

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **241076**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **436093**

(51) Int.Cl.
C07D 221/10 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **26.11.2020**

(54) **Fotoluminescencyjny kwas 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowy
oraz sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
18.10.2021 BUP 29/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
01.08.2022 WUP 31/22

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet Śląski w Katowicach,
Katowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAKUB WANTUŁOK, Wiśła, PL
JACEK NYCZ, Chorzów, PL
JAN MAŁECKI, Dąbrowa Górnicza, PL
EWA SCHAB-BALCERZAK, Zabrze, PL
ANETA SŁODEK, Katowice, PL
GRAŻYNA SZAFRANIEC-GOROL,
Piekary Śląskie, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 241076 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest fotoluminescencyjny kwas 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowy oraz sposób jego otrzymywania.

Czysto organiczne materiały luminescencyjne stanowią atrakcyjną dziedzinę badań ze względu na ich potencjalne zastosowanie w urządzeniach optoelektronicznych. Rozwój stabilnych i wysoce fluorescencyjnych materiałów jest pożądanym i wymagającym zadaniem. Zaistniała zatem potrzeba opracowania nowego związku posiadającego ww. właściwości.

W literaturze chemicznej opisana jest procedura syntezy hydroksydialdehydów w tym 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboaldehydu prekursora kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego (J. Nycz, J. Wantulok, zgłoszenie patentowe, P.428704, 2019; J. Wantulok, M. Szala, A. Quinto, J. E. Nycz, S. Giannarelli, R. Sokolova, M. Książek, J. Kusz, *Molecules*, 25 (2020), 2053.; Lu, Z.-N. Wang, L.; Zhang, X.; Zhu, Z.-J. *Spectrochim. Acta A* 213 (2019), 57–63).

Opisywany związek stanowi intrygujący temat badań, a dotychczasowe wyniki pozwalają przypuszczać, że możliwe jest znalezienie jego kolejnych pochodnych o bardziej interesujących właściwościach ze względu na obecność zarówno grupy karboksylowej oraz hydroksylowej. Ze względu na dużą moc donorową i bardzo dobre właściwości chelatujące związane z obecnością grupy hydroksylowej w sąsiedztwie atomu azotu, analogi opisywanego związku znajdują zastosowanie jako ligandy w chemii koordynacyjnej i w kompleksometrycznej analizie chemicznej [B. Machura, J. Milek, J. Kusz, J. Nycz, D. Tabak, *Polyhedron* 27 (2008) 1121–1130. S. Lytton, B. Mester, I. Dayan, H. Glickstein, J. Libman, A. Shanzer, Z. Cabantchik, *Blood* 81 (1993) 214–221. J. Phillips, *Chem. Rev.* 56 (1956) 271–297]. Grupa karboksylowa w strukturze opisywanego kwasu karboksylowego może podlegać wielu transformacjom chemicznym, ponadto jest najprawdopodobniej odpowiedzialna za właściwości fotoluminescencyjne opisywanego związku, gdyż jego prekursor 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboaldehyd nie wykazuje tych właściwości.

