

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243431 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435020**

(22) Data zgłoszenia: **2020.08.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.02.21 BUP 08/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.08.28 WUP 35/2023**

(51) MKP:

C07D 471/04 (2006.01)

-
- (73) Uprawniony z patentu:
**UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,
Katowice, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
**JACEK NYCZ, Chorzów, PL
JAKUB WANTULOK, Wiśla, PL**
- (74) Pełnomocnik:
Mariusz Grzesiczak, Dąbrowa Górnicza, PL
-

(54) Tytuł:

Rozpuszczalny w wodzie kwas 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksylowy oraz sposób jego otrzymywania

PL 243431 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest rozpuszczalny w wodzie kwas 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyłowy oraz sposób jego otrzymywania.

W literaturze chemicznej opisane są procedury syntezy rozpuszczalnych w wodzie pochodnych 1,10-fenantrolino-2-karboksyłowych do otrzymywania kompleksów zezwalających na katalizę w wodzie. Można je podzielić na trzy klasy w zależności od zastosowanej hydrofilowej grupy funkcyjnej.

Kwasy fosfonowe pochodne 1,10-fenantrolino-2-karboksyłowych i związki analogiczne są znane jedynie z opisu patentowego US2016146826. Jednak autorzy tego wynalazku nie scharakteryzowali wymienionych molekuł ani nie podali procedury ich syntezy.

Pochodne kwasów sulfonowych – do chwili obecnej opisanych jest wiele przykładów otrzymywania pochodnych kwasów 4,7-difenylo-1,10-fenantrolino-sulfonowych. Prezentowane transformacje są wieloetapowe i oparte o zastosowanie toksycznej mieszaniny złożonej z kwasu orto-borowego, stężonego kwasu siarkowego oraz oleum (G.-J. ten Brink, I.W.C.E. Arends, M. Hoogenraad, G. Verspui, R.A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1341–1352). Sole kwasu 4,7-difenylo-1,10-fenantrolino-disulfonowego są dostępne komercyjnie (TCI America, Alichem). Znane z literatury są również pochodne kwasu 1,10-fenantrolino-sulfonowego posiadające grupę sulfonową w położeniu C5 i/albo C6, jednak autorzy nie podali ich charakterystyki spektroskopowej, ani procedury syntezy (R.K. Steinhaus, D.W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 441–445).

Pochodne kwasów karboksylowych – najczęściej prezentowane transformacje są wieloetapowe i oparte o zastosowanie toksycznego SeO₂ lub/oraz HNO₃ (G. Ulrich, S. Bedel, C. Picard, P. Tisnés, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6113–6115. R. M. Painter, D. M. Pearson, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9456–9459. L.-L. Fan, C.-J. Li, Z.-S. Meng, M.-L. Tong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3905–3909. C. Dey, R. Das, B. K. Saha, P. Poddar, R. Banerjee, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11008–11010. C. Dey, R. Banerjee, *ChemPhysChem* **2013**, 14, 1009–1015. C.J. Chandler, L.W. Deady, J.A. Reiss, *J. Heterocyclic Chem.*, **1981**, 18, 599–601. A. De Cian, E. DeLemos, J.-L. Mergny, M.-P. Teulade-Fichou, D. Monchaud *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1856–1857. X. Li, A. K. Tjijputro, J. Ding, J.M. Xue, Y. Zhu, *Catalysis Today* **2017**, 279, 77–83). Dodatkowym problemem związanym z zastosowaniem SeO₂ jest możliwość zanieczyszczenia produktu selenem lub związkami selenu.

Alternatywna metoda syntezy kwasów karboksylowych pochodnych 1,10-fenantrolino-2-karboksyłowych polega na utlenianiu handlowo dostępnej 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyłowej za pomocą toksycznego CrO₃ lub KMnO₄. Otrzymywany w reakcji kwas 1,10-fenantrolino-2,9-dikarboksyłowy może być zanieczyszczony przez produkt uboczny, to jest kwas 5,6-dihydro-5,6-dioksa-1,10-fenantrolino-2,9-dikarboksyłowy, co zdecydowanie ogranicza wydajność syntezy i utrudnia izolację oczekiwanego związku (M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3485. H. Qi, J.J. Teesdale, R.C. Pupillo, J. Rosenthal, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13558. L. Jun, M. Zheng, W. Li, H. Wang, H. Zhang, H. Wu, Z. Jia, L. Zheng, J. Tian, *J. CN* 102040608, **2011**. D. Qi, X. Wang, *CN* 105884683, **2014**). Dodatkowym problemem związanym z zastosowaniem CrO₃ lub KMnO₄ jest możliwość zanieczyszczenia produktu toksycznymi metalami przejściowymi takimi jak Cr lub Mn. Oba metale ze względu na swoje własności paramagnetyczne mogą utrudniać bądź uniemożliwiać wykorzystanie tak otrzymanego kwasu 1,10-fenantrolino-2-karboksyłowego.

