



**SZKOŁA DOKTORSKA
BioMedChem**

Uniwersytetu Łódzkiego
i Instytutów Polskiej
Akademii Nauk w Łodzi



Łucja Weronika Knopik

Nr albumu 6286

Praca doktorska: **Synteza i badanie właściwości *fosforo*-podstawionych acenów**

Doctoral thesis: **Synthesis and investigation of the properties of *phosphorus*-substituted acenes**

- Promotor/Supervisor
prof. dr hab. Piotr Bałczewski
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk w Łodzi
- Promotor pomocniczy/Assistant Supervisor
dr Marek Koprowski
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk w Łodzi

Łódź, 2025



Praca finansowana w ramach projektu badawczego NCN OPUS 17 nr 2019/33/B/ST4/02843, pt.:
„Reakcja *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera – nowy członek heteroatomowej rodziny”

Praca doktorska została wykonana w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk w Łodzi przy dodatkowym wsparciu Szkoły Doktorskiej BioMedChem

*Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi
prof. dr. hab. Piotrowi Balczewskiemu za opiekę naukową, wsparcie udzielane
w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej, a także cenne wskazówki
merytoryczne, które znacząco przyczyniły się do ostatecznego kształtu tej pracy.*

*Szczególne podziękowania kieruję również do dr. Marka Koprowskiego,
promotora pomocniczego mojej pracy, za poświęcony czas, nieustanną
gotowość do pomocy oraz liczne, wartościowe sugestie.*

*Wyrazy wdzięczności kieruję do dr Ewy Różyckiej-Sokołowskiej za wykonanie obliczeń
kwantowochemicznych, pomoc w ich interpretacji oraz redakcji tekstu, a także do
dr hab. inż. Krystyny Rózgi-Wijas za inspirującą współpracę i życzliwe wsparcie naukowe.*

*Pragnę podziękować całemu Zespołowi za wsparcie, wartościowe dyskusje
naukowe, a także za życzliwą i przyjazną atmosferę, która towarzyszyła mi
podczas realizacji badań.*

*Słowa podziękowania kieruję do kolegów i koleżanek z Instytutu,
szczególnie do Patrycji, Anety, Bogdana oraz Przemka.*

*Dziękuję za inspirujące rozmowy oraz codzienną, dobrą atmosferę,
która sprawiała, że każdy dzień spędzony w laboratorium był przyjemniejszy.*

*Szczególne wyrazy wdzięczności składam mojej Rodzinie,
zwłaszcza Rodzicom, Bratu i Dziadkowi, za ich zrozumienie, ogromną
cierpliwość oraz wiarę w moje możliwości. Wasze nieustające wsparcie
dawało mi siłę w chwilach zwątpienia.*

Spis treści

STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM.....	7
STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM	9
WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRACY	11
UDZIAŁ W GRANTACH NAUKOWYCH:	13
WYKAZ PUBLIKACJI I KOMUNIKATÓW PREZENTOWANYCH NA KONFERENCJACH NAUKOWYCH	13
1. WSTĘP I CEL PRACY	17
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	19
2.1. (Hetero)acenofosfoniany – wiadomości ogólne	19
2.2. Metody otrzymywania (hetero)acenofosfonianów	19
2.2.1. Reakcja Michaelisa – Arbuzowa inicjowana przez katalizatory metali przejsiowych	20
2.2.2. Reakcja Michaelisa – Arbuzowa inicjowana przez katalizator CsF [Cs]	23
2.2.3. Reakcja Michaelisa – Arbuzowa inicjowana przez katalizator nano-BF₃- SiO₂	23
2.2.4. Reakcja typu Michaelisa-Arbuzowa prowadzona bez dodatku katalizatorów metalicznych	24
2.2.5. Reakcja Hirao	25
2.2.6. Reakcja typu Hirao inicjowana przez CsF [Cs]	35
2.2.7. Metody fotokatalityczne w reakcjach typu Michaelisa-Arbuzowa oraz Hirao	36
2.2.8. Inne metody	41
2.2. Wykorzystanie oraz właściwości acenofosfonianów i ich pochodnych	51
3. BADANIA WŁASNE.....	62
3.1. Nowa metoda syntezy wielokrotnie podstawionych 10-(hetero)acenofosfonianów (194).....	63
3.1.1. Synteza substratów.....	65
3.1.2. Reakcja cyklizacji fosfo-Friedela-Craftsa-Bradshera.....	73
3.2. Synteza wielokrotnie podstawionych monoestrów kwasu 10-antracenofosfonowego (195).....	82
3.3. Synteza wielokrotnie podstawionych kwasów 10-antracenofosfonowych (196)	86

3.4.	Synteza wielokrotnie podstawionych ditioestrów kwasu 10-antracenofosfonowego (197).....	90
3.5.	Dalsze modyfikacje – reakcje sprzęgania bromopochodnych (194f, n)	94
3.6.	Próby syntezy kompleksów lantanowców.....	97
3.7.	Właściwości fotofizyczne otrzymanych P ^(IV) -podstawionych (hetero)acenów	100
3.7.1.	Właściwości fotofizyczne 10-acenofosfonianów dialkilu (194)	100
3.7.2.	Właściwości fotofizyczne kwasów 10-antracenofosfonowych (196)	114
3.7.3.	Właściwości fotofizyczne ditioestrów kwasów 10-acenofosfonowych (197)	117
3.8.	Badanie stabilności termicznej P ^(IV) -podstawionych (hetero)acenów	124
4.	PODSUMOWANIE	127
5.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	131
5.1.	Uwagi ogólne	131
5.2.	Procedura otrzymywania acetali (183-191)	132
5.3.	Procedura otrzymywania diarylometanoli (192)	138
5.4.	Procedura otrzymywania diarylometanofosfonianów dialkilu (193)	151
5.5.	Procedura cyklizacji fosfo-F-C-B diarylometanofosfonianów dialkilu (193)	170
5.6.	Procedura reakcji monodealkilowania 10-antracenofosfonianów dietylu (194).....	183
5.7.	Procedura reakcji hydrolizy diestrów (194) do kwasów fosfonowych (196)	187
5.8.	Procedura otrzymywania ditioestrów kwasów 10-antracenofosfonowych (197) z diestrów (194)	190
5.9.	Procedura otrzymywania ditioestrów kwasów 10-antracenofosfonowych (197) z kwasów fosfonowych (196)	190
5.10.	Procedura sprzęgania krzyżowego bromoantracenofosfonianu (194n) z fenyloacetylenem	201
6.	Bibliografia	203

STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Właściwości (hetero)acenofosfonianów, zwłaszcza trójpierścieniowych antracenofofosfonianów oraz wyższych analogów, wciąż pozostają niedostatecznie zbadane oraz scharakteryzowane. Dotyczy to głównie układów o wysokim stopniu podstawienia w pierścieniu aromatycznym. W literaturze można znaleźć bardzo nieliczne informacje na temat ich właściwości, zwłaszcza w kontekście badań nad nowymi materiałami funkcjonalnymi. Większość dotychczasowych metod syntezy acenofosfonianów koncentruje się na otrzymywaniu najprostszych pochodnych tej grupy związków. Ponadto wśród opisanych przykładów przeważają procedury wymagające zastosowania drastycznych warunków reakcji, co ogranicza efektywną syntezę bardziej złożonych układów zawierających podstawniki wrażliwe termicznie.

Dlatego celem badań wykonanych w ramach niniejszej rozprawy było znalezienie odpowiedniej metody syntezy wielopodstawionych (hetero)acenofosfonianów dialkilu, która uzupełniałaby luki w literaturze. Zamierzenie to zostało zrealizowane poprzez zastosowanie czteroetapowej procedury, której zasadniczym elementem było opracowanie nowej reakcji cyklizacji *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera diarylometanolofofosfonianów do 10-antracenofofosfonianów dialkilu. W wyniku tej syntezy otrzymano 17 nowych 10-(hetero)antracenofofosfonianów dialkilu (dimetylu, dietylu, diizopropylu) z wydajnościami w zakresie 70-97 %. Istotną zaletą metody było zachowanie łagodnych warunków reakcji na poszczególnych etapach syntezy, co pozwoliło na syntezę acenów podstawionych grupami funkcyjnymi o dobrej stabilności termicznej i fotochemicznej oraz zróżnicowanym charakterze elektronowym.

Otrzymane 10-antracenofofosfony dialkilu (dimetylu, dietylu) wykorzystano do syntezy monoestrów, kwasów oraz ditioestrów acenofosfonowych. Monoestry acenofosfonowe uzyskano w reakcji estrów z LiBr, a kwasy acenofosfonowe w reakcji transestryfikacji estrów dialkilu z bromkiem trimetylosililowym i hydrolizy otrzymanych estrów bis(trimetylosililowych). Ponadto opracowano trzyetapową, *quasi*-jednonaczyniową procedurę syntezy ditioestrów kwasu 10-antracenofofosfonowego, w wyniku której otrzymano 10 nowych analogów.

Doświadczenia związane z próbami wprowadzenia jonów lantanowców (La^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) do otrzymanych monoestrów, kwasów fosfonowych, a także fosfonianów nie doprowadziły do otrzymania fluorescencyjnych kompleksów z uwagi na silną tendencję do agregacji tych cząsteczek, w wyniku której otrzymywano praktycznie nierozpuszczalne ciała stałe.

Badania, których celem było zastąpienie atomu bromu w pozycji 7 pierścienia antracenofofosfonianu grupą fenyloacetylenową za pomocą reakcji sprzęgania Sonogashiry w celu

π -ekspansji układu aromatycznego, powiodły się w przypadku 7-bromo-6-formyloantracenu, natomiast dla pochodnej 7-bromoantracenu bez grupy CHO, nie uzyskano oczekiwanego produktu.

Otrzymane 10-(hetero)acenofosfoniany oraz ich pochodne poddano badaniom fotofizycznym, takim jak pomiary absorpcji światła UV, fotoluminescencji oraz wydajności kwantowej (PLQY), a także wykonano dla nich obliczenia chemiczne przy użyciu metod DFT i TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) (ang. *density functional theory*, *DFT*) do wyznaczenia stanów podstawowych i wzbudzonych oraz analizy IFCT (ang. *Inter-fragment Charge Transfer*) określającej udział CT (ang. *charge transfer*) w mechanizmie wzbudzenia.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że otrzymane diestry oraz ditioestry posiadały bardzo wysokie wartości wydajności kwantowej (PLQY), nawet do 99,2% oraz wysokie wartości przesunięcia Stokesa, nawet do 8088 cm⁻¹. Ponadto wprowadzenie do acenu podstawników o zróżnicowanym charakterze elektronowym oraz modyfikacja grupy fosfonianowej w 10-antracenofosfonianach wpłynęła nie tylko na wartości PLQY oraz przesunięcia Stokesa poszczególnych układów, lecz również na wartości maksimum emisji tych związków.

STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM

The properties of (hetero)acenephosphonates, especially tricyclic anthracenephosphonates and higher analogues, remain insufficiently studied and characterized. This mainly applies to systems with a high degree of substitution in the aromatic ring. The literature provides only limited information on their properties, especially in the context of research on new functional materials. Most existing methods for the synthesis of acenephosphonates focus on obtaining the simplest derivatives of this group of compounds. Furthermore, most of the reported examples involve procedures requiring harsh reaction conditions, which limit the efficient synthesis of more complex systems containing thermally sensitive substituents.

Therefore, the research conducted as part of this dissertation aimed to develop a suitable method for the synthesis of multiply substituted dialkyl (hetero)acenephosphonates, thereby filling the existing gaps in the literature. This aim was achieved through a four-step procedure, the key element of which was the development of a new *phospho*-Friedel-Crafts-Bradsher cyclization converting diarylmethylphosphonates into dialkyl 10-anthracenephosphonates. As a result of this synthesis, 17 new dialkyl (dimethyl, diethyl, diisopropyl) 10-(hetero)anthracenephosphonates were obtained in yields ranging from 70 % to 97 %. A significant advantage of the method was that mild reaction conditions were maintained at each stage, enabling the synthesis of acenes substituted with functional groups exhibiting diverse thermal and photochemical stabilities as well as electronic properties.

The obtained dialkyl (dimethyl, diethyl) 10-anthracenephosphonates were employed for the synthesis of acenephosphonic acid monoesters, acids, and dithioesters. Acenephosphonic acid monoesters were prepared *via* reaction of the esters with LiBr, while acenephosphonic acids were obtained by transesterification of the dialkyl esters with trimethylsilyl bromide followed by hydrolysis of the resulting bis(trimethylsilyl) esters. Furthermore, a three-step, *quasi*-one-pot procedure was developed for the synthesis of anthracenephosphonic acid dithioesters, yielding 10 new analogues.

Attempts to incorporate lanthanide ions (La^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) into the obtained monoesters, phosphonic acids, and phosphonates did not yield fluorescent complexes due to the strong tendency of these molecules to aggregate, resulting in practically insoluble solids.

Investigations to replace the bromine atom at position 7 of the anthracenephosphonate ring with the phenylacetylene group *via* the Sonogashira coupling to achieve π -expansion of the aromatic system were successful for 7-bromo-6-formylanthracene, whereas the 7-bromoanthracene derivative lacking a CHO group did not yield the expected product.

The obtained 10-(hetero)acenephosphonates and their derivatives were subjected to photophysical studies, including UV absorption, photoluminescence and photoluminescence quantum

yield (PLQY) measurements. Chemical calculations were carried out using DFT and TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) methods (*density functional theory*, DFT) to investigate ground and excited states. Additionally, IFCT (*Inter-fragment Charge Transfer*) analysis was performed to evaluate the contribution of charge transfer (CT) to the excitation mechanism.

Based on the studies conducted, it was found that the obtained diesters and dithioesters exhibited very high quantum yields (PLQY), up to 99.2 %, and large Stokes shifts, up to 8088 cm^{-1} . Furthermore, the introduction of substituents with different electronic characteristics into the acene core and the modification of the phosphonate group in 10-anthracenephosphonates affected not only the PLQY and Stokes shifts of individual systems, but also their emission maxima.

WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRACY

SKRÓT	ROZWINIĘCIE SKRÓTU
ACN	acetonitryl
Anth	pierścień antracenu
Ar	pierścień aromatyczny
Bn	grupa benzyłowa
Bpy	grupa bipirydyłowa
ByBroP	heksafluorofosforan bromotripirolidynofosfoniowy
CM – Phos	2-[2-(dicykloheksylofosfino)fenylo]- <i>N</i> -metyloindol
Cp	grupa cyklopentadienylowa
CT	przeniesienie ładunku (ang. Charge Transfer)
CTS	widmo przeniesienia ładunku (ang. Charge Transfer Spectrum)
DCE	1,2-dichloroetan
DCM	dichlorometan
DFT	teoria funkcjonału gęstości (ang. Density-Functional Theory)
DIPEA	diizopropylometyloamina
di(c-heks)₂NMe	dicykloheksylometyloamina
DMSO	dimetylosulfotlenek
Dmphen	neokuproina
dppf	1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocen
dppp	1,3-bis(difenylofosfino)propan
ekw.	równoważnik
EtOAc	octan etylu
IFCT	międzyfragmentowy transfer ładunku (ang. Inter-Fragment Charge Transfer)
MeβGlcNAc₂	metylo-β-glukozydo- <i>N,N'</i> -diacetylochitobioza (ang. the methyl β-glycoside of <i>N,N'</i> -diacetylchitobiose)
MOFs	szkielety metaloorganiczne (ang. Metal Organic Frameworks)
MW	mikrofale (ang. Microwaves)
Naph	pierścień naftalenowy

NDPA	kwask naftalenodifosfonowy (ang. naphthalenediphosphonic acid)
NMR	magnetyczny rezonans jądrowy (ang. Nuclear Magnetic Resonance)
OLEDs	organiczne diody elektroluminescencyjne (ang. Organic Light-Emitting Diodes)
OFETs	organiczne tranzystory polowe (ang. Organic Field Effect Transistors)
OLETs	organiczne tranzystory elektroluminescencyjne (ang. Organic Light-Emitting Transistors)
OTFTs	organiczne tranzystory cienkowarstwowe (ang. Organic Thin-Film Transistors)
PLQY	wydajność kwantowa fotoluminescencji (ang. Photoluminescence Quantum Yield)
SAMs	samoorganizujące się monowarstwy (ang. Self-Assembled Monolayers)
TBAB	bromek tetrabutylamoniowy
TD-DFT	teoria funkcjonału gęstości zależna od czasu (ang. Time-Dependent Density-Functional Theory)
TEA	trietyloamina
THF	tetrahydrofuran
TLC	chromatografia cienkowarstwowa (ang. Thin Layer – Chromatography)

UDZIAŁ W GRANTACH NAUKOWYCH:

1. Wykonawca projektu pt. „Reakcja fosfo-Friedela-Craftsa-Bradshera – nowy członek heteroatomowej rodziny”, Grant NCN OPUS 17 (2019/33/B/ST4/02843), kierownik projektu: prof. dr hab. Piotr Bałczewski.

WYKAZ PUBLIKACJI I KOMUNIKATÓW PREZENTOWANYCH NA KONFERENCJACH NAUKOWYCH

SPIS PUBLIKACJI:

1. M. Koprowski, K. Owsianik, Ł. Knopik, V. Vivek, A. Romaniuk, E. Różycka-Sokołowska, P. Bałczewski; Comprehensive Review on Synthesis, Properties, and Applications of Phosphorus (P^{III} , P^{IV} , P^V) Substituted Acenes with More Than Two Fused Benzene Rings. *Molecules* **2022**, 27, 6611.
2. K. Rozga-Wijas, T. Ganicz, B. Miksa, T. Makowski, Ł. Knopik, K. Turecka, K. Waleron; Photosensitive Cellulosic Materials Based on a Covalently Grafted Phenosafranin-Modified Silsesquioxane Analog for Bactericidal Applications. *Cellulose* **2023**, 30, 11681-11700.
3. K. Owsianik, E. Różycka-Sokołowska, M. Koprowski, M. Turek, Ł. Knopik, V. Vivek, B. Dudziński, P. Bałczewski; The First Example of the Friedel–Crafts Cyclization Leading to (10-Hydroxy-9,10-dihydroanthr-9-yl)phosphonium Salts without the Expected Bradsher Dehydration. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, 25, 1741.
4. V. Vivek, M. Koprowski, E. Różycka-Sokołowska, M. Turek, B. Dudziński, K. Owsianik, Ł. Knopik, P. Bałczewski, High-Efficiency Light Emitters: 10-(Diphenylphosphoryl)-anthracenes from One-Pot Synthesis Including C–O–P to C–P(=O) Rearrangement. *J. Org. Chem.* **2025**, 90 (13), 4580–4590.
5. M. Koprowski, Ł. Knopik, E. Różycka-Sokołowska, B. Dudziński, V. Vivek, K. Owsianik, P. Bałczewski; Multiply Substituted (Hetero)acenes with a Phosphonate Group at the Central Unit as High-Efficiency Light Emitter. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202508168.

PATENT:

1. Skondensowane węglowodory aromatyczne podstawione grupami fosforoorganicznymi, sposób ich wytwarzania, związki pośrednie oraz zastosowanie, P. Bałczewski, B. Dudziński, M. Koprowski, Ł. Knopik, K. Owsianik, patent PL-245310, zgłoszony 26.06.2021, udzielony 21.06.2024.

Rozprawa doktorska została przygotowana w oparciu o wyniki badań opisane w publikacji oznaczonej numerem 5, oraz w patencie.

PREZENTACJA WYNIKÓW NA KONFERENCJACH KRAJOWYCH I MIĘDZYNARODOWYCH:

▪ KOMUNIKATY USTNE

1. Ł. Knopik, M. Koprowski, B. Dudziński, K. Owsianik, V. Vivek, E. Różycka-Sokołowska, P. Bałczewski; Reakcja *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera - nowa metoda syntezy wysoko podstawionych 10-antrylofosfonianów, prekursorów kwasów 10-antrylofosfonowych; 64. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin 11-16.09.2022.
2. Ł. Knopik, M. Koprowski, B. Dudziński, K. Owsianik, V. Vivek, E. Różycka-Sokołowska, P. Bałczewski; Nowa metoda syntezy fluorescencyjnych 10-antrylofosfonianów oraz ich dalsze modyfikacje; 65. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń, 18-22.09.2023.
3. Ł. Knopik, M. Koprowski, B. Dudziński, K. Owsianik, V. Vivek, E. Różycka-Sokołowska, P. Bałczewski; 10-anthrylphosphonodithioates – new systems bearing fluorescent properties; 11 Workshop of the Selenium and Sulfur Redox and Catalysis Network (WSeS-11), Toruń, 25-26.07.2024.
4. Ł. Knopik, M. Koprowski, B. Dudziński, K. Owsianik, V. Vivek, P. Bałczewski, E. Różycka-Sokołowska; Diarylometylofosfoniany – związki wyjściowe do otrzymania fluorescencyjnych fosforowych pochodnych antracenu; 66. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 15-20.09.2024.

5. Wyniki badań zostały zaprezentowane podczas stażu w Japonii, na wykładzie pt. „*Hetero-Friedel-Crafts-Bradsher reaction - facile tool to obtain highly substituted acenes*”, wygłoszonym w następujących ośrodkach naukowych:

- Rikkyo University, Department of Chemistry (Tokio)
- Kitasato University, Department of Chemistry (Tokio)
- Niigata University, Faculty of Science Department of Science (Niigata)
- University of Toyama, Department of Materials Design and Engineering (Toyama)
- Kindai University, Faculty of Science and Engineering Department of Applied Chemistry (Osaka)
- Kyoto University, Institute for Chemical Research (Kioto)
- Hiroshima University, Department of Chemistry (Hiroshima)

■ POSTERY

1. Ł. Knopik, M. Koprowski, B. Dudziński, K. Owsianik, P. Bałczewski, E. Różycka-Sokołowska; Extension of the Wiemer's reaction for the synthesis of diarymethylphosphonates from diarymethanols as substrates for the novel *phospho*-Friedel-Crafts-Bradsher cyclization reaction; 23rd International Conference on Phosphorus Chemistry 2021 (ICPC23), Częstochowa, 05-09.07.2021.
2. Ł. Knopik, M. Koprowski, B. Dudziński, K. Owsianik, Piotr Bałczewski, E. Różycka-Sokołowska; Rozszerzenie zakresu stosowalności reakcji Wiemera i jej wykorzystanie w nowym wariantcie reakcji *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera; 63 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź, 13-17 września 2021.
3. Ł. Knopik, M. Koprowski, P. Bałczewski; Nowa metoda syntezy wysoko podstawionych kwasów antrylofosfonowych; XIII Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików, Łódź, 24.06.2022.
4. Ł. Knopik, M. Koprowski, B. Dudziński, K. Owsianik, V. Vivek, E. Różycka-Sokołowska, P. Bałczewski; A new route to highly substituted 10-anthrylphosphonic acids *via* hydrolysis of 10-anthrylphosphonates obtained by a novel *phospho*-Friedel-Crafts-Bradsher cyclization reaction; XXIII International

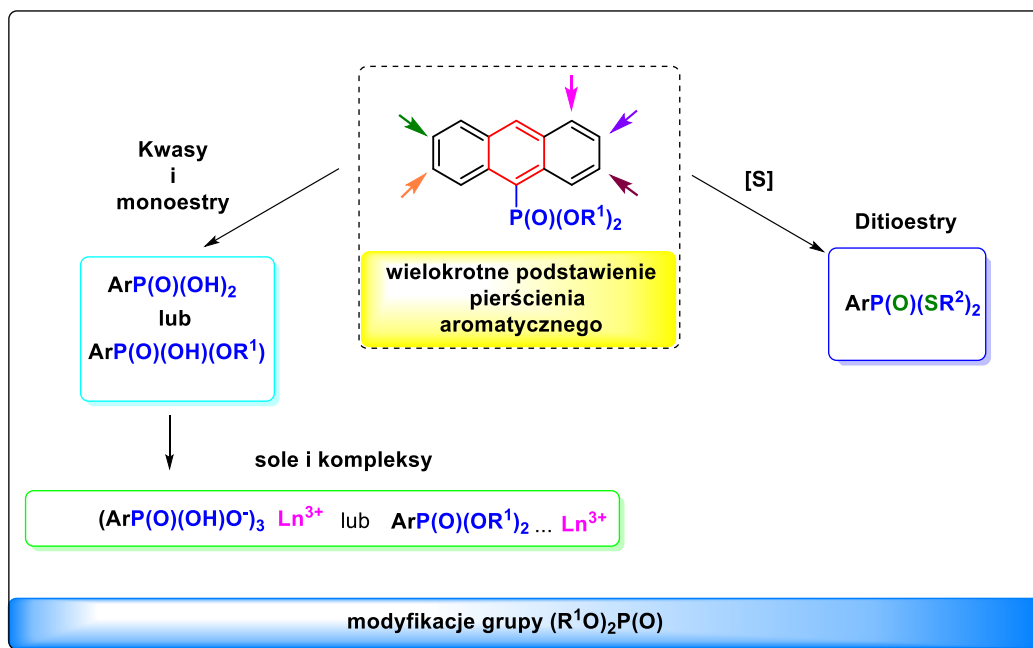
Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic compounds (XXIII AChHC), Łódź, 28.10.2022.

5. Ł. Knopik, M. Koprowski, B. Dudziński, K. Owsianik, V. Vivek, E. Różycka-Sokołowska, P. Bałczewski; Synteza i właściwości wysoko podstawionych 10-antrylofosfonianów; X Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii (X LSDCh), Łódź, 18-19.05.2023.
6. Ł. Knopik, M. Koprowski, B. Dudziński, K. Owsianik, V. Vivek, E. Różycka Sokołowska, P. Bałczewski; Synthesis and modifications of fluorescent 10-anthrylphosphonates; XXIV International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic compounds (XXIV AChHC), Łódź, 24.11.2023.
7. Ł. Knopik, M. Koprowski, B. Dudziński, K. Owsianik, V. Vivek, E. Różycka Sokołowska, P. Bałczewski; Synteza i właściwości wysoko podstawionych 10-antrylofosfonianów; XI Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii (XI LSDCh), Łódź, 16-17.05.2024.
8. Ł. Knopik, M. Koprowski, B. Dudziński, K. Owsianik, V. Vivek, P. Bałczewski; Tuning the fluorescent properties of 10-anthrylphosphonates *via* substituents modification; XXV International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic compounds (XXV AChHC), Łódź, 21-22.11.2024

1. WSTĘP I CEL PRACY

W literaturze chemicznej obserwuje się wzrost zainteresowania acenami [1] i acenofosfonianami dialkilu oraz ich pochodnymi z uwagi na fakt, że posiadają ciekawe właściwości, jako materiały do różnych zastosowań, co zostało opisane w części literaturowej tej rozprawy. Jak dotąd, znane w literaturze acenofosfoniany dialkilu charakteryzuje niski poziom podstawienia pierścienia aromatycznego, co jest wynikiem braku odpowiednich metod syntetycznych. Uwzględniając dostępne dane, można stwierdzić, że wysoki poziom podstawienia pierścienia aromatycznego w acenach wpływa nie tylko na stabilność tych układów, lecz także daje możliwość dostrajania ich właściwości fotofizycznych [2]. Zatem, celem podjętych badań było wypełnienie powstałej luki w wiedzy i pokazanie, że wielokrotnie podstawione aceny rzeczywiście mają przewagę nad układami niepodstawionymi lub słabiej podstawionymi.

W części literaturowej niniejszej rozprawy zawarto aktualny stan wiedzy na temat metod syntezy najprostszych (hetero)acenofosfonianów dialkilu, tj. (hetero)naftaleno- oraz (hetero)antracenofosfonianów, który jest wstępem do wykonanych badań eksperymentalnych.



Rysunek 1. Graficzne ujęcie celu i założeń badawczych rozprawy.

Z przeprowadzonej analizy literatury wyniknęła koncepcja syntezy wielokrotnie podstawionych (hetero)acenów z podstawnikiem dialkoksyfosforylowym, $(\text{R}^1\text{O})_2\text{P(O)}$ w pozycji 10. pierścienia aromatycznego, z których można by otrzymać monoestry kwasu fosfonowego, kwasy fosfonowe,

ditioestry i kompleksy z lantanowcami (Rysunek 1). Związki te mogłyby stanowić źródło silnie fluorescencyjnych kompleksów metaloorganicznych, w których zaangażowana byłaby grupa $(R^1O)_2P(O)$ i jony lantanowców. Ponadto dodatkowym zamierzeniem pracy było wprowadzenie atomów siarki do grupy $(R^1O)_2P(O)$ zamiast atomów tlenu i analiza wpływu tej zamiany na podstawowe właściwości fotofizyczne. Jednym z kluczowych etapów syntetycznej części pracy było opracowanie i wykorzystanie nowej reakcji cyklizacji *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera do otrzymania 10-acenofosfonianów dialkilu. Zgodnie z omówioną wcześniej ograniczoną dostępnością takich układów, syntezowane związki, poza ugrupowaniem fosfonianowym, miały posiadać wysoki stopień podstawienia pierścienia aromatycznego. Kolejnym aspektem analizowanym w niniejszej rozprawie doktorskiej była rozbudowa otrzymanych układów poprzez przeprowadzenie reakcji krzyżowego sprzęgania bromopochodnych 10-antracenofosfonianu dialkilu z fenyloacetylenem. Otrzymane wyniki badań umieszczono w części badawczej rozprawy.

Ponadto, ze względu na szybki rozwój technologii wykorzystujących organiczne luminofory, np. w diodach OLED oraz rosnące wymagania stawiane materiałom stosowanym w tego typu układach, istnieje stała potrzeba udoskonalania ich parametrów związanych z emisją światła (m.in. barwy emitowanego światła, wydajności kwantowej fotoluminescencji), a także ich trwałości. Stąd, kolejnym istotnym punktem części badawczej rozprawy była analiza właściwości fotofizycznych otrzymanych związków aromatycznych, na którą składały się pomiary:

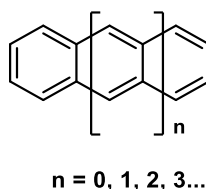
- absorpcji,
- fotoluminescencji,
- wydajności kwantowej fotoluminescencji (PLQY),
- obliczenia przesunięć Stokesa.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. (Hetero)acenofosfoniany – wiadomości ogólne

Aceny, to grupa wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych składających się z liniowo skondensowanych pierścieni benzenowych. Heteroaceny mogą dodatkowo lub wyłącznie zawierać pierścienie heteroaromatyczne pięcioczłonowe (np. tiofen) lub sześcioczłonowe (np. pirydyna). Najprostszymi związkami z tej grupy są: naftalen, zbudowany z dwóch pierścieni aromatycznych, oraz trójpierścieniowy antracen (Rysunek 2). Ze względu na występowanie w szkieletach acenów sprzężonych systemów wiązań nienasyconych, w literaturze powszechnie opisywane są ich właściwości półprzewodnikowe [3]. Najczęściej badanymi pod tym kątem prostymi acenami są antraceny, które dzięki wspomnianym właściwościom są potencjalnymi materiałami do wykorzystania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLEDs), organicznych tranzystorach polowych (OFETs) [4], czy stosunkowo niedawno wynalezionych, organicznych tranzystorach elektroluminescencyjnych (OLETs) [5].

Natomiast bezpośrednie podstawienie wspomnianych układów grupami funkcyjnymi zawierającymi atom fosforu, który może przyjmować różną wartościowość (3 lub 5) i tworzyć wiązania z wieloma atomami pierwiastków (przyjmując liczbę koordynacyjną od 1 do 6), daje szansę na otrzymanie nowych układów o ciekawych właściwościach fotofizycznych z możliwością ich modyfikowania.



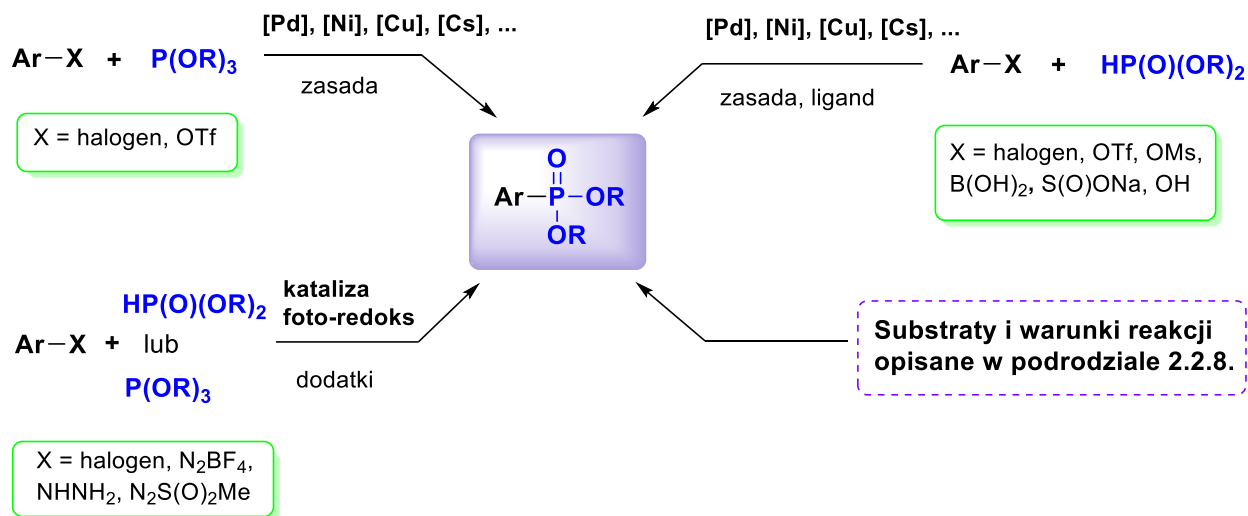
Rysunek 2. Wzór ogólny acenów.

2.2. Metody otrzymywania (hetero)acenofosfonianów

W części literaturowej niniejszej pracy opisano znane dotychczas metody syntezy (hetero)naftaleno- i (hetero)antracenofosfonianów, które podzielono na cztery główne grupy, wydzielając podkategorie związane z rodzajem stosowanych katalizatorów (Schemat 1).

I. Reakcja typu Michaelisa-Arbuzowa
(podrozdziały 2.2.1.- 2.2.4.)

II. Reakcja typu Hirao
(podrozdziały 2.2.5. - 2.2.6.)

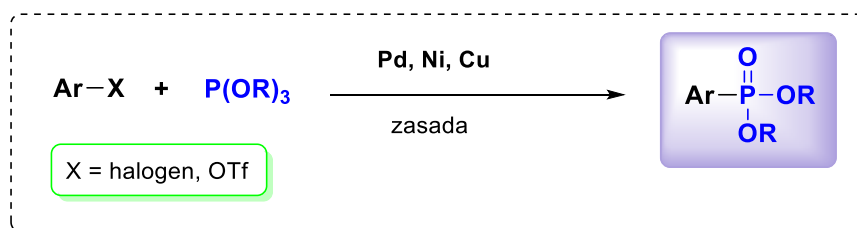


III. Reakcje indukowane światłem
(podrozdział 2.2.7.)

IV. Inne metody
(podrozdział 2.2.8.)

Schemat 1. Schemat ogólny prezentujący metody syntezy
(hetero)naftaleno- oraz (hetero)antracenofosfonianów.

2.2.1. Reakcja Michaelisa – Arbuzowa inicjowana przez katalizatory metali przejściowych



Schemat 2. Schemat ogólny reakcji typu Michaelisa-Arbuzowa inicjowanej przez katalizatory metali przejściowych.

Ogólnie znaną i stosowaną metodą syntezy fosfonianów jest reakcja Michaelisa – Arbuzowa, w wyniku której zostaje utworzone nowe wiązanie węgiel – fosfor. Jednak reakcja ta jest przeznaczona do otrzymywania fosfonianów alkilu i w warunkach standardowych nie prowadzi do utworzenia wiązania między atomem węgla sp^2 a atomem fosforu. Jako substraty stosuje się w niej halogenki alkilu oraz fosforyny trialkilu. W celu wprowadzenia grupy fosforylowej $(RO)_2P(O)$ do układów aromatycznych wykorzystuje się różne modyfikacje omawianej reakcji. Głównie polegają one na użyciu

metali przejściowych, takich, jak nikiel, pallad, czy miedź, jako katalizatorów. Jednak pomimo wprowadzonych modyfikacji, ograniczeniem reakcji Michaelisa – Arbuzowa pozostaje konieczność zastosowania drastycznych warunków prowadzenia procesu, przede wszystkim bardzo wysokiej temperatury (zazwyczaj 110-190 °C) [6,7].

2.2.1.1. Reakcja Michaelisa – Arbuzowa inicjowana przez katalizator palladowy [Pd]

Pierwsze prace, w których opisano syntezę bardziej rozbudowanych acenofosfonianów, przy użyciu reakcji Michaelisa-Arbuzowa inicjowanej przez katalizator palladowy, ukazały się stosunkowo niedawno, a dokładniej w latach 2014-2016 [8-9]. Autorzy opisali w nich syntezę 1-naftalenofosfonianu dietylu **1** oraz 2,6-naftylenobisfosfonianu tetraizopropylu **2**, które otrzymali z bardzo dobrymi wydajnościami, powyżej 88 %, wychodząc z halogenku naftyłu i fosforynu trialkilu. Nowe wiązanie fosfor -węgiel powstaje w miejscu wiązania atomu halogenu z naftalenem (Tabela 1). Podczas syntezy fosfonianu **1** zastosowano duży nadmiar katalizatora PdCl₂ (4,4 mol%), a samą reakcję prowadzono przez 4 godz. w temperaturze 100 °C, w obecności zasady *n*-Pr₃N oraz dodatku – bromku tetrabutylamoniumowego (TBAB), którego rola w cyklu katalitycznym okazała się kluczowa. Natomiast w przykładzie otrzymywania fosfonianu **2**, zastosowano inny katalizator palladowy, [Pd(Ph₃)₄] (0,9 mol%), jednak w tym przypadku konieczne było użycie bardzo drastycznych warunków reakcji. Proces sprzęgania początkowo prowadzono przez 5 godz. w temperaturze 200 °C, a następnie przez 20 godz. w temperaturze 220 °C (Tabela 1).

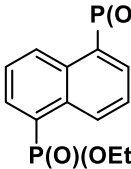
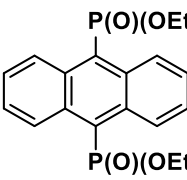
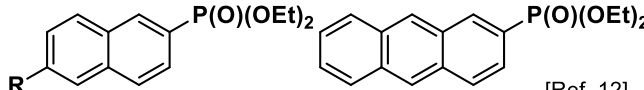
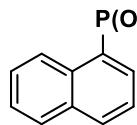
Tabela 1. Warunki reakcji Michaelisa-Arbuzowa inicjowanej przez katalizator [Pd].

$\text{Ar-X} \xrightarrow{\text{P(OR)}_3, \text{ Pd kat., dodatki/warunki}} \text{Ar-P(O)(OEt)}_2$	
X = I, Br P(OEt) ₃ (4,0 ekw.) PdCl ₂ (0,2 ekw.) <i>n</i> -Pr ₃ N (2,0 ekw.) TBAB (1,0 ekw.) H ₂ O, 100 °C, 4 godz. dla X = I; 6 godz. dla X = Br	1 (dla X = I 99 %, dla X = Br 88 %) [Ref. 8]
X = Br P(O- <i>i</i> Pr) ₃ (15,7 ekw.) [Pd(Ph ₃) ₄] (0,9 mol%) 200 °C, 5 godz. → 220 °C, 20 godz.	2 (91 %) [Ref. 9]

2.2.1.2. Reakcja Michaelisa – Arbuzowa inicjowana przez katalizator nikłowy [Ni]

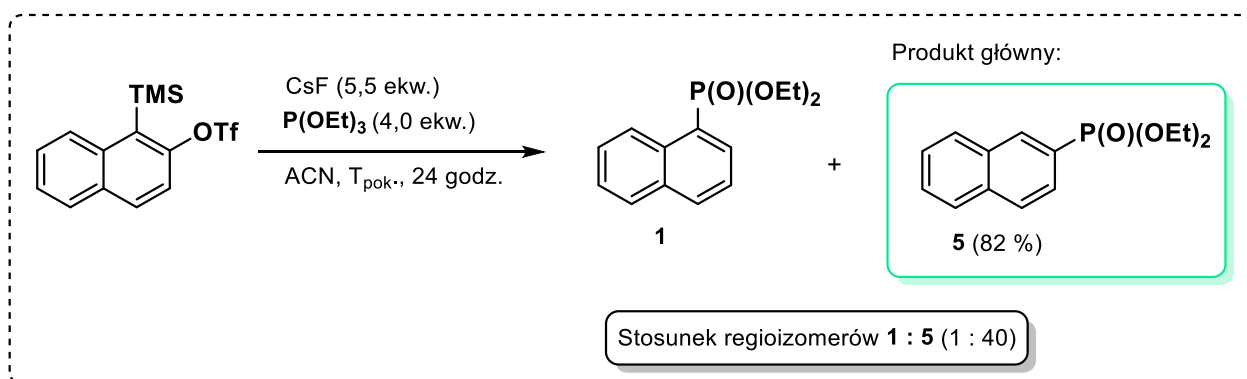
W wariacie reakcji Michaelisa-Arbuzowa wspieranym przez katalizator nikłowy (NiCl_2 lub NiBr_2), zgodnie z klasyczną metodą, stosuje się fosforyn trietylu oraz aromatyczne halogenki [10, 11, 12, 13, 14]. Reakcję prowadzi się w wysokiej temperaturze (165 lub 185 °C) przez 8-20 godzin, bez dodatku rozpuszczalnika lub w jego obecności (1,3-diizopropylbenzen lub mezytylen) otrzymując: 1,5-naftylenobisfosfonian tetraetylu **3**, 9,10-antrylenobisfosfonian tetraetylu **4**, 2-antracenofosfonian dietylu **7**, 2-naftalenofosfonian dietylu **5**, a także jego pochodną z ugrupowaniem eterowym **6**, z wydajnościami rzędu 37 - 60 % (Tabela 2). Następnie zastąpiono standardowo używane halogenki aryłowe, triflanami i w wyniku ogrzewania mieszaniny substratów z dodatkiem KBr przez 20 – 36 godzin (w temperaturze 185-190 °C), otrzymano fosfoniany **1** oraz **5** z wydajnościami odpowiednio 56 i 73 % (Tabela 2) [15].

Tabela 2. Warunki reakcji Michaelisa – Arbuzowa inicjowanej przez katalizator nikłowy [Ni].

$\text{Ar-X} \xrightarrow[\text{dodatki/warunki}]{\text{P(OEt)}_3, \text{Ni kat.}}$		Ar-P(O)(OEt)_2	
X = I P(OEt) ₃ (2,5 ekw.) NiCl ₂ (0,2 ekw.) 165 °C, ~20 godz.		 3 (50 %)	[Ref. 10]
X = Br P(OEt) ₃ (4,7 ekw.) NiBr ₂ (0,2 ekw.) 1,3-diizopropylbenzen, 185 °C, 8 godz.		 4 (37 %)	[Ref. 11]
X = Br P(OEt) ₃ (1,0 ekw.) NiBr ₂ mezytylen, 165 °C, 20 godz.		 R = H 5 (48 %) 7 (60 %) R = ODec 6 (53 %)	[Ref. 12]
X = Br P(OEt) ₃ (1,3 ^a lub 10,2 ^b ekw.) NiCl ₂ (0,1 ^a lub 0,2 ^b ekw.) 165-170 °C, >12 godz.		5^a (73 %) 7^b (75 %)	[Ref. 13-14]
X = OTf NiCl ₂ (0,1 ekw.) KBr (4,0 ekw.) 185-190 °C, 20-36 godz.		 1 (56 %)	[Ref. 15]

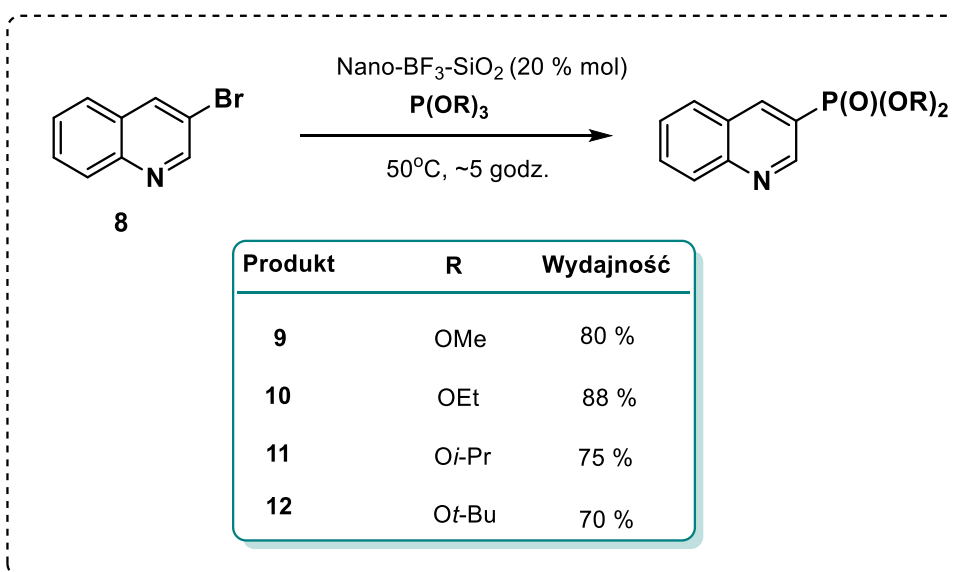
2.2.2. Reakcja Michaelisa – Arbuzowa inicjowana przez katalizator CsF [Cs]

Reakcja typu Michaelisa-Arbuzowa może być inicjowana przez fluorek cezu, zastępujący katalizatory metali przejściowych. Substratami w reakcji były: naftalen, zawierający w pierścieniu sąsiadujące ze sobą grupy: trimetylosililową oraz triflanową, a także fosforyn trietylu (Schemat 3). Po 24 godzinach, w temperaturze pokojowej, powstała mieszanina regioizomerów **1** oraz **5** w stosunku 1:40 na korzyść 2-naftalenofosfonianu dietylu **5**, który powstał z wydajnością 82 % [16].



Schemat 3. Reakcja typu Michaelisa-Arbuzowa inicjowana przez katalizator CsF [Cs].

2.2.3. Reakcja Michaelisa – Arbuzowa inicjowana przez katalizator nano-BF₃- SiO₂

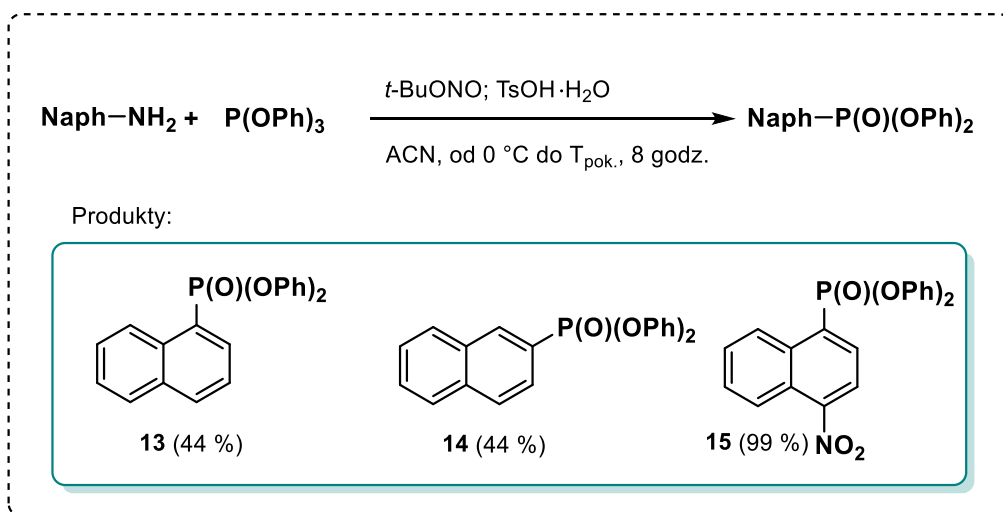


Schemat 4. Synteza 3-chinolinofosfonianów dialkilu **9-12**, katalizowana przez nano-BF₃- SiO₂.

Istnieją również alternatywne, bardziej przyjazne dla środowiska metody katalizowania reakcji typu Michaelisa-Arbuzowa. Jedną z nich jest wykorzystanie trifluorku boru, jako katalizatora, naniesionego na nanokrzemionkę (nano-BF₃- SiO₂) [17]. Opisana procedura była stosowana wobec 3-bromochinoliny **8**, w obecności odpowiedniego fosforynu trialkilu (metylu, etylu, izopropylu oraz *tert*-butylu), a najlepsze wydajności osiągnęto dla warunków, w których zrezygnowano z rozpuszczalnika. Reakcja była prowadzona w temperaturze 50 °C przez ~5 godz. i pozwoliła na otrzymanie czterech 3-chinolinofosfonianów dialkilu **9-12** z wydajnością na poziomie 70-88 %, (Schemat 4). Warto zauważyć, że opisana metoda była stosowana tylko wobec jednego substratu, 3 – bromochinoliny **8**.

2.2.4. Reakcja typu Michaelisa-Arbuzowa prowadzona bez dodatku katalizatorów metalicznych

Kolejną adaptacją reakcji typu Michaelisa-Arbuzowa, która pozwala na utworzenie wiązania między aromatycznym atomem węgla, a atomem fosforu, jest procedura oparta na transformacji typu Sandmeyera [18]. Elementem godnym uwagi jest tutaj brak konieczności stosowania katalizatorów składających się z metali przejściowych lub półmetali (Schemat 5).

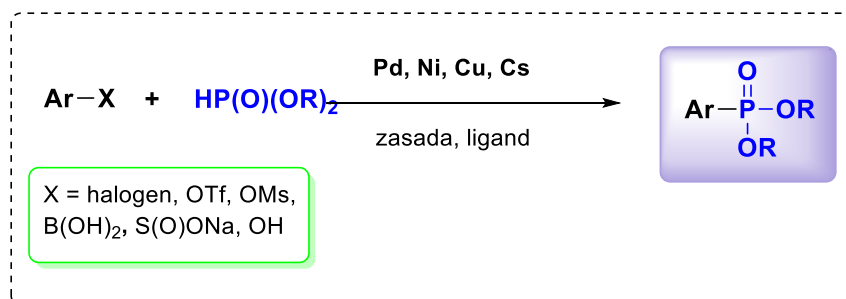


Schemat 5. Warunki reakcji: Naph-NH₂ (1,0 ekw.), *t*-BuONO (1,5 ekw.), P(OPh)₃ (3,0 ekw.), TsOH·H₂O (1,2 ekw.)

Substratami w omawianej metodzie były naftalenoaminy (Naph-NH₂), z których za pomocą azotynu *tert*-butylowego generowano sole diazoniowe, ulegające dalej przekształceniu do odpowiednich rodników. Następnie rodniki te w reakcji z fosforem trifenylu, prowadziły do powstania naftalenofosfonianów difenyli **13-14**. Dla niepodstawionych substratów, uzyskano odpowiednie naftalenofosfoniany z wydajnością 44 %, natomiast dla substratu zawierającego grupę nitrową w pozycji czwartej pierścienia, otrzymano 4-naftalenofosfonian difenyli **15** z wydajnością 99 %.

2.2.5. Reakcja Hirao

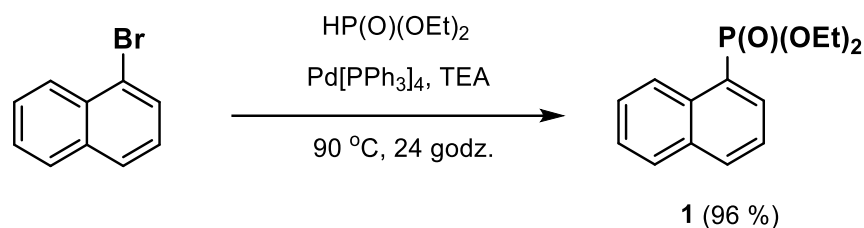
Poniżej opisano różne warianty reakcji Hirao, będącej modyfikacją reakcji Michaelisa-Arbuzowa. Reakcja Hirao, jest reakcją sprzęgania krzyżowego fosforynu dialkilu lub diarylu z halogenkami aryłowymi, prowadzoną w obecności katalizatora metalicznego, w odpowiednio dobranych warunkach (Schemat 6). Alternatywą dla zastosowania halogenków mogą być. triflany lub metanosulfoniany aryłowe, a także alkohole aryłowe, czy wreszcie aromatyczne kwasy boronowe lub naftalenosulfoniany sodu. Ponadto, w dalszej części pracy opisano warianty reakcji Hirao, które nie wymagały stosowania katalizatorów metalicznych (podrozdziały 2.2.6. oraz 2.2.7.3.).



Schemat 6. Schemat ogólny reakcji typu Hirao.

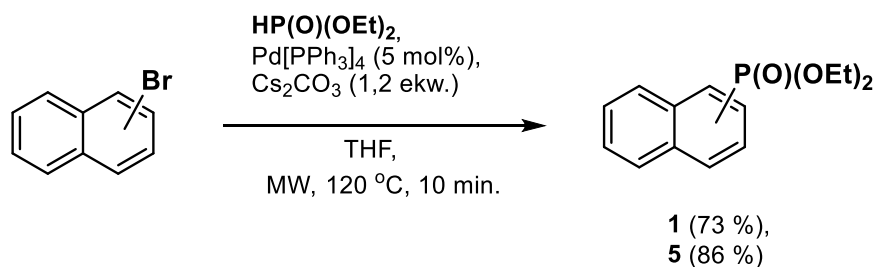
2.2.5.1. Reakcja Hirao inicjowana przez katalizator palladowy [Pd]

Warto zaznaczyć, że katalizator palladowy po raz pierwszy został wykorzystany w celu wprowadzenia grupy fosfonianowej do układu aromatycznego w 1981 roku przez Hirao i współpracowników [19]. W swojej pracy autorzy ogrzewali mieszaninę substratów w obecności trietyloaminy (TEA) oraz tetrakis[trifenylfosfino]palladu(0) w temperaturze 90 °C, bez dodatku rozpuszczalnika, ewentualnie w obecności toluenu. Czas reakcji był uzależniony od użytego substratu i w przypadku 1-bromonaftalenu wyniósł 24 godziny. W rezultacie autorzy otrzymali 1-naftalenofosfonian dietylu **1** z wydajnością 96 % (Schemat 7).



Schemat 7. Przykład przebiegu klasycznej reakcji Hirao.

Kalek i współautorzy [20] wykorzystali technikę mikrofalową w reakcji Hirao a stosowaną wcześniej zasadę – TEA, zastąpili Cs_2CO_3 . Dodatkowo, zwiększyli temperaturę do 120 °C, jednocześnie skracając czas reakcji do 10 min. i zastosowali THF jako rozpuszczalnik. Efektem tych modyfikacji było otrzymanie odpowiednich naftalenofosfonianów **1** oraz **5** z wydajnościami odpowiednio 73 i 86 % (Schemat 8).



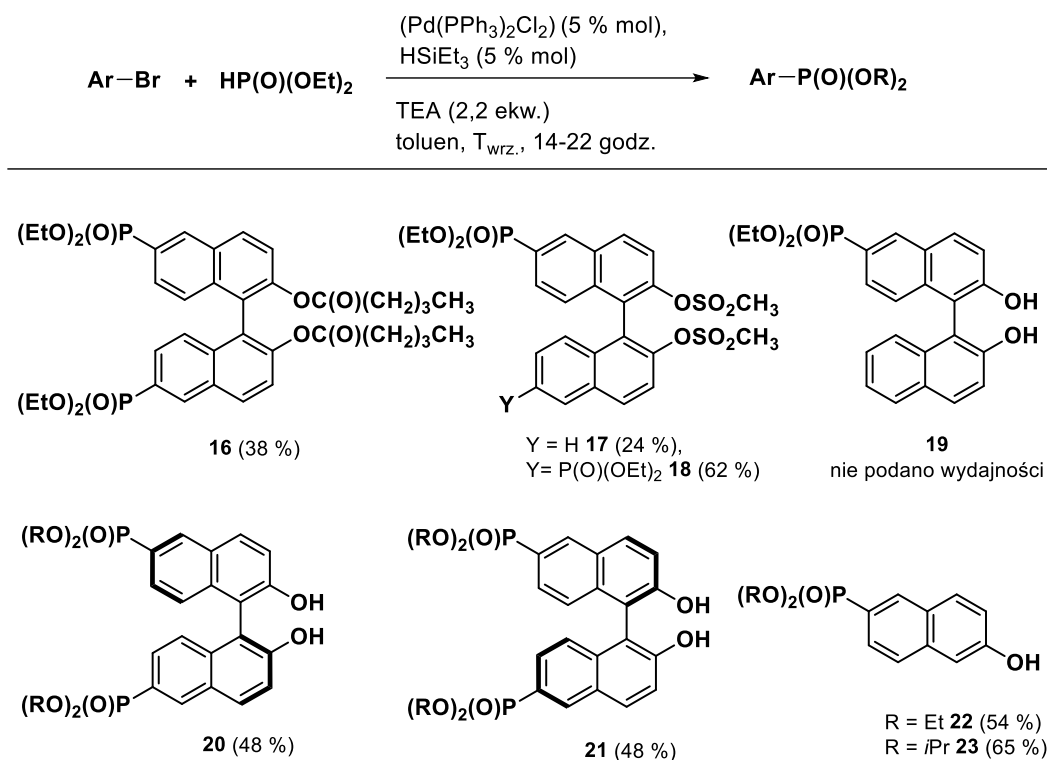
Schemat 8. Klasyczna reakcja Hirao wspierana techniką mikrofalową (MW).

Dodatkowo, autorzy stwierdzili, że zastosowanie temperatury wyższej niż 120 °C, wobec tych substratów, w omawianych warunkach prowadzi do rozkładu reagentów.

Ze względu na trudności w operowaniu tetrakis[trifenylfosfino]palladem, który jest wrażliwy na działanie czynników zewnętrznych, poszukiwano bardziej trwałego zamiennika tego katalizatora. Naukowcy zaczęli stosować prekursorzy palladu, takie jak $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [23-31], czy PdCl_2 [21], które w połączeniu z P-ligandami (takimi, jak np. PPh_3) tworzą *in situ*, aktywny katalizator.

Tego typu katalizator został wykorzystany przez Jaffrès i współpracowników [22] do otrzymania różnych binaftylofosfonianów dialkilu (**17**, **19**), binaftylodifosfonianów tetraalkilu (**16**, **18**, **20**, **21**) oraz 6-hydroksy-2-naftylofosfonianów dialkilu **22**, **23**. W celu uzyskania aktywnego katalizatora palladowego, autorzy zastosowali chlorobis[trifenylfosfino]pallad(II) i trietylosilan. Natomiast samą reakcję sprzęgania prowadzili w toluenie, w temperaturze 90 °C przez 14-22 godz., uzależniając czas trwania reakcji od rodzaju użytego substratu. Autorzy otrzymali odpowiednie fosfoniany

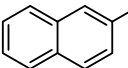
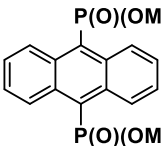
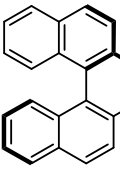
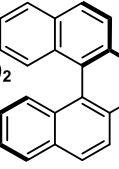
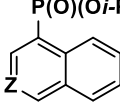
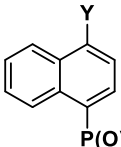
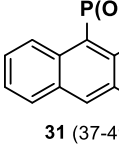
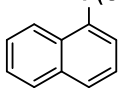
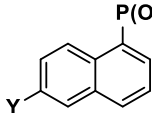
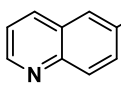
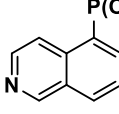
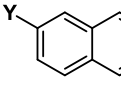
z wydajnościami rzędu 24-65 % (Schemat 9). Warto nadmienić, że otrzymane układy są związkami wyjściowymi do syntezy potencjalnego katalizatora heterogenicznego o większej stabilności.

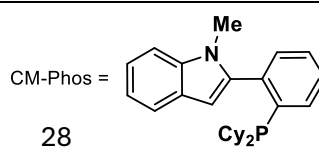
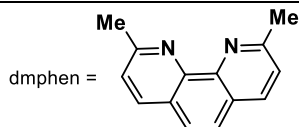


Schemat 9. Fosfoniany i bisfosfoniany **16-23** otrzymane w reakcji Hirao.

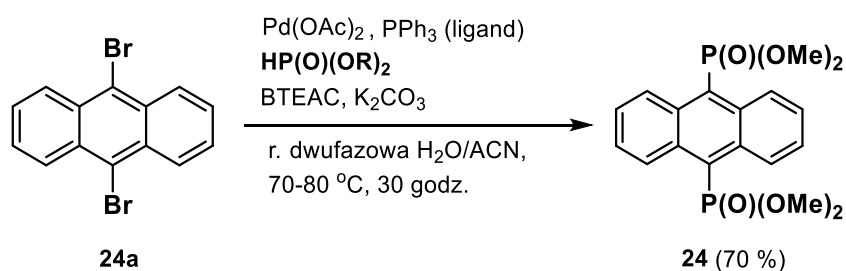
Gooßen i współpracownicy [23] zajmowali się dalszym optymalizowaniem reakcji Hirao. Autorzy testowali różne źródła katalizatora palladowego oraz zmieniali rodzaj użytej zasady, ponieważ opisane w literaturze procedury nie pozwalały na uzyskanie odpowiednich produktów z dobrymi i powtarzalnymi wydajnościami. Ponadto, testowali wpływ rozpuszczalnika na reakcję i stwierdzili, że spośród wszystkich badanych parametrów, jego odpowiedni dobór ma największy wpływ na wynik reakcji. Według autorów, zastosowanie rozpuszczalnika polarnego prowadzi do zwiększenia wydajności reakcji, przy czym użycie rozpuszczalnika alkoholowego, takiego jak etanol, znacząco poprawia efektywność procesu. Wyniki te są o tyle ciekawe, że w klasycznej reakcji Hirao zwykle nie używa się rozpuszczalników. Najbardziej efektywnym katalizatorem okazał się octan palladu $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, natomiast najlepszą zasadą była zawadzona sterycznie zasada Hüniga (*N,N*-diizopropylometyloamina) oraz docelowo używana przez autorów, dicykloheksylometyloamina, (*c*-heks)₂NMe. Jeśli chodzi o użyty P-ligand, najlepsze wyniki uzyskano dla prostych triarylowych fosfin, takich, jak $\text{P}(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$, czy wreszcie trifenylfosfina. Ostatecznie, autorzy zastosowali najbardziej wydajny układ: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ z PPh_3 i w ten sposób otrzymali 2-naftalenofosfonian dietylu **5** z wydajnością 91 % (Tabela 3, Lp. 1).

Tabela 3. Zestawienie warunków reakcyjnych dla reakcji Hirao z katalizatorem [Pd(OAc)₂(ligand)]

$\text{Ar-X} + \text{HP(O)(OR)}_2 \xrightarrow[\text{warunki reakcji}]{\text{[Pd(OAc)}_2\text{(ligand)]}, \text{zasada, dodatki}} \text{Ar-P(O)(OR)}_2$ R = OMe, OEt, <i>i</i>Pr				
Lp.	odczynniki	warunki reakcji	produkty	Ref.
1	X = Br Pd(OAc) ₂ (0,02 ekw.) HP(O)(OR) ₂ (1,2 ekw.) PPh ₃ (ligand) (0,06 ekw.) (c-heks) ₂ NMe (zasada) (1,5 ekw.)	EtOH 76 °C, 16 godz.	 5 (91 %)	[23]
2	X = Br Pd(OAc) ₂ HP(O)(OR) ₂ PPh ₃ (ligand) BTEAC (kat. przeniesienia fazowego) K ₂ CO ₃ (zasada)	r. dwufazowa ACN, 70-80 °C, 30 godz.	 24 (70 %)	[24]
3	X = OTf Pd(OAc) ₂ (0,1 ekw.) HP(O)(OR) ₂ (3,0 ekw.) 1,4-bis(difenylofosfino)-butan (ligand) (0,1 ekw.) HC(O)ONa (0,22 ekw.) DIPEA (zasada) (6,0 ekw.)	DMSO, 90 °C, 4 dni [23] lub 16 godz. [24]	 25 (64 %)  26 (70 %)	[25, 26]
4	X = TfO dla Z = CH X = Br dla Z = N Pd(OAc) ₂ (1 % mol) HP(O)(<i>Oi</i> -Pr) ₂ (1,2 ekw.) PPh ₃ (ligand) (1,1 % mol) DIPEA (1,3 ekw.)	DMF, 110 °C, 24 godz.	 27 (86 %) dla X = CH 28 (46 %) dla X = N	[27]
5	X = Br Pd(OAc) ₂ (2-10% mol) HP(O)(OEt) ₂ (1,2 - 4,8 ekw.) PPh ₃ (ligand) (1,1% mol) TEA / (c-heks) ₂ NMe (zasada) (1,5 - 3,0 ekw.)	EtOH, 78 °C, 48-60 godz.	 29 (88-91 %) dla Y = NH ₂ 30 (58-85 %) dla Y = NHMe  31 (37-49 %)	[28]
6	X = B(OH)₂ Pd(OAc) ₂ (0,02 ekw.) HP(O)(OEt) ₂ (0,5 ekw.) dmphen (ligand) (0,03 ekw.)	DMF, MW 100 °C, 30 min (0,5 ekw. 1,4-benzochinon). lub T _{pok.} , 24 godz. (bez benzochinonu)	 1 (90 lub 78 %)	[29]
7	X = Br Pd(OAc) ₂ (2,5% mol) HP(O)(OEt) ₂ (1,0 ekw.) dppf (ligand) (5% mol) KOAc (0,1 ekw.) TEA (zasada) (1,1 ekw.)	THF, 68 °C, 2 godz. dla 5 36 godz. dla 1	1 (97 %) 5 (85 %)	[30]
8	X = OTs / OMs Pd(OAc) ₂ HP(O)(OR) ₂ (1,5 ekw.) CM-Phos (ligand) DIPEA (zasada) (3,0 ekw.)	<i>t</i> -BuOH/ <i>i</i> -PrOH 110 °C 18-36 godz. w atmosferze N ₂	 32 (99%) dla R=Et Y=C(O)Ph 33 (80-97%) dla R= <i>i</i> -Pr Y=H 34 (70%) dla R=Me Y=H  35 (97 %) dla R= <i>i</i> -Pr 36 (94 %) dla R=Et  37 (80 %)  38 (97 %) dla R=Y=Et 39 (95 %) dla R= <i>i</i> -Pr, Y=H	[31]

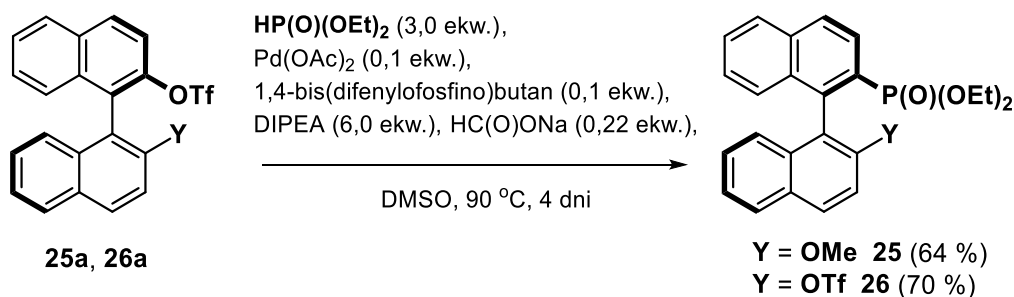


Kabachnik oraz współpracownicy [24] przedstawili syntezę bisfosfonianu tetrametylu **24**, w której substratami były 9,10-dibromoantracen **24a** oraz fosforyn dimetylu (Schemat 10). Podobnie jak we wcześniej opisanych przykładach, reakcja ta była katalizowana przez $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ z tą różnicą, że autorzy prowadzili ją w układzie dwufazowym ($\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$) wraz z katalizatorem przeniesienia fazowego w postaci chlorku benzylotrietyloamoniowego (BTEAC). Funkcję zasady pełnił węgiel potasu, a całość była ogrzewana w temperaturze 70-80 °C przez 30 godzin, co doprowadziło do powstania produktu docelowego **24** z wydajnością 70 % (Tabela 3, Lp. 2; Schemat 10).



Schemat 10. Katalizowana przez $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)]$ reakcja bisfosfonianu tetrametylu **24** prowadzona w układzie dwufazowym.

Hiney i współpracownicy [25] wykorzystując reakcję typu Hirao z katalizatorem palladowym, zsyntezowali (*R*)-dietylo-2-(2'-metoksy-1,1'-binaftylo)fosfonian **25** z wydajnością 64 %. Jako substrat autorzy zastosowali odpowiedni triflan **25a**, a samą reakcję prowadzili w DMSO, w temperaturze 90 °C przez 4 dni (Schemat 11) (Tabela 3, Lp. 3). Na uwagę zasługuje fakt, że uzyskany fosfonian **25** posłużył jako substrat do otrzymania po raz pierwszy chiralnej, pierwszorzędowej fosfiny, która jest stabilna w atmosferze powietrza.

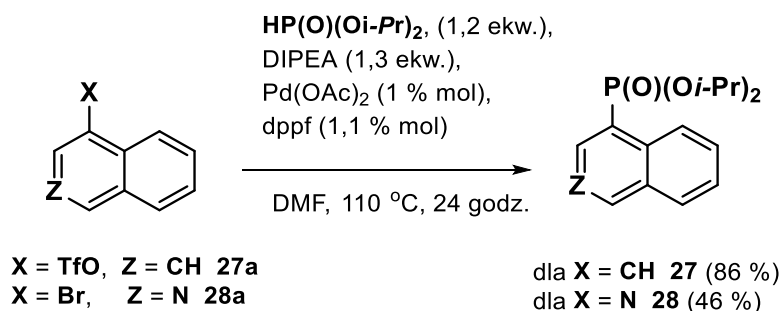


Schemat 11. Synteza (*R*)-dietylo-2-(2'-metoksy-1,1'-binaftylo)fosfonianu **25** za pomocą reakcji Hirao.

Opisana metoda została również wykorzystana przez Armanino i współpracowników [26] do otrzymania analogicznego związku, tj. trifluorometanosulfonianu (*R*)-2'-(dietoksyfosforylo)-

1,1'-binaftylo-2-ylu **26**, w którym grupę metoksyłową zastąpiono grupą triflanową. Autorzy skrócili czas reakcji do 16 godz. i otrzymali omawiany związek z wydajnością 70 % (Tabela 3, Lp. 3).

Ze względu na wysokie koszty z jakimi wiąże się stosowanie katalizatorów palladowych, Y. Belabassi oraz współpracownicy [27] postanowili zoptymalizować warunki omawianej reakcji sprzęgania tak, by zredukować ilość stosowanego katalizatora. Autorzy zaobserwowali, że przy użyciu klasycznej procedury, najlepsze wydajności otrzymuje się dla 5 % mol katalizatora palladowego, natomiast w wyniku zmniejszenia jego ilości, następuje drastyczny spadek wydajności procesu. Ponadto, autorzy zauważyli, że dodatkowym czynnikiem obniżającym wydajność tej reakcji jest, wspomagane przez trietyloaminę, dealkilowanie grup dietoksyfosforylowych w otrzymanych produktach, jak i w stosowanym substracie – fosforynie dietylu. Dlatego istotne jest wykorzystanie fosforynu z drugorzędowymi grupami alkilowymi, jak np. izopropylowymi zamiast wspomnianych grup etylowych, a także zastosowanie bardziej zawadzonej sterycznie zasady. Odpowiedni dobór zasady w reakcji Hirao został już opisany we wcześniej wspomnianych pracach, jednak bez dokładnego wyjaśnienia jego wpływu na cały proces (Tabela 3, Lp. 4).



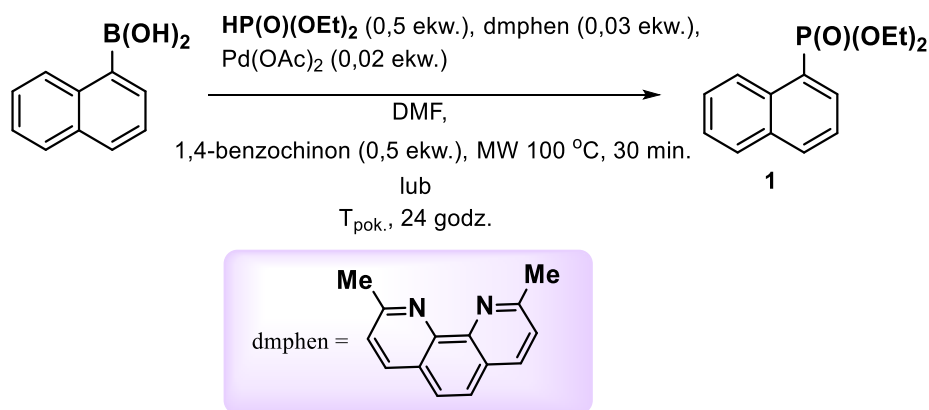
Schemat 12. Synteza fosfonianów izopropylu **27** i **28** z zastosowaniem zredukowanej ilości katalizatora palladowego.

Substratami wyjściowymi w reakcjach były kolejno: trifluorometanosulfonian-1-naftyłu **27a** oraz 3-bromochinolina **28a**. Zarówno substrat **27a**, jak i **28a** były ogrzewane w temperaturze 110 °C w DMF przez 24 godz., w obecności fosforynu diizopropylu, *N,N*-diizopropylloetyloaminy (DIPEA), octanu palladu oraz 1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocenu (dppf) (Schemat 12). Autorzy otrzymali, naftaleno-1-fosfonian diizopropylu **27** oraz chinolino-3-fosfonian diizopropylu **28**, z wydajnością odpowiednio 86 i 46 %, stosując 1 % mol katalizatora palladowego.

Niestety, nie do wszystkich układów można zastosować optymalizację reakcji Hirao ze zmniejszoną ilością katalizatora palladowego. W celu otrzymania acenofosfonianów dietylu, zawierających w pierścieniu aromatycznym ugrupowanie aminowe lub metyloaminowe, Bessmertnykh

i współpracownicy [28] zastosowali zbliżone warunki reakcyjne do tych opisanych powyżej [23]. Autorzy, podobnie jak poprzednicy, ogrzewali odpowiednie bromopochodne z fosforynem dietylu, katalizatorem palladowym ($\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$) oraz odpowiednią zasadą (TEA lub $\text{di}(\text{c-heks})_2\text{NMe}$) w etanolu, w temperaturze wrzenia. Czas reakcji został wydłużony do 48 - 60 godz., przy jednoczesnym zastosowaniu dużego nadmiaru katalizatora palladowego (2-5 mol% dla pochodnych naftalenowych i 10 mol% dla pochodnej antracenowej). Zastosowanie omówionych warunków umożliwiło otrzymanie amino podstawionych: naftalenofosfonianów **29** i **30** (z wydajnością 58 - 91 %), a także jednego antracenofosfonianu **31** (z wydajnością 37 - 49 %) (Tabela 3, Lp. 5).