Pochodne chinoliny są powszechnie stosowane w chemii. Stanowią produkt wyjściowy w syntezie barwników oraz środków farmaceutycznych [V. Sridharan, P. A. Suryavanshi, J. Carlos Menendez, *Chem. Rev.* 111 (2011) 7157–7259], Wzbudzają znaczne zainteresowanie ze względu na ich szerokie spektrum działania. Należy przede wszystkim podkreślić ich właściwości przeciwmalaryczne, przeciwprzeciwniakowe, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybiczne czy przeciwastmatyczne [J. M. Beale, J. H. Block, *Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*, 12th Edition, Lippincott Williams & Wilkins, 2011. P. M. O'Neill, P. G. Bray, S. R. Hawley, S. A. Ward, B. K. Park, *Pharmacol. Ther.* 77 (1998) 29–58. G. Blauer, M. Akkawi, W. Fleischhacker, R. Hiessbock, *Chirality* 10 (1998) 556–563. T. J. Egan, R. Hunter, C. H. Kaschula, H. M. Marques, A. Misplon, J. Walden, *J. Med. Chem.* 43 (2000) 283–291. F. Zouhiri, J. F. Mouscadet, K. Mekouar, D. Desmaele, D. Savoure, H. Leh, F. Subra, M. Le Bret, C. Auclair, J. d'Angelo, *J. Med. Chem.* 43 (2000) 1533–1540. Y. L. Chen, K. C. Fang, J. Y. Sheu, S. L. Hsu, C. C. Tzeng, *J. Med. Chem.* 44 (2001) 2374–2377. G. Roma, M. Di Braccio, G. Grossi, F. Mattioli, M. Ghia, *Eur. J. Med. Chem.* 35 (2000) 1021–1035. M. Maguire, K. Sheets, K. Mcvety, A. Spada, A. Zilberstein, *J. Med. Chem.* 37 (1994) 2129–2137. O. Billker, V. Lindo, M. Panico, A.E. Etienne, T. Paxton, A. Dell, M. Rogers, R.E. Sinden, H.R. Morris, *Nature* 392 (1998) 289–292. R. Musiol, J. Jampilek, J.E. Nycz, M. Pesko, J. Carroll, K. Kralova, M. Vejsova, J. O'Mahony, A. Coffey, A. Mrozek, J. Polanski, *Molecules* 15 (2010) 288–304. W. Cieřlik, R. Musiol, J. E. Nycz, J. Jampilek, M. Vejsova, M. Wolff, B. Machura, J. Polanski, *Bioorg. Med. Chem.* 20 (2012) 6960–6968]. Są ważnymi prekursorami wielu biologicznie aktywnych związków jak na przykład chlorochina, meflochina, prymachina czy chlorchinaldol. Dla przykładu, kwas 8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowy jest prekursorem kwasu 2-[(E)-2-(3,4-dihydroksy-5-metoksyfenylo)etenilo]-8-hydroksychinolino-7-karboksylowego (w skrócie nazwany FZ-41), który jest inhibitorem integrazy wirusa HIV-1 [F. Zouhiri, J. F. Mouscadet, K. Mekouar, D. Desmaele, D. Savoure, H. Leh, F. Subra, M. Le Bret, C. Auclair, J. d'Angelo, *J. Med. Chem.* 43 (2000) 1533–1540. R. Musiol, J. Jampilek, J.E. Nycz, M. Pesko, J. Carroll, K. Kralova, M. Vejsova, J. O'Mahony, A. Coffey, A. Mrozek, J. Polanski, *Molecules* 15 (2010) 288–304. W. Cieřlik, R. Musiol, J. E. Nycz, J. Jampilek, M. Vejsova, M. Wolff, B. Machura, J. Polanski, *Bioorg. Med. Chem.* 20 (2012) 6960–6968]. Do tej grupy związków zaliczamy najbardziej znany fungicyd – chinoksyfen (5,7-dichloro-4-(4-fluorofenoksy)chinolina) stosowany do zwalczania białego mączystego nalotu, będącego wynikiem infekcji zbóż mącznikiem prawdziwym (*Blumeria graminis*) [D. W. Hollomon, I. Wheeler, K. Dixon, C. Longhurst, G. Skylakakis, *Pestic. Sci.* 51 (1997) 347–351. P. Cabras, A. Angioni, V. L. Garau, F. M. Pirisi, F. Cabitza, M. Pala, G. A. Farris, *J. Agric.*

Food Chem. 48 (2000) 6128–6131. M. J. Fernández, J. Oliva, A. Barba, M. A. Cámara, J. Agric. Food Chem. 53 (2005) 6156–6161]. Wykazano również, że grupa pochodnych 4-fenoksychinoliny wykazuje selektywną aktywność, jako inhibitory receptora PDGF (ang. Platelet-Derived Growth Factor) oraz CDKs (ang. Cyclin-Dependent Kinases), dlatego też oczekuje się, że będą one użytecznymi chemoterapeutykami stosowanymi w leczeniu chorób nowotworowych [K. Kubo, T. Shimizu, S. Ohyama, H. Murooka, T. Nishitoba, S. Kato, Y. Kobayashi, M. Yagi, T. Isoe, K. Nakamura, T. Osawa, T. Izawa, Bioorg. Med. Chem. Lett. 7 (1997) 2935–2940. K. Kubo, S. Ohyama, T. Shimizu, A. Takami, H. Murooka, T. Nishitoba, S. Kato, M. Yagi, Y. Kobayashi, N. Iinuma, T. Isoe, K. Nakamura, H. Iijima, T. Osawa, T. Izawa, Bioorg. Med. Chem. 11 (2003) 5117–5133]. Wiele pochodnych chinoliny stanowi produkt wyjściowy w syntezach barwników lub pigmentów, z których najważniejszą grupę stanowią barwniki cyjaninowe. Niektóre z nich stosowane były jako sensybilizatory emulsji fotograficznych, tak jak na przykład pinocyjanol, który handlowo występuje w postaci soli [L. G. S. Brooker, F. M. Hamer, C. E. K. Mees, JOSA23 (1933) 216–222].

