroli

Jeżeli nie podano inaczej, mieszaninę składającą się z pigmentu (1 mmol), odpowiedniej zasady (10 mmoli) i wodorosiarczynu tetrabutylamoniowego (TBAHS, 5% mol) w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (30 ml) ogrzewano w podwyższonej temperaturze przez 30 min w atmosferze argonu. Następnie wkroplono za pomocą strzykawki czynnik alkilujący (10 mmoli) i ogrzewano przez kolejnych 17 h. Oczekiwany produkt wytrącono wodą z ochłodzonej mieszaniny reakcyjnej, odsączono i przekrystalizowano z układu DCM/heksan.

Ogólna metoda syntezy związków o wzorze I

W tubie ciśnieniowej (Ace Pressure Tube) o pojemności 38 ml, wykonanej z Ace Glass i zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono odpowiedni *N,N*-dialkildiketopirolopirol (1 ekw.) we fluorowanym rozpuszczalniku. Następnie dodano kwas Lewisa (1 ekw.) i ogrzewano przez 17 h. Wówczas mieszaninę reakcyjną odparowano z Celitem pod zmniejszonym ciśnieniem. Oczekiwany produkt oczyszczono za pośrednictwem suchokolumnowej chromatografii próżniowej (DCVC) oraz krystalizacji.



Synteza 2,5-dimetylo-1,4-diketo-3,6-di(tien-3-ylo)pirolo[3,4-c]pirolu (8).

Otrzymano z 1,4-diketo-3,6-di(tien-3-ylo)pirolo[3,4-c]pirolu (300 mg, 1 mmol), w obecności TBAHS (17 mg, 0.05 mmola), K_2CO_3 (1.38 g, 10 mmoli) i siarczynu dimetylu (0.95 ml, 10 mmoli) w 30 ml suchego *N,N*-dimetyloformamidu metodą opisaną w M. Grzybowski, E. Głodkowska-Mrowka, T. Stokłosa, D.T. Gryko, *Org. Lett.*, 2012, 14, 2670–2673. Reakcję prowadzono przez noc w temperaturze 120°C. Wydajność 295 mg, 90%.

1H NMR ($CDCl_3$) σ (ppm): 8.55 (dd, 2H, $J_1 = 3.0$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz), 8.10 (dd, 2H, $J_1 = 5.4$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz), 7.49 (dd, 2H, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz), 3.54 (s, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) σ (ppm): 161.9, 141.8, 130.5, 129.9, 127.9, 126.5, 110.0, 107.8, 29.6; HRMS: (ESI) obl. dla $C_{16}H_{13}N_2O_2S_2$ [$M+H^+$] 329.0418, ozn. 329.0409.

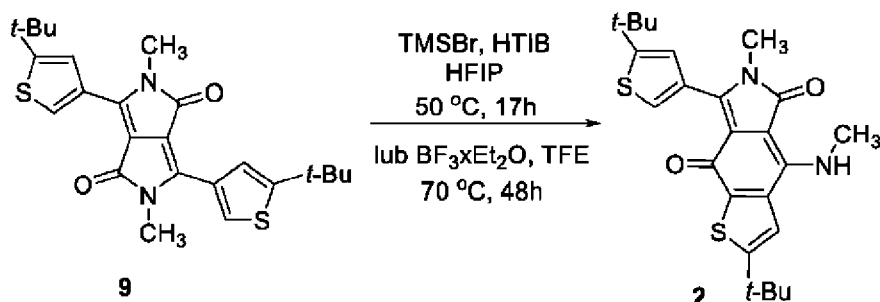
Synteza związku 1 (6-metylo-4-(metyloamino)-7-(tiofen-3-ylo)-5H-tieno[2,3-f]izoindolo-5,8(6H)-dion).

Otrzymano z 2,5-dimetylo-1,4-diketo-3,6-di(tien-3-ylo)pirolo[3,4-c]pirolu (8) (50 mg, 0.15 mmola) rozpuszczonego w 1 ml trifluoroetanolu (TFE) w obecności TMSBr (20 μ l, 0.15 mmola). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w 70°C przez noc, następnie odparowano z Celitem, oczyszczono za pomocą DCVC (0.2% MeOH w DCM) i krystalizowano z układu DCM/heksan. Wydajność 37.5 mg, 75%.

