

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238407**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410875**

(22) Data zgłoszenia: **05.01.2015**

(51) Int. Cl.
C07D 519/00 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)
C09B 57/10 (2006.01)

(54) **Pochodne benzo[1,2-b:4,5-b']difuranu jako związki do syntezy kompleksów rutenowych,
kompleksy rutenowe zawierające pochodne benzo[1,2-b:4,5-b']difuranu jako ligandy
i sposoby ich wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
18.07.2016 BUP 15/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
16.08.2021 WUP 20/21

(73) Uprawniony z patentu:

**SYNTHEx TECHNOLOGIES
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Toruń, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARIUSZ JAN BOSIAK, Toruń, PL
ANDRZEJ JAN WOLAN, Toruń, PL
MARCIN RAKOWIECKI, Olsztyn, PL
MARCIN PAKULSKI, Przysiek, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Adam Pawłowski

PL 238407 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem rozwiązania są pochodne benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuranu jako związki do syntezy kompleksów rutenowych, kompleksy rutenowe zawierające pochodne benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuranu jako ligandy, do zastosowań DSSC i sposoby ich wytwarzania.

Znany z opisu patentowego M. Grätzel'a i M. K. Nazeeruddin'a US005463057A z 1995 roku, kompleks dwóch cząsteczek kwasu 2,2-bipirydylo-4,4'-dikarboksylowego (dcbpy) z rutenem i grupami izotiocyjanianowymi, po przekształceniu w sól tetrabutylamoniową, w celu polepszenia rozpuszczalności w alkoholach, wodzie i polarnych rozpuszczalnikach organicznych, stosowany jest jako fotosensybilizator tlenku tytanu w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych typu DSSC.

Znane są też mieszane kompleksy rutenowe, zawierające dwa różne ligandy skompleksowane z atomem rutenu. W 2002 roku S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel i inni opisali w *Langmuir* 2002, 18, 952, mieszane barwniki zbudowane z jednej cząsteczki dcbpy i jednej cząsteczki spośród 4,4'-ditridecyl-2,2'-bipirydyny, 4-methyl-4'-hexadecyl-2,2'-bipirydyny lub 4-methyl-4'-(2-dodecylotetradecyl)-2,2'-bipirydyny. Barwniki te wykazały IPCE (incident photon-to-current conversion efficiency) na poziomie 80% i wysoką stabilność na desorpcję z powierzchni tlenku tytanu wywołaną przez wodę, dzięki czemu mogły być używane w połączeniu z elektrolitami na bazie wody.

W 2003 roku P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel i inni opisali w *Nat. Mater.* 2003, 20, 402, amfifilowy barwnik Z907 zawierający jeden ligand dcbpy i jeden 4,4'-dinonylo-2,2'-bipirydynowy o podobnym działaniu. W 2005 roku, P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, i M. Grätzel, opisali w *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 808, heteroleptyczny kompleks rutenowy o symbolu K-19 zawierający oprócz dcbpy arylowo-winyłowy ligand 4,4'-bis((*E*)-4-(heksyloksy)styrylo)-2,2'-bipirydynę, który ze względu na wydłużony układ sprzężonych wiązań π wykazał zwiększoną absorpcję światła widzialnego w stosunku do wcześniejszych rozwiązań.

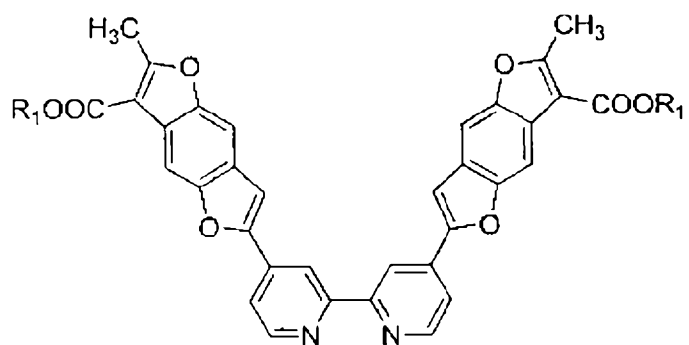
M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel i inni przedstawili podobne kompleksy także w 2007 roku (*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2007, 185, 331), nazwany N945 i w 2009 roku (*J Phys. Chem. C*, 2009, 113, 1998), nazwane K9 i K23, wykazujące znacznie wyższy molowy współczynnik ekstynkcji w porównaniu do kompleksów bez sprzężonego układu wiązań w jednym z ligandów a także krótszym czasem życia elektronów i szybką rekombinacją.

W 2006 roku C.-Y. Chen, S.-J. Wu, C.-G. Wu, J.-G. Chen, and K.-C. Ho w *Angew. Chem.* 2006, 118, 5954, przedstawili kompleks rutenowy CYC-B1, składający się z jednego liganda dcbpy i jednego liganda 4,4'-bis(5'-oktylo-[2,2'-bitiofen]-5-ylo)-2,2'-bipirydynowego. Ligand ten ze względu na sprzężony układ aromatyczny zawierający grupę alkilowo-bitiofenową podobnie jak opisane powyżej układy arylowo-winyłowe powoduje, że jego kompleks rutenowy charakteryzuje się wysoką wartością molowego współczynnika ekstynkcji, ponadto wbudowanie układu tiofenu do liganda bipirydylowego może zwiększać poziomy energetyczny metalicznego centrum i orbitalu LUMO liganda. W konsekwencji pasmo absorpcji pochodzące od przejścia typu "charge transfer" od metalu do liganda przesunęło się w kierunku dłuższych fal.

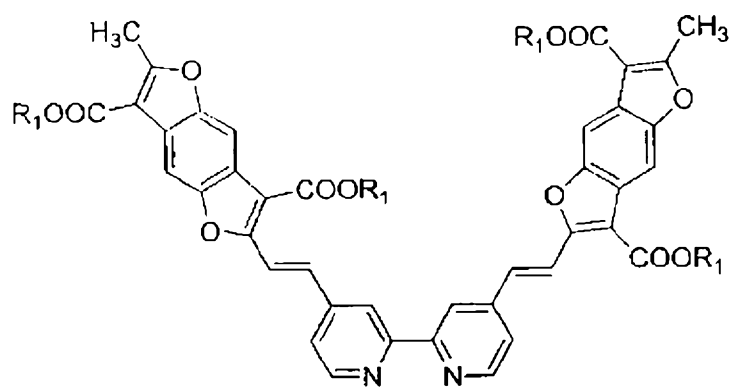
Podobne kompleksy zawierające pochodne tiofenu opisali w roku 2008 także F. Gao, M. Grätzel i inni (*Chem. Commun.*, 2008, 2635 i *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10720), w 2009 C.-Y. Chen, M. Grätzel i inni (*AcsNano*, 2009, 3, 3103), Q. Yu, P. Wang i inni (*J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 14559), Y. Cao, P. Wang i inni (*J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 6290).

F. Gao, M. Grätzel i inni w *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10720, oprócz pochodnej tiofenu opisali także pochodną furanu. W literaturze nie ma jednak doniesień na temat ligandów podstawionych w pozycjach 4,4'-układu 2,2'-bipirydyny grupami benzofuranowymi i benzodifuranowymi, które wykazują absorpcję promieniowania UV-Vis z wysokimi molowymi współczynnikami ekstynkcji.

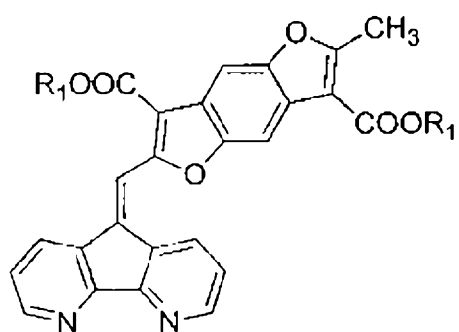
Istotą wynalazku są związki, które mogą być stosowane do syntezy fotouczulających kompleksów rutenowych nadających się do zastosowań w barwnikowych ogniwach słonecznych (DSSC), o wzorze 1, i/lub wzorze 2 i/lub wzorze 3.



Wzór 1



Wzór 2

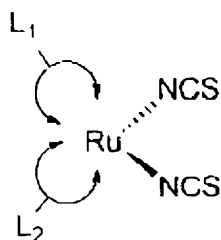


Wzór 3

gdzie:

R₁ = H, lub alkil wybrany z grupy od C₂ (etylu) do C₈ (oktylu).