Na świecie roczna produkcja pochodnych chinoliny wynosi przeszło 2000 ton, z czego głównie wytwarza się 8-hydroksychinolinę [G. Collin, H. Höke, Quinoline and Isoquinoline, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, 2000]. Kompleks 8-hydroksychinoliny z jonami glinu(III) stał się przełomowym elementem w produkcji wyświetlaczy typu OLED (ang. Organic Light-Emitting Diodes) ze względu na silne właściwości luminescencyjne [V. A. Montes, R. Pohl, J. Shinar, P. Anzenbacher, Chem. Eur. J. 12 (2006) 4523–4535]. Ponadto związki chelatowe chinoliny z metalami stosowane są również w kryminalistyce do wykrywania śladów użytkowania metalowych przedmiotów przez podejrzanych [G. Pierucci, P. Danesino, Z. Für Rechtsmed. 86 (1981) 245–248].

Dotychczas jednak nie zostały opisane proste i ogólne metody umożliwiające otrzymanie kwasów hydroksydikarboksylowych pochodnych 8-hydroksychinoliny lub jej analogu benzo[h]chinolino-10-olu.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie nowego związku w postaci kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego oraz szybkiego i wydajnego sposobu jego otrzymywania.

Istotę wynalazku stanowi fotoluminescencyjny kwas 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowy o budowie chemicznej przedstawionej wzorem 2.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania fotoluminescencyjnego kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego o budowie chemicznej przedstawionej wzorem 2, charakteryzujący się tym, że w reaktorze do 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboaldehydu o wzorze 1 dodaje się kwas mrówkowy do momentu otrzymania klarownego roztworu, do tak sporządzonego roztworu dodaje się wodny roztwór NaClO_2 , w nadmiarze molowym NaClO_2 , następnie miesza się, korzystnie w temperaturze pokojowej, do momentu zaniku wydzielania się gazu, a następnie otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze nie niższej niż 90°C , korzystnie w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, w czasie niezbędnym do utlenienia 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboaldehydu, korzystnie w czasie od 1 do 3 godzin, po czym kontynuuje się proces w dwojaki sposób, to jest albo

- zateża się mieszaninę reakcyjną poprzez odparowanie rozpuszczalników, powstały osad odsącza się, przemywa wodą co najmniej jeden raz, korzystnie dwa lub trzy razy, celem odmycia soli nieorganicznych, i suszy, korzystnie na powietrzu, albo
- rozpuszczalniki odparowuje się do sucha pod ciśnieniem atmosferycznym lub korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem, powstały osad rozpuszcza się w wodnym roztworze Na_2CO_3 lub K_2CO_3 , korzystnie nasyconym, oraz dodaje się chloroformu lub chlorku metylenu w celu odmycia zanieczyszczeń, po czym warstwę wodną zakwasza się wodnym roztworem kwasu, korzystnie HCl , do momentu wytrącenia się żółtego osadu, który odsącza się, przemywa wodą co najmniej jeden raz, korzystnie dwa lub trzy razy, celem odmycia soli nieorganicznych, i suszy, korzystnie na powietrzu.

Korzystnie, otrzymany surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z etanolu lub metanolu i suszy, korzystnie na powietrzu.

Syntezę stanowiącą sposób otrzymywania kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego według wynalazku przedstawiono na schemacie 1 gdzie (i): kwas mrówkowy, woda, NaClO_2 .