W literaturze opisana jest też synteza kwasu 1,10-fenantrolino-2,9-dikarboksyłowego w oparciu o utlenianie dostępnej handlowo 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyłowej (neokupreina) za pomocą stężonego kwasu siarkowego (C. E. Miron, A. Petitjean, *Synlett* **2018**, 29, A-E). Możemy również odnaleźć syntezę kwasu 1,10-fenantrolino-2-karboksyłowego na drodze hydrolizy 2-cyano-1,10-fenantrolino-2-karboksyłowego (G.-J. ten Brink, I.W.C.E. Arends, M. Hoogenraad, G. Verspui, R.A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1341–1352) oraz kwasu 1,10-fenantrolino-5-karboksyłowego na drodze hydrolizy 5-cyano-1,10-fenantrolino-5-karboksyłowego (Y. Thathong, K. Wongkhan, R. Jitchati, *Adv. Mat. Res.* **2013**, 651, 115–119). Opisane w tych procedurach kwasy 1,10-fenantrolino-2,9-dikarboksyłowy, 1,10-fenantrolino-2-karboksyłowy oraz 1,10-fenantrolino-5-karboksyłowy trudno jest poddać dalszej transformacji chemicznej.

Natomiast kwas 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyłowy nie jest do tej pory scharakteryzowany, a jedynie jego synteza jest wzmiankowana, jako produkt przejściowy, niewyodrębniony (G. Ulrich, S. Bedel, C. Picard, P. Tisnés, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6113–6115. R. M. Painter, D. M. Pearson, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9456–9459. L.-L. Fan, C.-J. Li, Z.-S. Meng, M.-L. Tong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3905–3909. C. Dey, R. Das, B. K. Saha, P. Poddar, R. Banerjee, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11008–11010. C. Dey, R. Banerjee, *ChemPhysChem* **2013**, 14, 1009–1015). Do tej pory nie opracowano dogodnej i taniej metody syntezy kwasu 9-metylo-

-1,10-fenantrolino-2-karboksyowego, zwłaszcza w oparciu o tanie, komercyjnie dostępne i o niewielkiej uciążliwości środowiskowej reagenty oraz rozpuszczalniki.

Opisane dotychczas metody syntezy rozpuszczalnych w wodzie pochodnych 1,10-fenantroliny są czasochłonne, często wieloetapowe, a ponadto ich proces oczyszczania jest żmudny i kosztowny, co ze względów technologicznych uniemożliwia ich zastosowanie w przemyśle. Nierzadko zaprezentowane metody wykorzystują toksyczne czy uciążliwe środowiskowo reagenty. Należy jednak wspomnieć, że znane są metody proste i oparte o tanie, i mało toksyczne reagenty, jednak otrzymany produkty ze względu na brak dodatkowych grup funkcyjnych nie zezwalają na dalszą ich transformację chemiczną.