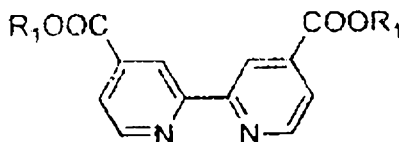
Przedmiotem wynalazku są również symetryczne i niesymetryczne fotoczułe kompleksy rutenowe zawierające co najmniej jeden ligand (L_1 , L_2) o wzorze 1, wzorze 2 i/lub wzorze 3 jak określono według wynalazku, które mogą być stosowane w barwnikowych ogniwach słonecznych (DSSC), przy czym każdy z kompleksów jest reprezentowany przez wzór 4:



Wzór 4

w którym:

- NCS oznacza grupę izotiocyanianową, oraz:
- L_1 = ligand o wzorze 1 jak określono powyżej
- L_2 = ligand o wzorze 5 jak określono poniżej:



Wzór 5

w którym:

R_1 = H, lub alkil wybrany z grupy od C_2 (etylu) do C_8 (oktylu);

- lub $L_1 = L_2$ = ligand o wzorze 1 jak określono powyżej,
- lub L_1 = ligand o wzorze 2 jak określono według wynalazku, L_2 = ligand o wzorze 5 jak określono powyżej;
- lub $L_1 = L_2$ = ligand o wzorze 2 jak określono powyżej,
- lub L_1 = ligand o wzorze 3 jak określono według wynalazku, L_2 = ligand o wzorze 5 jak określono powyżej;
- lub $L_1 = L_2$ = ligand o wzorze 3 jak określono powyżej.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania związku o wzorze 1 określonego powyżej, przy czym związek ten jest kwasem 6,6'-([2,2'-bipirydyno]-4,4'-diyl)bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3-karboksylowym) lub jego estrem C_2 - C_8 alkilowym, przy czym w sposobie tym związek otrzymuje się w reakcji Sonogashiry 4,4'-dihalogeno-2,2'-bipirydyny z etynylotrimetylosilanem w rozpuszczalniku, wobec katalizatora palladowego, z ewentualnym dodatkiem fosfiny, wobec halogenku miedzi i aminy jako zasady, w którym grupy trimetylosililowe w produkcie pośrednim usuwa się w jednym procesie za pomocą fluorków lub poprzez hydrolizę zasadową w mieszaninie wody i alkoholu lub tetrahydrofuranu, a otrzymaną 4,4'-dietynylo-2,2'-bipirydynę w jednym procesie poddaje się reakcji z estrem C_2 - C_8 alkilowym kwasu 5-hydroksy-6-halogeno-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego, którą prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, otrzymując związek o wzorze 1, który hydrolizuje się, jeśli to konieczne, w warunkach zasadowych lub kwasowych i wydziela znanym sposobem.

Jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, niepodstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników, korzystnie toluen, ksylen, tetrahydrofuran, dimetylosulfotlenek, acetonitryl lub 1,4-dioksan.

Jako katalizator stosuje się związek palladu, wybrany z grupy obejmującej dihalogenki palladu(II), octan palladu(II), siarczan palladu(II), dichlorek bis(trifenylofosfino)palladu(II), dichlorek bis(tricyklopropylofosfino)palladu(II), dichlorek bis(tricykloheksylofosfino)palladu(II), bis(dibenzylienoacetono)pallad(0), tetrakis(trifenylofosfino)pallad(0), korzystnie [1,1'-bis(difenylofosfino)ferroceno]dichloropallad(II).

Korzystnie reakcję prowadzi się z dodatkiem fosfiny aromatycznej lub niearomatycznej.

Korzystnie reakcję prowadzi się z dodatkiem jodku miedzi.

Korzystnie jako aminę stosuje się aminę alifatyczną, alicykliczną, aromatyczną, heterocykliczną.

Korzystnie reakcję prowadzi się w obecności diizopropylaminy w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.

Korzystnie grupy trimetylosililowe w produkcie pośrednim usuwa się w jednym procesie za pomocą fluorków organicznych bądź nieorganicznych lub hydrolizą zasadową w mieszaninie wody i alkoholu lub tetrahydrofuranu, a korzystniej fluorkiem tetrabutylamoniumowym.

Korzystnie otrzymaną 4,4'-dietynylo-2,2'-bipirydynę poddaje się reakcji z estrem C₂-C₈ alkilowym kwasu 5-hydroksy-6-bromo-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego lub 5-hydroksy-6-jodo-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego.

Korzystnie otrzymaną 4,4'-dietynylo-2,2'-bipirydynę poddaje się reakcji z estrem C₂-C₈ alkilowym kwasu 5-hydroksy-6-jodo-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego.

Korzystnie reakcję 4,4'-dietynylo-2,2'-bipirydyny z estrem C₂-C₈ alkilowym kwasu 5-hydroksy-6-jodo-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, a korzystnie w temperaturze 80°C.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania związku o wzorze 2 określonego powyżej, przy czym związek ten jest kwasem 6,6'-((1,1')-[3,3'-bipirydyno]-4,4'-diylbis(eteno-2,1-diyl))bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowym) lub jego estrem C₂-C₈ alkilowym, przy czym w sposobie tym związek ten otrzymuje się w wyniku reakcji Wittiga [2,2'-bipirydyno]-4,4'-dikarboaldehydu z halogenkiem ((3,7-bis(C₂-C₈-alkoksykarbonylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-2-yl)metylo)trifenylfosfoniowym w rozpuszczalniku organicznym, w obecności zasady, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, który hydrolizuje się, jeśli to konieczne, w warunkach zasadowych lub kwasowych i wydziela znanym sposobem.

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników, a korzystniej jako rozpuszczalnik stosuje izopropanol.

Korzystnie jako zasadę stosuje się wodorotlenki metali alkalicznych, a korzystniej jako zasadę korzystnie stosuje się wodorotlenek litu lub jego wodzianu.

Korzystnie reakcje prowadzi się w temperaturze wrzenia izopropanolu.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania związku o wzorze 3 określonego powyżej, przy czym związek ten jest kwasem 2-((5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-ylideno)metylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowym lub jego estrem C₂-C₈ alkilowym, przy czym w sposobie tym związek ten otrzymuje się w wyniku reakcji Wittiga 5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-onu z halogenkiem ((3,7-bis(C₂-C₈-alkoksykarbonylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-2-yl)metylo)trifenylfosfoniowym w rozpuszczalniku, w obecności zasady, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, który hydrolizuje się, jeśli to konieczne, w warunkach zasadowych lub kwasowych i wydziela znanym sposobem.

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników, a korzystniej jako rozpuszczalnik stosuje izopropanol.

Korzystnie jako zasadę stosuje się wodorotlenki metali alkalicznych, a korzystniej jako zasadę korzystnie stosuje się wodorotlenek litu lub jego wodzianu.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia izopropanolu.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób powyżej wytwarzania kompleksu określonego powyżej, przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano)(6,6'-([2,2'-bipirydyno]-4,4'-diyl)bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3-karboksyl)) (2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksyl)rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = ligand o wzorze 1 określonym powyżej, L₂ = ligand o wzorze 5 określonym powyżej, przy czym kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru dichloro (*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem (L₁) o wzorze 1 określonym powyżej, kwasem 2,2'-bipirydyno-4,4'-dikarboksylowym i rodankiem nieorganicznym w rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.

Korzystnie źródłem rutenu korzystnie jest dimer dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II).

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników, a korzystniej jako rozpuszczalnik korzystnie stosuje się *N,N*-dimetyloformamid.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, a korzystniej reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania kompleksu określonego powyżej, przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano)bis(6,6'-([2,2'-bipirydyno]-4,4'-diylo)bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3-karboksylo))rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = L₂ = ligand o wzorze 1 określonym powyżej, przy czym kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem (L₁, L₂) o wzorze 1 określonym powyżej i rodankiem nieorganicznym w rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.

Korzystnie źródłem rutenu jest dimer dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II).

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaniny tych rozpuszczalników, a korzystniej jako rozpuszczalnik korzystnie stosuje się *N,N*-dimetyloformamid.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, a korzystniej reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania kompleksu określonego powyżej, przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano)(6,6'-((1,1')-[3,3'-bipirydyno]-4,4'-diylobis(eteno-2,1-diylo))bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylo))(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylo)rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = ligand o wzorze 2 określony powyżej, L₂ = ligand o wzorze 5 określonym powyżej wynalazku, przy czym kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem o wzorze 2 określonym powyżej wynalazku, kwasem 2,2'-bipirydyno-4,4'-dikarboksylowym i rodankiem nieorganicznym rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.

Korzystnie źródłem rutenu korzystnie jest dimer dichloro(*p*-cymeno) rutenu(II).

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników, a korzystniej jako rozpuszczalnik stosuje się *N,N*-dimetyloformamid.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, a korzystniej reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania kompleksu określonego powyżej, przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano)bis(6,6'-((1,1')-[3,3'-bipirydyno]-4,4'-diylobis(eteno-2,1-diylo))bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*] difurano-3,7-dikarboksylo)rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = L₂ = ligand o wzorze 2 określonym powyżej, przy czym kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem o wzorze 2 określonym powyżej wynalazku i rodankiem nieorganicznym w rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.

Korzystnie źródłem rutenu korzystnie jest dimer dichloro(*p*-cymeno) rutenu(II).