Alternatywnie, z 2,5-dimetylo-1,4-diketo-3,6-di(tien-3-ylo)pirolo[3,4-c]pirolu (8) (50 mg, 0.15 mmola) rozpuszczonego w 1 ml 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropanolu (HFIP) w obecności TMSBr (20 μ l, 0.15 mmola). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w 50°C przez noc, następnie odparowano z Celitem, oczyszczono za pomocą DCVC (0.2% MeOH w DCM) i krystalizowano z układu DCM/heksan. Wydajność 36.5 mg, 73%.

Alternatywnie, z 2,5-dimetylo-1,4-diketo-3,6-di(tien-3-ylo)pirolo[3,4-c]pirolu (8) (50 mg, 0.15 mmola) rozpuszczonego w 1 ml trifluoroetanolu (TFE) w obecności $BF_3 \cdot Et_2O$ (37 μ l, 0.3 mmola). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w 70°C przez noc, następnie odparowano z Celitem, oczyszczono za pomocą DCVC (0.2% MeOH w DCM) i krystalizowano z układu DCM/heksan. Wydajność 36.0 mg, 72%.

1H NMR ($CDCl_3$) σ (ppm): 8.78 (bq, 1H, $J = 5.0$ Hz), 8.19 (dd, 1H, $J_1 = 3.0$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz), 7.66 (d, 1H, $J = 5.3$ Hz), 7.59 (d, 1H, $J = 5.4$ Hz), 7.57 (dd, 1H, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz), 7.40 (dd, 1H, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz), 3.43 (d, 3H, $J = 6.0$ Hz), 3.38 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) σ (ppm): 171.1, 165.6, 151.0, 146.9, 141.3, 135.1, 131.7, 130.3, 129.0, 128.7, 126.4, 124.8, 110.9, 99.9, 32.8, 28.7; HRMS: (ESI) obl. dla $C_{16}H_{13}N_2O_2S_2$ [$M+H^+$] 329.0418, ozn. 329.0409.



Synteza 2,5-dimetylo-1,4-diketo-3,6-di(2-*tert*-butyltien-4-ylo)pirolo[3,4-c]pirolu (9).

Otrzymano z 1,4-diketo-3,6-di(2-*tert*-butyltien-4-ylo)pirolo[3,4-c]pirolu (412 mg, 1 mmol) w obecności TBAHS (17 mg, 0.05 mmola), K_2CO_3 (1.38 g, 10 mmoli) i siarczanu dimetylu (0.95 ml, 10 mmoli) w 30 ml suchego *N,N*-dimetyloformamidu. Reakcję prowadzono przez noc w temperaturze 120°C, następnie odparowano, oczyszczono za pośrednictwem DCVC (DCM) i krystalizowano z układu DCM/heksan. Wydajność 308 mg, 70%. Wykorzystany w reakcji 1,4-diketo-3,6-di(2-*tert*-butyltien-4-ylo)pirolo[3,4-c]pirol został otrzymany według znanej procedury (M. Grzybowski, E. Glodkowska-Mrowka, T. Stokłosa, D.T. Gryko, *Org. Lett.*, 2012, 14, 2670–2673). Pigment został wykorzystany do następnego etapu bez dodatkowego oczyszczania.

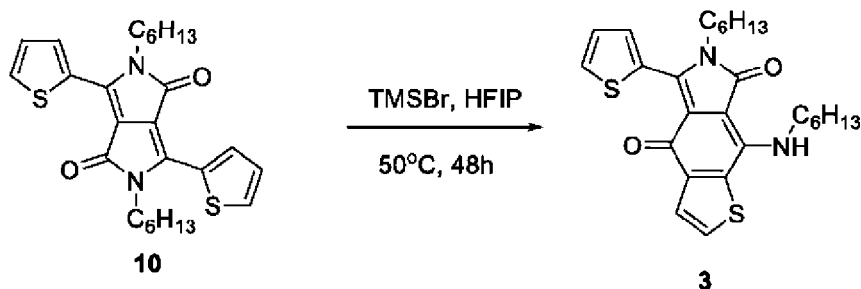
1H NMR ($CDCl_3$) σ (ppm): 8.17 (d, 2H, $J = 1.7$ Hz), 7.93 (d, 2H, $J = 1.7$ Hz), 3.52 (s, 6H), 1.46 (s, 18H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) σ (ppm): 161.9, 158.4, 141.9, 129.4, 127.3, 122.8, 107.6, 34.7, 32.4, 29.6; HRMS: (ESI) obl. dla $C_{24}H_{28}N_2O_2S_2Na$ [$M+Na^+$] 463.1490, ozn. 463.1483.