Opisywane związki stanowią intrygujący temat badań, a dotychczasowe wyniki pozwalają przypuszczać, że możliwe jest znalezienie ich kolejnych pochodnych o bardziej interesujących właściwościach ze względu na obecność grupy metylowej w położeniu C9. W tym położeniu stosunkowo prosto można przekształcić grupę metylową na inne podstawniki, na przykład na drodze kondensacji Perkina. Synteza wymienionych związków może być interesująca ze względu na ich zastosowanie. Opisany kwas 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyowy jest związkiem bifunkcyjnym naśladującym aminokwasy czy naturalnie występujący kwas nikotynowy (prekursor witaminy PP). Oznacza to, że on bądź jego pochodne mogą zyskać zastosowania w medycynie czy przemyśle farmaceutycznym. Niektóre z grupy 1,10-fenantrolin mają zastosowania w chemii supramolekularnej, luminescencji, sensorach, oraz w ogniwach słonecznych [J.-C. Chambron, J.-P. Collin, V. Heitz, D. Jouvenot, J.-M. Kern, P. Mobian, D. Pomeranc, J.-P. Sauvage *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1627–1638. C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1877–1883. A. Bencini, V. Lippolis, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2096–2180. G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1690–1700. K. Hara, H. Sugihara, Y. Tachibana, A. Islam, M. Yanagida, K. Sayama, H. Arakawa, G. Fujihashi, T. Horiguchi, T. Kinoshita, *Langmuir* **2001**, 17, 5992–5999. Y. Bai, Q.J. Yu, N. Cai, Y.H. Wang, M. Zhang, P. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4376–4378. Z.-Q. Hu, H.-Y. Hu, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1131–1138. N.J. Williams, N.E. Dean, D.G. Van Derveer, R.C. Luckay, R.D. Hancock, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7853–7863. J. Shao, Y.-H. Qiao, H. Lin, H.-K. Lin, *J. Lumin.* **2008**, 128, 1985–1988. C.-H. Huang, A. Parish, F. Samain, F. Garo, R. Häner, J. R. Morrow, *Bioconjugate Chem.* **2010**, 21, 476–482. L. Gude, M.J. Fernández, K.B. Grant, A. Lorente, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1856–1862]. Pochodne 1,10-fenantroliny zyskały zastosowania medyczne, a niektóre są w trakcie badań, jako potencjalne leki antynowotworowe [T.-M. Ou, Y.-J. Lu, J.-H. Tan, Z.-S. Huang, K.-Y. Wong, L.-Q. Gu, *ChemMedChem* **2008**, 3, 690–713. A. De Cian, E. DeLemos, J.L. Mergny, M.P. Teulade-Fichou, D. Monchaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1856–1857. R.-R. Ye, C.-P. Tan, Y.-N. Lin, L.-N. Ji, Z.-W. Mao, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8353–8356. L. Wang, Y. Wen, J. Liu, J. Zhou, C. Li, C. Wei, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 2648–2653. J.E. Reed, S. Neidle, R. Vilar, *Chem. Commun.* **2007**, 4366–4368. M.C. Nielsen, J. Borch, T. Ulven, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 8241–8246. D. Monchaud, M.P. Teulade-Fichou, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 627–636].

Dotychczas jednak nie zostały opisane proste i ogólne metody umożliwiające otrzymanie kwasu 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyowego lub jego pochodnych, zwłaszcza w skali wielogramowej.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie nowego związku w postaci rozpuszczalnego w wodzie kwasu 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyowego oraz szybkiego i wydajnego sposobu jego otrzymywania.

Istotę wynalazku stanowi rozpuszczalny w wodzie kwas 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyowy o budowie chemicznej przedstawionej wzorem 2.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania rozpuszczalnego w wodzie kwasu 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyowego o budowie chemicznej przedstawionej wzorem 2, polegający na tym, że do reaktora wprowadza się 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolinę o wzorze 1 (na przykład handlowo dostępny związek znany pod nazwą neokupreina), chloryn sodu (NaClO_2) w nadmiarze molowym, oraz wodę jako środowisko reakcji w ilości niezbędnej do rozpuszczenia chlorynu sodu, w dowolnej kolejności dodawania reagentów, po czym otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze nie niższej niż 90°C , korzystnie w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, do momentu zaniku widocznej w mieszaninie 2,9-dimetylo-1,10-fenantroliny, to jest do momentu zaniku osadu lub zawiesiny, po czym mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej, a otrzymany klarowny roztwór zakwasza się do pH lekko kwaśnego, korzystnie do pH od 2,8 do 3,4 poprzez dodanie wodnego roztworu kwasu, korzystnie HCl, przy czym korzystnie początkowo reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej i stopniowo podwyższa się ją do ostatecznej temperatury ogrzewania mieszaniny reagentów.

Korzystnie, kolejność wprowadzania reagentów do reaktora jest taka, że najpierw wprowadza się 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolinę o wzorze 1 oraz wodę, a następnie do tak uzyskanej zawiesiny dodaje się chloryn sodu (NaClO_2).