Korzystnie źródłem rutenu korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników, a korzystniej jako rozpuszczalnik stosuje się *N,N*-dimetyloformamid.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, a korzystniej reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania kompleksu określonego powyżej, przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano)(2-((5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-ylideno)metylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylo)(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylo)rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = ligand o wzorze 3 określonym powyżej, L₂ = ligand o wzorze 5 określonym powyżej, przy czym kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem o wzorze 3 określonym powyżej, kwasem

2,2'-bipirydyno-4,4'-dikarboksylowym i rodankiem nieorganicznym w rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.

Korzystnie źródłem rutenu korzystnie jest dimer dichloro (*p*-cymeno)rutenu(II).

Korzystnie że jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników, a korzystniej jako rozpuszczalnik stosuje się *N,N*-dimetyloformamid.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, a korzystniej reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania kompleksu określonego według wynalazku, przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano)bis(2-((5*H*-cyklopenta [1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-ylideno)metylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylo)rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = L₂ = ligand o wzorze 3 określonym powyżej, przy czym kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem o wzorze 3 określonym powyżej wynalazku i rodankiem nieorganicznym w rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.

Korzystnie źródłem rutenu korzystnie jest dimer dichloro(*p*-cymeno) rutenu(II).

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników, a korzystniej jako rozpuszczalnik stosuje się *N,N*-dimetyloformamid.

Korzystnie że reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, a korzystniej reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.

Opis wynalazku

Opracowane symetryczne i niesymetryczne kompleksy rutenowe 3–9 wykazują absorpcję światła widzialnego i UV z wysokimi molowymi współczynnikami ekstynkcji i mogą znaleźć zastosowanie jako barwniki do produkcji barwnikowych ogniw słonecznych (DSSC – *Dye-Sensitized Solar Cells*). Produkty są trwałe na powietrzu i po ekspozycji na światło słoneczne.

Opracowane procedury charakteryzują się łagodnymi warunkami reakcji, wysoką powtarzalnością, a wydajność uzyskanych produktów jest umiarkowana lub wysoka.

Prekursorami do syntezy liganda 1 są: estry kwasu 5-hydroksy-6-halogeno-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego, otrzymane w znanych reakcjach bromowania lub jodowania estru kwasu 5-hydroksy-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego otrzymanego w znanej reakcji *p*-benzochinonu z acetylooctanem etylu w etanolu, poddanego znanej reakcji transestryfikacji alkoholem alifatycznym, nienasyconym, cyklicznym, aromatycznym, poliglikolem, w warunkach kwaśnych lub zasadowych i wydzielonego znanym sposobem, etynylotrimetylosilan oraz 4,4'-dihalogeno-2,2'-bipirydyna.

Prekursorami do syntezy liganda 2 są: znany 2,2'-bipirydyno-4,4'-dikarbonyl i sole ((3,7-bis(alkoksykarbonylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran-2-yl)metylo)trifenylfosfoniowe otrzymane znanym sposobem ze znanych estrów kwasu 2-(halogenometylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowego, w reakcji z trifenylfosfiną w rozpuszczalniku organicznym.

Prekursorami do syntezy liganda 3 są: znany 5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-on i sole ((3,7-bis(alkoksykarbonylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran-2-yl)metylo)trifenylfosfoniowe otrzymane znanym sposobem ze znanych estrów kwasu 2-(halogenometylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowego, w reakcji z trifenylfosfiną w rozpuszczalniku organicznym.

Prekursorami do syntezy kompleksów 4, 6, 8 są: związki 1–3, chlorek rutenu(III) lub dimer dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II), kwas 2,2'-bipirydyno-4,4'-dikarboksylowy i rodanki nieorganiczne.

Prekursorami do syntezy kompleksów 5, 7, 9 są: związki 1–3, chlorek rutenu(III) lub dimer dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) i rodanki nieorganiczne.

Sposób wytwarzania kwasu 6,6'-([2,2'-bipirydyn]-4,4'-diyl)bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3-karboksylowego) (1) polega na reakcji Sonogashiry 4,4'-dihalogeno-2,2'-bipirydyny z etynylotrimetylosilanem w rozpuszczalniku organicznym takim jak węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub woda lub mieszanina tych rozpuszczalników, wobec katalizatora palladowego, wybranego z grupy obejmującej dihalogenki palladu(II), octan palladu(II), siarczany palladu(II), dichlorek bis(trifenylfosfino)palladu(II), dichlorek bis(tricyklopentylfos-

fino)palladu(II), dichlorek bis(tricykloheksylofosfino)palladu(II), bis(dibenzylidenoacetono)pallad(0), tetrakis(trifenylofosfino)pallad(0) lub najkorzystniej (1,1'-bis(difenylofosfino)ferroceno)dichloropallad(II), z dodatkiem lub bez dodatku fosfiny aromatycznej lub niearomatycznej, wobec halogenku miedzi, i aminy jako zasady w temperaturze pokojowej lub podwyższonej. Grupy trimetylosililowe w produkcie pośrednim usuwa się za pomocą fluorków organicznych bądź nieorganicznych lub hydrolizę zasadową w mieszaninie wody i alkoholu lub tetrahydrofuranu. Otrzymaną 4,4'-dietynylo-2,2'-bipirydynę bez wydzielania poddaje się reakcji z estrem kwasu 5-hydroksy-6-halogeno-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, otrzymując ligand o wzorze 1, który hydrolizuje się, jeśli to konieczne, w warunkach zasadowych lub kwasowych i wydziela znanym sposobem.

Sposób wytwarzania kwasu 6,6'-((1,1')-[3,3'-bipirydyno]-4,4'-diylobis(eteno-2,1-diylo))bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowego) (2) a także jego estrów i soli, polega na reakcji Wittiga [2,2'-bipirydyno]-4,4'-dikarboaldehydu z halogenkiem ((3,7-bis(alkoksykarbonylo)-6-metylobenzo-[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-2-ylo)metylo)trifenylofosfoniowym w rozpuszczalniku organicznym takim jak węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, sulfotlenek lub mieszanina tych rozpuszczalników w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego lub mieszaniny wodorotlenków metali alkalicznych jako zasady, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, który hydrolizuje się, jeśli to konieczne, w warunkach zasadowych lub kwasowych i wydziela znanym sposobem.

Sposób wytwarzania kwasu 2-((5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-ylideno)metylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowego (3) a także jego estrów i soli polega na reakcji Wittiga 5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-onu z halogenkiem ((3,7-bis(alkoksykarbonylo)-6-metylobenzo-[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-2-ylo)metylo)trifenylofosfoniowym w rozpuszczalniku organicznym takim jak węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, sulfotlenek lub mieszanina tych rozpuszczalników w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego lub mieszaniny wodorotlenków metali alkalicznych jako zasady, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, który hydrolizuje się, jeśli to konieczne, w warunkach zasadowych lub kwasowych i wydziela znanym sposobem.

Sposób wytwarzania symetrycznych kompleksów rutenowych 5, 7, 9 polega na reakcji związków 1–3 z chlorkiem rutenu(III) lub dimerem dichloro-*p* cymeno)rutenu(II) i rodankami nieorganicznymi w rozpuszczalniku organicznym takim jak węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, *N*-podstawiony laktam, amid, sulfotlenek lub woda lub mieszanina tych rozpuszczalników, najkorzystniej w *N,N*-dimetyloformamidzie, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.

Sposób wytwarzania niesymetrycznych kompleksów rutenowych 4, 6, 8 polega na reakcji związków 1–3 z kwasem 2,2-bipirydyno-4,4'-dikarboksylowym, z chlorkiem rutenu(III) lub dimerem dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) i rodankami nieorganicznymi w rozpuszczalniku organicznym takim jak węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, *N*-podstawiony laktam, amid, sulfotlenek lub woda lub mieszanina tych rozpuszczalników, najkorzystniej w *N,N*-dimetyloformamidzie, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.

4,4'-Dihalogeno-2,2'-bipirydynę poddaje się reakcji Sonogashiry z etynylotrimetylosilanem w suchym toluenie wobec [1,1'-bis(difenylofosfino)ferroceno]dichloropalladu(II), jodku miedzi, i diizopropylaminy jako zasady w temperaturze pokojowej lub podwyższonej. Grupy trimetylosililowe w produkcie pośrednim usuwa się za pomocą fluorku tetrabutylamoniowego. Otrzymaną 4,4'-dietynylo-2,2'-bipirydynę bez wydzielania poddaje się reakcji z estrem oktylowym kwasu 5-hydroksy-6-jodo-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego, w temperaturze 80°C, otrzymując związek o wzorze 1, gdzie R_1 = oktyl, z wydajnością 96% bez potrzeby oczyszczenia przez krystalizację z rozpuszczalników organicznych bądź metodą chromatografii kolumnowej, t_t = 212–214°C.