Do podstawowych zalet sposobu otrzymywania kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego według wynalazku należą jego wydajność i prostota. Nie stosuje się metali przejściowych lub ich soli. Ponadto odczynniki do reakcji utleniania niezbędne do przeprowadzenia syntezy są łatwo dostępne w handlu, a proces oczyszczania związków otrzymanych sposobem według wynalazku

lazu jest prosty i tani. Nie trzeba oczyszczać produktu chromatograficznie, i wyodrębnia się go stosunkowo szybko. Zalety te powodują, że rozwiązanie według wynalazku nadaje się do łatwego i efektywnego zastosowania w przemyśle. Ponadto otrzymany kwas 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowy i jego prekursor został przebadany pod kątem luminescencji w roztworze metanolu. Dla kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego maksimum wzbudzenia obserwowane było przy długości fali 417 nm, a maksimum emisji przy długości fali 548 nm, przesunięcie Stokesa 5732 [cm⁻¹]. Właściwości fotoluminescencyjne przedstawiono w tabeli 1. Wydajność kwantowa emisji wynosiła 0,2964, natomiast czas życia $\tau = 4,02$. Kwas według wynalazku posiada dobre właściwości luminescencyjne, stwarzające możliwość wykorzystania go w nowoczesnych technologiach, takich jak optoelektronika, do produkcji diod typu OLED.

Rozwiązanie według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1

Sposób otrzymywania kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego.

Do klarownego roztworu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarbaldehydu (wzór 1) (0,25 g, 1,0 mmol) w kwasie mrówkowym (25 mL) powoli dodano roztwór NaClO₂ (5,00 g, 55,6 mmol) w wodzie (25 mL). Reagenty mieszano w temperaturze pokojowej do momentu zaniku wydzielania się gazu, a następnie otrzymaną mieszaninę ogrzewano w temperaturze 90°C przez 3 godziny. Następnie zatężono mieszaninę reakcyjną poprzez odparowanie rozpuszczalników. Powstały żółty osad odsączono i przemyto wodą (3 x 50 mL) i osuszono na powietrzu, a tak otrzymany surowy produkt oczyszczono w procesie krystalizacji z metanolu otrzymując oczyszczony finalny produkt w postaci kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego (wzór 2) w postaci żółtej substancji 0,09 g (0,32 mmol, 32,4%); $t_{\text{rozkt.}} = 235\text{--}245^{\circ}\text{C}$; ¹H NMR (DMSO-d₆; 400,2 MHz; 333K) $\delta = 8,13$ (dd czy t, J = 7,0 Hz, 1H, aromat), 8,24 (d, J = 9,5 Hz, 1H, aromat), 8,94 (s, 1H, aromat), 9,07 (d, J = 8,0 Hz, 1H, aromat), 9,24 (d, J = 5,4 Hz, 1H, aromat), 9,36 (d, J = 9,4 Hz, 1H, aromat), 16,21 (s, 1H, OH); ¹³C{¹H} NMR (DMSO-d₆; 100,2 MHz; 333K) $\delta = 112,2, 113,2, 113,4, 122,2, 126,1, 127,6, 128,1, 137,5, 138,3, 141,3, 142,1, 143,1, 167,5, 167,8, 172,6$; HRMS (ESI TOF): m/z Obliczone dla C₁₅H₉NO₅Na (M+Na)⁺ = 306.0378, Znalezione 306.0388; UV-Vis (metanol; λ [nm] (log ϵ)): 322 (3,96), 308 (4,03), 255 (4,49), 232 (4,84), 220 (4,85); IR (KBr): 2928, 1718, 1678, 1514, 1464, 1245, 846.

Przykład 2

Sposób otrzymywania kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego.

Do klarownego roztworu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarbaldehydu (wzór 1) (0,25 g, 1,0 mmol) w kwasie mrówkowym (25 mL) powoli dodano roztwór NaClO₂ (5,00 g, 55,6 mmol) w wodzie (25 mL). Reagenty mieszano w temperaturze pokojowej do momentu zaniku wydzielania się gazu, a następnie otrzymaną mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 2 godziny. Następnie odparowano rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem (16 mm Hg) do sucha i powstały osad rozpuszczono w nasyconym wodnym roztworze Na₂CO₃. Do powstałej zawiesiny dodano chloroform celem odmycia zanieczyszczeń. Warstwę wodną zakwaszono wodnym roztworem HCl (10%). Powstały osad odsączono i przemyto wodą (3 x 50 mL), a następnie osuszono na powietrzu. Tak otrzymany surowy produkt oczyszczono w procesie krystalizacji z etanolu, a następnie osuszono na powietrzu, otrzymując oczyszczony finalny produkt w postaci kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego (wzór 2) w postaci żółtej substancji 0,09 g (0,32 mmol, 32,4%); $t_{\text{rozkt.}} = 235\text{--}245^{\circ}\text{C}$; ¹H NMR (DMSO-d₆; 400,2 MHz; 333K) $\delta = 8,13$ (dd czy t, J = 7,0 Hz, 1H, aromat), 8,24 (d, J = 9,5 Hz, 1H, aromat), 8,94 (s, 1H, aromat), 9,07 (d, J = 8,0 Hz, 1H, aromat), 9,24 (d, J = 5,4 Hz, 1H, aromat), 9,36 (d, J = 9,4 Hz, 1H, aromat), 16,21 (s, 1H, OH); ¹³C{¹H} NMR (DMSO-d₆; 100,2 MHz; 333K) $\delta = 112,2, 113,2, 113,4, 122,2, 126,1, 127,6, 128,1, 137,5, 138,3, 141,3, 142,1, 143,1, 167,5, 167,8, 172,6$; HRMS (ESI TOF): m/z Obliczone dla C₁₅H₉NO₅Na (M+Na)⁺ = 306.0378, Znalezione 306.0388; UV-Vis (metanol; λ [nm] (log ϵ)): 322 (3,96), 308 (4,03), 255 (4,49), 232 (4,84), 220 (4,85); IR (KBr): 2928, 1718, 1678, 1514, 1464, 1245, 846.