Synteza związku 2 (2-(*tert*-butylo)-7-(2-(*tert*-butylo)tiofen-4-ylo)-6-metylo-4-(metyloamino)-5H-tieno[2,3-f]izoindolo-5,8(6H)-dion).

Otrzymano z 2,5-dimetyl-1,4-diketo-3,6-di(2-*tert*-butyltien-4-ylo)pirolo[3,4-c]pirolu (9) (69.5 mg, 0.15 mmola) rozpuszczonego w 1 ml 1,1,1,3,3,3-heksafluoroisopropanolu (HFIP) w obecności TMSBr (20 μ l, 0.15 mmola) oraz HTIB (3 mg, 5% mol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w 50°C przez noc, następnie odparowano z Celitem, oczyszczono za pomocą DCVC (MeOH:DCM = 2:98) i krystalizowano z heksanu. Wydajność 42.1 mg, 60%.

Alternatywnie, z 2,5-dimetyl-1,4-diketo-3,6-di(2-*tert*-butyltien-4-ylo)pirolo[3,4-c]pirolu (9) (69.5 mg, 0.15 mmola) rozpuszczonego w 1 ml trifluoroetanolu w obecności $BF_3 \cdot Et_2O$ (37 μ l, 0.3 mmola). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w 70°C przez 48 h, następnie odparowano z Celitem, oczyszczono za pomocą DCVC (MeOH:DCM = 2:98) i krystalizowano z heksanu. Wydajność 54.2 mg, 78%.

1H NMR ($CDCl_3$) σ (ppm): 8.81 (bq, 1H, $J = 4.7$ Hz), 7.99 (d, 1H, $J = 1.1$ Hz), 7.39 (s, 1H), 7.27 (d, 1H, $J = 1.2$ Hz), 3.44 (d, 3H, $J = 5.7$ Hz), 3.37 (s, 3H), 1.439 (s, 9H), 1.435 (s, 9H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) σ (ppm): 171.2, 165.8, 164.4, 156.6, 148.4, 146.9, 141.6, 134.9, 128.3, 127.9, 122.8, 120.6, 110.7, 99.9, 35.2, 34.6, 32.9, 32.5, 32.2, 28.8; HRMS: (ESI) obl. dla $C_{24}H_{29}N_2O_2S_2$ [$M+H^+$] 441.1670, ozn. 441.1670.



Synteza 2,5-di-*n*-heksylo-1,4-diketo-3,6-di(tien-2-ylo)pirolo[3,4-c]pirolu (10).