Andaolussi i współpracownicy [29] opisali reakcję sprzęgania krzyżowego kwasów boronowych z fosforynem dietylu, w której prekursorem palladu jest $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, natomiast ligandem, neokuproina (dmphen). Ponadto, autorzy nie używali zasady, a reakcję prowadzili albo w obecności odczynnika regenerującego katalizator, czyli 1,4-benzochinonu, w reaktorze mikrofalowym (MW, temp. 100 °C przez 30 min.), albo bez wspomagania mikrofalowego (temp. pok. przez 24 godz.) i bez beznochinonu (Schemat 13). Stosując omówione warunki otrzymali 1-naftalenofosfonian dietylu **1** z wydajnościami odpowiednio 90 i 78 % (Tabela 3, Lp. 6).

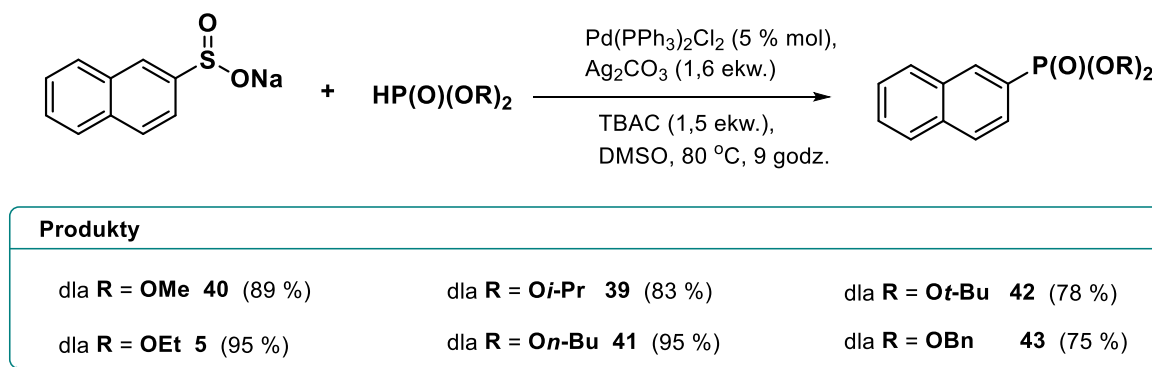


Schemat 13. Reakcja typu Hirao kwasu 1-naftalenoboronowego z fosforynem dietylu, wspierana przez technikę mikrofalową.

Dalsze badania nad reakcją sprzęgania Hirao aromatycznych halogenków z fosforynem dietylu wykazały, że zastosowanie dodatku właściwej soli, będącej źródłem anionów octanowych (tutaj KOAc), w połączeniu z odpowiednimi ligandami katalizatora palladowego, ma znaczący wpływ na szybkość procesu (Tabela 3, Lp. 7) [30]. Wykorzystanie omawianych warunków pozwoliło na skrócenie czasu reakcji nawet do 2 godz. (w przypadku związku **5**). Temperatura całego procesu wynosiła 68 °C.

W swojej pracy, Fu i współautorzy [31] testowali bardziej złożone ligandy katalizatora palladowego. Najbardziej wydajny okazał się być 2-[2-(dicykloheksylofosfino)fenylo]-*N*-metyloindol (CM-Phos), który umożliwił otrzymanie bardziej podstawionych naftalenofosfonianów. Substratami w tej reakcji, zamiast powszechnie stosowanych halogenków, były aromatyczne tosylany i metanosulfoniany. Poza wspomnianym substratem i katalizatorem palladowym, reakcję prowadzono w obecności fosforynu dialkilu (izopropylu lub etylu) oraz zasady – DIPEA. Roztwór był ogrzewany w temperaturze 110 °C, w *t*-BuOH lub w mieszaninie rozpuszczalników *t*-BuOH: *i*-PrOH (w stosunku 1:1), przez 18 - 36 godz. Autorzy otrzymali różnorodne naftaleno- oraz izochinolinofosfoniany z wydajnością, powyżej 70 %, a na powodzenie reakcji istotny wpływ miało wykorzystanie bardziej złożonych ligandów (Tabela 3, Lp. 8).

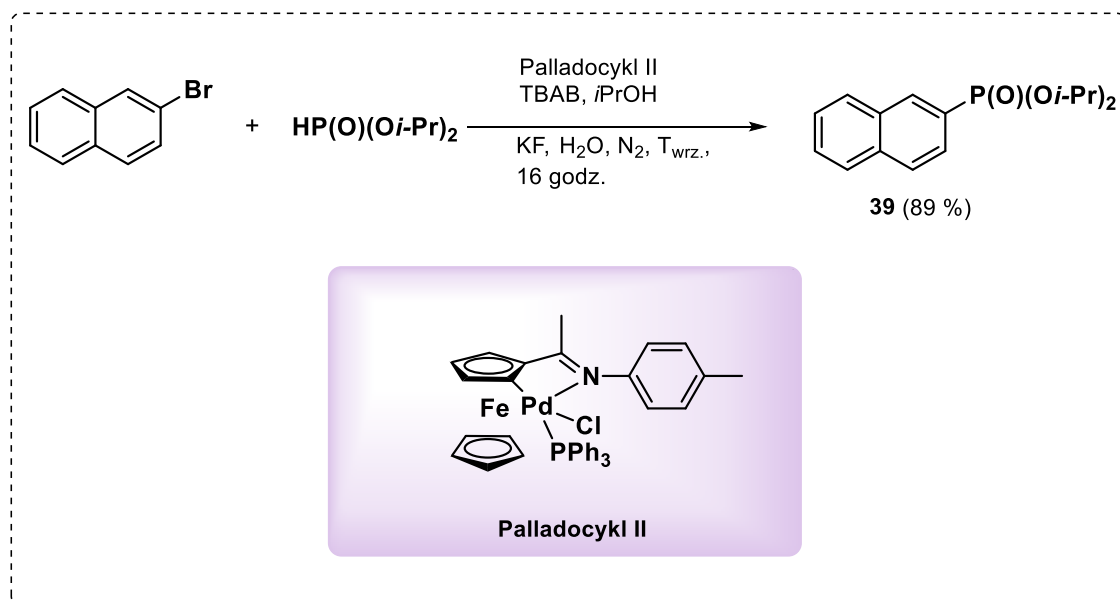
Nowym podejściem syntetycznym było zastosowanie naftalenosulfonianu sodu do reakcji sprzęgania z odpowiednim fosforynem dialkilu poprzez desulfonowanie wobec katalizatora palladowego (Pd(PPh₃)₂Cl₂) oraz utleniacza (Ag₂CO₃). Mieszanina substratów w DMSO była ogrzewana w temperaturze 80 °C przez 9 godzin, w obecności czwartorzędowej soli amoniowej – chlorku tetrabutylamonowego (TBAC). Dodatek TBAC znacznie poprawił wydajność procesu otrzymywania różnych 2-naftalenofosfonianów dialkilu (75 – 95 %) [32] (Schemat 14).



Schemat 14. Reakcja fosforylowania Hirao naftalenosulfonianu sodu z użyciem katalizatora palladowego i utleniacza.

Bardziej przyjazną dla środowiska modyfikacją, którą wprowadzono do reakcji Hirao jest rezygnacja z rozpuszczalników organicznych na rzecz wody [33]. Xu i współpracownicy zastąpili używane wcześniej katalizatory palladowe, tzw. palladocyklem II i zastosowali odpowiednie dodatki (TBAB oraz KF). W wyniku ogrzewania tej mieszaniny w temperaturze wrzenia przez 16 godz., autorzy

uzyskali 2-naftalenofosfonian diizopropylu **39** z wydajnością 89 % (Schemat 15). Na uwagę zasługuje fakt, że w omawianych warunkach nie sprawdziły się katalizatory niklowe ($\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$, $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$), a inne katalizatory palladowe (np. $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$) skutkowały obniżeniem wydajności reakcji, dlatego zrezygnowano z ich dalszego użycia.



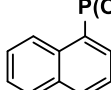
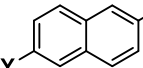
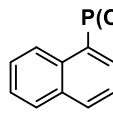
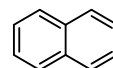
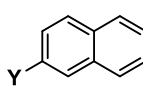
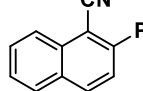
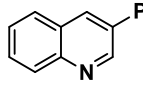
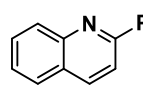
Schemat 15. Warunki reakcji Hirao w wodzie: Naph-Br (1,0 ekw.); HP(O)(Oi-Pr)_2 (1,5 ekw.); KF (3,0 ekw.); TBAB (1,0 ekw.); *i*-PrOH (3,0 ekw.); palladocykl II (1 mol %) w H_2O .

2.2.5.2. Reakcja Hirao inicjowana przez katalizator nikłowy [Ni]

Inną modyfikacją reakcji Hirao jest zastąpienie katalizatora palladowego, katalizatorem niklowym, który występuje w postaci odpowiedniego kompleksu soli niklu (NiCl_2) z ligandem dwukleszczowym. Takimi ligandami są np. 1,3-bis(difenylofosfino)propan (dppp) oraz 1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocen (dppf). Warto nadmienić, że uzyskane w ten sposób katalizatory niklowe mogą być używane w stosunku do substratów o różnej reaktywności. Ponadto, charakteryzują się szerokim zakresem stosowalności, ponieważ można je wykorzystać zarówno do syntezy aromatycznych fosfonianów, jak i analogicznych tlenków fosfin. Zhao i współautorzy [34, 35] wykorzystali katalizator nikłowy do reakcji sprzęgania odpowiednich fosforynów dialkilu (metylu, etylu) z bromkami aromatycznymi, a także z mniej reaktywnymi chlorkami, czy alkoholami. Proces sprzęgania prowadzono w dioksanie (Tabela 4, Lp. 1) lub w ACN z dodatkiem aktywatora heksafluorofosforanu bromotripirolidynofosfoniowego (ByBroP) (Tabela 4, Lp. 3), natomiast stosowaną zasadą w obydwu przypadkach był węglan potasu. Ponadto, autorzy dowiedli, że poza

układami niepodstawionymi, możliwe jest otrzymanie bardziej zróżnicowanych strukturalnie naftalenofosfonianów, posiadających podstawniki w pierścieniu aromatycznym, takie jak grupę eterową **44**, estrową **45**, **48** nitrylową **46** i **49** oraz fenyłową **47**. Stosowanie tej procedury pozwoliło także na otrzymanie chinolinofosfonianów **50** oraz **9** (wydajność 67 i 99 %, Tabela 4, Lp. 3). Co ciekawe, warunki opisanej reakcji są mniej drastyczne (100-120 °C) w stosunku do opisywanej wcześniej reakcji typu Arbuzowa, która także była wspierana przez katalizator nikłowy - NiCl₂ (>185 °C) (podpunkt 2.2.1.2.). Czynniki te mogły mieć istotny wpływ na dobre rezultaty, uzyskane dla tej metody.

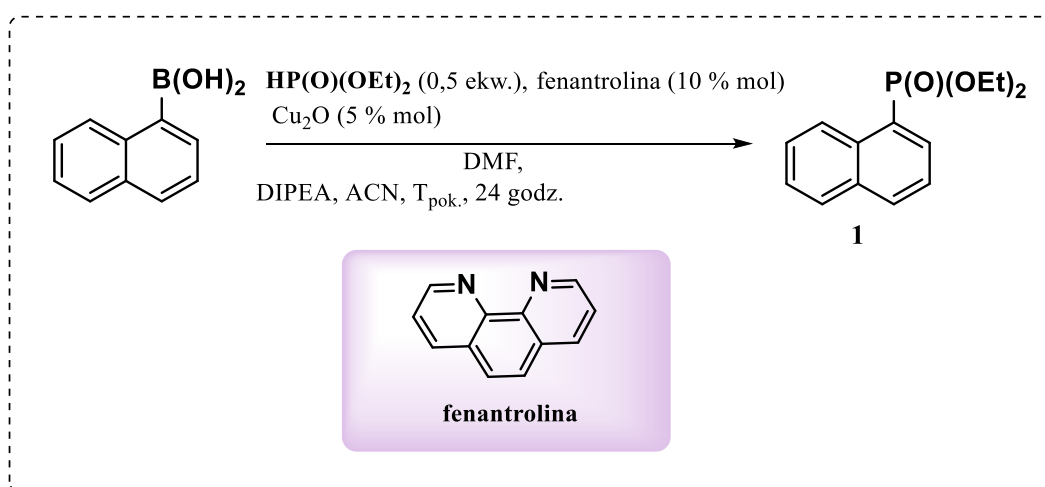
Tabela 4. Warunki reakcji typu Hirao inicjowanej przez katalizator nikłowy [Ni].

$\text{Ar-X} + \text{HP(O)(OR)}_2 \xrightarrow[\text{warunki reakcji}]{\text{[NiCl}_2(\text{ligand})] \text{ (10 \% mol),} \atop \text{zasada, dodatki}} \text{Ar-P(O)(OR)}_2$				
R = OMe, OEt				
Lp.		warunki reakcji	produkty	Ref.
1	X ligand zasada	Br, Cl dppp K ₃ PO ₄ (2,0 ekw.) dioksan, [a] 100°C, 24 godz. [b] 120°C, 24 godz.	 34 (91 % dla X = Br) ^[a] (75 % dla X = Cl) ^[b]  Y = H 40 (91 % dla X = Br) ^[a] (95 % dla X = Cl) ^[b] Y = OMe 44 (88 % dla X = Br) ^[a] Y = CO₂Me 45 (96 % dla X = Br) ^[a]	[34]
2	X ligand dodatki zasada	OMs, OTs dppf Zn (1,0 ekw.) DIPEA (2,0 ekw.) DMF, 100 °C, 36 godz.	 1 (55% dla X = OTs)  5 (84% dla X = OMs)	[36]
3	X ligand dodatki zasada	OH dppp PyBroP K ₂ CO ₃ (4,0 ekw.) ACN, 120 °C, 10 godz.	1 (75 %) 34 (65 %) 5 (90 %)  Y = CN 46 (87 %) Y = Ph 47 (98 %) Y = CO₂Me 48 (87 %)  49 (65%)  9 (99 %)  50 (67%)	[35]

Natomiast grupa Zhanga [36] do syntezy niepodstawionych naftalenofosfonianów **1** i **5** wykorzystwała aromatyczne tosylany i metanosulfoniany. Dodatkowo, autorzy zastosowali, jako zasadę – DIPEA. Reakcja była prowadzona w DMF w obecności dodatku cynku, a jej czas wydłużono do 36 godz. Przedstawione produkty otrzymano z wydajnością powyżej 55 % (Tabela 4, Lp.2).

2.2.5.3. Reakcja Hirao inicjowana przez katalizator miedziowy [Cu]

Zhuang i współautorzy [37] przeprowadzili analogiczną reakcję do tej opisaną w podpunkcie 2.2.5.1. [29], zastępując katalizator $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, katalizatorem miedziowym Cu_2O , natomiast ligand dmphen, fenantroliną (5 % mol Cu_2O , 10 % mol fenantroliny). Autorzy prowadzili reakcję w acetonitrylu (ACN), w obecności DIPEA. Dodatkowo, udało im się obniżyć temperaturę reakcji ze 100 °C do temperatury pokojowej, jednak wymagało to wydłużenia czasu reakcji z 30 minut do 24 godz., względem opisaną wcześniej procedury. Autorzy otrzymali 1-naftalenofosfonian dietylu **1** oraz 2-naftalenofosfonian dietylu **5** z wydajnościami odpowiednio 68 i 78 % (Schemat 16).

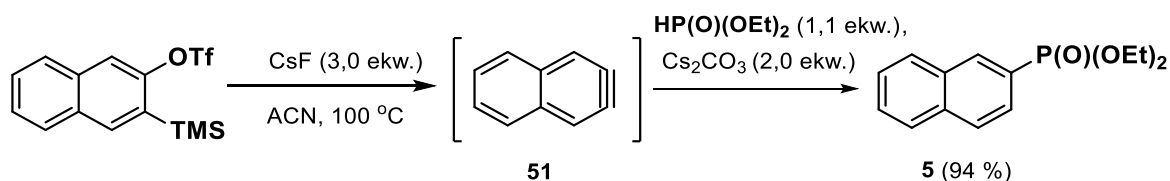


Schemat 16. Reakcja Hirao katalizowana przez Cu_2O z ligandem – fenantroliną.

2.2.6. Reakcja typu Hirao inicjowana przez CsF [Cs]

Reakcja typu Hirao, podobnie jak reakcja typu Michaelisa-Arbuzowa, niekoniecznie musi być katalizowana przez katalizatory metali przejściowych. Alternatywą okazał się dodatek fluorku cezu [38], który zgodnie z postulowanym mechanizmem, powoduje eliminację grup trimetylosilylowej oraz triflanowej, prowadząc do powstania związku przejściowego – arynu **51** (Schemat 17). Następnie, w

wyniku reakcji arynu z utworzonym uprzednio kompleksem cezu i fosforynu dietylu powstaje niepodstawiony 2-naftalenofosfonian dietylu **5** z wydajnością 94 %. Omówiona procedura nie była stosowana wobec innych, bardziej złożonych acenów.

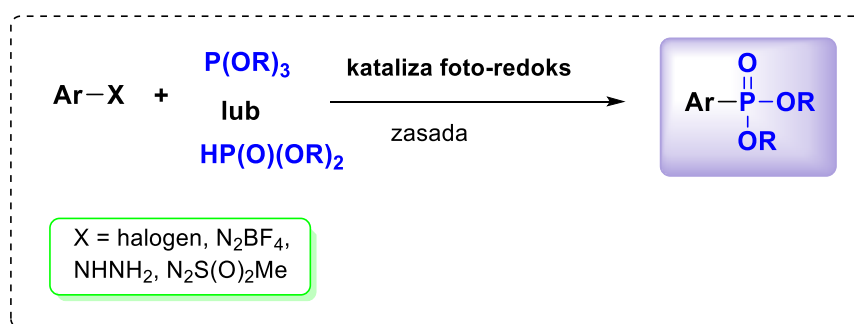


Schemat 17. Reakcja typu Hirao inicjowana przez CsF.

Analogiczna procedura otrzymywania związku **5** została opisana wcześniej w reakcji typu Michaelisa – Arbuzowa z fosforem trietylu (podpunkt 2.2.2.) [16].

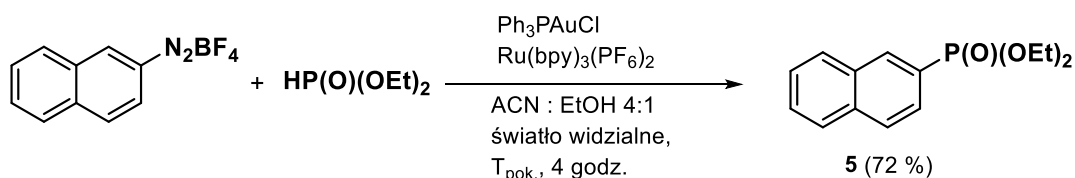
W podrozdziałach 2.2.7. oraz 2.2.8.3. zostały zawarte przykłady reakcji Hirao oraz Michaelisa-Arbuzowa, które wykorzystują metody fotokatalityczne.

2.2.7. Metody fotokatalityczne w reakcjach typu Michaelisa-Arbuzowa oraz Hirao



Schemat 18. Schemat ogólny reakcji typu Michaelisa-Arbuzowa [$P(OR)_3$] oraz Hirao [$HP(O)(OR)_2$] w warunkach fotokatalitycznych.

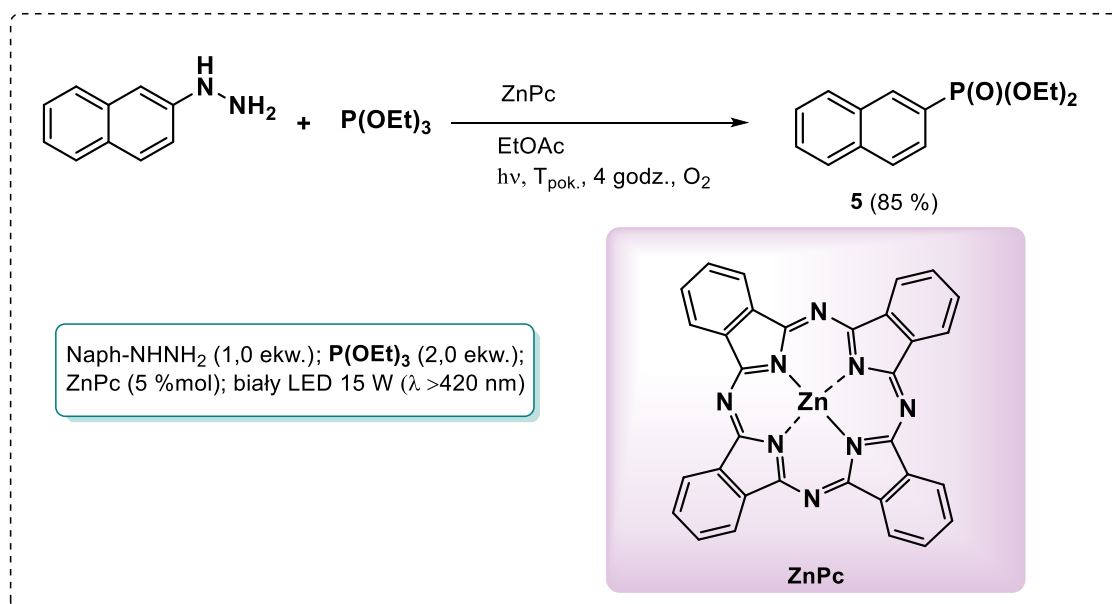
Inną drogą umożliwiającą syntezę acenofosfonianów jest wykorzystanie fotokatalizy, zarówno w reakcji typu Michaelisa-Arbuzowa, jak i Hirao. W tego typu reakcjach stosuje się odpowiedni halogenek aryłowy (lub aromatyczne sole diazoniowe, hydrazyny lub azosulfony) oraz fosforyn tri- lub dialkilu (Schemat 18). Samą reakcję zwykle prowadzi się w obecności wybranego fotokatalizatora i światła z zakresu UV lub widzialnego, jednak są pewne wyjątki, w których całkowicie zrezygnowano z użycia fotokatalizatorów [45-47].



Naph-N₂BF₄ (1,0 ekw.); HP(O)(OEt)₂ (0,33 ekw.);
 Ph₃PAuCl (10 %mol); Ru(bpy)₃(PF₆)₂ (2 %mol);
 ACN odgazowany

Schemat 19. Reakcja foto-redoks prowadzona między solami diazoniowymi a fosforem dietylu.

Zastosowanie ftalocyjaniny cynku (ZnPc), czyli aromatycznego, makrocyclicznego fotokatalizatora, w wariacie reakcji typu Michaelisa-Arbuzowa, którą wzbudzano światłem widzialnym, doprowadziło do otrzymania naftalenofosfonianu **5** z dobrą wydajnością, 85 % [39]. Reakcja była prowadzona pomiędzy aromatycznymi hydrazynami, a fosforem trietylu, w octanie etylu i atmosferze tlenu. Cały proces przebiegał w łagodnych warunkach, w temperaturze pokojowej, a czas reakcji wynosił 4 godz. Jednakże, sporym ograniczeniem tej metody jest konieczność zastosowania dużego nadmiaru wspomnianego fotokatalizatora ZnPc (5 % mol), którego koszty są znaczne (Schemat 20). Dodatkowo, przedstawiona procedura podobnie, jak w poprzednich przykładach, odnosi się wyłącznie do syntezy prostych fosfonianów aromatycznych i nie była stosowana wobec bardziej złożonych pochodnych acenowych.



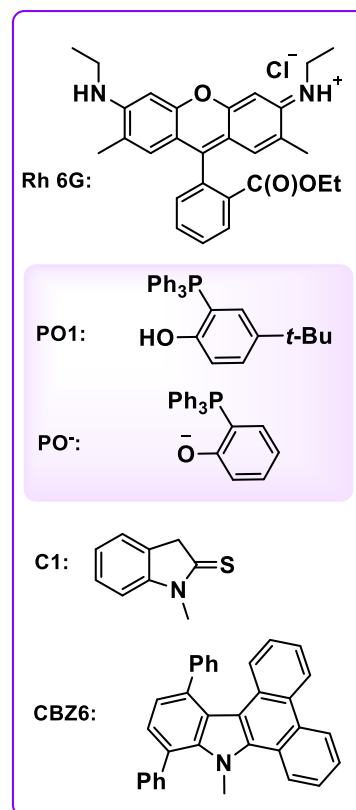
Schemat 20. Indukowana światłem widzialnym reakcja typu Michaelisa-Arbuzowa, prowadzona w obecności fotokatalizatora ZnPc.

Zastosowanie ftalocyjaniny cynku (ZnPc), czyli aromatycznego, makrocyclicznego fotokatalizatora, w wariacie reakcji typu Michaelisa-Arbuzowa, którą wzbudzano światłem widzialnym, doprowadziło do otrzymania naftalenofosfonianu **5** z dobrą wydajnością, 85 % [40]. Reakcja była prowadzona pomiędzy aromatycznymi hydrazynami, a fosforem trietylu, w octanie etylu i atmosferze tlenu. Cały proces przebiegał w łagodnych warunkach, w temperaturze pokojowej, a czas reakcji wynosił 4 godz. Jednakże, sporym ograniczeniem tej metody jest konieczność zastosowania dużego nadmiaru wspomnianego fotokatalizatora ZnPc (5 % mol), którego koszty są znaczne (Schemat 20). Dodatkowo, przedstawiona procedura podobnie, jak w poprzednich przykładach, odnosi się wyłącznie do syntezy prostych fosfonianów aromatycznych i nie była stosowana wobec bardziej złożonych pochodnych acenowych.

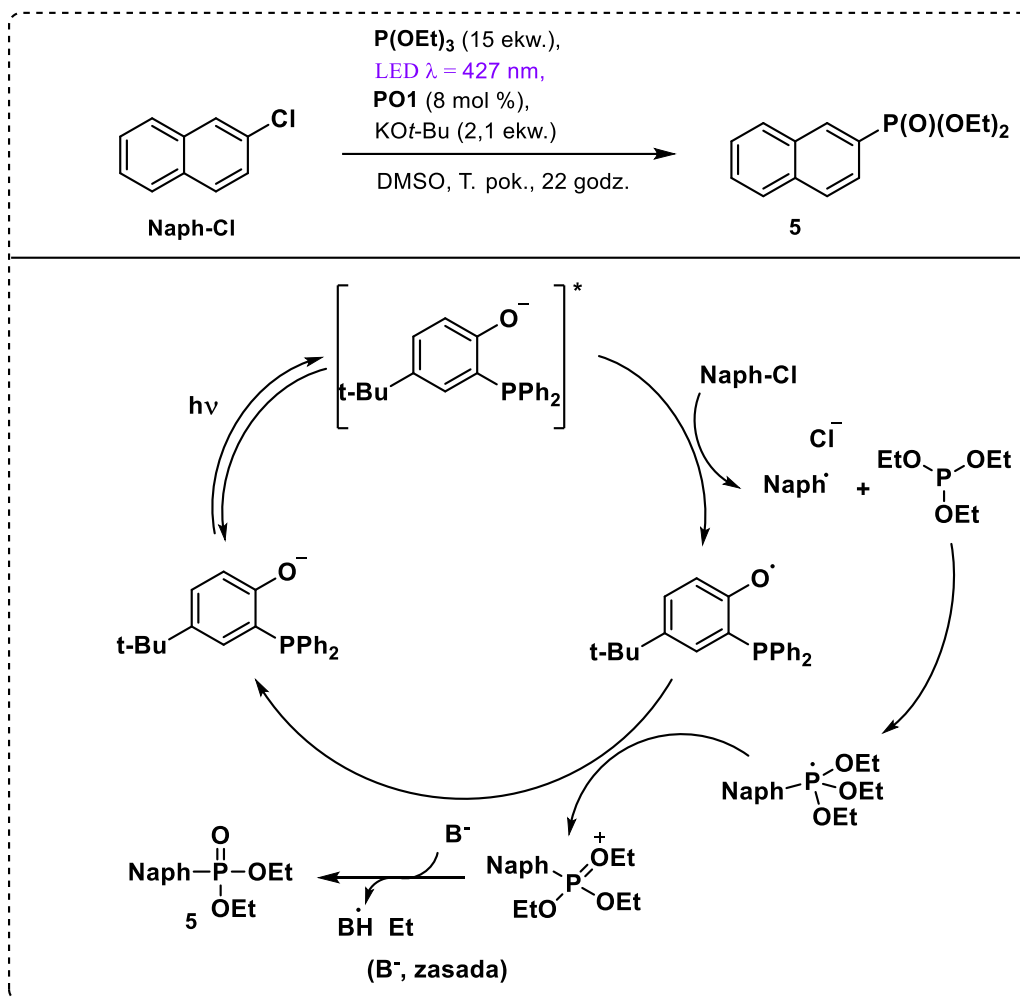
O ile w powyższych przykładach syntezy aromatycznych fosfonianów, które były prowadzone na drodze aktywacji wiązania C-X światłem widzialnym, stosowano mniej trwałe sole diazoniowe oraz kosztowne fotokatalizatory, które były kompleksami metali, o tyle w niniejszej reakcji foto-Arbuzowa zrezygnowano z ich dalszego używania. W omawianej metodzie wykorzystano mniej reaktywne bromki aromatyczne oraz dodatek barwnika rodminy 6G, który jest organicznym fotokatalizatorem (Tabela 5) [41]. Ponadto, cały proces był prowadzony w DMSO, w obecności zasady (DIPEA), przy znacznym nadmiarze fotokatalizatora (15 % mol) oraz fosforu trietylu (2,0 ekw.). Opisywana reakcja była aktywowana za pomocą lampy LED, emitującej światło o długości fali 455 nm. Omawiane warunki miały istotny wpływ na powodzenie całego procesu i doprowadziły do otrzymania, niezależnie od siebie, jednego naftalenofosfonianu **5** oraz dwóch regioizomerów izochinolin **52** i **53** z wydajnością powyżej 80 %.

Tabela 5. Warunki reakcji foto-Arbuzowa, które prowadzono w obecności organicznych fotokatalizatorów.

$\text{Ar-X} + \text{P(OR)}_3 \xrightarrow[\text{zasada, DMSO}]{\begin{matrix} 1) h\nu, \\ 2) \text{foto-katalizator} \end{matrix}} \text{Ar-P(O)(OR)}_2$	
X = Br P(OEt)₃ (3-10 ekw.) LED λ = 455 nm Rh 6G (10-15 mol %) DIPEA (2,2 ekw.) T. pok., 15-33 godz.	5 (80 %) 52 (92 %) 53 (94 %) [Ref. 41]
X = Cl P(OEt)₃ (15 ekw.) LED λ = 427 nm PO1 (8 mol %) KO ^t -Bu (2,1 ekw.) T. pok., 22 godz.	5 (79 %) 36 (70 %) [Ref. 42]
X = Cl P(OMe)₃ (5,0 ekw.) LED λ = 405 nm C1 (5 mol %) Cs ₂ CO ₃ (2,0 ekw.) T. pok., 6 godz.	34 (80 %) 40 (73 %) [Ref. 44]
X = Cl P(OEt)₃ (10,0 ekw.) LED λ = 407 nm CBZ6 (1 mol %) Cs ₂ CO ₃ (2,0 ekw.) 35°C, 36 godz.	5 (83 %) [Ref. 43]



Podobne efekty uzyskano, stosując wygenerowany *in situ* silny fotokatalizator, *o*-fosfinofenolan (PO^{•-}) [42], którego prekursorem był 2-triphenylofosfino-4-*t*-butylofenol (PO1). Pod wpływem światła widzialnego (λ = 427 nm) wytworzony wcześniej (PO^{•-}) ulega wzbudzeniu do (PO^{•-})* i w tej formie aktywuje chlorek aromatyczny. W wyniku tych reakcji powstają rodniki (PO[•]) oraz (Naph[•]). Autorzy zakładają, że rodnik (Naph[•]) reaguje z fosforynem trialkilu, tworząc nowy, nietrwały rodnik ((Naph)(RO)₃P[•]), który dalej w kilku etapach i w obecności zasady (*tert*-butanolanu potasu), prowadzi do powstania odpowiedniego fosfonianu NaphP(O)(OR)₂ (Schemat 21). Autorzy tak, jak w przykładzie z rodaminą [41], zastosowali duży nadmiar katalizatora (8 % mol), oraz prowadzili reakcję w środowisku DMSO w temperaturze pokojowej przez ponad 20 godz. W efekcie otrzymali fosfonian **5** oraz chinolinofosfonian **36** z wydajnością 70-79 % (Tabela 5).



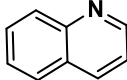
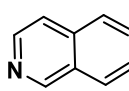
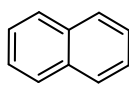
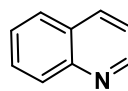
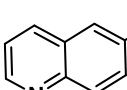
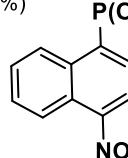
Schemat 21. Proponowany cykl katalityczny dla fotokatalizatora (PO1/PO $^\ominus$).

W sposób analogiczny do wyżej opisanych przykładów [41, 42] (Tabela 5) zastosowano katalizatory będące pochodnymi difenyldibenzokarbazolu **CBZ6** [43] oraz cyklicznego tioamidu **C1** [44], co skutkowało otrzymaniem niepodstawionych naftalenofosfonianów **34** i **40** z wydajnością powyżej 73 % (Tabela 5).

W literaturze można znaleźć inne warianty reakcji typu Hirao oraz Michaelisa-Arbuzowa, które również są wzbudzone światłem, jednak ich autorzy całkowicie zrezygnowali z używania katalizatorów metali przejściowych oraz fotokatalizatorów [45, 46]. Tak, jak w pracach opisanych powyżej, reakcja może zachodzić między halogenkami aromatycznymi, a fosforynem di- lub trietylu, jednak w tym przypadku, jedynym stosowanym dodatkiem jest zasada, *tert*-butanolan sodu lub węglan potasu. Modyfikacją wprowadzoną przez Qiu i współpracowników [47] było zastąpienie halogenków aromatycznych azosulfonami, które również zostały pomyślnie sprzęgnięte z fosforynem trifenylu.

We wszystkich trzech przykładach stosowano podobne warunki reakcji, w których uprzednio rozpuszczone reagenty (w ACN lub dimetyloacetamidzie) naświetlano światłem o długości fali $\lambda = 250 - 455$ nm. Czas reakcji wynosił od 12 do 24 godz., a produktami były proste, zwykle niepodstawione naftalenofosfoniany **34**, **40**, **14**, **15** oraz inne pochodne fosfonianowe, zawierające chinolinę lub izochinolinę **54-57** (Tabela 6).

Tabela 6. Warunki wzbudzanych światłem, reakcji typu Hirao oraz Michaelisa-Arbuzowa, które nie wymagały użycia katalizatorów.

$\text{Ar-X} + \begin{matrix} \text{HP(O)(OR)}_2 \\ \text{lub} \\ \text{P(OR)}_3 \end{matrix} \xrightarrow[\text{zasada, rozpuszczalnik}]{h\nu} \text{Ar-P(O)(OR)}_2$	
X = I, Br HP(O)(OEt)₂ (2,0 ekw.), LED $\lambda = 405$ nm ACN <i>t</i> -BuONa (2,0 ekw.), T. pok., 12 godz., atmosfera Ar	34 (dla X = I 74 %) (dla X = Br 48 %)
	40 (dla X = Br 49 %)
	[Ref. 45]
X = I, Br P(OEt)₃ (20,0 ekw.), LED $\lambda = 390$ nm DMA K ₂ CO ₃ (2,0 ekw.), T. pok., 24 godz., atmosfera Ar	1 (dla X = Br 65 %)
	 54 (dla X = Br 68 %)
	 55 (dla X = Br 92 %)
	[Ref. 46]
X = N ₂ S(O) ₂ Me P(OPh)₃ (3,5 ekw.), LED $\lambda = 455$ nm ACN T. pok., 24 godz., atmosfera N ₂	 14 (72 %)
	 56 (54 %)
	 57 (43 %)
	 15 (47 %)
	[Ref. 47]

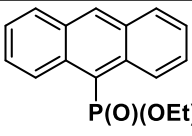
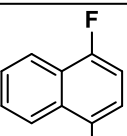
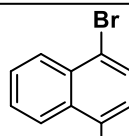
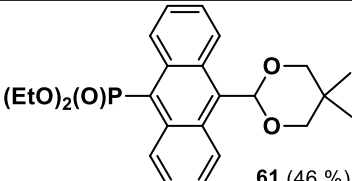
2.2.8. Inne metody

2.2.8.1. Reakcja aromatycznych litopochodnych z chlorofosforanem dietylu

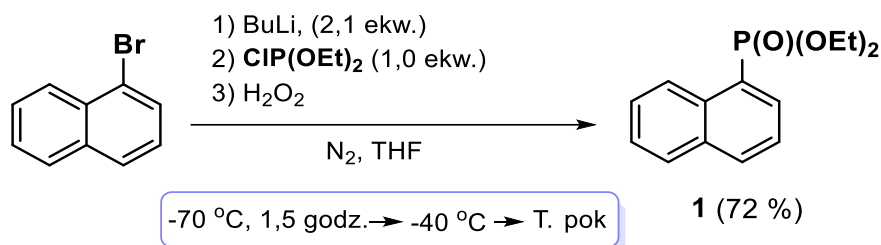
Kolejną metodą otrzymywania acenofosfonianów jest wymiana atomu halogenu na atom metalu wraz z następującą po niej reakcją z chlorofosforanem dialkilu [48, 49, 50]. Reakcja prowadzona jest w warunkach bezwodnych, początkowo w temperaturze -78 °C, a następnie w temperaturze pokojowej.

Najlepsze wydajności, autorzy otrzymali dla naftalenofosfonianów **59-60** (74 – 78 %), natomiast dla antracenofosfonianów **58, 61**, wydajności nie były już tak zadowalające (44 – 46 %).

Tabela 7. Warunki reakcji litopochodnych z chlorofosforanem dietylu.

$\text{Ar-X} \xrightarrow[\text{N}_2 \text{ lub Ar}]{\begin{matrix} 1) \text{ BuLi,} \\ 2) \text{ Cl(O)P(OEt)}_2 \\ \text{dodatki/warunki} \end{matrix}} \text{Ar-P(O)(OEt)}_2$	
X = Br <i>n</i> -BuLi (2,0 ekw.) Cl(O)P(OEt) ₂ (2,0 ekw.) Et ₂ O -78 °C, 2 godz. → T. pok., 8 godz.	 58 (44 %) [Ref. 48]
X = Br <i>n</i> -BuLi (1,1 - 1,5 ekw.) Cl(O)P(OEt) ₂ (1,5 - 10,0 ekw.) Et ₂ O -78 °C, 1 godz. → T. pok, 1 godz.	 59 (88 %)  60 (74 %) [Ref.49]
X = Br <i>n</i> -BuLi (1,1 ekw.) Cl(O)P(OEt) ₂ (3,0 ekw.) THF -78 °C, 0,5 godz., -40 °C, 0,5 godz. → T. pok	 61 (46 %) [Ref. 50]

Nieznaczną modyfikacją tej metody było zastosowanie chlorofosforynu dietylu w połączeniu z nadtlenkiem wodoru, zamiast wcześniej używanego chlorofosforanu [51]. Zastosowanie tej procedury doprowadziło do powstania naftalenofosfonianu **1** z wydajnością 72 % (Schemat 22).



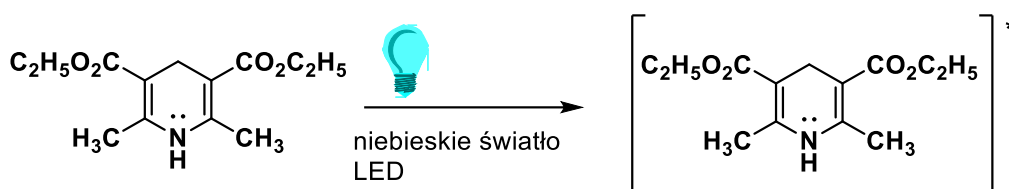
Schemat 22. Reakcja 1-bromonaftalenu z chlorofosforynem dietylu i następujące po niej utlenienie do fosfonianu **1**.

2.1.1.1. Wykorzystanie reakcji anulacji

Nieco inną drogą prowadzącą do otrzymania acenofosfonianów jest anulacja związków diazowych lub ftalowych z układami posiadającymi wiązania wielokrotne.

Annulacja związków diazowych, w wyniku której następuje odejście cząsteczki N_2 , może być indukowana termicznie (poprzez przegrupowanie Wolffa) [52, 53], fotochemicznie lub katalitycznie (np. w obecności katalizatora rodowego $Rh_2(OAc)_4$) [56].

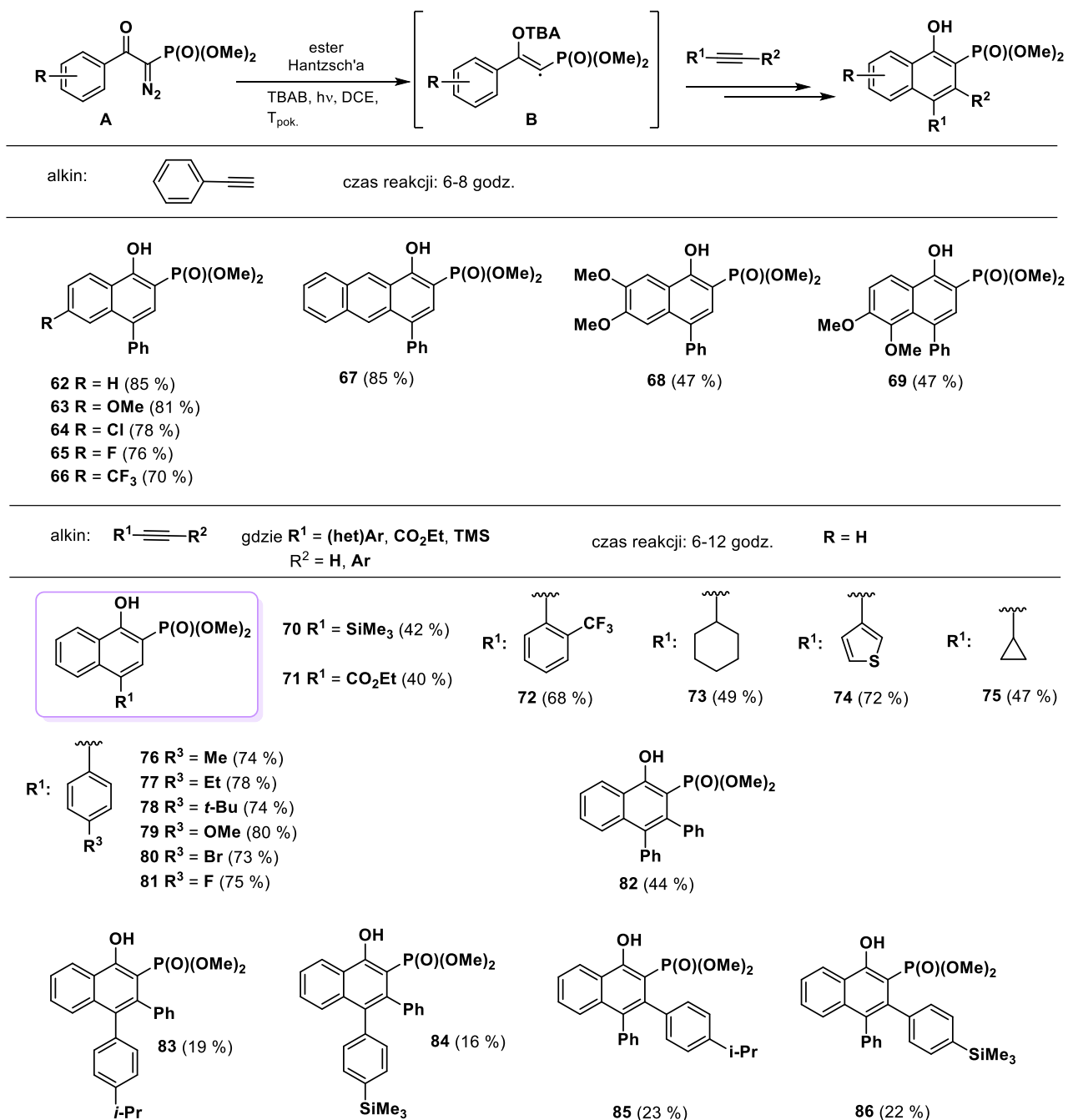
W przytoczonej poniżej metodzie fotochemicznej opisano benzannulację α -diao- β -karbonylofosfonianów **A** z alkinami, prowadzoną w oparciu o reakcję fotoreduks, w której wykorzystano zjawisko wzbudzenia światłem widzialnym (Tabela 8). W omówionym procesie wykorzystano ester Hantzsha (Schemat 23), który stanowi fotoreduktor i sprawia, że metoda ta nie wymaga użycia popularnych w tym obszarze chemii i dość kosztownych fotosensybilizatorów metali przejściowych [54].



Schemat 23. Ester Hantzsha pod wpływem niebieskiego światła LED ulega wzbudzeniu i uczestniczy w zjawisku PET.

Zastosowana reakcja była prowadzona w temperaturze pokojowej, w obecności bromku tetrabutylamonowego (TBAB), który w omawianych warunkach tworzył z diazoketonami **A** enolany tributylamonowe, które dalej redukowano do enolanowych rodników **B** (Tabela 8) na drodze zjawiska fotoindukowanego przeniesienia elektronu (PET) wywołanego przez ester Hantzsha. Następnie, omawiane związki przejściowe były wychwytywane przez odpowiedni alkin i dalej ulegały wewnątrzcząsteczkowej, homolitycznej substytucji aromatycznej oraz dalszym reakcjom następczym, prowadzącym do powstania obszernej biblioteki acenofosfonianów dimetylu **62-86**. Opisywaną reakcję przeprowadzono w 1,2-dichloroetanie, a wydajności uzyskane dla tych układów były zróżnicowane i wahały się między 16 a 85 % (Tabela 8).

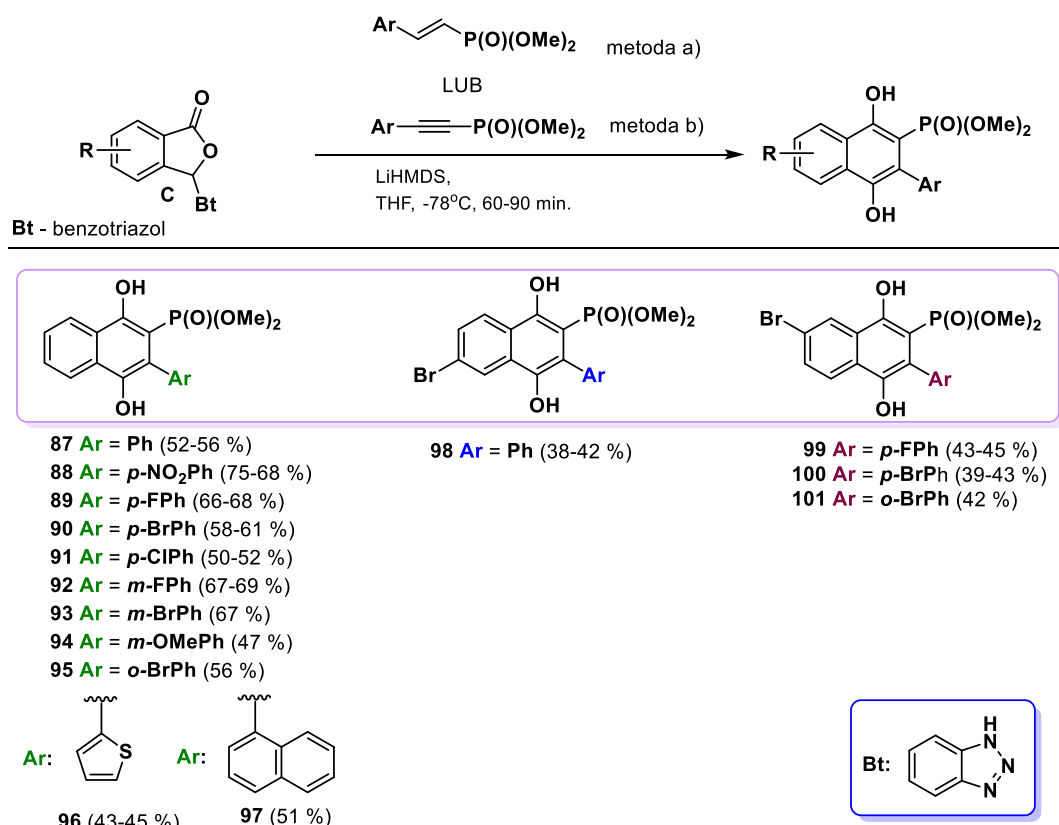
Tabela 8. Warunki reakcji annulacji związków diazowych, wykorzystującej zjawisko fotoreduks.



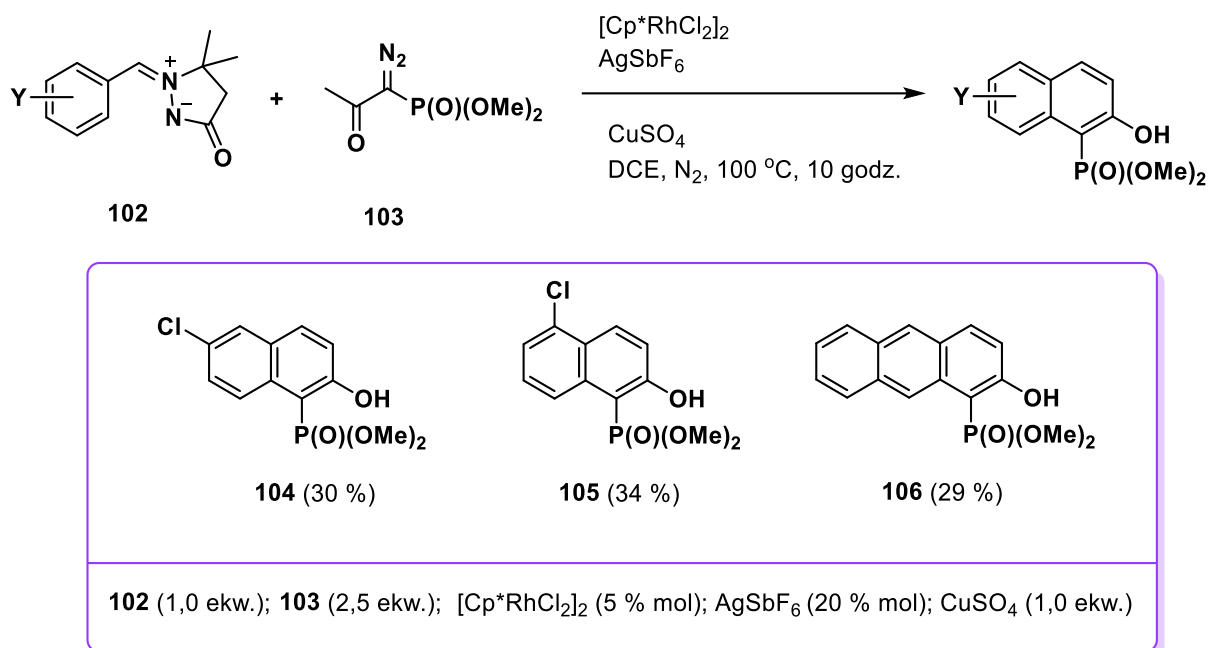
Podobne układy, czyli naftalenofosfoniany podstawione grupą hydroksylową, można otrzymać w reakcji anulacji Hausera-Krausa, benzotriazoloftalidu **C** z aktywowanymi związkami zawierającymi wiązania wielokrotne [55]. Reakcja Hausera-Krausa to nic innego, jak addycja Michaela oraz następująca po niej kondensacja Dieckmanna, α,β -nienasyconych fosfonianów dimetylowych (metoda a i b) oraz anionów ftalidowych, które zostały wygenerowane za pomocą heksametylodisilazydki litu (LiHMDS) (Tabela 9). Omawiany proces zachodzi w THF w temperaturze -78 °C i prowadzi do

powstania wspomnianych naftalenofosfonianów dimetylu **87-101** z wydajnościami rzędu 38-75 % (Tabela 9).

Tabela 9. Warunki reakcji anulacji Hausera-Krausa .



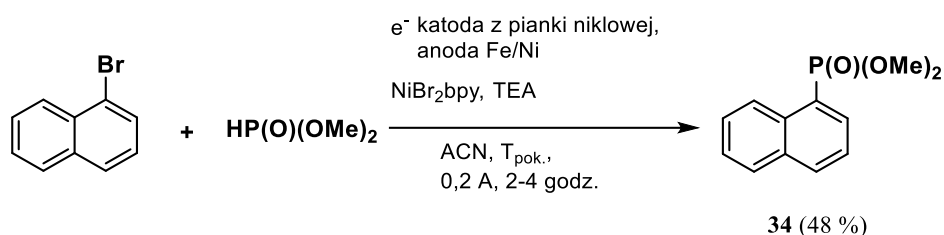
Natomiast w reakcji *orto/meta*-podstawionych imin azometinowych **102** i α -diazo- β -ketofosfonianów **103**, prowadzonej w obecności katalizatora rodowego [Cp*RhCl₂]₂ (5 % mol), otrzymano dwa naftalenofosfoniany **104** i **105** oraz jeden antracenofosfonian dimetylu **106** z wydajnością na poziomie ok. 30 % (Schemat 24.) [56]. Omawiana metoda wymagała użycia dużego nadmiaru heksafluoroantymonianu srebra (20 % mol), siarczanu miedzi oraz zastosowania wysokiej temperatury, 100 °C. W tych warunkach reakcja była prowadzona przez 10 godz.



Schemat 24. Reakcja annulacji *orto/meta*-podstawionych imin azometinowych, prowadzona w obecności katalizatora rodowego.

2.1.1.2. Reakcje elektrochemiczne

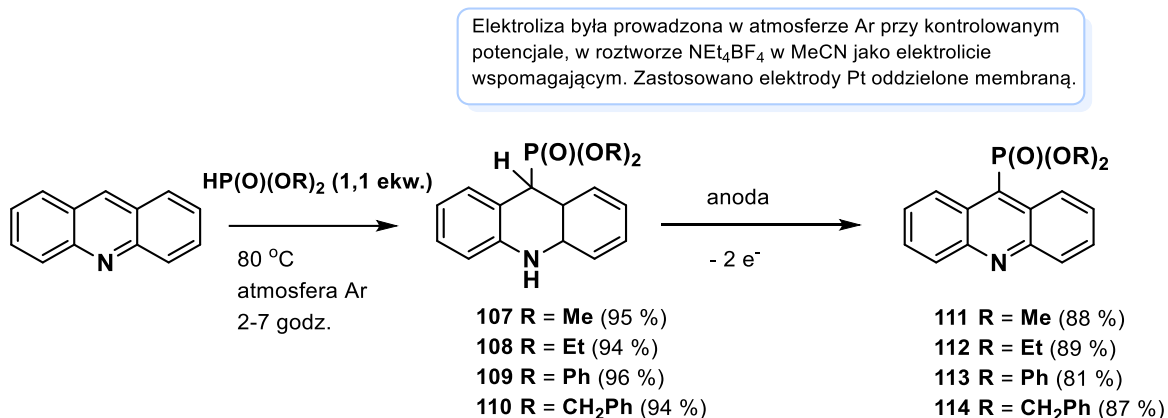
Synteza organiczna, w której wykorzystuje się reakcje elektrochemiczne [57] staje się ciekawą alternatywą dla klasycznej syntezy organicznej. Dzieje się tak przede wszystkim dlatego, że jej zastosowanie pozwala na zachowanie łagodnych warunków w trakcie prowadzenia procesów chemicznych. Ciekawym pomysłem jest jej wykorzystanie w zmodyfikowanej reakcji typu Hirao [58], która jak już wspomniano w niniejszej pracy, zwykle wymaga zastosowania wysokich temperatur oraz jest procesem czasochłonnym. Z tego względu, podczas przeprowadzania reakcji sprzęgania krzyżowego między bromkami aromatycznymi a fosforynem dimetylu, autorzy w procesie katalitycznym, zastosowali reakcję elektrochemiczną. W celu jej przeprowadzenia zastosowano katalizator NiBr₂bpy oraz piankę niklową, która pełniła funkcję katody, natomiast anodą protektorową była elektroda Fe/Ni. Elektrolitem w układzie był bromek tetrabutylamoniowy (TBAB), natomiast za zasadę posłużyła TEA (Schemat 25).



Fe/Ni anoda; katoda z pianki niklowej; TBAB (0,04 ekw.),
 1,2-dibromoetan (0,08 ekw.); HP(O)(OMe)₂ (2,0 ekw.);
 Naph-Br (1,0 ekw.); NiBr₂bpy (10 mol %); TEA (2,0 ekw.)

Schemat 25. Reakcja typu Hirao wykonana w warunkach elektrochemicznych.

Wykorzystanie powyższej reakcji elektrochemicznej w syntezie aromatycznych fosfonianów prowadziło do powstania różnorodnych produktów, jednak tylko w jednym przykładzie odnotowano utworzenie najprostszego acenofosfonianu, t.j. 1-naftalenofosfonianu dimetylu **34**. Ponadto, omawiany układ uzyskano ze stosunkowo niską wydajnością 48 % (Schemat 25). Z tego względu warto zaznaczyć, że o ile opisana, w przytoczonym artykule, wydajność otrzymywania różnorodnych fenylofosfonianów, utrzymuje się na zadowalającym poziomie, o tyle efektywność reakcji dla bardziej złożonych układów, takich jak chociażby naftalenofosfoniany, wymaga dopracowania.



Schemat 26. Elektrochemiczna metoda otrzymywania 9-akrydynofosfonianów dialkilu oraz difenyłu **111-114**.

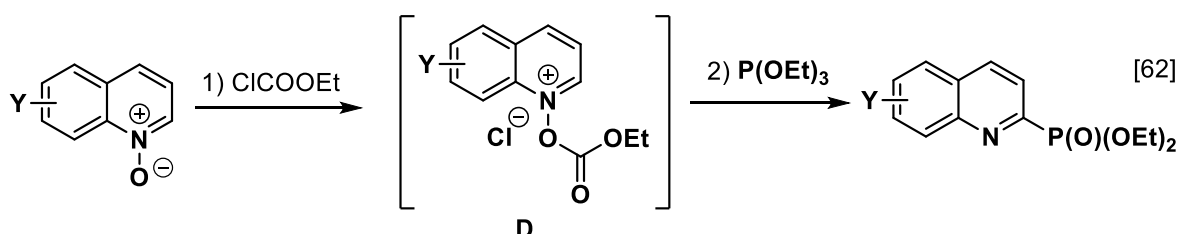
W następnej procedurze, aby otrzymać aromatyczne fosfoniany, także posłużono się metodami elektrochemicznymi. Autorzy przytoczonych prac z powodzeniem przeprowadzili syntezę 9-akrydynofosfonianów dialkilu oraz difenyłu **111-114** [59, 60]. W pierwszym etapie omawianej metody następuje addycja odpowiedniego fosforynu dialkilu (lub diarylu) do akrydyny [61], która skutkuje utratą aromatyczności jej pieścienia (wydajność procesu – powyżej 94 %). W kolejnym etapie, otrzymane 9,10-dihydroakrydino-9-fosfoniany **107-110** zostają z powrotem utlenione do układu

aromatycznego. Wsparcie elektrochemiczne odbywa się na poziomie procesu aromatyzacji związków **107-110** do akrydyn **111-114** (wydajność powyżej 80 %). Zaprezentowana procedura charakteryzuje się bardzo dobrymi wydajnościami (Schemat 26), jednak jej ograniczeniem jest fakt, że dotyczy wyłącznie akrydyn.

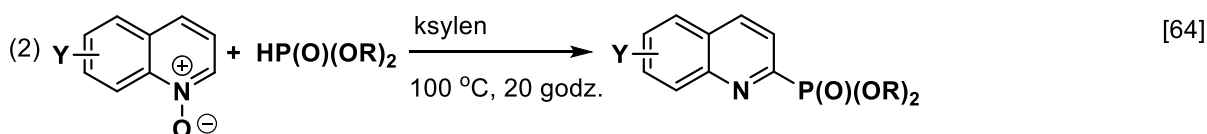
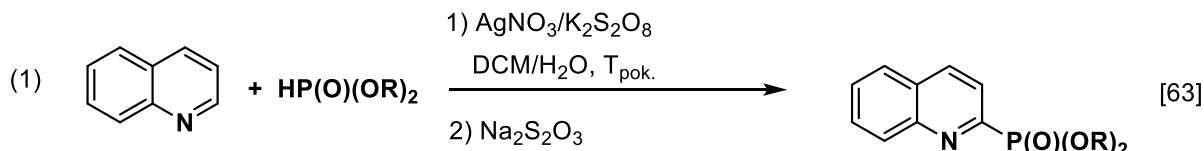
2.1.1.3. Metody syntezy chinolino- i izochinolino- oraz chinoksalinofosfonianów

Poza wykorzystaniem niektórych metod omówionych we wcześniejszych rozdziałach, do syntezy chinolino-, izochinolino- oraz chinoksalinofosfonianów stosuje się specjalnie w tym celu opracowane procedury, w których wykorzystano *N*-tlenki odpowiednich heteroarenow oraz fosforyny trialkilu i dialkilu (metody A, B i C, Schemat 27-31).

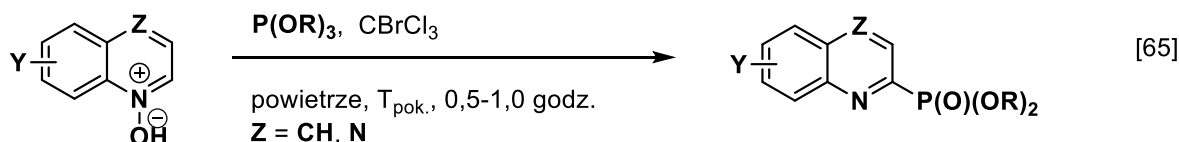
Metoda A



Metoda B

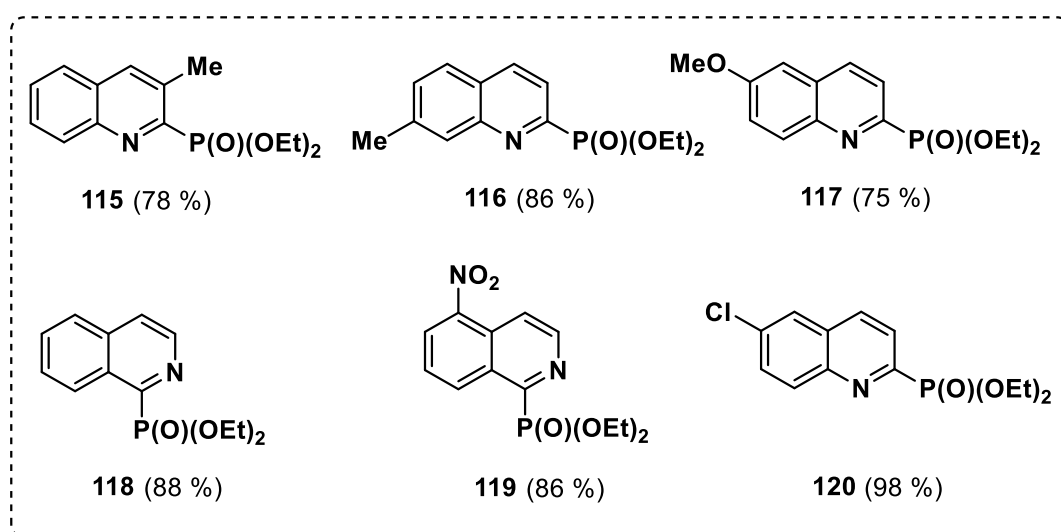


Metoda C



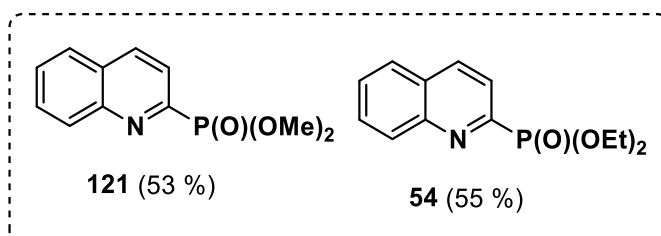
Schemat 27. Metody A, B, C służące do otrzymania chinolino-, izochinolino- oraz chinoksalinofosfonianów.

W pierwszej metodzie A (Schemat 27), w wyniku reakcji nukleofilowego podstawienia przy karbonylowym atomie węgla chloromrówczanu etylu, *N*-tlenek chinoliny jest *O*-etoksykarbonylowany dając sól chinoliniową **D**, jako produkt przejściowy. Uzyskana sól **D** ulega reakcji podstawienia nukleofilowego, według mechanizmu addycji fosforynu trietylu do wewnątrzcząsteczkowego ugrupowania iminiowego soli, i dekarboksylatywnej eliminacji połączonej z odszczepieniem atomu wodoru, prowadzącym do aromatyzacji, oraz kończącej syntezę reakcji dealkylacji soli fosfoniowej Michaelisa-Arbuzowa. W ten sposób otrzymano szereg chinolino- oraz izochinolinofosfonianów **115-120** z wydajnościami powyżej 75 % (Schemat 28.) [62].



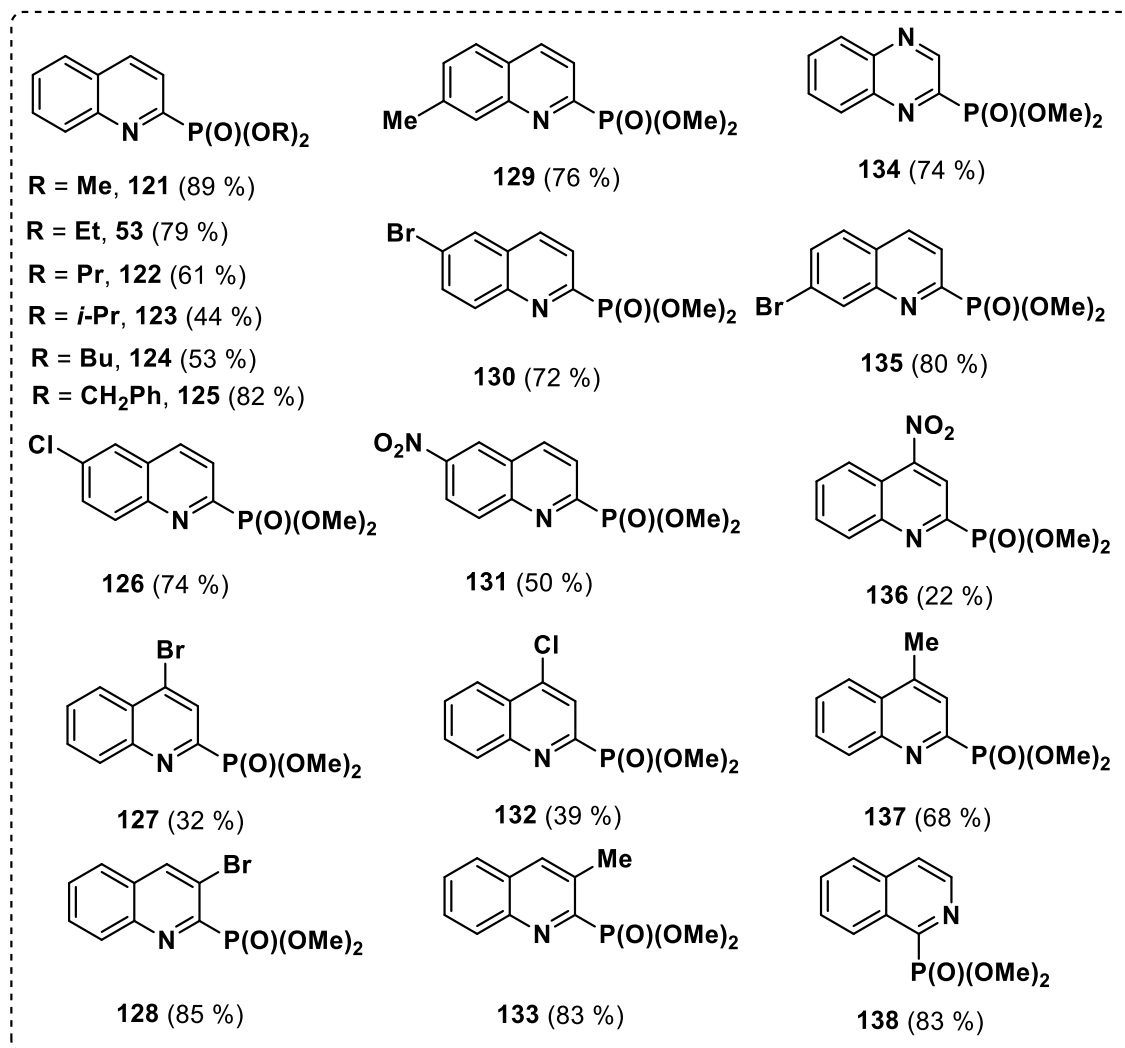
Schemat 28. Produkty otrzymane według metody A.

W procedurze B1, która opiera się na funkcjonalizacji wiązania C-H w układzie chinoliny (Schemat 27.) dokonano jej sprzęgnięcia z fosforynem dialkilu (metylu lub etylu). Proces typu redoks ($\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$), o charakterze rodnikowym, prowadzono w obecności katalizatora AgNO_3 oraz utleniacza, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, aby następnie, przy użyciu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, przeprowadzić redukcję produktu przejściowego. Skutkowało to uzyskaniem pożądaných chinolinofosfonianów z wydajnościami powyżej 53 % (Schemat 29) [63].



Schemat 29. Produkty otrzymane według metody B1.

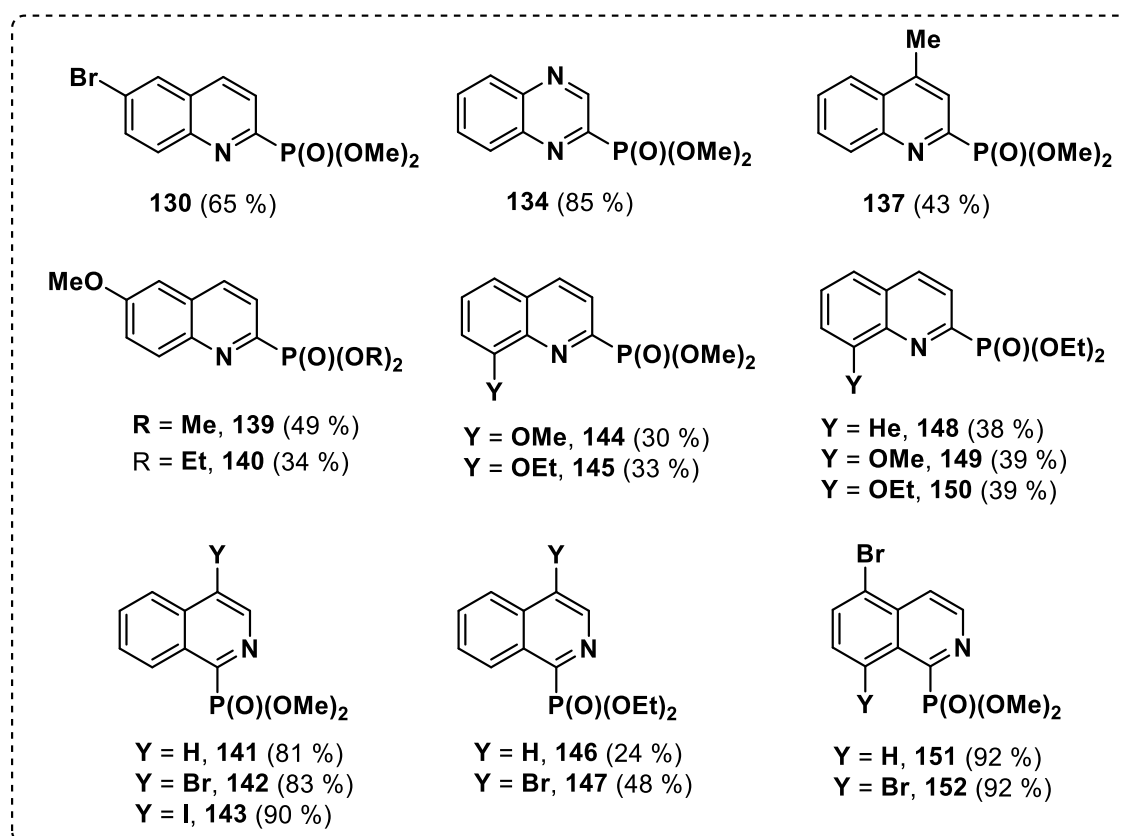
W metodzie B2 (Schemat 27), autorzy również zastosowali fosforyn dialkilu, jednak samą reakcję prowadzili bez dodatku katalizatorów metalicznych, czy utleniaczy. Rezygnacja z tych dodatków skutkowałą koniecznością długotrwałego (20 godz.) ogrzewania mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 100 °C. Pomimo zastosowania bardziej drastycznych warunków reakcji, otrzymano bibliotekę chinolino- oraz izochinolinofosfonianów **53**, **121-138**, a także jeden chinoksalinofosfonian **134**. Wydajność procesu w dużej mierze zależała od tego, jakich użyto substratów (Schemat 30) [64].



Schemat 30. Produkty otrzymane według metody B2.

Ostatnia metoda C otrzymywania chinolino- oraz izochinolinofosfonianów opiera się na konwersji *N*-tlenków heteroarenow do heteroarenofosfonianów w wyniku ich aktywacji *in situ* (Schemat 27) [65]. Teoretycznie aktywacja tych słabych nukleofili, jakimi są *N*-tlenki, w obecności fosforynowego nukleofila może być trudna do osiągnięcia. Dzieje się tak, ponieważ czynniki

aktywujące mogą preferować fosforynowy nukleofil, zamiast tlenkowego. Z tego względu, autorzy poszukiwali odpowiednich aktywatorów i stwierdzili, że najbardziej dogodny jest bromotrichlorometan (CBrCl_3). Wykorzystanie CBrCl_3 w procesie aktywacji heteroarenowych *N*-tlenków nie wymaga dodatkowego użycia katalizatorów metalicznych, czy nawet rozpuszczalników, a cały proces zachodzi w temperaturze pokojowej. Autorzy uzyskali bibliotekę różnorodnie podstawionych (izo)chinolinofosfonianów **130**, **137**, **139-152**, a także jeden chinoksalinofosfonian **134**, jednak wydajności uzyskane dla niektórych przykładów nie-były zadowalające (Schemat 31).