Przykład 3

Sposób otrzymywania kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego.

Do klarownego roztworu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarbaldehydu (wzór 1) (1,26 g, 5,0 mmol) w kwasie mrówkowym (50 mL) powoli dodano roztwór NaClO₂ (20,00 g, 224,7 mmol) w wodzie (100 mL). Reagenty mieszano w temperaturze pokojowej do momentu zaniku wydzielania się gazu, a następnie otrzymaną mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 3 godziny. Następnie odparowano rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem (16 mm Hg) do sucha i powstały osad rozpuszczono w nasyconym wodnym roztworze K₂CO₃. Do powstałej zawiesiny dodano

chlorek metylenu celem odmycia zanieczyszczeń. Warstwę wodną zakwaszono wodnym roztworem HCl (5%). Powstały osad odsączono i przemyto wodą (3 x 50 mL), a następnie osuszono na powietrzu. Tak otrzymany surowy produkt oczyszczono w procesie krystalizacji z metanolu, a następnie osuszono na powietrzu otrzymując oczyszczony finalny produkt w postaci kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego (wzór 2) w postaci żółtej substancji 0,42 g (1,49 mmol, 29,8%); $t_{\text{rozkt.}} = 235\text{--}245^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (DMSO- d_6 ; 400,2 MHz; 333K) $\delta = 8,13$ (dd czy t, $J = 7,0$ Hz, 1H, aromat), 8,24 (d, $J = 9,5$ Hz, 1H, aromat), 8,94 (s, 1H, aromat), 9,07 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, aromat), 9,24 (d, $J = 5,4$ Hz, 1H, aromat), 9,36 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H, aromat), 16,21 (s, 1H, OH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6 ; 100.2 MHz; 333K) $\delta = 112,2, 113,2, 113,4, 122,2, 126,1, 127,6, 128,1, 137,5, 138,3, 141,3, 142,1, 143,1, 167,5, 167,8, 172,6$; HRMS (ESI TOF): m/z Obliczone dla $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_5\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) = 306.0378, Znalezione 306.0388; UV-Vis (metanol; λ [nm] ($\log \epsilon$)): 322 (3,96), 308 (4,03), 255 (4,49), 232 (4,84), 220 (4,85); IR (KBr): 2928, 1718, 1678, 1514, 1464, 1245, 846.

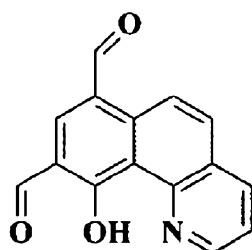
Struktura opisanych związków została potwierdzona za pomocą technik NMR na spektrometrach: Bruker Avance 500 oraz 400 pracujących przy częstotliwościach 500,18 lub 400,13 MHz (^1H), 125,78 lub 100,5 MHz (^{13}C); wartości przesunięć zostały podane w odniesieniu do zewnętrznych wzorców: TMS (^1H , ^{13}C). Stałe sprzężenia podane zostały w Hz. Analizy MS zostały wykonane na spektrometrach Varian 500 MS (ESI) oraz Shimadzu CI. Widma FTIR zostały wykonane za pomocą spektrometru Perkin Elmer w zakresie 4000–450 cm^{-1} (KBr). Pomiary temperatury topnienia wykonano na aparacie MPA100 OptiMelt i nie były korygowane. Badania luminescencyjne wykonane zostały na spektrofluorymetrze Hitachi F-7000 oraz spektrofluorymetrze FLS-980.