[2,2'-Bipirydyno]-4,4'-dikarboaldehyd poddaje się reakcji Wittiga z halogenkiem ((3,7-bis(alkoksykarbonylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-2'-ylo)metylo)trifenylofosfoniowym w izopropanolu w obecności wodorotlenku litu w temperaturze 60°C, otrzymując związek 2, gdzie R_1 = oktyl, z wydajnością 92% po oczyszczeniu metodą chromatografii kolumnowej, t_t = 126–128°C.

5*H*-Cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-on poddaje się reakcji Wittiga z halogenkiem ((3,7-bis(alkoksykarbonylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-2-ylo)metylo)trifenylofosfoniowym w izopropanolu w obecności wodorotlenku litu w temperaturze 60°C, otrzymując związek 2, gdzie R_1 = oktyl, z wydajnością 53% po oczyszczeniu metodą chromatografii kolumnowej, t_t = 84–86°C.

Tak otrzymane ligandy 1–3 poddaje się reakcji z dimerem dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II), z dodatkiem lub bez kwasu 2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylowego, w ciemności w *N,N*-dimetyloformamidzie, w temperaturze 140–150°C, a następnie bez wydzielania z rodankiem amonu. Produkt wydziela się przez filtrację, suszy pod zmniejszonym ciśnieniem i oczyszcza na Sephadex LH-20, eluując *N,N*-dimetyloformamidem. Wydajność 4, po dwukrotnym oczyszczeniu na Sephadex LH-20: 36% (dla $R_1 = \text{Et}$), 35% (dla $R_1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$). Wydajność 5, po dwukrotnym oczyszczeniu na Sephadex LH-20: 56% (dla $R_1 = \text{H}$). Wydajność 6, po dwukrotnym oczyszczeniu na Sephadex LH-20: 32% (dla $R_1 = \text{Et}$), 51% (dla $R_1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$). Wydajność 7, po dwukrotnym oczyszczeniu na Sephadex LH-20: 59% (dla $R_1 = \text{H}$). Wydajność 8, po dwukrotnym oczyszczeniu na Sephadex LH-20: 37% (dla $R_1 = \text{Et}$), 37% (dla $R_1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$). Wydajność 9, po dwukrotnym oczyszczeniu na Sephadex LH-20: 57% (dla $R_1 = \text{H}$). Oczyszczone związki są krystalicznymi ciałami stałymi o barwie czarnej.

Tak otrzymane kompleksy rutenowe są nierozpuszczalne w alkoholach, acetonitrylu, waleronitrylu i innych rozpuszczalnikach organicznych z wyjątkiem *N,N*-dimetyloformamidu i dimetylosulfotlenku. W celu polepszenia ich rozpuszczalności przekształca się je w sole tetrabutylamoniowe miareczkując w etanolu wodorotlenkiem tetrabutylamoniowym do pH>7, filtruje a następnie miareczkuje rozcieńczonym kwasem azotowym(V) do pH=4–6, usuwa się etanol, przemywa wodą o pH=4–6 i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem, nad pięciotlenkiem fosforu lub na powietrzu.

Otrzymane w ten sposób sole są brunatnymi lub czarnymi ciałami stałymi wykazującymi absorpcję w zakresie UV-Vis zarówno w stanie krystalicznym jak i w roztworach. Produkty są trwałe na powietrzu i po ekspozycji na światło słoneczne.

Kompleksy rutenowe 4–9 w postaci soli tetrabutylamoniowych w roztworze etanolowym o stężeniu $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ wykazują absorpcję promieniowania elektromagnetycznego w zakresie UV-Vis. Kompleks 4, dla $R_1 = \text{Et}$ wykazuje trzy maksima absorpcji $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$, 374 nm i 540 nm , o wartości molowego współczynnika ekstynkcji odpowiednio $\epsilon = 32036$, 24262 i $10966 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Kompleks 4, dla $R_1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ wykazuje dwa maksima absorpcji $\lambda_{\text{max}} = 374 \text{ nm}$ ($\epsilon = 26697 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9227 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Kompleks 5, dla $R_1 = \text{H}$ wykazuje trzy maksima absorpcji $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$ ($\epsilon = 24236 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{max}} = 369 \text{ nm}$ ($\epsilon = 19239 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i 538 nm ($\epsilon = 8926 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Kompleks 6, dla $R_1 = \text{Et}$ wykazuje trzy maksima absorpcji $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$ ($\epsilon = 30249 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{max}} = 403 \text{ nm}$ ($\epsilon = 22560 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i $\lambda_{\text{max}} = 539 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9770 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Kompleks 6, dla $R_1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ wykazuje trzy maksima absorpcji $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$ ($\epsilon = 31820 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{max}} = 408 \text{ nm}$ ($\epsilon = 32070 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i 557 nm ($\epsilon = 16441 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Kompleks 7, dla $R_1 = \text{H}$ wykazuje trzy maksima absorpcji $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$ ($\epsilon = 27208 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{max}} = 402 \text{ nm}$ ($\epsilon = 41694 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i $\lambda_{\text{max}} = 559 \text{ nm}$ ($\epsilon = 16389 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Kompleks 8, dla $R_1 = \text{Et}$ wykazuje trzy maksima absorpcji $\lambda_{\text{max}} = 317 \text{ nm}$ ($\epsilon = 17110 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{max}} = 403 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13585 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i $\lambda_{\text{max}} = 529 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9895 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Kompleks 8, dla $R_1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ wykazuje trzy maksima absorpcji $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$ ($\epsilon = 26760 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i 523 nm ($\epsilon = 8354 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Kompleks 9, dla $R_1 = \text{H}$ wykazuje dwa maksima absorpcji $\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ nm}$ ($\epsilon = 19609 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ ($\epsilon = 37750 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

P r z y k ł a d y

Sposób syntezy według wynalazku został przedstawiony w poniższych przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu ochrony.

P r z y k ł a d 1: Ligand 1 według wynalazku wytwarza się w wyniku trójetapowej syntezy przeprowadzonej w jednym procesie, bez wydzielania produktów pośrednich.

Ester oktylowy kwasu 6,6'-([2,2'-bipirydylo]-4,4'-diylo)bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3-karboksylowego) (1)

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, umieszczono w atmosferze azotu 4,4'-dibromo-2,2'-bipirydynę (1,5699 g, 5 mmol), [1,1'-bis(difenylofosfino)ferroceno]dichloropallad(II) (0,3660 g; 0,5 mmol, 10% mol), jodek miedzi (0,0952 g, 0,5 mmol, 10% mol) w suchym toluenie (20 mL). Dodano diizopropylaminę (10 mL; 70 mmol) i mieszano 15 minut. Dodano etynylotrimetylosilan (1,2766 g, 13 mmol) w suchym toluenie (5 mL) i ogrzewano w temperaturze 80°C w atmosferze azotu do zaniku etynylotrimetylosilanu na GC (2 godziny). Schłodzone do temperatury pokojowej dodano 1M roztwór fluorku tetrabutylamoniowego w suchym tetrahydrofuranie (13 mL) i mieszano 1 minutę. Dodano ester oktylowy kwasu 5-hydroksy-6-jodo-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego (4,3040 g, 10 mmol), w suchym toluenie (50 mL) i mieszano w temperaturze 80°C przez 14 godzin. Schłodzone do temperatury pokojowej, dodano wody (40 mL) i odsączono osad na lejku Büchnera. Osad przeniesiono do kolby na 250 mL, dodano wody (50 mL) i eteru dietylowego (50 mL) i mieszano przez 10 minut. Osad ponownie odsączono na lejku Büchnera i osuszono

w eksykatorze próżniowym nad pięciotlenkiem fosforu uzyskując 3,8870 g (96%) czystego produktu, t.t. 212–214°C. ^1H NMR (CDCl_3 , 700 MHz), δ ppm: 0,89 (t, $J=7,0$ Hz, 6H, $2\times\text{CH}_3$); 1,28–1,35 (m, 8H, $4\times\text{CH}_2$); 1,36–1,39 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$); 1,41–1,45 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$); 1,51–1,55 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$); 1,87–1,91 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$); 2,82 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$); 4,41 (t, $J=7,0$ Hz, 4H, $2\times\text{CH}_2$); 7,46 (s, 2H, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 7,62 (s, 2H, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 7,80 (dd, $J=5,0$ Hz, $J=1,5$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 8,10 (s, 2H, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 8,82 (d, $J=5,0$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 8,90 (s, 2H, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$).

Rozpuszczalność zbyt niska do wykonania widma ^{13}C NMR. IR-ATR, cm^{-1} : 2928, 2861, 1708, 1605, 1592, 1406, 1383, 1368, 1239, 1222, 1176, 1151, 1117, 1091, 1043, 988, 923, 863, 832, 808, 796, 701.

P r z y k ł a d 2: Ligand 2 według wynalazku wytwarza się w wyniku jednoetapowej syntezy.