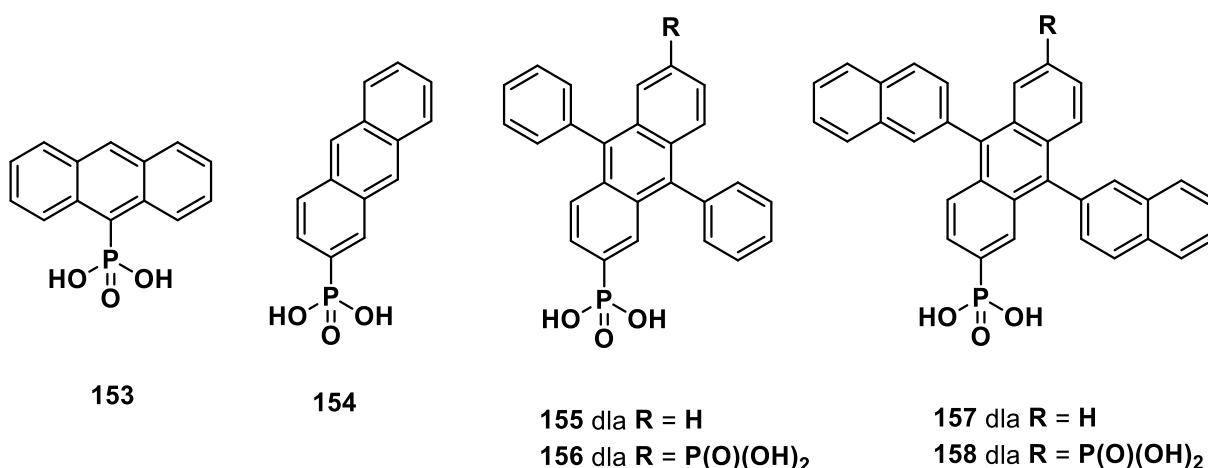
Schemat 31. Produkty otrzymane według metody C.

2.2. Wykorzystanie oraz właściwości acenofosfonianów i ich pochodnych

W literaturze coraz częściej można znaleźć przykłady zastosowania różnych acenofosfonianów dialkili oraz ich pochodnych. Prym w tej grupie związków wiodą kwasy acenofosfonowe, które są często badanymi układami w chemii materiałowej [66-73, 13, 14]. Dodatkowo wykazano, że zarówno fosfoniany [11], jak i kwasy [48] mogą znaleźć zastosowanie w chemii medycznej. Należy zwrócić uwagę na fakt, że nawet wtedy, gdy autorzy przytoczonych prac nie zajmowali się tematem właściwości

acenofosfonianów dialkilu, to związki te pozostały prekursorami wszystkich zaprezentowanych poniżej układów. Z tego względu ich dostępność była kluczowym elementem badań, przedstawionych w tym podrozdziale.

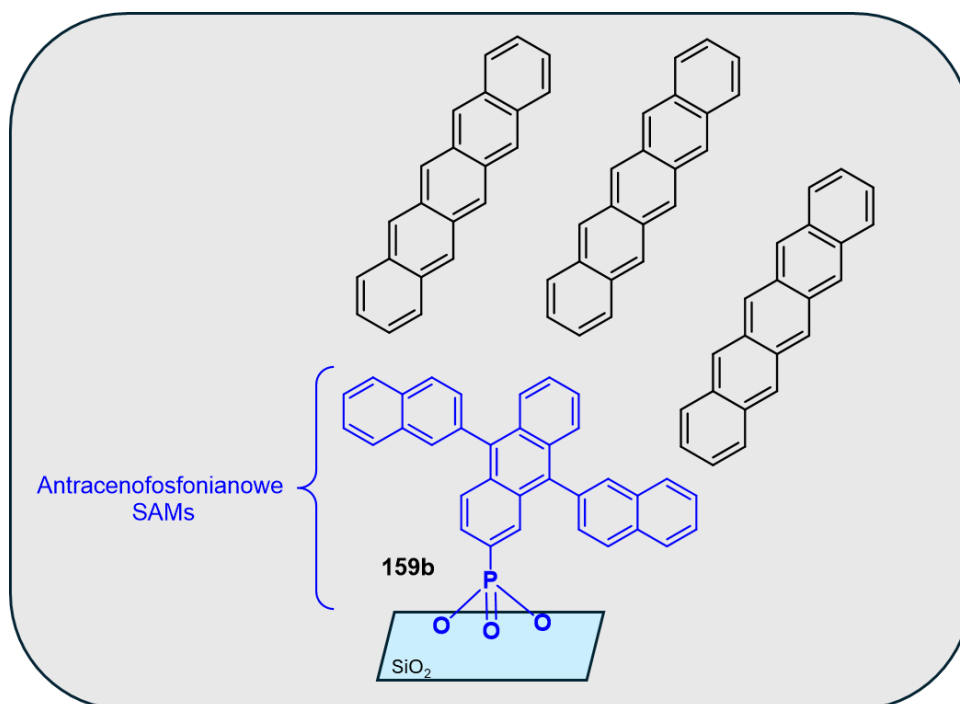
Kwas 9-antracenofosfonowy **153**, który otrzymano w wyniku hydrolizy fosfonianu dietylu **58**, odegrał kluczową rolę m.in. w tworzeniu samoorganizujących się monowarstw (SAMs) w organicznych tranzystorach cienkowarstwowych (OTFTs) [48]. W układach tych, warstwy pentacenowe zostały osadzone na antracenowej warstwie SAM, która była kowalencyjnie połączona z bramką dielektryka tlenkowego (SiO₂), poprzez ugrupowanie fosfonianowe. W ten sposób, antracenowa warstwa SAM stanowiła bufor między bramką dielektryka, a rejonem aktywnym kanału, który jest tworzony przez pentacen. Autorzy stwierdzili, że nowo uzyskane warstwy SAMs są znacznie stabilniejsze i łatwiejsze w przygotowaniu niż powszechnie stosowane warstwy, które otrzymuje się z trichlorosilanu. Ponadto, antracenofosfonianowe SAMs posiadają lepsze właściwości elektryczne.



Schemat 32. Kwasy antracenofosfonowe **154-158** będące prekursorami SAMs.

Temat antracenofosfonianowych warstw SAMs został zgłębiany przez Yazji i współpracowników [66]. Autorzy pracy otrzymali nowe SAMs, wychodząc z prekursorów, którymi były różne kwasy antracenofosfonowe **154-158** (Schemat 32). Badania nad właściwościami tych układów wykazały, że omawiane SAMs, które osadzono na powierzchni ditlenku krzemu, działają jako miejsca zarodkowania krystalizacji pentacenu. Układy te mogą wpływać na mikrostrukturę molekularną oraz interakcje międzycząsteczkowe w osadzonych, cienkich warstwach pentacenu, zwłaszcza wtedy, gdy zmienia się ich łańcuchy boczne, np. poprzez wprowadzenie grup fenyłowych, czy naftalenowych **156**, **158**. Poniżej zilustrowano proces osadzania się pentacenu na przykładowym

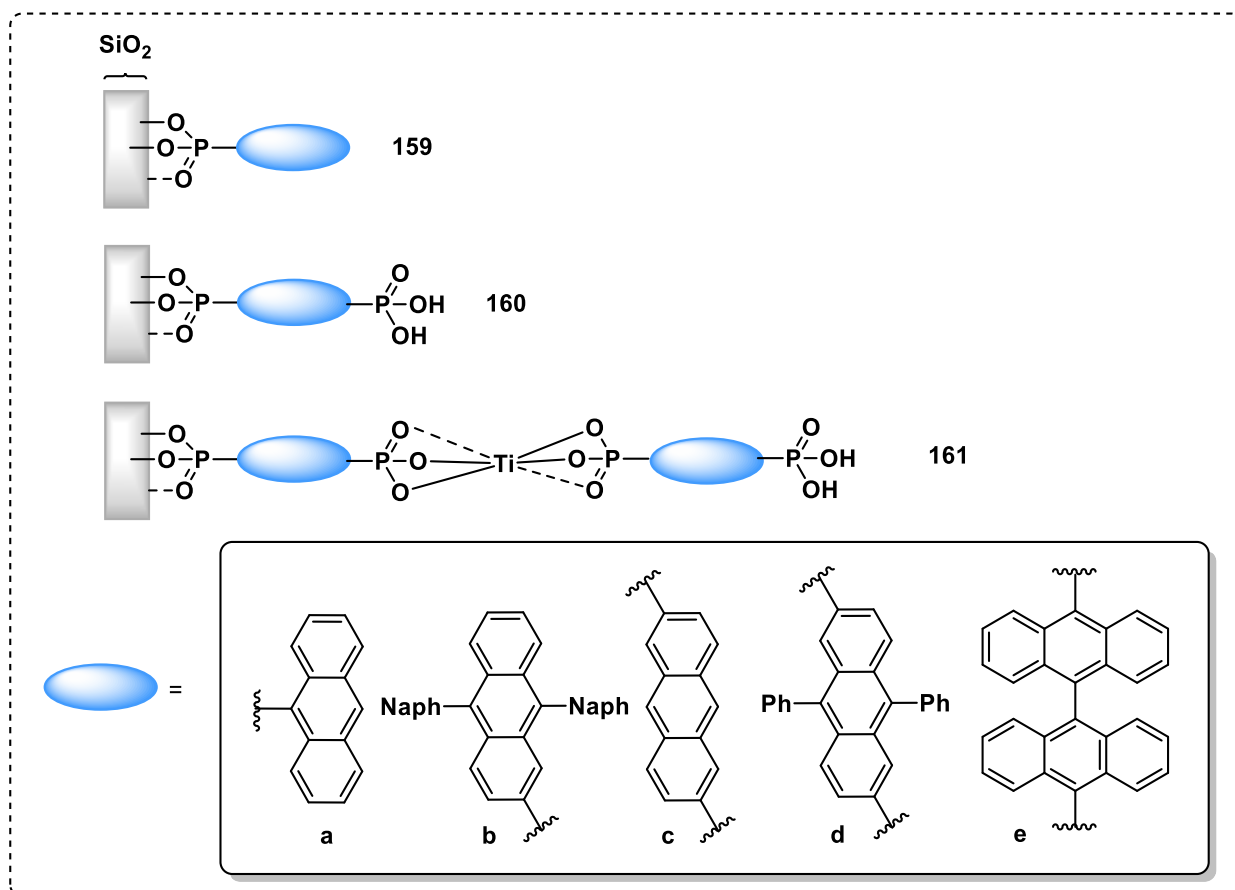
antracenofosfonianowym SAM, który naniesiono wcześniej na powierzchnię SiO_2 . W tym przypadku prekursorem SAM jest kwas **158** (Schemat 33), który w połączeniu z SiO_2 tworzy układ **159b**.



Schemat 33. Schematyczna ilustracja przedstawiająca osadzenie pentacenu na badanych antracenowych SAMs (tutaj przykładowo **159b**).

Tornow i współpracownicy [67] również otrzymali nowe antracenofosfonianowe SAMs **160c-e**, które zostały wytworzone na elektrodach krzemowych o nanometrycznej grubości, pokrytych silnie domieszkowanym SiO_2 (Schemat 34). Ponadto, autorzy z powodzeniem przygotowali bardziej złożone układy SAMs w postaci samoorganizujących się dupleksów fosfonianowych **161c-d**. Układ dupleksowy, w pierwszej kolejności otrzymano poprzez połączenie jednego ekwiwalentu aromatycznego kwasu fosfonowego z jednym ekwiwalentem *t*-butanolanu tytanu (IV), a następnie naniesienie drugiej warstwy tego samego kwasu fosfonowego. Analiza strukturalna otrzymanych układów wykazała, że w badanym procesie zachodzi jednorodny wzrost dupleksów, a nie losowe formowanie wielowarstw. Jest to obiecująca właściwość, która w przyszłości może umożliwić tworzenie bardziej złożonych układów multipleksowych. Dodatkowo, dzięki możliwości zastosowania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, na każdym etapie nanoszenia warstw w tym przykładzie, uzyskuje się szczegółową charakterystykę elektrochemiczną dla powstających układów. Wspomniana regularność wzrostu strukturalnego w trójwymiarze, obserwowana dla tych struktur, w połączeniu z możliwością otrzymania szczegółowej charakterystyki elektrochemicznej sprawia, że

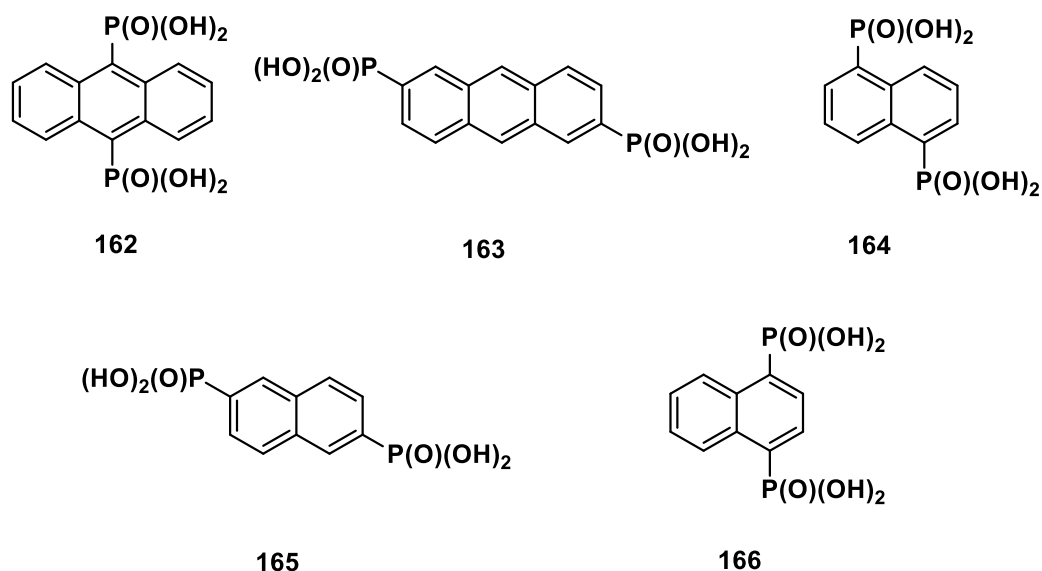
omawiane układy stają się potencjalnymi substratami do otrzymania zintegrowanych urządzeń nanoskalowych. W tego typu systemach pojedyncze warstwy powłok są niewystarczające.



Schemat 34. Antracenofosfonianowe SAMs **160c-e** tworzące monowarstwy, a także bardziej złożone układy dupleksowe **161c-d**.

Innym zastosowaniem dla kwasów acenofosfonowych jest tworzenie z ich udziałem szkieletów metaloorganicznych (MOFs). Układy MOFs składają się z nieorganicznych jednostek budulcowych (IBU), które są ze sobą połączone poprzez organiczne łączniki. Tymi łącznikami mogą być reszty kwasów acenofosfonowych, które razem z IBU tworzą wysoko porowate struktury trójwymiarowe. To właśnie zdolność do jednoczesnego tworzenia struktur porowatych i krystalicznych sprawia, że MOFs znajdują zastosowanie m.in. w separacji i magazynowaniu gazów, rozdziale mieszanin, czy transporcie leków [68]. Jednak to nie wszystkie potencjalne zastosowania szkieletów metaloorganicznych, ponieważ przytoczone właściwości tych układów sprawiają, że wykazują one niezwykle bogatą różnorodność strukturalną w porównaniu z tradycyjnymi, dwuwymiarowymi materiałami przewodzącymi, takimi jak perowskity i pochodne grafenu. Dodatkowo, obszary powierzchniowe takich szkieletów można modyfikować dłuższymi wiązaniami organicznymi, co zapewnia optymalne

zdolności umożliwiające zatrzymywanie ładunku. Dlatego, w ostatnim czasie obserwuje się wzrost zainteresowania związany ze stworzeniem nowych przewodzących struktur MOFs, zbudowanych np. z łączników fosfonianowych. Takie układy można potencjalnie wykorzystać jako materiały elektrodowe w superkondensatorach nowej generacji [69]. Obecność tetraedrycznej jednostki wiążącej metal $R-PO_3H_2$ w fosfonianowych MOFs daje pewną przewagę nad konwencjonalnymi układami. Istotne znaczenie ma fakt, że grupa funkcyjna kwasu fosfonowego ma wysokie powinowactwo do wiązania metali. Badania wykazały, że fosfonianowe struktury MOFs cechuje wysoka stabilność termiczna oraz chemiczna, ponieważ w pełni zdeprotonowane, ujemnie (-2) naładowane fosfoniany mogą tworzyć silne wiązania jonowe z dwuwartościowymi jonami metali. W literaturze opisany został właśnie taki układ MOF, który jest kompleksem miedzi i kwasu 2,6-naftalenodifosfonowego $[Cu(H_2O)](2,6-NDPA)_{0,5}$ i charakteryzuje się bardzo dobrymi parametrami (prekursorem łącznika był kwas 2,6-naftalenodifosfonowy **165**, Schemat 35).

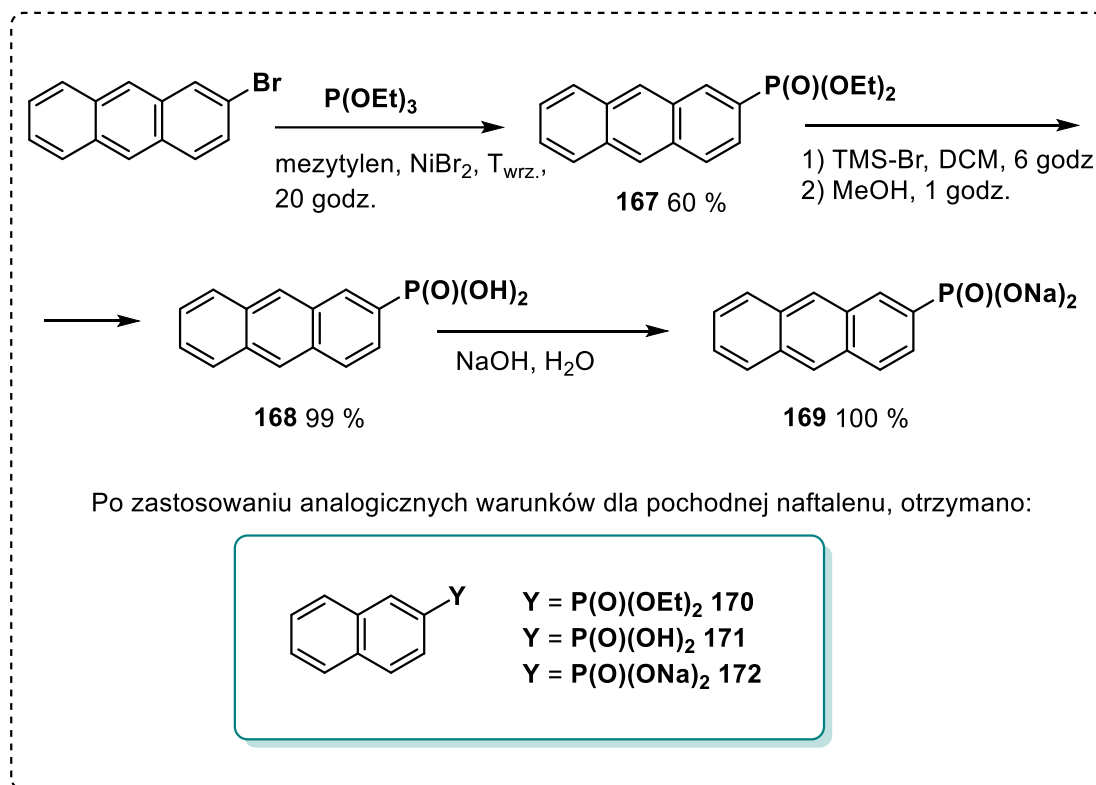


Schemat 35. Prekursory łączników acenofosfonianowych w układach MOFs.

Dodatkowo, w artykułach naukowych traktujących o chemii materiałowej opisano wpływ różnych łączników acenofosfonianowych (otrzymanych z kwasów **162**, **163**, **164**, **165**, **166**, Schemat 35) na takie właściwości MOFs, jak porowatość, czy wspomniana wcześniej stabilność termiczna i chemiczna [70].

W literaturze opisano właściwości spektroskopowe 2-naftalenofosfonianu dietylu **170** i 2-antracenofosfonianu dietylu **167**, a także ich pochodnych: kwasów 2-naftalenofosfonowego **171**,

2-antracenofosfonowego **168** i soli sodowych, **172** i **169**. Autorzy zmierzili ich absorbancję, fluorescencję oraz wydajność kwantową (QY) (Schemat 36) [12].



Schemat 36. Synteza acenofosfonianów **167** i **170** oraz ich pochodnych: kwasów **168**, **171** i soli **169** oraz **172**.

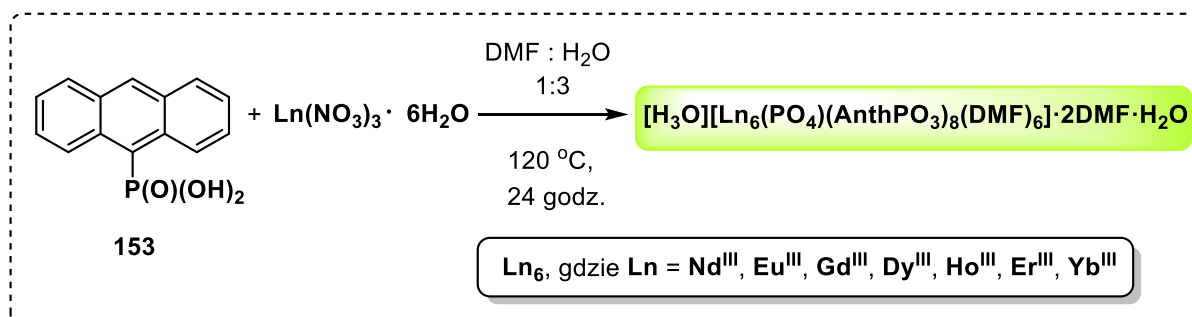
Dla układów antracenowych zaobserwowano emisję światła z zakresu od fioletowego do niebieskiego. Ponadto, maksima emisji zarejestrowane dla antracenofosfonianu **167** oraz jego pochodnych **168** i **169** były wyższe (przesunięte w kierunku fal dłuższych) względem odpowiadających im pochodnym naftalenu **170**, **171** i **172**. Natomiast przesunięcia Stokesa mieściły się w granicach $3251 - 3526 \text{ cm}^{-1}$ dla pochodnych antracenowych oraz $6558 - 6775 \text{ cm}^{-1}$ dla pochodnych naftalenowych. Związki **167**, **168** i **169** wykazywały wydajność kwantową fluorescencji QY odpowiednio 33 %, 40 % i 0 %, natomiast naftalenowe pochodne **170**, **171** i **172**, kolejno 15,6 %, 22,3 % oraz 0 % (Tabela 10). Dodatkowo zaobserwowano, że związki **167**, **168** i **169** tworzyły micelle w wodzie.

Tabela 10. Maksima absorpcji (λ_{abs}), emisji (λ_{em}), przesunięcia Stokesa oraz wydajności kwantowe fotoluminescencji (PLQY) zmierzone w różnych rozpuszczalnikach dla antracenofosfonianu **167**, naftalenofosfonianu **170** oraz dla ich pochodnych **168**, **169**, **171**, **172**.

Związek	Rozpuszczalnik	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Przesunięcie Stokesa [cm ⁻¹]	PLQY[%]
2-AnthP(O)(OEt) ₂	DCM	368	421	3421	33
2-AnthP(O)(OH) ₂	DMSO	362	415	3528	40
2-AnthP(O)(ONa) ₂	H ₂ O	361	409	3251	-
2-NaphP(O)(OEt) ₂	DCM	277	341	6776	16
2-NaphP(O)(OH) ₂	DMSO	278	340	6559	22
2-NaphP(O)(ONa) ₂	H ₂ O	276	337	6558	-

Zarówno fosfoniany, jak i kwasy acenofosfonowe coraz częściej wykorzystuje się do tworzenia kompleksów oraz soli z lantanowcami. W wyniku zmieszania 2-antracenofosfonianu dietylu o luminescencyjnych właściwościach, z sześciowodnym azotanem lantanowca $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gdzie $\text{Ln} = \text{Dy}$, Er lub Yb) wyizolowano trzy różne kompleksy lantanowców $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(2\text{-antracenofosfonian dietylu})_3$ [71]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że otrzymane kompleksy wykazują interesujące właściwości magnetyczne, luminescencyjne oraz dielektryczne.

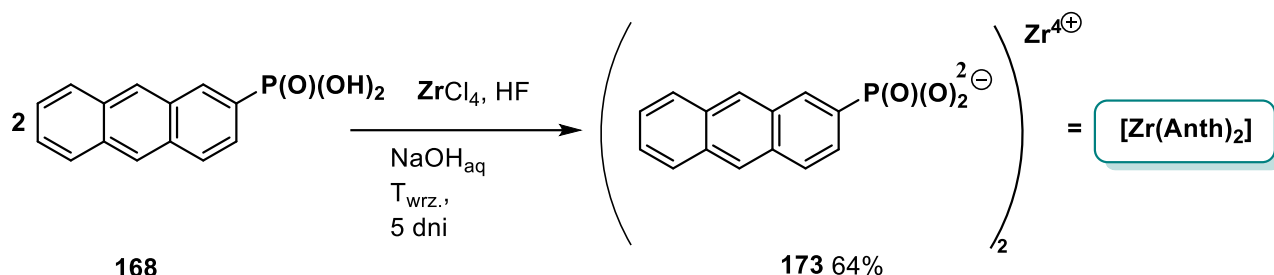
Nieco innym przykładem zastosowania kwasów antracenofosfonowych są klastry lantanowców otrzymywane w wyniku bezpośredniej reakcji kwasu 9-antracenofosfonowego $\text{AnthPO}_3\text{H}_2$ z azotanami lantanowców $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ w warunkach solwotermalnych [72, 73]. Cały proces był prowadzony w DMF, dlatego cząsteczki rozpuszczalnika również wbudowywały się w strukturę klastrów, tworząc: $[\text{H}_3\text{O}][\text{Ln}_6(\text{PO}_4)(\text{AnthPO}_3)_8(\text{DMF})_6] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln_6 , gdzie $\text{Ln} = \text{Nd}^{\text{III}}$, Eu^{III} , Gd^{III} , Dy^{III} , Ho^{III} , Er^{III} , Yb^{III}) (Schemat 37). Autorzy zauważyli, że niezbędny jest dodatek wody do mieszaniny z DMF (w stosunku 3:1, $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$), ponieważ w warunkach bezwodnych produkty nie powstały.



Schemat 37. Klastry lantanowców z kwasami antracenofosfonowymi, otrzymane w warunkach solwotermalnych.

Otrzymane układy są izostrukтурalne i wykazują sferyczną strukturę klatkową, w której sześć atomów Ln tworzy oktaedr, a wygenerowany *in situ* anion PO_4^{3-} znajduje się wewnątrz klatki. Badania nad zjawiskiem fotoluminescencji prowadzone dla uzyskanych kompleksów wykazały, że układy zawierające Nd_6 , Er_6 i Yb_6 , w związku z transferem energii z ligandu antracenowego do jonów lantanowców, mogą emitować światło w obszarze podczerwieni. Dodatkowo badano własności magnetyczne otrzymanych kompleksów, które ujawniły, że klastry zawierające Gd_6 wykazują efekt magnetokaloryczny ze zmianą entropii bliską obliczonej wartości, co przypisuje się obecności bardzo słabych oddziaływań antyferromagnetycznych. Szczególnie interesująca jest zdolność Gd_6 do działania jako potencjalny środek kontrastowy w obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego.

Dysponując kwasem 2-antracenofofosonowym **168**, Leenstra i współpracownicy otrzymali bis(2-antracenofofosonian) cyrkonu $[\text{Zr}(\text{Anth})_2]$ **173**, w wyniku zmieszania chlorku cyrkonu z kwasem fluorowodorowym, wodorotlenkiem sodu oraz z kwasem 2-antracenofofosonowym **168**. Cały proces odbywał się w środowisku wodnym, w temperaturze wrzenia i trwał 5 dni (Schemat 38) [13].

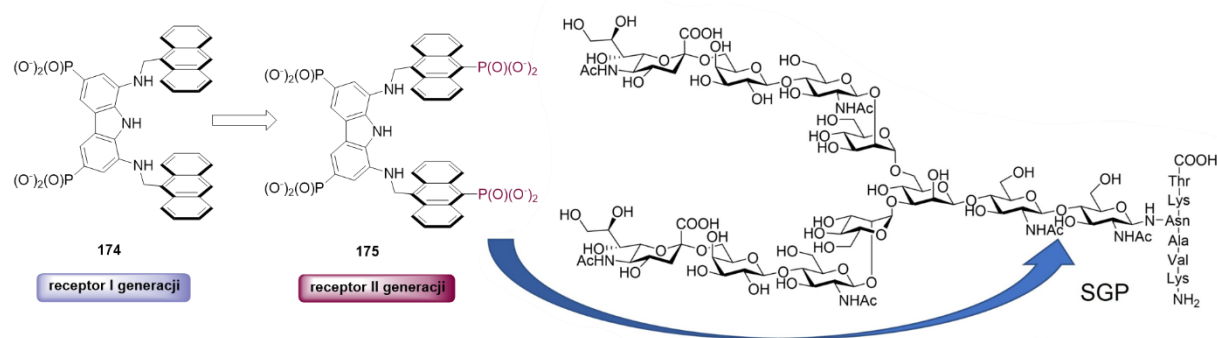


Schemat 38. Synteza bis(2-antracenofofosonianu) cyrkonu **173**.

W innej pracy tych samych autorów wykazano, że bis(2-antracenofofosonian) cyrkonu $[\text{Zr}(\text{Anth})_2]$ **173** tworzy ekscymer, czyli układ dwóch cząstek tego samego związku chemicznego, w którym jedna z cząstek znajduje się we wzbudzonym stanie elektronowym, a druga – w stanie podstawowym (Schemat 38) [14]. Widmo fluorescencji zmierzone dla kompleksu $[\text{Zr}(\text{Anth})_2]$ **173** w cieple stałym, charakteryzowało się szerokim pasmem emisji z maksimum przy 448 nm. Dodatkowo, autorzy zaobserwowali, że $[\text{Zr}(\text{Anth})_2]$ **173** nie wykazywał zależnego od czasu wygaszania emisji fluorescencji, co sugeruje, że reakcja fotodimeryzacji grupy antracenowej do biantrylu nie zachodziła w stanie stałym.

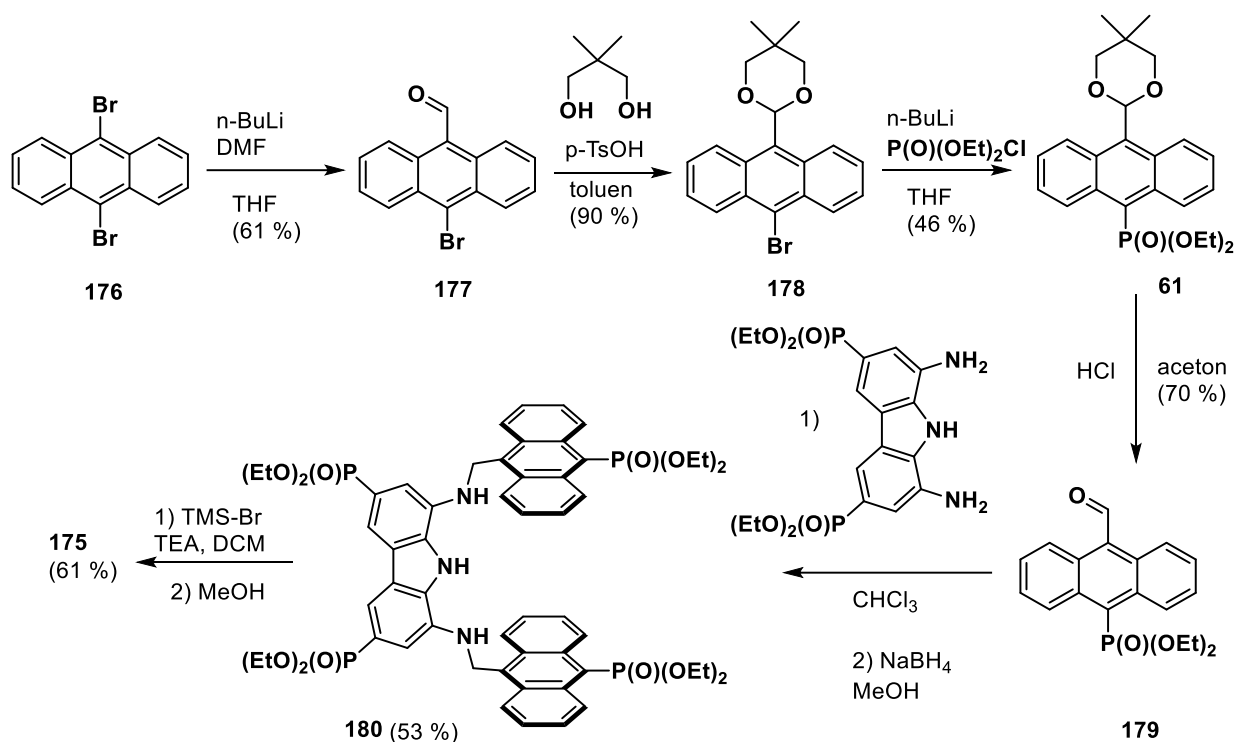
Pochodna 9-antracenofofosonianu dietylu **61** została wykorzystana do zaprojektowania receptora biomimetycznego drugiej generacji **175**, rozpoznającego złożony dwuantenowy sialyloglikopeptyd

(SGP). Receptor ten ma kształt pęsety i selektywnie wiąże disacharyd Me β GlcNAc₂ rdzenia *N*-glikanu, z powinowactwem 170 μ M (Receptor II generacji, Schemat 39) [50]. Poprzedni receptor **174** (Receptor I generacji, Schemat 39) [74] został zmodyfikowany, ponieważ wykazywał niepożądaną zdolność do samoasocjacji w środowisku wodnym, spowodowanej obecnością hydrofobowych pierścieni antracenu. Z tego względu do układu wprowadzono dodatkowe podstawniki fosfonianowe, które wyeliminowały ten problem, jednocześnie pozostawiając praktycznie niezmiennymi właściwości wiązania z Me β GlcNAc₂. Ze względu na prostą strukturę, w połączeniu ze zdolnością do wiązania glikopeptydów, te biomimetyczne receptory mogą stanowić wszechstronne narzędzia do rozpoznawania biologicznie ważnych glikopeptydów, jednocześnie dając szansę na uzyskanie wielu użytecznych zastosowań takich, jak hamowanie interakcji wirus-komórka i zapobieganie w ten sposób wnikaniu wirusa, a w następstwie, zakażeniu. Jest to możliwe, ponieważ w przyleganiu wirusa do komórek gospodarza często pośredniczą specyficzne interakcje węglowodany-białka, które zachodzą za pośrednictwem glikanów znajdujących się na powierzchni otoczki wirusa.



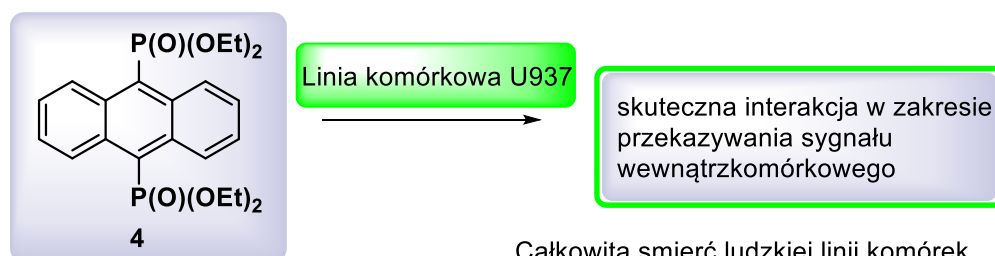
Schemat 39. Receptor biomimetyczny II generacji otrzymany z 9-antraceno fosfonianu dietylu **61**.

Receptor **175** został zsyntezowany w sześciu etapach, zaczynając od mono-formylowania 9,10-dibromoantracenu **176** przy użyciu *n*-BuLi oraz DMF. Następnie otrzymany karbaldehyd **177** poddano reakcji acetalizacji z użyciem glikolu neopentylowego w obecności katalizatora – kwasu *p*-toluenosulfonowego w celu zabezpieczenia grupy aldehydowej, otrzymując bromoacetal **178**. W kolejnym etapie, atom bromu zastąpiono grupą fosfonianową w reakcji z chlorofosforanem dietylu. Otrzymany fosfonian **61** poddano deprotekcji w środowisku kwasowym otrzymując aldehyd **179**, który dalej został poddany reakcji kondensacji z pochodną diaminokarbazolu i redukcji powstałej iminy za pomocą NaBH₄ metanolu. W ten sposób otrzymano związek **180**, będący prekursorem receptora **175**. Omawiany receptor otrzymano na drodze hydrolizy funkcji estrowych fosfonianu **180**, prowadzonej przy użyciu bromku trimetylosililowego (TMS-Br) (Schemat 40).



Schemat 40. Synteza substratu **180**, będącego prekursorem receptora **175**.

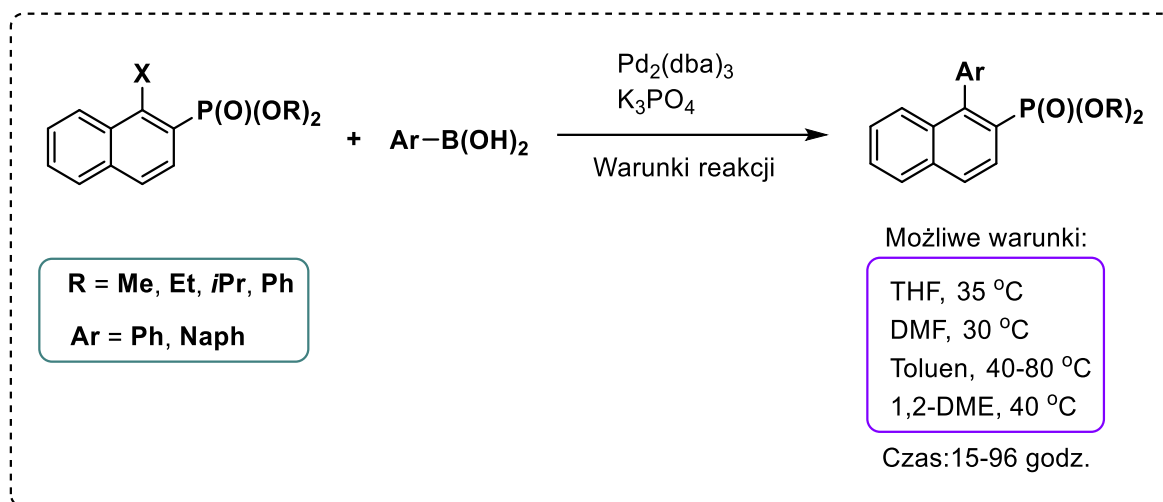
Dodatkowo antraceno-9,10-bisfosfonian dietylu **4** został wykorzystany do syntezy fluorescencyjnych organicznych nanocząstek, które zostały zbadane w terapii przeciwnowotworowej, jako układy indukujące apoptozę komórek nowotworowych U937 [11]. Badania przeprowadzone na ludzkich liniach komórek chłoniaka histiocytarnego wykazały ich skuteczną interakcję z komórkami U937 w zakresie przekazywania sygnału wewnątrzkomórkowego, prowadzącą do całkowitej śmierci tych komórek. Stężenie hamujące IC_{50} wyznaczone dla **4** wobec tych komórek wynosiło $4,79 \mu M$, przy czym badany związek nie wykazywał cytotoksyczności w stosunku do normalnych komórek krwi oraz jednojądrzastych komórek krwi, w tym stężeniu. Ponadto, otrzymany bisfosfonian **4** charakteryzował się emisją światła czerwonego, a także posiadał właściwości solwatochromowe (Schemat 41).



Całkowita śmierć ludzkiej linii komórek chłoniaka histiocytarnego U937, $IC_{50} = 4,79 \mu mol$

Schemat. 41 Właściwości przeciwnowotworowe 9,10-bisantraceno-fosfonianu dietylu **4** wobec komórek chłoniaka histiocytarnego.

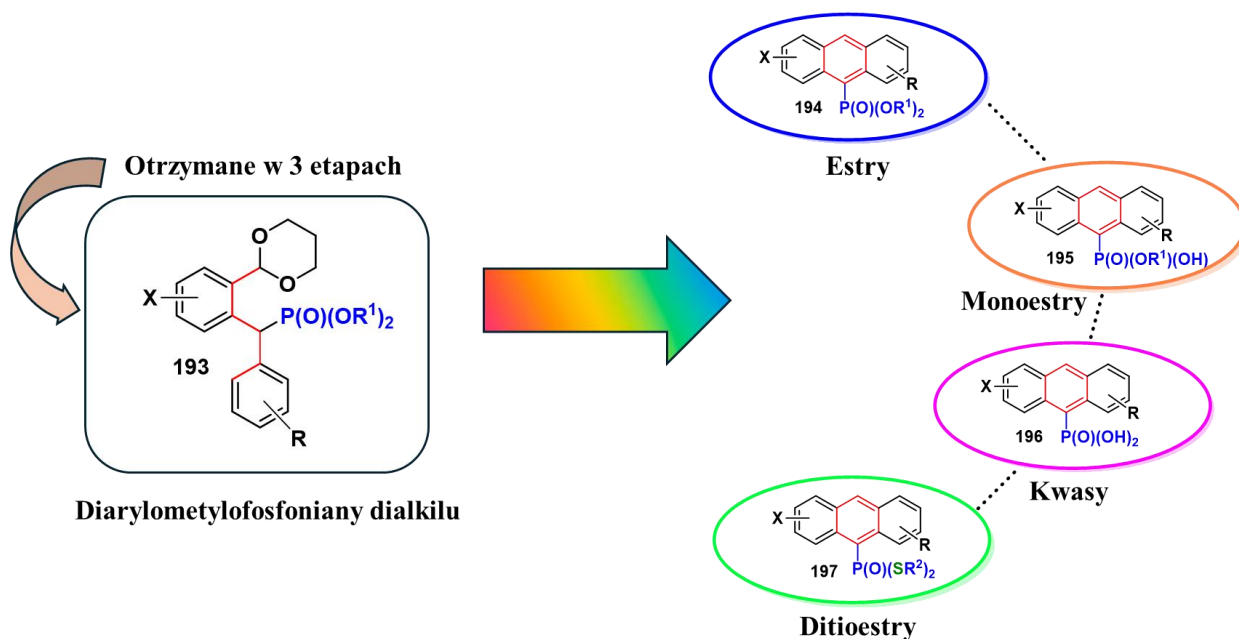
Znane w literaturze acenofosfoniany, głównie naftalenowe pochodne, często są wykorzystywane jako substraty do otrzymania bardziej rozbudowanych układów, za sprawą reakcji sprzęgania krzyżowego Suzuki-Miyaury. Substratami w reakcji są aromatyczne fosfoniany podstawione w pierścieniu aromatycznym atomem halogenu oraz odpowiednie kwasy boronowe (Schemat 42) [75, 76, 77].



Schemat 42. Schemat ogólny przedstawiający przykładowe sprzęganie naftalenofosfonianów z innymi układami aromatycznymi.

3. BADANIA WŁASNE

W literaturze znanych jest kilka metod syntezy (hetero)acenofosfonianów, wśród których na wyróżnienie, jako najczęściej stosowane, zasługują różne typy reakcji Michaelisa-Arbuzowa, a także reakcja Hirao będąca jej modyfikacją. Przytoczone w części literaturowej rozprawy przykłady syntezy (hetero)acenofosfonianów, koncentrują się na funkcjonalizacji gotowego pierścienia aromatycznego, zwykle zawierającego atom halogenu, który poddawany jest funkcjonalizacji. W literaturze brakuje metod, które konstruują (hetero)acen zawierający już w substratach odpowiednie do zastosowań podstawniki. Dotyczy to prostych jak i bardziej złożonych układów aromatycznych, takich jak antracenofosfoniany i wyższe acenofosfoniany, a zwłaszcza wielokrotnie podstawionych związków, zawierających podstawniki o zróżnicowanym charakterze elektronowym, co należy uznać za fakt zaskakujący. Stąd, celem niniejszej pracy było wypełnienie tej luki. Kluczowym etapem opracowanej ogólnej metody syntezy było otrzymanie diarylometanofosfonianów **193**, które w wyniku opracowanej w niniejszej dysertacji, reakcji cykliczacji *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera, prowadziły do utworzenia wielokrotnie podstawionych 10-antracenofosfonianów **194**, jednocześnie stanowiących prekursory dalszych pochodnych, takich jak monoestry, kwasy oraz ditioestry **195-197** (Schemat 43).

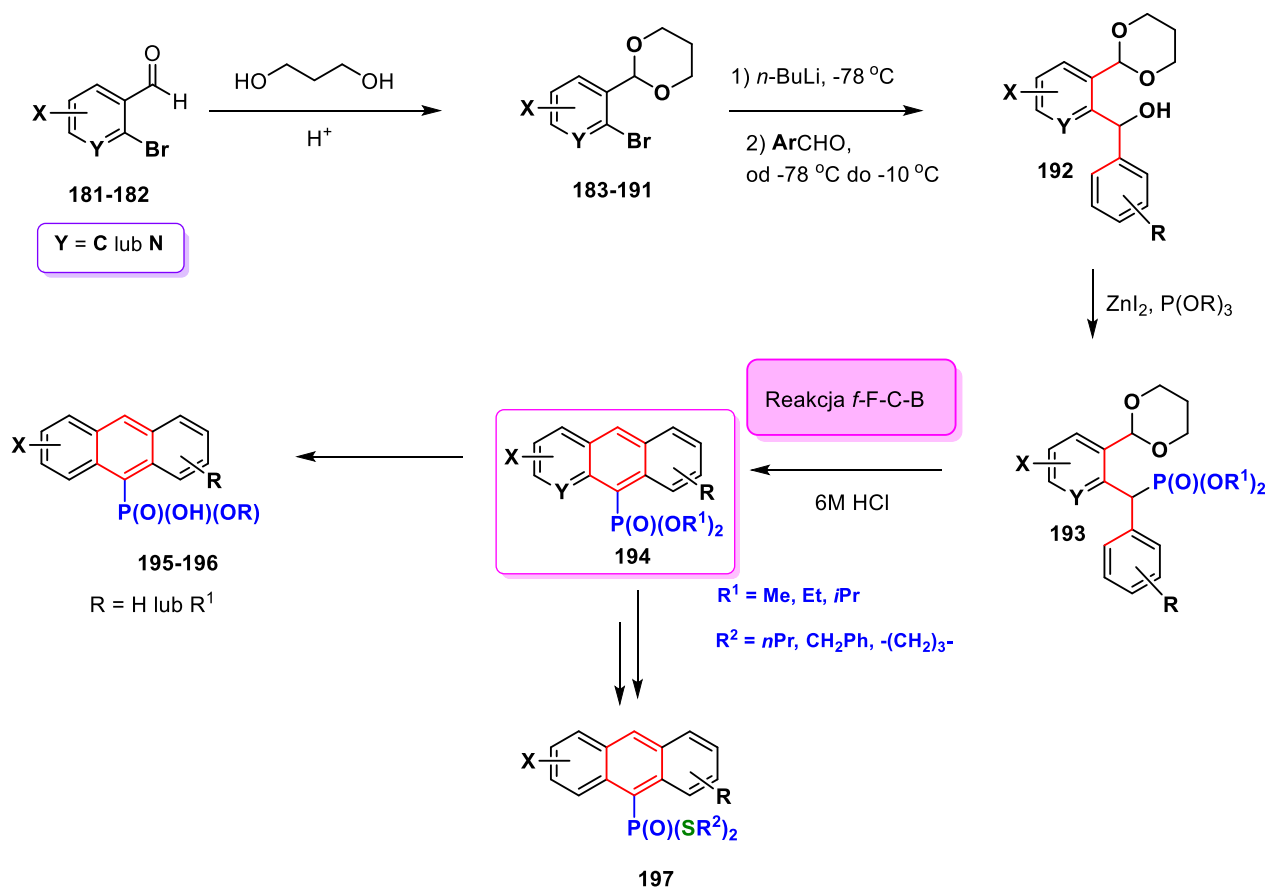


Schemat 43. Schemat ogólny syntezy, która umożliwia otrzymanie wielokrotnie podstawionych estrów **194**, monoestrów **195**, kwasów **196** oraz ditioestrów **197**.

Post-syntetyczne modyfikacje prowadzone na otrzymanych (hetero)acenofosfonianach **194** były ukierunkowane na zmianę ich elektronowego charakteru w celu sterowania właściwościami fotofizycznymi tych układów.

3.1. Nowa metoda syntezy wielokrotnie podstawionych 10-(hetero)acenofosfonianów (194)

W celu otrzymania wysoko podstawionych 10-(hetero)acenofosfonianów opracowano nową, pięcioetapową metodę ich syntezy. W pierwszym etapie należy zablokować grupę aldehydową dowolnego *orto*-bromobenzaldehydu **181**, **182**, a otrzymany acetal **183-191** poddać reakcji wymiany atomu bromu na lit oraz kondensacji otrzymanej litopochodnej z aromatycznym aldehydem bogatym w elektrony (Schemat 44). Uzyskany w ten sposób diarylometanol **192** jest poddawany reakcji typu Michaelisa-Arbuzowa z odpowiednim fosforynem trialkilu w obecności katalizatora, ZnI_2 . W kolejnym etapie, otrzymany diarylometofosfonian dialkilu **193** jest cyklizowany do 10-(hetero)acenofosfonianu dialkilu **194** za pomocą, specjalnie opracowanej reakcji cyklizacji *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera (*fosfo*-F-C-B), którą prowadzono w obecności 6 M kwasu solnego. Uzyskane w ten sposób fosfoniany **193** były związkami wyjściowymi do dalszych przekształceń, w toku których otrzymano: monoestry kwasu 10-(hetero)acenofosfonowego **195**, kwasy 10-(hetero)acenofosfonowe **196**, a także ditioestry kwasu 10-(hetero)acenofosfonowego **197** (Schemat 44). Ponadto, uzyskane bromopochodne 10-(hetero)acenofosfonianów **194f,n** wykorzystano do reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaury oraz reakcji Sonogashiry (Podrozdział 3.5.).



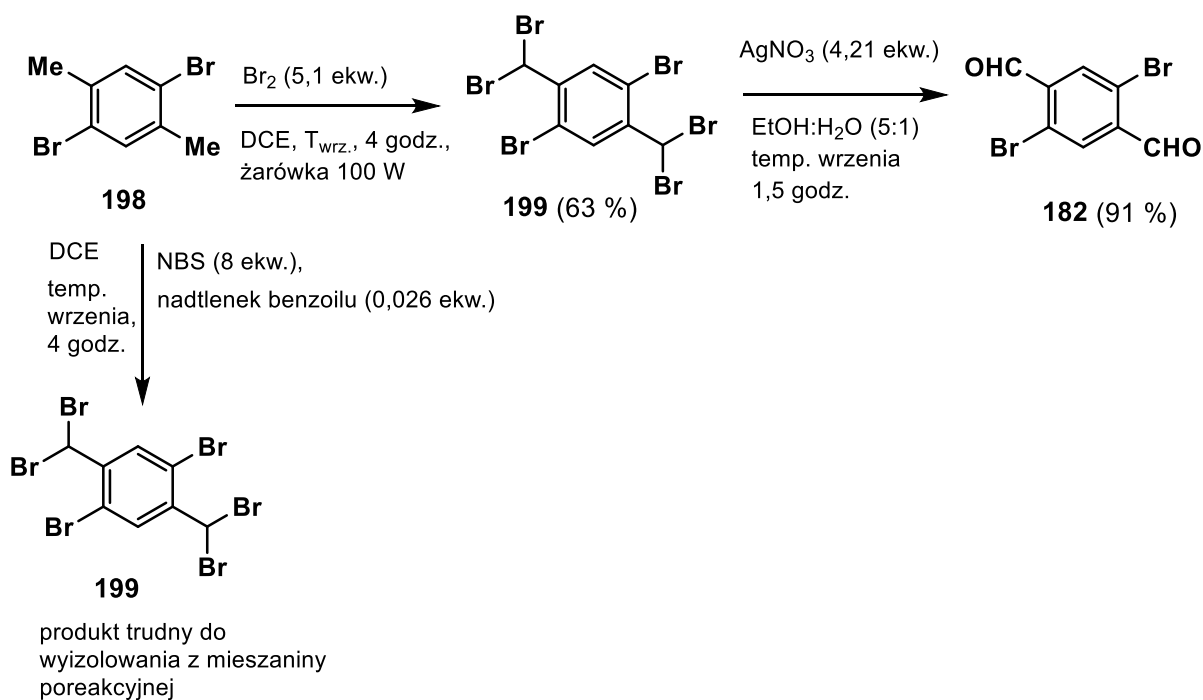
Schemat 44. Schemat ogólnej syntezy 10-antracenofosfonianów dialkilu **194** i ich post-syntetyczne transformacje.

Zastosowana w omawianych badaniach, reakcja cyklizacji *hetero*-F-C-B była wcześniej wykorzystana w zespole Prof. Bałczewskiego do cyklizacji eterów (*orto*-acetaloarylo)arylo metylowych $\text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{CH-OR}$ [79] oraz odpowiednich tioeterów $\text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{CH-SR}$ [78]. W niniejszej pracy rozszerzono jej stosowalność o pochodne fosfonianowe, co w rezultacie doprowadziło do otrzymania biblioteki wielokrotnie podstawionych 10-(hetero)acenofosfonianów **194** przez grupy funkcyjne o zróżnicowanym charakterze elektronowym.

Przedrostek *fosfo*- został wprowadzony, aby odróżnić nowy wariant reakcji F-C-B od innych, pokrewnych wariantów (*okso*- i *tio*-), z których każdy prowadzi do powstania nowej grupy związków, które są strukturalnie podobne, jednak różnią się obecnością innego heteroatomu (O, S, P) w nowo powstającym pierścieniu aromatycznym. Należy podkreślić, że heteroatom nie bierze udziału w mechanizmie, jednak ze względu na jego stałą pozycję w strukturze, zastosowano różne przedrostki w nazwach wariantów. Dodatkowo wariant *fosfo*- przebiega według zmodyfikowanego mechanizmu, w którym powstaje karbokation pochodzący od acetalu, a nie od aldehydu, jak w klasycznej reakcji Bradshera. Mechanizm reakcji *fosfo*-F-C-B został zaprezentowany w podrozdziale 3.1.2. niniejszej rozprawy.

3.1.1. Synteza substratów

Związkami wyjściowymi w syntezie 10-(hetero)acenofofonianów **194** są dowolnie podstawione lub niepodstawione 2-bromobenzaldehydy **181**. Związki te są niezbędne do otrzymania kluczowych substratów, stosowanych w opracowanej metodzie i zwykle są handlowo dostępne. Wyjątek stanowi 2,5-dibromobenzeno-1,4-dikarbaldehyd **182**, który otrzymano z 1,4-dibromo-2,5-dimetylobenzenu **198**, w dwóch etapach [121]. W pierwszym kroku, związek **198** bromowano do 1,4-dibromo-2,5-bis(dibromometylo)benzenu **199** (Schemat 45). Początkowo wykorzystano w tym celu *N*-bromosukcynoimid (NBS), który w wyniku inicjowania rodnikowego za pomocą nadtlenu benzoilu, miał w wygodny sposób wprowadzić atomy bromu w pozycje benzyłowe cząsteczki **198**. Ze względu na znaczące trudności w izolacji produktu **199** z otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej, zrezygnowano z dalszego stosowania NBS.



Schemat 45. Synteza substratu **182**.

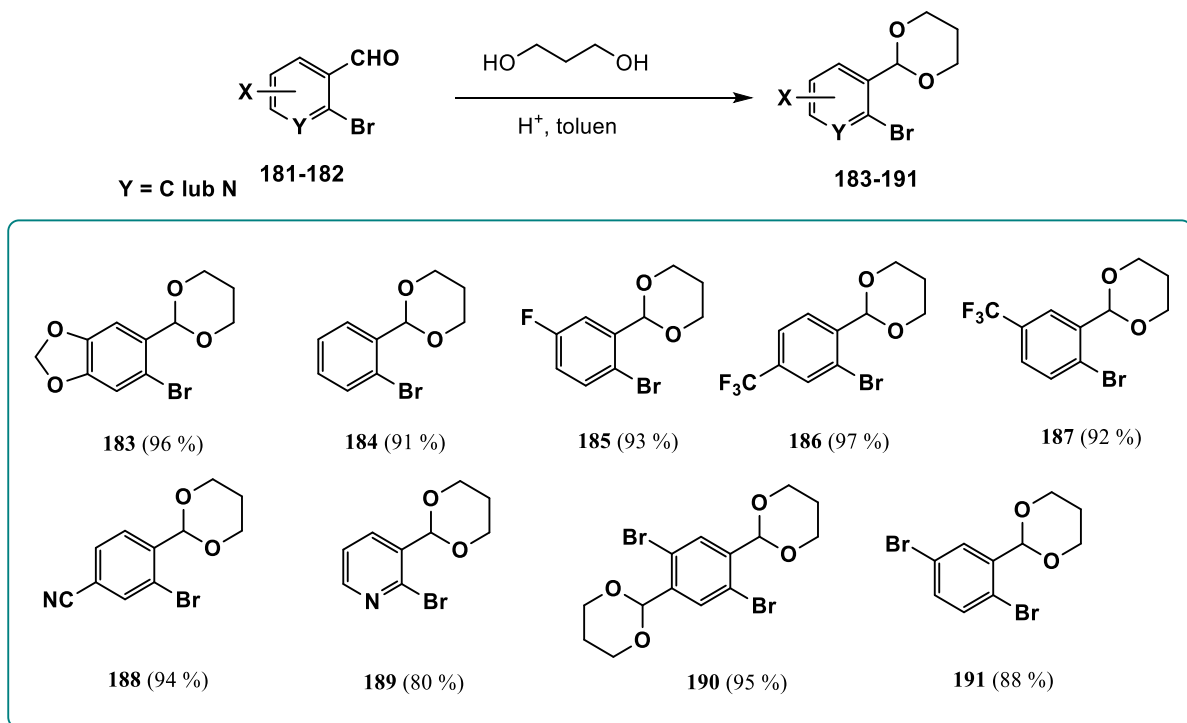
Alternatywnie związek **199** otrzymano w wyniku reakcji bromowania **198** bromem w DCE, w obecności żarówki wolframowej o mocy 100 W. W kolejnym etapie przeprowadzono hydrolizę **199** do **182** przy użyciu azotanu srebra w wodnym roztworze etanolu.

3.1.1.1. Synteza acetalu *orto*-bromo podstawionych aldehydów aromatycznych i heteroaromatycznych (183-191)

Zabezpieczenie grupy aldehydowej *orto*-bromobenzaldehydu **181** oraz 2,5-dibromobenzeno-1,4-dikarbalddehydu **182**, prowadzono dwiema metodami. Początkowo, stosowano klasyczną destylację azeotropową, za pomocą której przesuwano równowagę reakcji kondensacji aldehydu z 1,3-propanodiolem na korzyść powstawania produktu acetalowego **183-191**. Równowaga reakcji była przesuwana poprzez usuwanie powstającej w procesie wody, którą oddestylowywano w postaci azeotropu, tworzącego się z dodanym wcześniej toluenem. Reakcję katalizowano przy użyciu stężonego kwasu siarkowego (VI) i prowadzono ją w temperaturze ~85°C przez 8 – 12 godz.

W toku dalszych badań, omawianą metodę zastąpiono nieco wygodniejszą i bardziej wydajną procedurą, polegającą na umieszczeniu wszystkich składników w szczelnie zamkniętej kolbie typu Schlenk i zastąpieniu kwasu siarkowego (VI), kwasem *p*-toluenosulfonowym. Reakcję prowadzono przez 4 godz., stosując temperaturę łaźni olejowej 110 – 120°C, czyli wyższą niż temperatura wrzenia azeotropu.

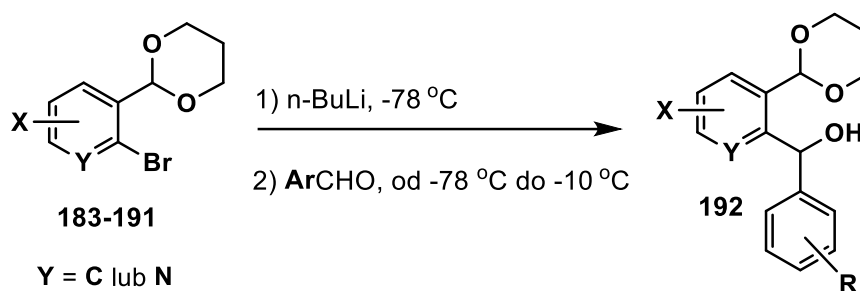
Produkty otrzymane za pomocą obydwu procedur były oczyszczane za pomocą zautomatyzowanej kolumny chromatograficznej typu flash, a w przypadku trudno rozpuszczalnego acetalu **187**, poprzez krystalizację.



Schemat 46. Produkty otrzymane w wyniku reakcji acetalizacji *orto*-bromo podstawionych aldehydów aromatycznych i heteroaromatycznych **181** i **182**.

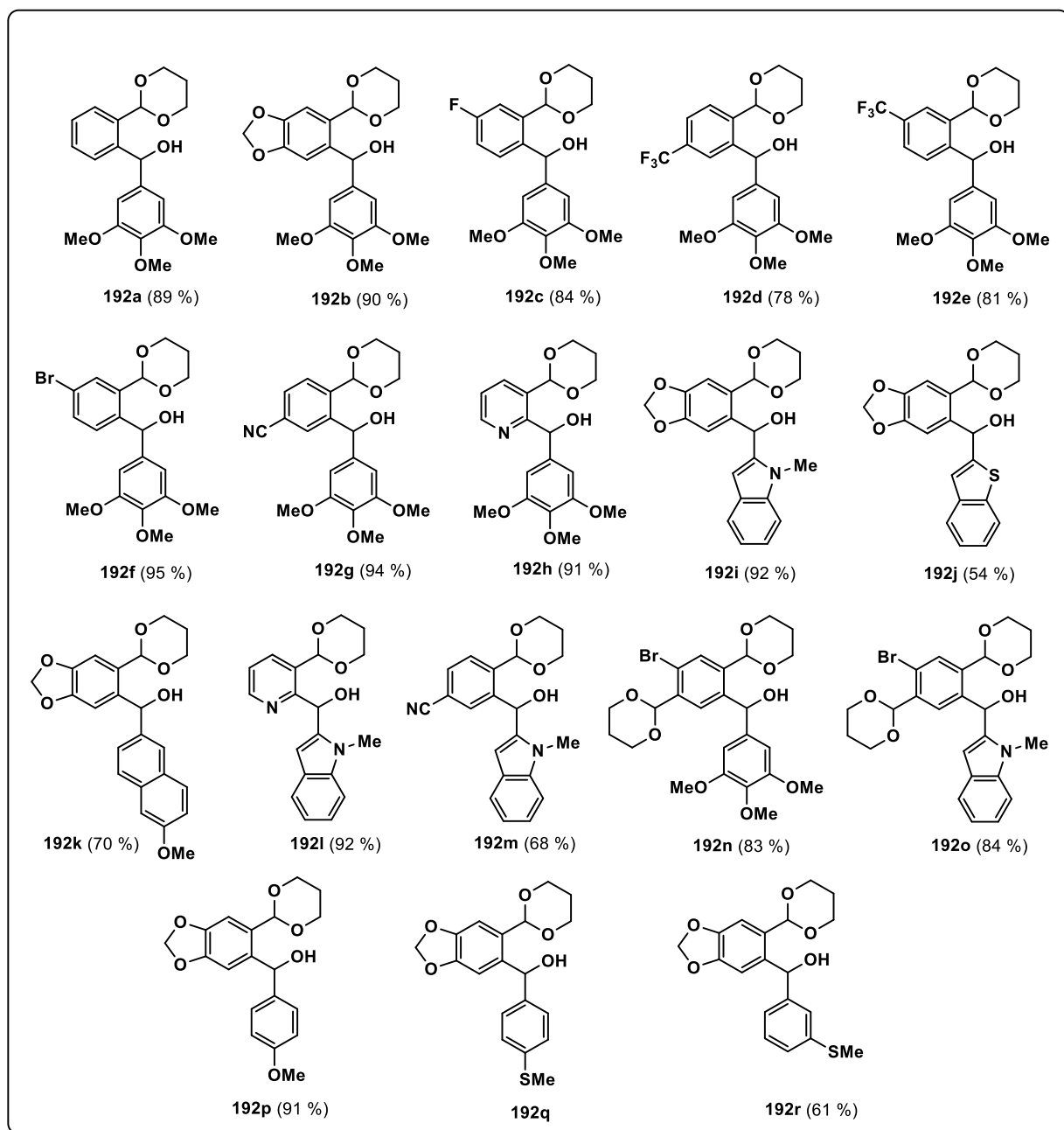
Stosując powyższe metody otrzymano 9 różnych acetalu **183-191**, które wykorzystano dalej w syntezie alkoholi diarylometylowych **192a-r**. Obydwie procedury charakteryzowały się bardzo dobrymi wydajnościami, jednak druga metoda przyniosła nieco lepsze rezultaty, ponieważ wydajność procesu dla wszystkich przykładów wyniosła 80 - 97 % (Schemat 46).

3.1.1.2. Synteza alkoholi diarylometylowych (**192**)



Schemat 47. Schemat reakcji otrzymywania diarylometanoli **192**.

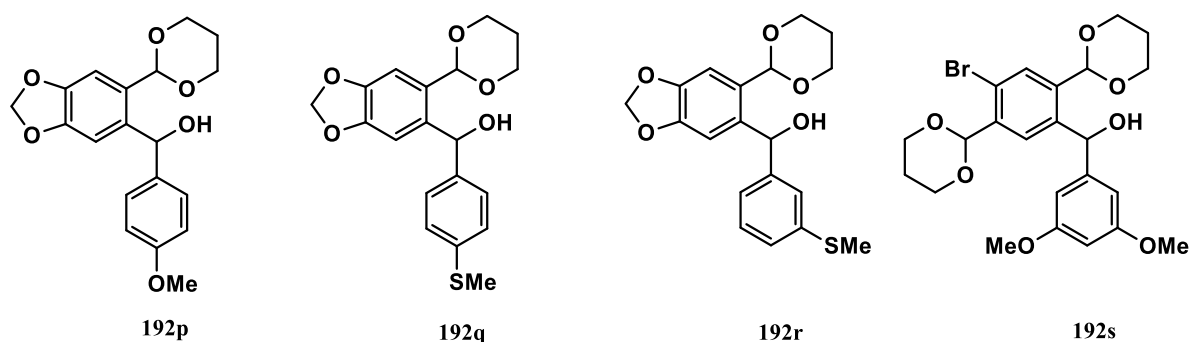
W wyniku zastosowania opracowanej wcześniej metody syntezy diarylometanoli **192** [79], która bazuje na reakcji wymiany atomu bromu na lit w *orto*-bromo acetalach aldehydów aromatycznych i heteroaromatycznych **183-191** a następnie reakcji kondensacji otrzymanych litopochodnych, z aromatycznymi aldehydami, otrzymywano odpowiednie diarylometanole **192** (Schemat 47). Aldehydy zastosowane w reakcji kondensacji ze związkami **183-191**, były dostępne handlowo. Omawiana reakcja była prowadzona w suchym THF, początkowo w temperaturze $-78\text{ }^\circ\text{C}$. W tych warunkach do rozpuszczonego wcześniej substratu **183-191** dodawano kolejno *n*-BuLi oraz aromatyczny aldehyd Ar-CHO. Następnie pozwolono aby mieszanina osiągnęła temperaturę $-10\text{ }^\circ\text{C}$ i wtedy dodawano wodny nasycony roztwór NH_4Cl . Surowy produkt oczyszczano za pomocą zautomatyzowanej chromatografii kolumnowej typu flash. Wykorzystując zaprezentowaną metodę uzyskano bibliotekę 18 alkoholi **192a-r**. Większość z nich uzyskano z bardzo dobrymi wydajnościami, powyżej 78 % (Rysunek 3). Wyjątek stanowiły alkohole: **192k** (70 %), **192j** (54 %), a także **192r** (61 %), które otrzymano z nieco mniejszymi wydajnościami.



Rysunek 3. Biblioteka otrzymanych diarylometanoli **192a-r**.

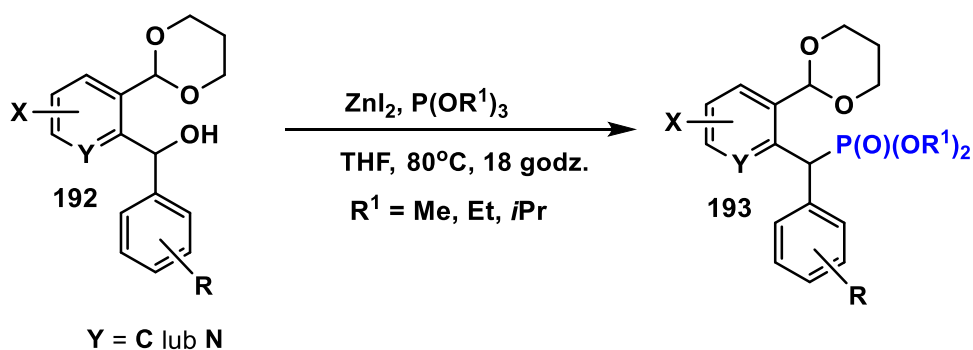
Jednak zastosowanie powyższej sekwencji reakcji wobec niektórych substratów nie zawsze prowadziło do powstania oczekiwanych połączeń. Taki problem zaistniał w przypadku prób syntezy alkoholu **192s**, którego nie udało się wydzielić, pomimo prób optymalizacyjnych, które skupiały się głównie na szybkości dodawanego *n*-BuLi oraz 3,5-dimetoksybenzaldehydu, a także na doborze stężenia wkraplanego *n*-BuLi.

W pozostałych eksperymentach, ograniczeniem była trudność w doborze odpowiednich warunków, które umożliwiłyby wyodrębnienie produktów z mieszaniny poreakcyjnej ze względu na nieznaczne różnice w wartościach współczynnika opóźnienia (inaczej: podziału, przesunięcia) R_f (*retardation factor*) dla produktu i związków ubocznych. Problem ten pojawił się w przypadku diarylometanofosfonianów **192p-r**, które w pierścieniu aromatycznym posiadały jedną grupę metoksyłową lub tiometoksyłową w pozycji *para*- lub *meta* pierścienia (Rysunek 4). Związku **192q** nie udało się doczyścić, dlatego w kolejnym etapie (podrozdział 3.1.1.3.) stosowano surową mieszaninę.



Rysunek 4. Diarylometanole trudne do wyodrębnienia z mieszaniny poreakcyjnej.

3.1.1.3. Synteza diarylometanofosfonianów dialkilu (**193**)



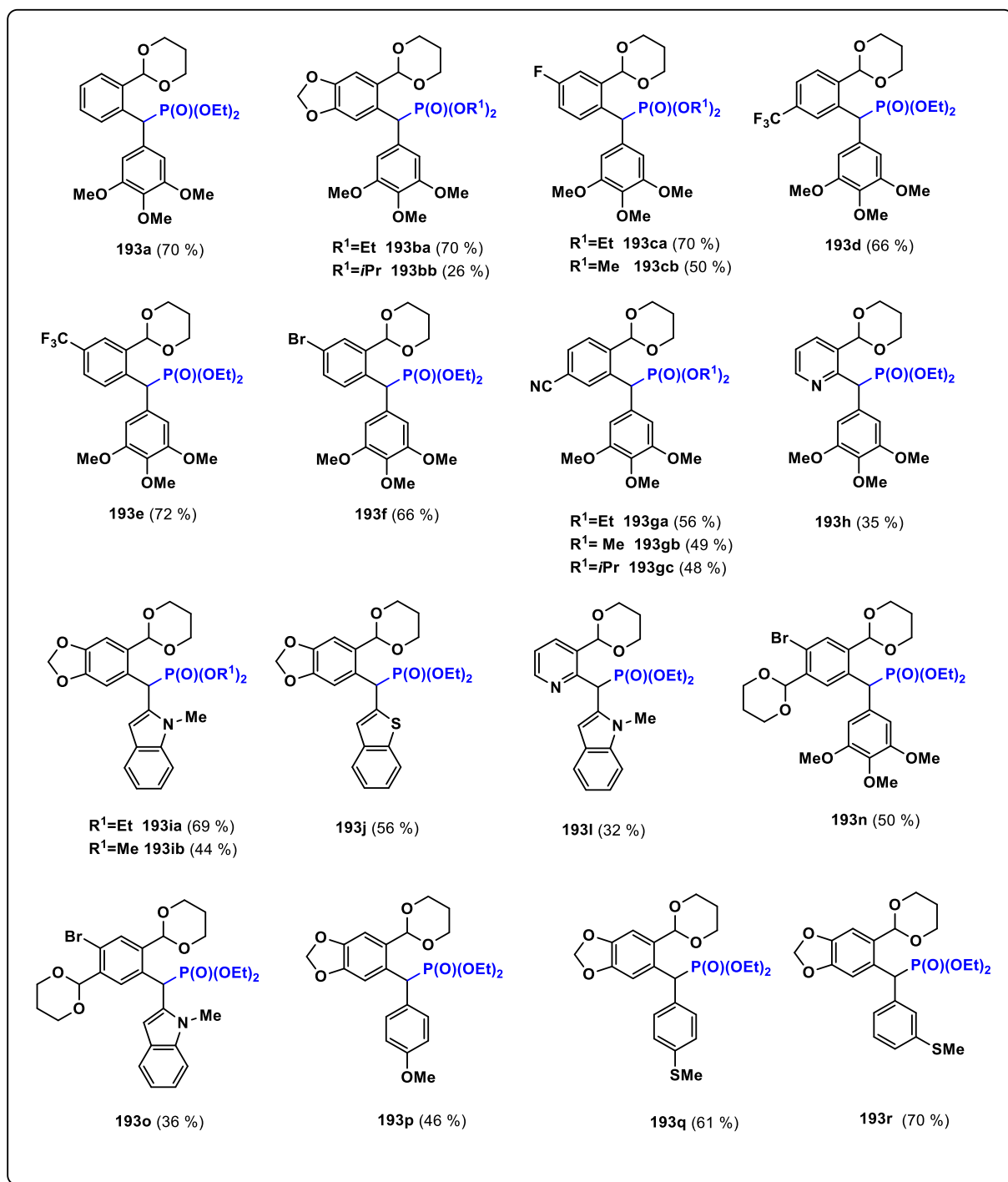
Schemat 48. Schemat ogólnej reakcji typu Michaelisa-Arbuzowa z ZnI_2 prowadzącej do fosfonianów **193**.