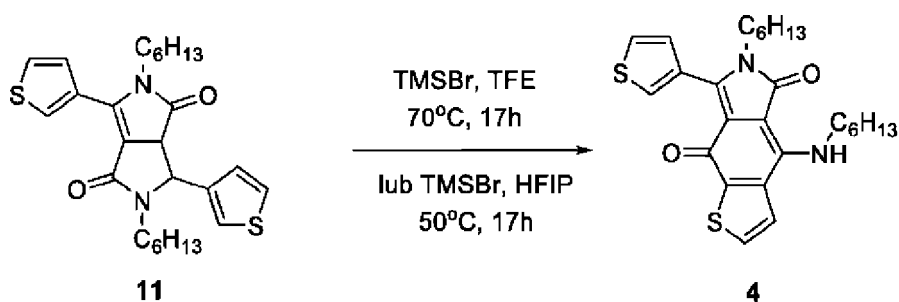
Otrzymano z 1,4-diketo-3,6-di(tien-2-ylo)pirolo[3,4-c]pirolu (300 mg, 1 mmol) (uzyskanego jak powyżej), w obecności TBAHS (17 mg, 0.05 mmola), K_2CO_3 (1.38 g, 10 mmoli) i bromku *n*-heksylo (1.40 ml, 10 mmoli) w 30 ml suchego *N,N*-dimetyloformamidu. Reakcję prowadzono przez noc w temperaturze 120°C. Po zatężeniu mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę żelu krzemiankowego (DCM:heksan = 1:1), otrzymany produkt przekrystalizowano z układu DCM/heksan. Wydajność 370 mg, 79%. Dane spektroskopowe zgadzają się z danymi literaturowymi. (a) P. Data, A. Kurowska, S. Pluczyk, P. Zassowski, P. Pander, R. Jedrysiak, M. Czwartosz, L. Otulakowski, J. Suwinski, M. Lapkowski, A. P.

Monkman, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 2070–2078; b) M. A. Naik, N. Venkatramaiah, C. Kanimozhi, S. Patil, J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 26128–26137).

Synteza związku 3 (6-heksylo-8-(heksyloamino)-5-(tiofen-2-ylo)-4H-tieno[2,3-f]izoindolo-4,7(6H)-dion).

Otrzymano z 2,5-*n*-heksylo-1,4-diketo-3,6-di(tien-2-ylo)pirolo[3,4-*c*]pirolo (**10**) (164 mg, 0.35 mmola) rozpuszczonego w 3 ml HFIP w obecności TMSBr (46 μ l, 0.35 mmola). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w 50°C przez 48 h, następnie odparowano z Celitem, oczyszczono za pomocą DCVC (EtOAc:heksan = 1:9) i krystalizowano z pentanu. Wydajność 52.5 mg, 32%.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) σ (ppm): 8.85 (bs, 1H), 7.92 (dd, 1H, $J_1 = 3.7$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz), 7.79 (d, 1H, $J = 5.3$ Hz), 7.57 (dd, 1H, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz), 7.53 (d, 1H, $J = 5.3$ Hz), 7.21 (dd, 1H, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 3.7$ Hz), 3.93-3.88 (m, 2H), 3.82-3.77 (m, 2H), 1.86-1.80 (m, 2H), 1.66-1.57 (m, 2H), 1.56-1.49 (m, 2H), 1.39-1.21 (m, 10H), 0.94-0.90 (m, 3H), 0.87-0.83 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) σ (ppm): 172.2, 165.5, 147.5, 145.6, 137.9, 135.1, 132.3, 129.7, 129.4, 129.1, 127.4, 127.3, 112.5, 99.2, 45.4, 41.4, 31.4, 31.3, 30.2, 29.6, 26.5, 26.4, 22.48, 22.47, 13.99, 13.95; HRMS: (ESI) obl. dla $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ [$\text{M}+\text{H}^+$] 469.1983, ozn. 469.1981.



Synteza 2,5-di-*n*-heksylo-1,4-diketo-3,6-di(tien-3-ylo)pirolo[3,4-*c*]pirolo (11**).**

Otrzymano z 1,4-diketo-3,6-di(tien-3-ylo)pirolo[3,4-*c*]pirolo (300 mg, 1 mmol) (uzyskanego metodą znaną z M. Grzybowski, E. Głodkowska-Mrowka, T. Stokłosa, D.T. Gryko, *Org. Lett.*, 2012, 14, 2670–2673) w obecności TBAHS (17 mg, 0.05 mmola), K_2CO_3 (1.38 g, 10 mmoli) i bromku *n*-heksylo (1.40 ml, 10 mmoli) w 30 ml suchego *N,N*-dimetyloformamidu. Reakcję prowadzono przez noc w temperaturze 120°C. Po zakończeniu, mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę żelu krzemionkowego (DCM:heksan = 1:1), otrzymany produkt przekrystalizowano z układu DCM/heksan. Wydajność 305 mg, 65%.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) σ (ppm): 8.53 (dd, 2H, $J_1 = 2.7$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz), 7.91 (dd, 2H, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 1.0$ Hz), 7.47 (dd, 2H, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz), 3.94-3.90 (m, 4H), 1.75-1.67 (m, 4H), 1.41-1.34 (m, 4H), 1.33-1.27 (m, 8H), 0.90-0.87 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) σ (ppm): 162.0, 141.6, 130.3, 129.7, 127.5, 126.5, 108.3, 42.1, 31.4, 29.7, 26.5, 22.5, 13.9; HRMS: (ESI) obl. dla $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ [$\text{M}+\text{H}^+$] 469.1983, ozn. 469.1978.