Ester oktylowy kwasu 6,6'-((1,1')-[3,3'-bipirydyno]-4,4'-diylbis(eteno-2,1-diyl))bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowego) (2)

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 100 mL, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, umieszczono w atmosferze azotu bromek ((3,7-bis(alkoksykarbonylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-2-ylo)metylo)trifenylfosfoniowy (4,2042 g; 5 mmol) i wodzian wodorotlenku litu (0,4830 g; 11,5 mmol) w suchym izopropanolu (20 mL) i mieszano przez 5 minut. Dodano [2,2'-bipirydyno]-4,4'-dikarboaldehyd (0,5088 g, 2,4 mmol), i podniesiono temperaturę do 60°C w ciągu 15 minut. Mieszano w tej temperaturze przez 40 minut, dodano wody (45 mL), odsączono powstały osad, który przemyto wodą (3x30 mL) i metanolem (3x25 mL) i osuszono na powietrzu otrzymując 2,80 g ciemnopomarańczowego proszku. Surowy produkt ogrzewano we wrzącym *p*-ksylenie (20 mL) z dodatkiem kryształku jodu przez 1,5 godziny. Oddestylowano część *p*-ksylenu (17 mL), do pozostałości dodano metanolu (40 mL) i mieszano w temperaturze wrzenia przez 30 minut, do zestalenia się produktu. Schłodowano do temperatury pokojowej i mieszano jeszcze przez noc. Osad odsączono, przemyto metanolem (2x15 mL) i osuszono na powietrzu otrzymując 2,50 g (92%) pomarańczowego produktu, t.t. 126–128°C. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ ppm: 0,85–0,95 (m, 12H, $4\times\text{CH}_3$); 1,24–1,48 (m, 32H, $16\times\text{CH}_2$); 1,50–1,62 (m, 8H, $4\times\text{CH}_2$); 1,86–1,98 (m, 8H, $4\times\text{CH}_2$); 2,82 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$); 4,41 (t, $J=6,9$ Hz, 4H, $2\times\text{CH}_2$); 4,47 (t, $J=6,9$ Hz, 4H, $2\times\text{CH}_2$); 7,51 (dd, $J=5,2$ Hz, $J=1,2$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 7,60 (d, $J=16,2$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 7,99 (d, $J=3,7$ Hz, 4H, $4\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 8,17 (d, $J=16,2$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 8,58 (s, 2H, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$); 8,72 (d, $J=5,0$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ ppm: 14,11 ($4\times\text{CH}_3$); 14,68 ($2\times\text{CH}_3$); 22,67 ($4\times\text{CH}_2$); 26,15 ($2\times\text{CH}_2$); 26,28 ($2\times\text{CH}_2$); 28,80 ($4\times\text{CH}_2$); 29,26 ($2\times\text{CH}_2$); 29,27 ($2\times\text{CH}_2$); 29,30 ($2\times\text{CH}_2$); 29,36 (CH_2); 31,83 ($4\times\text{CH}_2$); 64,58 ($2\times\text{CH}_2$); 64,97 ($2\times\text{CH}_2$); 102,69 ($2\times\text{CH}$); 103,17 ($2\times\text{CH}$); 109,09 ($2\times\text{C}$); 110,72 ($2\times\text{C}$); 119,23 ($2\times\text{CH}$); 119,38 ($2\times\text{CH}$); 120,68 ($2\times\text{CH}$); 123,83 ($2\times\text{C}$); 125,50 ($2\times\text{C}$); 132,12 ($2\times\text{CH}$); 144,07 ($2\times\text{C}$); 149,16 ($2\times\text{CH}$); 151,09 ($2\times\text{C}$); 151,44 ($2\times\text{C}$); 155,75 ($2\times\text{C}$); 158,73 ($2\times\text{C}$); 163,59 ($2\times\text{C}$); 164,03 ($2\times\text{C}$); 164,98 ($2\times\text{C}$). IR-ATR, cm^{-1} : 2923, 2854, 1705, 1605, 1588, 1554, 1401, 1362, 1347, 1259, 1187, 1150, 1082, 1052, 969, 960, 854, 820, 782, 704.

P r z y k ł a d 3: Ligand 3 według wynalazku wytwarza się w wyniku jednoetapowej syntezy.

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 100 mL, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, umieszczono w atmosferze azotu bromek ((3,7-bis(alkoksykarbonylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-2-ylo)metylo)trifenylfosfoniowy (5,0450 g; 6 mmol) i wodzian wodorotlenku litu (0,5880 g; 14 mmol) w suchym izopropanolu (24 mL) i mieszano przez 5 minut. Dodano 5*H*-Cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*5b'*]dipirydyn-5-on (1,0920 g, 6 mmol) i podniesiono temperaturę do 60°C w ciągu 15 minut. Mieszano w tej temperaturze przez 20 minut. Dodano wody (20 mL), chloroformu (100 mL), i solanki (20 mL), i rozdzielono warstwy. Warstwę wodną ekstrahowano chloroformem (2x100 mL), połączone warstwy chloroformowe przemyto solanką i osuszono bezwodnym siarczanem magnezu. Rozpuszczalnik usunięto, surowy produkt oczyszczono przez chromatografię flash na żelu krzemionkowym, eluent metanol: dichlorometan - 98:2, otrzymując 2,11 g (53%), jasnopomarańczowego, krystalicznego produktu, t.t. 84–86°C. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ ppm: 0,85–0,90 (m, 6H, $2\times\text{CH}_3$); 1,25–1,46 (m, 16H, $8\times\text{CH}_2$); 1,49–1,59 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$); 1,83–1,96 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$); 2,82 (s, 3H, CH_3); 4,41 (t, $J=6,79$ Hz, 2H, CH_2); 4,48 (t, $J=6,7$ Hz, 2H, CH_2); 7,33 (dd, $J=8,0$ Hz, $J=4,8$ Hz, 1H, CH_{Ar}); 7,42 (dd, $J=8,0$ Hz, $J=4,8$ Hz, 1H, CH_{Ar}); 8,05 (d, $J=0,4$ Hz, 1H, CH_{Ar}); 8,15 (dd, $J=8,0$ Hz, $J=1,2$ Hz, 1H, CH_{Ar}); 8,17 (s, H, CH_{Ar}); 8,43 (s, H, CH_{Ar}); 8,74 (dd, $J=4,8$ Hz, $J=1,2$ Hz, 1H, CH_{Ar}); 8,76 (dd, $J=4,8$ Hz, $J=1,2$ Hz, 1H, CH_{Ar}); 9,12 (dd, $J=8,0$ Hz, $J=1,2$ Hz, 1H, CH_{Ar}). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ ppm: 14,07 ($2\times\text{CH}_3$); 14,93 (CH_3); 22,64 ($2\times\text{CH}_2$); 26,19 ($2\times\text{CH}_2$); 28,75 (CH_2); 28,79 (CH_2); 29,21 (CH_2); 29,23 (CH_2); 29,31 ($2\times\text{CH}_2$); 31,81 ($2\times\text{CH}_2$); 64,72 (CH_2); 65,35 (CH_2); 102,67 (CH); 103,75 (CH); 109,09 (C); 113,82 (CH); 114,15 (C); 122,98 ($2\times\text{CH}$); 123,23 (C); 127,01 (C); 127,92 (CH); 130,15 (C); 132,97 (C); 133,99 (CH); 134,51 (C); 150,56 (CH); 150,68 (CH); 151,39 (C); 151,73 (C); 156,45 (C); 156,87 (C);

158,74 (C); 163,33 (C); 163,85 (C); 165,52 (C). IR-ATR, cm^{-1} : 2922, 2853, 1705, 1416, 1395, 1348, 1262, 1243, 1192, 1147, 1089, 1056, 963, 894, 855, 813, 806, 781, 745, 724, 705.

P r z y k ł a d 4: Kompleks 4 według wynalazku wytwarza się w wyniku jednoetapowej syntezy.

Mieszaninę dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) (0,3062 g; 0,5 mmol) i estru oktylowego kwasu 6,6'-([2,2'-bipirydyno]-4,4'-diyllo)bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3-karboksylowego) (0,8090 g; 1 mmol) w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (40 mL) ogrzewano w ciemności, w temperaturze 150°C przez 2 godziny, monitorując zanik substratów za pomocą spektrometrii UV-Vis. Dodano kwas 2,2'-bipirydyno-4,4'-dikarboksylowy (0,2442 g; 1 mmol) i mieszano w temperaturze 150°C przez kolejne 4 godziny. Dodano tiocyjanian amonu (2,74 g, 36,5 mmol) i mieszano w temperaturze 150°C kolejne 4 godziny. Schłodzono do temperatury pokojowej, odsączono osad i usunięto *N,N*-dimetyloformamid na wyparce obrotowej. Do pozostałości dodano wody (100 mL) i odsączono osad. Osad przemyto kolejną porcją wody (100 mL) i osuszono otrzymując 0,985 g surowego produktu. Oczyszczono dwukrotnie na Sephadex® LH-20, eluując *N,N*-dimetyloformamidem i zbierając główne pasmo, otrzymując 0,440 g (35%) czarnego, błyszczącego produktu. Całość roztworzono w etanolu i miareczkowano 0,5 M wodnym roztworem wodorotlenku tetrabutylamonowego do pH=9. Mieszano 5 minut, przesączono, zakwaszono 0,01 M HNO_3 do pH=5,2 i usunięto rozpuszczalniki. Uzyskany osad przemyto wodą o pH=5,2 i osuszono otrzymując sól tetrabutylamonową w postaci czarnego proszku o t.t.>300°C. Ze względu na złożoną mieszaninę diastereomerycznych produktów widma NMR są nieczytelne. IR-ATR, cm^{-1} : 2962, 2935, 2856, 2100, 1707, 1611, 1467, 1426, 1402, 1362, 1305, 1235, 1176, 1083, 1019, 979, 921, 853, 807, 782, 705, 473.