Opcjonalnie, kolejność wprowadzania reagentów do reaktora jest taka, że najpierw wprowadza się chloryn sodu (NaClO_2) oraz wodę, a następnie do tak uzyskanego roztworu wprowadza się 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolinę o wzorze 1.

Korzystnie, reakcję prowadzi się ciągle mieszając reagenty.

Korzystnie, po etapie zakwaszania otrzymanego roztworu do pH lekko kwaśnego, całość odparowuje się do sucha i oczyszcza poprzez ekstrakcję i korzystnie również krystalizację.

Korzystnie, etap oczyszczania surowego produktu realizuje się za pomocą ekstrakcji w aparacie Soxhleta za pomocą alkoholu, korzystnie MeOH lub EtOH, a po zatężeniu alkoholu otrzymany surowy produkt odsącza się i odmywa za pomocą chloroformu lub korzystnie dichlorometanu (CH_2Cl_2).

Korzystnie, po etapie oczyszczania otrzymany produkt finalnie osusza się znad P_4O_{10} usuwając z produktu wodę.

Do podstawowych zalet sposobu otrzymywania kwasu 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksylowego według wynalazku należą jego wydajność, prostota i jednoetapowość. Ponadto odczynniki i substraty niezbędne do przeprowadzenia syntezy są łatwo dostępne w handlu, a proces oczyszczania związku otrzymanego według wynalazku jest prosty i tani. Opisywany związek jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, dzięki czemu może zyskać zastosowanie w katalizie homogenicznej realizowanej w wodzie, jako środowisku reakcji. To wpisuje się w obecnie modną koncepcję „zielonej chemii”. Kwas będący przedmiotem wynalazku, jako związek bifunkcyjny naśladuje aminokwasy oraz naturalnie występujący kwas nikotynowy, co oznacza, że może zyskać zastosowania biologiczne, w medycynie czy farmacji.

Zalety te powodują, że wynalazek nadaje się do łatwego i efektywnego zastosowania w przemyśle.

Rozwiązanie według wynalazku zostanie bliżej objaśnione na podstawie poniższych przykładów.

Przykład 1.

Sposób otrzymywania kwasu 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksylowego.

Do reaktora wprowadzono chloryn sodu (NaClO_2) (5,00 g, 55,28 mmol) oraz 50 mL wody, a do tak uzyskanego roztworu dodano 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolinę (1,00 g, 4,80 mmol), w temperaturze pokojowej. Następnie temperaturę podwyższono do 90°C i przez 6 godzin prowadzono reakcję w tej temperaturze. Następnie otrzymany roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej i bardzo powoli zakwaszono do pH 2,8 poprzez dodanie roztworu HCl (10%). Następnie odparowano wodę pod zmniejszonym ciśnieniem i surowy kwas wyekstrahowano w aparacie Soxhleta za pomocą MeOH, a po zatężeniu MeOH otrzymany surowy produkt odsączono i odmyto za pomocą dichlorometanu (CH_2Cl_2), a na koniec usunięto wodę poprzez osuszanie znad P_4O_{10} , otrzymując:

kwas 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksylowy o wzorze 2 w ilości 0,66 g (2,78 mmol, 58%); t.t. > 300°C (rozkład); ^1H NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{KOD}$; 400,2 MHz) δ = 2,46 (s, 3H, CH_3), 6,99 (bs, 2H, aromat), 7,02 (d, J = 8,2 Hz, 1H, aromat), 7,50 (d, J = 8,2 Hz, 1H, aromat), 7,68–7,76 (m, 2H, aromat), 8,41 (bs, 1H, OH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O ; 100,5 MHz) δ = 23.3, 122.2, 123.7, 124.6, 125.9, 126.8, 128.5, 136.8, 137.0, 142.0, 142.6, 151.2, 158.2, 172.4; HRMS (ESI TOF): m/z obliczono dla $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ (M - H)⁻ = 237.0664, znaleziono 237.0662; UV-Vis (metanol; λ [nm] ($\log\epsilon$)): 314 (3,06), 275 (3,95), 230 (4,10); IR (KBr): 1628, 1393, 1007, 972, 835.

Przykład 2.