Synteza związku 4 (6-heksylo-4-(heksyloamino)-7-(tiofen-3-ylo)-5H-tieno[2,3-f]izoindolo-5,8(6H)-dion).

Otrzymano z 2,5-di-*n*-heksylo-1,4-diketo-3,6-di(tien-3-ylo)pirolo[3,4-*c*]pirolo (**11**) (66 mg, 0.15 mmola) rozpuszczonego w 1 ml HFIP w obecności TMSBr (20 μ l, 0.15 mmola). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w 50°C przez noc, następnie odparowano z Celitem, oczyszczono za pomocą DCVC (0.5% MeOH w DCM) i krystalizowano z heksanu. Wydajność 50 mg, 75%.

Alternatywnie z 2,5-di-*n*-heksylo-1,4-diketo-3,6-di(tien-3-ylo)pirolo[3,4-*c*]pirolo (**11**) (66 mg, 0.15 mmola) rozpuszczonego w 1 ml TFE w obecności TMSBr (20 μ l, 0.15 mmola). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w 70°C przez noc, następnie odparowano, oczyszczono za pomocą DCVC (0.5% MeOH w DCM) i krystalizowano z heksanu. Wydajność 39.3 mg, 60%.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) σ (ppm): 8.85 (bs, 1H), 7.98 (dd, 1H, $J_1 = 3.0$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz), 7.63 (bs, 2H), 7.46-7.41 (m, 2H), 3.83-3.78 (m, 4H), 1.88-1.80 (m, 2H), 1.40-1.33 (m, 4H), 1.28-1.20 (m, 10H), 0.94-0.90 (m, 3H), 0.86-0.81 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) σ (ppm): 171.3, 165.7, 151.0, 146.2, 141.0, 135.3, 131.7, 129.2, 128.9, 128.3, 126.5, 125.2, 111.3, 99.9, 45.9, 41.2, 31.4, 31.2, 30.2, 29.5, 26.5, 26.4, 22.48, 22.46, 13.99, 13.94; HRMS: (ESI) obl. dla $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ [$\text{M}+\text{H}^+$] 469.1983, ozn. 469.1978.

Właściwości optyczne związków otrzymanych w opisanych powyżej przykładach.

Zbadano właściwości optyczne otrzymanych związków **1–4**. W tym celu każdy produkt został rozpuszczony w DCM. Dla przygotowanych roztworów zmierzono widma absorpcyjne. Następnie te

same roztwory poddano naświetlaniu światłem monochromatycznym i zmierzono widma emisyjne. Wydajność kwantową fluorescencji obliczono porównując z odnośnikiem sulforodaminą 101 w EtOH (dla związków 1–4). Wszystkie pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej. Dokładne parametry optyczne (tzn. maksimum absorpcji, maksimum emisji, przesunięcie Stokesa, molowy współczynnik absorpcji oraz wydajność kwantowa fluorescencji) podane są w Tabeli 1.

T a b e l a 1. Właściwości spektroskopowe wybranych związków.