Wszystkie otrzymane wcześniej diarylometanole **192** poddano reakcji typu Michaelisa-Arbuzowa, stosując jej modyfikację, która została wcześniej opracowana przez Wiemera i współpracowników [80, 81]. Należy jednak podkreślić, że autorzy zastosowali opisywaną metodę

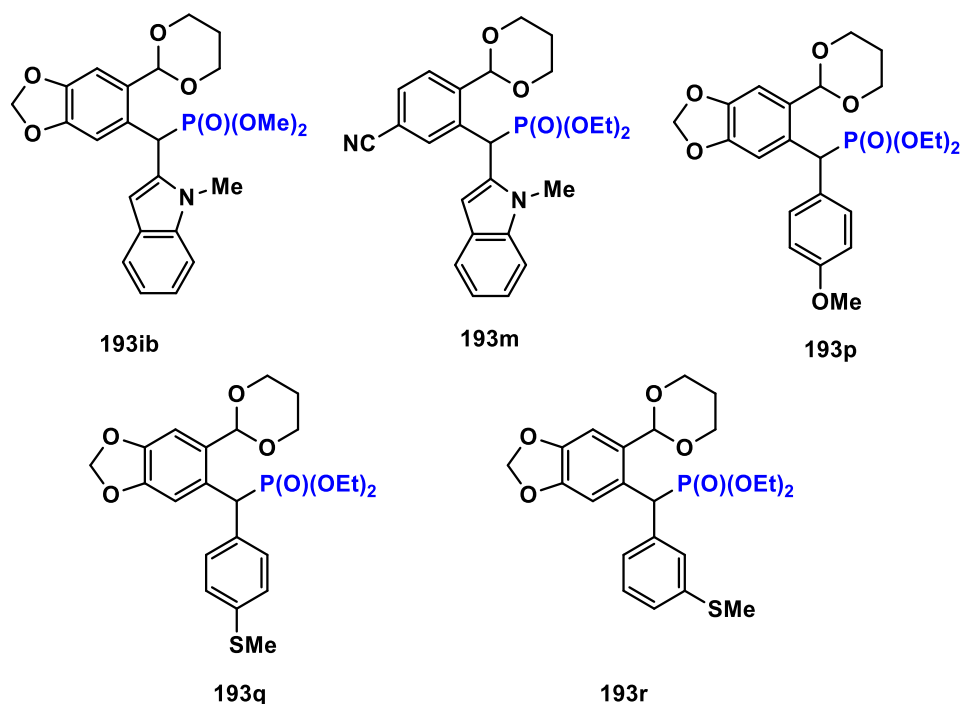
wyłącznie do alkoholi alilowych i benzytowych, co doprowadziło do syntezy odpowiednich fosfonianów diallilu oraz dibenzylu.

Niniejsze badania stanowią rozszerzenie tej reakcji, ponieważ po raz pierwszy wykorzystano omawianą procedurę do alkoholi dibenzylowych zawierających na jednej z jednostek aromatycznych wrażliwą na działanie kwasów Lewisa i Bronsteda, grupę acetalową w niekorzystnej, sterycznie zawadzonej pozycji *orto*, co mimo to prowadziło do otrzymania diarylometanofosfonianów dialkilu **193** (Schemat 48). W omawianych doświadczeniach z powodzeniem wykorzystano fosforyny: trimetylu, trietylu oraz triizopropylu, dzięki czemu uzyskano 20 nowych, nieznanych w literaturze fosfonianów dialkilu **193** (Rysunek 5). Dodatkowym sukcesem było otrzymanie fosfonianów dimetylu, które są najmniej trwałymi fosfonianami i nie były wcześniej syntezowane za pomocą tej procedury.

Jak wskazano powyżej, zastosowana reakcja typu Michaelisa – Arbuzowa była prowadzona między diarylometanolami **192**, a odpowiednimi fosforynami trialkilu. W uzupełnieniu należy dodać, że katalizatorem reakcji był kwas Lewisa (ZnI_2), a cały proces był prowadzony w THF w kolbie typu Schlenk, w temperaturze wyższej niż temperatura wrzenia rozpuszczalnika ($80\text{ }^\circ\text{C}$). Czas reakcji wynosił 18 godzin. Następnie otrzymane fosfoniany poddawano ekstrakcji oraz oczyszczaniu za pomocą chromatografii kolumnowej typu flash. Najlepsze wydajności uzyskano dla fosfonianów dietylu, które zwykle mieściły się w granicach 50 – 72 %. Natomiast, przy syntezie fosfonianów dimetylu oraz diizopropylu, zawsze obserwowano spadek wydajności.



Rysunek 5. Biblioteka otrzymanych diarylometanofosfonianów dialkilu **193**.

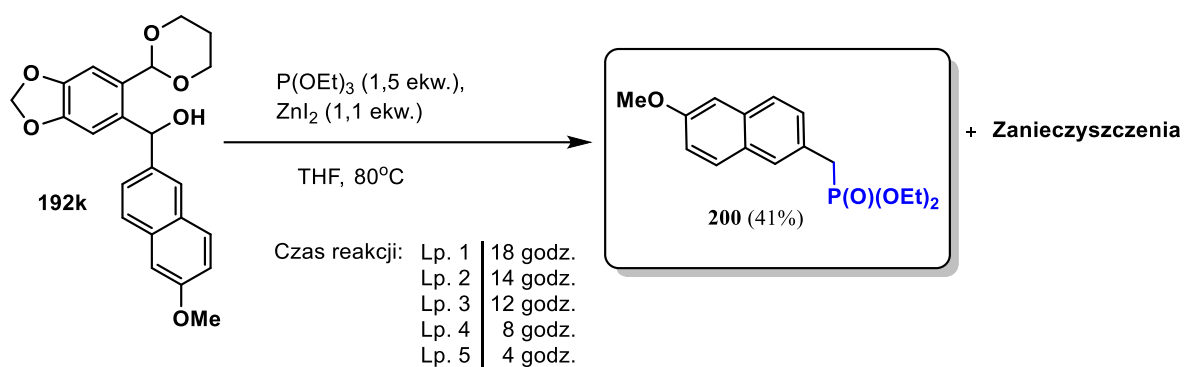


Rysunek 6. Diarylometanofosfoniany dialkilu trudne do wyodrębnienia z mieszaniny poreakcyjnej.

Jak wspomniano powyżej, otrzymane diarylometanole **192** w przeważającej większości skutecznie przekształcano w pochodne fosfonianowe **193**. Niemniej jednak w przypadku niektórych układów, występowały trudności z ich wyizolowaniem. Do tej grupy należały: fosfoniany dimetylu **193ib**, oraz dietylu **193m** z układem indolu, a także fosfoniany **193p-r**, które w pierścieniu aromatycznym posiadały grupę metoksyową lub tiometoksyową w pozycji *para*- lub *meta* pierścienia (Rysunek 6). Jak wskazano wcześniej, problem ten pojawił się już na etapie wyodrębniania prekursorów związków **193p-r** (podrozdział 3.1.1.2.). Pomimo starań nie wyizolowano związku **193ib** z mieszaniny poreakcyjnej, dlatego do reakcji cyklizacji opisanej w podrozdziale 3.1.1.3. zastosowano mieszaninę surową.

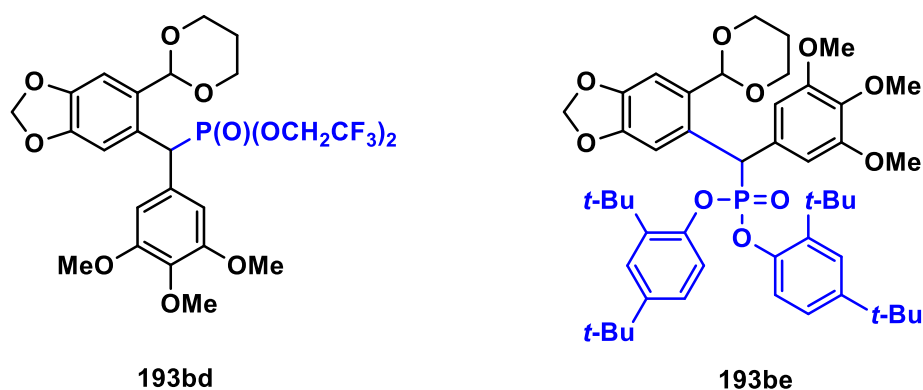
Natomiast związek **193m** powstawał w niewielkiej ilości, a w mieszaninie poreakcyjnej przeważały trudne do usunięcia, zanieczyszczenia. Ze względu na brak możliwości pełnej charakterystyki fosfonianu **193m** oraz fakt, że próby cyklizacji surowej mieszaniny, nie prowadziły do powstania acenofosfonianu, dalszych badań nie kontynuowano.

W przypadku reakcji alkoholu **192k** z fosforem trietylu nieoczekiwanie wyizolowano 6-metoksy-2-naftylometanofosfonian dietylu **200** (Schemat 49). Działania optymalizacyjne, mające na celu otrzymanie pożądanego produktu w omawianej reakcji, jak np. skrócenie czasu reakcji z 18 do 4 godzin (Lp. 1-5, Schemat 49) nie dały oczekiwanego diarylometanofosfonianu.



Schemat 49. Produkt uboczny **200** powstający w reakcji alkoholu **192k** z fosforem trietylu.

W celu otrzymania strukturalnie-zróżnicowanych acenów w funkcji diestrowej fosfonianu, w reakcji Arbuzowa z diarylometanolami użyto fosforu tri(2,2-trifluoroetylu) oraz sterycznie zawadzony fosfor tri(2,4-di-*tert*-butylofenylo). Jednak pomimo wielu prób optymalizacji obu reakcji, nie otrzymano oczekiwanych produktów **193bd** oraz **193be** (Rysunek 7).

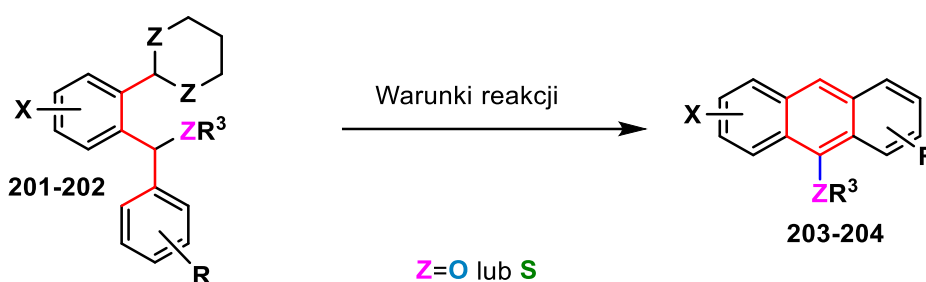


Rysunek 7. Diarylmetanofosfoniany, które w reakcji diarylmetanoli z nietypowymi fosforami nie tworzyły się.

3.1.2. Reakcja cyklizacji *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera

Dysponując otrzymanymi diarylmetanofosfonianami dialkili **193** można było przystąpić do ich cyklizacji prowadzącej do powstania (hetero)acenofosfonianów **194**. W tym celu, zastosowano łagodne i przyjazne dla środowiska warunki, które były wcześniej wykorzystane w zespole Pana Prof. Piotra

Bałczewskiego w celu cyklizacji diarylometanoeterów **201** [82, 83] oraz ich tioeterowych pochodnych **202** [78], do odpowiednich (hetero)acenów **203-204** (Schemat 50). Autorzy opracowali reakcję cyklizacji *hetero*-Friedela-Craftsa-Bradshera (*hetero*-F-C-B), która jest modyfikacją reakcji Friedela-Craftsa i reakcji cyklizacji Bradshera, a następnie używali jej w stosunku do wspomnianych *orto*-acetalodiarylometanoeterów **201** oraz analogicznych tioeterów **202**. Warto nadmienić, że znana od 1940 roku, cyklizacja Bradshera jest reakcją przebiegającą według mechanizmu S_EAr w dość drastycznych warunkach, w wyniku ogrzewania substratu w wysokiej temperaturze (150 °C), w obecności 34 %-owego kwasu $HBr-CH_3COOH$ przez 4 dni [84, 85].

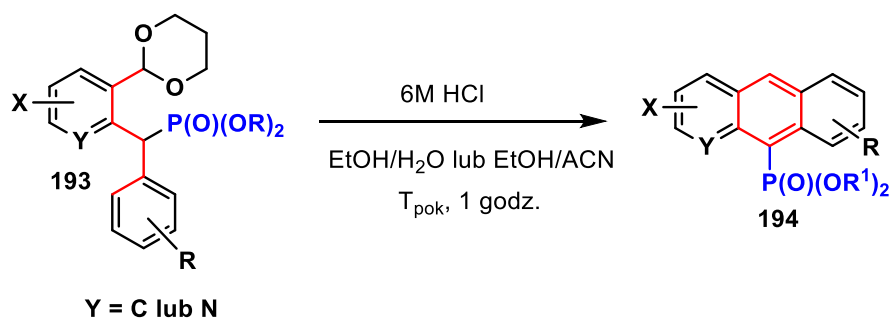


Substrat	Warunki reakcji
$(Ar)_2CH-OR^3$	1M HCl, MeOH, $T_{pok.}$, 60 godz. lub temp. wrzenia przez 12 godz.
$(Ar)_2CH-SR^3$	$FeCl_3$, KI, MeOH, $T_{wrz.}$, 30 min.-24 godz.

$R^3 = Me$; benzyl; 2-metylnaftył; *n*-butyl; *n*- $H_{16}C_{33}$.

Schemat 50. Schemat ogólny reakcji cyklizacji *hetero*-F-C-B diarylometaloeterów **201** ($Z=O$) oraz tioeterów **202** ($Z=S$) posiadających ugrupowanie *orto*-acetalowe w układzie aromatycznym (Ar).

Oryginalnie, reakcja cyklizacji *okso*-F-C-B wobec eterów **201** była prowadzona w obecności wodnego roztworu 1 M HCl, natomiast reakcja *tio*-F-C-B zastosowana wobec tioeterów **202** wymagała bezwodnych warunków, tj. kwasu Lewisa, $FeCl_3$ z KI. Cały proces przebiegał w temperaturze pokojowej (przez 60 godzin) lub w temperaturze wrzenia mieszaniny metanolu z wodą lub czystego metanolu (przez 30 min. do 24 godz.). Warunki te były indywidualnie dostosowywane do reaktywności substratów, jednak dla wszystkich układów pozostawały znacznie łagodniejsze w stosunku do warunków opisanych wcześniej przez Bradshera.



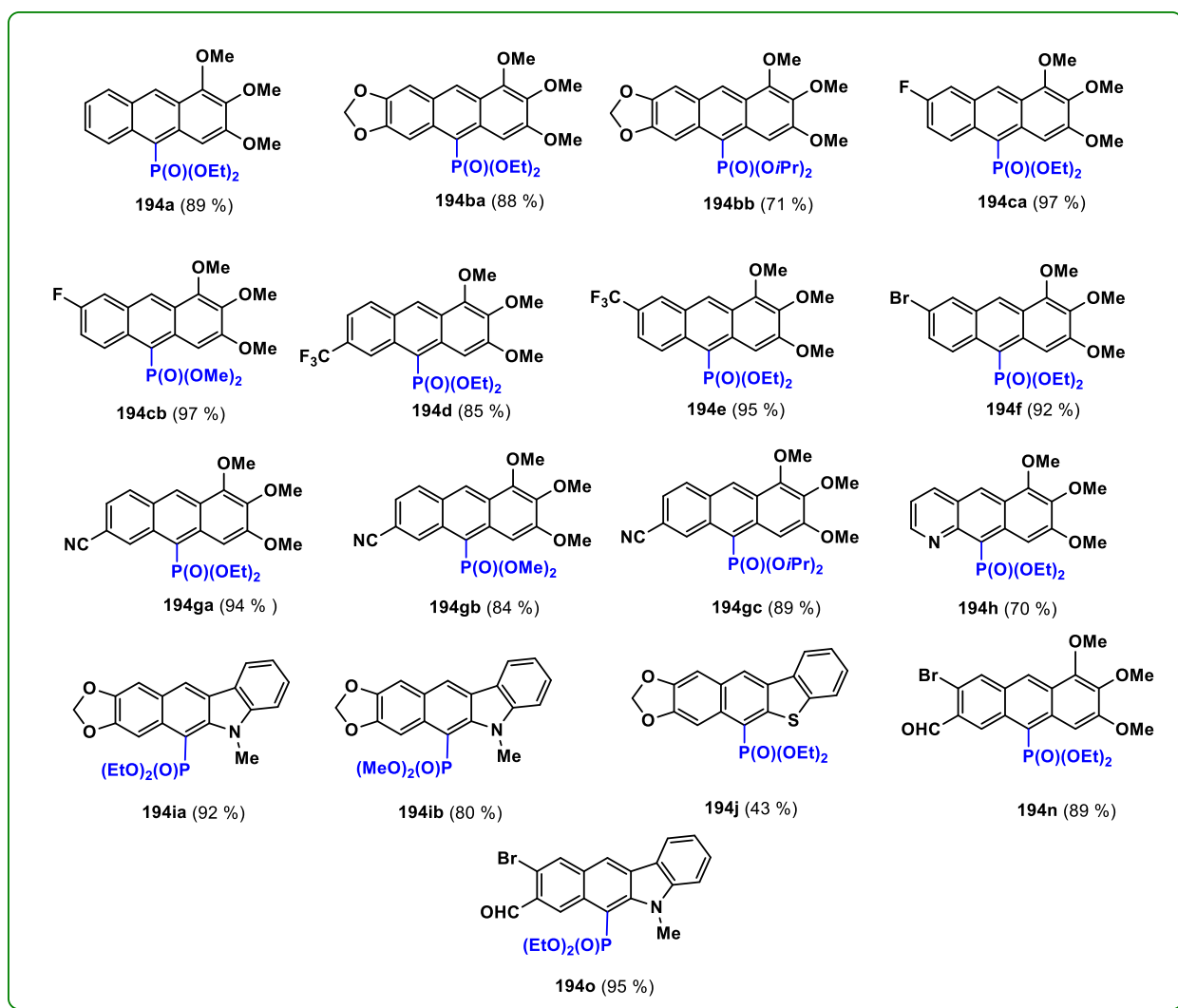
Schemat 51. Schemat ogólny przedstawiający reakcję cyklizacji *fosfo*-F-C-B diarylometanofosfonianów dialkilu **193**. Proces cyklizacji fosfonianów **193h**, **193ia**, **193ib**, **193n**, oraz **193o** prowadzono w ACN.

Cyklizację *fosfo*-F-C-B diarylometanofosfonianów dialkilu **192** prowadzono w mieszaninie wody z etanolem (lub ACN dla fosfonianów **193h**, **193ia**, **193ib**, **193n**, oraz **193o**) przy użyciu kwasu Brönsteda, którym w tym przypadku był 6M kwas solny (Schemat 51). Reakcja zachodziła w temperaturze pokojowej w ciągu godziny, jednak przyjęty czas reakcji był tylko formalny, ponieważ sam proces zwykle zachodził znacznie szybciej. Następnie za pomocą stałego węgla sodu zobojętniano kwas obecny w mieszaninie reakcyjnej i dalej stosowano klasyczne metody oczyszczania związków, które dokładniej opisano w części eksperymentalnej rozprawy.

W celu określenia rzeczywistego czasu reakcji przeprowadzono doświadczenie, w którym badano jej postęp za pomocą płytki TLC oraz techniki magnetycznego rezonansu jądrowego. W badaniu tym pobierano próbki z mieszaniny reakcyjnej po 5, 15 oraz 30 minutach od rozpoczęcia procesu cyklizacji. We wszystkich trzech przypadkach reakcję przerywano poprzez dodanie do próbki wspomnianego wcześniej, stałego węgla sodu. Następnie próbki te poddawano ekstrakcji i oddzielano fazę organiczną od wodnej. Po wysuszeniu fazy organicznej nad MgSO_4 oddzielano ją od środka suszącego i otrzymane próbki poddawano wspomnianym wyżej badaniom. We wszystkich próbkach stwierdzono obecność produktu i brak substratu oraz innych zanieczyszczeń, co dowodzi że reakcja zwykle zachodzi już po 5 minutach oraz że dłuższy czas reakcji nie powoduje rozkładu, czy hydrolizy powstałych produktów. Dodatkowo, eksperyment ten wstępnie wykazał, że otrzymane 10-(hetero)antracenofosfoniany dialkilu oraz układy czteropierścieniowe **194** są trwałe w środowisku kwasowym, co potwierdzono w części 3.3., dotyczącej hydrolizy fosfonianów **194**. Natomiast zastosowanie w reakcji mniejszego stężenia kwasu solnego (1 M HCl), wydłużyło czas jej trwania do maksymalnie kilku godzin, jednak obserwowany postęp procesu wciąż był dużo szybszy niż dla diarylometyloeterów z grupą 10-OR **201**, **202**.

Badania opisane w niniejszej pracy wykazały, że reakcja *fosfo*-F-C-B, zastosowana wcześniej wobec eterów **201** i tioeterów **202**, może być z dużym powodzeniem zaadaptowana do cyklizacji

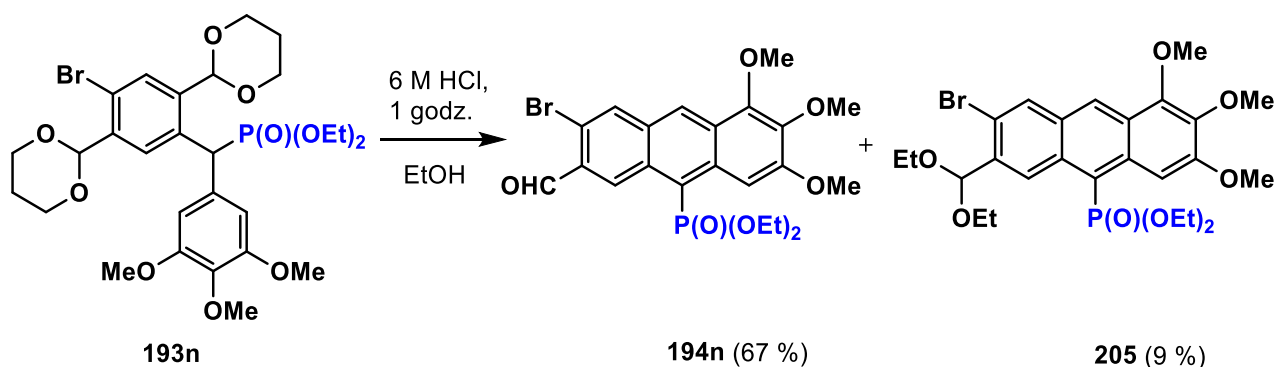
fosfonianów **193**. W wyniku zastosowania tej metody otrzymano bibliotekę wysoko podstawionych 10-(hetero)acenofosfonianów **194** zaopatrzonych w grupy chemiczne o zróżnicowanym charakterze elektronowym. Wszystkie związki uzyskano z bardzo dobrymi wydajnościami, powyżej 80% dla większości układów (Rysunek 8). Wprowadzenie atomu fosforu do układu diarylometylowego sprawiło, że czas reakcji cyklizacji *fosfo*-F-C-B uległ znacznemu skróceniu w porównaniu do eterów **201** i tioeterów **202** [82, 83] oraz **202** [78]. W przypadku cyklizacji pochodnych tioeterowych **202**, należało użyć bezwodnego układu „redox”: FeCl₃ wraz z KI, który generował wolny jod, zamiast wodnego roztworu kwasu solnego, jak dla eterów **201** (Schemat 50).



Rysunek 8. Biblioteka otrzymanych 10-(hetero)acenofosfonianów **194**.

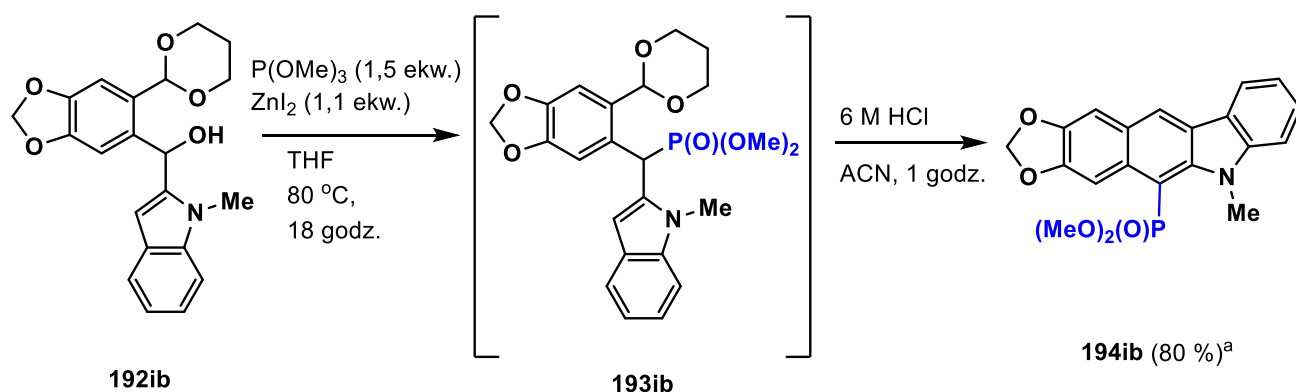
Jak wspomniano powyżej, rozpuszczalnikiem wybranym do reakcji cyklizacji był etanol, jednak niektóre diarylometanofosfoniany **193h**, **193ia**, **193ib** oraz **193o**, ze względu na słabą rozpuszczalność w EtOH, cyklizowano w acetonitrylu. Rozpuszczalnik ten zastosowano również wobec związku **193n**, ponieważ w tym przypadku, wykorzystanie etanolu powodowało acetalizację grupy aldehydowej

prowadzącą do powstawania produktu ubocznego **205** (9 %) (Schemat 52). Produkt docelowy **194n** wyodrębniono z wydajnością 67 %, natomiast zastosowanie czystego ACN poprawiło wydajność cyklizacji.



Schemat 52. Mieszanina produktów powstająca w wyniku reakcji cyklizacji związku **193n** w EtOH.

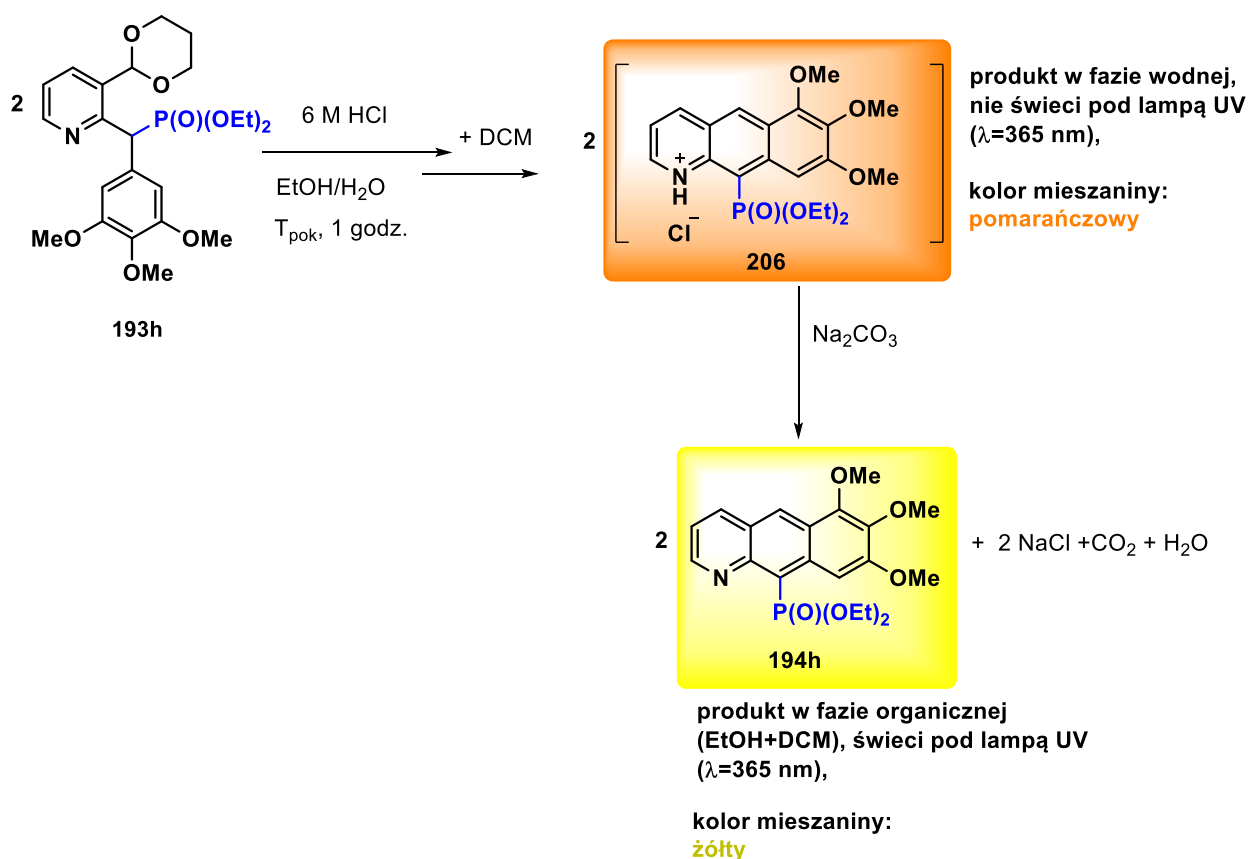
W przypadku diarylometanolu **193ib**, ze względu na kłopoty z oczyszczeniem produktu **193ib** z mieszaniny poreakcyjnej, reakcję cyklizacji przeprowadzono na surowej mieszaninie (Schemat 53). Oczekiwany produkt **194ib** otrzymano z wydajnością 80 % po dwóch etapach.



Schemat 53. Reakcja cyklizacji diarylometanofosfonianu dimetylu **193ib** bez jego wyodrębniania z mieszaniny poreakcyjnej (^a wydajność po dwóch etapach).

Innym ciekawym przykładem była synteza heteroacenu **194h**, zawierającego w strukturze jednostkę benzo[g]chinoliny. Odkryto, że związek ten, z uwagi na obecność zasadowego atomu azotu chinoliny, mógłby posłużyć jako wskaźnik pH. Mianowicie, zaobserwowano, że po cyklizacji w wodnym roztworze etanolu, w środowisku kwasowym, barwa roztworu była intensywnie pomarańczowa, a sam produkt nie wykazywał fluorescencji. Po dodaniu rozpuszczalnika organicznego niemieszającego się z wodą, (np. DCM), obserwowano, że barwa pozostawała w warstwie wodnej. Dodatek węgla sodu i doprowadzenie roztworu do pH~7 sprawiały, że roztwór zmieniał barwę na

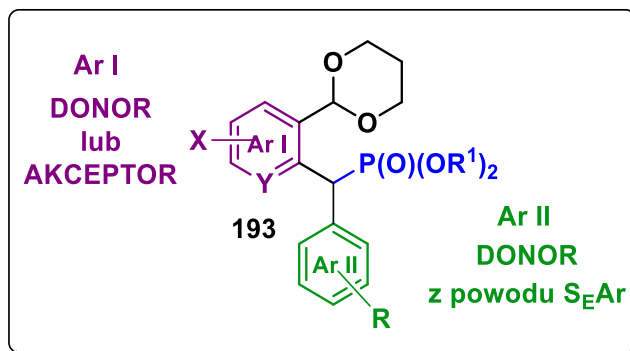
żółtą, co oznaczało, że oczekiwany produkt **194h** przechodził do fazy organicznej (EtOH+DCM). Jednak nie była to jedyna zaobserwowana zmiana, ponieważ uzyskany układ wykazywał fluorescencję, widoczną w świetle UV ($\lambda=365$ nm). Na tej podstawie stwierdzono, że przed dodaniem węgla sodu, w fazie wodnej znajdował się chlorowodorek **206** (Schemat 54), a dodatek węgla, przekształcał go w pożądany produkt **194h**. Jego właściwości fotofizyczne zostały dokładniej opisane w podrozdziale 3.7. rozprawy.



Schemat 54. Przejściowy produkt w postaci chlorowodoru **206**, powstający w wyniku reakcji cyklizacji związku **193h**.

Stosowana w niniejszej pracy, reakcja cyklizacji *fosfo*-F-C-B charakteryzuje się dobrymi wydajnościami i bardzo łagodnymi warunkami reakcji w porównaniu z innymi znanymi reakcjami przebiegającymi według mechanizmu substytucji elektrofilowej aromatycznej (S_EAr). Wymaga ona, aby stosowane substraty **193** zawierały grupy elektronodonorowe w pierścieniu II (Ar II, Schemat 55). Grupy te aktywują pierścień aromatyczny poprzez zwiększenie gęstości elektronowej, w efekcie czyniąc go bardziej podatnym na atak elektrofilowy [86].

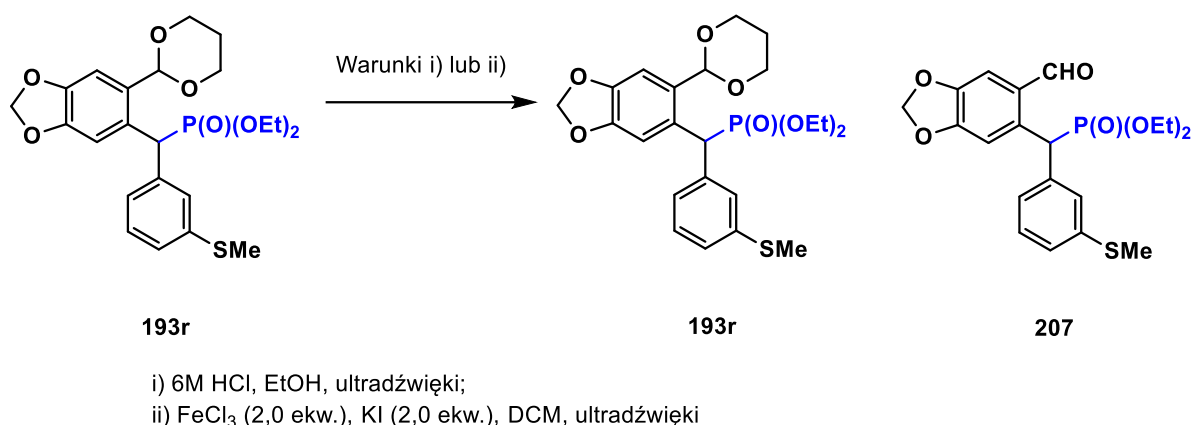
W kwestii doboru podstawników w pierścieniu I (Ar I, Schemat 55) istnieje duża dowolność, ponieważ mogą to być zarówno grupy elektronodonorowe, jak i elektronoakceptorowe. Co więcej, nie ma konieczności aby w omawianym pierścieniu (Ar I) znajdowały się jakiekolwiek podstawniki, ponieważ charakter elektronowy tego pierścienia nie warunkuje przebiegu reakcji.



Schemat 55. Warunki jakie może (Ar I) i powinien (Ar II) spełniać diarylmetanofosfonian dialkilu **193** w reakcji cyklizacji *fosfo-F-C-B*.

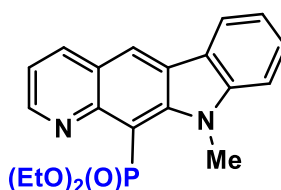
Dodatkowo, nie tylko rodzaj podstawników w pierścieniu aromatycznym II (Schemat 55) ma znaczenie. Istotne są też pozycje, które powinny zajmować te podstawniki, by wspierać cały proces cyklizacji. Badania prowadzone w omawianej pracy ujawniły, że znaczące dla powodzenia tego procesu są pozycje *meta*.

Stąd, pomimo wielu, bardzo dobrych rezultatów uzyskanych w wyniku cyklizacji różnorodnych diarylmetanofosfonianów dialkilu **193** pojawiło się kilka wyjątków i niektóre związki nie ulegały temu procesowi w standardowych warunkach. Jak wspomniano powyżej, wystąpiły trudności z cyklizacją w układach z podstawnikami w nieuprzywilejowanej pozycji *para* pierścienia II **193p-q**, nawet wtedy, gdy podstawniki te miały charakter elektronodonorowy. Zaskakujący jest fakt, że wystąpił także problem z cyklizacją związku **193r** z grupą SMe w pozycji *meta* (Schemat 56). Również wspomaganie ultradźwiękami w warunkach standardowych (w obecności 6 M HCl) nie przyniosło zamierzonego efektu, a w mieszaninie poreakcyjnej znajdował się wyłącznie substrat **193r** oraz produkt deprotekcji grupy acetalowej, **207**. Zastosowanie układu FeCl₃ z KI w DCM w połączeniu z ultradźwiękami ponownie skutkowało otrzymaniem mieszaniny związków **193r** oraz **207**. Wobec związku **193p** zastosowano analogiczne procedury z podobnym skutkiem, otrzymując substrat z odblokowaną grupą aldehydową. Ultradźwięki stosuje się zwykle w reakcjach heterogenicznych (przykład w podrozdziale 3.6.). W układach homogenicznych reakcje zwykle przebiegają drogą rodnikową [87]. Doświadczenia przeprowadzone wcześniej w naszym zespole wykazały, że technika sonochemiczna przyspieszała homogeniczne reakcje cyklizacji, przebiegające według mechanizmu S_EAr, diarylmetanoeterów **201** oraz tioeterowych pochodnych **202** [88].



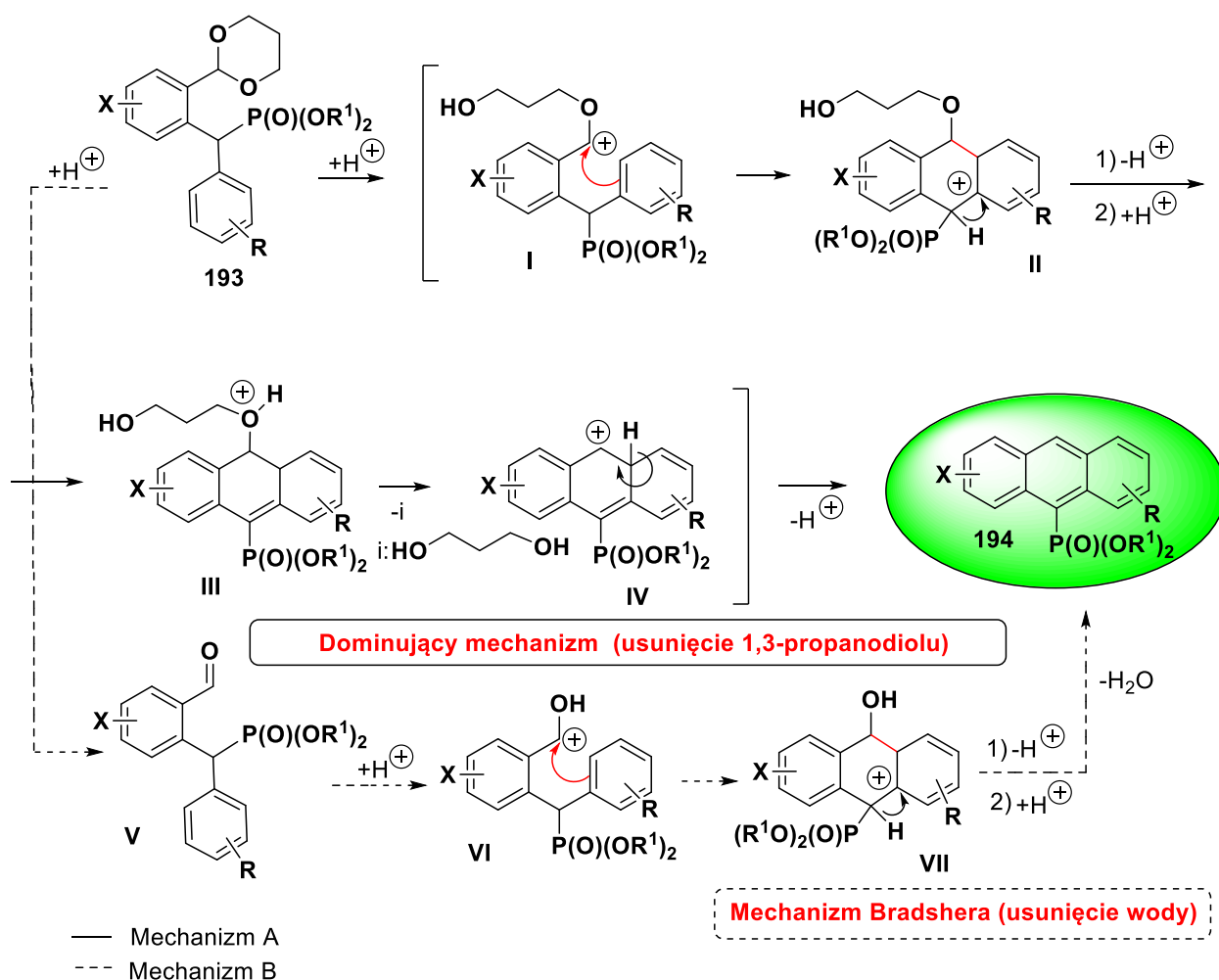
Schemat 56. Próba cyklizacji diarylometanofosfonianu dietylu **193r**.

Z kolei reakcja cyklizacji związku **193l** prowadziła do powstania odpowiedniego produktu **194l**, jednak w mieszaninie poreakcyjnej obecny był nadal nieprzereagowany substrat oraz śladowe ilości produktów ubocznych, co utrudniało izolację czystego produktu. W konsekwencji nie było możliwe przeprowadzenie jego pełnej charakterystyki spektroskopowej.



Rysunek 9. Trudny do wyizolowania produkt cyklizacji diarylometanofosfonianu **193l**.

Poniżej zaprezentowano dwa możliwe warianty mechanizmu reakcji cyklizacji *fosfo*-F-C-B wielokrotnie podstawionych diarylometanofosfonianów dialkilu **193** do odpowiednich 10-antracenofosfonianów **194**. W pierwszym, dominującym mechanizmie, reakcja przebiega poprzez przejściowy karbokation I utworzony w wyniku otwarcia uprotonowanego pierścienia acetalu (A, strzałki – linia ciągła, Schemat 57). Dalej, wg tego mechanizmu następuje elektrofilowe zamknięcie pierścienia prowadzące do powstania cyklicznego karbokationu II. W kolejnym etapie następuje eliminacja protonu w pozycji alfa do fosfonianu, która prowadzi do powstania wiązania podwójnego w środkowym pierścieniu oraz uprotonowanie atomu tlenu, znajdującego się w łańcuchu 1,3-propanodiolu (związek przejściowy III), co dalej prowadzi do eliminacji 1,3-propanodiolu i utworzenia karbokationu IV. Pełna aromatyzacja pierścienia następuje w wyniku odejścia kolejnego protonu prowadząc do powstania końcowego produktu **194**.



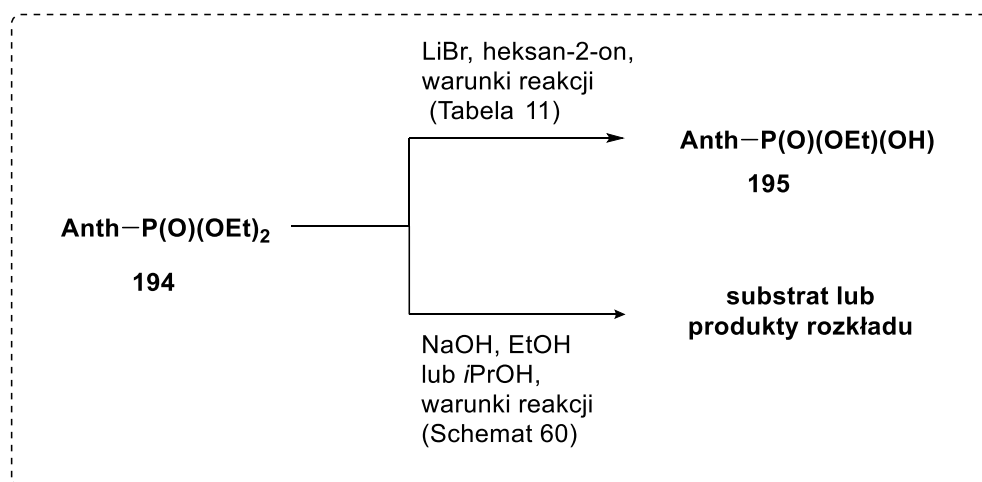
Schemat 57. Proponowane mechanizmy reakcji cyklizacji *fosfo*-F-C-B z dominującym mechanizmem typu A.

Natomiast, w drugim mechanizmie (B, strzałki – linia przerywana), dochodzi do pełnej hydrolizy grupy acetalowej w substracie **193**. Jego skutkiem jest powstanie aldehydu **V**, który dalej ulega protonowaniu. Następnie ma miejsce cyklizacja powstałego karbokationu **VI** do pożądanego produktu **194**, poprzez pośredni karbokation **VII**, który po uprotonowaniu ulega dehydratacji, jak w klasycznej reakcji Bradshera (Mechanizm B). Mechanizm A wyraźnie dominuje nad mechanizmem B. Wynika to z faktu, że powstający szybciej mniej stabilizowany karbokation **I** jest bardziej reaktywny, niż stabilizowany przez rezonans karbokation **VI**, który powstaje w wyniku protonowania aldehydu tworzącego się w dodatkowej reakcji deacetalizacji w środowisku kwasowym reakcji (Schemat 57). Zatem reakcja *fosfo*-F-C-B angażująca aromatyczne acetale przebiega według niezależnego mechanizmu w stosunku do klasycznej reakcji Bradshera, której mechanizm oparty jest na protonowaniu aromatycznych aldehydów.

Dysponując różnorodnymi 10-(hetero)acenofosfonianami dimetylu oraz dietylu **194** można było przystąpić do dalszej modyfikacji tych układów w obrębie grupy fosfonianowej. Przekształcenia te zostały opisane w podpunktach **3.2.**, **3.3.** oraz **3.4.**

3.2. Synteza wielokrotnie podstawionych monoestrów kwasu 10-antracenofosfonowego (**195**)

To z pozoru proste przekształcenie, jakim wydaje się być selektywne usunięcie jednej z grup alkilowych w 10-antracenofosfonianie dialkilu **194**, w praktyce okazało się być dość skomplikowane. W literaturze można znaleźć wiele metod reakcji monodealkilowania funkcji estrowej fosfonianów, jednak większość z nich dotyczy prostszych układów a nie tak, jak w omawianym przypadku, fosfonianów zawierających, wielopodstawiony układ aromatyczny. Stąd, wśród różnorodnych metod znanych w literaturze, niezbędne było znalezienie tej najbardziej odpowiedniej, która po badaniach optymalizacyjnych, pozwoliłaby na otrzymanie odpowiednich monoestrów kwasu 10-antracenofosfonowego **195** z dobrą wydajnością (Schemat 58).



Schemat 58. Schemat ogólny, przedstawiający metody monodealkilowania diestrów fosfonianowych, które przetestowano w niniejszej rozprawie.

Pierwszą metodą, którą wykorzystano była reakcja z LiBr, opracowana w zespole Prof. Henryka Krawczyka z PŁ i poddawana dalszej optymalizacji w zespole Prof. Tadeusza Gajdy [89, 90]. Początkowo, w oparciu o opisane procedury, wybrany 10-antracenofosfonian dietylu (1 ekw.) **194ba** wraz z LiBr (1,2 ekw.) ogrzewano przez około 2 godz. w heksan-2-onie, w temperaturze 95-106 °C (Tabela 11, Lp. 1, 3). Początkowo, modyfikacja opisanej procedury, ograniczała się jedynie do zmiany rozpuszczalnika, heksan-2-on zastąpił stosowane przez autorów pentan-2-on lub nonan-5-on. Jednak wykorzystanie tych, zbliżonych do oryginalnych, warunków reakcji, albo nie prowadziło do powstania

monoestru kwasu 10-antracenofosfonowego **195ba** albo prowadziło do powstania mieszaniny substratu z produktem, trudnej do rozdzielenia. Z tego względu przeprowadzono dalsze badania optymalizacyjne, w których zmieniano poszczególne parametry, jak np. czas reakcji. W związku z tym wydłużono czas reakcji do 18 godz. przy jednoczesnym zachowaniu pozostałych parametrów bez zmian (Tabela 11, Lp. 2). Modyfikacja ta, doprowadziła do otrzymania produktów rozkładu. Następnie ponownie zmieniono czas reakcji, który wyniósł niecałe 4 godz. i nieznacznie zwiększono liczbę ekwiwalentów LiBr do wartości 1,4, co poskutkowało zmniejszeniem stosunku ilości substratu do produktu w mieszaninie poreakcyjnej (Tabela 11, Lp. 4). W oparciu o obserwowaną tendencję, nadal zwiększano liczbę ekwiwalentów LiBr oraz wydłużano czas reakcji (Tabela 11, Lp. 5, 6, 8), aż dobrano najlepsze warunki: 3,1 ekw. LiBr, czas reakcji – 8 godz., temp. 98-106 °C (Tabela 11, Lp. 9), które dalej stosowano w niniejszej pracy.

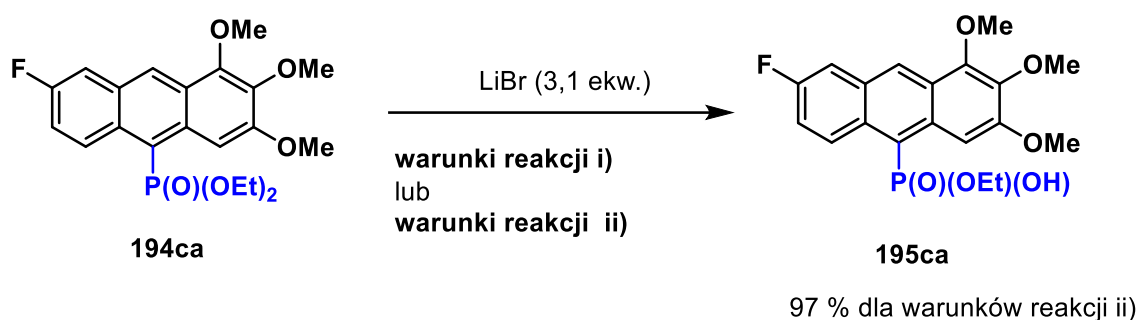
Tabela 11. Wyniki optymalizacji reakcji monodealkilowania według metody z LiBr, prowadzonej wobec substratu **194ba**.

Lp.	Rozpuszczalnik heksan-2-on			
	LiBr [ekw.]	Czas	Warunki /T [°C]	Substrat : produkt ¹ Surowa mieszanina(³¹ P)
1	1,2	1 godz. 30 min.	95-100	Substrat
2	1,2	18 godz.	93	Rozkład
3	1,2	2 godz. 30 min.	93	0,83 : 1,00
4	1,4	3 godz. 45 min.	94-99	0,59 : 1,00
5	2,33	6 godz.	95-106	0,28 : 1,00
6	2,6	~4 godz. 50 min.	92-94	0,22 : 1,00
7	2,6	40 min.	Ultradźwięki Amplituda 30%	Ślady produktu
8	2,6	5 godz. 40 min.	96-99	0,41 : 1,00

9	3,1	8 godz.	98-106	0,01 : 1,00
---	-----	---------	--------	-------------

¹sól litu **208** (produkt przed wyodrębnieniem)

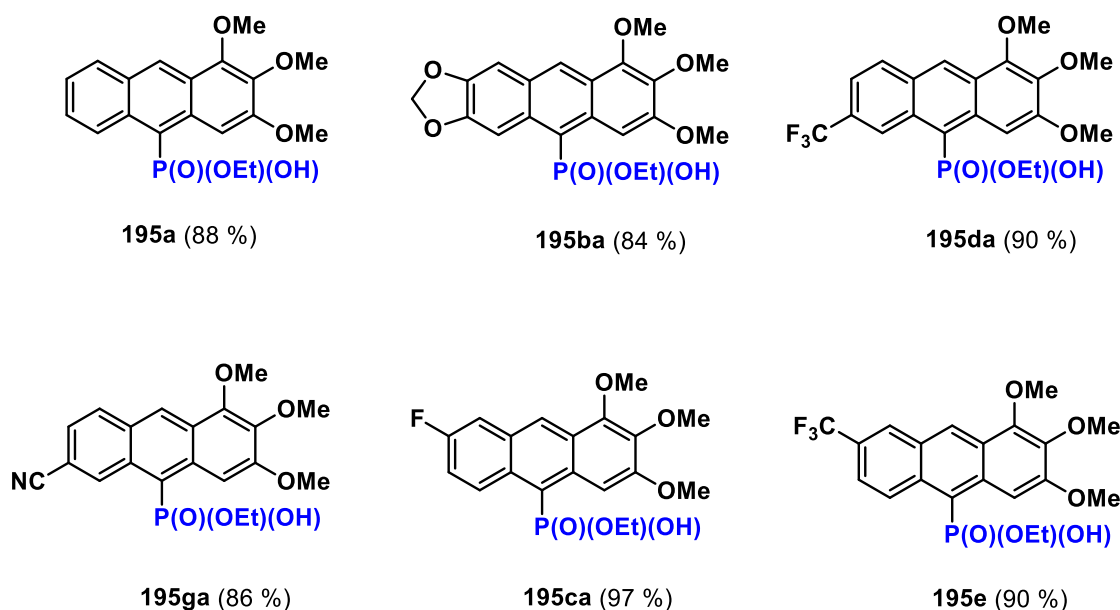
Ostatecznie, najlepsze rezultaty uzyskano dla warunków opisanych w Tabeli 11. Lp. 9, które przyjęto jako standardowe do reakcji monodealkilowania kolejnych 10-antracenofosfonianów dietylu **194a**, **194ba**, **194da**, **194ga** oraz **194e**. Po zakończeniu procesu monodealkilowania **194ba**, odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i dodano wody do surowej mieszaniny. Następnie całość przemyto Et₂O, a zebraną fazę wodną, w której znajdowała się monosól litowa **208**, zakwaszono HCl. Wtedy zaobserwowano wytrącanie się monoestru jako białego produktu **195ba**. W celu łatwiejszego wytrącenia monoestru, dodano stały NaCl, a następnie DCM, w którym rozpuścił się produkt. Monoester oczyszczano dalej poprzez ekstrakcję. Inne metody oczyszczania takie, jak np. chromatografia kolumnowa i preparatywna chromatografia cienkowarstwowa nie nadawały się do zastosowania wobec monoestrów **195**.



Schemat 59. Zastosowane warunki reakcji monodealkilowania diestru fosfonianu **195ca**:

i): heksan-2-on, 106 °C, 8 godz., zanieczyszczony produkt **195ca**; ii): keton metylo-izopropylowy 94 °C, 8 godz., otrzymano czysty monoester **195ca** z wydajnością 97 %.

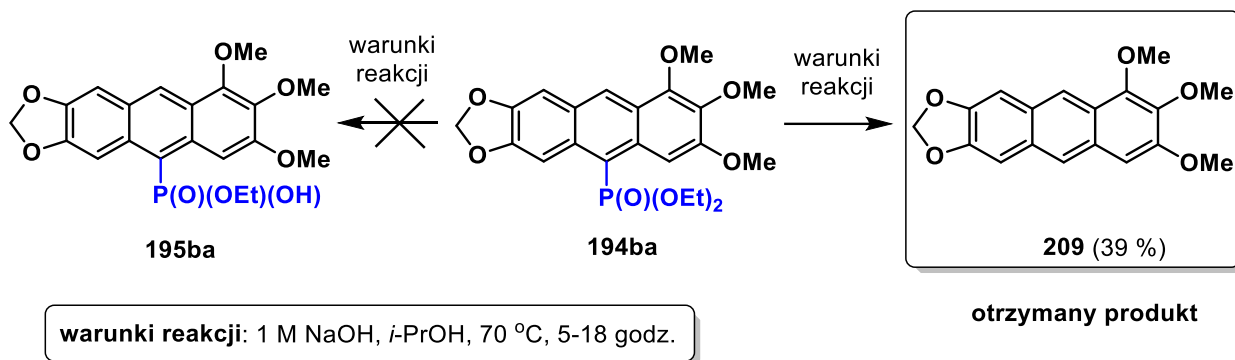
Ze względu na kłopoty z uzyskaniem czystego produktu **195ca** według wariantu i), heksan-2-on zastąpiono ketonem metylo-izopropylowym (wariant ii), Schemat 59). Ponadto, ze względu na podejrzenie, że stosowana wcześniej temperatura reakcji może powodować rozkład produktu (pojawienie się dodatkowych sygnałów) obniżono ją do 94 °C, przy zachowaniu pozostałych warunków procesu (opisanych w metodzie I, Tabela 11, Lp. 9). Modyfikacja (ii), dostarczyła monoester **195ca** z wydajnością 97 %.



Rysunek 10. Otrzymane monoestry kwasu 10-antracenofosfonowego **195**.

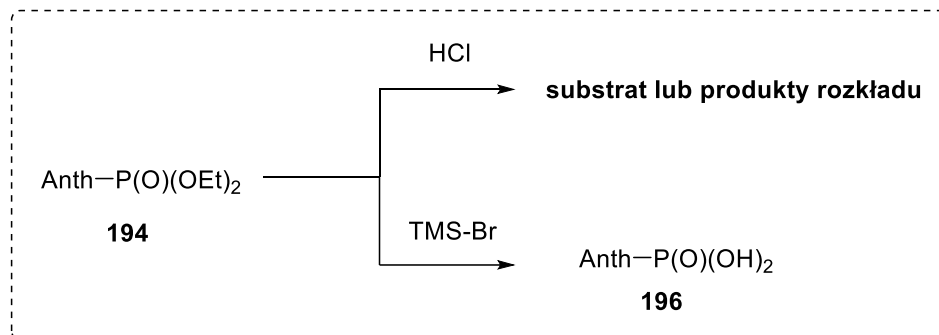
Stosując metodę z LiBr - warunki i) dla: **194a**, **194ba**, **194da**, **194ga**, **194e** oraz warunki ii) dla **194ca**, po uprzednim przeprowadzeniu badań optymalizacyjnych, otrzymano różne monoestry kwasów antracenofosfonowych **195** z wydajnością powyżej 84 % (Rysunek 10).

Procedura hydrolizy diestru **194ba** w środowisku zasadowym w temperaturze pokojowej (2 M NaOH, EtOH, 18 godz.) [91] wykazała, że ten diester jest trwały w podanych warunkach. Podwyższenie temperatury reakcji do 70 °C [92], obniżenie stężenia NaOH do 1 M i zastąpienie etanolu izopropanolem (12 godz.) dało nieoczekiwanie produkt defosforylacji **209**, zamiast pożądanego monoestru lub kwasu fosfonowego (Schemat 60). Produkt ten powstawał jako wynik ataku grupy hydroksylowej na grupę fosforylową, co powodowało rozszczepienie wiązania fosfor-węgiel. Eliminację grupy fosforylowej zaobserwowali też Jaffrès i współautorzy [22] w czasie ogrzewania naftalenofosfonianu dietylu ze stężonymi roztworami kwasów: HCl oraz HBr.



Schemat 60. Schemat przedstawiający oczekiwany **195 ba** oraz otrzymany produkt **209** w reakcji monodealkilowania związku **194 ba**.

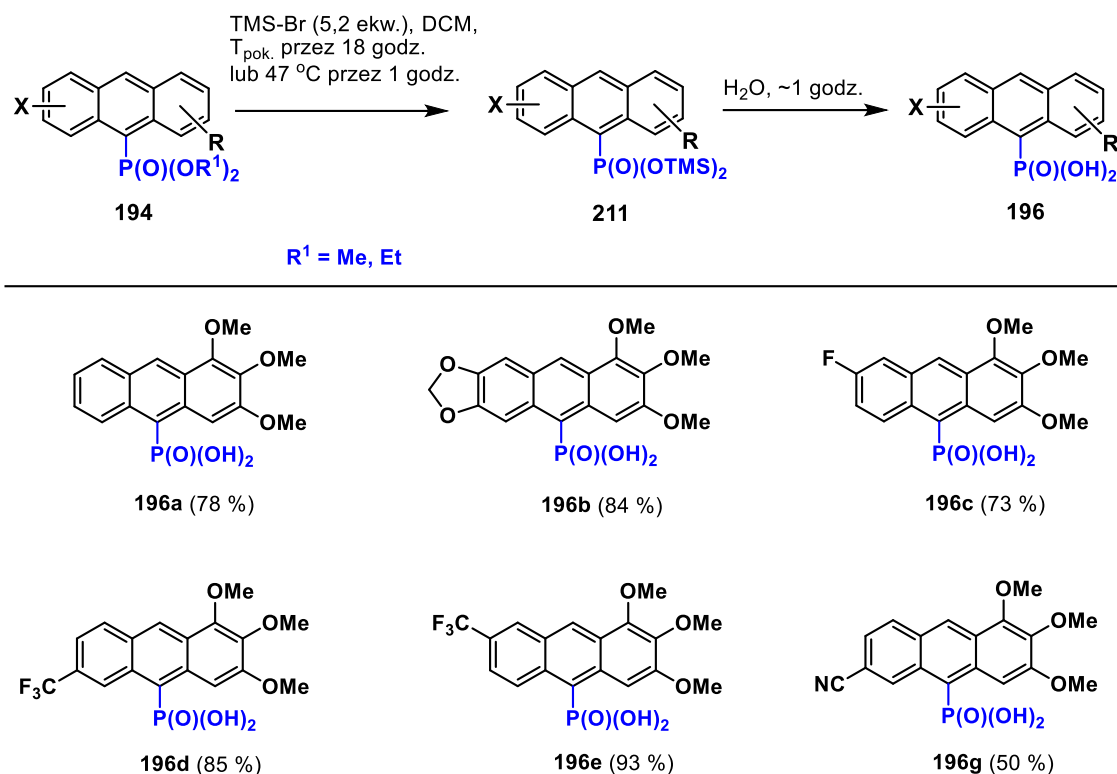
3.3. Synteza wielokrotnie podstawionych kwasów 10-antracenofosfonowych (**196**)



Schemat 61. Schemat ogólny, prezentujący metody hydrolizy fosfonianów, do kwasów fosfonowych, testowane w niniejszej pracy.

W celu realizacji zadania polegającego na otrzymaniu połączeń pochodnych kwasów 10-antracenofosfonowych **196** z lantanowcami, podjęto badania zmierzające do syntezy samych kwasów i ich soli [72-73]. Zdecydowano się na weryfikację dwóch, znanych w literaturze procedur hydrolizy estrów fosfonowych, ze stężonym HCl oraz z bromotrimetylosilanem, TMS-Br (Schemat 61).

Reakcja modelowego fosfonianu **194ba** z kwasem solnym wykazała jego dużą stabilność chemiczną w silnie kwasowym środowisku w temperaturze pokojowej przez wiele godzin a także w podwyższonej temperaturze (50 °C przez 1 godz, 35-38 % HCl). Jednak zwiększenie temperatury do 80 °C i wydłużenie czasu reakcji do 2 godz. powodowało rozkład substratu i zerwanie wiązania P-C.



Schemat 62. Otrzymane kwasy 10-antracenofosfonowe **196**.

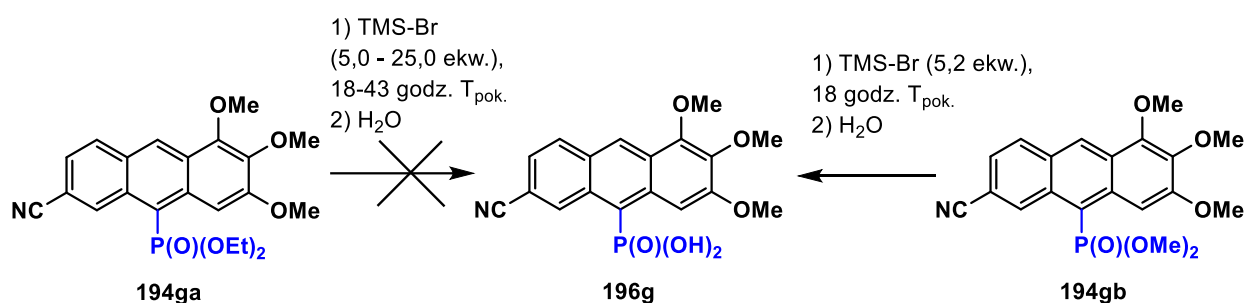
Dlatego, postanowiono przetestować kolejną metodę hydrolizy grup estrowych w 10-antracenofosfonianach dimetylu lub dietylu **193** z wykorzystaniem TMS-Br [93]. Odczynnik ten uczestniczy w reakcji transestryfikacji diestrów do diestrów siliowych, które dalej są łatwo hydrolizowane do kwasów [94].

Metoda ta posłużyła jako podstawa do opracowania następującego protokołu. Mianowicie, w pierwszym etapie, odpowiedni fosfonian **194** rozpuszczono w suchym DCM i w tych warunkach wkroplono bromek trimetylosililowy. Dalej całość mieszano przez 18 godz. w temperaturze pokojowej, pozwalając by powstał produkt przejściowy, diester trimetylosililowy kwasu fosfonowego Anth-P(O)(OTMS)₂ **211**. Po tym czasie odparowano DCM pod zmniejszonym ciśnieniem i do kolby reakcyjnej dodano wodę, która powodowała hydrolizę grup trimetylosililowych, do grup OH. Ten etap prowadzono przez około 1 godz. Następnie odsączono produkt **196**, który dokładnie przepłukano wodą oraz rozpuszczalnikiem organicznym, w którym powstający kwas **196** był słabo rozpuszczalny. Należy wspomnieć, że otrzymane produkty hydrolizy charakteryzowały się odmienną rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych. Ostateczna postać omawianej procedury jest skutkiem przeprowadzenia odpowiednich badań optymalizacyjnych, które umożliwiły otrzymanie wybranych kwasów antracenofosfonowych **196** z wydajnością powyżej 73% dla większości przykładów (Schemat 62). Badania te, opisano dokładniej w dalszej części tego podrozdziału.

Najważniejszym elementem omawianych modyfikacji było dobranie odpowiedniej ilości wprowadzanego bromku trimetylosililowego. Na początku badań optymalizacyjnych stosowano 2,5 ekwiwalenta TMS-Br, którego ilość stopniowo zwiększano do momentu osiągnięcia stanu, w którym otrzymywano czysty, niezanieczyszczony substratem **194**, produkt **196**. Rezultat ten osiągnięto przy ilości 5,2 ekw. TMS-Br. Jest to istotna kwestia, ponieważ o ile substrat **194**, w teorii, powinien być łatwy do usunięcia z mieszaniny poreakcyjnej, to w praktyce zanieczyszczał wytrącający się produkt **196**, mimo dokładnego przemywania powstałego osadu. Dodatkowo, we wstępnej fazie badań, skupiającej się na etapie wytrącania kwasu, stosowano, jak w literaturze, sam MeOH lub mieszaninę MeOH: woda (1:1), zamiast samej wody. Jednak poza związkiem **196a** nie obserwowano zjawiska wytrącania się kwasu w mieszaninie wody z metanolem, dlatego w dalszej części badań, zrezygnowano z jego dodawania.

Dodatkowo, w celu skrócenia czasu hydrolizy diestrów **194**, do stosowanej procedury wprowadzono dalszą modyfikację polegającą na podwyższeniu temperatury pokojowej reakcji z TMS-Br do 47 °C, co pozwoliło na skrócenie czasu reakcji z 18 do 1 godziny (Schemat 62).

Niezależnie od zastosowanych warunków reakcji z TMS-Br, hydroliza niektórych fosfonianów **194** nie zawsze prowadziła do powstania odpowiednich kwasów **196**. Ciekawy przykład stanowią estry: dietylu **194ga** oraz dimetylu **194gb** kwasu acenofosfonowego, zawierające ugrupowanie 6-nitrylowe w pierścieniu aromatycznym (Schemat 63).



Schemat 63. Eksperyment, którego celem było otrzymanie kwasu fosfonowego **196g** wychodząc z różnych diestrów **194ga** i **194gb**.

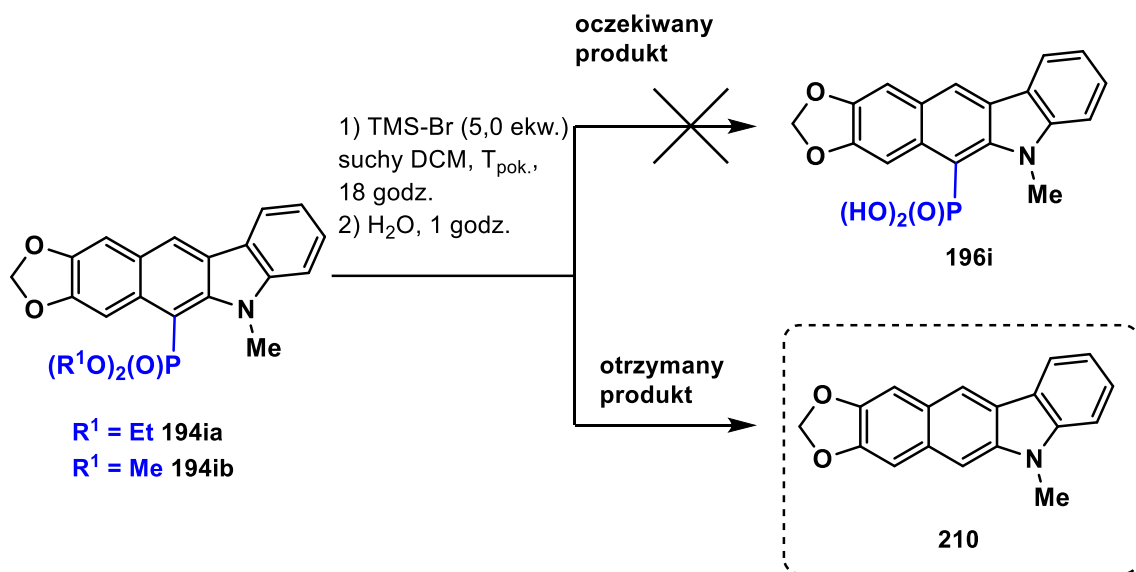
Pierwszy z nich **194ga** praktycznie nie ulegał hydrolizie pod wpływem TMS-Br, zarówno w warunkach zbliżonych do standardowych (5,2 ekw. TMS-Br 18 godz.), jak i w zmodyfikowanych (5,0-25 ekw. 18-43 godz.). W powodzeniu reakcji nie pomogło, ani zwiększanie liczby ekwiwalentów TMS-Br (do 25,0 ekw.), ani wydłużanie czasu pierwszego etapu (maksymalnie do 43 godz.). Czynności

te sprawiały, że w mieszaninie poreakcyjnej przybywało jedynie produktów rozkładu, dlatego zaniechano prób hydrolizy estru dietylu **194ga**, na rzecz pochodnej dimetylowej **194 gb**. Badania prowadzone na pochodnej **194gb** wykazały, że ten diester z łatwością hydrolizował do kwasu **196g** (Schemat 63).

Ponadto, w związku z otrzymanymi wynikami, zrezygnowano z dalszych prób hydrolizy fosfonianów z czterema skondensowanymi pierścieniami, zawierających ugrupowania benzotiofenu **194j** oraz indolu **194ia**, **194ib** (Schemat 64). W przypadku związku **194j**, prawdopodobnie zachodziła jego hydroliza do kwasu, jednak rozpuszczalność powstającego produktu była na tyle ograniczona w testowanych rozpuszczalnikach organicznych (aceton, DCM, EtOH, DMSO, DMF, acetonitryl), że nie można było potwierdzić obecności kwasu za pomocą technik takich, jak magnetyczny rezonans jądrowy, czy spektrometria mas.

Prawdopodobnie cząsteczki kwasu **196j**, ulegały agregacji do trudno rozpuszczalnych układów oligomerycznych. Z tego powodu, jak i ze względu na właściwości substratu **194j** opisane w podrozdziale 3.7. nie kontynuowano badań nad hydrolizą tego układu do kwasu **196j**.

Trudności z hydrolizą wystąpiły także dla innego układu czteropierścieniowego z fragmentem indolu w cząsteczce **194ia** oraz **194ib**. Testowano zarówno hydrolizę estru dietylu **194ia**, jak i łatwiej hydrolizującego estru dimetylu **194ib**, jednak obydwa związki w stosowanych standardowo, łagodnych warunkach, ulegały rozkładowi do acenu **210**. W mieszaninie poreakcyjnej nie wykryto obecności oczekiwanego produktu **196i**, natomiast widma magnetycznego rezonansu jądrowego oraz widma masowe, potwierdziły obecność związku **210**, a zatem pozwoliły ustalić, że następowało zerwanie wiązania między atomem fosforu a atomem węgla w układzie aromatycznym (Schemat 64).



Schemat 64. Próby hydrolizy fosfonianów **194ia** oraz **194ib** do kwasu **196i** zakończone powstaniem nieoczekiwanego produktu **210**.

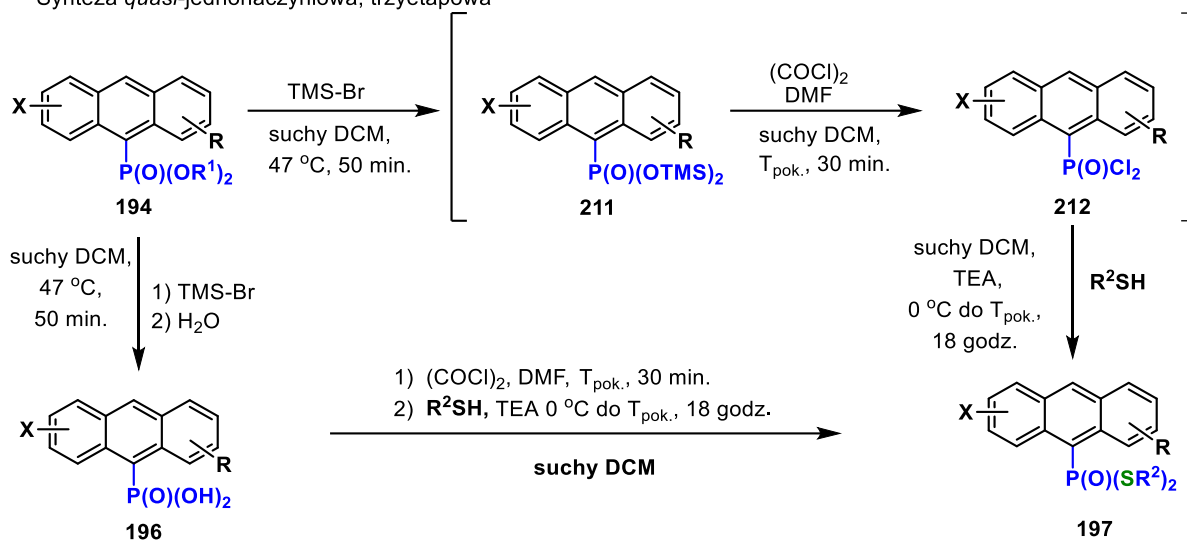
Podsumowując, w wyniku zastosowania hydrolizy z użyciem TMS-Br, otrzymano 6 różnych kwasów 10-antracenofosfonowych **196a-e** (Schemat 62) z wydajnościami w zakresie 73-93%. Jedynie kwas **196g** otrzymano z niższą, 50%-ową wydajnością. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że uzyskanie niektórych kwasów (zwłaszcza z estrów takich, jak **194ga, h, f, ia, ib** oraz **j**) było niemożliwe w testowanych warunkach. Były to zazwyczaj te same związki, które uprzednio nie ulegały reakcji monoedalkilowania (podrozdział 3.2.). Ponadto, zaobserwowano, że do tej grupy zawsze należały układy czteropierścieniowe, zawierające fragment benzotiofenu **194j** oraz indolu **194ia, ib**.