P r z y k ł a d 5: Kompleks 5 według wynalazku wytwarza się w wyniku jednoetapowej syntezy.

Mieszaninę dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) (0,3062 g; 0,5 mmol) i kwasu 6,6'-([2,2'-bipirydyno]-4,4'-diyllo)bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3-karboksylowego) (1,1691 g; 2 mmol) w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (40 mL) ogrzewano w ciemności, w temperaturze 150°C przez 4 godziny, monitorując zanik substratów za pomocą spektrometrii UV-Vis. Dodano tiocyjanian amonu (2,74 g, 36,5 mmol) i mieszano w temperaturze 150°C kolejne 4 godziny. Schłodzono do temperatury pokojowej, odsączono osad i usunięto *N,N*-dimetyloformamid na wyparce obrotowej. Do pozostałości dodano wody (100 mL) i odsączono osad. Osad przemyto kolejną porcją wody (100 mL) i osuszono otrzymując 0,985 g surowego produktu. Oczyszczono dwukrotnie na Sephadex® LH-20, eluując *N,N*-dimetyloformamidem i zbierając główne pasmo, otrzymując 0,775 g (56%) czarnego, błyszczącego produktu. Całość roztworzono w etanolu i miareczkowano 0,5 M wodnym roztworem wodorotlenku tetrabutylamonowego do pH=9. Mieszano 5 minut, przesączono, zakwaszono 0,01 M HNO_3 do pH=5,2 i usunięto rozpuszczalniki. Uzyskany osad przemyto wodą o pH=5,2 i osuszono otrzymując sól tetrabutylamonową w postaci czarnego proszku o t.t.>300°C. Ze względu na złożoną mieszaninę diastereomerycznych produktów widma NMR są nieczytelne. IR-ATR cm^{-1} : 2962, 2935, 2103, 1707, 1611, 1426, 1402, 1362, 1236, 1176, 1083, 1017, 980, 922, 854, 809, 705, 473.

P r z y k ł a d 6. Kompleks 6 według wynalazku wytwarza się w wyniku jednoetapowej syntezy.

Mieszaninę dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) (0,3062 g; 0,5 mmol) i estru oktylowego kwasu 6,6'-((1'1')-[3,3'-bipirydyno]-4,4'-diyllo)bis(eteno-2,1-diyllo))bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowego) (1,1734 g; 1 mmol) w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (40 mL) ogrzewano w ciemności, w temperaturze 150°C przez 2 godziny, monitorując zanik substratów za pomocą spektrometrii UV-Vis. Dodano kwas 2,2'-bipirydyno-4,4'-dikarboksylowy (0,2442 g; 1 mmol) i mieszano w temperaturze 150°C przez 4 godziny. Dodano tiocyjanian amonu (2,74 g, 36,5 mmol) i mieszano w temperaturze 150°C przez kolejne 4 godziny. Schłodzono do temperatury pokojowej, odsączono osad i usunięto *N,N*-dimetyloformamid na wyparce obrotowej. Do pozostałości dodano wody (100 mL) i odsączono osad. Osad przemyto kolejną porcją wody (100 mL) i osuszono otrzymując 1,182 g surowego produktu. Oczyszczono dwukrotnie na Sephadex® LH-20, eluując *N,N*-dimetyloformamidem i zbierając główne pasmo, otrzymując 0,834 g (51%) czarnego, błyszczącego produktu. Całość roztworzono w etanolu i miareczkowano 0,5 M wodnym roztworem wodorotlenku tetrabutylamonowego do pH=9. Mieszano 5 minut, przesączono, zakwaszono 0,01 M HNO_3 do pH=5,2 i usunięto rozpuszczalniki. Uzyskany osad przemyto wodą o pH=5,2 i osuszono otrzymując sól tetrabutylamonową w postaci czarnego proszku o t.t.>300°C. Ze względu na złożoną mieszaninę diastereomerycznych produktów widma NMR są nieczytelne. IR-ATR, cm^{-1} : 2960, 2923, 2853, 2097, 1705, 1601, 1360, 1246, 1181, 1057, 960, 861, 781, 473.

Przykład 7: Kompleks 7 według wynalazku wytwarza się w wyniku jednoetapowej syntezy.

Mieszaninę dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) (0,3062 g; 0,5 mmol) i kwasu 6,6'-((1,1')-[3,3'-bipirydyno]-4,4'-diylo)bis(eteno-2,1-diylo)bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowego) (1,4492 g; 2 mmol) w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (40 mL) ogrzewano w ciemności, w temperaturze 150°C przez 4 godziny, monitorując zanik substratów za pomocą spektrometrii UV-Vis. Dodano tiocyjanian amonu (2,74 g, 36,5 mmol) i mieszano w temperaturze 150°C kolejne 4 godziny. Schłodzono do temperatury pokojowej, odsączono osad i usunięto *N,N*-dimetyloformamid na wyparce obrotowej. Do pozostałości dodano wody (100 mL) i odsączono osad. Osad przemyto kolejną porcją wody (100 mL) i osuszono otrzymując 1,305 g surowego produktu. Oczyszczono dwukrotnie na Sephadex® LH-20, eluując *N,N*-dimetyloformamidem i zbierając główne pasmo, otrzymując 0,9150 g (59%) czarnego, błyszczącego produktu. Całość rozтворzono w etanolu i miareczkowano 0,5 M wodnym roztworem wodorotlenku tetrabutylamonowego do pH=9. Mieszano 5 minut, przesączono, zakwaszono 0,01 M HNO₃ do pH=5,2 i usunięto rozpuszczalniki. Uzyskany osad przemyto wodą o pH=5,2 i osuszono otrzymując produkt w postaci czarnego proszku o t.t.>300°C. Ze względu na złożoną mieszaninę diastereomerycznych produktów widma NMR są nieczytelne. IR-ATR, cm⁻¹: 2960, 2922, 2099, 1972, 1694, 1599, 1419, 1362, 1243, 1172, 1046, 954, 861, 811, 722.

Przykład 8: Kompleks 8 według wynalazku wytwarza się w wyniku jednoetapowej syntezy.

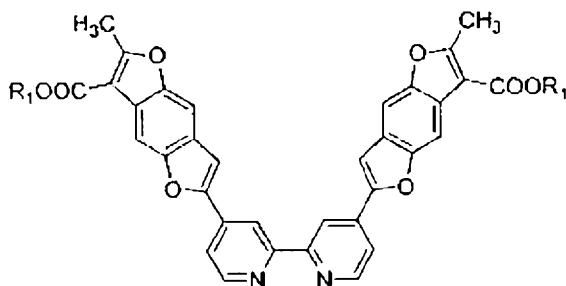
Mieszaninę dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) (0,1531 g; 0,25 mmol) i estru oktylowego kwasu 2-((5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-ylideno)metylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowego (0,3314 g; 0,5 mmol) w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (20 mL) ogrzewano w ciemności, w temperaturze 150°C przez 2 godziny, monitorując zanik substratów za pomocą spektrometrii UV-Vis. Dodano kwas 2,2'-bipirydyno-4,4'-dikarboksylowy (0,1221 g; 0,5 mmol) i mieszano w temperaturze 150°C przez 4 godziny. Dodano tiocyjanian amonu (2,74 g, 36,5 mmol) i mieszano w temperaturze 150°C przez kolejne 4 godziny. Schłodzono do temperatury pokojowej, odsączono osad i usunięto *N,N*-dimetyloformamid na wyparce obrotowej. Do pozostałości dodano wody (50 mL) i odsączono osad. Osad przemyto kolejną porcją wody (50 mL) i osuszono otrzymując 0,311 g surowego, brązowego produktu. Oczyszczono dwukrotnie na Sephadex® LH-20, eluując *N,N*-dimetyloformamidem i zbierając główne pasmo, otrzymując 0,206 g (37%) czarnego, błyszczącego produktu. Całość rozтворzono w etanolu i miareczkowano 0,5 M wodnym roztworem wodorotlenku tetrabutylamonowego do pH=9. Mieszano 5 minut, przesączono, zakwaszono 0,01 M HNO₃ do pH=5,2 i usunięto rozpuszczalnik. Uzyskany osad przemyto wodą o pH=5,2 i osuszono otrzymując sól tetrabutylamonową w postaci czarnego proszku o t.t. 300°C. Ze względu na złożoną mieszaninę diastereomerycznych produktów widma NMR są nieczytelne, IR-ATR, cm⁻¹: 2960, 2939, 2859, 2102, 1970, 1708, 1601, 1404, 1364, 1244, 1190, 1064, 958, 866, 810, 782, 749, 702, 676, 473.