Związek otrzymany sposobem według wynalazku może znaleźć zastosowanie jako ligand w chemii koordynacyjnej. Jedyny poznany przykład, to jest kwas 8-hydroksy-2-metylochinolino-5,7-dikarboksylowy jest fragmentem inhibitora wirusa HIV-1 (F. Zouhiri, M. Danet, C. Benard, M. Normand-Bayle, J.-F. Mouscadet, H. Leh, C. M. Thomas, G. Mbemba, J. d'Angelo, D. Desmaële Tetrahedron Letters 46 (2005) 2201–2205). Kwas według wynalazku posiada dobre właściwości luminescencyjne, stwarzające możliwość wykorzystania go w nowoczesnych technologiach, takich jak optoelektronika, do produkcji diod typu OLED. Możliwe jest jego zastosowanie w chemii koordynacyjnej, tak jak wiele pochodnych chinoliny.

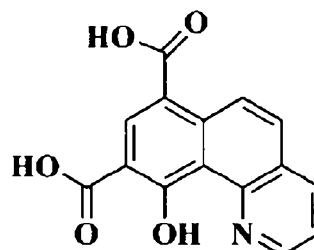
Zastrzeżenia patentowe

1. Fotoluminescencyjny kwas 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowy o budowie chemicznej przedstawionej wzorem 2.
2. Sposób otrzymywania kwasu 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboksylowego o budowie chemicznej przedstawionej wzorem 2, **znamienny tym**, że w reaktorze do 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboaldehydu o wzorze 1 dodaje się kwas mrówkowy do momentu otrzymania klarownego roztworu, do tak sporządzonego roztworu dodaje się wodny roztwór NaClO_2 , w nadmiarze molowym NaClO_2 , następnie miesza się, korzystnie w temperaturze pokojowej, do momentu zaniku wydzielania się gazu, a następnie otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze nie niższej niż 90°C , korzystnie w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, w czasie niezbędnym do utlenienia 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-dikarboaldehydu, korzystnie w czasie od 1 do 3 godzin, po czym kontnuuje się proces w dwojaki sposób, to jest albo
 - zateża się mieszaninę reakcyjną poprzez odparowanie rozpuszczalników, powstały osad odsącza się, przemywa wodą co najmniej jeden raz, korzystnie dwa lub trzy razy, celem odmycia soli nieorganicznych, i suszy, korzystnie na powietrzu, albo
 - rozpuszczalniki odparowuje się do sucha pod ciśnieniem atmosferycznym lub korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem, powstały osad rozpuszcza się w wodnym roztworze Na_2CO_3 lub K_2CO_3 , korzystnie nasyconym, oraz dodaje się chloroformu lub chlorku metylenu w celu odmycia zanieczyszczeń, po czym warstwę wodną zakwasza się wodnym roztworem kwasu, korzystnie HCl, do momentu wytrącenia się żółtego osadu, który odsącza się, przemywa wodą co najmniej jeden raz, korzystnie dwa lub trzy razy, celem odmycia soli nieorganicznych, i suszy, korzystnie na powietrzu.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że otrzymany surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z etanolu lub metanolu i suszy, korzystnie na powietrzu.

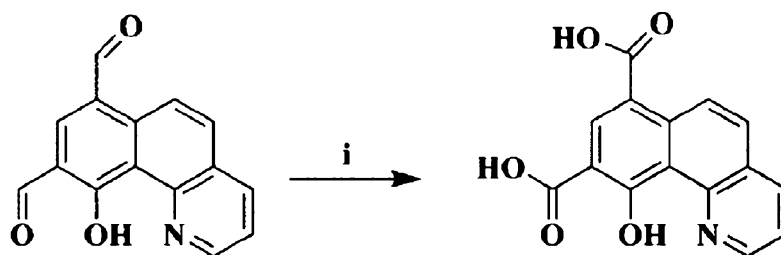
Rysunki



Wzór 1



Wzór 2



Schemat 1

Tabela 1. Właściwości fotoluminescencyjne

Rozpuszczalnik	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	Przesunięcie Stokesa [cm ⁻¹]	τ (ns)	χ^2	Φ_{em} [%]
MeOH	417	548	5732	4,02 (100%)	1,036	29,64