3.4. Synteza wielokrotnie podstawionych ditioestrów kwasu 10-antracenofosfonowego (197)

W ramach prowadzonych badań, podjęto liczne próby opracowania skutecznej metody wprowadzenia atomów siarki do grupy fosfonianowej 10-antracenofosfonianów dialkilu **194**. W oparciu o dane literaturowe [95], opisujące syntezę prostych ditioestrów kwasu fosfonowego, zaprojektowano i udoskonalono warunki otrzymywania wielokrotnie podstawionych, antracenowych pochodnych **197**. Do tej pory pochodne takie nie były opisane w literaturze. Możliwe było zastosowanie dwóch, zbliżonych do siebie procedur, które różniły się tym, że w jednym z protokołów wyodrębniano kwas antracenofosfonowy **196**. Dokładniej rzecz ujmując, pierwsza metoda składała się z trzech etapów, jednak co istotne z punktu widzenia syntetycznego, była wariantem *quasi*-jednonaczyniowym, ponieważ nie wymagała wyodrębniania produktów przejściowych z mieszaniny reakcyjnej. Pozorność charakteru jednonaczyniowego tej metody wynikała z faktu, że po każdym etapie odparowywano rozpuszczalnik wraz z nisko wrzącymi reagentami (Metoda I, Schemat 65), a zatem nie mieszano wszystkich reagentów razem, jak w typowych reakcjach jednonaczyniowych. Niemniej jednak, można to rozpatrywać jako dodatkową zaletę omawianej procedury, ponieważ bardziej lotne reagenty, które odparowywano, nie utrudniały reakcji, które były prowadzone w kolejnych etapach. W pierwszym etapie syntezy, 10-antracenofosfonian dietylu (lub dimetylu) **194** poddawano działaniu TMS-Br, w celu otrzymania odpowiedniego estru bis(trimetylosililu) **211**. Reakcję prowadzono w suchym DCM, w temperaturze 47 °C przez 50 min. Następnie, po uprzednim odparowaniu nadmiaru bromku trimetylosililu oraz rozpuszczalnika, pozostały w kolbie związek przejściowy **211** przekształcono w dichlorek kwasowy **212** przy użyciu chlorku oksalilu [96]. W ostatnim etapie, otrzymany dichlorek **212** poddano reakcji z odpowiednim tiolem w temperaturze 0 °C, w obecności aminy trzeciorzędowej (TEA). Następnie reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 18 godz., co skutkowało otrzymaniem docelowego ditioestru kwasu 10-antracenofosfonowego **197**.

Metoda I

Synteza *quasi*-jednonaczyniowa, trzyetapowa

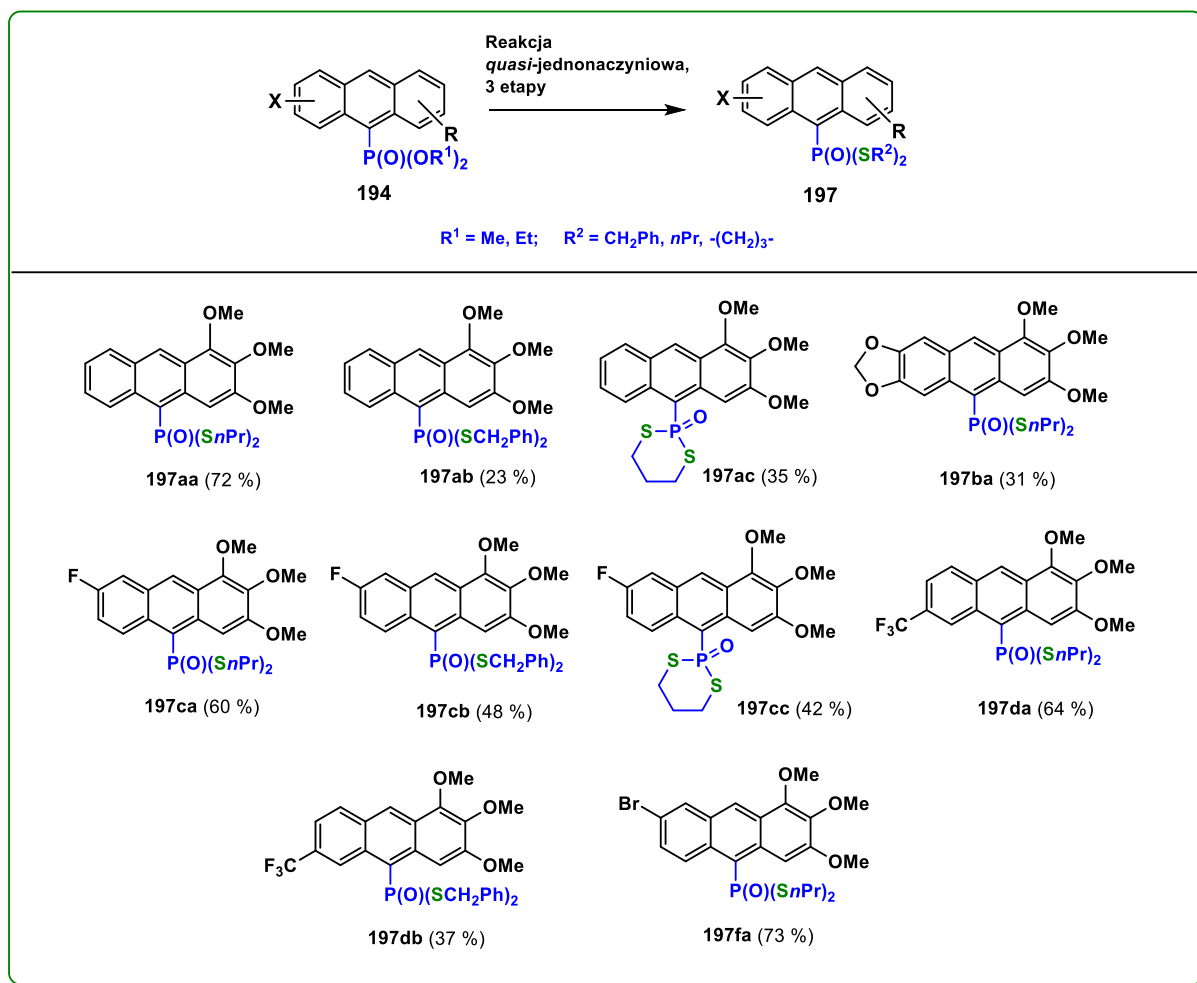


Metoda II

w pierwszym etapie hydroliza **194** do kwasu **196** a następnie synteza *quasi*-jednonaczyniowa, dwuetapowa.

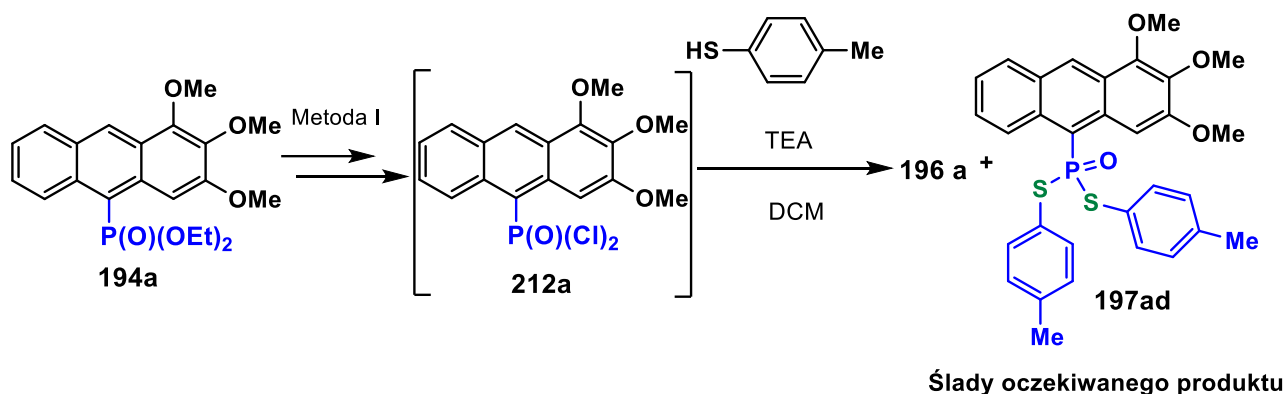
Schemat 65. Schemat ogólny, przedstawiający dwie metody otrzymywania ditioestrów kwasu 10-antracenofosfonowego **197**.

W drugim wariantcie 10-antracenofosfonian dietylu (lub dimetylu) **194** poddawano reakcji hydrolizy do kwasu **196**. Etap ten był zgodny z procedurą opisaną w podpunkcie 3.3. tej rozprawy. Wyodrębniony kwas **196** był z powodzeniem przekształcany kolejno: w dichlorek kwasowy za pomocą chlorku oksalilu oraz w ditioester kwasu 10-antracenofosfonowego **197** (Metoda II, Schemat 65), przy zastosowaniu takich samych warunków, jak na etapie drugim i trzecim metody I.



Schemat 66. Biblioteka otrzymanych ditioestrów kwasu 10-antracenofosfonowego **197**.

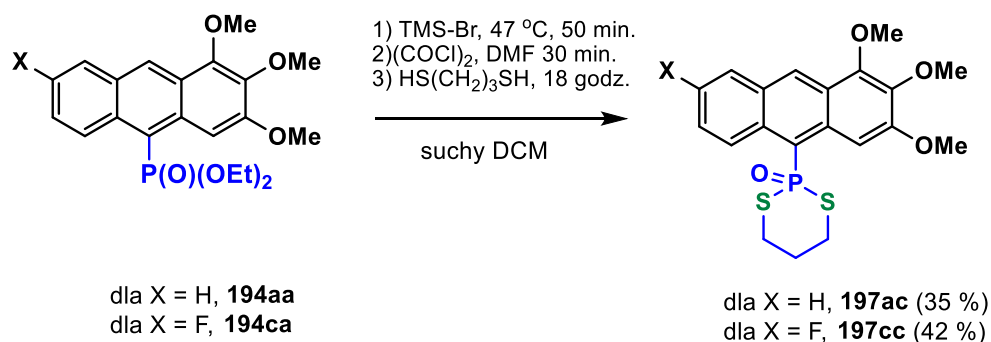
Opracowana procedura umożliwiła otrzymanie 10 różnych, nieznanych dotąd w literaturze, wielopodstawionych ditioestrów **197**, które uzyskano z wydajnością od 23 do 73 % po trzech etapach (Schemat 66). W reakcji stosowano trzy różne tiole: *n*-propylowy, benzyłowy oraz *p*-metylotiofenol, a także jeden ditiol (1,3-propanoditiol). Użycie *p*-metylotiofenolu nie prowadziło do otrzymania odpowiednich ditioestrów w standardowych warunkach (Schemat 67). W mieszaninie poreakcyjnej znajdował się produkt hydrolizy chlorku **212a**, czyli odpowiedni kwas antracenofosfonowy **196a**. Z tego względu zmodyfikowano warunki reakcji, podnosząc temperaturę ostatniego etapu z pokojowej do 47 °C, oraz skracając czas procesu z 18 do 4 godzin. Modyfikacja warunków reakcji wciąż prowadziła do powstania kwasu **196a**, jednak tym razem zaobserwowano pojawienie się śladowych ilości oczekiwanego produktu **197ad**.



Schemat 67. Reakcja chlorku **212a** z *p*-metylotiofenolem.

Choć tego typu aromatyczne tiole, stosowano i opisano wcześniej w literaturze, to były one używane w reakcji z prostszymi chlorkami kwasu fosfonowego [95], a wydajność całego procesu utrzymywała się na niskim poziomie. Z tego względu nie kontynuowano prób wprowadzenia takich grup jak *p*-metylotiofenol do rozbudowanego układu, jakim jest pierścień antracenowy.

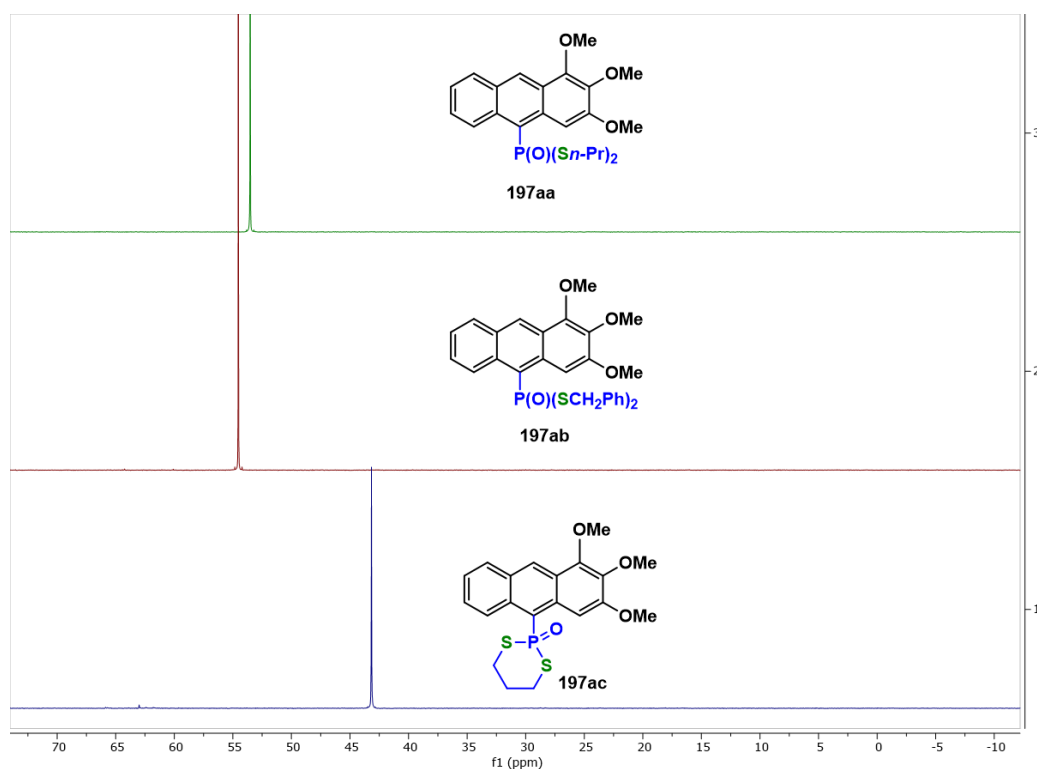
Ponadto, kolejnymi ciekawymi ditioestrami, które otrzymano były cykliczne ditioestry **197ac** oraz **197cc**. W celu ich otrzymania, powstający produkt przejściowy, odpowiedni dichlorek fosfonylu, poddano reakcji z 1,3-propanoditiolem. W efekcie, uzyskano dwa cykliczne ditioestry **197ac** oraz **197cc** z wydajnościami odpowiednio 35 oraz 42% (Schemat 68).



Schemat 68. Synteza cyklicznych ditioestrów **197ac** oraz **197cc**.

Warto nadmienić, że przesunięcia chemiczne na widmach ³¹P-NMR dla cyklicznych ditioestrów **197ac** oraz **197cc** znacząco różnią się od wartości zarejestrowanych dla układów zawierających acykliczną grupę tioestrową. Dlatego dla porównania tych wartości, zestawiono widma ³¹P{¹H} NMR trzech analogicznych układów acenowych, które różniły się wyłącznie grupą ditioestrową (Schemat 69). Wszystkie widma zostały zmierzone w deuterowanym DCM, a ich analiza wykazała, że o ile 10-antracenofosfonian ditio-*n*-propylu **197aa**, jak i ditiobenzylu **197ab** charakteryzują się zbliżonymi

przesunięciami chemicznymi, kolejno 54,5 oraz 53,5 ppm, to dla związku **197ac** sygnał ^{31}P NMR różnił się o około 8-9 ppm i jego wartość wyniosła 42,3 ppm (Schemat 69).



Schemat 69. Porównanie przesunięć chemicznych ^{31}P NMR zarejestrowanych dla analogów **197aa**, **197ab** oraz **197ac**.

Podejmowano również próby syntezy tiono – $[\text{P}=\text{S}(\text{OH})_2]$ oraz tiono-/ditiolo- $[\text{P}=\text{S}(\text{SR})_2]$ fosfonianów, stosując odczynnik Lawessona (1,2 – 50 ekw., 12 godz., toluen, 107 °C) lub siarkę elementarną [97, 98]. Jednak przeprowadzone doświadczenia nie prowadziły do powstania żadnego z wymienionych związków w ilości umożliwiającej ich identyfikację.

3.5. Dalsze modyfikacje – reakcje sprzęgania bromopochodnych (194f, n)

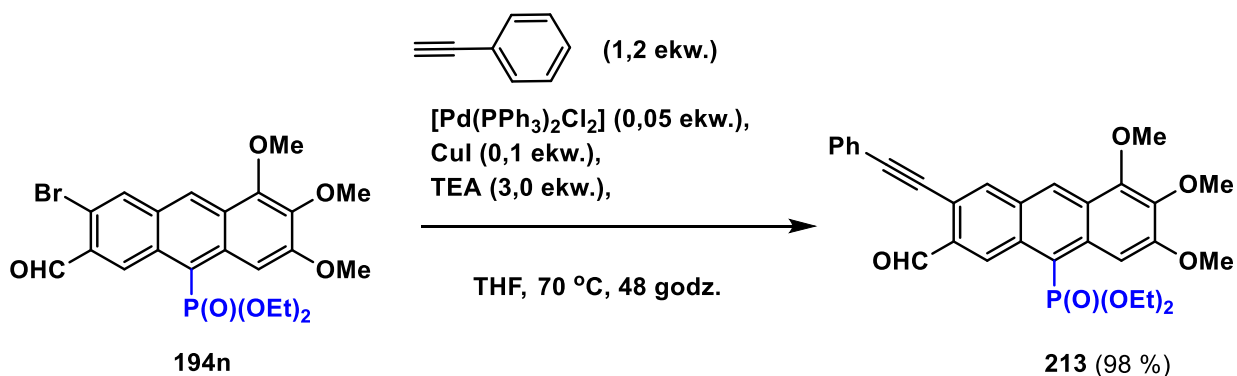
Obecność atomu bromu w pierścieniu (hetero)aceno fosfonianów, daje szansę na wprowadzenie dodatkowych grup funkcyjnych do wcześniej otrzymanych układów, zatem możliwe jest dalsze modyfikowanie tych związków. Istotny jest fakt, że wprowadzane grupy posiadają układ sprzężonych wiązań nienasyconych, dlatego takie przekształcenia mogą znacząco wpływać na właściwości uzyskanych połączeń. W tym celu, można zastosować rozmaite reakcje sprzęgania, jednak

w przedstawionych badaniach testowano dwie metody, reakcje sprzęgania Suzuki – Miyaury oraz Sonogashiry.

Reakcja sprzęgania Suzuki – Miyaury to jedna z najpowszechniej stosowanych reakcji krzyżowego sprzęgania w chemii organicznej w celu utworzenia nowego wiązania węgiel-węgiel [99]. Reakcja ta, zachodzi między związkami boroorganicznymi (zwykle kwasami boronowymi), a halogenkami aryłowymi w obecności katalizatora palladowego, którym może być kompleks palladu(0) lub sól palladu(II). Cały proces jest prowadzony w podwyższonej temperaturze, w obecności zasady (zazwyczaj NaOH, K₂CO₃, Cs₂CO₃ lub Na₂CO₃) w rozpuszczalniku, zwykle w toluenie, THF lub DMF, choć reakcja może być prowadzona bez jego dodatku. Reakcja Suzuki – Miyaury jest szeroko wykorzystywana w chemii materiałowej do syntezy nowych materiałów organicznych, np. dla diod OLED [100, 101].

Reakcja sprzęgania Sonogashiry zachodzi pomiędzy alkinami, a halogenkami winylowymi lub aryłowymi. Choć tego typu reakcje zostały w tym samym roku, niezależnie opisane przez Hecka [102] i Cassara [103], to Sonogashira i współpracownicy [104] zastosowali układ katalityczny oparty na kompleksie palladu oraz soli miedzi (I) [105]. Wykorzystanie przez autorów układu katalizatorów Pd/Cu pozwoliło na zachowanie łagodniejszych warunków procesu, co korzystnie wpłynęło na popularność tej metody.

W niniejszej rozprawie przeprowadzono reakcję sprzęgania Sonogashiry pomiędzy fenyloacetylenem a antracenową bromopochodną **194n**. Substraty te rozpuszczono w suchym THF w obecności katalizatorów [Pd(PPh₃)₂Cl₂] oraz CuI, a także zasady, TEA, i ogrzewano w temperaturze 70 °C przez 48 godzin. Zastosowana procedura pozwoliła na uzyskanie pożądanego produktu **213** z bardzo dobrą wydajnością, 98 % (Schemat 70).



Schemat 70. Reakcja sprzęgania Sonogashiry przeprowadzona między związkiem **194n** a fenyloacetylenem.

W celu zbadania wpływu grupy aldehydowej na właściwości fotofizyczne związku **213**, przeprowadzono analogiczną reakcję sprzęgania, w której substratami były fenyloacetylen oraz antracenowa bromopochodna **194f** (Schemat 71). Jednak reakcja nie powiodła się i w mieszaninie poreakcyjnej znajdowały się nieprzereagowane substraty oraz drobne zanieczyszczenia.



	Warunki reakcji sprzęgania	G:
Reakcja Suzuki-Miyaury	Pd(PPh ₃) ₄ (1,1 ekw.)  B(OH) ₂ (1,1 ekw.) K ₂ CO ₃ (2,5 ekw.), toluen : MeOH (3:1) 80 °C, 28 godz.	
Reakcja Sonogashiry	 (1,2 ekw.) [Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂] (0,05 ekw.), Cul (0,1 ekw.), TEA (3,0 ekw.). THF, 70°C, 48 godz.	

Schemat 71. Próby otrzymania produktów sprzęgania: bromopochodnej **194f** z kwasem boronowym (reakcja Suzuki-Miyaury) oraz **194f** z fenyloacetylenem (reakcja Sonogashiry).

W przeprowadzonym doświadczeniu, jako substraty zastosowano: (6-bromo-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonian dietylu **194f** oraz kwas 2-tienyloboronowy (Schemat 71), które ogrzewano w temperaturze 80 °C przez 28 godz., w obecności katalizatora Pd(PPh₃)₄ oraz zasady, K₂CO₃, w mieszaninie toluenu z metanolem (w stosunku 3:1). Reakcję prowadzono w atmosferze argonu, w warunkach zabezpieczonych przed śladami wilgoci.

W przypadku użycia pochodnej 7-bromo antracenu zarówno w reakcji sprzęgania Sonogashiry, jak i Suzuki-Miyaury, nie uzyskano oczekiwanych produktów. Najprawdopodobniej związek ten bez aktywującej grupy CHO jest mało reaktywny. Dla porównania, fosfonian **194n** z grupą aldehydową ulegał reakcji sprzęgania Sonogashiry, dostarczając odpowiedni produkt **213** z bardzo wysoką wydajnością, 98 % (Schemat 70).

3.6. Próby syntezy kompleksów lantanowców

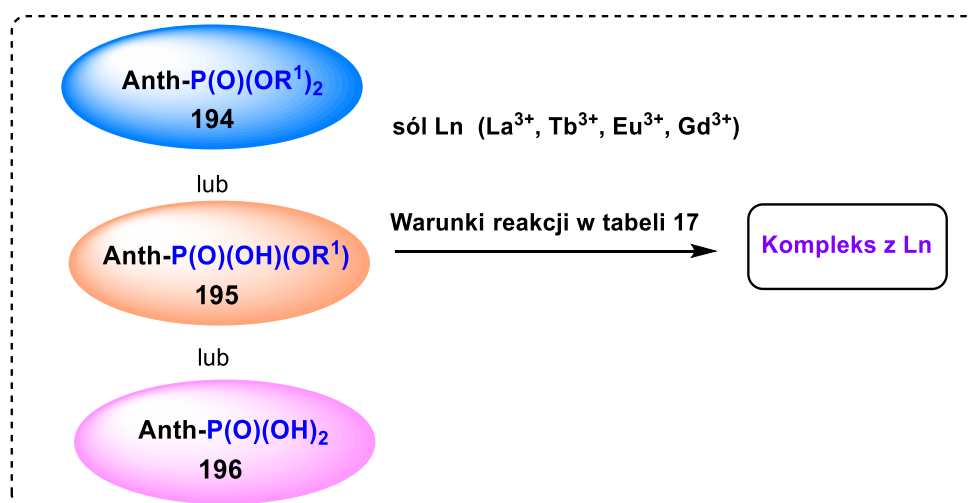
Głównym celem syntezy monoestrów **195** oraz kwasów 10-antracenofosfonowych **196** było ich dalsze wykorzystanie w syntezie kompleksów z lantanowcami.

Zainteresowanie tą grupą pierwiastków wynikało z faktu, że w literaturze dotyczącej chemii materiałów optycznych, znane jest praktyczne wykorzystanie kationów Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} czy Dy^{3+} ze względu na wąskie pasma emisji, stabilność chemiczną, duże przesunięcia Stokesa oraz czyste barwy kompleksów tych kationów [106]. Ponadto, zastosowanie lantanowców ma wpływ na barwę emitowanego światła [107]. Chociaż, wolne jony lantanu La^{3+} nie wykazują fluorescencji, mogą stabilizować i poprawiać właściwości struktur, które są nimi domieszkowane. Taki efekt (np. wzrost stabilności termicznej oraz zdolności do adsorbowania CO_2) zaobserwowano dla szkieletu metaloorganicznego (MOF) utworzonego na bazie azotanu lantanu, azotanu cynku oraz kwasu tereftalowego [108].

Warto nadmienić, że luminoforesy stworzone na bazie lantanowców odegrały istotną rolę w rozwoju, stosowanej niegdyś, technologii wyświetlaczy kineskopowych CRT (cathode-ray tube) [109] oraz we wciąż stosowanych diodach LED. Jednak prężnie rozwijająca się technologia OLED, która cechuje się lepszymi parametrami, takimi jak jakość obrazu, czy kontrast [110, 111], powoli zastępuje technologię LED. Ze względu na ciągłą potrzebę spełniania nowych oczekiwań konsumentów oraz prężnie rozwijającego się rynku technologicznego, istnieje konieczność ciągłej pracy nad poprawą pewnych parametrów diod OLED (m.in. zniwelowanie krótkiej żywotności niebieskich diod, czy poprawa ich niskiej efektywności kwantowej, a także zachowanie wysokiej wydajności kwantowej diod, przy wysokim poziomie jasności). Naukowcy nie ustają w poszukiwaniu nowych, bardziej wydajnych układów. Dlatego ciekawym pomysłem zdaje się wprowadzenie do tych układów jonów lantanowców. Ich wykorzystanie w diodach OLED wciąż stanowi spore wyzwanie, głównie ze względu na ograniczenia syntetyczne oraz niską zdolność kompleksów lantanowców do tworzenia jednorodnej warstwy na podłożu – cecha ta jest kluczowa przy projektowaniu tego typu materiałów [112].

W ramach niniejszego rozdziału zostaną przedstawione próby wprowadzenia jonów lantanowców do zsyntezowanych monoestrów **195** oraz kwasów fosfonowych **196** w oparciu o zakładane utworzenie wiązań jonowych z udziałem anionu kwasu fosfonowego i kationu lantanowca. Odpowiedni kompleks usiłowano także uzyskać przy użyciu 10-antracenofosfonianu dietylu **194** jako ligandu, zakładając słabe oddziaływania niekowalencyjne hydrofobowego diestru kwasu fosfonowego z lantanowcem (Schemat 72).

Badania te były związane z realizacją harmonogramu projektu Narodowego Centrum Nauki typu OPUS, który przewidywał tego rodzaju syntezy i którego byłam wykonawcą. Poniżej zostaną krótko przedstawione wyniki tych badań, które m.in. ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność substratów oraz silną tendencję do agregacji, nie doprowadziły do otrzymania fluorescencyjnych kompleksów.



Schemat 72. Próby otrzymania kompleksów soli lantanowców z fosfonianami **194**, monoestrami **195** i kwasami fosfonowymi **196**.

W Tabeli 12 przedstawiono niektóre warunki reakcyjne jakim poddano sole lantanowców i komponenty fosforowe **194-196** w czasie prób otrzymania fluorescencyjnych kompleksów.

Warunki reakcyjne obejmowały, między innymi:

- zawieszenie w wodzie kwasu fosfonowego (**196b**, **196d**), dodanie wodnego roztworu $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [10] i pozostawienie do krystalizacji na 2 miesiące;
- dodatek rozpuszczalnika organicznego mieszającego się z wodą (aceton, EtOH, DMF,) w celu poprawy rozpuszczalności komponentów fosforowych;
- zastosowanie ultradźwięków w celu rozbicia agregatów substratów i produktów, zwiększenia rozpuszczalności i przyspieszenia reakcji heterogenicznych w układzie ciecz – ciało stałe [88] w przypadku: kwasu **196b** oraz soli $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a także monoestru **195a** i soli $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ w roztworze wodnym;
- zastosowanie syntezy solwotermalnej [72], tj. specjalnego procesu polegającego na prowadzeniu reakcji w szczelnie zamkniętym układzie reakcyjnym, w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku organicznym lub w jego mieszaninie z wodą, pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze, w celu poprawienia rozpuszczalności reagentów o słabej rozpuszczalności i kontroli krystalizacji powstających układów [113]. W oparciu o metodę solwotermalną, próbowano otrzymać kompleksy o strukturze klastrów sześciordzeniowych $[\text{H}_3\text{O}][\text{Gd}_6(\text{PO}_4)(\text{AnthPO}_3\textbf{196a})_8(\text{DMF})_6] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ przez analogię do danych literaturowych [72];
- wykorzystanie soli sodowej kwasu **196a** w reakcji z wodnym roztworem soli $\text{GdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ w celu otrzymania jonowego kompleksu;

- wykorzystanie diestru **194a** rozpuszczonego w EtOH w reakcji z wodnym roztworem $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w celu otrzymania kompleksu zawierającego niekowalencyjnie związany diester kwasu fosfonowego z lantanowcem.

Otrzymane ciała stałe w przypadku monoestrów i kwasów fosfonowych były praktycznie nierozpuszczalne w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych (aceton, MeOH, DCM, ACN, EtOAc, DMSO), co utrudniało analizę otrzymanych produktów. Ciała te nie wykazywały fluorescencji co świadczyło, że były oligomerycznymi strukturami kwasów fosfonowych nie zawierającymi lantanowca lub/i samowygaszającymi się oligomerycznymi kompleksami, w których operował efekt ACQ (aggregation caused quenching). Powstawanie tych zagregowanych struktur było najprawdopodobniej inicjowane poprzez wzrost mocy jonowej roztworu po dodaniu soli lantanowca. W przypadku niejonowych diestrów kwasów fosfonowych nie obserwowano wytrącania się produktu, ani w temperaturze pokojowej ani po ochłodzeniu do temperatury 5 °C. przez okres kilku miesięcy.

Tabela 12. Przykładowe warunki reakcji, które miały na celu otrzymanie kompleksów lantanowców z fosfonianowymi pochodnymi antracenu **194**, **195** lub **196**.

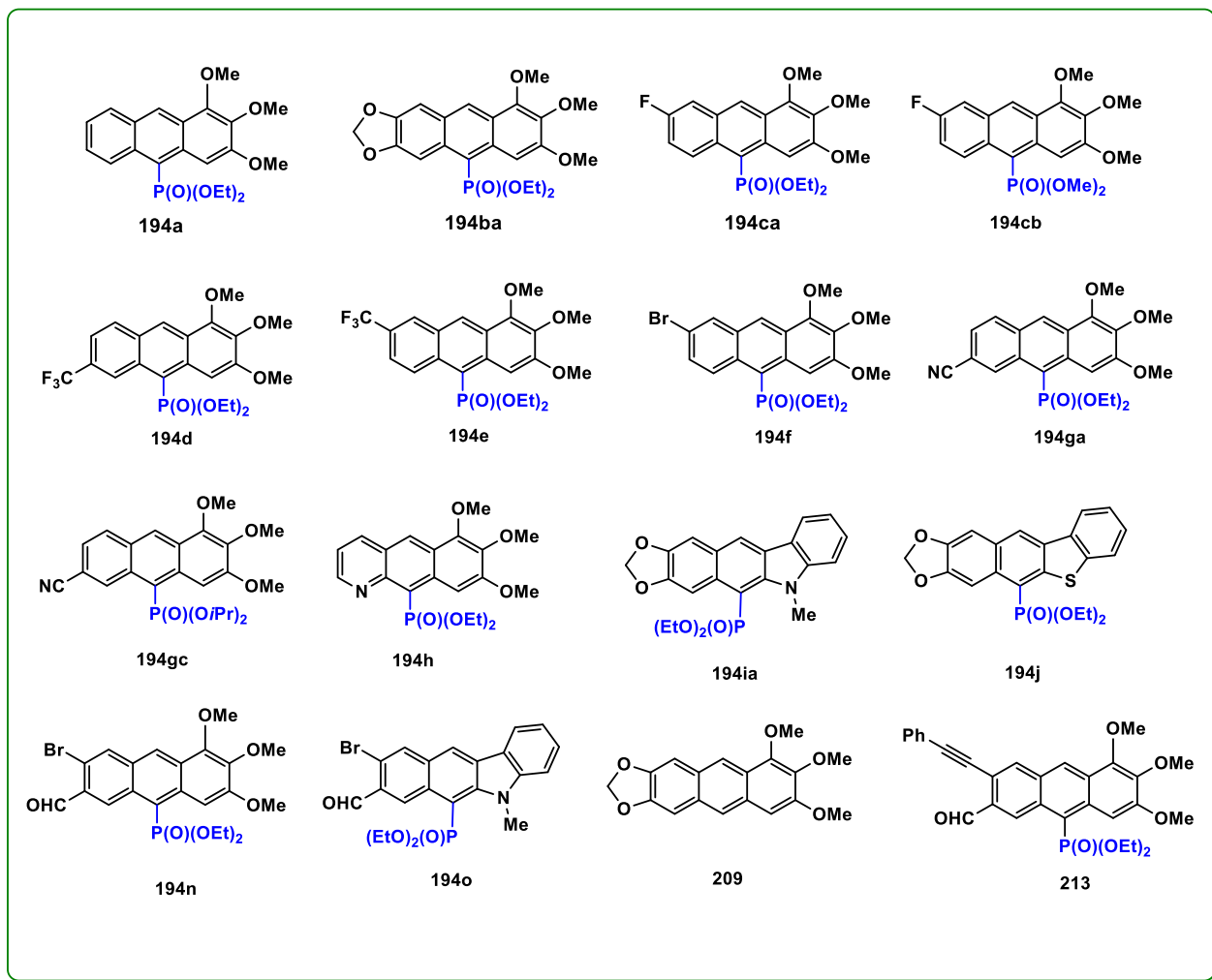
Lp.	Substrat	Sól lantanowca	Stosunek substratu do soli	Warunki	Czas	T [°C]
1	196b	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3:1	Substraty mieszane w H_2O ,	4 ^a godz.	25
2	196d	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3:1	Substraty mieszane w H_2O ,	18 ^a godz.	25
3	196b	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3:1	196 b rozpuszczono na ciepło w acetonie, następnie dodano wodny roztwór soli	4 godz.	25
4	196b	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3:2	Rozpuszczalnik H_2O , homogenizator ultradźwiękowy (amplituda 20%, puls 10:10)	5 min.	25
5	195a	$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3:1	EtOH	4 godz.	25
6	196a	$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2:1	DMF : H_2O (3:1)	24 godz.	120
7	196a	$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3:1	EtOH	1 godz.	25
8	196a	$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3:1	EtOH : H_2O (2:1)	1 godz.	25
9	194 a	$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3:1	EtOH : H_2O (1:1)	5 ^a godz.	25 → 5
10	196 a	$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3:1	H_2O	7 godz.	25

^a Pozostawione w celu krystalizacji na okres 2 miesięcy

3.7. Właściwości fotofizyczne otrzymanych P^(IV)-podstawionych (hetero)acenów

Otrzymane 10-acenofosfoniany dialkilu **194**, **213** oraz produkt uboczny reakcji monodealkilowania **209** (Rysunek 11), a także ditioestry **197** (Rysunek 19) oraz wybrane kwasy **196** (Rysunek 17) poddano badaniom fotofizycznym, m.in. pomiarom absorbancji, fotoluminescencji, a także pomiarom wydajności kwantowych fotoluminescencji (PLQYs) w różnych rozpuszczalnikach. Dodatkowo dla wskazanych układów obliczono przesunięcia Stokesa. Analiza tych parametrów pozwala na dokładniejsze scharakteryzowanie właściwości emisyjnych i jest kluczowa do określenia przydatności otrzymanych grup połączeń w praktyce.

3.7.1. Właściwości fotofizyczne 10-acenofosfonianów dialkilu (194)



Rysunek 11. Aceny, które poddano badaniom fotofizycznym.

Jednym z istotnych parametrów stosowanych przy ocenie właściwości fotofizycznych jest przesunięcie Stokesa, czyli przesunięcie maksimum pasma absorpcji względem pasma emisji dla tego samego stanu wzbudzonego. Wielkość ta może być wyrażona w długościach fali [nm] lub liczbach falowych [cm^{-1}]. Badania wykazały, że otrzymane 10-acenofosfoniany dialkilu **194** prezentują wysokie wartości przesunięcia Stokesa we wszystkich testowanych rozpuszczalnikach (Tabela 13-15). Jest to istotna cecha dla praktycznego wykorzystania zjawiska fotoluminescencji we fluoroforach, ponieważ gdy różnica między maksimum absorpcji i maksimum fotoluminescencji pozostaje odpowiednio duża, to nie dochodzi do procesu reabsorpcji światła emitowanego i zmniejszenia wydajności kwantowej fotoluminescencji.

Tabela 13. Przesunięcia Stokesa, maksima absorpcji (Abs.) oraz fotoluminescencji (PL) (λ_{max}), i wydajności kwantowe (PLQYs) zmierzone w cykloheksanie dla 10-acenofosfonianów **194** oraz antracenu **209**.

Nr	Abs. λ_{max} (nm)	PL λ_{max} (nm)	Przesunięcie Stokesa (cm^{-1})	PLQY (%)
Cykloheksan				
194a	<u>369</u> , 396	468	5733	64,9
194ba	378	466	4996	47,3
194ca	346, <u>363</u> , 396	488	7056	-
194cb	<u>362</u> , 399	466	6165	-
194d	350, <u>368</u> , 401	471	5943	63,9
194e	<u>375</u> , 398	475	5614	66,2
194f	<u>371</u> , 400	468	5587	80,4
194ga	338, 354, <u>374</u> , 411	478	5818	67,4
194gc	354, <u>374</u> , 410	477	5774	68,6
194h	<u>371</u> , 406	493	6670	74,3
194ia	<u>351</u> , 384, 401	419	4624	39,1
194j	<u>345</u> , 382	389	3279	8,2
209	<u>360</u> , 380	389, <u>409</u>	3328	20,7
213	<u>375</u> , 434, 461	<u>494</u> , 517	6424	62,5

Jedne z najwyższych wartości przesunięcia Stokesa, spośród zbadanych antracenów podstawionych przez elektrono-akceptorowe ugrupowanie $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$, wykazują układy posiadające w swojej strukturze grupy CF_3 (**194d-e**) lub CN (**194ga**), a także elektrono-donorowe grupy metoksyłowe (Rysunek 11). Wartości te wyniosły od 6755 do 7492 cm^{-1} i zostały zmierzone w rozpuszczalnikach

polarnych, takich jak DCM, czy EtOH. Natomiast w niepolarnym cykloheksanie następował tylko niewielki spadek tych wartości, nawet do 6700 cm⁻¹, co nadal stanowi wysoką wartość (Tabela 13).

Wyjątkowo wysokie przesunięcie Stokesa 7923 cm⁻¹ w EtOH, zaobserwowano dla układu zawierającego heteroatomowy pierścień benzo[g]chinoliny **194h**. Co ciekawe, również niepodstawiony w lewym pierścieniu, antracenofosfonian **194a** charakteryzował się dobrymi parametrami (przesunięcie Stokesa, 6775 cm⁻¹ w EtOH). Nieco mniejsze przesunięcia Stokesa, które niezależnie od użytego do pomiarów rozpuszczalnika, oscylowały wokół 4900 cm⁻¹, posiadał również związek **194ba**, który zawierał po obydwu stronach pierścienia grupy elektrono-donorowe. Natomiast najniższe wartości Stokesa (we wszystkich rozpuszczalnikach) zaobserwowano dla związku **194j**, który składał się z 4 skondensowanych 5- i 6-członowych pierścieni aromatycznych (Tabela 13-15).

Tabela 14. Przesunięcia Stokesa, maksima absorpcji (Abs.) oraz fotoluminescencji (PL) ($\lambda_{\max}$), i wydajności kwantowe (PLQYs) zmierzone w DCM dla 10-acenofosfonianów **194** oraz antracenu **209**.

Nr	Abs. $\lambda_{\max}$ (nm)	PL $\lambda_{\max}$ (nm)	Przesunięcie Stokesa (cm ⁻¹)	PLQY (%)
DCM				
194a	<u>370</u> , 396	486	6451	67,3
194ba	381	467	4833	61,0
194ca	345, <u>363</u> , 396,	490	7140	-
194cb	364	496	7311	-
194d	<u>370</u> , 401	506	7264	78,2
194e	<u>376</u> , 398	504	6755	83,7
194f	<u>371</u> , 400	497	6833	99,2
194ga	339, 356, <u>375</u> , 411	519	7399	82,3
194h	<u>371</u> , 402	516	7574	73,5
194ia	<u>352</u> , 384, 402	425	4880	33,6
194j	<u>350</u> , 381	392	3061	8,7
194n	364, 384, <u>435</u>	548	4740	37,8
194o	<u>447</u>	506	2608	3,8
209	<u>363</u> , 381	398, <u>415</u>	3452	29,1
213	436	537	4314	64,4

Dodatkowo przesunięcie Stokesa zmierzono dla związku **209**, który nie posiada podstawnika P(O)(OEt)₂ i powstał jako produkt uboczny w reakcji monodealkilowania funkcji estrowej fosfonianu.

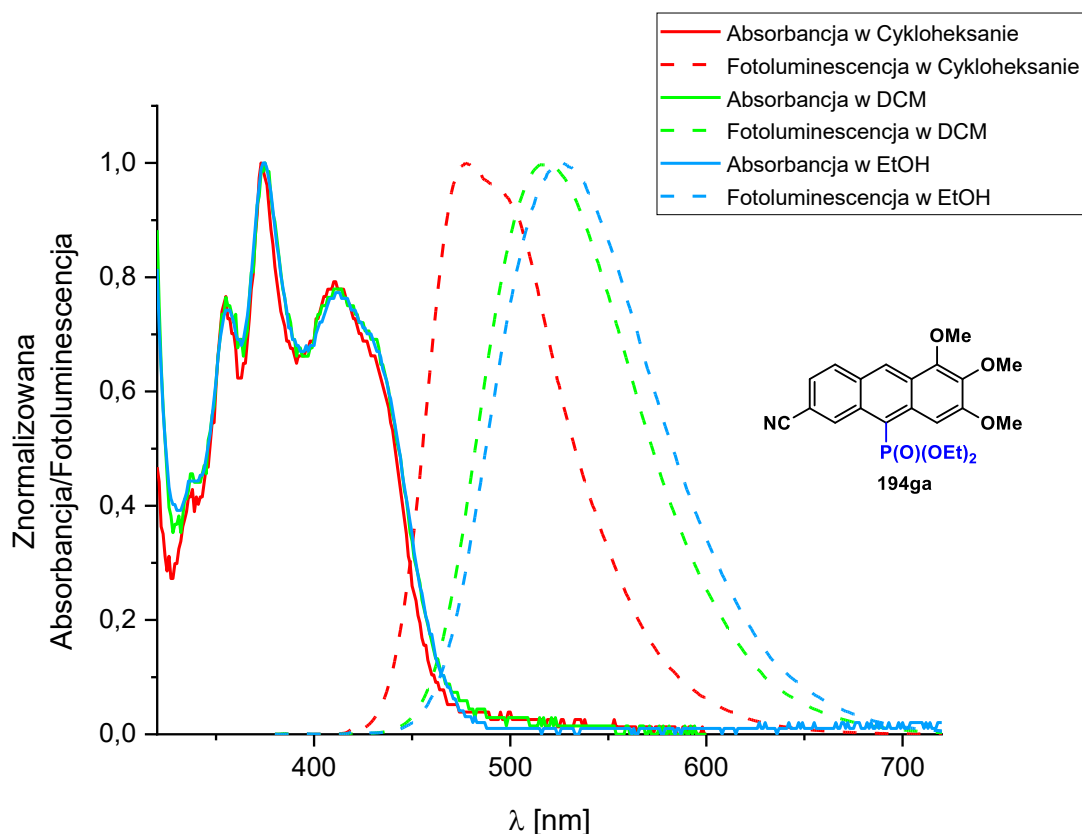
Stwierdzono, że we wszystkich badanych rozpuszczalnikach (cykloheksan, DCM, MeOH), przesunięcie Stokesa dla związku **209** jest niższe niż dla analogicznego związku **194ba**, podstawionego przez grupę P(O)(OEt)₂ (Tabela 13-15).

Tabela 15. Przesunięcia Stokesa, maksima absorpcji (Abs.) oraz fotoluminescencji (PL) (λ_{max}), i wydajności kwantowe (PLQYs) zmierzone w EtOH dla 10-acenofosfonianów **194** oraz antracenu **209**.

Nr	Abs. λ_{max} (nm)	PL λ_{max} (nm)	Przesunięcie Stokesa (cm ⁻¹)	PLQY (%)
EtOH				
194a	<u>369</u> , 396	492	6775	63,6
194ba	380	468	4948	51,5
194ca	<u>363</u> , 397	463	5950	-
194cb	<u>363</u> , 400	498	7468	-
194d	<u>369</u> , 403	510	7492	60,2
194e	<u>375</u> , 399	509	7020	60,1
194f	<u>372</u> , 400	505	7080	59,9
194ga	339, 354, <u>375</u> , 413	527	7691	46,4
194gc^a	355, <u>373</u> , 412	528	7870	47,5
194h	<u>370</u> , 400	524	7943	39,0
194ia	<u>352</u> , 384, 401	428	5045	41,5
194j	<u>350</u> , 380	389	2865	9,8
194n^a	<u>373</u>	510	7163	42,4
194 o^a	<u>416</u>	538	5451	2,2
209	337, <u>360</u> , 378	393, <u>410</u>	3388	25,8
213	436	512	3405	22,2

^a Pomiary wykonano w MeOH.

Na poniższym schemacie widać zmiany w przesunięciu Stokesa, w zależności od użytego rozpuszczalnika, cykloheksanu, DCM oraz EtOH dla wybranego antracenofosfonianu **194ga** (Rysunek 12).



Rysunek 12. Znormalizowane widma absorpcji/fotoluminescencji zmierzone dla związku **194ga** w cykloheksanie, DCM oraz EtOH (stężenie roztworu próbek rzędu 10^{-5} mol/litr).

Kolejnym ważnym parametrem stosowanym przy ocenie właściwości fluoroforu jest wydajność kwantowa fotoluminescencji (PLQY), która jest stosunkiem liczby fotonów wyemitowanych przez próbkę do liczby fotonów przez nią pochłoniętych. Omawiana wielkość jest mierzona w skali od 0 do 1, lecz zwykle wyraża się ją w procentach.

$$PLQY = \frac{\text{fotony wyemitowane}}{\text{fotony zaabsorbowane}}$$

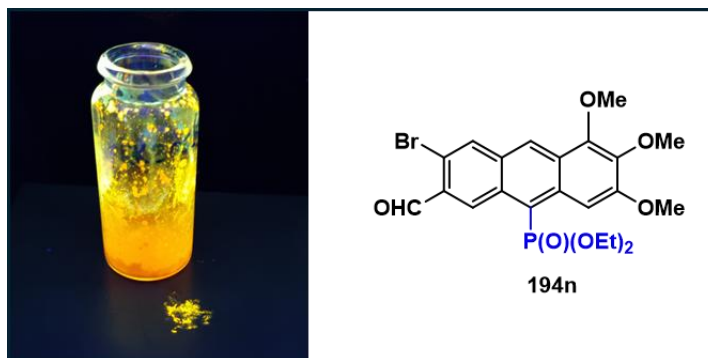
Zatem, wydajność kwantowa informuje o tym, jak efektywnie badany materiał może przekształcać zaabsorbowane światło w wyemitowane.

Najwyższe wartości PLQY posiadały 10-antracenofosfoniany dietylu **194ga**, **194d**, **194e** oraz **194f** w DCM, a ich wartości dochodziły nawet do 78,2 – 99,2% (Tabela 15). W dalszej części

przedstawiono szczegółową analizę zależności między strukturą badanych związków a ich właściwościami fotofizycznymi.

Wydajność kwantowa fotoluminescencji dla najprostszego 10-antracenofosfonianu **194a**, posiadającego trzy grupy elektrono-donorowe (OMe) w prawym, skrajnym pierścieniu oraz brak podstawników w pierścieniu lewym, osiągała we wszystkich trzech badanych rozpuszczalnikach wysokie wartości, powyżej 60% (Tabela 13-15). Dodatkowo nie zaobserwowano znaczącego wpływu rozpuszczalników na wartości PLQY dla omawianego układu. Natomiast wprowadzenie do lewego pierścienia związku **194a**, grupy elektrono-donorowej (OCH₂O), jak w fosfonianie **194ba**, spowodowało spadek PLQY do 47 - 61 %, w zależności od użytego rozpuszczalnika. 10-Antracenofosfoniany, które w lewym pierścieniu posiadały grupy elektrono-akceptorowe 6-CF₃/7-CF₃ w **194d/194e** lub CN w **194ga**, prezentowały wyższe PLQY niż **194a** we wszystkich rozpuszczalnikach (nawet o 16 - 25 % w DCM), z wyłączeniem układu **194ga** - etanol, w przypadku którego nastąpił spadek wartości tej wielkości do 46 %, co mogło być spowodowane wygaszaniem fluorescencji na skutek tworzenia silnych wiązań wodorowych typu O-H...N. Podobną tendencję zaobserwowano dla układu **194h**, który zawierał atom azotu zamiast atomu węgla w pozycji 5 antracenu, przy czym związek ten w porównaniu z niepodstawionym analogiem **194a** wykazywał w DCM i cykloheksanie wyższe PLQY (**194a** vs **194h**; w cykloheksanie: 64,9 % vs 74,3 %; w DCM: 67,3 % vs 73,5 %). Fosfonian **194f**, zawierający atom bromu w pozycji 7 pierścienia, wykazywał najwyższe wartości PLQY (80,4 – 99,2 %) w cykloheksanie i DCM. Z kolei, usunięcie grupy P(O)(OR)₂ z pierścienia antracenu (**209**) spowodowało drastyczny spadek PLQY do wartości 20 - 29 % (cykloheksan, DCM, EtOH), względem wszystkich 10-antracenofosfonianów (PLQY_{cykloheksan} = 47 - 80 %; PLQY_{DCM} = 38 - 99 %; PLQY_{EtOH} = 39 - 64 %) za wyjątkiem antracenofosfonianu **213** (Tabela 15).

Pochodna 10-antracenofosfonianu **194n** różniąc się od układu **194a** obecnością grupy aldehydowej i atomu bromu w lewym pierścieniu wykazywała niższe wydajności kwantowe w badanych roztworach niż **194a** (PLQY_{DCM} = 37,8 %, PLQY_{EtOH} = 42,4 %). Warto, jednak zwrócić uwagę na fakt, że wprowadzone ugrupowania znacząco wpłynęły na długość fali emitowanej przez związek **194n**, zwłaszcza wtedy, gdy rozpuszczalnikiem był DCM. Maksimum fotoluminescencji dla **194n** wyniosło 548 nm (natomiast dla analogicznego związku **194a**, $\lambda_{\max}$ = 486 nm) i było najwyższą wartością wśród otrzymanych pochodnych 10-acenofosfonianów dialkilu **194**. Dla porównania związek **194f**, który w lewym pierścieniu posiadał jedynie atom bromu, prezentował wyższe wartości PLQY, zarówno w DCM (99,2 %), jak i w EtOH (59,9 %) niż analogi **194a** oraz **194n**. Natomiast maksima fotoluminescencji zarejestrowane dla **194f** były bliższe wartościom, które posiadał najprostszy fosfonian **194a** ($\lambda_{\max}(\text{DCM})$ = 497 nm, ($\lambda_{\max}(\text{EtOH})$ = 505 nm). Warto dodać, że, związki **194n** oraz **194o**, zawierające jednocześnie grupy CHO oraz Br, jako jedyne wykazywały fotoluminescencję w ciele stałym (Rysunek 13).



Rysunek 13. Jeden z dwóch otrzymanych 10-antracenofosfonianów (**194n**), który po wzbudzeniu w cieple stałym, emituje światło barwy żółtej.

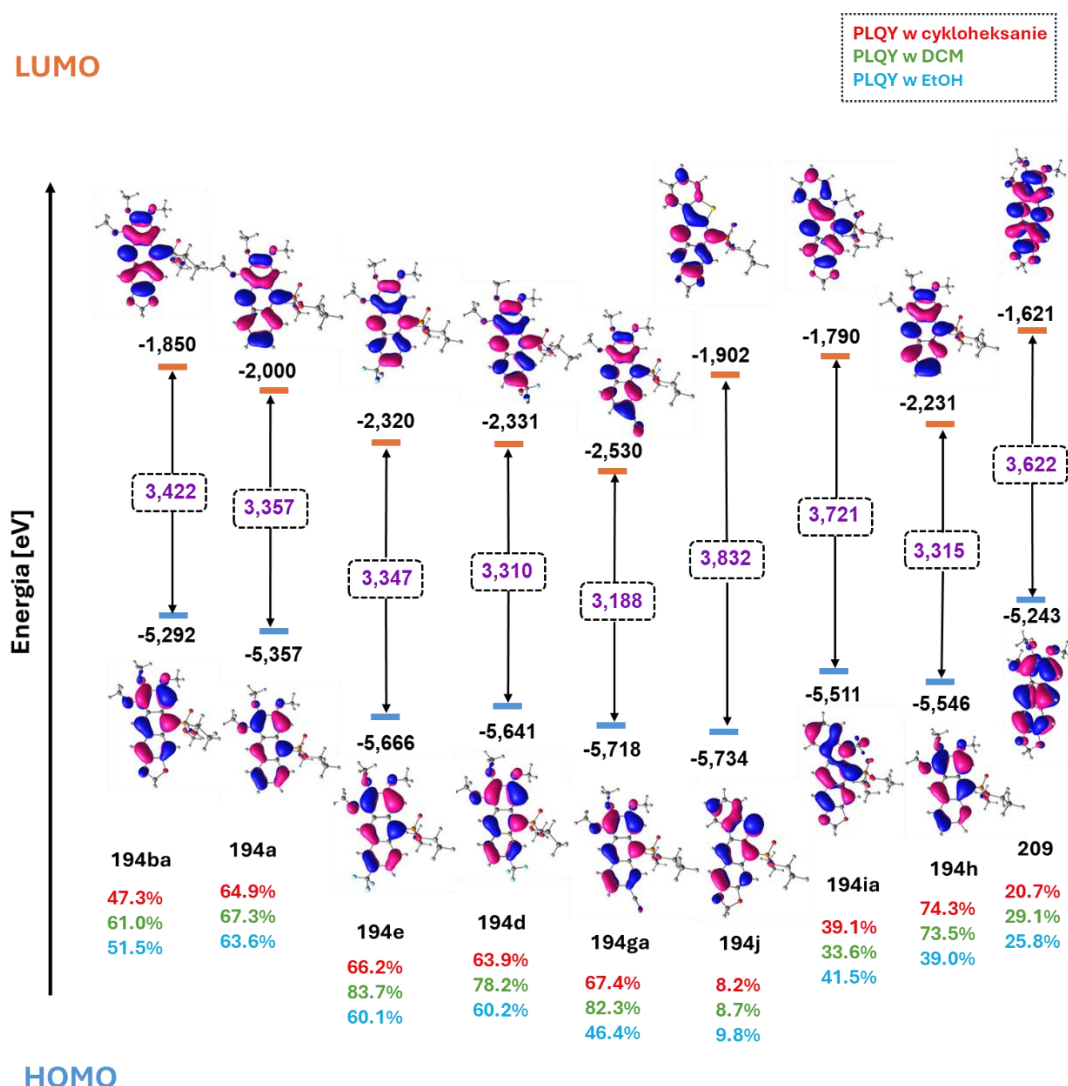
Podczas gdy, wszystkie 10-antracenofosfoniany dialkili wykazywały wysokie wartości wydajności fotoluminescencji, czteropierścieniowe acenofosfoniany – pochodna benzotiofenu **194j** oraz pochodna indolu **194o** – stanowiły wyjątek, ponieważ ich PLQY były niższe niż 10 % (Tabela 13 - 15). Najlepsze właściwości wśród układów czteropierścieniowych wykazywał związek **194ia**, który od analogu **194o** różnił się tym, że zamiast grup CHO i Br w lewym pierścieniu, posiadał grupę OCH_2O . (**194ia** vs **194o**; w DCM: 33,6 % vs 3,8 %; kolejno w EtOH, MeOH: 41,5 % vs 2,2 %)

W celu zinterpretowania obserwowanych różnic w wydajnościach kwantowych fluorescencji badanych związków przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne. Obliczenia te zostały wykonane w naszym zespole przez dr Ewę Różycką-Sokołowską dla grupy ośmiu acenofosfonianów (**194**) oraz niepodstawionej grupą $(\text{RO})_2\text{P(O)}$ pochodnej antracenu (**209**), a ich wyniki przedstawiono w pracy [86], której jestem współautorką. W ramach tych obliczeń:

- określono struktury molekularne i elektronowe tych związków w stanie podstawowym, w fazie gazowej, wykorzystując metodę DFT (ang. *Density Functional Theory*) z zastosowaniem funkcjonału B3LYP oraz bazy 6-311++G(d,p) - program *Gaussian 09*;
- wyznaczono położenia przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_i$ ($i = 1, 2, \dots, 6$) oraz odpowiadające im wartości siły oscylatora, stosując metodę TD-DFT (ang. *Time-Dependent Density Functional Theory*) na tym samym poziomie teoretycznym;
- wyznaczono rozkłady dziur i elektronów dla dwóch pierwszych stanów wzbudzonych S_1 i S_2 tych związków z zastosowaniem analizy dziura-elektron (ang. *hole-electron analysis*) dostępnej w programie *Multiwfn* [114] oraz scharakteryzowano je ilościowo poprzez wyznaczenie: (i) wskaźnika S_r określającego stopień nakładania się dziury i elektronu, (ii) długości D transferu ładunku (ang. *charge transfer*, CT) oraz (iii) indeksu τ opisującego stopień separacji dziury i elektronu w kierunku CT;

- obliczono wielkość i kierunek transferu ładunku pomiędzy różnymi fragmentami molekularnymi badanych związków i na tej podstawie określono procentowe udziały wzbudzenia lokalnego (%LE) i przeniesienia ładunku (%CT) w mechanizmie wzbudzenia elektronowego, co było możliwe dzięki zastosowaniu analizy IFCT (ang. *Inter-Fragment Charge Transfer*);
- wygenerowano tzw. widmo przeniesienia ładunku (CTS, *Charge Transfer Spectrum*) [115], będące rozkładem całkowitego widma UV–VIS na podwidma odpowiadające poszczególnym składowym IFCT.

Wyniki obliczeń DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) wykazały, że modyfikacja cząsteczki związku **194a** poprzez wprowadzenie elektrono-akceptorowych podstawników (CF_3 w **194d** i **194e** lub CN w **194ga**) prowadziła do obniżenia energii orbitali HOMO (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*) i LUMO (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) badanych acenofosfonianów (Rysunek 14). Zmianie tej towarzyszył wzrost PLQY o około kilkanaście procent, obserwowany wyłącznie w polarnym rozpuszczalniku aprotycznym, tj. w DCM (Rysunek 14). Efekt ten nie występował ani w niepolarnym cykloheksanie, ani w polarnym etanolu, w którym odnotowano nawet obniżenie wartości PLQY o ok. 20 % dla **194ga**. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku modyfikacji cząsteczki **194a** poprzez wymianę atomu węgla na atom azotu w pierścieniu aromatycznym (związek **194h**). Obniżeniu energii HOMO oraz LUMO o około 0,2 eV towarzyszył tutaj kilkuprocentowy wzrost PLQY w DCM i praktycznie dwukrotne jej obniżenie, przy zmianie rozpuszczalnika na etanol. Tak znaczny spadek wydajności kwantowej w etanolu, tj. polarnym rozpuszczalniku protonowym o wysokiej zdolności do tworzenia wiązań wodorowych (parametr kwasowości Kamleta-Tafta $\alpha = 0,83$ [116]), można tłumaczyć wygaszaniem fluorescencji wskutek tworzenia silnych wiązań wodorowych typu O-H...N. Z kolei, jak ilustruje to Rysunek 14, modyfikacja cząsteczki **194ba** polegająca na rozbudowaniu układu aromatycznego poprzez wprowadzenie dodatkowego pierścienia z heteroatomem (atom N w **194ia** lub S w **194j**) prowadziła do wzrostu przerwy energetycznej E_g ($E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) o ok., odpowiednio, 0,3 i 0,4 eV, któremu towarzyszyło znaczne obniżenie PLQY, we wszystkich badanych rozpuszczalnikach. Podobny efekt zaobserwowano w wyniku modyfikacji cząsteczki **194ba** polegającej na usunięciu grupy $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$ w związku **209** (E_g : 3,357 eV/3,622 eV, PLQY w DCM: 61.0 %/29.1 %).



Rysunek 14. Porównanie energii orbitali HOMO i LUMO, przerw energetycznych (E_G) oraz PLQY związków **194a**, **194ba**, **194e**, **194d**, **194ga**, **194h**, **194ia**, **194j** oraz **209** w różnych rozpuszczalnikach wraz z wizualizacją kształtów orbitali.

Rozszerzenie obliczeń DFT o obliczenia TD-DFT i analizę dziura-elektron pozwoliło generalnie stwierdzić, że wzbudzenia odpowiadające przejściom $S_0 \rightarrow S_1$ i $S_0 \rightarrow S_2$ mają typowy charakter LE, o czym świadczyły wartości uzyskanych wskaźników S_r (w zakresie od 0,5 a.u do 0,9 a.u) i D (mniejsze od 2.2 Å), a także ujemne wartości indeksu τ wskazujące, że nie istnieje znaczące rozdzielanie rozkładów dziur i elektronów, co dodatkowo sugeruje, że wzbudzenia te należy przypisać typowi LE (Tabela 16). Z kolei, wyniki analizy IFCT ujawniły, że w mechanizm wzbudzenia elektronowego typu $S_0 \rightarrow S_1$ i $S_0 \rightarrow S_2$ zaangażowany był również proces przeniesienia ładunku (CT), przy czym jego procentowy udział wynosił od zaledwie kilku procent dla związku **194j** o najniższej PLQY do około 30% w przypadku związków o wysokich wydajnościach kwantowych (np. związki **194d**, **194e** i **194ga**). Ilościowy wpływ procesu CT na PLQY badanych związków oraz sześciu ich analogów [86] został

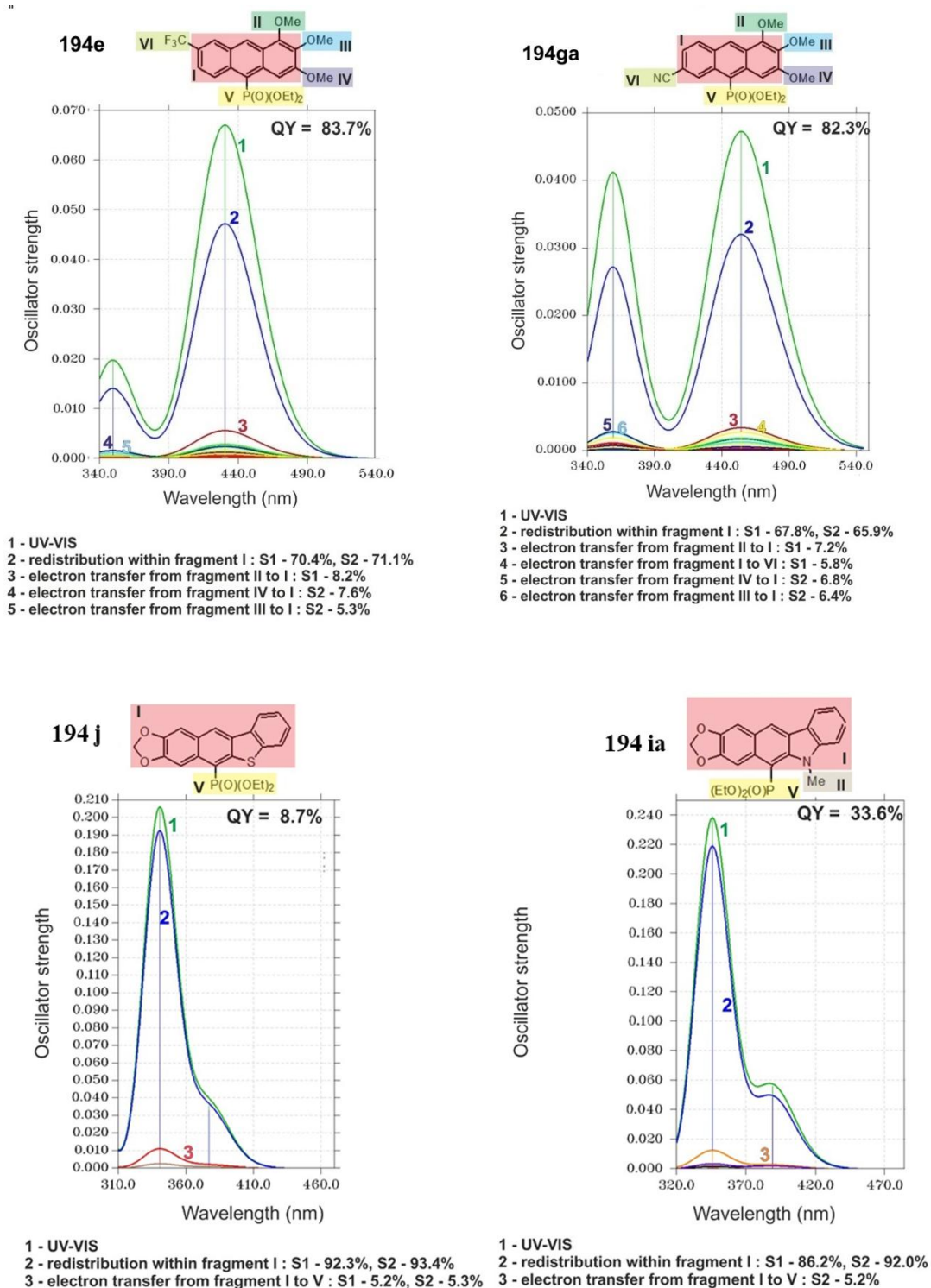
dobrze odzwierciedlony poprzez zależność liniową w postaci $PLQY = f(\%CT)$, przy czym najlepszą korelację uzyskano dla DCM (współczynnik korelacji $r = 0,9047$) i cykloheksanu ($r = 0,9135$). Słabsza korelacja w przypadku etanolu ($r = 0,7471$) została przypisana jego zdolności do wygaszania fluorescencji w wyniku tworzenia wiązań wodorowych z grupą $(EtO)_2P(O)$ obecną w cząsteczkach większości badanych związków. Wyniki analizy IFCT okazały się ponadto przydatne dla wyjaśnienia wpływu elektrono-akceptorowej grupy $(EtO)_2P(O)$ na właściwości fotofizyczne badanych związków. A mianowicie, wykazano, że wzrost PLQY w przypadku modyfikacji cząsteczki związku **209** poprzez wprowadzenie tej grupy w pozycji 10 (w **194ba**) wiązał się ze spadkiem procentowego udziału redystrybucji elektronów wewnątrz układu aromatycznego (fragment I) (odpowiednio, S1: 85,5 %/73,8 % i S2: 85,0 %/78,2 % dla **209/194ba**).

Tabela 16. Wartości wskaźników S_r , D i τ , E_x oraz procentowe udziały CT i LE obliczone na podstawie analiz dziura-elektron i IFCT przeprowadzonych dla stanów wzbudzonych S1 i S2 związków **194a**, **194ba**, **194d**, **194e**, **194g**, **194h**, **194ia**, **104j** oraz **209**, wraz z wartościami PLQY w DCM.

Stan	S_r (a.u.)	D (Å)	τ indeks	Energia wzbudzenia E_x (eV)	%CT	%LE
194ba (PLQY=61,0 %)						
S1	0,80089	1,345	-1,030	3,002	25,816	74,184
S2	0,89293	0,176	-2,521	3,513	21,541	78,459
194a (PLQY=67,3 %)						
S1	0,79871	1,289	-0,776	2,921	26,289	73,711
S2	0,91307	1,118	-1,044	3,613	25,230	74,770
194e (PLQY=83,7 %)						
S1	0,76960	1,653	-0,747	2,880	29,182	70,818
S2	0,65486	1,448	-1,258	3,547	28,424	71,576
194d (PLQY=78,2 %)						
S1	0,77176	1,717	-0,587	2,849	29,379	70,621
S2	0,89746	1,552	-0,954	3,555	29,796	70,204
194ga (PLQY=82,3 %)						
S1	0,74953	2,103	-0,207	2,728	31,831	68,169
S2	0,63494	1,607	-0,924	3,453	33,483	66,517
194j (PLQY=8,7 %)						
S1	0,65189	1,080	-1,131	3,285	7,496	92,504
S2	0,58206	0,059	-2,764	3,639	4,129	95,871
194ia (PLQY=33,6 %)						
S1	0,73241	0,923	-1,355	3,185	13,594	86,406
S2	0,86257	0,279	-2,487	3,585	7,941	92,059
194h (PLQY=73,5 %)						
S1	0,72549	2,190	0,205	2,834	26,003	73,997
S2	0,87855	1,655	-0,472	3,571	27,140	72,860
209 (PLQY=29,11 %)						
S1	0,87268	0,779	-1,870	3,232	14,339	85,661
S2	0,92693	0,114	-2,046	3,636	14,814	85,186

Ponadto, wyniki analizy IFCT, wskazujące na udział składnika CT w mechanizmie wzbudzenia i wpływ jego wielkości na PLQY, znalazły potwierdzenie w obliczonych widmach CTS, które pozwoliły graficznie zilustrować udział poszczególnych fragmentów cząsteczek w transferze elektronu. Widma te dla wszystkich badanych związków zawierały oprócz krzywych związanych z redystrybucją elektronów (krzywe ER) wewnątrz układu aromatycznego (fragment I), także krzywe odpowiadające transferowi elektronów pomiędzy tym układem a innymi fragmentami molekularnymi (krzywe ET). Krzywe ER (oznaczone jako 2) widoczne na widmach CTS obliczonych dla grupy związków o wysokich PLQY (**194a**, **194ba**; **194d**, **194e**; **194ga** oraz **194h**) były znacznie przesunięte w dół względem krzywych UV-VIS (oznaczonych jako 1) w porównaniu z odpowiadającymi im krzywymi ujawnionymi na widmach CTS uzyskanych dla związków o niskich wydajnościach kwantowych, takich jak np. **194j** i **194ia** (Rysunek 15). Co więcej, stwierdzono, iż w widmach CTS obliczonych dla obu grup związków krzywe UV-VIS odpowiadające przejściom $S_0 \rightarrow S_1$ i $S_0 \rightarrow S_2$ różniły się istotnie pod względem siły oscylatora (f). W przypadku związków o wysokich PLQY wartości f obliczone dla przejścia typu $S_0 \rightarrow S_1$ (f_{S1}) były wyższe niż dla przejścia $S_0 \rightarrow S_2$ (f_{S2}), odwrotnie niż w przypadku związków o niskich PLQY. Na tej podstawie określono zależność pomiędzy stosunkiem f_{S2}/f_{S1} a PLQY. Mianowicie, związki o wartościach f_{S2}/f_{S1} zbliżonych do 1 charakteryzowały się ogólnie wysokimi wartościami PLQY, podczas gdy te, dla których stosunek ten był znacznie większy od 1, cechowały się obniżonymi wartościami PLQY. Dla przykładu związki o wartościach f_{S2}/f_{S1} równych 0,29 (**194e**) i 0,87 (**194ga**) osiągały PLQY w DCM, odpowiednio, 83,7 % i 82,3 %, natomiast dla związków o f_{S2}/f_{S1} równym 5,81 (**194j**) i 4,27 (**194ia**) wartości wydajności kwantowej wynosiły co najwyżej, odpowiednio, 9,8 % i 41,5 % w etanolu.

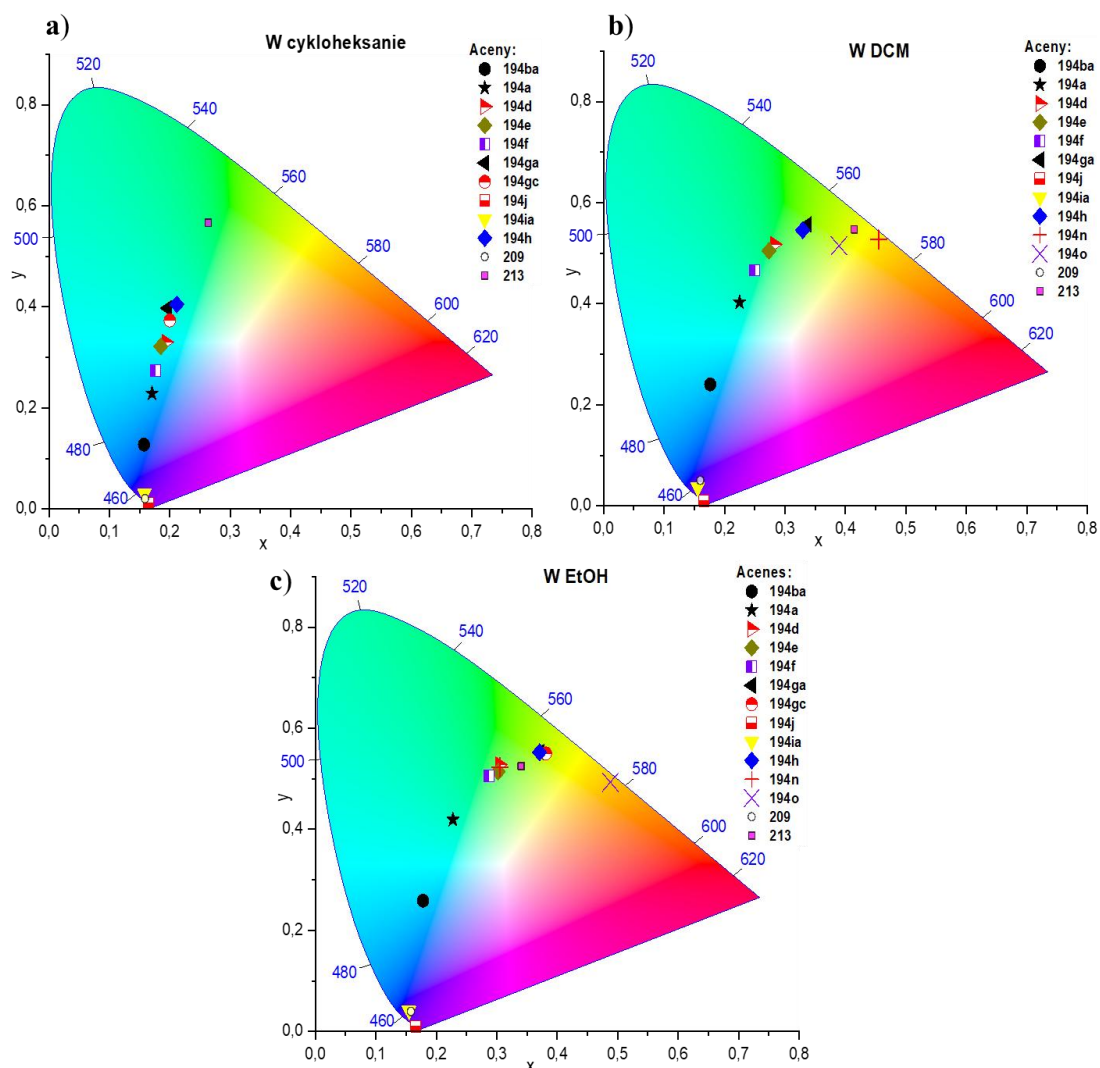
Podsumowując, przeprowadzone obliczenia, a w szczególności odkrycie liniowej zależności pomiędzy PLQY a %CT mogą być pomocne w projektowaniu nowych materiałów o pożądanых właściwościach fotofizycznych.