Przykład 9: Kompleks 9 według wynalazku wytwarza się w wyniku jednoetapowej syntezy.

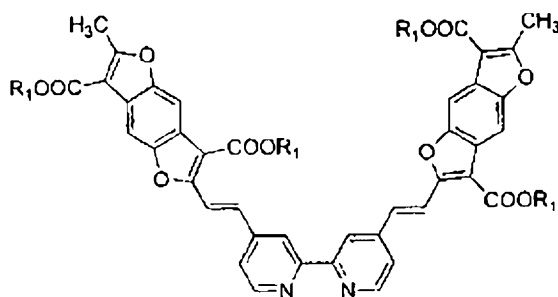
Mieszaninę dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) (0,3062 g; 0,5 mmol) i kwasu 2-((5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:4,5-*b'*]dipirydyn-5-ylideno)metylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difluoro-3,7-dikarboksylowego (0,8768 g; 2 mmol) w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (40 mL) ogrzewano w ciemności, w temperaturze 150°C przez 4 godziny, monitorując zanik substratów za pomocą spektrometrii UV-Vis. Dodano tiocyjanian amonu (2,74 g, 36,5 mmol) i mieszano w temperaturze 150°C przez kolejne 4 godziny. Schłodzono do temperatury pokojowej, odsączono osad i usunięto *N,N*-dimetyloformamid na wyparce obrotowej. Do pozostałości dodano wody (100 mL) i odsączono osad. Osad przemyto kolejną porcją wody (100 mL) i osuszono otrzymując 0,872 g surowego produktu. Oczyszczono dwukrotnie na Sephadex® LH-20, eluując *N,N*-dimetyloformamidem i zbierając główne pasmo, otrzymując 0,6237 g (57%) czarnego, błyszczącego produktu. Całość rozтворzono w etanolu i miareczkowano 0,5 M wodnym roztworem wodorotlenku tetrabutylamonowego do pH=9. Mieszano 5 minut, przesączono, zakwaszono 0,01 M HNO₃ do pH=5,2 i usunięto rozpuszczalniki. Uzyskany osad przemyto wodą o pH=5,2 i osuszono otrzymując produkty w postaci czarnego proszku o t.t.>300°C. Ze względu na złożoną mieszaninę diastereomerycznych produktów widma NMR są nieczytelne. IR-ATR, cm⁻¹: 2962, 2932, 2877, 2107, 1969, 1700, 1603, 1413, 1362, 1183, 1049, 954, 868, 809, 756, 644, 568, 455.

Zastrzeżenia patentowe

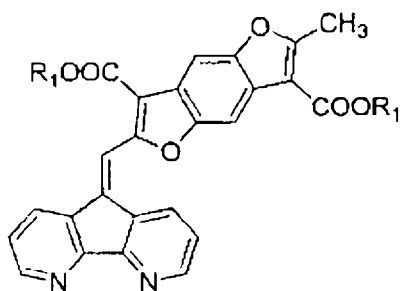
1. Związki, które mogą być stosowane do syntezy fotouczulających kompleksów rutenowych nadających się do zastosowań w barwnikowych ogniwach słonecznych (DSSC), o wzorze 1, i/lub wzorze 2 i/lub wzorze 3:



Wzór 1



Wzór 2

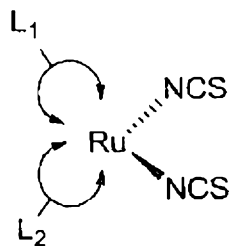


Wzór 3

gdzie:

$R_1 = H$, lub alkil wybrany z grupy od C_2 (etylu) do C_8 (oktylu).

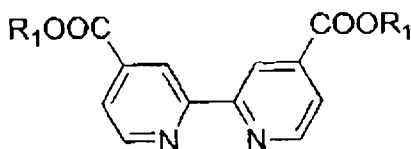
2. Symetryczne i niesymetryczne fotouczulające kompleksy rutenowe zawierające co najmniej jeden ligand (L_1 , L_2) o wzorze 1, wzorze 2 i/lub wzorze 3 jak określone w zastrzeżeniu 1, które mogą być stosowane w barwnikowych ogniwach słonecznych (DSSC), przy czym każdy z kompleksów jest reprezentowany przez wzór 4:



Wzór 4

w którym:

- NCS oznacza grupę izotiocyjanianową, oraz:
- L_1 = ligand o wzorze 1 jak określono w zastrzeżeniu 1, L_2 = ligand o wzorze 5 jak określono poniżej;



Wzór 5

w którym: R_1 = H, lub alkil wybrany z grupy od C_2 (etylu) do C_8 (oktylu);

- lub $L_1 = L_2$ = ligand o wzorze 1 jak określono w zastrzeżeniu 1;
 - lub L_1 = ligand o wzorze 2 jak określono w zastrzeżeniu 1, L_2 = ligand o wzorze 5 jak określono powyżej;
 - lub $L_1 = L_2$ = ligand o wzorze 2 jak określono w zastrzeżeniu 1,
 - lub L_1 = ligand o wzorze 3 jak określono w zastrzeżeniu 1, L_2 = ligand o wzorze 5 jak określono powyżej;
 - lub $L_1 = L_2$ = ligand o wzorze 3 jak określono w zastrzeżeniu 1.
3. Sposób wytwarzania związku o wzorze 1 określonego w zastrzeżeniu 1, przy czym związek ten jest kwasem 6,6'-([2,2'-bipirydyno]-4,4'-diyllo)bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3-karboksylowym) lub jego estrem C_2 - C_8 alkilowym, przy czym w sposobie tym związek otrzymuje się w reakcji Sonogashiry 4,4'-dihalogeno-2,2'-bipirydyny z etynylotrimetylosilanem w rozpuszczalniku, wobec katalizatora palladowego, z ewentualnym dodatkiem fosfiny, wobec halogenku miedzi i aminy jako zasady, w którym grupy trimetylosililowe w produkcie pośrednim usuwa się w jednym procesie za pomocą fluorków lub poprzez hydrolizę zasadową w mieszaninie wody i alkoholu lub tetrahydrofuranu, a otrzymaną 4,4'-dietynylo-2,2'-bipirydynę w jednym procesie poddaje się reakcji z estrem C_2 - C_8 alkilowym kwasu 5-hydroksy-6-halogeno-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego, którą prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, otrzymując związek o wzorze 1, który hydrolizuje się, jeśli to konieczne, w warunkach zasadowych lub kwasowych i wydziela znanym sposobem.
 4. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, niepodstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników.
 5. Sposób wytwarzania według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się toluen, ksilen, tetrahydrofuran, dimetylosulfotlenek, acetonitryl lub 1,4-dioksan.
 6. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się związek palladu, wybrany z grupy obejmującej dihalogenki palladu(II), octan palladu(II), siarczan palladu(II), dichlorek bis(trifenylofosfino)palladu(II), dichlorek bis(tricyklopentylofosfino)palladu(II), dichlorek bis(ricykloheksylofosfino)palladu(II), bis(dibenzylidenoacetono)pallad(0), tetrakis(trifenylofosfino)pallad(0).
 7. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się [1,1'-bis(difenylofosfino)ferroceno]dichloropallad(II).

8. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek fosfiny aromatycznej lub niearomatycznej.
9. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się z dodatkiem jodku miedzi.
10. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako aminę stosuje się aminę alifatyczną, alicykliczną, aromatyczną, heterocykliczną.
11. Sposób wytwarzania według zastrz. 10, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności diizopropyloaminy w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.
12. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że grupy trimetylosililowe w produkcji pośrednim usuwa się w jednym procesie za pomocą fluorków organicznych bądź nieorganicznych lub hydrolizą zasadową w mieszaninie wody i alkoholu lub tetrahydrofuranu.
13. Sposób wytwarzania według zastrz. 12, **znamienny tym**, że grupy trimetylosililowe w produkcji pośrednim usuwa się fluorkiem tetrabutylamonium.
14. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że otrzymaną 4,4'-dietynylo-2,2'-bipirydynę poddaje się reakcji z estrem C₂-C₈ alkilowym kwasu 5-hydroksy-6-bromo-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego lub 5-hydroksy-6-jodo-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego.
15. Sposób wytwarzania według zastrz. 14, **znamienny tym**, że otrzymaną 4,4'-dietynylo-2,2'-bipirydynę poddaje się reakcji z estrem C₂-C₈ alkilowym kwasu 5-hydroksy-6-jodo-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego.
16. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję 4,4'-dietynylo-2,2'-bipirydyny z estrem C₂-C₈ alkilowym kwasu 5-hydroksy-6-jodo-2-metylobenzofurano-3-karboksylowego prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.
17. Sposób wytwarzania według zastrz. 16, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 80°C.
18. Sposób wytwarzania związku o wzorze 2 określonego w zastrzeżeniu 1, przy czym związek ten jest kwasem 6,6'-((1,1')-[3,3'-bipirydyno]-4,4'-diylobis(eteno-2,1-diylo))bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowym) lub jego estrem C₂-C₈ alkilowym, przy czym w sposobie tym związek ten otrzymuje się w wyniku reakcji Wittiga [2,2'-bipirydyno]-4,4'-dikarboaldehydu z halogenkiem ((3,7-bis(C₂-C₈ alkoksylkarbonylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-2-ylo)metylo)trifenylfosfoniowym w rozpuszczalniku organicznym, w obecności zasady, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, który hydrolizuje się, jeśli to konieczne, w warunkach zasadowych lub kwasowych i wydziela znanym sposobem.
19. Sposób wytwarzania według zastrz. 18, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników.
20. Sposób wytwarzania według zastrz. 18, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje izopropanol.
21. Sposób wytwarzania według zastrz. 18, **znamienny tym**, że jako zasadę stosuje się wodorotlenki metali alkalicznych.
22. Sposób wytwarzania według zastrz. 21, **znamienny tym**, że jako zasadę stosuje się wodorotlenek litu lub jego wodzianu.
23. Sposób wytwarzania według zastrz. 18, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia izopropanolu.
24. Sposób wytwarzania związku o wzorze 3 określonego w zastrzeżeniu 1, przy czym związek ten jest kwasem 2-((5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-ylideno)metylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylowym lub jego estrem C₂-C₈ alkilowym, przy czym w sposobie tym związek ten otrzymuje się w wyniku reakcji Wittiga 5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-onu z halogenkiem ((3,7-bis(C₂-C₈ alkoksylkarbonylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-2-ylo)metylo)trifenylfosfoniowym w rozpuszczalniku, w obecności zasady, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, który hydrolizuje się, jeśli to konieczne, w warunkach zasadowych lub kwasowych i wydziela znanym sposobem.
25. Sposób wytwarzania według zastrz. 24, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników.

26. Sposób wytwarzania według zastrz. 25, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje izopropanol.
27. Sposób wytwarzania według zastrz. 24, **znamienny tym**, że jako zasadę stosuje się wodorotlenki metali alkalicznych.
28. Sposób wytwarzania według zastrz. 27, **znamienny tym**, że jako zasadę korzystnie stosuje się wodorotlenek litu lub jego wodzianu.
29. Sposób wytwarzania według zastrz. 24, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia izopropanolu.
30. Sposób wytwarzania kompleksu określonego w zastrzeżeniu 2 przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano)(6,6'-([2,2'-bipirydylo]-4,4'-diylo)bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3-karboksylo))(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylo)rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = ligand o wzorze 1 określony w zastrzeżeniu 1, L₂ = ligand o wzorze 5 określony w zastrzeżeniu 2, przy czym kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem (L₁) o wzorze 1 określonym w zastrzeżeniu 1, kwasem 2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylowym i rodankiem nieorganicznym w rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.
31. Sposób wytwarzania według zastrz. 30, **znamienny tym**, że źródłem rutenu korzystnie jest dimer dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II).
32. Sposób wytwarzania według zastrz. 30, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników.
33. Sposób wytwarzania według zastrz. 32, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik korzystnie stosuje się *N,N*-dimetyloformamid.
34. Sposób wytwarzania według zastrz. 30, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.
35. Sposób wytwarzania według zastrz. 30, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.
36. Sposób wytwarzania kompleksu określonego w zastrzeżeniu 2 przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano)bis(6,6'-([2,2'-bipirydylo]-4,4'-diylo)bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3-karboksylo))rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = L₂ = ligand o wzorze 1 określony w zastrzeżeniu 1, przy czym kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru *dichloro*(*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem (L₁, L₂) o wzorze 1 określonym w zastrzeżeniu 1 i rodankiem nieorganicznym w rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.
37. Sposób wytwarzania według zastrz. 36, **znamienny tym**, że źródłem rutenu jest dimer dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II).
38. Sposób wytwarzania według zastrz. 36, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaniny tych rozpuszczalników.
39. Sposób wytwarzania według zastrz. 38, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik korzystnie stosuje się *N,N*-dimetyloformamid.
40. Sposób wytwarzania według zastrz. 36, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.
41. Sposób wytwarzania według zastrz. 40, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.
42. Sposób wytwarzania kompleksu określonego w zastrzeżeniu 2 przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano)(6,6'-((1,1')-[3,3'-bipirydylo]-4,4'-diylobis(eteno-2,1-diylo))bis(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylo))(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylo)rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = ligand o wzorze 2 określony w zastrzeżeniu 1, L₂ = ligand o wzorze 5 określony w zastrzeżeniu 2, przy czym kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem o wzorze 2 określonym w zastrzeżeniu 1, kwasem 2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylowym i rodankiem nieorganicznym w rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.

43. Sposób wytwarzania według zastrz. 42, **znamienny tym**, że źródłem rutenu korzystnie jest dimer dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II).
44. Sposób wytwarzania według zastrz. 42, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników.
45. Sposób wytwarzania według zastrz. 44, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się *N,N*-dimetyloformamid.
46. Sposób wytwarzania według zastrz. 42, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.
47. Sposób wytwarzania według zastrz. 46, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.
48. Sposób wytwarzania kompleksu określonego w zastrzeżeniu 2 przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano)bis(6,6'-((1,1')-[3,3'-bipirydyno]-4,4'-diylo)bis-(2-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylo)rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = L₂ = ligand o wzorze 2 określony w zastrzeżeniu 1, przy czym kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem o wzorze 2 określonym w zastrzeżeniu 1 i rodankiem nieorganicznym w rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.
49. Sposób wytwarzania według zastrz. 48, **znamienny tym**, że źródłem rutenu korzystnie jest dimer dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II).
50. Sposób wytwarzania według zastrz. 48, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników.
51. Sposób wytwarzania według zastrz. 50, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się *N,N* dimetyloformamid.
52. Sposób wytwarzania według zastrz. 48, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.
53. Sposób wytwarzania według zastrz. 52, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.
54. Sposób wytwarzania kompleksu określonego w zastrzeżeniu 2 przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano(2-((5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-ylideno)metylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylo)(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylo)rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = ligand o wzorze 3 określony w zastrzeżeniu 1, L₂ = ligand o wzorze 5 określony w zastrzeżeniu 2, przy czym kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem o wzorze 3 określonym w zastrzeżeniu 1, kwasem 2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylowym i rodankiem nieorganicznym w rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.
55. Sposób wytwarzania według zastrz. 54, **znamienny tym**, że źródłem rutenu korzystnie jest dimer dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II).
56. Sposób wytwarzania według zastrz. 54, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowcowęglowodór alifatyczny, nityl, eter, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników.
57. Sposób wytwarzania według zastrz. 56, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się *N,N*-dimetyloformamid.
58. Sposób wytwarzania według zastrz. 54, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.
59. Sposób wytwarzania według zastrz. 58, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.
60. Sposób wytwarzania kompleksu określonego w zastrzeżeniu 2 przy czym kompleksem tym jest: *cis*-bis(izotiocyjaniano)bis(2-((5*H*-cyklopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dipirydyn-5-ylideno)metylo)-6-metylobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurano-3,7-dikarboksylo)rutenu(II) lub jego ester C₂-C₈ alkilowy, o wzorze 4, w którym L₁ = L₂ = ligand o wzorze 3 określony w zastrzeżeniu 1, przy czym

kompleks ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku rutenu(III) lub dimeru dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II) ze związkiem o wzorze 3 określonym w zastrzeżeniu 1 i rodankiem nieorganicznym w rozpuszczalniku i wydziela znanym sposobem.

61. Sposób wytwarzania według zastrz. 60, **znamienny tym**, że źródłem rutenu korzystnie jest dimer dichloro(*p*-cymeno)rutenu(II).
62. Sposób wytwarzania według zastrz. 60, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol, węglowodór alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, fluorowęglowodór alifatyczny, nityl, ester, alkohol, keton, ester lub lakton, N-podstawiony laktam, amid, cykliczny mocznik, sulfotlenek lub wodę lub mieszaninę tych rozpuszczalników.
63. Sposób wytwarzania według zastrz. 62, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się *N,N*-dimetyloformamid.
64. Sposób wytwarzania według zastrz. 60, **znamienny tym**, że jako reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.
65. Sposób wytwarzania według zastrz. 64, **znamienny tym**, że jako reakcję prowadzi się w temperaturze 140–150°C.