Sposób otrzymywania kwasu 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksylowego.

Do reaktora wprowadzono 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolinę (2,00 g, 9,60 mmol) oraz 100 mL wody, w temperaturze pokojowej tworząc zawiesinę. Następnie dodano powoli chloryn sodu (NaClO_2) (10,05 g, 135,00 mmol). Reakcję początkowo prowadzono w temperaturze pokojowej, a następnie mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury wrzenia całość intensywnie mieszając. Po 6 godzinach prowadzenia reakcji w tej temperaturze, otrzymany roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej i bardzo powoli zakwaszono do pH 3,4 poprzez dodanie roztworu HCl (5%). Następnie odparowano rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem i surowy kwas oczyszczono za pomocą ekstrakcji w aparacie Soxhleta (EtOH). Po zatężeniu EtOH otrzymany surowy produkt odsączono i odmyto za pomocą chloroformu (CHCl_3), a na koniec usunięto wodę poprzez osuszanie znad P_4O_{10} , otrzymując:

kwas 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksylowy o wzorze 2, w ilości 1,32 g (5,54 mmol, 58%); t.t. > 300°C (rozkład); ^1H NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{KOD}$; 400,2 MHz) δ = 2,46 (s, 3H, CH_3), 6,99 (bs, 2H, aromat), 7,02 (d, J = 8,2 Hz, 1H, aromat), 7,50 (d, J = 8,2 Hz, 1H, aromat), 7,68–7,76 (m, 2H, aromat), 8,41 (bs, 1H,

OH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O ; 100,5 MHz) $\delta = 23.3, 122.2, 123.7, 124.6, 125.9, 126.8, 128.5, 136.8, 137.0, 142.0, 142.6, 151.2, 158.2, 172.4$; HRMS (ESI TOF): m/z obliczono dla $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ (M - H) $^- = 237.0664$, znaleziono 237.0662; UV-Vis (metanol; λ [nm] ($\log \epsilon$)): 314 (3,06), 275 (3,95), 230 (4,10); IR (KBr): 1628, 1393, 1007, 972, 835.

Przykład 3.

Sposób otrzymywania kwasu 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyowego.

Do reaktora wprowadzono 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolinę (1,56 g, 7,50 mmol) oraz 100 mL wody, w temperaturze pokojowej tworząc zawiesinę. Następnie dodano powoli chloryn sodu (NaClO_2) (10,05 g, 135,00 mmol). Reakcję początkowo prowadzono w temperaturze pokojowej, a następnie mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury wrzenia całości intensywnie mieszając. Po 6 godzinach prowadzenia reakcji w tej temperaturze, otrzymany roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej i bardzo powoli zakwaszono do pH 3,4 poprzez dodanie roztworu HCl (5%). Następnie odparowano rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem i surowy kwas oczyszczono za pomocą ekstrakcji w aparacie Soxhleta (EtOH). Po zateżeniu EtOH otrzymany surowy produkt odsączono i odmyto za pomocą chloroformu (CHCl_3), a na koniec usunięto wodę poprzez osuszenie z nad P_4O_{10} , otrzymując:

kwas 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyowy o wzorze 2, w ilości 1,03 g (4,33 mmol, 58%); t.t. $> 300^\circ\text{C}$ (rozkład); ^1H NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{KOD}$; 400,2 MHz) $\delta = 2,46$ (s, 3H, CH_3), 6,99 (bs, 2H, aromat), 7,02 (d, J = 8,2 Hz, 1H, aromat), 7,50 (d, J = 8,2 Hz, 1H, aromat), 7,68–7,76 (m, 2H, aromat), 8,41 (bs, 1H, OH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O ; 100,5 MHz) $\delta = 23.3, 122.2, 123.7, 124.6, 125.9, 126.8, 128.5, 136.8, 137.0, 142.0, 142.6, 151.2, 158.2, 172.4$; HRMS (ESI TOF): m/z obliczono dla $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ (M - H) $^- = 237.0664$, znaleziono 237.0662; UV-Vis (metanol; λ [nm] ($\log \epsilon$)): 314 (3,06), 275 (3,95), 230 (4,10); IR (KBr): 1628, 1393, 1007, 972, 835.