Rysunek 15 Przykładowe widma CTS pokazujące rozkład całkowitych widm UV-VIS na poszczególne podwidma pochodzące od różnych składników IFCT dla związków o wysokich (**194e** i **194ga**) i niskich (**194j** i **194ia**) PLQYw DCM. Składniki IFCT o udziale większym niż 5% oznaczono za pomocą liczb arabskich.

W zależności od struktury chemicznej oraz użytego do pomiarów rozpuszczalnika, (hetero)acenofofoniany **194** emitowały światło od niebieskiego, przez zielono-niebieskie do zielonego. Najwyższe wartości maksimum fotoluminescencji uzyskano dla związków **194n** w DCM ($\lambda_{\text{max}} = 548$ nm), **213** w DCM ($\lambda_{\text{max}} = 537$ nm) oraz **194o** w MeOH ($\lambda_{\text{max}} = 538$ nm), które emitowały światło zielone, bliskie światłu żółtemu (Tabela 14-15, Rysunek 16). Największe przesunięcie maksimum emisji w cykloheksanie pośród zbadanych fosfonianów, zaobserwowano dla związku **213** ($\lambda_{\text{max}} = 494$ nm), co obrazuje poniższy diagram chromatyczności (Rysunek 16a). Ze względu na słabą rozpuszczalność w cykloheksanie, nie wykonano pomiarów właściwości fotofizycznych fosfonianów **194n** oraz **194o** w tym rozpuszczalniku.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie bardziej polarnych rozpuszczalników do pomiarów optycznych właściwości związków **194** wpływa na przesunięcie emitowanego światła w kierunku fal dłuższych (Tabela 13 - 15). Poniższe rysunki (Rysunek 16a-c) przedstawiają wyniki pomiarów chromatyczności (współrzędne barw CIE 1931) przeprowadzonych dla otrzymanych fluoroforów: 10-acenofofonianów **194** oraz antracenu **209**.



Rysunek 16. Diagramy chromatyczności CIE 1931 dla fosfonianów **194a**, **194ba**, **194d**, **194e**, **194f**, **194ga**, **194gc**, **194h**, **194ia**, **194j**, **194n**, **194o**, **213** oraz dla antracenu **209** w: a) cykloheksanie, b) DCM oraz c) EtOH.

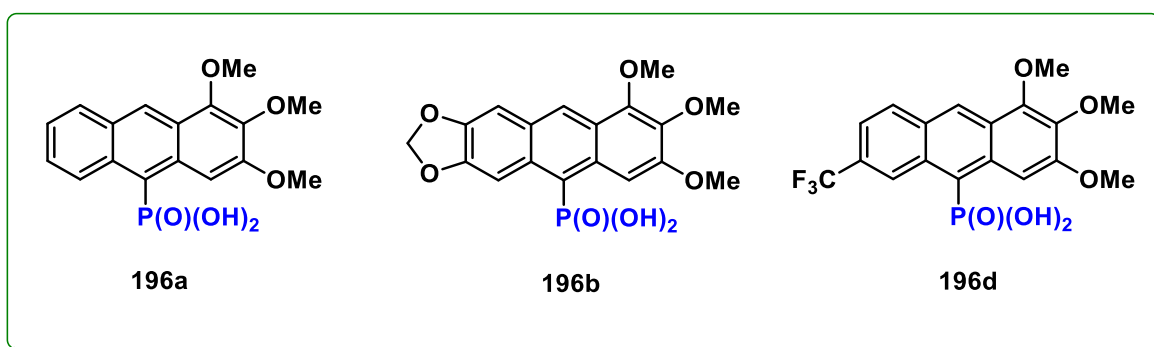
Antracen **194ba**, który w swoim pierścieniu posiada praktycznie same podstawniki elektrono-donorowe oraz jedną grupę elektrono-akceptorową $P(O)(OEt)_2$, emituje światło z zakresu fal niebieskich (w cykloheksanie, DCM i EtOH) (Rysunek 16a-c). Natomiast antracen **194a** z podstawnikami elektrono-donorowymi (OMe) w prawym pierścieniu bocznym oraz bez podstawników lewym skrajnym pierścieniu, emituje światło niebiesko-zielone o dłuższej fali. Podobnie, antraceny **194d**, **194e**, **194ga** oraz **194gc** podstawione grupami elektrono-donorowymi (OMe) i elektrono-akceptorowymi (CF_3 , $(RO)_2P(O)$ lub CN) emitują również światło w zakresie fal niebiesko-zielonych w zależności od rozpuszczalnika (Rysunek 16a-c). Podobnie, 10-heteroaceno-fosfonian dietylu **194h** z fragmentem benzo[g]chinoliny emituje światło w tym samym

zakresie długości fal niebiesko-zielonych co 10-antracenofosfoniany dietylu **194ga**, a także diizopropylu **194gc**, posiadające silnie elektrono-akceptorową grupę CN. Nisko podstawione tetracykliczne 10-heteroacenofosfoniany dietylu **194ia** i **194j** emitują w głęboko niebieskiej części widma bez widocznego efektu rozpuszczalnika. Jednak zgodnie z wcześniejszym opisem, wprowadzenie do układu **194ia** podstawników o charakterze elektrono-akceptorowym (Br oraz CHO) znacząco wpłynęło na przesunięcie maksimum emisji w badanych rozpuszczalnikach (układ **194o**, Rysunek 16a-c).

10-Antracenofosfoniany dialkilu **194ca**, **194cb**, oraz **194f**, posiadające w prawym, bocznym pierścieniu grupy elektrono-donorowe (OMe) oraz atom fluorowca (F lub Br) w lewym pierścieniu – przy czym Br może wykazywać zarówno charakter elektrono-donorowy, jak i elektrono-akceptorowy – emitowały światło od niebieskiego do niebiesko-zielonego, w zależności od rozpuszczalnika użytego do pomiarów (Tabela 13-15).

Należy zauważyć, że choć właściwości fotofizyczne otrzymanych 10-acenofosfonianów, są uzależnione od rodzaju rozpuszczalnika w jakim były badane, to dla antracenu **209**, który nie posiada ugrupowania $P(O)(OR)_2$, pozostają praktycznie niezmienione, a w szczególności emisja światła leży w bliskim nadfiolecie.

3.7.2. Właściwości fotofizyczne kwasów 10-antracenofosfonowych (196)



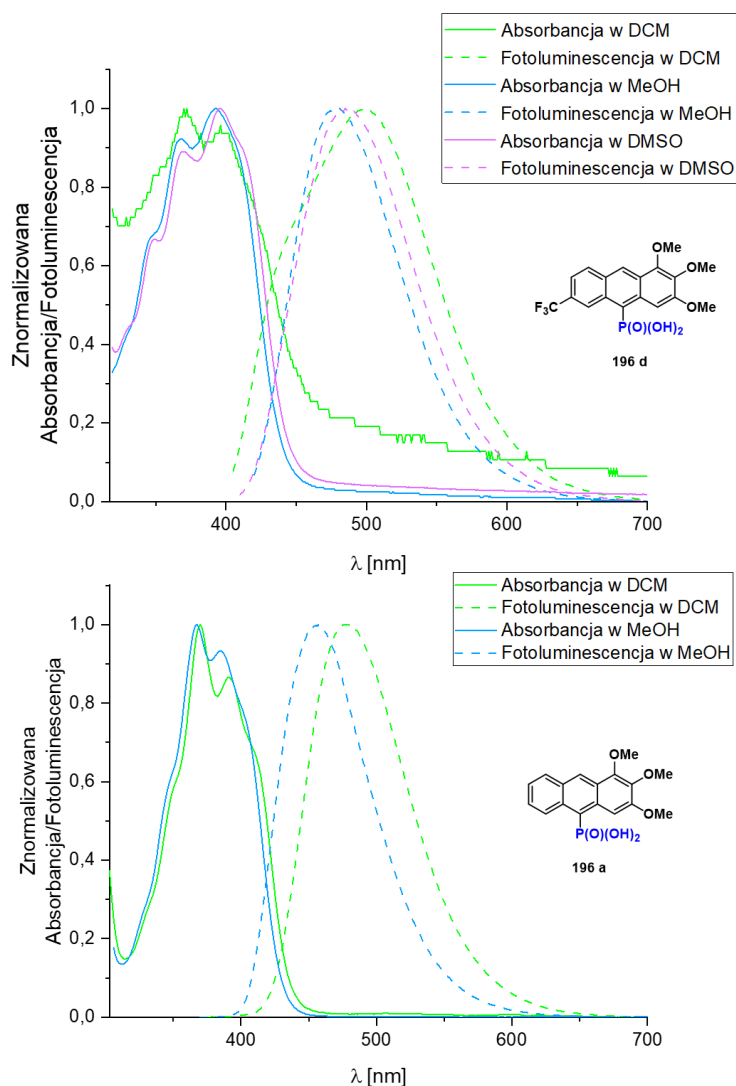
Rysunek 17. Kwasy 10-antracenofosfonowe **196a**, **196b**, **196d**, które poddano badaniom fotofizycznym.

Ze względu na niską rozpuszczalność kwasów 10-antracenofosfonowych badaniom fotofizycznym poddano tylko trzy układy, **196a**, **196b** oraz **196d** (Rysunek 17).

Tabela 17. Przesunięcia Stokesa, maksima absorpcji (Abs.) i fotoluminescencji (PL) ($\lambda_{\max}$), oraz wydajności kwantowe fotoluminescencji (PLQYs) zmierzone w cykloheksanie, DCM, MeOH, DMSO oraz w toluenie dla kwasów 10-antracenofofonowych **196a**, **196b** oraz **196d**.

Nr ^l	Abs. $\lambda_{\max}$ (nm)	PL $\lambda_{\max}$ (nm)	Przesunięcie Stokesa (cm ⁻¹)
Cykloheksan			
196 a	363	396, <u>417</u>	3567
196 b	360	388, <u>410</u>	3388
DCM			
196 a	<u>369</u> , 392	477	6135
196 b	372	415	2785
196 d	<u>372</u> , 396	499	6842
MeOH			
196 a	<u>368</u> , 385	456	5244
196 b	375	433	3572
196 d	367, <u>393</u>	480	4612
DMSO			
196 d	349, 370, <u>395</u>	486	4740
Toluen			
196 d	<u>373</u> , 397	447	4438

W oparciu o przeprowadzone badania, zaobserwowano znaczący spadek przesunięć Stokesa dla odpowiednich kwasów **196a**, **196b** oraz **196d** w porównaniu do ich prekursorów dniestrowych **194a**, **194ba**, **194d** (w cykloheksanie, DCM oraz w rozpuszczalniku alkoholowym EtOH i MeOH). Najniższe wartości przesunięć Stokesa (poniżej 4000 cm⁻¹) odnotowano dla kwasów **196a**, **196b**, których właściwości fotofizyczne zmierzono w cykloheksanie oraz dla związku **196b**, którego właściwości badano w DCM (Tabela 17). Natomiast najwyższymi przesunięciami charakteryzowały się kwasy **196a** oraz **196d** (powyżej 6000 cm⁻¹) w DCM. W związku z koniecznością znalezienia odpowiedniego rozpuszczalnika zapewniającego lepszą rozpuszczalność badanych kwasów, dla związku **196d** przeprowadzono dodatkowe pomiary w DMSO oraz toluenie. Otrzymane przesunięcia Stokesa wyniosły odpowiednio 4740 oraz 4438 cm⁻¹ w DMSO oraz w toluenie (Tabela 17).



Rysunek 18. Znormalizowane widma **196a** (w DCM, MeOH) oraz **196d** (w DCM, MeOH, DMSO) (stężenie roztworu próbek rzędu 10^{-5} mol/litr).

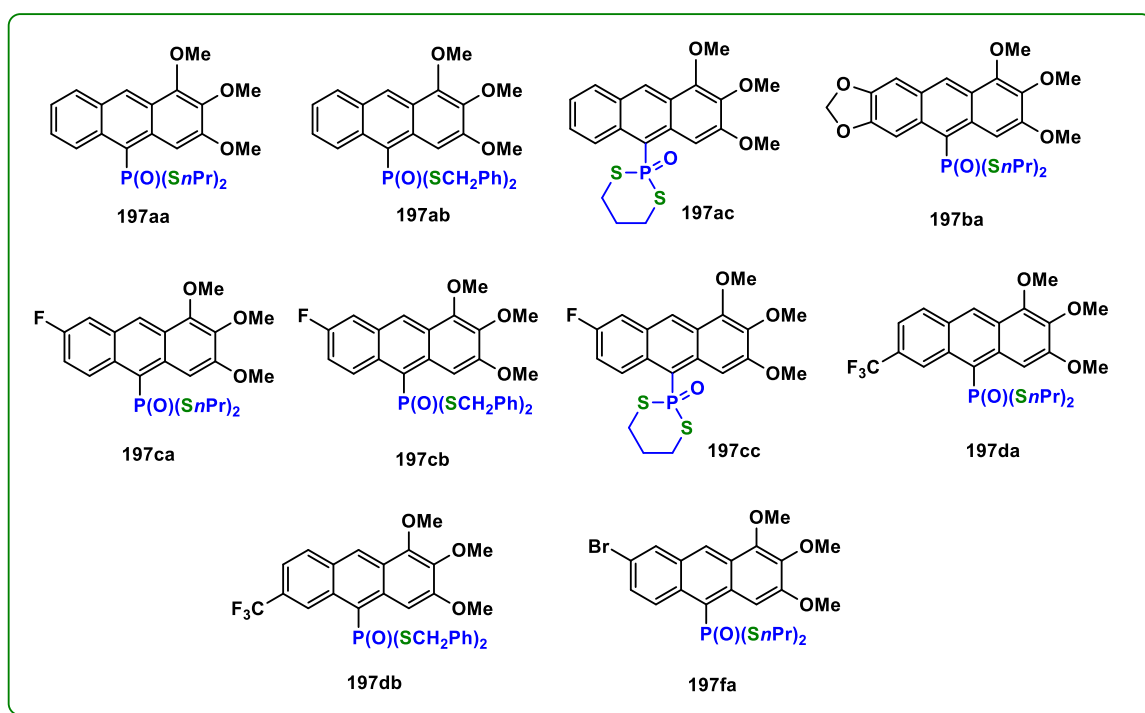
W przypadku kwasu **196d** zmierzono wydajność kwantową fotoluminescencji, która była niska i wyniosła 26,4 % (toluen). Należy podkreślić, że otrzymane kwasy nie wykazywały fotoluminescencji pod lampą UV w ciele stałym. Niska wydajność PLQY w roztworze i brak fotoluminescencji w ciele stałym może świadczyć o wystąpieniu zjawiska ACQ (ang. *aggregation induced quenching*)

Kwas 10-antracenofosfonowy **196b**, który w pierścieniu aromatycznym posiadał grupy elektrono-donorowe emitował światło od fioletowego (w cykloheksanie oraz DCM) do fioletowo-niebieskiego (w MeOH). Natomiast kwas **196a**, który w prawym pierścieniu był podstawiony grupami elektrono-donorowymi (OMe), a w lewym skrajnym nie posiadał podstawników, emitował światło od fioletowego (w cykloheksanie) do niebieskiego (w DCM oraz MeOH). Kwas **196d**, który od układu **196a** różni się tym, że w jego lewym skrajnym pierścieniu znajduje się elektrono-akceptorowa grupa

CF₃, emitował światło od fioletowo-niebieskiego (w toluenie) do niebiesko-zielonego (w MeOH, DMSO oraz DCM) (Tabela 17, Rysunek 18).

3.7.3. Właściwości fotofizyczne ditioestrów kwasów 10-acenofosfonowych (197)

Ostatnią badaną grupą związków były ditioestry kwasów 10-acenofosfonowych **197** (Rysunek 19). Zmierzono ich absorbancję, fotoluminescencję, a także obliczono na tej podstawie przesunięcia Stokesa. Następnie dla otrzymanych ditioestrów **197** wykonano pomiary wydajności kwantowych fotoluminescencji (PLQYs) w różnych rozpuszczalnikach i dalej wszystkie uzyskane dane porównano z właściwościami zarejestrowanymi dla prekursorów tych związków (**194**, **196**).



Rysunek 19. Ditioestry kwasu 10-antracenofosfonowego **197**, które poddano badaniom fotofizycznym.

Poza trzema wyjątkami (**197ba**/cykloheksan, **197da**/DCM, **197cb**/cykloheksan/DCM/MeOH), ditioestry kwasów fosfonowych (ditiofosfoniany) **197** wykazywały większe wartości przesunięcia Stokesa niż odpowiednie analogi tlenowe (fosfoniany) **194**, co czyni te materiały korzystniejszymi pod względem zastosowań w optoelektronice z uwagi na wyeliminowanie w większym stopniu zjawiska

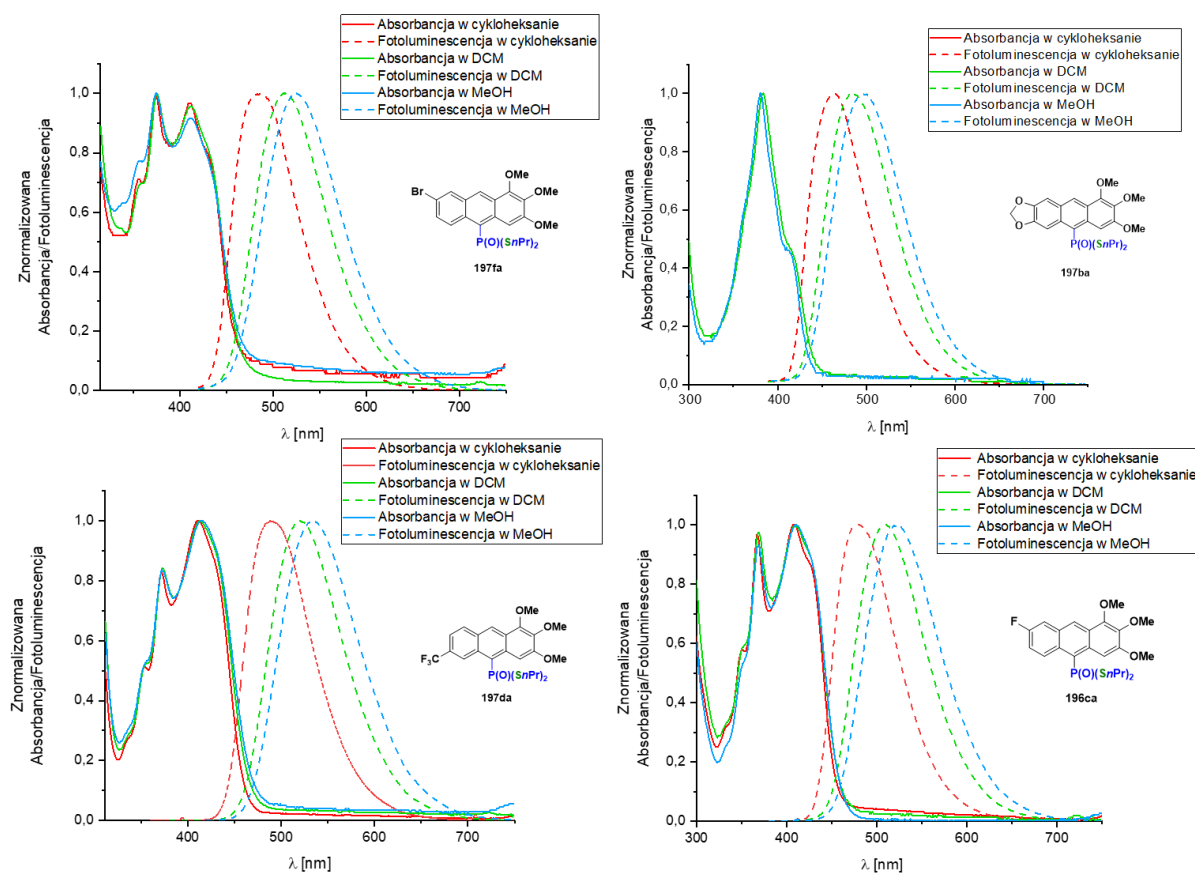
reabsorpcji światła emitowanego. Jak zaobserwowano, największy wpływ na przesunięcia Stokesa miało przede wszystkim zastąpienie atomów tlenu w grupie diestrowej, atomami siarki, a modyfikacja alkilowej części grupy ditioestrowej, nie miała większego wpływu na omawianą cechę. Najwyższymi przesunięciami Stokesa (nawet 8088 cm^{-1}) charakteryzowały się związki **197ca** oraz **197cc**, dla których maksima absorpcji i emisji mierzono w polarnym MeOH. Dodatkowo zaobserwowano, że dla większości badanych układów wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika użytego do pomiarów, następuje wzrost wartości przesunięcia Stokesa. Warto jednak zauważyć, że przesunięcia Stokesa zmierzone w niepolarnym cykloheksanie, wciąż oscylowały wokół wysokich wartości (6000 cm^{-1}), a jedynie dla układów **197ba**, **197da**, **197db** oraz **197fa** były niższe niż 5000 cm^{-1} (Tabela 18).

Tabela 18. Przesunięcia Stokesa, maksima absorpcji (Abs.) i fotoluminescencji (PL) (λ_{max}), oraz wydajności kwantowe fotoluminescencji (PLQYs) zmierzone w cykloheksanie, DCM oraz MeOH dla ditioestrów kwasu 10-antracenofosfonowego **197**.

Nr ^l	Abs. λ_{max} (nm)	PL λ_{max} (nm)	Przesunięcie Stokesa (cm ⁻¹)	PLQY (%)
Cykloheksan				
197aa	275, <u>372</u>	482	6135	76,7
197ab	373, 410	491	6443	89,3
197ac	<u>373</u> , 413	491	6443	87,9
197ba	381	463	4648	37,1
197ca	<u>368</u> , 407	480	6341	78,1
197cb	352, 368, <u>410</u>	488	3898	84,2
197cc	<u>369</u> , 412	492	6775	95,0
197da	354, 372, <u>411</u>	488	3839	85,6
197db	278, <u>412</u>	496	4111	75,8
197fa	<u>374</u> , 410	487	6204	79,8
DCM				
197aa	276, <u>373</u> , 408	508	7125	78,4
197ab	<u>374</u> , 412	529	7834	91,1
197ac	374, <u>414</u>	511	7168	85,4
197ba	384	486	5466	62,5
197ca	275, <u>368</u> , 409	509	7528	79,4
197cb	353, 370, <u>412</u>	516	4892	89,8
197cc	<u>370</u> , 415	514	7572	96,3
197da	373, <u>413</u>	520	4982	80,8
197db	280, <u>415</u>	525	5049	73,6
197fa	374, 412	513	7245	71,6
MeOH				
197aa	273, <u>372</u> , 407	515	7464	54,8
197ab	<u>374</u> , 412	522	7581	51,5
197ac	373, <u>413</u>	520	7579	78,6
197ba	381, 410	501	6287	41,3
197ca	276, <u>368</u> , 408	522	8017	55,7
197cb	369, <u>413</u>	523	5093	59,7
197cc	<u>370</u> , 415	528	8088	51,2
197da	<u>373</u> , 415	536	5556	35,8
197db	<u>277</u> , 415	538	5393	27,9
197fa	<u>375</u> , 411	523	7546	38,1

Dla wszystkich zbadanych ditioestrów **197** obserwowano zmiany w przesunięciu Stokesa, w zależności od użytego rozpuszczalnika (cykloheksan, DCM oraz MeOH). Dodatkowo wraz ze wzrostem

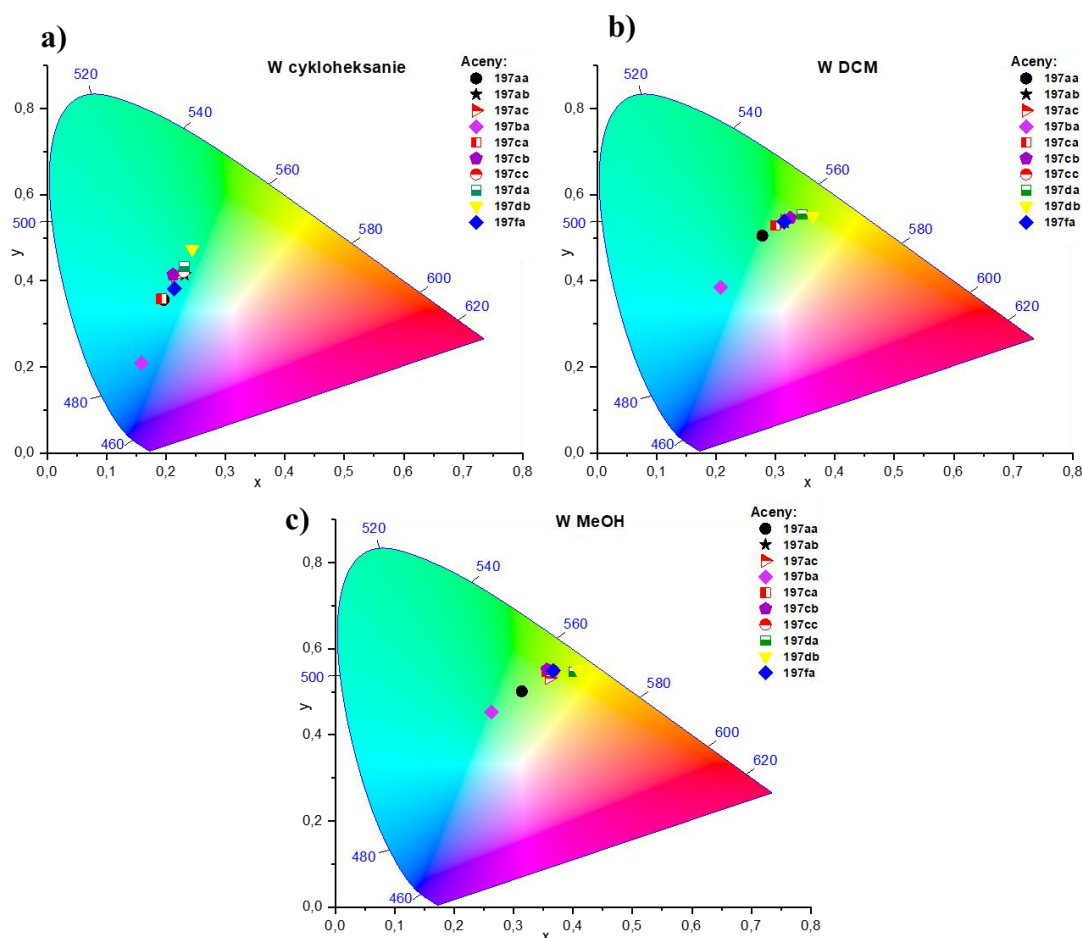
polarności rozpuszczalnika, odnotowano obniżanie energii emitowanej przez wszystkie ditioestry **197**, ponieważ maksimum fotoluminescencji przesunęło się w kierunku większych długości fali. W celu zademonstrowania właściwości ditioestrów kwasów 10-antracenofosfonowych **197** oraz wpływu polarności rozpuszczalników na ich maksima emisji, poniżej zestawiono znormalizowane widma absorbancji/fotoluminescencji dla czterech pochodnych **197ba**, **197ca**, **197da** oraz **197fa**, zmierzonych w trzech, wspomnianych rozpuszczalnikach (Rysunek 20). Zamieszczone związki są podstawione przez takie same podstawniki w prawym, skrajnym pierścieniu oraz posiadają to samo ugrupowanie $P(O)(Sn-Pr)_2$ w środkowym, natomiast różnią się grupami w lewym bocznym pierścieniu antracenu.



Rysunek 20. Przykładowe zestawienie znormalizowanych widm absorpcji/fotoluminescencji dla czterech pochodnych antracenu, zawierających te same podstawniki w prawym skrajnym pierścieniu aromatycznym (trzy grupy metoksyłowe) oraz ten sam podstawnik $P(O)(Sn-Pr)_2$ w pozycji 10. pierścienia. Układy te różniły się wyłącznie podstawnikami w lewym pierścieniu antracenu (Br, O-CH₂-O, CF₃, F) (stężenie roztworu próbek rzędu 10⁻⁵ mol/litr).

Najwyższe wartości wydajności kwantowej, zarejestrowano dla ditioestrów **197** rozpuszczonych w cykloheksanie oraz DCM. Dla wszystkich układów, poza **197ba** (PLQY = 37,1 % w cykloheksanie, PLQY = 62,5 % w DCM), wydajność kwantowa była wyższa niż 71 %, a najlepsze wydajności osiągały ditioestry: **197ab** (PLQY = 89,3 % w cykloheksanie, PLQY = 91,1 % w DCM), **197ac** (PLQY = 87,9 % w cykloheksanie, PLQY = 85,4 % w DCM) oraz **197cc** (PLQY = 95,0 % w cykloheksanie, PLQY = 96,3 % w DCM). Zatem, najbardziej wydajnymi fluoroforami w tej grupie acenopochodnych, były układy zawierające cykliczny ditioester. Natomiast w MeOH następowało obniżenie wydajności kwantowej badanych ditioestrów **197**, wyjątek stanowił związek **197ac** (PLQY = 78,6 w MeOH), który we wszystkich badanych rozpuszczalnikach posiadał wysokie wartości PLQY (Tabela 18).

Wyjątkowo wysokie wydajności kwantowe fotoluminescencji uzyskane dla cyklicznych ditioestrów **197ac** oraz **197cc**, mogą wynikać z dodatkowego usztywnienia powstałych cząsteczek i ograniczenia rotacji dużych, sześcioczłonowych pierścieni 1,3,2-ditiafosforinanowych. Pierścienie te dodatkowo mogą zapobiegać agregacji cząsteczek antracenu, połączonej z możliwym wygaszaniem fotoluminescencji poprzez zjawisko ACQ (ang. *aggregation induced quenching*), co zmniejszałoby PLQY. W ten sposób, ograniczone są bezpromieniste ścieżki relaksacji poprzez ruchy rotacyjne oraz wibracyjne, które nie prowadzą do emisji światła, lecz powodują rozpraszanie energii [117]. Dlatego w badanych cząsteczkach, pochłonięte fotony mogą być efektywniej wykorzystane w zjawisku emisji światła, co przekłada się na wyższą wydajność kwantową fotoluminescencji. W konsekwencji, obie cząsteczki **197ac** oraz **197cc** wykazują bardzo wysokie wydajności fotoluminescencji.



Rysunek 21. Diagram chromatyczności CIE 1931 dla ditioestrów **197aa**, **197ab**, **197ac**, **197ba**, **197ca**, **197cb**, **197cc**, **197da**, **197db**, **197fa** w: a) cykloheksanie, b) DCM, c) MeOH.

Podobnie, jak w przypadku omówionych wcześniej 10-acenofosfonianów dialkilu **194**, polarność rozpuszczalników ma wpływ na emisję ditioestrów **197**. Jak wspomniano wcześniej, im bardziej polarny był rozpuszczalnik wykorzystany do pomiarów, tym światło emitowane przez te układy przesuwają się w kierunku fal dłuższych (Tabela 18). W celu wizualizacji tych właściwości, wyniki pomiarów chromatyczności (współrzędne barw CIE 1931) uzyskanych dla ditioestrów **197** przedstawiono na odpowiednich rysunkach (Rysunek 21a-c).

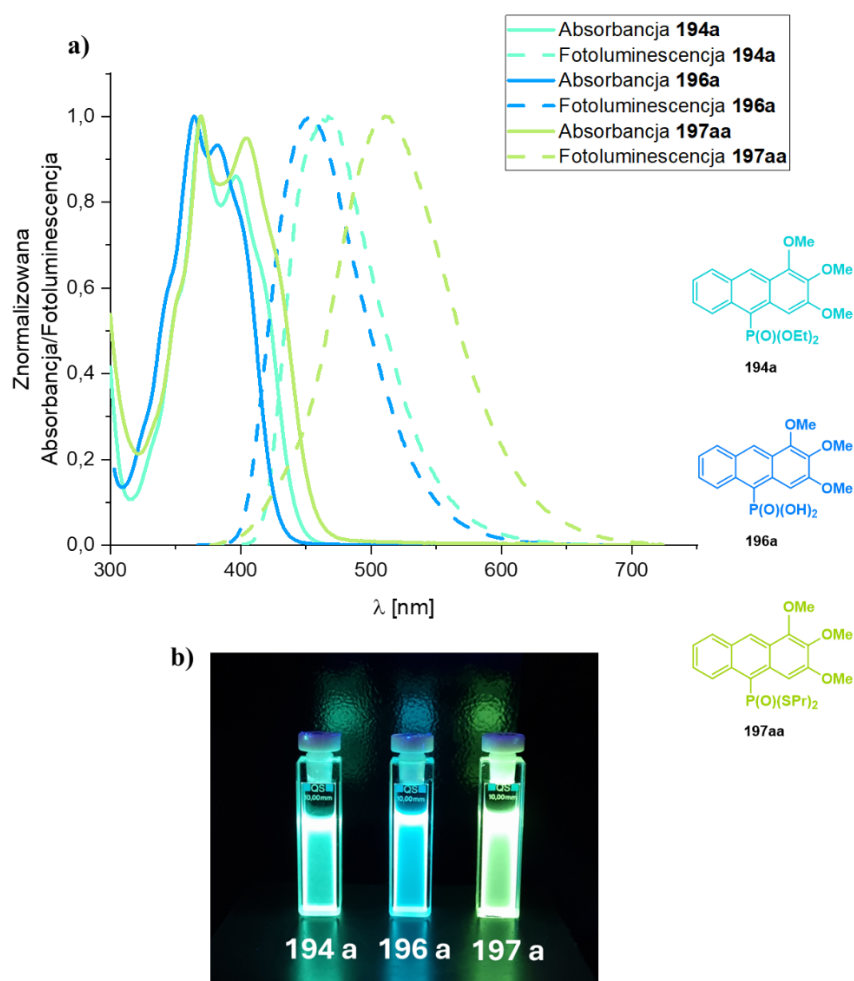
Ditioester **197ba**, który jest podstawiony przez grupy elektrono-donorowe oraz jedną grupę elektrono-akceptorową $P(O)(Sn-Pr)_2$, w zależności od użytego rozpuszczalnika, emitował światło od niebieskiego do niebiesko-zielonego (Rysunek 21a-c). Natomiast ditioestry **197aa**, **197ab** oraz **197ac**, z podstawnikami elektronodonorowymi (OMe) w prawym pierścieniu bocznym oraz bez podstawników w lewym skrajnym pierścieniu, różniące się wyłącznie w obrębie grupy $P(O)(SR)_2$ emitują światło od niebiesko-zielonego do zielonego. Pozostałe ditioestry **197ca**, **197cb**, **197cc**, **197da**, **197db** oraz **197fa**,

które od układów **197aa-ac** różnią się tym, że w lewym, skrajnym pierścieniu posiadają grupy elektrono-akceptorowe (F, Br lub CF₃), emitują światło o podobnych długościach fali do wspomnianych układów niepodstawionych. Zatem, jedynym związkiem, który znacząco różni się długością emitowanego światła od pozostałych ditioestrów, jest **197ba**.

Ditioestry **197da**, **197db**, które posiadały elektrono-akceptorową grupę CF₃ w lewym, skrajnym pierścieniu, po rozpuszczeniu w DCM lub MeOH emitowały światło o największej długości fali w tej grupie związków (kolejno λ_{max} (DCM) 520 i 525 nm, λ_{max} (MeOH) 536 oraz 538 nm) (Tabela 18, Rysunek 21b,c).

Wszystkie otrzymane ditioestry **197aa**, **197ab**, **197ac**, **197ba**, **197ca**, **197cb**, **197cc**, **197da**, **197db** oraz **197fa** charakteryzowały się większymi wartościami maksimum emisji w stosunku do odpowiadających im 10-antracenofosfonianów dialikilu **194a**, **194ba**, **194ca**, **194d**, **194f** (Tabela 13-15, 18, Rysunek 16a-c oraz 21a-c).

Poniżej zestawiono zdjęcia próbek: 10-antracenofosfonianu dietylu **194a** oraz odpowiadających temu diestrowi kwasu fosfonowego **196a** i ditioestru **197aa**, które otrzymano w wyniku transformacji grupy fosfonianowej związku **194a**. Zaprezentowane na zdjęciu próbki rozpuszczono w EtOH i umieszczono pod lampą UV, $\lambda = 365$ nm (Rysunek 22a). Zarówno na zamieszczonym zdjęciu, jak i na widmach absorpcji oraz fotoluminescencji (w EtOH lub MeOH), (Rysunek 22b) widoczna jest tendencja przesuwania się maksimum emisji w kierunku fal dłuższych, w kolejności **196a** < **194a** < **197aa**. Poniższy rysunek trafnie odzwierciedla tę zależność, którą zaobserwowano dla większości zbadanych układów.



Rysunek 22. a) Widma absorpcji/fotoluminescencji związków **194a** (EtOH), **196a** (MeOH) oraz **197aa** (MeOH) (stężenie roztworu próbek rzędu 10^{-5} mol/litr). b) Zdjęcie próbek **194a**, **196a** oraz **197aa** w EtOH ($\lambda = 365$ nm).

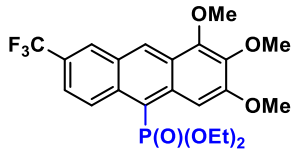
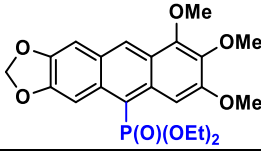
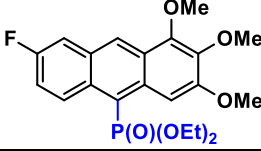
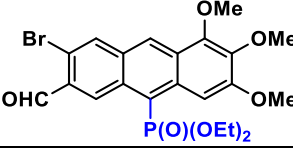
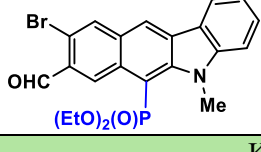
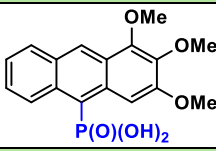
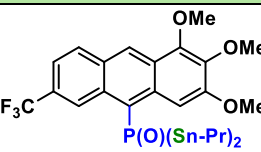
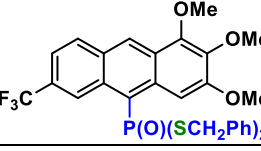
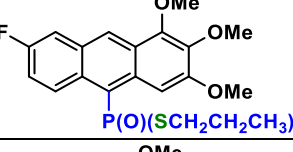
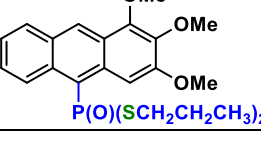
3.8. Badanie stabilności termicznej $P^{(IV)}$ -podstawionych (hetero)acenów

Stabilność termiczna fosfonianów **194ba**, **194ca**, **194e**, **194n**, **194o**, kwasu **196a** oraz ditioestrów **197a**, **197ca**, **197da**, **197db** została oceniona na podstawie analizy termogravimetrycznej (TGA) przeprowadzonej w atmosferze azotu. Jako temperaturę rozkładu przyjęto temperaturę odpowiadającą 5%-owemu ubytkowi masy. Uzyskane wyniki wskazują, że najmniej odporne termicznie były: ditioester **197a** ($T_{\text{dekomp.}}(N_2) = 106,30$ °C) oraz kwas **196a** ($T_{\text{dekomp.}}(N_2) = 174,08$ °C) (Tabela 19). Układy te posiadały podstawniki wyłącznie w prawym, bocznym pierścieniu antracenu, oraz grupy $P(O)(SR)_2$ lub $P(O)(OH)_2$ w środkowym, co czyni je najmniej podstawionymi spośród badanych związków. Zjawisko to może wynikać z faktu, że im bardziej podstawiony jest pierścień antracenu (szczególnie w pozycjach

bocznych), tym wiązania aromatyczne mogą być lepiej chronione, dlatego trudniej jest zainicjować ich rozkład. Najbardziej odporne termicznie były związki **194n** ($T_{\text{dekomp.}}(\text{N}_2) = 253,45\text{ }^{\circ}\text{C}$) oraz **194o** ($T_{\text{dekomp.}}(\text{N}_2) = 258,52\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{dekomp.}}(\text{N}_2) = 252,14\text{ }^{\circ}\text{C}$). Równie wysoką temperaturę rozkładu ($T_{\text{dekomp.}}(\text{N}_2) = 254,62\text{ }^{\circ}\text{C}$) wykazał fosfonian **194ba** (Tabela 19). Na podstawie przyjętego kryterium, według którego związki o temperaturze dekompozycji powyżej $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, klasyfikowane są jako termicznie wysoko stabilne, natomiast te rozkładające się w temperaturze poniżej $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ – jako mniej stabilne, oceniono, że otrzymane ditioestry charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną.

W podsumowaniu, ditioestry **197ca**, **197da**, **197db**, z wyjątkiem mniej podstawionego **197a**, wykazały zbliżoną trwałość termiczną do diestrów **194 ba**, **194 n**, **194 o** w zakresie $220\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, co w połączeniu ze znacznie wyższymi wydajnościami kwantowymi fotoluminescencji, praktycznie niezależnymi od struktury chemicznej (na 10 zsyntezowanych ditioestrów, aż 9 miało wysokie PLQY w zakresie 76-95 %), czyni je jak dotąd najlepszą grupą wielopodstawionych antracenów pod względem właściwości fotofizycznych i termicznych.

Tabela 19. Wyniki pomiarów temperatury rozkładu w atmosferze azotu, przy której następuje 5 %-owy ubytek masy związku.

Związek	Numer związku	Temperatura rozkładu [°C]
ESTRY		
	194e	206,29
	194ba	254,62
	194ca	215,31
	194n	253,45
	194o	258,52
KWASY		
	196a	174,08
DITIOESTRY		
	197da	221,89
	197db	229,00
	197ca	248,54
	197a	106,30

4. PODSUMOWANIE

W niniejszej rozprawie opisano nową metodę syntezy wielokrotnie podstawionych (hetero)acenów, głównie antracenów z podstawnikami fosforoorganicznymi $P(O)(RX)_2$, gdzie $X = O, S; P(O)(OH)(OR)$ oraz $P(O)(OH)_2$ w pierścieniu benzenowym, który tworzy się w najważniejszym etapie syntezy. Tym kluczowym etapem jest nowa reakcja cyklizacji *fosfo*-Friedela-Craftsa-Bradshera (*fosfo*-F-C-B) (*orto*-acetalo)arylometanofosfonianów dialkilu **193** do wielokrotnie podstawionych acenów, nieznanych dotąd w literaturze. Reakcja *fosfo*-F-C-B jak i pozostałe reakcje z rodziny reakcji *hetero*-F-C-B zachodzą wg nieco odmiennego mechanizmu niż oryginalne reakcje nazwiskowe. Wykorzystanie tej reakcji jako nowego, syntetycznego narzędzia, otworzyło drogę do otrzymania i zbadania właściwości kilku nowych grup fluoroforów. Efekty zrealizowanych badań można podsumować w następujący sposób:

1. Otrzymano 17 wielokrotnie podstawionych trój- i czteropierścieniowych 10-(hetero)acenofosfonianów dialkilu (dimetylu, dietylu, diizopropylu) **194**, z wysokimi wydajnościami chemicznymi powyżej 80 % przy zachowaniu bardzo łagodnych warunków reakcji.
2. Otrzymano 6 wielokrotnie podstawionych monoestrów kwasów 10-antracenofosfonowych **195** z wydajnościami chemicznymi powyżej 84% wykorzystując metodę dealkilowania z LiBr zastosowaną w stosunku do odpowiednich diestrów.
3. Otrzymano 6 wielokrotnie podstawionych kwasów acenofosfonowych **196** z wydajnościami chemicznymi ponad 70% wychodząc z odpowiednich 10-antracenofosfonianów dietylu (lub dimetylu) **194** poprzez estry bis(trimetylosililowe) stosując metodę z TMS-Br.
4. Opracowano trzyetapową, *quasi*-jednonaczyniową procedurę syntezy ditioestrów kwasów 10-antracenofosfonowych **197** z 10-antracenofosfonianów dietylu lub dimetylu **194**. Otrzymano 10 ditioestrów, z wydajnościami chemicznymi po trzech etapach powyżej 40%. Ponadto, potwierdzono, że

ditioestry **197** można alternatywnie uzyskać wychodząc z kwasów **196**, jako substratów.

5. Przeprowadzono badania, których celem było wprowadzenie jonów lantanowców (La^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) do zsyntezowanych monoestrów **195** oraz kwasów fosfonowych **196**, a także utworzenie kompleksu między lantanowcem a 10-antracenofosfonianem dietylu **194**, służącym jako ligand. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność, szczególnie kwasów **196**, oraz silną tendencję do agregacji cząsteczek, badania nie doprowadziły do otrzymania fluorescencyjnych kompleksów. Uzyskane wyniki znajdują odzwierciedlenie w dostępnych opracowaniach naukowych, które potwierdzają, że wprowadzenie jonów lantanowców do organicznych luminoforów wciąż stanowi spore wyzwanie syntetyczne.
6. Stosując reakcję sprzęgania Sonogashiry zmodyfikowano pochodną 7-bromo-6-formyloantracenu **194n**, zastępując atom bromu w cząsteczce, grupą fenyloacetylenową i otrzymując produkt **213** π -ekspansji układu aromatycznego z wydajnością, 98 %. Prowadzono badania nad funkcjonalizacją pochodnej 7-bromo antracenu **194f**, która nie zawierała grupy CHO w pierścieniu. Jednak zarówno w reakcji sprzęgania Sonogashiry, jak i Suzuki-Miyaura, nie uzyskano oczekiwanych produktów. Otrzymany wynik może świadczyć o tym, że wprowadzenie grupy CHO aktywuje reakcję sprzęgania.
7. Przeprowadzono pomiary fotofizyczne otrzymanych grup diestrów **194**, kwasów **196**, ditioestrów **197** oraz produktu reakcji sprzęgania Sonogashiry, **213** (pomiary absorbancji, fotoluminescencji, PLQYs, przesunięcia Stokesa) oraz dokonano analizy właściwości fizykochemicznych otrzymanych grup związków i ich przydatności w organicznej optoelektronice. Analiza została wsparta przez obliczenia chemiczne, używając DFT i TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) (ang. *density functional theory*, DFT) do obliczenia stanów podstawowych i wzbudzonych, analizy IFCT (ang. *Inter-fragment Charge Transfer*) określającej udział CT (ang. *charge transfer*) w mechanizmie wzbudzenia.
8. Uzyskane wyniki wykazały, że wszystkie ditioestry **197** charakteryzowały się większymi wartościami maksimum emisji w stosunku do odpowiadających im 10-antracenofosfonianów dialikilu **194**. Natomiast w przypadku kwasów

10-antracenofosfonowych **196** wystąpiło przesunięcie maksimum emisji w kierunku fal krótszych, zarówno w stosunku do fosfonianów **194**, jak i ditiofosfonianów **197**. Analogiczną zależność zaobserwowano w przypadku zastosowania podstawników o zróżnicowanym charakterze elektronowym. Stąd, barwy światła emitowanego przez otrzymane związki rozciągały się w szerokim zakresie widmowym od barwy fioletowej, przez fioletowo-niebieską, niebieską, niebiesko-zieloną, zieloną do zielono-żółtej.

9. Przeprowadzone badania ujawniły, że 10-antracenofosfoniany dialkilu **194** cechowały się wyjątkowo wysokimi przesunięciami Stokesa (nawet do 7923 cm^{-1} w EtOH dla układu z pierścieniem benzo[g]chinoliny – **194h**). Z wyjątkiem trzech układów (**197ba** w cykloheksanie, **197da** w DCM oraz **197cb** we wszystkich badanych rozpuszczalnikach), ditioestry **197** wykazywały większe przesunięcia Stokesa niż ich prekursorzy, fosfoniany **194**. Najwyższymi przesunięciami Stokesa spośród ditioestrów **197** charakteryzowały się związki **197ca** oraz **197cc** (nawet 8088 cm^{-1}), dla których maksima absorpcji i emisji mierzono w polarnym MeOH. Natomiast w przypadku kwasów 10-antracenofosfonowych **196** obserwowano spadek wartości dla omawianego parametru.

10. Zarówno 10-antracenofosfoniany dietylu **194**, jak również ich ditiopochodne (ditioestry) **197** prezentowały bardzo wysokie wartości wydajności kwantowej luminescencji (PLQY). Spośród fosfonianów najlepsze parametry wykazały związki **194d**, **194e**, **194f** oraz **194ga** badane w DCM, a ich PLQY sięgały nawet 99,2 %, co jest zdecydowanie największą osiągniętą wartością dla tej grupy związków i plasującą je w grupie najefektywniejszych. znanych fluoroforów. W grupie ditioestrów kwasu 10-antracenofosfonowego **197**, najwyższe wartości PLQY zarejestrowano dla **197ab**, **197ac**, **197cc** (PLQY nawet do 95,0 % w cykloheksanie oraz do 96,3 % w DCM). Wśród tych trzech związków, dwa stanowiły cykliczne ditioestry. Grupa ditioestrów kwasu fosfonowego **197** charakteryzowała się wyższą przeciętną PLQY, powyżej 71 % niż grupa diestrów **194**. PLQY kwasu **196d** w toluenie wyniosła tylko 26,4 %. Należy podkreślić, że otrzymane kwasy nie emitowały światła pod wpływem wzbudzenia w cieple stałym.

11. Zbadano temperaturę rozkładu wybranych diestrów **194**, kwasów **196** oraz ditioestrów **197** i stwierdzono, że otrzymane układy charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną. Należy podkreślić, że ditioestry **197ca**, **197da**, **197db** (wyłączając mniej podstawiony **197a**) wykazały zbliżoną trwałość termiczną w zakresie 220-250 °C do diestrów **194 ba**, **194 n**, **194 o**.
12. Dobra stabilność termiczna ditioestrów **197** w połączeniu z wysokimi wydajnościami kwantowymi fotoluminescencji (w dużej mierze niezależnymi od budowy chemicznej) sprawia, że układy te pozostają, jak dotąd, najlepszą grupą wielopodstawionych antracenów pod względem właściwości fotofizycznych i termicznych.
13. Uzyskanie dostępu do wielokrotnie podstawionych 10-acenofosfonianów dialkilu **194** w wyniku opracowania reakcji *fosfo*-F-C-B i ich pochodnych, a zwłaszcza ditioestrów **197** oraz możliwość modyfikacji zarówno grupy fosfonianowej jak i grup funkcyjnych acenu, dają możliwość powiązania i dostrajania struktury otrzymanych związków do właściwości fotofizycznych.

5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

5.1. Uwagi ogólne

Widma ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{13}C NMR DEPT 135, ^{31}P NMR, ^{19}F NMR oraz widma dwuwymiarowe COSY H-H, HSQC, HMBC, rejestrowane były za pomocą spektrometrów:

- Bruker AC-200 200 MHz
- Bruker AV Neo 400 MHz
- Avance III 500 500 MHz

Widma ^1H NMR i ^{13}C NMR wykonano, stosując jako wzorzec sygnał chloroformu CHCl_3 (dla ^1H NMR 7,26 ppm) lub CDCl_3 , (^{13}C NMR 77,0 ppm) Stałe sprzężenia (J) podano w Hz, natomiast wartości przesunięcia chemicznego (δ) w ppm.

Przy opisywaniu widm stosowano następujące skróty:

s – singlet

d – dublet

t – tryplet

q – kwartet

qn – kwintet

td – tryplet dubletu

sextet - sekstet

m – multiplet

dd – dublet dubletu

ddd – dublet dubletu dubletu

bs – szeroki singlet

bd – szeroki dublet

Spektrometria masowa (MS) oraz wysokorozdzielcza spektrometria masowa (HRMS) była wykonywana przy pomocy spektrometru SYNAPT G2-Si HDMS (Waters) technikami jonizacji typu electrospray (ESI). Plus (AP+) Atmospheric pressure chemical ionization (APCI)

Do oczyszczania otrzymanych związków używano chromatografu cieczowego Chromatography System – Büchi Pure C-850 FlashPrep oraz kolumn FlashPure Büchi ID Silica irregular 40 μm . do Do klasycznej chromatografii kolumnowej używano także żelu krzemionkowego o średnicy w zakresie 40-63 μm .

Widma absorpcji UV-Vis zostały zmierzone w kuwetach kwarcowych o drodze optycznej 1 cm za pomocą spektrofotometru Shimadzu spectrophotometer UV-2700. Natomiast widma emisyjne otrzymano przy użyciu spektrofluorymetru Horiba Jobin Yvon Fluoromax 4 Plus. Wydajności kwantowe fotoluminescencji (PLQY) otrzymanych układów zostały określone w pięciu różnych rozpuszczalnikach (EtOH, MeOH, cykloheksan, DCM oraz toluen) poprzez wzbudzenie w obszarze ich maksimum absorpcji, przy użyciu sfery całkującej (Horiba, Jobin Yvon, Quanta-φ F-3029 Integrating sphere).

Temperaturę topnienia związków mierzono przy użyciu urządzenia Electrothermal Model IA9100. Analizę termogravimetryczną (TGA) wykonano w Laboratorium Mikroanalizy Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN.

Za temperaturę dekompozycji przyjęto 5 %-owy ubytek masy próbki i opisano jako T_{decomp} .

Chromatografię cienkowarstwową prowadzono na płytkach TLC z żelem krzemionkowym Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck, Darmstadt, Niemcy; 20 x 20 cm, grubość warstwy 0,25 mm).

Wszystkie zastosowane substraty były handlowo dostępne, z wyjątkiem związku **182**, który otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [118]. Produkt był zgodny z danymi literaturowymi.

5.2. Procedura otrzymywania acetalu (183-191)

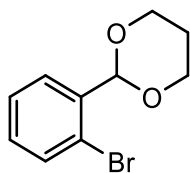
Procedura I

W kolbie okrągłodennej umieszczono 2-bromobenzaldehyd **181-182** (8,6 mmol; 1,0 ekw.), 1,3-propanodiol (25,8 mmol; 1,7 g; 3,0 ekw.) oraz 150 ml suchego toluenu. Następnie dodano kroplę stężonego H₂SO₄ i prowadzono destylację azeotropową mieszaniny wody z toluenem. Reakcję prowadzono przez 8 - 12 godz., a po jej zakończeniu, gdy destylat zrobił się klarowny, do pozostałego roztworu dodano octan etylu (100 ml) i całość przemyto kolejno: wodą (50 ml), NaHCO_{3aq.} (50 ml) i ponownie wodą (50 ml). Zebraną warstwę organiczną suszono nad bezwodnym MgSO₄, a po odsączeniu środka suszącego odparowano nadmiar rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem. Mieszaninę surową oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej typu flash w układzie heksan/EtOAc.

Procedura II

W kolbie Schlenka (250 ml) umieszczono 2-bromobenzaldehyd **181-182** (8,6 mmol, 1,0 ekw.), 1,3-propanodiol (3,8 mmol, 2,88 g, 5 ekw.), kwas *p*-toluenosulfonowy (0,4 mmol, 0,065 g, 0,05 ekw.) oraz suchy toluen (40 ml). Całość była mieszana i ogrzewana na łaźni olejowej w temperaturze wrzenia przez 4 godz., a następnie w temperaturze pokojowej przez 24 godz. Po tym czasie surową mieszaninę przemyto wodnym nasyconym roztworem NaHCO₃, a fazę organiczną suszono nad bezwodnym

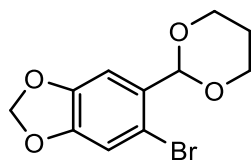
MgSO₄. Po odsączeniu środka suszącego nadmiar rozpuszczalnika odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie otrzymany produkt surowy, oczyszczano na kolumnie chromatograficznej typu flash w układzie heksan/EtOAc lub przy użyciu krystalizacji (**188**).



2-(2-Bromofenylo)-1,3-dioksan **183**

Olej, $R_f = 0,52$ (EtOAc:heksan, 1:4 v/v), wydajność: 97 %.

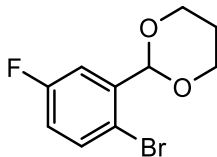
¹H NMR δ (C₆D₆) δ : 0,63 (ddt, ²J_{HH} = 13,4, ³J_{HH} = 2,6, ³J_{HH} = 1,4 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 1,94 – 1,77 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 3,53 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 3,87 (ddt, ³J_{HH} = 10,4, ³J_{HH} = 5,0, ³J_{HH} = 1,4 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 5,78 (s, OCHO, 1H); 6,68 (td, ³J_{HH} = 8,1, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, CH_{Ar}, 1H); 6,95 (td, ³J_{HH} = 7,8, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,32 (dd, ³J_{HH} = 8,1, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,93 (dd, ³J_{HH} = 7,8, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, CH_{Ar}, 1H). ¹H NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ : 1,45 (dddd, ²J_{HH} = 13,3 Hz, ³J_{HH} = 5,3 Hz, ³J_{HH} = 5,3 Hz, ³J_{HH} = 5,3 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 2,19 (dt, ²J_{HH} = 13,3 Hz, ³J_{HH} = 12,5 Hz, ³J_{HH} = 5,1 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 3,92-4,09 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 4,17-4,89 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 5,73 (s, OCHO, 1H); 7,22 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,35 (ddd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,54 (dd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,66 (dd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,9 Hz, CH_{Ar}, 1H); ¹³C{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ : 24,49 (s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂, 1C); 66,24 (s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂, 2C); 99,47 (s, OCHO, CH, 1C); 120,98 (s, >C-Br, C_{Ar}, 1C); 126,20 (s, CH_{Ar}, 1C); 126,90 (s, CH_{Ar}, 1C); 129,01 (s, CH_{Ar}, 1C); 131,27 (s, CH_{Ar}, 1C); 136,57 (s, C_{Ar}, 1C); HRMS (TOF MS AP+): m/z obliczono dla C₁₀H₁₁O₂Br+H: 243,0021; znaleziono: 243,0021.



5-Bromo-6-(1,3-dioksan-2-yl)benzo[d][1,3]dioksolan **184**

Biały proszek, wydajność: 91 %

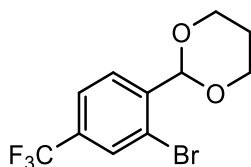
^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 13,3$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 1,80 (qt, $^3J_{\text{HH}} = 12,6$, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,50 (td, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$, $^3J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,83 (ddt, $^3J_{\text{HH}} = 10,5$, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$, $^3J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,05 (s, OCH_2O , 2H); 5,74 (s, OCHO , 1H); 6,82 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,53 (s, CH_{Ar} , 1H);



2-(2-Bromo-5-fluorofenylo)-1,3-dioksan 185

Olej, $R_f = 0,82$ (heksan:Et₂O, 10:1 v/v), wydajność: 93 %.

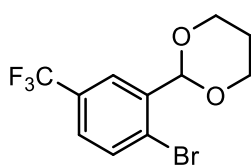
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : - 114,19 {ddd $^3J_{\text{HF}} = 9,3$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 7,9$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,2$ Hz na widmie ^{19}F }; **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ** (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : - 113,52; **^1H NMR δ** (200 MHz, C_6D_6) δ : 0,65 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, CH_2 , 1H); 1,84 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 13,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, CH_2 , 1H); 3,43 – 3,59 (m, OCH_2 , 2H); 3,79 – 3,93 (m, OCH_2 , 2H); 5,68 (d, $^5J_{\text{HF}} = 0,5$ Hz, OCHO , 1H); 6,42 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 7,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 7,08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; 7,79 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 9,3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; **^1H NMR δ** (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,44 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 13,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2,6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, CH_2 , 1H); 2,18 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, CH_2 , 1H); 3,91 – 4,07 (m, OCH_2 , 2H); 4,16 – 4,27 (m, OCH_2 , 2H), 5,67 (d, $^5J_{\text{HF}} = 1,0$ Hz, OCHO , 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 6,95 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 7,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 7,39 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9,5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 7,50 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ** (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,37 (s, CH_2 , 1C); 66,20 (s, 2x OCH_2 , 1C); 98,77 (s, OCHO , 1C); 114,15 (d, $^2J_{\text{CF}} = 24,5$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 114,98 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3,1$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-Br}}$); 116,04 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 132,58 (d, $^3J_{\text{CF}} = 7,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 138,63 (d, $^3J_{\text{CF}} = 7,5$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-C}}$); 160,73 (d, $^1J_{\text{CF}} = 246,3$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{BrF}(-\text{H})$: 258,9770/260,9749; znaleziono: 258,9773/260,9755.



2-(2-Bromo-4-(trifluorometylo)fenylo)-1,3-dioksan **186**

Biały kryształ, t. t. = 76 – 78 °C, R_f = 0,49 (heksan:EtOAc, 10:1 v/v), wydajność: 98 %.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : -61,78; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,66 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H), 1,87 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H), 3,42 – 3,61 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H), 3,82 – 3,96 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H), 5,67 (s, OCHO , 1H), 7,19 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 0,9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H), 7,70 (d, $^4J_{\text{HH}} = 0,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H), 7,83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H). ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,46 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 13,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, CH_2 , 1H); 2,20 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, CH_2 , 1H); 3,93 – 4,09 (m, OCH_2 , 2H); 4,18 – 4,30 (m, OCH_2 , 2H); 5,74 (s, OCHO , 1H); 7,61 (d_{AB}, $^3J_{\text{HHAB}} = 8,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,80 (d_{AB}, $^3J_{\text{HHAB}} = 8,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,82 (s, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,34 (s, CH_2 , 1C); 66,22 (s, 2x OCH_2 , 2C); 98,69 (s, OCHO , 1C); 121,18 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Br}$, 1C); 121,95 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272,6$ Hz, CF_3 , 1C); 122,99 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3,7$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 127,46 (s, CH_{Ar} , 1C); 128,25 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,68 (q, $^2J_{\text{CF}} = 33,0$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CF}_3$, 1C); 140,30 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CO}$, 1C); **HRMS (TOF MS AP+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{F}_3\text{Br}\text{-H}$: 308,9738; znaleziono: 308,9741.

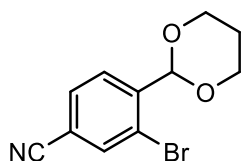


2-(2-Bromo-5-(trifluorometylo)fenylo)-1,3-dioksan **187**

Olej, R_f = 0,82 (heksan:Et₂O, 10:1 v/v), wydajność: 97 %.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : - 61,77; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,57 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 1,76 (qt, $^2J_{\text{HH}} = 12,7$, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,79 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11,6$, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,60 (s, OCHO , 1H); 6,84 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$, $^4J_{\text{HF}} = 2,3$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,29 (bs, CH_{Ar} , 1H); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : - 62,39; ^1H NMR δ (CD_2Cl_2) (400 MHz) δ : 1,46 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$,

1H); 2,20 (dt, $^2J_{HH} = 13,3$ Hz, $^3J_{HH} = 5,1$ Hz, $^3J_{HH} = 5,2$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,93 – 4,09 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 4,18 – 4,30 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,74 (s, OCHO, 1H); 7,46 (dd, $^3J_{HH} = 8,4$ Hz, $^4J_{HH} = 2,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,68 (d, $^3J_{HH} = 8,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,93 (d, $^4J_{HH} = 2,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,29 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 66,23 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2C); 98,54 (s, OCHO, 1C); 122,60 (q, $^1J_{CF} = 272,0$ Hz, CF_3); 123,93 (q, $^3J_{CF} = 3,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 124,90 (q, $^5J_{CF} = 1,1$ Hz, $=\text{C}-\text{Br}$, CH_{Ar} , 1C); 125,42 (d, $^3J_{CF} = 3,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 128,39 (q, $^1J_{CF} = 32,8$ Hz, CF_3 , 1C); 131,99 (s, CH, 1C); 137,59 (s, C_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczone dla $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{F}_3\text{Br}-\text{H}$: 308,9738; znaleziono: 308,9740.

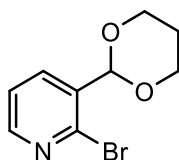


3-Bromo-4-(1,3-dioksan-2-yl)benzonitryl **188**

Produkt oczyszczano za pomocą krystalizacji, ze względu na jego niską rozpuszczalność w układzie heksan:octan etylu.

Biały kryształ, t. t. = 128 – 130 °C (heksan:EtOAc, 1:2 v/v), $R_f = 0,66$ (heksan:EtOAc, 1:2 v/v), wydajność: 96 %.

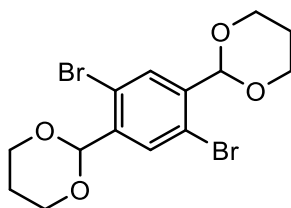
^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,57 (ddt, $^2J_{HH} = 13,5$, $^3J_{HH} = 2,7$, $^3J_{HH} = 1,3$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 1,93 – 1,62 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,46 – 3,29 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,77 (ddt, $^3J_{HH} = 10,4$, $^3J_{HH} = 5,1$, $^3J_{HH} = 1,3$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,47 (s, OCHO, 1H); 6,74 (dd, $^3J_{HH} = 8,0$, $^4J_{HH} = 1,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,10 (d, $^4J_{HH} = 1,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,53 (d, $^3J_{HH} = 8,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 25,27 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 66,94 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2C); 99,78 (s, OCHO, 1C); 114,20 (s, C_{Ar} , 1C); 116,78 (s, C_{Ar} , 1C); 122,41 (s, C_{Ar} , 1C); 128,52 (s, CH_{Ar} , 1C); 130,50 (s, CH_{Ar} , 1C); 135,43 (s, CH_{Ar} , 1C); 141,97 (s, C_{Ar} , 1C). ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,45 (dt, $^3J_{HH} = 13,4$ Hz, $^3J_{HH} = 2,5$ Hz, $^2J_{HH} = 1,3$ Hz, CH_2 , 1H); 2,19 (dt, $^2J_{HH} = 13,3$ Hz, $^3J_{HH} = 5,1$ Hz, $^3J_{HH} = 5,2$ Hz, CH_2 , 1H); 3,90 – 4,09 (m, OCH_2 , 2H); 4,16 – 4,30 (m, OCH_2 , 2H); 5,71 (s, 1H, OCHO), 7,64 (dd_{AB}, $^4J_{HH} = 1,1$ Hz, $^3J_{HHAB} = 8,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,77 (d_{AB}, $^3J_{HHAB} = 8,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,18 (d, $^4J_{HH} = 1,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,31 (s, CH_2 , 1C); 66,27 (s, 2x OCH_2 , 2C); 98,41 (s, OCHO, 1C); 112,70 (s, $\text{C}_{Ar}-\text{CN}$); 115,91 (s, CN, 1C); 121,26 (s, $\text{C}_{Ar}-\text{Br}$); 127,49 (s, CH_{Ar} , 1H); 129,90 (s, CH_{Ar} , 1H); 134,57 (s, CH_{Ar} , 1H); 141,15 (s, $\text{C}_{Ar}-\text{CO}$, 1C); **HRMS (TOF MS AP+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}+\text{H}$: 267,9973/269,9953; znaleziono: 267,9980/269,9960.



2-Bromo-3-(1,3-dioksan-2-yl)pirydyna **189**

Biały, krystalizujący olej, $R_f = 0,33$ (heksan:EtOAc, 2:1 v/v), wydajność: 80 %.

^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,46 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 13,6$, $^3J_{\text{HH}} = 2,6$, $^3J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,19 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 13,6$, $^3J_{\text{HH}} = 12,0$, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 4,08 – 3,94 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 4,23 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12,0$, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,68 (s, OCHO , 1H); 7,31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$, $^3J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz, 1H); 7,95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, 1H); 8,31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4,7$, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, 1H); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 26,17 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 68,14 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2C); 100,42 (s, OCHO , 1C); 123,55 (s, CH_{Ar} , 1C); 135,63 (s, C_{Ar} , 1C); 137,21 (s, CH_{Ar} , 1C); 142,32 (s, C_{Ar} , 1C); 150,74 (s, CH_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: m/z obliczone dla $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}+\text{H}$: 243,9973, 245,9953; znaleziono: 243,9976, 245,9951.

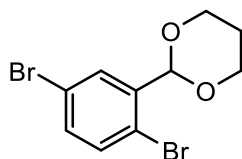


2,2'-(2,5-Dibromo-1,4-fenyleno)bis(1,3-dioksan) **190**

Biały proszek, t.t. = 230 °C, wydajność 95 %

^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 1,47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 13,5$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 2,25 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 13,5$, $^3J_{\text{HH}} = 12,5$, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,98-4,08 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 4H); 4,27 (ddt, $^3J_{\text{HH}} = 10,6$, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 4H); 5,69 (s, OCHO , OCHO , 2H); 7,86 (s, CH_{Ar} , 2H).

Związek opisany w publikacji [118]



2-(2,5-Dibromofenylo)-1,3-dioksan **191**

Bezbarwny, krystalizujący olej, t. t. = 48 – 49 °C, R_f = 0,77 (heksan:EtOAc, 5:1 v/v), wydajność: 83 %.

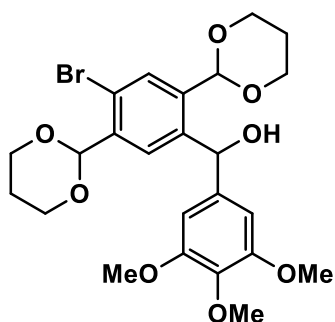
$^1\text{H NMR}$ δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,57 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,5$, $^3J_{\text{HH}} = 2,7$, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 1,76 (qt, $^2J_{\text{HH}} = 13,5$, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,43 (ddt, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$, $^3J_{\text{HH}} = 10,4$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 2H); 3,78 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$, $^4J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,59 (s, OCHO, 1H); 6,77 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H), 6,88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,16 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); **$^1\text{H NMR}$** δ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ : 1,48 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,22 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 4,02 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12,4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 2H); 4,25 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,71 (s, OCHO, 1H); 7,38 (dd_{AB}, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $^3J_{\text{HHAB}} = 8,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,45 (d_{AB}, $^3J_{\text{HHAB}} = 8,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,84 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,41 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 66,23 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2C); 98,69 (s, OCHO, 1C); 119,64 (s, $\text{C}_{\text{Ar-Br}}$, 1C); 120,11 (s, $\text{C}_{\text{Ar-Br}}$, 1C); 130,09 (s, CH_{Ar} , 1C); 131,88 (s, CH_{Ar} , 1C); 132,73 (s, CH_{Ar} , 1C); 138,40 (s, C_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS AP+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}_2+\text{H}$: 320,9126, 322,9105, 324,9085; znaleziono: 320,9108, 322,9102, 324,9092.

5.3. Procedura otrzymywania diarylometanoli (192)

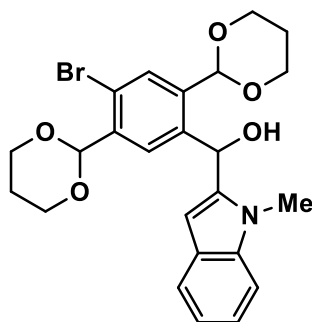
Reakcja była prowadzona w warunkach bezwodnych w atmosferze argonu

Aromatyczny *o*-bromoacetal **183-191** (2,21 mmol; 1,0 ekw.) został umieszczony w kolbie Schlenka (50 ml), w atmosferze argonu i dalej rozpuszczony w suchym THF (25 ml). W temperaturze -78 °C (łaznia suchy lód – aceton) wkroplono *n*-BuLi (2,43 mmol, 0,97 ml; 1,1 ekw.; 2,5 M w heksanie). Następnie roztwór mieszało przez 1 minutę i w tych warunkach dodano aromatyczny aldehyd (np. 3,4,5-trimetoksybenzaldehyd) (2,43 mmol; 1,1 ekw.), który wcześniej rozpuszczono w suchym THF (5 ml). Reakcję kontynuowano przez 1 godz. w temperaturze -78 °C, a po tym czasie pozwolono by mieszanina osiągnęła temperaturę -20 °C. W dalszej części ponownie obniżono temperaturę do -78 °C i w tych warunkach dodano nasyconego roztworu NH_4Cl (5 ml). Otrzymany osad przemyto THF (3x 10 ml), który dalej odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu (20 ml), przemyto wodą (5 ml) i suszono nad bezwodnym MgSO_4 . Po odsączeniu środka suszącego octan etylu odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a otrzymany produkt **192** oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej typu flash na żelu krzemionkowym w układzie heksan/EtOAc.

Procedura syntezy związków 192 n i 192o:



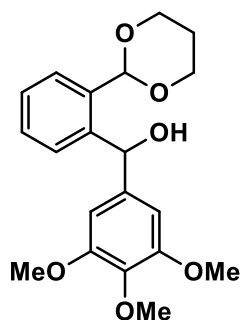
192 n



192 o

Reakcja prowadzona w warunkach bezwodnych w atmosferze argonu [118]

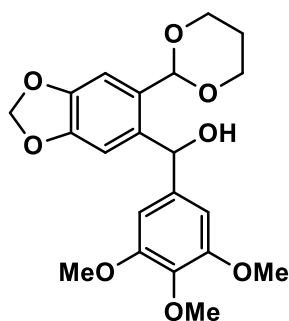
Aromatyczny *o*-bromoacetal **190** (2,21 mmol; 0,900 g; 1,0 ekw.) został umieszczony w kolbie typu Schlenk (50 ml), w atmosferze argonu i rozpuszczony w suchym THF (25 ml) w temperaturze pokojowej. Następnie kolba została umieszczona na łaźni suchy lód – aceton (-78 °C) i w tych warunkach, w celu uniknięcia wytrącenia się słabo rozpuszczalnego substratu **190**, szybko wkroplono *n*-BuLi (2,43 mmol; 0,97 ml; 1,1 ekw.; 2,5 M w heksanie). Następnie roztwór mieszano przez 1 minutę i w tych warunkach dodano aromatyczny aldehyd (2,43 mmol; 1,1 ekw.), który wcześniej rozpuszczono w suchym THF (5 ml). Reakcję kontynuowano przez 1 godz. w temperaturze -78 °C, a po tym czasie pozwolono by mieszanina osiągnęła temperaturę -20 °C. W dalszej części ponownie obniżono temperaturę do -78 °C i w tych warunkach dodano nasyconego wodnego roztworu NH₄Cl (5 ml). Otrzymany osad przemyto THF (3 x 10 ml), który dalej odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu (20 ml), przemyto wodą (5 ml) i suszono nad bezwodnym MgSO₄. Po odsączeniu środka suszącego octan etylu odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a otrzymany produkt **192n-o** oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej typu flash na żelu krzemionkowym w układzie heksan/EtOAc.



(2-(1,3-Dioksan-2-yl)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metanol **192a**

Jasno-żółty krystalizujący olej, t. t. = 69 – 73 °C, R_f = 0,38 (EtOAc:heksan 1:1 v/v), wydajność: 89 %.