Związek	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ [nm]	Molowy współczynnik absorpcji, ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ [nm]	Wydajność kwantowa fluorescencji Φ_{f}	Przesunięcie Stokesa $\Delta\lambda$ [cm ⁻¹]
1	572	16000	604	0.52 ^a	1000
	536	14000			
2	572	15000	606	0.42 ^a	1000
	535	13000			
3	582	18000	622	0.16 ^a	1200
	545	17000			
4	569	17000	607	0.55 ^a	1100
	535	15500			

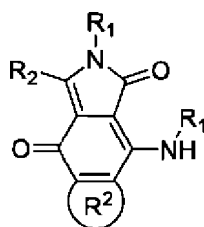
^a Obliczono porównując z sulforodaminą 101 (w EtOH);

^b Obliczono porównując z rodaminą 6G (w MeOH)

Związki według wynalazku posiadają szereg korzystnych właściwości. Wszystkie substancje będące przedmiotem patentu wykazują silną absorpcję światła widzialnego w zakresie promieniowania zielonego oraz żółtego (515–582 nm). Ponadto, związki te wykazują fluorescencję i emitują światło o barwie w zakresie od pomarańczowej do czerwonej. Istotne jest również to, że wydajności kwantowe fluorescencji są bardzo wysokie (sięgają 0.55) co pozwala w jakimkolwiek zastosowaniu praktycznym na użycie mniejszej ilości substancji z tym samym efektem końcowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Związek o wzorze I:

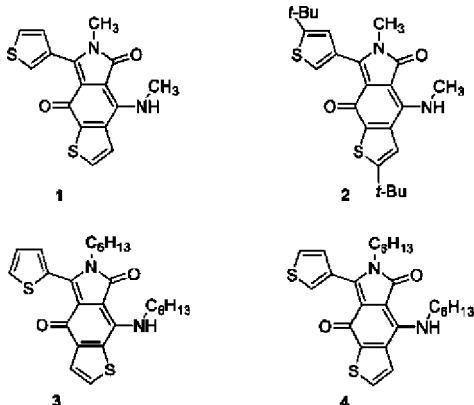


I

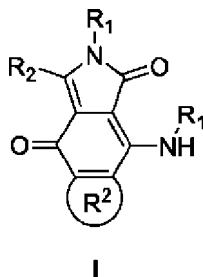
gdzie R₁ oznacza nierozgałęziony podstawnik alkiłowy o liczbie atomów węgla pomiędzy 1 a 18 natomiast R₂ oznacza tiofen, ewentualnie podstawioną grupą alkiłową posiadającą nie

więcej niż sześć atomów węgla, korzystnie grupą: metylową, etylową, propylową, butylową, pentylową lub heksylową.

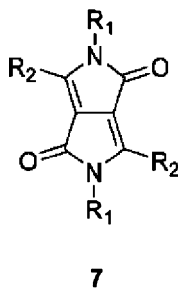
2. Związek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jest związkiem o wzorze wybranym spośród:



3. Sposób otrzymywania związków o wzorze I:



gdzie R_1 oznacza nierozgałęziony podstawnik alkilowy o liczbie atomów węgla pomiędzy 1 a 18 natomiast R_2 oznacza tiofen, ewentualnie podstawiony grupą alkilową posiadającą nie więcej niż sześć atomów węgla, korzystnie grupą: metylową, etylową, propylową, butylową, pentylową lub heksylową, **znamienny tym**, że związek o wzorze I otrzymuje się z *N,N*-dialkylowanego diketopirolopirolu o wzorze 7:



w katalizowanym przez kwas Lewisa przegrupowaniu, przy czym reakcję przegrupowania rozpuszczonego we fluorowanym rozpuszczalniku *N,N*-dialkylowanego diketopirolopirolu o wzorze 7 prowadzi się w obecności 1 lub 2 ekw. kwasu Lewisa, przy ogrzewaniu do temperatury z zakresu od 50°C do 70°C, korzystnie przez 17 godzin, a następnie związek o wzorze I oczyszcza się konwencjonalnymi metodami.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności kwasu Lewisa takiego jak bromek trimetylosililu (TMSBr) lub eterat dietylowy trifluorku boru ($BF_3 \cdot xEt_2O$), korzystnie we fluorowanym alkoholu takim jak 1,1,1,3,3,3-heksafluoropropanol lub trifluoroetanol.
5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności hydroksy(tosyloksy)jodobenzenu (HTIB).
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że związek o wzorze I izoluje się chromatograficznie z mieszaniny reakcyjnej, zwłaszcza za pośrednictwem suchokolumnowej chromatografii próżniowej (DCVC), i ewentualnie następnie jego krystalizację.