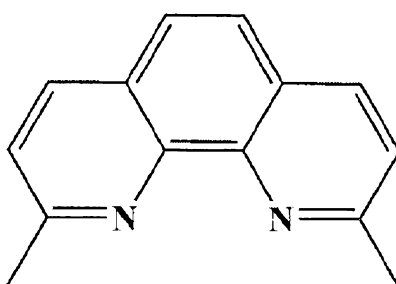
Struktura opisanych związków została potwierdzona za pomocą technik NMR na spektrometrach: Bruker Avance 500 oraz 400 pracujących przy częstotliwościach 500,18 lub 400,13 MHz (^1H), 125,78 lub 100,5 MHz (^{13}C); wartości przesunięć zostały podane w odniesieniu do zewnętrznych wzorców: DSS (^1H , ^{13}C). Stałe sprzężenia podane zostały w Hz. Analizy MS zostały wykonane na spektrometrach Varian 500 MS (ESI) oraz Shimadzu CI. Badania analizy elementarnej przeprowadzono z użyciem analizatora elementarnego Vario MACRO CHN firmy ELEMENTAR Analysensysteme GmbH. Pomiar temperatury topnienia wykonano na aparacie MPA100 OptiMelt i nie były korygowane.

Zastrzeżenia patentowe

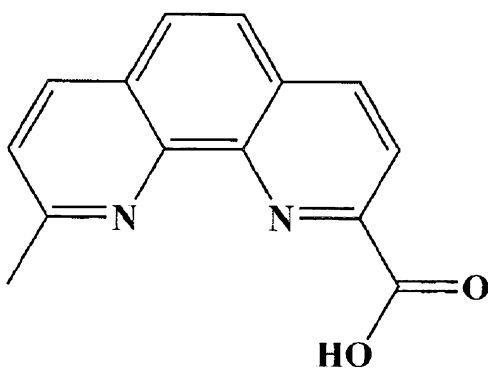
1. Rozpuszczalny w wodzie kwas 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyowy o budowie chemicznej przedstawionej wzorem 2.
2. Sposób otrzymywania rozpuszczalnego w wodzie kwasu 9-metylo-1,10-fenantrolino-2-karboksyowego o budowie chemicznej przedstawionej wzorem 2, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolinę o wzorze 1, chloryn sodu (NaClO_2) w nadmiarze molowym, oraz wodę jako środowisko reakcji w ilości niezbędnej do rozpuszczenia chlorynu sodu, w dowolnej kolejności dodawania reagentów, po czym otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze nie niższej niż 90°C , korzystnie w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, do momentu zaniku widocznej w mieszaninie 2,9-dimetylo-1,10-fenantroliny, to jest do momentu zaniku osadu lub zawiesiny, po czym mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej, a otrzymany klarowny roztwór zakwasza się do pH lekko kwaśnego, korzystnie do pH od 2,8 do 3,4 poprzez dodanie wodnego roztworu kwasu, korzystnie HCl, przy czym korzystnie początkowo reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej i stopniowo podwyższa się ją do ostatecznej temperatury ogrzewania mieszaniny reagentów.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kolejność wprowadzania reagentów do reaktora jest taka, że najpierw wprowadza się 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolinę o wzorze 1 oraz wodę, a następnie do tak uzyskanej zawiesiny dodaje się chloryn sodu (NaClO_2).
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kolejność wprowadzania reagentów do reaktora jest taka, że najpierw wprowadza się chloryn sodu (NaClO_2) oraz wodę, a następnie do tak uzyskanego roztworu wprowadza się 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolinę o wzorze 1.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się ciągle mieszając reagenty.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że po etapie zakwaszania otrzymanego roztworu do pH lekko kwaśnego, całość odparowuje się do sucha i oczyszcza poprzez ekstrakcję i korzystnie również krystalizację.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że otrzymany w wyniku reakcji surowy produkt oczyszcza się za pomocą ekstrakcji w aparacie Soxhleta za pomocą alkoholu, korzystnie MeOH lub EtOH, a po zatężeniu alkoholu otrzymany surowy produkt odsącza się i odmywa za pomocą chloroformu lub korzystnie dichlorometanu (CH₂Cl₂).
8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że otrzymany produkt finalnie osusza się z nad P₄O₁₀ usuwając z produktu wodę.

Rysunki



Wzór 1



Wzór 2