$^1\text{H NMR}$ δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,58-0,72 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 1,86 (qt, $^3J_{\text{HH}} = 12,5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,35-3,52 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,46 (s, 2xOMe, 6H); 3,75-3,92 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3,8$ Hz, OH, 1H); 3,95 (s, OMe, 3H); 5,63 (s, OCHO, 1H); 6,63 (d, $^4J_{\text{HH}} = 3,8$ Hz, CHOH , 1H); 7,04 (d, $^4J_{\text{HH}} = 0,6$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2H), 7,13-7,20 (m, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,39-7,48 (m, CH_{Ar} , 1H); 7,75-7,85 (m, CH_{Ar} , 1H); **$^1\text{H NMR}$** δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,40-1,53 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,22 (qt, $^3J_{\text{HH}} = 12,5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3,8$ Hz, OH, 1H); 3,76 (s, OCH_3 , 3H); 3,78 (s, 2x OCH_3 , 6H); 3,89-4,06 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 4,19-4,34 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,65 (s, OCHO, 1H); 6,26 (d, $^4J_{\text{HH}} = 3,8$ Hz, CHOH , 1H); 6,65 (d, $^4J_{\text{HH}} = 0,4$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,08-7,17 (m, CH_{Ar} , 1H); 7,23-7,33 (m, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,49-7,58 (m, CH_{Ar} , 1H); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,38 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 54,61 (2xOMe, 2C), 59,14 (OMe, 1CH); 66,23 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 66,30 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 70,05 (CHOH , 1C); 99,83 (OCHO, 1C); 102,24 (2x CH_{Ar} , 2C); 125,67 (CH_{Ar} , 1C); 126,21 (CH_{Ar} , 1C); 127,26 (CH_{Ar} , 1C); 127,86 (CH_{Ar} , 1C); 134,71 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CHO}$, 1C), 135,45 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CHOH}$, 1C); 137,72 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CHOH}$, 1C); 141,25 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OCH}_3$, 1C); 151,83 (2x $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OCH}_3$, 1C); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{+Na}$: 383,1471; znaleziono: 383,1490.

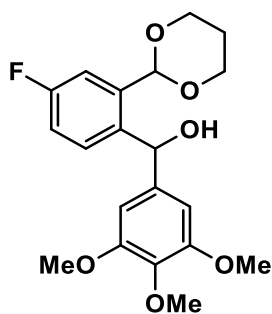


(6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[*d*][1,3]dioksol-5-yl)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metanol **192b**

Biały proszek, t. t. = 101 °C, wydajność 90 %

$^1\text{H NMR}$ δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 0,55 (bd, $^2J_{\text{HH}} = 13,7$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 1,67-1,84 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,27-3,46 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,40 (s, OMe, 3H); 3,72 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H), 3,87 (s, OMe, 3H); 5,18 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11,4$ Hz, OCH_2O 2H); 5,22 (s, OCHO, 1H); 6,40 (bs, CHOH , 1H); 6,97 (s, CH_{Ar} , 2H); 6,99 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,41 (s, CH_{Ar} , 2H).

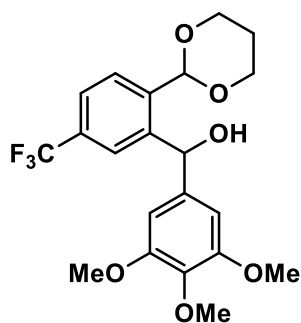
Związek opisano w publikacji [82]



(2-(1,3-Dioksan-2-yl)-4-fluorofenyl)(3,4,5-trimetoksyfenyl)metanol **192c**

Białe kryształy; t. t. = 101 – 102 °C; R_f = 0,52 (EtOAc:heksan, 1:1 v/v), wydajność = 84 %.

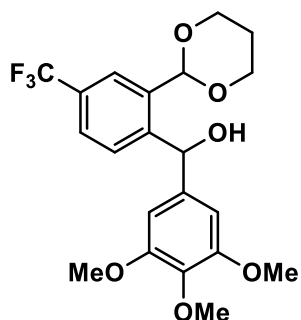
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : - 113,45 {ddd, $^3J_{\text{HF}} = 9,9$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 9,9$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,8$ Hz na widmie ^{19}F }; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (CD_2Cl_2) (200 MHz) δ : - 114,31 {ddd, $^3J_{\text{HF}} = 10,0$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8,6$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,8$ Hz na widmie ^{19}F }; ^1H NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 0,63 – 0,77 (m, CH_2 , 1H); 1,83 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, CH_2 , 1H); 3,32 – 3,47 (m, OCH_2 , 2H); 3,49 (s, 2x OCH_3 , 6H); 3,72 – 3,85 (m, OCH_2 , 2H); 3,85 – 3,90 (s, OH, 1H); 3,92 (s, OMe, 3H); 5,56 (s, OCHO, 1H); 6,42 (s, CHOH, 1H); 6,84 (ddd, $^3J_{\text{HF}} = 9,9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$; 6,94 (s, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H); {d, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$; 7,64 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 9,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; ^1H NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,15 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 13,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2,6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, CH_2 , 1H); 2,20 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, CH_2 , 1H); 3,48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3,7$ Hz, OH, 1H); 3,75 (s, OCH_3 , 3H); 3,78 (s, 2x OMe, 6H); 3,86 – 4,04 (m, OCH_2 , 2H); 4,18 – 4,33 (m, OCH_2 , 2H); 5,61 (s, OCH_2 , 1H); 6,13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3,7$ Hz, CHOH, 1H); 6,62 (s, 2x CH_{Ar} , 2H); 6,97 (dd_{ABD}, $^3J_{\text{HF}} = 8,6$ Hz, $^3J_{\text{HHAB}} = 8,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d_{ABD}, $^3J_{\text{HHAB}} = 8,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 7,15 (d_{ABD}, $^3J_{\text{HHAB}} = 8,6$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,8$ Hz, 1H, =CH) {d_{AB}, $^3J_{\text{HHAB}} = 8,6$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 7,31 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 10,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,23 (s, CH_2 , 1 C); 54,59 (s, 2x OMe, 1C); 59,13 (s, OMe, 1C); 66,21 (s, 2x OCH_2 , 2C); 69,71 (s, CHOH, 1C); 98,12 (d, $^5J_{\text{CF}} = 1,3$ Hz, OCHO, 1C); 102,09 (s, 2x CH_{Ar} , 1C); 112,33 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23,4$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 114,30 (d, $^2J_{\text{CF}} = 21,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 129,27 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 135,50 (s, C_{Ar} , 1C); 136,98 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 137,06 (d, $^3J_{\text{CF}} = 7,4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CO}$, 1C); 137,38 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CH}_3$, 1C); 151,86 (s, 2x $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OCH}_3$, 1C); 160,60 (d, $^1J_{\text{CF}} = 245,4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{F}$, 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczone dla $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{F}+\text{Na}$: 401,1376; znaleziono: 401,1390.



(2-(1,3-Dioksan-2-yl)-5-(trifluorometylo)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metanol **192d**

Biały krystalizujący olej, t. t. = 84 – 86 °C, $R_f = 0,35$ (EtOAc:heksan, 1:1 v/v), $R_f = 0,72$ (EtOAc), wydajność: 78 %.

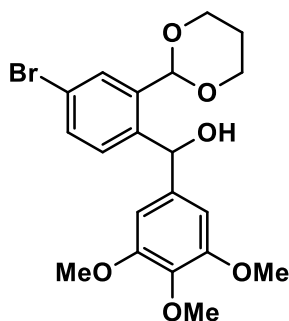
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : - 61,59; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : - 62,33; ^1H NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 0,62 – 0,77 (m, CH_2 , 1H); 1,85 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, CH_2 , 1H); 3,32 – 3,57 (m, OCH_2 , 2H); 3,43 (s, 2x OMe, 6H); 3,70 (bs, OH, 1H); 3,73 – 3,99 (m, OCH_2 , 2H); 3,86 (s, OMe, 3H); 5,56 (s, OCHO , 1H); 6,41 (s, CHOH , 1H); 6,87 (s, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,42 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,07 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); ^1H (CD_2Cl_2): 1,47 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 12,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, CH_2 , 1H); 2,23 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 17,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, CH_2 , 1H); 3,55 (d, $^2J_{\text{HH}} = 4,0$ Hz, OH, 1H); 3,77 (s, OMe, 3H); 3,78 (s, 2x OMe, 6H); 3,83 – 4,04 (m, OCH_2 , 2H); 4,18 – 4,34 (m, OCH_2 , 2H); 5,65 (s, OCHO , 1H); 6,26 (d, $^2J_{\text{HH}} = 4,0$ Hz, CHOH , 1H); 6,63 (s, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,53 – 7,63 (m, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,25 (s, CH_2 , 1C); 54,57 (s, 2x OMe, 2C); 59,12 (s, OMe, 1C), 66,27 (s, 2x OCH_2 , 1C); 69,80 (s, CHOH , 1C); 98,47 (s, OCHO , 1C); 102,29 (s, 2x CH_{Ar} , 2C); 122,81 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272,4$ Hz, CF_3 , 1C); 122,96 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3,7$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 123,83 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C), 126,24 (s, CH_{Ar} , 1C); 129,55 (q, $^2J_{\text{CF}} = 32,2$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CF}_3$, 1C); 135,78 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$, 1C); 136,78 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$, 1C); 138,18 (q, $^4J_{\text{CF}} = 0,7$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CHOH}$, 1C); 142,07 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CHOH}$, 1C); 151,97 (s, 2x =C-O , 1C); HRMS (TOF MS ES⁺): m/z obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{F}_3\text{+Na}$: 451,1344; znaleziono: 451,1345.



(2-(1,3-Dioksan-2-yl)-4-(trifluorometyl)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metanol **192e**

Białe kryształy, t. t. = 121-123 °C, wydajność: 81 %.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : - 61,49; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : - 62,23; ^1H NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 0,55 – 0,68 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 1,78 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,27 – 3,52 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H), 3,47 (s, 2x OMe, 6H), 3,61 (bs, OH, 1H); 3,66 – 3,85 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,95 (s, OMe, 3H); 5,47 (s, OCHO, 1H); 6,48 (s, CHOH, 1H); 6,91 (s, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,37 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,38 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,20 (s, CH_{Ar} , 1H); ^1H (CD_2Cl_2): 1,48 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 13,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, CH_2 , 1H); 2,23 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, CH_2 , 1H); 3,49 (brd, $^2J_{\text{HH}} = 3,6$ Hz, OH, 1H); 3,76 (s, OMe, 3H); 3,78 (s, 2x OMe, 6H); 3,88 – 4,01 (m, OCH_2 , 2H); 4,20 – 3,35 (m, OCH_2 , 2H); 5,68 (s, OCHO, 1H); 6,24 (d, $^2J_{\text{HH}} = 3,6$ Hz, CHOH, 1H); 6,62 (d, $^4J_{\text{HH}} = 0,5$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,56 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,87 (s, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,21 (s, CH_2 , 1C); 54,59 (s, 2x OMe, 2C); 59,11 (s, OMe, 1C); 66,26 (s, 2x OCH_2 , 2C); 69,77 (s, CHOH, 1C); 98,25 (s, OCHO, 1C); 102,21 (s, 2x CH_{Ar} , 1C); 122,57 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 122,88 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272,0$ Hz, CF_3 , 1C); 124,46 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 127,71 (s, CH_{Ar} , 1C); 128,03 (q, $^2J_{\text{CF}} = 32,5$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CF}_3$, 1C); 135,45 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$, 1C); 135,73 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CHOH}$, 1C); 136,74 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CO}$, 1C); 144,93 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CHOH}$, 1C); 151,96 (s, 2x $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$, 1C); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{F}_3\text{+Na}$: 451,1344; znaleziono: 451,1339.

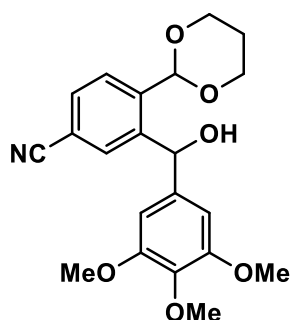


(4-Bromo-2-(1,3-dioxan-2-yl)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metanol **192f**

Bezbarwny olej, $R_f = 0,28$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v), wydajność: 95 %.

^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,47 – 0,56 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 1,62 – 1,78 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,22 – 3,31 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,39 (s, 2x OMe, 6H); 3,40 (s, OH, 1H); 3,61 – 3,71 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,88 (s, OMe, 3H); 5,34 (s, OCHO, 1H); 6,33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3,6$ Hz, CHOH, 1H); 6,85 (s, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,22 (brd, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,99 (brs, CH_{Ar} , 1H); ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,47 – 1,54 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,25 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 17,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3,9$ Hz, OH, 1H); 3,80 (s, OMe, 3H); 3,82 (s, 2x OMe, 6H); 3,93 – 4,05 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 4,25 – 4,35 (m,

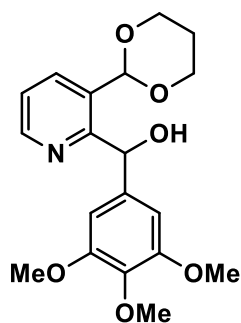
OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 5,64 (s, OCHO, 1H); 6,18 (d, ³J_{HH} = 3,9 Hz, CHOH, 1H); 6,65 (s, 2x CH_{Ar}, 2H); 7,11 (d, ³J_{HH} = 8,3 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,46 (dd, ³J_{HH} = 8,3 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,78 (d, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); ¹³C{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 25,60 (s, OCH₂CH₂CH₂O CH₂, 1C); 55,95 (s, 2x OMe, 2C); 60,47 (s, OMe, 1C); 67,55 (s, OCH₂CH₂CH₂O); 71,02 (s, CHOH, 1C); 99,50 (s, OCHO, 1C); 103,54 (s, 2x CH_{Ar}, 2C); 121,40 (s, C_{Ar}Br, 1C); 136,95 (s, C_{Ar}, 1C); 138,46 (s, C_{Ar}, 1C); 138,46 (s, C_{Ar}, 1C); 141,44 (s, C_{Ar}, 1C); 153,22 (s, 2x C_{Ar}, 1C); **HRMS (TOF MS APCI+)**: *m/z* obliczone dla C₂₀H₂₃O₆Br-H: 437,0600/439,0579; znaleziono: 437,0593/439,0580.



4-(1,3-Dioksan-2-yl)-3-(hydroksy(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)benzonitryl **192g**

Jasno-żółty krystalizujący olej, t. t. = 52 – 58 °C, R_f = 0,23 (EtOAc:heksan, 1:1 v/v), wydajność: 94 %.

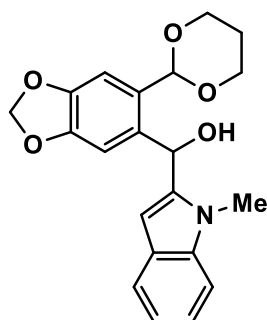
¹H NMR δ (400 MHz, C₆D₆) δ: 0,53 (dq, ²J_{HH} = 13,6, ³J_{HH} = 1,3 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 1,71 (dt, ²J_{HH} = 13,6, ³J_{HH} = 5,0 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 3,08 (d, ³J_{HH} = 4,3 Hz, CHOH, 1H); 3,19-3,30 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 3,36 (s, OMe, 6H); 3,61-3,74 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 3,82 (s, OMe, 3H); 5,34 (s, OCHO, 1H); 6,15 (d, ³J_{HH} = 3,4 Hz, CHOH, 1H); 6,71 (s, CH_{Ar}, 2H); 6,98 (dd, ³J_{HH} = 8,1, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,54 (d, ³J_{HH} = 8,1 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,70 (d, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); ¹H NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 1,40 – 1,54 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 2,09 – 2,35 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 3,74 (s, OH, 1H); 3,77 (s, OMe, 3H); 3,79 (s, OMe, 6H); 3,89 – 4,05 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 4,18 – 4,36 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 5,67 (s, OCHO, 1H); 6,23 (s, CHOH, 1H); 6,60 (d, ⁴J_{HH} = 0,5 Hz, 2x CH_{Ar}, 2H); 7,51 – 7,62 (m, 2x CH_{Ar}, 2H); 7,70 (d, ³J_{HH} = 7,9 Hz, CH_{Ar}, 1H); ¹³C{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 24,28 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 54,64 (s, 2x OMe, 2C); 59,14 (s, OMe, 1C); 66,28 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 2C); 69,23 (s, CHOH, 1C); 97,99 (s, OCHO, 1C); 102,36 (s, 2x CH_{Ar}, 2C); 111,50 (s, C_{Ar}-CN, 1C); 117,35 (s, CN, 1C); 126,31 (s, CH_{Ar}, 1C); 129,75 (s, CH_{Ar}, 1C); 130,66 (s, CH_{Ar}, 1C); 135,82 (s, C_{Ar}, 1C); 136,69 (s, C_{Ar}, 1C); 138,99 (s, C_{Ar}, 1C); 142,51 (s, C_{Ar}, 1C); 151,99 (s, C_{Ar}, 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: *m/z* obliczono dla C₂₁H₂₃NO₆+Na: 408,1423; znaleziono: 408,1424.



((3-(1,3-Dioksan-2-ylo)pirydyn-2-ylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metanol **192h**

Bezbarwny krystalizujący olej, t.t. = 79 – 81 °C; R_f = 0,14 (heksan:EtOAc 1:1 v/v), wydajność: 91 %.

$^1\text{H NMR}$ δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,41 – 1,48 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H), 2,18 (qt, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H), 3,77 (s, OCH_3 , 3H), 3,78 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1H), 3,80 (s, 2x OMe , 6H), 3,92 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1H), 4,13 – 4,20 (m, OCH_2 , 1H), 4,22 – 4,29 (m, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1H), 5,37 (s, OCHO , 1H), 5,48 (bs, OH, 1H), 5,95 (s, CHOH , 1H), 6,54 (s, 2x CH_{Ar} , 2H), 7,36 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, 1H, CH_{Ar} , 1H), 8,00 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H), 8,62 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 25,60 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 55,93 (s, 2x OMe , 2C); 60,40 (s, OMe , 1C); 67,30 (s, OCH_2 , 1C); 67,49 (s, OCH_2 , 1C); 71,98 (s, CHOH , 1C); 97,74 (s, OCHO , 1C); 104,62 (s, 2x CH_{Ar} , 1C); 122,75 (s, CH_{Ar} , 1C); 131,45 (s, C_{Ar} , 1C); 135,12 (s, CH_{Ar} , 1C); 137,45 (s, C_{Ar} , 1C); 138,79 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$, 1C); 147,86 (s, $\text{N}-\text{C}=\text{CH}_{\text{Ar}}$, 1C); 153,30 (s, 2x $\text{C}_{\text{A}}-\text{O}$, 1C); 157,65 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$, 1C); **HRMS (TOF MS ES $^+$)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}+\text{H}$: 362,1604; znaleziono: 362,1611.

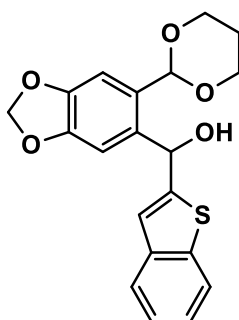


(6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[*d*][1,3]dioksol-5-ylo)(1-metylo-1*H*-indol-2-ylo)metanol **192i**

Olej, R_f = 0,40 (EtOAc:heksan, 1:1 v/v), Wydajność 92 %.

$^1\text{H NMR}$ δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,48 – 1,54 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H), 2,28 (tq, $^3J_{\text{HH}} = 12,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H), 3,39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3,7$ Hz, OH, 1H); 3,53 (s, N-Me, 3H); 3,98 – 4,08 (m,

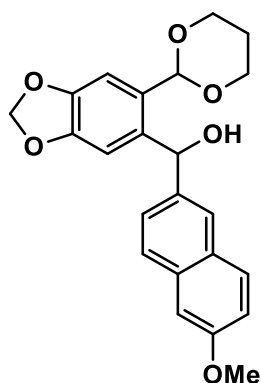
OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 4,26 – 4,35 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 5,68 (s, OCHO, 1H); 5,96 (s, OCH₂O, 2H); 6,57 (dd, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, CH_{Ar}, 1H); 6,59 (s, CH_{Ar}, 1H); 6,59 (d, ³J_{HH} = 3,7 Hz, CHOH, 1H); 7,08 (s, CH_{Ar}, 1H); 7,11 (ddd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ³J_{HH} = 7,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,21 (ddd, ³J_{HH} = 8,3 Hz, ³J_{HH} = 7,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,32 (ddd, ³J_{HH} = 8,3 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,61 (ddd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,0 Hz, CH_{Ar}, 1H); ¹³C{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 25,64 (OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 30,01 (s, N-Me, 1C); 66,07 (s, CHOH, 1C); 67,59 (OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 67,72 (OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 100,19 (s, OCHO, 1C); 101,42 (s, CH_{Ar}, 1C); 101,62 (s, OCH₂O, 1C); 107,59 (s, CH_{Ar}, 1C); 108,34 (s, CH_{Ar}, 1C); 108,89 (s, s, CH_{Ar}, 1C); 119,23 (s, CH_{Ar}, 1C); 120,38 (s, CH_{Ar}, 1C); 121,14 (s, CH_{Ar}, 1C); 127,52 (s, C_A, 1C); 130,38 (s, C_A, 1C); 134,79 (s, C_A, 1C); 137,95 (s, C_{Ar}-N,); 141,23 (s, C_{Ar}-N, 1C); 147,18 (s, C_{Ar}-O, >, 1CC<); 148,20 (s, C_{Ar}-O, C); HRMS (TOF MS ES+): *m/z* obliczone dla C₂₁H₂₁NO₅+H: 368,1498; znalezione: 368,1501.



(6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[d][1,3]dioksol-5-yl)(benzo[b]tiofen-2-yl)metanol **192j**

Olej R_f = 0,41 (EtOAc:heksan, 1:2 v/v); wydajność: 54 %.

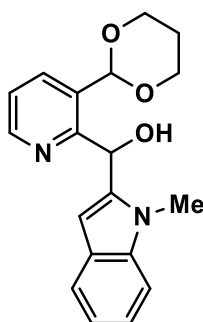
¹H NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 1,39-1,50 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 2,19 (tq, ²J_{HH} = 12,4 Hz, ³J_{HH} = 5,0 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 3,57 (d, ³J_{HH} = 4,1 Hz, OH, 1H); 3,94 (tt, ³J_{HH} = 12,4, ³J_{HH} = 2,0 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 4,17-4,30 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 5,61 (s, OCHO, 1H); 5,95 (d_{AB}, ²J_{HHAB} = 1,2 Hz, OCH₂O, 1H); 5,95 (d_{AB}, ²J_{HHAB} = 1,2 Hz, OCH₂O, 1H); 6,48 (d, *J* = 4,1 Hz, CHOH, 1H); 6,87 (s, CH_{Ar}, 1H); 7,07 (s, CH_{Ar}, 1H); 7,14 (s, CH_{Ar}, 1H); 7,24-7,39 (m, CH_{Ar}, 2H); 7,71 (d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,81 (d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, CH_{Ar}, 1H); ¹³C{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 25,54 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 67,50 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 67,56 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 69,07 (s, CHOH, 1C); 100,34 (s, OCHO, 1C); 101,65 (s, OCH₂O, 1C); 107,07 (s, CH_{Ar}, 1C); 108,36 (s, CH_{Ar}, 1C); 120,71 (s, CH_{Ar}, 1C); 122,23 (s, CH_{Ar}, 1C); 123,40 (s, CH_{Ar}, 1C); 123,90 (s, CH_{Ar}, 1C); 124,15 (s, CH_{Ar}, 1C); 124,19 (s, CH_{Ar}, 1C); 130,30 (s, C_{Ar}, 1C); 135,61 (s, C_{Ar}, 1C); 139,60 (s, C_{Ar}, 1C); 139,80 (s, C_{Ar}, 1C); 147,31 (s, C_{Ar}, 1C); 148,06 (s, C_{Ar}, 1C); 148,39 (s, C_{Ar}, 1C); HRMS (TOF MS ES+): *m/z* obliczone dla C₂₀H₁₈O₅S+H: 371,0953; znalezione: 371,0950.



(6-(1,3-Dioksan-2-ylo)benzo[*d*][1,3]dioksol-5-ylo)(6-metoksynaftalen-2-ylo)metanol **192k**

Biały proszek, t. t. = 102 °C, R_f = 0,34 (EtOAc:heksan, 1:1 v/v), wydajność: 70 %

^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,45 – 1,52 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,17-2,31 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,91-4,06 (m, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 2H); 3,95 (s, OMe, 3H); 4,22-4,35 (m, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 2H); 5,70 (s, OCHO, 1H); 5,90-5,96 (m, OCH_2O , 2H); 6,40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3,3$ Hz, CHOH , 1H); 6,62 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,11 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,15-7,22 (m, CH_{Ar} , 1H); 7,20 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,37 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,80 (d, $J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,93 (bs, CH_{Ar} , 1H); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 25,59 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 55,27 (s, OMe, 1C); 67,50 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 67,57 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 71,00 (s, CHOH , 1C); 100,36 (s, OCHO, 1C); 101,47 (s, OCH_2O , 1C); 105,62 (s, CH_{Ar} , 1C); 106,91 (s, CH_{Ar} , 1C); 108,76 (s, CH_{Ar} , 1C); 118,73 (s, CH_{Ar} , 1C); 124,47 (s, CH_{Ar} , 1C); 125,57 (s, CH_{Ar} , 1C); 126,59 (s, CH_{Ar} , 1C); 128,63 (s, C_{Ar} , 1C); 129,46 (s, CH_{Ar} , 1C); 130,54 (s, C_{Ar} , 1C); 133,79 (s, C_{Ar} , 1C); 136,98 (s, C_{Ar} , 1C); 138,19 (s, C_{Ar} , 1C); 146,84 (s, C_{Ar} , 1C); 147,91 (s, C_{Ar} , 1C); 157,69 (s, C_{Ar} , 1C)

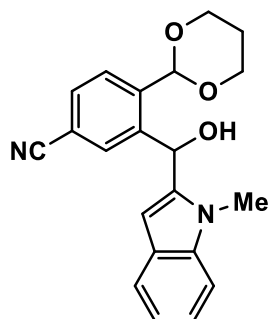


(3-(1,3-Dioksan-2-yl)pirydyn-2-ylo)(1-metylo-1*H*-indol-2-ylo)metanol **192l**

Jasno-brązowy proszek, t. t. = 114-116 °C, R_f = 0,63 (EtOAc:heksan, 2:1 v/v), wydajność 92 %.

^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,41 (dtt, $J = 13,4, 2,6, 1,3$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 1,60-1,72 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,88 (td, $J = 12,0, 2,6$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,10-3,24 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$,

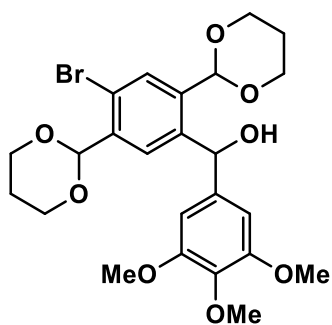
1H); 3,49 (s, NCH₃, 3H); 3,46-3,57 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 3,66 (ddt, J = 11,4, 5,0, 1,7 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 5,25 (s, OCHO, 1H); 6,06 (s, CH_{Ar}, 1H); 6,54 (d, CH_{OH}, 1H); 6,72 (dd, ³J_{HH} = 7,8, ³J_{HH} = 4,8 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,10 (d, ³J_{HH} = 8,1 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,16-7,26 (m, CH_{Ar}, 2H); 7,57 (dt, J = ³J_{HH} = 7,8, ⁴J_{HH} = 0,9 Hz, CH_{Ar}, 1H); 8,05 (dd, ³J_{HH} = 7,8, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); 8,22 (dd, ³J_{HH} = 4,9, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); ¹³C{¹H} NMR δ (400 MHz, C₆D₆) δ: 25,23 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 29,68 (s, NMe, 1C); 65,64 (s, CHOH, 1C); 66,46 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 66,66 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 97,43 (s, OCHO, 1C); 101,43 (s, CH_{Ar}, 1C); 109,22 (s, CH_{Ar}, 1C); 119,60 (s, CH_{Ar}, 1C); 120,91 (s, CH_{Ar}, 1C); 121,78 (s, CH_{Ar}, 1C); 122,49 (s, CH_{Ar}, 1C); 132,22 (s, C_{Ar}, 1C); 134,60 (s, CH_{Ar}, 1C); 138,40 (s, C_{Ar}, 1C); 140,70 (s, C_{Ar}, 1C); 147,20 (s, CH_{Ar}, 1C); 156,07 (s, C_{Ar}, 1C); HRMS (TOF MS ES⁺): m/z obliczone dla C₁₉H₁₉N₂O₃+Na+H: 347,1372; znaleziono: 347,1374.



4-(1,3-Dioksan-2-yl)-3-(hydroksy(1-metylo-1H-indol-2-yl)metylo)benzonitryl **192m**

Jasno-brązowy proszek, R_f = 0,15 (heksan:EtOAc 2:1 v/v), wydajność: 68 %.

¹H NMR δ (400 MHz, C₆D₆) δ: 0,43 (d, J = 13,4 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 1,58-1,71 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 2,23 (d, ³J_{HH} = 5,9 Hz, CHOH, 1H); 3,02 (td, ³J_{HH} = 12,0, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 3,07 – 3,15 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 3,20 (s, OMe, 3H); 3,50 – 3,58 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 3,59-3,65 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 5,25 (s, OCHO, 1H); 6,13 (s, CHOH, 1H); 7,02 (dd, ³J_{HH} = 8,1, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,07 (d, ³J_{HH} = 8,1 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,16-7,27 (m, CH_{Ar}, 4H); 7,57-7,63 (m, CH_{Ar}, 2H); 7,66 (d, ⁴J_{HH} = 1,8 Hz, CH_{Ar}, 1H);

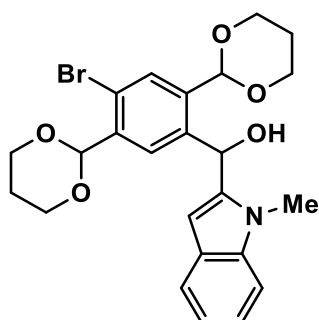


(4-Bromo-2,5-di(1,3-dioksan-2-yl)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metanol **192n**

Biały proszek, t. t. = 178 °C, wydajność: 83 %.

^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,43-0,50 (m, $2\times\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 1,62-1,82 (m, $2\times\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,12-3,30 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,35 (s, OMe, 6H); 3,36-3,51 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,60-3,81 (m, $2\times\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 4H); 3,83 (s, OMe, 3H); 3,54 (s, OCHO, 1H); 5,71 (s, OCHO, 1H); 6,25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3,4$ Hz, CHOH , 1H); 6,84 (s, CH_{Ar} , 2H); 8,23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,1$ Hz, CH_{Ar} , 2H);

Związek opisany w publikacji [119]

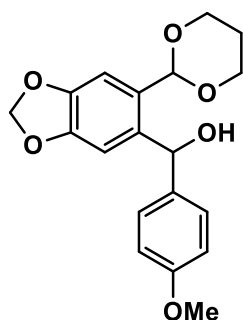


((4-Bromo-2,5-di(1,3-dioksan-2-yl)fenylo)(1-metylo-1*H*-indol-2-ylo)metanol **192o**

Żółty olej, wydajność 84 %

^1H NMR δ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1,35-1,48 (m, $2\times\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 2,13-2,30 (m, $2\times\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,68 (s, N-Me, 3H); 3,87 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 12,2$, $^4J_{\text{HH}} = 9,8$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,99 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 12,2$, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 4,19-4,31 (m, $2\times\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 4H); 5,56 (s, OCHO, 1H); 5,72 (s, OCHO, 1H); 6,33 (bs, CH_{Ar} , 1H); 6,45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz, CHOH , 1H); 7,11 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$, $^4J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,25 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,31-7,37 (m, CH_{Ar} , 1H); 7,59 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$, $^4J_{\text{HH}} = 1,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,71 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,87 (s, CH_{Ar} , 1H);

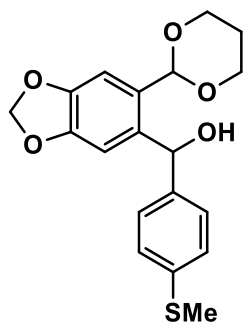
Związek opisany w publikacji [119]



((6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[*d*][1,3]dioksol-5-yl)(4-metoksyfenylo)metanol **192p**

Biały olej, $R_f = 0,65$ (heksan:EtOAc 1:1, v/v), wydajność: 91 %.

$^1\text{H NMR } \delta$ (200 MHz, C_6D_6) δ : 0,53-0,69 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 1,66-1,96 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,26 (s, OMe, 3H); 3,26-3,57 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,71-3,87 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,24-5,30 (m, OCH_2O , 2H); 5,56 (s, OCHO , 1H); 6,40 (d, $^4J_{\text{HH}} = 3,4$ Hz, CHOH , 1H); 6,83-6,99 (m, CH_{Ar} , 2H); 7,00 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,52 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,56-7,66 (m, CH_{Ar} , 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{ NMR } \delta$ (400 MHz, C_6D_6) δ : 24,29 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 53,90 (OMe, 1C); 66,16 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 66,19 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 69,30 (CHOH , 1C); 98,69 (OCHO , 1C); 100,15 (OCH_2O , 1C); 105,48 (CH_{Ar} , 1C); 106,99 (CH_{Ar} , 1C); 112,17 (CH_{Ar} , 2C); 126,27 (CH_{Ar} , 2C); 128,85 (C_{Ar} , 1C); 133,97 (C_{Ar} , 1C); 135,86 (C_{Ar} , 1C); 145,40 (C_{Ar} , 1C); 146,55 (C_{Ar} , 1C); 157,41 (C_{Ar} , 1C).

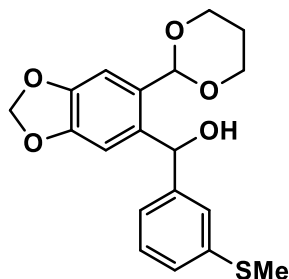


(6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[*d*][1,3]dioksol-5-yl)(4-(metyltio)fenylo)metanol **192q**

Jasno-żółty olej, $R_f = 0,57$ (heksan:EtOAc 1:1, v/v).

$^1\text{H NMR } \delta$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,39-1,66 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,10-2,39 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,52 (s, SMe, 3H); 3,85-4,16 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 4,19-4,43 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,64 (s, OCHO , 1H); 5,94 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, OCH_2O , 2H); 6,22 (s, CHOH , 1H); 6,64 (bs, CH_{Ar} , 1H); 7,10 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,22-7,46 (m, CH_{Ar} , 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{ NMR } \delta$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 14,35 (s, SMe, 1C); 24,29 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 66,19 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2C); 69,30 (CHOH , 1C); 98,88 (OCHO , 1C); 100,93

(OCH₂O, 1C); 105,60 (CH_{Ar}, 1C); 107,14 (CH_{Ar}, 1C); 124,97 (CH_{Ar}, 2C); 125,66 (CH_{Ar}, 2C); 129,00 (C_{Ar}, 1C); 135,54 (C_{Ar}, 1C); 135,79 (C_{Ar}, 1C); 138,89 (C_{Ar}, 1C); 145,52 (C_{Ar}, 1C); 146,62 (C_{Ar}, 1C).



(6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[d][1,3]dioksol-5-yl)(3-(metyltio)fenylo)metanol **192r**

Żółtawy olej, R_f = 0,53 (heksan:EtOAc 1:1 v/v), wydajność: 61 %.

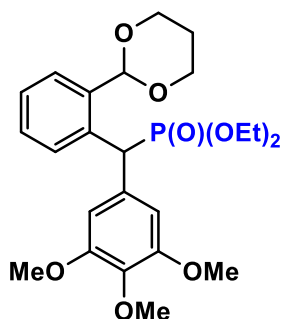
¹H NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 1,48 (ddt, ²J_{HH} = 13,6, 2,6, 1,3 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 2,23 (dt, ²J_{HH} = 13,6, 12,5, 5,0 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 2,51 (s, SMe, 3H); 3,31 (bs, OH, 1H); 4,05 – 3,92 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 4,33 – 4,21 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 5,65 (s, OCHO, 1H); 5,98 – 5,92 (m, OCH₂O, 2H); 6,24 (s, CHOH, 1H); 6,60 (s, CH_{Ar}, 1H); 7,09 (s, CH_{Ar}, 1H); 7,15-7,22 (m, CH_{Ar}, 2H); 7,30 (t, ³J_{HH} = 7,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,36 (bs, CH_{Ar}, 1H); **¹³C{¹H} NMR** δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 15,97 (s, SMe, 1C); 26,12 (OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 68,03 (OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 68,10 (OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 71,32 (CHOH, 1C); 100,93 (OCHO, 1C); 102,04 (OCH₂O, 1C); 107,49 (CH_{Ar}, 1C); 109,20 (CH_{Ar}, 1C); 123,59 (CH_{Ar}, 1C); 124,70 (CH_{Ar}, 1C); 125,30 (CH_{Ar}, 1C); 129,10 (CH_{Ar}, 1C); 131,00 (C_{Ar}, 1C); 137,29 (C_{Ar}, 1C); 139,09 (C_{Ar}, 1C); 144,36 (C_{Ar}, 1C); 147,42 (C_{Ar}, 1C); 148,46 (C_{Ar}, 1C); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: *m/z* obliczone dla C₁₉H₂₀O₅S-H: 359,0953; znaleziono: 359,0955.

5.4. Procedura otrzymywania diarylometanofosfonianów dialkilu (193)

Reakcja była prowadzona w warunkach bezwodnych w atmosferze argonu

Diarylometanol **192** (0,926 g; 2,29 mmol; 1,0 ekw.), ZnI₂ (0,804 g; 2,25 mmol; 1,1 ekw.) oraz fosforin trialkilu (3,43 mmol; 1,5 ekw.) umieszczono w kolbie Schlenka (20 ml) i następnie całość rozpuszczono w suchym THF (8 ml). Mieszanina była dalej ogrzewana w atmosferze argonu i w temperaturze wrzenia przez 18 godz. Następnie, nadmiar rozpuszczalnika oraz P(OR)₃ odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt surowy rozpuszczono w octanie etylu (20 ml) i przemyto wodą (5 ml). Fazę wodną ekstrahowano octanem etylu (3 x 20 ml), a zebraną fazę organiczną suszono dalej nad bezwodnym MgSO₄. Po odsączeniu środka suszającego, ponownie odparowano nadmiar rozpuszczalnika

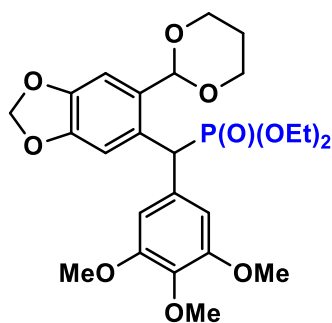
pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt oczyszczano na kolumnie chromatograficznej typu flash z wypełnieniem z żelu krzemionkowego w układzie heksan/EtOAc.



((2-(1,3-Dioksan-2-yl)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian dietylu **193a**

Białe kryształy, t. t. = 106 -109 °C, R_f = 0.31 (EtOAc), Wydajność: 70 %.

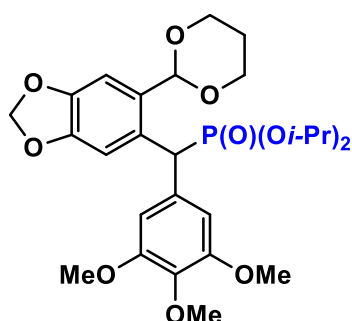
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 25,48; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, OCH_2CH_3 , 3H); 1,23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, OCH_2CH_3 , 3H); 1,53 (d, $J = 3,77$ (s, OMe, 3H); 3,84 (s, OMe, 6H); 3,92-4,12 (m, OCH_2CH_3 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 7H); 4,26-4,38 (m, OCH_2CH_3 , 2H); 5,06 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,4$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1H); 5,61 (s, OCHO, 1H); 6,82 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,7$ Hz, CH_{Ar} , 2H); 7,25-7,32 (m, CH_{Ar} , 1H); 7,32-7,39 (m, CH_{Ar} , 1H); 7,56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 25,48; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,61-0,68 (m, OCH_2CH_3 , 3H); 0,85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, OCH_2CH_3 , 3H); 0,97 (d, $J = 9,7$ Hz, OCH_2CH_3 , 3H); 1,79-1,94 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,34-3,43 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,49-3,60 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,53 (s, OMe, 6H); 3,64-3,75 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,73-4,80 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,83 (s, OMe, 3H); 3,85-4,07 (m, OCH_2CH_3 , 4H); 5,37 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,2$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1H); 5,83 (s, OCHO, 1H); 7,05-7,12 (m, CH_{Ar} , 1H); 7,17-7,23 (m, CH_{Ar} , 2H); 7,93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,38 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 15,95 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 1C); 16,15 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 1C); 25,57 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 43,33 (d, $^1J_{\text{PC}} = 138,7$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, CH), 55,55 (s, OMe, 2C); 60,16 (s, OMe, 1C); 61,99 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 1C); 62,51 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,5$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 1C); 66,76 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 67,04 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 100,04 (s, OCHO, CH); 108,00 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 126,81 (s, CH_{Ar} , 1C); 128,62 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 128,84 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,3$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,59 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5,0$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CHP}(\text{O})$, 1C); 133,74 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4,3$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CHP}(\text{O})$, 1C); 135,56 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10,1$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CHO}$, 1C); 135,80 (s, $^5J_{\text{PC}} = 0,7$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OCH}_3$, 1C); 151,75 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0,7$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OCH}_3$, 2C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczone dla $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6+\text{Na}$: 383,1471; znaleziono: 383,1490.



((6-(1,3-Dioksan-2-ylo)benzo[d][1,3]dioksol-5-ylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian dietylu **193ba**

Lepki olej, $R_f = 0,38$ (EtOAc), wydajność: 70 %.

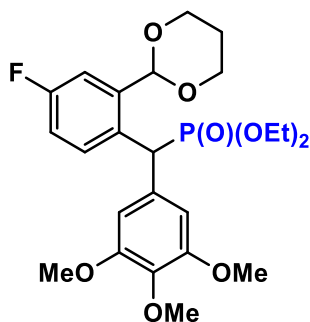
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 26,39; ^1H NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 0,68 – 0,84 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 1,01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1,08 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1,79 – 2,07 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,64 (s, OMe, 6H); 3,73–4,27 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 8H); 3,87 (s, OMe, 3H); 5,25 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, OCH_2O , 1H); 5,32 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, OCH_2O , 1H); 5,43 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,8$ Hz, $\text{H-C-P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1H); 5,88 (s, OCHO, 1H); 7,33 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,61 (d, $^5J_{\text{PH}} = 0,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,90 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 14,78 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 14,88 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 24,42 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 43,12 (d, $^1J_{\text{PC}} = 139,9$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1C); 54,82 (s, OMe, 2C); 59,12 (s, OMe, 1C); 62,03 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,0$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 62,17 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,9$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 66,14 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 66,34 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 98,43 (s, OCHO, 1C); 100,31 (s, OCH_2O , 1C); 105,51 (s, CH_{Ar} , 2C); 105,78 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10,5$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 108,60 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 127,08 (s, C_{Ar} , 1C); 129,75 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10,7$ Hz, C_{Ar} , 1C); 131,08 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); 135,81 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, C_{Ar} , 1C); 145,41 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); 146,43 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 151,76 (s, C_{Ar} , 2C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_{10}\text{PNa}$: 547,1709; znaleziono: 547,1719.



((6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[d][1,3]dioksol-5-ylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian diizopropylu **193bb**

Jasno-żółty olej, $R_f = 0,27$ (EtOAc), wydajność: 26 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 23,77; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 0,93 (d, $^4J_{\text{HH}}=6,2$ Hz, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 3H); 1,04 (d, $^4J_{\text{HH}}=6,2$ Hz, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 3H); 1,24 (d, $^4J_{\text{HH}}=6,2$ Hz, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 3H); 1,27 (d, $^4J_{\text{HH}}=6,2$ Hz, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 3H); 1,46 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13,4$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1H); 2,12-2,29 (m, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1H); 3,72(s, OMe, 3H); 3,80 (s, OMe, 6H); 4,00 (tdd, $^3J_{\text{HH}} = 11,5$, $J = 5,2$, $J = 2,5$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 2H); 4,20 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 11,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1H); 4,29 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 11,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1H); 4,39-4,51 (m, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 1H), 4,54-4,67 (m, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 1H); 4,72 (d, $^2J_{\text{PH}}=25,6$, $\underline{\text{CH}}-\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 1H); 5,65 (s, $\text{OCH}(\underline{\text{O}})$, 1H); 5,93 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 16,8$, $^2J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, OCH_2O , 2H); 6,82 (d, $^4J_{\text{PH}}=1,5$, CH_{Ar} , 2H); 6,82 (d, $^4J_{\text{PH}}=1,5$, CH_{Ar} , 2H); 7,09 (d, $^5J_{\text{HH}}= 1,1$, CH_{Ar} , 1H); 7,30 (d, $^4J_{\text{HH}}=2,0$, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 23,38 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,7$ Hz, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 1C); 23,70 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 1C); 24,33 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 1C); 24,43 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 1C); 26,06 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 45,35 (d, $^1J_{\text{PC}} = 141,1$ Hz, $\underline{\text{CH}}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$, 1C); 56,29 (s, OMe, 2C); 60,79 (s, OMe, 1C); 67,72 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 67,94 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 71,47 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,3$ Hz, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 1C); 71,84 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,2$ Hz, $\text{OCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, 1C); 99,60 (s, OCHO , 1C); 101,83 (s, OCH_2O , 1C); 106,99 (s, CH_{Ar} , 1C); 107,26 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8,8$ Hz, CH_{Ar} , 2C); 110,19 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 129,34 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, C_{Ar} , 1C); 131,40 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 133,44 (d, $J = 4,2$ Hz); 137,38 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}\text{OMe}$, 1C); 146,88 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 147,90 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 153,39 (s, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}\text{OMe}$, 2C). HRMS (TOF MS ES+): m/z obliczono dla $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{O}_{10}\text{P}+\text{H}$: 553,2203, znaleziono: 553,2205.

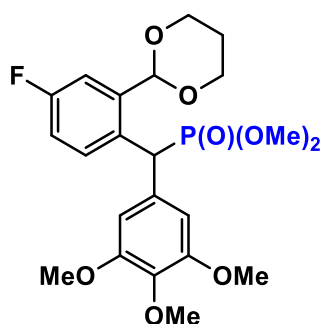


((2-(1,3-Dioksan-2-yl)-4-fluorofenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian dietylu **193ca**

Żółte kryształy, t. t. = 106-107 °C, $R_f = 0,23$ (EtOAc), wydajność: 70 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 26,29; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (CD_2Cl_2) (200 MHz) δ : 25,29; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (C_6D_6) (200 MHz) δ : - 113,96; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : - 114,82; ^1H NMR δ (C_6D_6) (200 MHz): 0,61-0,76 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 0,92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 3H); 1,03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 3H); 1,86 (tq, $^3J_{\text{HH}} = 12,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,32-4,15 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 8H); 3,62 (s, $2\times\text{OCH}_3$, 6H); 3,89 (s, OCH_3 , 3H); 5,30 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,3$ Hz, $\underline{\text{CH}}\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1H); 5,80 (s, OCHO , 1H); 6,94 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^3J_{\text{HF}}$

= 8,4 Hz, $^4J_{HH} = 2,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,29 (d, $^4J_{PH} = 1,3$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,83 (dd, $^3J_{HF} = 10,1$ Hz, $^4J_{HH} = 2,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,30 (ddd, $^3J_{HH} = 8,7$ Hz, $^4J_{HF} = 5,7$ Hz, $^4J_{PH} = 2,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H); **1H NMR δ** (CD_2Cl_2) (200 MHz) δ : 1,09 (t, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)$, 3H); 1,18 (t, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)$, 3H); 1,48 (tq, $^3J_{HH} = 12,2$ Hz, $^3J_{HH} = 5,0$ Hz, $OCH_2CH_2CH_2O$, 1H); 3,70-4,11 (m, $P(O)(OCH_2CH_3)$, $OCH_2CH_2CH_2O$, 6H); 3,73 (s, OCH_3 , 3H); 3,79 (s, 2x OCH_3 , 6H); 4,16-4,35 (m, $P(O)(OCH_2CH_3)$, 2H); 4,89 (d, $^2J_{PH} = 25,5$ Hz, $CHP(O)(OCH_2CH_3)_2$, 1H); 5,62 (s, $OCHO$, 1H); 6,75 (d, $^4J_{PH} = 1,7$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,06 (ddd, $^3J_{HH} = 8,7$ Hz, $^3J_{HF} = 8,4$ Hz, $^4J_{HH} = 2,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,33 (ddd, $^3J_{HF} = 10,1$ Hz, $^4J_{HH} = 2,8$ Hz, $^4J_{PH} = 0,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,88 (ddd, $^3J_{HH} = 8,7$ Hz, $^4J_{HF} = 5,7$ Hz, $^4J_{PH} = 2,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H); **$^{13}C\{^1H\}$ NMR δ** (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 14,74 (d, $^3J_{PC} = 6,2$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$, 1C); 14,88 (d, $^3J_{PC} = 6,1$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$, 1C); 24,34 (s, $OCH_2CH_2CH_2O$, 1C); 43,06 (d, $^1J_{PC} = 139,2$ Hz, $CHP(O)(OCH_2CH_3)_2$, 1C); 54,61 (s, 2x OMe , 2C); 59,09 (s, OMe , 1C); 61,30 (d, $^2J_{PC} = 3,3$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$, 1C); 61,44 (d, $^2J_{PC} = 3,5$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$, 1C); 66,10 (s, $OCH_2CH_2CH_2O$, 1C); 66,28 (s, $OCH_2CH_2CH_2O$, 1C); 97,50 (s, $OCHO$, 1C); 105,53 (d, $^3J_{PC} = 8,1$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2C); 112,38 (d, $^2J_{CF} = 23,5$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 114,01 (dd, $^4J_{PC} = 1,6$ Hz, $^2J_{CF} = 21,2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 129,45 (dd, $^4J_{CF} = 3,6$ Hz, $^2J_{PC} = 4,0$ Hz, $C_{Ar}-CHP(O)(OCH_2CH_3)_2$, 1C); 130,50 (dd, $^3J_{CF} = 7,7$ Hz, $^3J_{PC} = 5,4$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,99 (d, $^2J_{PC} = 5,1$ Hz, $C_{Ar}-CHP(O)(OCH_2CH_3)_2$, 1C); 135,79 (d, $^5J_{PC} = 2,5$ Hz, C_{Ar} , 1C); 137,94 (dd, $^3J_{CF} = 10,1$ Hz, $^3J_{PC} = 7,5$ Hz, C_{Ar} , 1C); 151,78 (s, 2x C_{Ar} , 1C); 160,38 (dd, $^5J_{PC} = 1,7$ Hz, $^1J_{CF} = 245,2$ Hz, CF , 1C); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: m/z obliczono dla $C_{24}H_{32}O_8PF+Na$: 521,1717, znalezione: 521,1708.

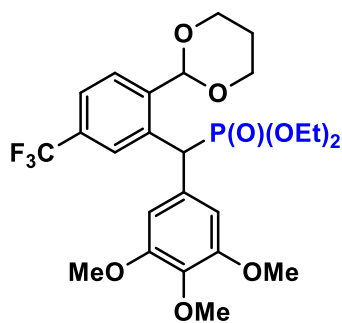


((2-(1,3-Dioksan-2-yl)-4-fluorofenylo)(3,4,5-trimetksyfenylo)metylo)fosfonian dimetylu **193cb**

Białe kryształy, t. t. = 123-125°C, $R_f = 0,22$ (EtOAc), wydajność: 50 %.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 28,40 (d, $^6J_{PF} = 2,8$ Hz); **$^{31}P\{^1H\}$ NMR δ** (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 27,68 (d, $^6J_{PF} = 2,2$ Hz); **$^{19}F\{^1H\}$ NMR δ** (200 MHz, C_6D_6) δ : - 113,90 (d, $^6J_{PF} = 2,8$ Hz) {dddd $^6J_{PF} = 2,8$ Hz, $^3J_{HF} = 10,1$ Hz, $^3J_{HF} = 8,3$ Hz, $^4J_{HF} = 5,7$ Hz na widmie ^{19}F }; **$^{19}F\{^1H\}$ NMR δ** (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : -114,62 (d, $^6J_{PF} = 2,2$ Hz) {dddd $^6J_{PF} = 2,2$ Hz, $^3J_{HF} = 10,1$ Hz, $^3J_{HF} = 8,3$ Hz, $^4J_{HF} = 5,7$ Hz na widmie ^{19}F }; **1H** (C_6D_6) (200 MHz): 0,64-0,82 (m, $OCH_2CH_2CH_2O$, 1H); 1,87 (tq, $^3J_{HH} = 12,2$ Hz, $^3J_{HH} = 5,0$

Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,32 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10,6$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, 3H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 3,32-3,58 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,46 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10,7$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, 3H) {s i na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 3,60 (s, 2xOMe, 6H); 3,73-4,01 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,87 (s, OMe, 3H); 5,33 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,3$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$, 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 5,73 (s, OCHO, 1H); 6,95 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8,3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; 7,24 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,4$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 7,76 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 10,1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d $^4J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; 8,32 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,7$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2,0$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ {dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,7$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; **^1H NMR δ** (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,41-1,58 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,21 (tq, $^3J_{\text{HH}} = 12,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,53 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10,7$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, 3H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 3,62 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10,7$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, 3H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 3,75 (s, OMe, 3H); 3,81 (s, 2xOMe, 6H); 3,90-4,12 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 4,17-4,38 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 4,99 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,6$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$, 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 5,61 (s, OCHO, 1H); 6,77 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,7$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 7,09 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8,3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; 7,34 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 10,1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {brs na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; 7,95 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,7$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2,0$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ {dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,7$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ** (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,36 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 42,61 (d, $^1J_{\text{PC}} = 138,9$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$, 1C); 51,91 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,0$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$, 2C); 54,66 (s, 2xOMe, 2C); 59,03 (s, OMe, 1C); 66,09 (s, OCH_2 , 1C); 66,27 (s, OCH_2 , 1C); 97,73 (s, OCHO, 1C); 105,65 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8,0$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2C); 112,66 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23,5$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 114,10 (d, $^2J_{\text{CF}} = 21,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 129,33 (dd, $^4J_{\text{CF}} = 3,6$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CHP}(\text{O})$, 1C); 130,55 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 7,7$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,76 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4,9$ Hz, C_{Ar} , 1C); 136,06 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$, 1C); 138,00 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 10,3$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 7,3$ Hz, C_{Ar} , 1C); 151,93 (s, 2x $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$, 1C); 160,45 (dd, $^5J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 245,6$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}$, 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{PF}+\text{H}$: 471,1584, znalezione: 471,1588; obliczono dla $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{PF}+\text{Na}$: 493,1404, znalezione: 493,1403.

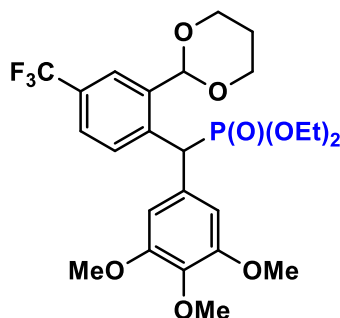


((2-(1,3-Dioksan-2-yl)-5-(trifluorometylo)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian dietylu
193d

Białe kryształy, t. t. = 103 – 104 °C, $R_f = 0,26$ (EtOAc), wydajność: 66 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 25,54; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,52; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : - 61,66; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : - 62,42; ^1H NMR δ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1,14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 3H); 1,20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 3H); 1,45-1,61 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,28 (tq, $^3J_{\text{HH}} = 12,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,76-4,19 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 6H); 3,83 (s, OMe, 2xOMe, 9H); 4,22-4,42 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,07 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,7$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, 1H); 5,71 (s, OCHO, 1H); 6,76 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,7$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2H); 7,56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, 1H, CH_{Ar} , 1C); 7,79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 8,20 (s, CH_{Ar} , 1C); ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,60-0,75 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 0,89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 3H); 0,99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 3H); 1,88 (tq, $^3J_{\text{HH}} = 12,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,29-3,66 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,57 (s, 2xOMe, 6H); 3,72-4,11 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 6H); 3,85 (s, OMe, 3H); 5,41 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,4$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 5,83 (s, OCHO, 1H); 7,26 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,6$ Hz, 2H, 2x CH_{Ar} , 1C) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 7,39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 7,95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 8,93 (s, CH_{Ar} , 1C); ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 3H); 1,18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 3H); 1,43-1,57 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,23 (tq, $^3J_{\text{HH}} = 12,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,73 (s, OMe, 3H); 3,76-4,14 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 6H); 3,79 (s, 2xOMe, 6H); 4,18-4,38 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 5,03 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,4$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 5,69 (s, OCHO, 1H); 6,74 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,7$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 7,54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 7,74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 8,19 (s, CH_{Ar} , 1C); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 14,68 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 14,85 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 24,36 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 43,54 (d, $^1J_{\text{PC}} = 138,7$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, 1C); 54,54 (s, 2xOMe, 2C); 59,06 (s, OMe, 1C); 61,38 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,8$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$, 1C); 61,53 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,5$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$, 1C); 66,18 (s, OCH_2 , 1C); 66,33 (s, OCH_2 , 1C); 97,96 (s, OCHO, 1C); 105,55 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8,0$ Hz, 2x CH_{Ar} , 2C); 122,46 (dq, $^5J_{\text{PC}} = 1,9$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 3,7$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 122,83 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272,4$ Hz, CF_3 , 1C); 125,55 (dq, $^3J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 3,7$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 126,22 (s, CH_{Ar} , 1C); 129,08 (dq, $^4J_{\text{PC}} = 1,9$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 32,3$ Hz,

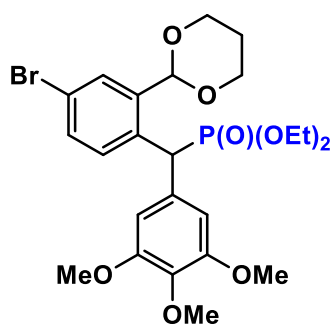
$C_{Ar}-CF_3$, 1C); 130,42 (d, $^3J_{PC} = 5,5$ Hz, $C_{Ar}-CO$, 1C); 135,08 (d, $^2J_{PC} = 4,3$ Hz, $C_{Ar}-CHP(O)$, 1C); 135,94 (d, $^5J_{PC} = 2,4$ Hz, $C_{Ar}-O$, 1C); 139,27 (dq, $^4J_{CF} = 1,3$ Hz, $^2J_{PC} = 9,9$ Hz, $C_{Ar}-CHP(O)$, 1C), 151,88 (d, $^4J_{PC} = 1,4$ Hz, $2xC_{Ar}-O$, 2C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $C_{25}H_{32}O_8PF_3+Na$: 571,1685, znalezione: 571,1695.



((2-(1,3-Dioksan-2-yl)-4-(trifluorometylo)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian dietylu
193e

Żółte kryształy, t. t. = 139 – 141 °C, wydajność: 72 %.

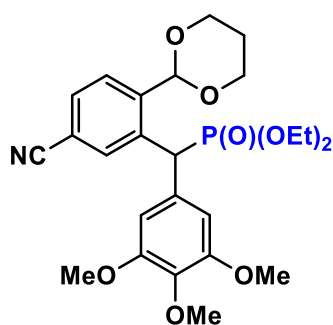
$^{31}P\{^1H\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,57; $^{19}F\{^1H\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : - 62,27; 1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,09 (t, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)$, 3H); 1,18 (t, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)$, 3H); 1,43 – 1,57 (m, $OCH_2CH_2CH_2O$, 1H); 2,23 (tq, $^3J_{HH} = 12,2$ Hz, $^3J_{HH} = 5,0$ Hz, $OCH_2CH_2CH_2O$, 1H); 3,70 - 4,13 (m, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$, OCH_2CH_2 , 6H); 3,73 (s, OCH_3 , 3H); 3,79 (s, $2xOCH_3$, 6H); 4,19 – 4,40 (m, OCH_2CH_2 , 2H); 5,00 (d, $^2J_{PH} = 25,1$ Hz, $CHP(O)$, 1H); 5,71 (s, $OCHO$, 1H); 6,77 (d, $^4J_{PH} = 1,6$ Hz, CH_{Ar} , 2H); 7,60 (dd, $^4J_{HH} = 1,5$ Hz, $^3J_{HH} = 8,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,89 (d, $^4J_{HH} = 1,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,04 (dd, $^4J_{PH} = 0,9$ Hz, $^3J_{HH} = 8,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 14,71 (d, $^3J_{PC} = 5,8$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$, 1C); 14,88 (d, $^3J_{PC} = 5,8$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$, 1C); 24,33 (s, $OCH_2CH_2CH_2O$, 1C); 43,60 (d, $^1J_{PC} = 139,1$ Hz, $CHP(O)(OCH_2CH_3)_2$, 1C); 54,63 (s, OMe , 2C); 59,08 (d, $^7J_{PC} = 1,2$ Hz, OMe , 1C); 61,42 (d, $^2J_{PC} = 7,2$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$, 1C); 61,56 (d, $^2J_{PC} = 7,0$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$, 1C); 66,17 (s, $OCH_2CH_2CH_2O$, 1C); 66,33 (s, $OCH_2CH_2CH_2O$, 1C); 97,56 (s, $OCHO$); 105,64 (d, $^3J_{PC} = 8,3$ Hz, CH_{Ar} , 2C), 122,50 (q, $^3J_{CF} = 3,7$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 122,88 (q, $^1J_{CF} = 272,0$ Hz, CF_3 , 1C); 123,97 (dq, $^3J_{PC} = 2,2$ Hz, $^4J_{CF} = 3,5$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 128,57 (dq, $^2J_{CF} = 32,5$ Hz, $^5J_{PC} = 1,9$ Hz, $=C-CF_3$, 1C); 129,32 (d, $^3J_{PC} = 5,2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,35 (d, $^2J_{PC} = 5,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 135,98 (d, $^5J_{PC} = 2,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 136,40 (d, $^2J_{PC} = 9,9$ Hz, C_{Ar} , 1C); 138,01 (dq, $^4J_{CF} = 1,2$ Hz, $^3J_{PC} = 4,3$ Hz, C_{Ar} , 1C); 151,86 (d, $^4J_{PC} = 1,0$ Hz, C_{Ar} , 2C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $C_{25}H_{32}O_8PF_3+Na$: 571,1685, Znalezione: 571,1676.



((4-Bromo-2-(1,3-dioksan-2-yl)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian dietylu **193f**

Bezbarwny krystalizujący olej, t. t. = 124 – 125 °C, R_f = 0,36 (EtOAc), wydajność: 66 %.

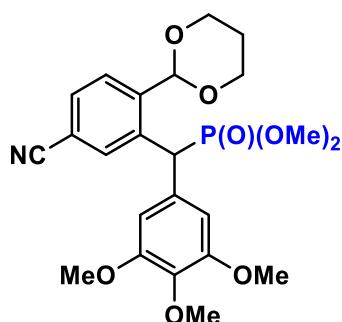
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 25,68; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,75; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,59 (bd, $^2J_{\text{HH}} = 12,7$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 0,83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 0,94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1,77 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 12,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,36-3,50 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,53 (s, $2\times\text{OCH}_3$, 6H); 3,62 - 3,72 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,78 – 4,03 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 4H); 3,83 (s, OMe , 3H); 5,23 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,1$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, 1H) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 5,69 (s, OCHO , 1H); 7,21 (s, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$, 2H); 7,31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,12 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 8,20 (s, CH_{Ar} , 1H); ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1,22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1,52 (bd, $^2J_{\text{HH}} = 12,7$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,25 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 12,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,76 (s, OMe , 3H); 3,83 (s, $2\times\text{OMe}$, 6H); 3,87 – 4,08 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 6H); 4,22 – 4,37 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 4,93 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,3$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, 1H) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 5,65 (s, OCHO , 1H); 6,79 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,3$ Hz, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$, 2H); 7,52 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,79 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,82 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 1,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,10 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 16,24 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 26,68 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 44,57 (d, $^1J_{\text{PC}} = 139,1$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, 1C); 55,96 (s, $2\times\text{OMe}$, 2C); 60,39 (d, $^6J_{\text{PC}} = 0,9$ Hz, OMe , 1C); 62,74 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,0$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$, 1C); 62,76 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,0$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$, 1C); 67,44 (s, OCH_2 , 1C); 67,61 (s, OCH_2 , 1C); 98,88 (s, OCHO , 1C); 106,95 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8,2$ Hz, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$, 2C); 121,10 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2,5$ Hz, C_{ArBr} , 1C); 129,89 (s, CH_{Ar} , 1C); 131,61 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 131,85 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 131,99 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); 134,20 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4,3$ Hz, C_{Ar} , 1C); 137,25 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2,3$ Hz, C_{Ar} , 1C); 138,90 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 153,15 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0,9$ Hz, $2\times\text{C}_{\text{Ar-O}}$, 2C); **HRMS (TOF MS AP+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{PBr}+\text{H}$: 559,1096, znaleziono: 571,1676/561,1068; **HRMS (TOF MS AP+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{PBr}+\text{Na}$: 581,0916, znaleziono: 581,0921/583,0901.



((5-Cyjano-2-(1,3-dioksan-2-yl)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian dietylu **193ga**

Żółtawe kryształy, t. t. = 119 °C, R_f = 0,21 (EtOAc); wydajność: 56 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 24,17; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,11 (t, $^3J_{\text{HH}}=7,1$ Hz, OCH_2CH_3 , 3H); 1,19 (t, $^3J_{\text{HH}}=7,1$, OCH_2CH_3 , 3H); 1,51 (bd, $^2J_{\text{HH}}=13,7$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1H); 3,74 (s, OMe, 3H); 3,81 (s, OMe, 6H); 3,71-4,06 (m, OCH_2CH_3 , $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 7H); 4,21-4,35 (m, OCH_2CH_3 , 2H); 4,99 (d, $^2J_{\text{PH}}=25,2$, $\text{CH-P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1H); 5,71 (s, O-CH-O , 1H); 6,76 (d, $^4J_{\text{PH}}=1,5$, CH_{Ar} , 2H); 7,58 (d, $^3J_{\text{HH}}=8,1$, CH_{Ar} , 1H); 7,74 (d, (d, $^3J_{\text{HH}}=8,1$, CH_{Ar} , 1H); 8,15 (s, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,60 (d, $^3J_{\text{PC}}=5,6$ Hz, OCH_2CH_3 , 1C); 16,74 (d, $^3J_{\text{PC}}=5,7$ Hz, OCH_2CH_3 , 1C); 26,17 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 45,13 (d, $^1J_{\text{PC}}=139,2$ Hz, $\text{CH-P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1C); 56,54 (s, OMe, 2C); 60,95 (s, OMe, 1C); 63,28 (d, $^2J_{\text{PC}}=7,1$, OCH_2CH_3 , 1C); 63,50 (d, $^2J_{\text{PC}}=7,1$, OCH_2CH_3 , 1C); 68,08 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 68,20 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 99,26 (s, O-CH-O , 1C); 107,47 (d, $^3J_{\text{PC}}=8,4$, CH_{Ar} , 1C); 113,18 (d, $^2J_{\text{PC}}=8,4$, C_{Ar} , 1C); 119,07 (s, CN, 1C); 128,07 (s, CH_{Ar} , 1C); 131,29 (d, $J=2,0$, CH_{Ar} , 1C); 131,98 (d, $^3J_{\text{PC}}=5,2$, C_{Ar} , 1C); 134,13 (d, $^3J_{\text{PC}}=5,2$, CH_{Ar} , 1C); 137,37 (d, $J=4,5$, C_{Ar} , 1C); 137,95 (d, $J=2,3$, C_{Ar} , 1C); 141,88 (d, $^2J_{\text{PC}}=9,6$, C_{Ar} , 1C); 153,79 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{OMe}$, 2C); **HRMS (TOF MS ES $^+$)**: m/z obliczone dla $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{NO}_8\text{P}^+\text{Na}$: 528,1763, znaleziono: 528,1760.

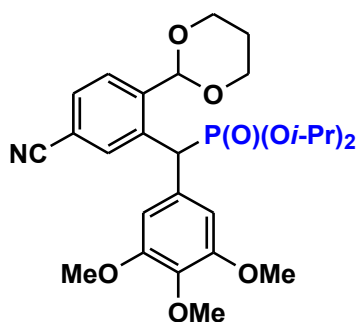


((5-Cyjano-2-(1,3-dioksan-2-yl)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian metyłu **193gb**

Żółtawy olej; R_f = 0,24 (EtOAc); Wydajność: 49 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 26,59; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,51 – 1,59 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,27 (qt, $^3J_{\text{HH}}=12,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=4,9$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,60 (d, $^3J_{\text{PH}}=10,8$

Hz, P(O)OCH₃, 3H) {s na widmie ¹H{³¹P}}; 3,66 (d, ³J_{PH} = 10,8 Hz, P(O)OCH₃, 3H) {s na widmie ¹H{³¹P}}; 3,78 (s, OMe, 3H); 3,85 (s, 2xOMe, 6H); 4,00 - 4,11 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 2H); 4,29 (dd, ³J_{HH} = 11,4 Hz, ²J_{HH} = 4,9 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 4,35 (dd, ³J_{HH} = 11,4 Hz, ²J_{HH} = 4,9 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 5,10 (d, ²J_{PH} = 25,4 Hz, CHP(O), 1H) {s na widmie ¹H{³¹P}}; 5,71 (s, OCHO, 1H); 6,78 (d, ³J_{PH} = 1,4 Hz, 2xCH_{Ar}, 2H) {s na widmie ¹H{³¹P}}; 7,63 (ddd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, ⁵J_{PH} = 1,5 Hz, CH_{Ar}, 1H) {dd na widmie ¹H{³¹P}}; 7,77 (d, ³J_{HH} = 8,1 Hz, CH_{Ar}, 1H); 8,22 (dd, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, ⁴J_{PH} = 1,5 Hz, CH_{Ar}, 1H) {d na widmie ¹H{³¹P}}; ¹³C{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 25,62 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 44,14 (d, ¹J_{PC} = 139,3 Hz, CHP(O), 1C); 53,24 (d, ²J_{PC} = 7,1 Hz, P(O)(OCH₃, 1C); 53,57 (d, ²J_{PC} = 7,1 Hz, P(O)(OCH₃, 1C); 56,04 (s, 2xOMe, 2C); 60,40 (s, OMe, 1C); 67,52 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 67,68 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 2C); 98,92 (s, OCHO, 1C); 106,89 (d, ³J_{PC} = 8,2 Hz, 2xCH_{Ar}, 2C); 112,79 (d, ⁴J_{PC} = 2,0 Hz, C_{Ar}, 1C); 118,48 (s, CN, 1C); 127,78 (s, CH_{Ar}, 1C); 130,91 (d, ⁴J_{PC} = 1,9 Hz, CH_{Ar}, 1C); 131,08 (d, ³J_{PC} = 5,4 Hz, C_{Ar}, 1C); 133,53 (d, ³J_{PC} = 5,2 Hz, CH_{Ar}, 1C); 136,52 (d, ²J_{PC} = 4,3 Hz, C_{Ar}, 1C); 137,50 (d, ²J_{PC} = 2,4 Hz, C_{Ar}, 1C); 141,26 (d, ⁵J_{PC} = 9,9 Hz, C_{Ar}-O, 1C); 153,32 (s, 2xC_{Ar}-O, 2C); **HRMS (TOF MS ES⁺):** *m/z* obliczone dla C₂₃H₂₈NO₈P+Na: 500,1450, znaleziono: 500,1458.

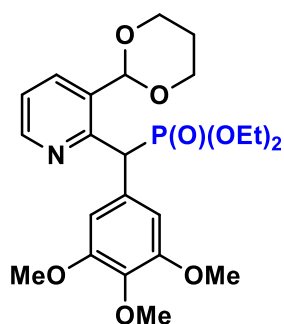


((5-Cyjano-2-(1,3-dioksan-2-yl)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian diizopropylu **193gc**

Biały kryształ (krystalizacja toluen:heksan, 4:1 v/v); t. t. = 127 °C, R_f = 0,47 (EtOAc:heksan, 1:1 v/v), wydajność: 48 %.

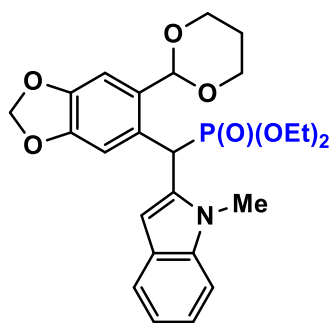
³¹P{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 22,40; ¹H NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 0,89 (d, ⁴J_{HH}=6,2 Hz, OCH(CH₃)₂, 3H); 1,03 (d, ⁴J_{HH}=6,2 Hz, OCH(CH₃)₂, 3H); 1,24 (d, ⁴J_{HH}=6,2 Hz, OCH(CH₃)₂, 3H); 1,27 (d, ⁴J_{HH}=6,2 Hz, OCH(CH₃)₂, 3H); 1,46 (bd, ²J_{HH} = 13,6 Hz, O(CH₂)₃O, 1H); 2,15-2,30 (m, O(CH₂)₃O, 1H); 3,73(s, OMe, 3H); 3,80 (s, OMe, 6H); 3,96-4,10 (m, O(CH₂)₃O, 2H); 4,21-4,29 (m, O(CH₂)₃O, 1H); 4,29-4,38 (m, O(CH₂)₃O, 1H); 4,42-4,54 (m, OCH(CH₃)₂, 1H), 4,54-4,68 (m, OCH(CH₃)₂, 1H); 4,86 (d, ²J_{PH}=25,3, CH-P(O)OCH(CH₃)₂, 1H); 5,75 (s, O-CH-O, 1H); 6,79 (d, ⁴J_{PH}=1,5, CH_{Ar}, 2H); 6,82 (d, ⁴J_{PH}=1,5, CH_{Ar}, 2H); 7,56 (dt, ³J_{HH} = 8,1, ⁵J_{PH} = 1,2 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,75 (dd, ³J_{HH} = 8,1, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, CH_{Ar}, 1H); 8,11 (t, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, CH_{Ar}, 1H); ¹³C{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 23,54 (d, ³J_{PC} = 5,4 Hz OCH(CH₃)₂, 1C); 23,82 (d, ³J_{PC} = 5,5 Hz, OCH(CH₃)₂, 1C); 24,50 (t, ³J_{PC} = 3,5 Hz, OCH(CH₃)₂,

2C); 26,16 (s, O(CH₂)₃O, 1C); 45,56 (d, ¹J_{PC} = 140,8 Hz, CH-P(O)(OCH(CH₃)₂)₂, 1C); 56,51 (s, OMe, 2C); 60,97 (s, OMe, 1C); 68,08 (s, O(CH₂)₃O, 1C); 68,16 (s, O(CH₂)₃O, 1C); 71,96 (d, ²J_{PC} = 4,0 Hz, OCH(CH₃)₂, 1C); 72,03 (d, ²J_{PC} = 4,0 Hz, OCH(CH₃)₂, 1C); 99,06 (s, O-CH-O, 1C); 107,58 (d, ³J_{PC} = 8,6 Hz, CH_{Ar}, 2C); 113,04 (s, C_{Ar}, 1C); 119,11 (s, CN, 1C); 127,82 (s, CH_{Ar}, 1C); 131,13 (s, CH_{Ar}, 1C); 132,33 (d, ³J_{PC} = 4,7 Hz, C_{Ar}, 1C); 134,14 (d, ³J_{PC} = 5,2 Hz, CH_{Ar}, 1C); 137,72; (s, C_{Ar}OMe, 1C); 137,87 (s, C_{Ar}OMe, 1C); 141,93 (d, ²J_{PC} = 9,5 Hz, C_{Ar}, 1C); 153,71 (s, C_{Ar}OMe, 2C). **HRMS (TOF MS ES-):** *m/z* obliczone dla C₂₇H₃₅NO₈P-H: 532,2100, znaleziono: 532.2101.



((3-(1,3-Dioksan-2-yl)pirydyn-2-ylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian dietylu **193h**
 Bezbarwny olej, R_f = 0,30 (ACN), wydajność: 35 %.

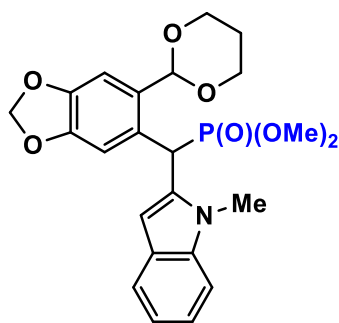
³¹P{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 23,75; ¹H (CD₂Cl₂) 400 MHz: 1,17 (t, ³J_{HH} = 6,8 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 3H); 1,28 (t, ³J_{HH} = 6,8 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 3H); 1,48 – 1,54 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 2,23 (dt, ²J_{HH} = 13,3 Hz, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ³J_{HH} = 5,2 Hz, CH₂, 1H); 3,77 (s, OMe, 3H); 3,82 (s, 2xOMe, 3H); 3,92 – 4,19 (m, OCH₂CH₂CH₂O, P(O)(OCH₂CH₃)₂, 6H); 4,24 (dd, ³J_{HH} = 11,3 Hz, ³J_{HH} = 4,4 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 4,32 (dd, ³J_{HH} = 11,3 Hz, ³J_{HH} = 4,4 Hz, OCH₂CH₂CH₂O, 1H); 5,11 (d, ²J_{PH} = 23,9 Hz, CHP(O), 1H); 5,57 (s, OCHO, 1H); 6,78 (s, 2xCH_{Ar}, 2H); 7,28 (dd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 4,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,93 (d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, CH_{Ar}, 1H); 8,67 (d, ³J_{HH} = 4,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); **¹³C{¹H} NMR δ** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 16,13 (d, ³J_{PC} = 6,0 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 1C); 16,25 (d, ³J_{PC} = 6,2 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 1C); 25,65 (s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂, 2C); 49,62 (d, ¹J_{PC} = 140,7 Hz, CHP(O), 1C); 55,95 (s, 2xOMe, 2C); 60,36 (s, OMe, 1C); 62,44 (d, ²J_{PC} = 6,9 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 1C); 62,60 (d, ²J_{PC} = 6,5 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 1C); 67,35 (s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂, 2C); 67,62 (s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂, 2C); 98,83 (s, OCHO, 1C); 107,33 (d, ³J_{PC} = 6,5 Hz, 2xCH_{Ar}, 2C); 121,99 (s, CH_{Ar}, 1C); 131,08 (d, ³J_{PC} = 7,8 Hz, C_{Ar}, 1C); 132,74 (d, ²J_{PC} = 9,1 Hz, C_{Ar}, 1C); 135,03 (s, CH_{Ar}, 1C); 137,19 (d, ⁵J_{PC} = 3,5 Hz, C_{Ar}-O, C_{Ar}, 2C); 148,76 (d, ⁴J_{PC} = 1,3 Hz, CH_{Ar}, 1C); 152,83 (d, ⁴J_{PC} = 2,6 Hz, 2xC_{Ar}-O, 2C); 155,03 (d, ²J_{PC} = 6,8 Hz, C_{Ar}, 1C); **HRMS (TOF MS ES+):** *m/z* obliczone dla C₂₃H₃₂O₈NP+H: 482,1944; znaleziono: 482,1932.



((6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[*d*][1,3]dioksol-5-ylo)(1-metylo-1*H*-indol-2-ylo)metylo)fosfonian dietylu
193ia

Żółtawy olej; $R_f = 0,37$ (EtOAc), wydajność: 69 %.

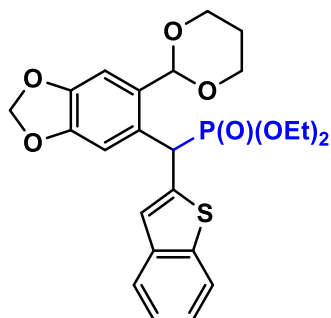
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 23,41; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1,27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1,48 – 1,56 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,25 (qt, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,9$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,58 (s, N-Me, 3H); 3,80 – 3,90 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,99 – 4,20 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 5H); 4,28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11,3$, $^2J_{\text{HH}} = 4,9$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 4,35 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11,3$, $^2J_{\text{HH}} = 4,9$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 5,13 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,3$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, 1H); 5,92 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, OCH_2O , 1H); 5,96 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, OCH_2O , 1H); 5,99 (s, OCHO , 1H); 6,93 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2,3$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,02 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,10 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,20 (dd_{ABD}, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^3J_{\text{HHAB}} = 8,2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,22 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,28 (dd_{AB}, $^3J_{\text{HHAB}} = 8,2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,63 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,08 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,0$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 16,22 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,7$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 25,73 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 29,54 (s, N-Me, 1C); 38,27 (d, $^1J_{\text{PC}} = 142,4$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, 1C); 62,96 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,3$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 63,05 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,3$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 67,49 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 67,55 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 99,06 (s, OCHO , 1C); 101,52 (s, OCH_2O , 1C); 103,46 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 106,61 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 109,06 (s, CH_{Ar} , 1C); 110,15 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 119,33 (s, CH_{Ar} , 1C); 120,31 (s, CH_{Ar} , 1C); 121,36 (s, CH_{Ar} , 1C); 126,07 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); 127,44 (s, C_{Ar} , 1C); 131,16 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,5$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-N}}$, C_{Ar} , 2C); 134,80 (s, C_{Ar} , 1C); 137,41 (s, C_{Ar} , 1C); 146,92 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); 147,77 (d, $^5J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: m/z obliczone dla $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{NO}_7\text{P}+\text{H}$: 488,1838, znaleziono: 488,1831.



((6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[*d*][1,3]dioksol-5-ylo)(1-metylo-1*H*-indol-2-ylo)metylo)fosfonian dimetylu **193ib**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 26,39.

Ze względu na trudności z oczyszczaniem, nie wyodrębniano związku **193 ib** z mieszaniny poreakcyjnej, lecz bezpośrednio poddawano cyklizacji.



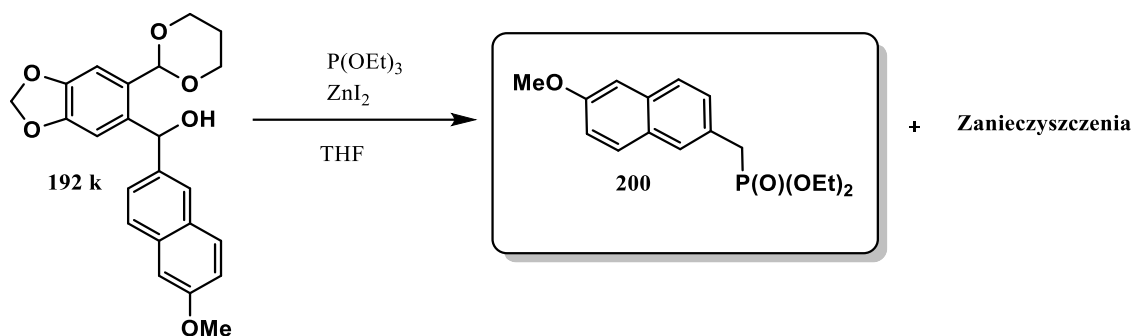
((6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[*d*][1,3]dioksol-5-ylo)(benzo[*b*]tien-2-ylo)methyl)fosfonian dietylu **193j**

Żółty olej, $R_f = 0,57$ (EtOAc); wydajność: 55 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 23,11(s); ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, OCH_2CH_3 , 3H); 1,24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, OCH_2CH_3 , 3H); 1,47 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13,5$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1H); 3,76-3,90 (m, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1H); 3,93-4,17 (m, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, OCH_2CH_3 , 6H); 4,20-4,33 (m, OCH_2CH_3 , 5,28 (d, $^2J_{\text{PH}} = 27,4$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1H); 5,61 (s, OCHO , 1H); 5,97 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14,1$ Hz, OCH_2O , 2H); 7,07 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,24-7,35 (m, CH_{Ar} , 2H); 7,36 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,48 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,70-7,78 (m, CH_{Ar} , 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,64 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, OCH_2CH_3 , 1C); 16,74 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, OCH_2CH_3 , 1C); 26,26 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 41,34 (d, $^1J_{\text{PC}} = 140,2$ Hz, $\text{CH-P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1C); 63,40 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,1$, OCH_2CH_3 , 1C); 63,71 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,0$, OCH_2CH_3 , 1C); 67,93 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 68,00 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 100,44 (s, OCHO , 1C); 102,17 (s, OCH_2O , 1C), 107,01 (s, CH_{Ar} , 1C); 110,63 (d, $^4J_{\text{PC}} = 4,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 122,41 (s, CH_{Ar} , 1C); 123,37 (s, CH_{Ar} , 1C); 124,04 (d, $^4J_{\text{PC}} = 7,4$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 124,64 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12,3$ Hz, CH_{Ar} , 2C); 128,59 (d, $J = 5,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); 131,60 (d, $J = 9,5$ Hz, C_{Ar} , 1C); 140,35 – 140,01 (m, C_{Ar} , 2C); 141,57 (d, $J = 4,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 147,45 (d, $J = 2,3$ Hz, C_{Ar} , 1C);

148,24 (d, $J = 2,5$ Hz, C_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczone dla $C_{24}H_{27}O_7PS+H$: 491,1293, znaleziono: 491,1288.

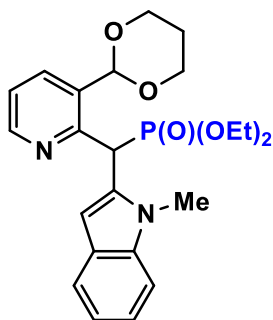
Produkt uboczny 199, który powstał w wyniku prób wprowadzenia grupy fosfonianowej do alkoholu 192k



((6-Metoksynaftalen-2-ylo)metylo)fosfonian dietylu **200**

Biały proszek, $R_f = 0,57$ (heksan: EtOAc 1:1 v/v), wydajność: 41 %.

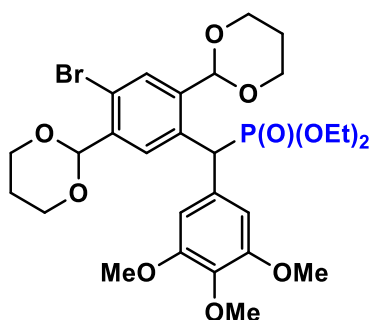
$^{31}P\{^1H\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 21,20; 1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,19 (t, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$, 3H); 1,26 (t, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$, 3H); 3,40 (dd, $^2J_{PH} = 10,8$, $^2J_{HH} = 4,8$ Hz, $CH_2P(O)$, 1H); 3,89-4,02 (m, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$, 2H); 3,91 (s, OMe, 3H); 4,00-4,09 (m, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$, 2H); 5,11 (dd, $^2J_{PH} = 10,8$, $^2J_{HH} = 4,8$ Hz, $CH_2P(O)$, 1H); 7,15 (dd, $^3J_{HH} = 8,6$, $^4J_{HH} = 2,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,16 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,54 (dt, $^3J_{HH} = 8,5$, $^4J_{HH} = 1,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,75 (d, $^3J_{HH} = 8,9$ Hz, CH_{Ar} , 2H); 7,85 (bs, CH_{Ar} , 1H); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $C_{16}H_{20}O_4P(-H)$: 307,1099; znaleziono: 307,1090.



((3-(1,3-Dioksan-2-ylo)pirydyn-2-ylo)(1-metylo-1*H*-indol-2-ylo)metylo)fosfonian dietylu **1931**

Biały proszek, t. t. = 121 °C, $R_f = 0,14$ (EtOAc), Wydajność: 32 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 22,20; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,55-0,60 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 0,93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 0,99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1,68-1,82 (s, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,38-3,50 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,48 (s, NMe, 3H); 3,65-3,75 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,86-4,08 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 4H); 5,74 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,8$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, 1H); 5,94 (s, OCHO , 1H); 6,67 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$, $^4J_{\text{HH}} = 4,8$, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,07-7,26 (m, CH_{Ar} , 3H); 7,39 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,76 – 7,70 (m, CH_{Ar} , 1H); 8,02 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$, $^4J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,40 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 4,7$, $^4J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H).

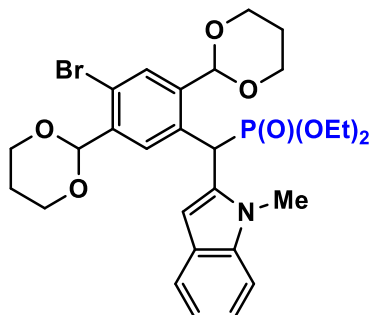


((4-Bromo-2,5-di(1,3-dioksan-2-yl)fenylo)(3,4,5-trimetoksyfenylo)metylo)fosfonian dietylu **193n**

Białe kryształy, t. t. = 151 – 152 °C, $R_f = 0,23$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOAc}$ 1:1 v/v), wydajność: 52 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 25,36; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,51 – 0,56 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 0,54 – 0,60 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 0,88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 0,96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1,71 – 1,84 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,29 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12,5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,40 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12,5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,41 – 3,51 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 2H); 3,57 (s, 2xOMe, 6H); 3,65 – 3,76 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 2H); 3,79 (s, OMe, 3H); 3,77 – 4,00 (m, 2x $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 6H); 5,29 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,6$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, 1H); 5,68 (s, OCHO , 1H); 5,69 (s, OCHO , 1H); 7,23 (d, $J = 1,6$ Hz, CH_{Ar} , 2H); 8,28 (d, $J = 0,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,88 (d, $J = 2,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CDCl_3) δ : 16,04 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,1$ Hz $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 16,18 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 25,66 (s $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 25,71 (s $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 44,69 (d, $^1J_{\text{PC}} = 138,8$ Hz $\text{CHP}(\text{O})$, 1C); 55,88 (s, 2xOMe, 2C); 60,38 (s, OMe, 1C); 62,63 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 62,79 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,9$ Hz $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 67,43 (s, 2x $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2C); 67,53 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 67,56 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1C); 98,84 (s, OCHO , 1C); 100,46 (s, OCHO , 1C); 106,92 (d, $J_{\text{PC}} = 8,2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 120,80 (d, $J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 129,87 (d, $J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,81 (d, $J_{\text{PC}} = 1,0$ Hz, C_{Ar} , 1C); 131,98 (d, $J_{\text{PC}} = 5,3$ Hz, C_{Ar} , 1C); 134,37 (d, $J_{\text{PC}} = 4,9$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 137,08 (d, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 137,83 (d, $J_{\text{PC}} = 2,3$ Hz, C_{Ar} , 1C); 138,75 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); 153,06 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1,2$ Hz,

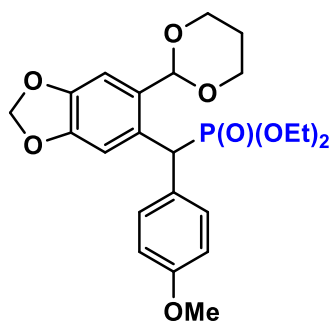
2xC_{Ar}-O, 2C); **HRMS (TOF MS ES+)**: obliczono dla C₂₈H₃₈BrO₁₀P+H 645,1464/647,1444 znaleziono 645,1475/647,1456; obliczono dla C₂₈H₃₈BrO₁₀P+Et₃NH 746,2669/748,2648 znaleziono 746,2673/748,2652.



((4-Bromo-2,5-di(1,3-dioksan-2-ylo)fenylo)(1-metylo-1*H*-indol-2-ylo)metylo)fosfonian dietylu **193o**

Biały proszek, t. t. = 176 – 178 °C, R_f = 0,52 (EtOAc), wydajność: 36 %.

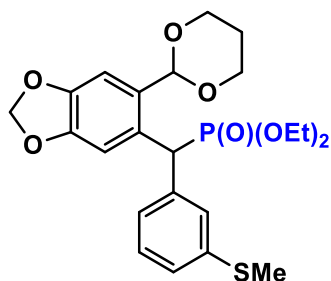
³¹P{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 22,53; ¹H NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 1,23 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 3H), 1,27 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 3H), 1,37 – 1,45 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H), 1,49 – 1,59 (m, OCH₂CH₂CH₂O, 1H), 2,13-2,35 (m, 2x OCH₂CH₂CH₂O, 2H), 3,60 (s, N-Me, 3H), 3,80 – 4,42 (m, 2x OCH₂CH₂CH₂O, P(O)(OCH₂CH₃)₂, 12H), 5,21 (d, ²J_{PH} = 25,7 Hz, CHP(O), 1H), 5,65 (s, OCHO, 1H), 5,99 (s, OCHO, 1H), 6,98 (s, CH_{Ar}, 1H), 7,12 (ddd, ³J_{HH} = 7,9 Hz, ³J_{HH} = 6,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, CH_{Ar}, 1H), 7,22 (dd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ³J_{HH} = 6,9 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, CH_{Ar}, 1H), 7,30 (d, ³J_{HH} = 8,2 Hz, CH_{Ar}, 1H), 7,65 (d, ³J_{HH} = 7,9 Hz, CH_{Ar}, 1H), 7,80 (d, ⁴J_{PH} = 2,6 Hz, CH_{Ar}, 1H), 7,91 (s, CH_{Ar}, 1H); ¹³C{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 16,53 (d, ³J_{PC} = 6,4 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 1C); 16,70 (d, ³J_{PC} = 5,8 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 1C); 26,13 (d, 2x OCH₂CH₂CH₂O, 2C); 30,21 (s, N-Me, 1C); 38,74 (d, ¹J_{PC} = 141,5 Hz, CHP(O), 1C); 63,51 (d, ²J_{PC} = 7,0 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 1C); 63,05 (d, ²J_{PC} = 7,0 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 1C); 68,07 (s, 2x OCH₂CH₂CH₂O, 2C); 67,10 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 68,13 (s, OCH₂CH₂CH₂O, 1C); 99,04 (s, OCHO, 1C); 101,08 (s, OCHO, 1C); 104,22 (d, ³J_{PC} = 4,1 Hz, CH_{Ar}, 1C); 109,73 (s, CH_{Ar}, 1C); 119,92 (s, CH_{Ar}, 1C); 120,97 (s, CH_{Ar}, 1C); 121,98 (s, C_{Ar}, 1C); 122,02 (s, CH_{Ar}, 1C); 127,97 (s, C_{Ar}, 1C); 130,38 (d, ³J_{PC} = 4,7 Hz, CH_{Ar}, 1C); 131,48 (d, ⁴J_{PC} = 2,4 Hz, CH_{Ar}, 1C); 132,58 (d, ²J_{PC} = 6,7 Hz, C_{Ar}-N, 1C); 134,62 (s, C_{Ar}, 1C); 137,90 (s, C_{Ar}, 1C); 138,46 (d, ³J_{PC} = 3,1 Hz, C_{Ar}, 1C); 139,41 (d, ²J_{PC} = 7,0 Hz, C_{Ar}, 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: *m/z* obliczone dla C₂₈H₃₅BrNO₇P+H: 608,1413, znaleziono: 608,1422.



((6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[*d*][1,3]dioksol-5-ylo)(4-metoksyfenylo)metylo)fosfonian dietylu **193p**

Biały proszek, t. t. = 81 - 85°C, $R_f = 0,52$ (EtOAc), wydajność: 46%.

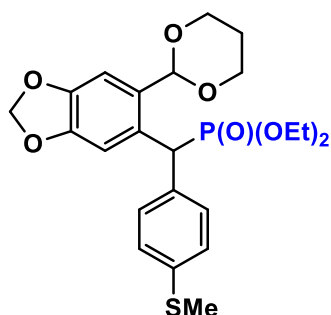
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 25,75; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,14-1,22 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 1,48 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 13,5$, $^3J_{\text{HH}} = 2,7$, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,12-2,48 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,80 (s, OMe, 3H); 3,81-4,06 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 4,22 (ddt, $J = 11,4, 5,2, 1,7$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 4,29 (ddt, $^2J = 11,3, 5,0, 1,6$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H), 4,89 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,7$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1H) 5,60 (s, OCHO, 1H); 5,97 (dd, $J = 13,0, 1,4$ Hz, OCH_2O , 2H); 6,87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, CH_{Ar} , 2H); 7,10 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,39 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,43 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$, $^4J_{\text{PH}} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,11 (t, $^3J_{\text{PC}} = 5,3$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 25,70 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 43,83 (d, $^1J_{\text{PH}} = 139,1$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1C); 55,18 (s, OMe, 1C); 62,30-62,90 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 2C); 67,33 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 67,51 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 99,31 (s, OCHO, 1C); 101,47 (s, OCH_2O , 1C); 106,81 (s, CH_{Ar} , 1C); 109,95 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 113,73 (s, CH_{Ar} , 2C); 128,75-129,34 (m, C_{Ar} , 2C); 130,57 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,8$ Hz, CH_{Ar} , 2C); 130,99 (d, $J = 10,9$ Hz, C_{Ar} , 1C); 146,54 – 146,35 (m, C_{Ar} , 1C); 147,56 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); 158,63 (d, $J = 1,7$ Hz, C_{Ar} , 1C).



((6-(1,3-Dioksan-2-yl)benzo[*d*][1,3]dioksol-5-ylo)(3-(metylotio)fenylo)metylo)fosfonian dietylu **193r**

Żółtawy olej, $R_f = 0,15$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v), wydajność: 70 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 26,02; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 0,53-0,61 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 0,89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 0,93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1,72-1,83 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,03 (s, SMe, 3H); 3,67-3,80 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 3,82-4,01 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 5,12 (d, $J = 1,4$ Hz, OCH_2O , 1H); 5,20 (d, $J = 1,5$ Hz, OCH_2O , 1H); 5,29 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25,5$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1H); 5,69 (s, OCHO , 1H); 6,97-7,05 (m, CH_{Ar} , 2H); 7,53 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,76 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$, $^4J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,91 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,95 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H).



((6-(1,3-Dioksan-2-ylo)benzo[d][1,3]dioksol-5-ylo)(4-(metylotio)fenylo)metylo)fosfonian dietylu
193q

Żółtawy olej, $R_f = 0,15$ (heksan : EtOAc 1:1 v/v), wydajność: 61 %.

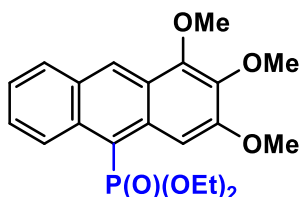
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 26,55; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,53-0,69 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 0,91 (t, $^2J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 0,95 (t, $^2J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1,72-1,88 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 3,26 (s, SMe, 3H); 3,71-4,08 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 8H); (dd, $^2J_{\text{PH}} = 24,1$, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1H); 5,73 (s, OCHO , 1H); 6,79 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, OCH_2O , 2H); 7,10-7,17 (m, CH_{Ar} , 2H); 7,57 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,82 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$, $^4J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 2H); 7,99 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,13-1,24 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 6H); 1,48 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13,5$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,12-2,31 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 1H); 2,49 (s, SMe, 3H); 3,80-4,10 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 4,18-4,35 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H); 4,92 (s, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1H); 5,58 (s, OCHO , 1H); 5,98 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13,0$ Hz, OCH_2O , 2H); 7,11 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,20-7,28 (m, CH_{Ar} , 2H); 7,37-7,50 (m, CH_{Ar} , 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,04 (s, SMe, 1C); 16,66 (t, $^3J_{\text{PC}} = 5,4$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 26,23 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 44,75 (d, $^1J_{\text{PH}} = 138,6$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 1C); 63,04 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 63,27 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,2$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 67,87 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 68,04 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, 1C); 99,55 (s, OCHO , 1C); 102,05 (s, OCH_2O , 1C); 107,45 (s, CH_{Ar} , 1C); 110,57 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 126,87 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1,5$ Hz, CH_{Ar} , 2C); 129,13 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,5$ Hz, C_{Ar} , 1C); 130,51

(d, $^3J_{PC} = 7,8$ Hz, CH_{Ar} , 2C); 131,63 (d, $^2J_{PC} = 10,8$ Hz, C_{Ar} , 1C); 134,51 (d, $^3J_{PC} = 5,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); 137,80 (d, $^4J_{PC} = 2,5$ Hz, C_{Ar} , 1C); 147,07 (d, $^4J_{PC} = 1,9$ Hz, C_{Ar} , 1C); 148,13 (d, $^4J_{PC} = 2,3$ Hz, C_{Ar} , 1C).

5.5. Procedura cyklizacji *fosfo-F-C-B* diarylometanofosfonianów dialkilu (193)

W kolbie okrągłodennej umieszczono diarylometanofosfonian dialkilu **193^a** (1,0 mmol; 1,0 ekw.) i rozpuszczono go w EtOH (4 ml). Następnie dodano wodny roztwór 6 M HCl (4 ml) i dalej całość mieszało w temperaturze pokojowej przez 1 godz. W celu zakończenia reakcji dodano stały $NaHCO_3$ do pH ~ 7 i następnie surowy produkt ekstrahowano octanem etylu (3 x 10 ml). Warstwę organiczną przemyto wodą (2 x 5 ml) i suszono nad bezwodnym $MgSO_4$. Po odsączeniu środka suszącego usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej typu flash w układzie heksan/EtOAc, otrzymując w ten sposób czysty antracen **194**.

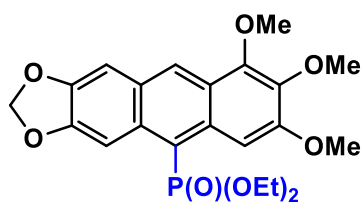
^a Związki **193h**, **193ia**, **193ib**, **193n** oraz **193o** cyklizowano w roztworze ACN zamiast w EtOH.



(2,3,4-Trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonian dietylu **194a**

Żółte kryształy, t. t. = 63-64 °C; $R_f = 0,30$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v), wydajność: 89 %.

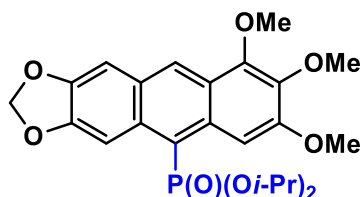
$^{31}P\{^1H\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 20,52; 1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,26 (t, $^3J_{HH}=7,0$, 6H); 3,99 (s, OMe, 3H); 4,04 (s, OMe, 3H); 4,16 (s, OMe, 3H); 3,97-4,30 (m, OCH_2CH_3 , 4H); 7,51 (m, CH_{Ar} , 2H); 8,04 (d, $J_{HH}=8,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,68 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,92 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,15 (d, $J_{HH}=8,4$, CH_{Ar} , 1H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,68 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 16,81 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 56,33 (s, OMe, 1C); 62,51 (s, OMe, 1C); 62,09 (s, OMe, 1C); 62,18 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 62,28 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 101,94 (d, $^3J_{PC}=4,2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 116,53 (d, $^1J_{PC}=177,4$ Hz, 1C); 124,78 (s, CH_{Ar} , 1C); 124,90 (d, $^2J_{PC}=15,8$ Hz, C_{Ar} , 1C); 127,42 (d, $^3J_{PC}=4,2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 127,64 (s, CH_{Ar} , 1C); 128,71 (d, $^4J_{PC}=3,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,05 (d, $^4J_{PC}=1,5$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,36 (d, $^2J_{PC}=14,8$ Hz, C_{Ar} , 1C); 134,30 (d, $^3J_{PC}=12,5$ Hz, C_{Ar} , 1C); 135,22 (d, $^3J_{PC}=11,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 140,49 (s, C_{Ar} , 1C); 147,16 (d, $^4J_{PC}=2,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 155,19 (d, $^4J_{PC}=1,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: m/z obliczono dla $C_{21}H_{25}O_6P+H$: 405,1467; znaleziono: 405,1452.



(7,8,9-Trimetoksyantra[2,3-*d*][1,3]dioksol-5-ylo)fosfonian dietylu **194ba**

Żółte kryształy, t. t. = 120 – 121 °C, R_f = 0,66 (EtOAc), wydajność: 88 %.

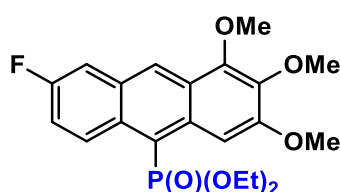
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 20,98; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 21,36; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 1,06 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 3,89-4,02 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 2H); 3,91 (s, 2xOMe, 6H); 3,98 (s, OMe, 3H); 4,05-4,28 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 2H); 5,30 (s, OCH_2O , 2H); 7,09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 8,93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 0,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 9,29 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,36 (s, CH_{Ar} , 1H); ^1H NMR δ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 3,94-4,04 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 2H); 3,97 (s, OMe, 3H); 4,01 (s, OMe, 3H); 4,09 (s, OMe, 3H); 4,16-4,25 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, 2H); 6,07 (s, OCH_2O , 2H); 7,23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 8,47 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,66 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,67 (s, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,70 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,6$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C) {s na widmie $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ }; 53,19 (s, OMe, 1C); 61,45 (s, OMe, 1C); 62,03 (s, OMe, 1C); 62,17 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,6$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C) {s na widmie $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ }; 101,93 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C); {s na widmie $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ }; 102,09 (s, OCH_2O , 1C); 102,96 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C) {s na widmie $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ }; 103,90 (s, CH_{Ar} , 1C); 115,26 (d, $^1J_{\text{PC}} = 178,0$ Hz, C-P(O)) {s na widmie $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ }; 123,56 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15,1$ Hz, C_{Ar} , 1C) {s na widmie $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ }; 126,92 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, CH_{Ar} , 1C) {s na widmie $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ }; 128,38 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15,4$ Hz, C_{Ar} , 1C) {s na widmie $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ }; 132,61 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11,8$ Hz, C_{Ar} , 1C) {s na widmie $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ }; 134,17 (d, $^4J_{\text{PC}} = 11,6$ Hz, C_{Ar} , 1C) {s na widmie $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ }; 140,09 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OCH}_3$, 1C); 147,04 (d, $J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, C-OCH_3 , 1C) {s na widmie $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ }; 147,12 (s, C_{Ar} , 1C); 150,21 (s, C_{Ar} , 1C); 154,32 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OCH}_3$, 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{P}$: 449,1365; znaleziono: 449,1368; obliczono dla $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{PNa}$: 471,1185; znaleziono: 471,1185.



(7,8,9-Trimetoksyantra[2,3-*d*][1,3]dioksol-5-ylo)fosfonian diizopropylu **194bb**

Zółty olej, $R_f = 0,43$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v), wydajność: 71%.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 18,56; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,07 (d, $^4J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H); 1,43 (d, $^4J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H); 3,97 (s, OMe, 3H); 4,01 (s, OMe, 3H); 4,09 (s, OMe, 3H); 4,62-4,78 (m, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 2H); 6,08 (s, OCH_2O , 2H); 7,23 (d, $^5J_{\text{PH}} = 2,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,43 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,65 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,81 (s, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 23,54 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 2C); 23,91 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,9$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 2C); 55,65 (s, OMe, 1C); 60,91 (s, OMe, 1C); 61,50 (s, OMe, 1C); 70,57 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 2C); 101,50 (s, OCH_2O , 1C); 101,94 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 102,74 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 103,25 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 116,40 (d, $^1J_{\text{PC}} = 178,4$ Hz, $\text{C}=\text{P}(\text{O})$, 1C); 123,03 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 126,09 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 127,88 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); 131,75 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 133,47 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11,8$ Hz, C_{Ar} , 1C); 139,52 (s, $\text{C}-\text{OCH}_3$, 1C); 146,45 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 146,55 (s, $\text{C}-\text{OCH}_3$, 1C); 149,46 (s, C_{Ar} , 1C); 153,47 (s, $\text{C}-\text{OCH}_3$, 1C). **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczone dla $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{P}+\text{H}$: 477,1678; znaleziono: 477,1685.

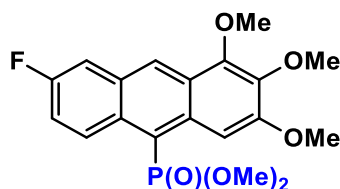


(6-Fluoro-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonian dietylu **194 ca**

Żółty olej, $R_f = 0,11$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v); $R_f = 0,46$ (heksan:EtOAc 1:2 v/v), Wydajność 97 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (CD_2Cl_2) (200 MHz) δ : 19.96; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (C_6D_6) (200 MHz) δ : 20.25; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (CD_2Cl_2) (200 MHz) δ : - 116.68 {ddd, $^3J_{\text{HF}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5.5$ Hz na widmie ^{19}F }; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (C_6D_6) (200 MHz) δ : -115.76 {ddd, $^3J_{\text{HF}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5.5$ Hz na widmie ^{19}F }; ^1H NMR δ (C_6D_6) (200 MHz) δ : 1.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H), 3.85 – 4.03 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$, 2H), 3.89 (s, OMe, 3H), 3.91 (s, OMe, 3H), 3.95 (s, OMe, 3H), 4.07 – 4.31 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$, 2H) {(4.19 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) oraz 4.24 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.31 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 7.42 (ddd, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ {dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 8.96 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 9.42 (s, $\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$, 1H), 9.64 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5.5$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; ^1H NMR δ (CD_2Cl_2) (200 MHz)

δ : 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{P(O)(OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H), 3.92 – 4.13 (m, P(O)OCH_2 , 2H), 4.01 (s, OMe, 3H), 4.06 (s, OMe, 3H), 4.12 (s, OMe, 3H), 4.14 – 4.36 (m, P(O)OCH_2 , 2H) {(4.27 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, P(O)OCH_2) oraz 4.32 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, P(O)OCH_2 , 1H) na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.40 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 7.64 (ddd, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ {dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 8.65 (s, O-C=C-H, 1H), 8.87 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 9.34 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5.5$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ** (CD_2Cl_2) (200 MHz δ): 14.88 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, $\text{P(O)(OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 54.45 (s, OMe), 59.65 (s, OMe), 60.19 (s, OMe), 60.52 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, $2\times\text{P(O)OCH}_2$), 100.09 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, CH_{Ar}), 109.57 (d, $^2J_{\text{CF}} = 20.0$ Hz, CH_{Ar}), 115.61 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 177.4$ Hz, $^5J_{\text{CF}} = 1.4$ Hz, =C-P(O)), 116.83 (d, $^2J_{\text{CF}} = 26.0$ Hz, CH_{Ar}), 123.84 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15.6$ Hz, C_{Ar}), 125.82 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 6.4$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, CH_{Ar}), 128.85 (dd, $^4J_{\text{CF}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, CH_{Ar}), 129.12 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 15.2$ Hz, C_{Ar}), 130.65 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, C_{Ar}), 131.74 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 1.8$ Hz, C_{Ar}), 139.07 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$), 144.95 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$), 153.20 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$), 157.82 (d, $^1J_{\text{CF}} = 247.0$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{F}$); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{PF}+\text{H}$: 423.1373; znaleziono: 423.1355; obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{PF}+\text{Na}$: 445.1192; znaleziono: 445.1178.

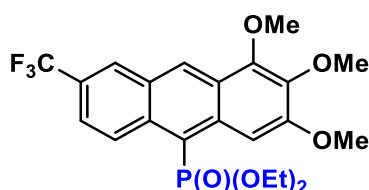


((6-Fluoro-2,3,4-trimetoksyantracen-9-yl)fosfonian dimetylu) **194cb**

Żółty olej, $R_f = 0,14$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v), $R_f = 0,49$ (EtOAc), wydajność: 97 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 23,44; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ** (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 23,12; **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ** (200 MHz, C_6D_6) δ : -115,66 {ddd, $^4J_{\text{HF}} = 5,6$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8,1$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 9,4$ Hz na widmie ^{19}F }; **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ** (CD_2Cl_2) (200 MHz) δ : -116,66; **^1H NMR δ** (200 MHz, C_6D_6) δ : 3,49 (t, $^3J_{\text{PH}} = 11,4$ Hz, $\text{P(O)(OCH}_3)_2$, 6H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 3,87 (s, OMe, 3H), 3,88 (s, OMe, 3H), 3,95 (s, OMe, 3H), 7,26 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 9,9$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8,1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 0,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 9,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 7,40 (ddd, $^3J_{\text{HF}} = 9,4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{\text{HF}} = 9,4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ {dd, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2,5$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 8,95 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 9,38 (s, O-C_{Ar}=C_{Ar}-H, 1H), 9,43 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9,9$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 9,9$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; **^1H NMR δ** (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 3,76 (t, $^3J_{\text{PH}} = 11,5$ Hz, $\text{P(O)(OCH}_3)_2$, 6H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 3,99 (s, OMe, 3H), 4,05 (s, OMe, 3H), 4,12 (s, OMe, 3H), 7,38 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9,9$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8,2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H)

{dd, $^3J_{HH} = 9,9$ Hz, $^4J_{HH} = 2,8$ Hz na widmie $^1H\{^{19}F\}$ }, 7,64 (ddd, $^3J_{HF} = 9,5$ Hz, $^4J_{HH} = 2,5$ Hz, $^5J_{PH} = 2,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {dd, $^3J_{HF} = 9,5$ Hz, $^4J_{HH} = 2,5$ Hz na widmie $^1H\{^{31}P\}$ } {dd, $^4J_{HH} = 2,5$ Hz, $^5J_{PH} = 2,6$ Hz na widmie $^1H\{^{19}F\}$ }, 8,60 (s, $O-C_{Ar}=C_{Ar}-H$, 1H), 8,87 (d, $^5J_{PH} = 1,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {s na widmie $^1H\{^{31}P\}$ }, 9,16 (dd, $^3J_{HH} = 9,9$ Hz, $^4J_{HF} = 5,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{HH} = 9,9$ Hz na widmie $^1H\{^{19}F\}$ }; **$^{13}C\{^1H\}$ NMR δ** (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 50,87 (d, $^3J_{PC} = 5,0$ Hz, $P(O)(OCH_3)_2$, 2C), 54,47 (s, OMe, 1C), 59,67 (s, OMe, 1C), 60,22 (s, OMe, 1C), 99,73 (d, $^3J_{PC} = 4,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C), 109,68 (d, $^2J_{CF} = 19,9$ Hz, CH_{Ar} , 1C), 113,98 (d, $^1J_{PC} = 179,6$ Hz, $C_{Ar}-P(O)$, 1C), 117,07 (d, $^2J_{CF} = 26,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C), 123,83 (d, $^3J_{PC} = 15,7$ Hz, C_{Ar} , 1C), 126,14 (dd, $^3J_{CF} = 6,4$ Hz, $^3J_{PC} = 3,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C), 128,51 (dd, $^4J_{CF} = 8,2$ Hz, $^4J_{PC} = 3,9$ Hz, CH_{Ar} , 1C), 129,06 (dd, $^3J_{CF} = 9,0$ Hz, $^3J_{PC} = 15,1$ Hz, C_{Ar} 1C), 130,68 (d, $^2J_{PC} = 11,0$ Hz, C_{Ar} 1C), 132,10 (dd, $^2J_{PC} = 12,1$ Hz, $^4J_{CF} = 1,7$ Hz, C_{Ar} , 1C), 139,08 (s, $C_{Ar}-O$, 1C), 144,97 (d, $^4J_{PC} = 1,8$ Hz, $C_{Ar}-O$), 153,46 (s, $C_{Ar}-O$, 1C), 157,80 (d, $^1J_{CF} = 247,0$ Hz, $C_{Ar}F$, 1C); **HRMS (TOF MS ES+): m/z** Obliczono dla $C_{21}H_{20}O_6PF+H$: 395,1060; Znaleziono: 395,1064; Obliczono dla $C_{21}H_{20}O_6PF+Na$: 417,0879; Znaleziono: 417,0878; Obliczono dla $C_{21}H_{20}O_6PF+K$: 433,0619; Znaleziono: 433,0622.

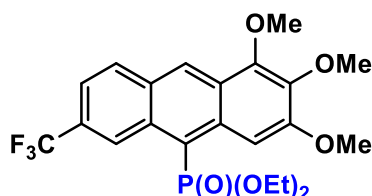


(2,3,4-Trimetoksy-6-(trifluorometylo)antracen-9-ylo)fosfonian dietylu **194d**

Żółty olej, $R_f = 0,23$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v), $R_f = 0,38$ (heksan:EtOAc 1:2 v/v), wydajność: 95 %.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 19,80; **$^{31}P\{^1H\}$ NMR δ** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 19,44; **$^{19}F\{^1H\}$ NMR δ** (400 MHz, C_6D_6) δ : - 61,56; **$^{19}F\{^1H\}$ NMR δ** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : - 62,45; **1H NMR δ** (400 MHz, C_6D_6) δ : 1,05 (t, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$, 6H); 3,84 – 4,04 (m, $P(O)OCH_2CH_3$, 2H); 3,87 (s, OMe, 3H); 3,89 (s, OMe, 3H); 3,97 (s, OMe, 3H); 4,08 – 4,32 (m, $P(O)OCH_2CH_3$, 2H); 7,66 (dd, $^3J_{HH} = 9,6$ Hz, $^4J_{HH} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,42 (d, $^4J_{HH} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,98 (d, $^5J_{PH} = 1,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 9,52 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,58 (d, $^3J_{HH} = 9,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); **1H NMR δ** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,27 (t, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$, 6H); 3,92 – 4,12 (m, $P(O)OCH_2CH_3$, 2H); 4,01 (s, OMe, 3H); 4,06 (s, OMe, 3H); 4,12 – 4,36 (m, $P(O)OCH_2CH_3$, 2H); 4,14 (s, OMe, 3H); 7,67 (dd, $^3J_{HH} = 9,5$ Hz, $^4J_{HH} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,36 (dd, $^4J_{HH} = 1,9$ Hz, $^4J_{HH} = 2,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,69 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,03 (d, $^5J_{PH} = 1,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H) 9,35 (d, $^3J_{HH} = 9,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); **$^{13}C\{^1H\}$ NMR δ** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 14,84 (d, $^3J_{PC} = 6,6$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$, 2C); 54,57 (s, OMe, 1C); 59,69 (s, OMe, 1C); 60,30 (s, OMe, 1C); 60,60 (d, $^2J_{PC} = 4,9$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$, 2C); 100,11 (d, $^3J_{PC} = 3,9$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 115,47 (q, $^1J_{PC} = 177,9$ Hz, $C_{Ar}-P(O)$, 1C); 120,50 (brs, CH_{Ar} , 1C); 123,20 (q, $^1J_{CF} = 271,8$ Hz, CF_3 , 1C); 123,90 (d, $^2J_{PC} = 15,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 124,22 (q, $^2J_{CF} = 32,5$ Hz, $C_{Ar}-CF_3$, 1C); 126,23 (dq, $^3J_{CF} = 5,0$ Hz, $^4J_{PC} = 1,2$ Hz, CH_{Ar} ,

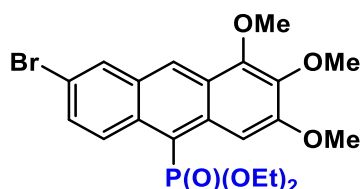
1C); 126,78 (d, $^3J_{PC} = 14,9$ Hz, C_{Ar} , 1C); 127,18 (d, $^3J_{PC} = 3,9$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 128,26 (d, $^4J_{PC} = 3,5$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 133,60 (d, $^2J_{PC} = 12,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 133,86 (dq, $^4J_{CF} = 0,9$ Hz, $^3J_{PC} = 11,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); 139,09 (s, C_{Ar} , 1C); 145,38 (d, $^4J_{PC} = 2,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 154,37 (d, $^4J_{PC} = 1,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $C_{22}H_{24}O_6PF_3+H$: 473,1341; znaleziono: 473,1342.



(2,3,4-Trimetoksy-7-(trifluorometylo)antracen-9-ylo)fosfonian dietylu **194e**

Żółte kryształy, t. t. = 44 – 45 °C, $R_f = 0,38$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v), wydajność: 85 %.

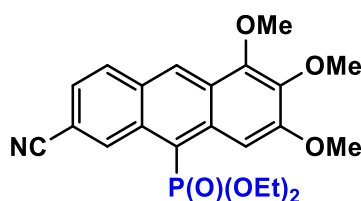
$^{31}P\{^1H\}$ NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 19,01 {qn, $^3J_{PH} = 8,8$ Hz na widmie ^{31}P }; $^{31}P\{^1H\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 18,93; $^{19}F\{^1H\}$ NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : - 61,69; $^{19}F\{^1H\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : - 62,33; 1H NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 0,96 (dt, $^3J_{PH} = 0,3$ Hz, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)$, 6H); 3,79 (s, OMe, 3H); 3,79 – 3,87 (m, $P(O)OCH_2$, 2H); 3,80 (s, OMe, 3H); 3,88 (s, OMe, 3H); 4,05 – 4,16 (m, $P(O)OCH_2$, 2H); 7,39 (dd, $^3J_{HH} = 8,8$ Hz, $^5J_{PH} = 1,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{HH} = 8,8$ Hz na widmie $^1H\{^{31}P\}$ }; 7,64 (d, $^3J_{HH} = 8,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,97 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,46 (s, CH_{Ar} , 1H); 10,00 (s, CH_{Ar} , 1H); 1H NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,32 (t, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)$, 6H); 4,02 – 4,12 (m, $P(O)OCH_2$, 2H); 4,05 (s, OMe, 3H); 4,09 (s, OMe, 3H); 4,18 (s, OMe, 3H); 4,25 – 4,35 (m, $P(O)OCH_2$, 2H); 7,63 (dd, $^3J_{HH} = 8,8$ Hz, $^5J_{PH} = 1,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{HH} = 8,8$ Hz na widmie $^1H\{^{31}P\}$ }; 8,20 (d, $^3J_{HH} = 8,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,68 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,02 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,72 (s, CH_{Ar} , 1H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,08 (d, $^3J_{PC} = 6,6$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$, 2C); 55,84 (s, OMe, 1C); 60,97 (s, OMe, 1C); 61,54 (s, OMe, 1C); 62,02 (d, $^2J_{PC} = 5,1$ Hz, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$, 2C), 101,39 (d, $^3J_{PC} = 4,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 118,07 (d, $^1J_{PC} = 178,3$ Hz, $C_{Ar}P(O)$, 1C); 119,19 (q, $^3J_{CF} = 2,7$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 125,38 (dq, $^3J_{CF} = 5,1$ Hz, $^3J_{PC} = 5,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 125,67 (d, $^1J_{CF} = 272,2$ Hz, CF_3 , 1C); 125,88 (d, $^2J_{PC} = 15,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 128,00 (dq, $^4J_{PC} = 1,1$ Hz, $^2J_{CF} = 31,8$ Hz, $C_{Ar}-CF_3$, 1C); 128,08 (d, $^4J_{PC} = 3,5$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,21 (d, $^2J_{PC} = 14,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 130,83 (d, $^4J_{PC} = 1,5$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 132,95 (d, $^3J_{PC} = 10,7$ Hz, C_{Ar} , 1C); 134,25 (d, $^3J_{PC} = 11,8$ Hz, C_{Ar} , 1C); 140,71 (s, $C_{Ar}OMe$, 1C); 146,57 (d, $^4J_{PC} = 1,9$ Hz, $C_{Ar}OMe$, 1C); 155,33 (s, $C_{Ar}OMe$, 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $C_{22}H_{24}O_6PF_3+H$: 473,1341; znaleziono: 473,1330.



(6-Bromo-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonian dietylu **194f**

Żółty olej, $R_f = 0,44$ (EtOAc), wydajność: 92 %.

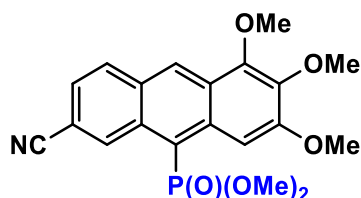
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 19,81; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 19,56; ^1H NMR δ (200 MHz, C_6D_6) δ : 0,96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 3,79 – 3,92 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$, 2H); 3,80 (s, OMe, 3H); 3,82 (s, OMe, 3H); 3,87 (s, OMe, 3H); 4,03 – 4,13 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$, 2H); 7,51 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9,6$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 9,6$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 7,87 (t, $^5J_{\text{PH}} = 2,2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 8,77 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 9,32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 9,37 (s, CH_{Ar} , 1H) ^1H NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 3,99 – 4,13 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$, 2H); 4,04 (s, OMe, 3H); 4,08 (s, OMe, 3H); 4,16 (s, OMe, 3H); 4,21 – 4,31 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$, 2H); 7,63 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9,6$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {d, $^3J_{\text{HH}} = 9,6$ Hz na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 8,24 (t, $^5J_{\text{PH}} = 2,2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 8,65 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,86 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H) {s na widmie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; 9,17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,17 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,7$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 2 C); 55,82 (s, OMe, 1C); 61,10 (s, OMe, 1C); 61,57 (s, OMe, 1C); 61,88 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4,9$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 101,40 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 116,71 (d, $^1J_{\text{PC}} = 177,7$ Hz, $=\text{C}-\text{P}(\text{O})$, 1C); 118,15 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Br}$, 1C); 125,05 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15,5$ Hz, C_{Ar} , 1C); 127,14 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); 129,01 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,16 (s, CH_{Ar} , 1C); 130,79 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15,2$ Hz C_{Ar} , 1C); 130,89 (s, CH_{Ar} , 1C); 132,95 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); 133,70 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12,0$ Hz, C_{Ar} , 1C); 140,39 (s, C_{Ar} , 1C); 146,53 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, C_{Ar} , 1C); 154,96 (s, C_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{PBr}+\text{H}$: 483,0572/485,0552; znaleziono: 483,0576/485,0558; obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{PBr}+\text{Na}$: 505,0392/507,0371; znaleziono: 507,0377; obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{PBr}+\text{K}$: 521,0131/523,0110; znaleziono: 523,0119.



(7-Cyjano-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonian dietylu **194ga**

Żółte kryształy, t. t. = 89-90 °C; R_f = 0,52 (EtOAc), wydajność: 94 %.

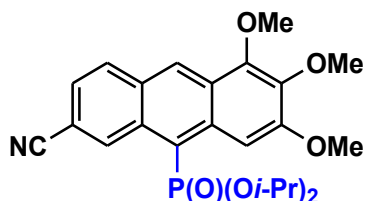
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 18,50; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,29 (t, $^3J_{\text{HH}}=7,1$, 6H); 3,98-4,11 (m, OCH_2CH_3 , 2H); 4,02 (s, OMe, 3H); 4,05 (s, OMe, 3H); 4,13 (s, OMe, 3H); 4,19 -4,33 (m, OCH_2CH_3 , 2H); 7,54 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8,7$, $^4J_{\text{HH}}=1,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,11 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8,7$, $^4J_{\text{HH}}=2,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,95 (d, $^4J_{\text{HH}}=1,5$, CH_{Ar} , 1H); 8,56 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,80 (s, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,69 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 16,75 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 56,45 (s, OMe, 1C); 61,61 (s, OMe, 1C); 62,19 (s, OMe, 1C); 62,67 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 62,72 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 102,00 (d, $^3J_{\text{PC}}=4,3$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 110,90 (d, $J=1,4$ Hz, 1C); 118,48 (d, $^1J_{\text{PC}}=177,9$ Hz, 1C); 120,22 (s, CN, 1C); 124,21 (s, C_{Ar} , 1C); 126,83 (d, $^2J_{\text{PC}}=15,3$ Hz, C_{Ar} , 1C); 128,67 (d, $^4J_{\text{PC}}=3,7$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,49 (d, $^2J_{\text{PC}}=14,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); 131,34 (s, CH_{Ar} , 1C); 133,37 (d, $^3J_{\text{PC}}=10,9$ Hz, C_{Ar} , 1C); 134,71 (d, $^3J_{\text{PC}}=11,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 134,84 (d, $^3J_{\text{PC}}=3,9$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 141,58 (s, C_{Ar} , 1C); 147,03 (s, C_{Ar} , 1C); 156,0 (s, C_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS ES⁺):** m/z obliczone dla $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NO}_6\text{P}+\text{H}$: 430,1420; znaleziono 430,1431.



7-Cyjano-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonian dimetylu **194gb**

Żółte kryształy, t. t. = 143 – 145 °C, R_f = 0,23 (EtOAc), wydajność: 84 %.

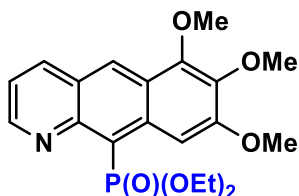
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 21,71; ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 3,82 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11,5$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$, 6H), 4,05 (s, OMe, 3H), 4,10 (s, OMe, 3H), 4,17 (s, OMe, 3H), 7,86 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 1,3$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8,16 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2,3$ Hz, CH_{Ar} , 1H), 8,62 (s, CH_{Ar} , 1H), 9,00 (s, CH_{Ar} , 1H), 9,67 (s, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 52,40 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$), 55,93 (s, OMe), 61,06 (s, OMe), 61,65 (s, OMe), 101,12 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,1$ Hz, CH_{Ar}), 110,61 (s, $=\text{C}-\text{CN}$, C_{Ar}), 116,36 (d, $^1J_{\text{PC}} = 178,8$ Hz, $=\text{C}-\text{P}(\text{O})$, C_{Ar}), 119,64 (s, CN, C_{Ar}), 123,74 (s, CH_{Ar}), 126,29 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15,4$ Hz, C_{Ar}), 128,42 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, $=\text{CH}$), 129,93 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14,4$ Hz, C_{Ar}), 130,85 (s, CH_{Ar}), 132,90 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10,7$ Hz, C_{Ar}), 133,97 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3,9$ Hz, CH_{Ar}), 134,56 (d, $^4J_{\text{PC}} = 11,7$ Hz, C_{Ar}), 141,05 (s, $=\text{C}-\text{O}$), 146,49 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,2$ Hz, $=\text{C}-\text{O}$), 155,74 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, $=\text{C}-\text{O}$); **HRMS (TOF MS ES⁺):** m/z Obliczone dla $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO}_6\text{P}+\text{Na}$: 424,0926; znaleziono: 424,0929.



((7-Cyjano-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonian diizopropylu **194gb**)

Żółty proszek, t. t. = 101 °C, $R_f = 0,37$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v), wydajność: 89 %.

$^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,08; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,11 (d, $^4J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H); 1,51 (d, $^4J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H); 4,17 (s, OMe, 3H); 4,09 (s, OMe, 3H); 4,05 (s, OMe, 3H); 4,74-4,89 (m, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 2H); 7,56 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,14 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$, $^5J_{\text{PH}} = 2,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,59 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,97 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 9,96 (bs, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 23,53 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,9$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 2C); 23,9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,0$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 2C); 55,88 (s, OMe, 1C); 61,04 (s, OMe, 1C); 61,62 (s, OMe, 1C); 71,20 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,3$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 2C); 101,94 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,3$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 119,53 (d, $^1J_{\text{PC}} = 178,4$ Hz, $\text{C}_\text{P}(\text{O})$, 1C); 119,70 (s, CN, 1C); 123,56 (s, CH_{Ar} , 1C); 126,29 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15,0$ Hz, C_{Ar} , 1C); 127,83 (d, $J = 3,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 129,94 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 130,70 (s, CH_{Ar} , 1C); 132,64 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); 133,83 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11,0$ Hz, C_{Ar} , 1C); 134,65 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,9$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 141,00 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OMe}$, 1C); 146,42 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OCH}_3$, 1C); 155,13 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OCH}_3$, 1C).

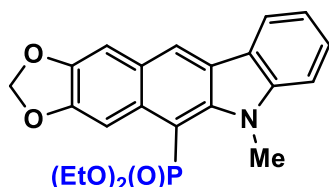


(6,7,8-Trimetoksybenzo[g]chinolin-10-ylo)fosfonian dietylu **194h**

Żółty olej, $R_f = 0,29$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v), wydajność: 70 %.

$^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 19,45; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 4,03 (s, OMe, 3H); 4,11 (s, OMe, 3H); 4,16 (s, OMe, 3H); 4,13 – 4,35 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 4H); 7,43 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 8,4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,38 (brd, $^3J_{\text{PH}} = 8,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,91 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,05 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,05 – 9,08 (m, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,26 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,8$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 2C); 55,94 (s, OMe, 1C); 61,00 (s, OMe, 1C); 61,59 (s, OMe, 1C); 62,08 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 2C); 101,42 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,1$ Hz, $2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$, 2C); 119,41 (d, $^1J_{\text{PC}} = 180,4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{P}(\text{O})$, 1C); 119,81 (s, CH_{Ar} , 1C); 123,88 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11,8$ Hz, C_{Ar} , 1C); 125,11 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16,0$ Hz, C_{Ar} , 1C); 127,61 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3,4$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 135,61 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12,3$ Hz, C_{Ar} ,

1C); 136,88 (s, CH_{Ar}, 1C); 140,37 (s, C_{Ar}, 1C); 146,66 (d, ⁴J_{PC} = 2,2 Hz, C_{Ar}, 1C); 147,39 (d, ⁴J_{PC} = 4,7 Hz, C_{Ar}, 1C); 150,94 (s, CH_{Ar}, 1C); 155,40 (s, C_{Ar}, 1C); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: *m/z* obliczono dla C₂₀H₂₄O₆NP+H: 406,1420; znaleziono: 406,1413.

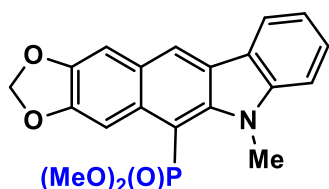


(6-Metylo-6H-[1,3]dioksolo[4',5':4,5]benzo[1,2-b]karbazol-5-ylo)fosfonian dietylu **194ia**

Otrzymany zgodnie z ogólną procedurą reakcji cyklizacji z tą różnicą, że jako rozpuszczalnik użyto ACN zamiast EtOH.

Żółte kryształy, t. t. = 164 °C, R_f = 0,28 (EtOAc), wydajność: 92 %.

³¹P{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 18,37; ³¹P{¹H} NMR δ (400 MHz, C₆D₆) δ: 18,30; ¹H NMR δ (400 MHz, C₆D₆) δ: 0,97 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂, 6H), 3,77 – 3,87 (m, P(O)OCH₂CH₂, 2H), 3,91 – 4,01 (m, P(O)OCH₂CH₂, 2H), 3,93 (s, NMe, 3H), 5,33 (s, OCH₂O, 2H), 7,04 (d, ³J_{HH} = 8,1 Hz, CH_{Ar}, 1H), 7,15 (s, CH_{Ar}, 1H), 7,22 (ddd, ³J_{HH} = 7,3 Hz, ³J_{HH} = 7,5 Hz, ⁴J_{HH} = 0,8 Hz, CH_{Ar}, 1H), 7,37 (ddd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ³J_{HH} = 7,3 Hz, ⁶J_{PH} = 1,2 Hz, CH_{Ar}, 1H) {dd ³J_{HH} = 8,1 Hz, ³J_{HH} = 7,3 Hz na widmie ¹H{³¹P}}, 7,95 (d, ³J_{HH} = 7,5 Hz, CH_{Ar}, 1H), 8,21 (d, ⁴J_{PH} = 2,1 Hz, CH_{Ar}, 1H) {s na widmie ¹H{³¹P}}, 8,83 (s, CH_{Ar}, 1H); ¹H NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 1,33 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂, 6H), 3,99 – 4,09 (m, P(O)OCH₂CH₂, 2H), 4,07 (s, NMe, 3H), 4,11 – 4,20 (m, P(O)OCH₂CH₂, 2H), 6,12 (s, OCH₂O, 2H), 7,32 (s, CH_{Ar}, 1H), 7,33 (ddd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, CH_{Ar}, 1H), 7,45 (d, ³J_{HH} = 8,1 Hz, CH_{Ar}, 1H), 7,58 (ddd, ³J_{HH} = 8,1 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, CH_{Ar}, 1H), 8,15 (d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, CH_{Ar}, 1H), 8,22 (s, CH_{Ar}, 1H), 8,84 (d, ⁴J_{PH} = 2,1 Hz, CH_{Ar}, 1H) {s na widmie ¹H{³¹P}}; ¹³C{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 16,09 (d, ³J_{PC} = 6,7 Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂, 2C); 36,95 (s, NMe, 1C); 61,94 (d, ²J_{PC} = 5,7 Hz, 2xP(O)OCH₂, 2C); 101,04 (dd, ¹J_{PC} = 188,4 Hz, C_{Ar}-P(O), 1C); 101,54 (s, OCH₂O, 1C); 103,99 (d, ³J_{PC} = 5,1 Hz, CH_{Ar}, 1C); 104,04 (s, CH_{Ar}, 1C); 109,86 (s, CH_{Ar}, 1C); 119,80 (s, CH_{Ar}, 1C); 120,14 (s, CH_{Ar}, 1C); 122,48 (s, C_{Ar}, 1C); 123,43 (d, ⁴J_{PC} = 3,1 Hz, CH_{Ar}, 1C); 125,01 (d, ³J_{PC} = 12,4 Hz, C_{Ar}, 1C); 125,25 (d, ³J_{PC} = 11,7 Hz, C_{Ar}, 1C); 127,38 (s, =CH), 132,23 (d, ²J_{PC} = 9,1 Hz, C_{Ar}, 1C); 145,51 (s, CH_{Ar}, 1C), 146,14 (d, ⁴J_{PC} = 4,2 Hz, C_{Ar}-O, C_{Ar}, 2C); 148,48 (s, C_{Ar}-O, C_{Ar}, 2C); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: *m/z* obliczono dla C₂₂H₂₂NO₅P+H: 412,1314; znaleziono: 412,1330, obliczono dla C₂₂H₂₂NO₅P+Na: 434,1133, znaleziono: 434,1148.

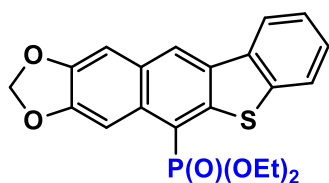


(6-Metylo-6H-[1,3]dioksolo[4',5':4,5]benzo[1,2-b]karbazol-5-ylo)fosfonian dietylu **194ib**

Otrzymany zgodnie z ogólną procedurą reakcji cyklizacji z tą różnicą, że jako rozpuszczalnik użyto ACN, zamiast EtOH.

Żółto-brązowe kryształy, t. t. = 170 °C, R_f = 0,28 (EtOAc), wydajność: 80 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 21,38; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 3,72 (s, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)$, 3H); 3,75 (s, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)$, 3H); 4,05 (s, N-CH₃, 3H); 6,13 (s, OCH_2O , 2H); 7,29-7,38 (m, CH_{Ar} , 2H); 7,46 (bd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8,1 Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,54-7,63 (m, CH_{Ar} , 1H); 8,12 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,16 (bd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8,1 Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,56 (s, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 36,83 (s, NMe, 1C); 52,19 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5,9 Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$, 2C); 99,45 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 189,9 Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-P}(\text{O})$, 1C); 101,58 (s, OCH_2O , 1C); 103,59 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 5,3 Hz; CH_{Ar} , 1C); 104,11 (s, CH_{Ar} , 1C); 109,92 (s, CH_{Ar} , 1C); 119,80 (s, CH_{Ar} , 1C); 120,22 (s, CH_{Ar} , 1C); 122,43 (s, C_{Ar} , 1C); 123,66 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 3,4 Hz, C_{Ar} , 1C); 123,67 (s, CH_{Ar} , 1C); 124,98 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12,6 Hz, C_{Ar} , 1C); 125,32 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11,7 Hz, C_{Ar} , 1C); 127,44 (s, CH_{Ar} , 1C); 132,08 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 8,8 Hz, C_{Ar} , 1C); 145,50 (s, C_{Ar} , 1C); 145,60 (s, C_{Ar} , 1C); 148,73 (s, C_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NO}_5\text{P}+\text{H}$: 384.1001, znaleziono: 384.1012.

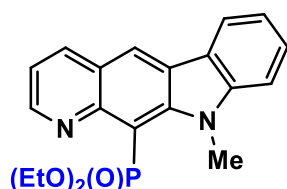


Benzo[4',5']tieno[2',3':6,7]nafto[2,3-d][1,3]dioksol-5-ylofosfonian dietylu **193j**

Żółty proszek, t. t. = 178 °C, R_f = 0,40 (EtOAc), wydajność: 43 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 19,32 (s); ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,29 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,1 Hz, OCH_2CH_3 , 6H); 4,04 (m, OCH_2CH_3 , 2H); 4,15 – 4,29 (m, OCH_2CH_3 , 2H); 6,12 (s, OCH_2O , 2H); 7,34 (d, J = 1,9 Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,48 (m, CH_{Ar} , 2H); 7,82-7,88 (m, CH_{Ar} , 1H); 8,03 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,18 – 8,24 (m, CH_{Ar} , 1H); 8,64 (d, J = 1,6 Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,63 (s, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 16,70 (s, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 62,84 (s, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 62,89 (s, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 1C); 102,42 (s, OCH_2O , 1C); 103,02 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 4,6 Hz, CH_{Ar} , 1C); 104,71 (d, $^5J_{\text{PC}}$ = 4,6

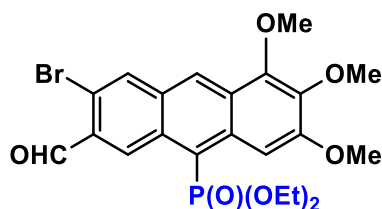
Hz, CH_{Ar}, 1C); 116,17 (d, ¹J_{PC} = 183 Hz, C_{Ar}, 1C); 121,61 (s, CH_{Ar}, 1C); 122,65 (s, CH_{Ar}, 1C); 124,84 (d, ⁵J_{PC} = 3,4 Hz, CH_{Ar}, 1C); 124,96 (s, CH_{Ar}, 1C); 128,09 (s, CH_{Ar}, 1C); 129,05 (d, ²J_{PC} = 12,1 Hz, C_{Ar}, 1C); 131,55 (d, ³J_{PC} = 9,2 Hz, C_{Ar}, 1C); 134,21 (d, ²J_{PC} = 14,6 Hz, C_{Ar}, 1C); 134,45 (s, C_{Ar}, 1C); 141,69 (s, C_{Ar}, 1C); 145,83 (d, ³J_{PC} = 7,7 Hz, C_{Ar}, 1C); 147,80 (s, C_{Ar}, 1C); 150,03 (s, C_{Ar}, 1C). **HRMS (TOF MS ES+)**: *m/z* obliczone dla C₂₁H₁₉O₅PS+H: 415,0769; znaleziono: 415,0777.



(10-Metylo-10*H*-pirydino[2,3-*b*]kardazol-11-ylo)fosfonian dietylu **194l**

Ze względu na niepełną czystość próbki, dane spektroskopowe mają charakter orientacyjny:

³¹P{¹H} NMR δ (400 MHz, C₆D₆) δ: 16,99; **¹H NMR** δ (400 MHz, C₆D₆) δ: 1,15 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂, 6H); 4,04 (s, NMe, 3H); 4,21-4,46 (m, P(O)(OCH₂CH₃)₂, 4H); 6,85 (dd, ³J_{HH} = 8,2 Hz, ⁴J_{HH} = 4,1 Hz, CH_{Ar}, 1H); 6,96 (d, ³J_{HH} = 8,2 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,20 (d, ³J_{HH} = 7,4 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,31-7,38 (m, CH_{Ar}, 1H); 7,74 (dt, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,91 (d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, CH_{Ar}, 1H); 8,06 (d, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, CH_{Ar}, 1H); 8,78 (dd, ⁴J_{HH} = 4,1 Hz, ⁴J_{HH} = 2,0 Hz, CH_{Ar}, 1H).



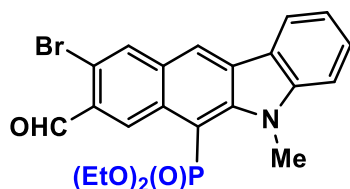
(6-Bromo-7-formyl-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonian dietylu **194n**

Otrzymany zgodnie z ogólną procedurą reakcji cyklizacji z tą różnicą, że jako rozpuszczalnik użyto ACN, zamiast EtOH.

Żółty proszek; t. t. = 114 – 116 °C, R_f = 0,65 (EtOAc), R_f = 0,42 (heksan/EtOAc 1:2 v/v), wydajność: 89 % (6 N HCl w ACN).

³¹P{¹H} NMR δ (400 MHz, C₆D₆) δ: 18,46; **¹H NMR** δ (400 MHz, CDCl₃) δ: 1,35 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, P(O)OCH₂CH₃, 6H), 4,08 (s, OMe, 3H), 4,09 – 4,18 (m, P(O)OCH₂CH₃, 2H), 4,12 (s, OMe, 3H), 4,15 (s, OMe, 3H), 4,31 – 4,41 (m, P(O)OCH₂CH₃, 2H), 8,34 (d, J = 2,2 Hz, CH_{Ar}, 1H), 8,85 (s, CH_{Ar}, 1H), 8,88 (s, CH_{Ar}, 1H), 9,73 (s, CH_{Ar}, 1H), 10,54 (s, CHO, 1H); **¹³C{¹H} NMR** δ (400 MHz, CDCl₃) δ: 16,36

(d, $^3J_{PC} = 6,5$ Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂, 2C), 56,13 (s, OMe, 1C), 61,28 (s, OMe, 1C), 61,65 (s, OMe, 1C), 62,35 (d, $J_{PC} = 5,5$ Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂, 2C), 101,42 (d, $J_{PC} = 4,1$ Hz, 1C); 117,45 (s); 119,76 (d, $^1J_{PC} = 180,1$ Hz, C_{Ar}, 1C); 126,62 (d, $J_{PC} = 3,6$ Hz, 1C); 127,01 (d, $^2J_{PC} = 15,7$ Hz, C_{Ar}, 1C); 130,71 (d, $J_{PC} = 1,2$ Hz, 1C); 131,68 (d, $J_{PC} = 9,8$ Hz, 1C); 132,19 (d, $^2J_{PC} = 14,3$ Hz, C_{Ar}, 1C); 133,45 (d, $^3J_{PC} = 4,1$ Hz, CH_{Ar}, 1C); 133,75 (d, $^4J_{PC} = 1,0$ Hz, CH_{Ar}, 1C); 134,48 (d, $^3J_{PC} = 12,5$ Hz, 1C); 141,38 (s, 1C); 146,28 (d, $J_{PC} = 2,2$ Hz, 1C); 155,29 (d, $J_{PC} = 1,4$ Hz, 1C); 191,90 (s, CHO, 1C); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: obliczono dla C₂₂H₂₄BrO₇P+H 511,0521 / 513,0501 znaleziono 511,0524 / 513,0502; obliczono dla C₂₂H₂₄BrO₇P+Na 533,0341 / 535,0320 znaleziono 533,0342 / 535,0322; obliczono dla C₂₂H₂₄BrO₇P+K 549,0080 / 551,0060; znaleziono 549,0081/551,0063.



(9-Bromo-8-formyl-5-metyl-5*H*-benzo[*b*]karbazol-6-ylo)fosfonian dietylu **194o**

Pomarańczowy proszek, t. t. = 194 – 196 °C, R_f = 0,54 (EtOAc), wydajność: 95 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ : 16,22; **^1H NMR δ** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ : 1,31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, P(O)OCH₂CH₃, 6H), 4,00-4,12 (m, P(O)OCH₂CH₃, 2H), 4,09 (s, N-Me, 3H), 4,19 (dp, $^3J_{\text{HH}} = 10,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, P(O)OCH₂CH₃, 2H), 7,35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, CH_{Ar}, 1H), 7,45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, CH_{Ar}, 1H), 7,64 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, CH_{Ar}, 1H), 8,18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, CH_{Ar}, 1H), 8,28 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz, CH_{Ar}, 1H), 8,58 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz, CH_{Ar}, 1H), 9,41 (s, CH_{Ar}, 1H), 10,49 (s, CHO, 1H); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ : 16,54 (d, $^3J_{PC} = 6,6$ Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂, 2C), 37,30 (s, N-Me, 1C), 62,99 (s, P(O)OCH₂CH₃, 1C), 63,04 (s, P(O)OCH₂CH₃, 1C), 103,69 (d, $^1J_{PC} = 189,4$ Hz, C_{Ar}, 1C), 110,72 (s, CH_{Ar}, 1C), 117,38 (s, C_{Ar}, 1C), 121,44 (s, 2x CH_{Ar}, 2C), 122,23 (s, C_{Ar}, 1C), 123,11 (d, $^4J_{PC} = 3,4$ Hz, CH_{Ar}, 1C), 129,95 (s, CH_{Ar}, 1C), 130,24 (s, C_{Ar}, 1C), 131,08 (d, $^2J_{PC} = 11,4$ Hz, C_{Ar}, 1C), 131,98 (d, $^2J_{PC} = 11,7$ Hz, C_{Ar}, 1C), 132,17 (d, $^3J_{PC} = 4,5$ Hz, CH_{Ar}, 1C), 132,60 (d, $^3J_{PC} = 8,9$, C_{Ar}, 1C), 133,38 (s, CH_{Ar}, 1C), 147,02 (s, C_{Ar}, 1C), 147,74 (d, $^3J_{PC} = 4,2$ Hz, C_{Ar}, 1C), 192,36 (s, CHO, 1C)

HRMS (TOF MS ES⁺): *m/z* obliczono dla C₂₂H₂₁BrNO₄P+H: 474,0470, znaleziono: 474,0465.

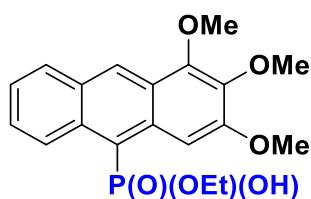
5.6. Procedura reakcji monodealkilowania 10-antracenofosfonianów dietylu (194)

Procedura I

W kolbie Schlenka, z grubego szkła, rozpuszczono 10-antracenofosfonian dietylu **194** (0,07 g; 0,148 mmol; 1,0 ekw.) w heksan-2-onie (4 ml). Następnie dodano LiBr (0,04 g; 4,60 mmol; 3,1 ekw.) i dalej całość ogrzewano na łaźni olejowej w temperaturze $\sim 106\text{ }^{\circ}\text{C}$, przez 8 godz. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu pompy i dodano wody (4 ml). Całość przepłukano eterem dietylowym (3 ml). Następnie do fazy wodnej dodawano 20 %-owy roztwór HCl do ustalenia się pH $\sim$ 1 oraz stały NaCl. W tych warunkach wytrącił się jasny osad, do którego dodano DCM (4 ml), w następstwie czego uległ on rozpuszczeniu, przechodząc jednocześnie do fazy organicznej. Po oddzieleniu fazy organicznej, fazę wodną przemyto za pomocą DCM (3x 4ml). Zebraną fazę organiczną suszono dalej nad bezwodnym MgSO_4 , a po odsączeniu środka suszącego, rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu pompy. W produkcie pozostały, trudne to usunięcia, niewielkie ilości heksan-2-onu, które zaburzały jakość widm NMR i utrudniały wykonanie dokładnego opisu dla otrzymanych połączeń. Z tego względu jako potwierdzenie struktur posłużyły widma ^{31}P NMR oraz widma masowe związków.

Procedura II

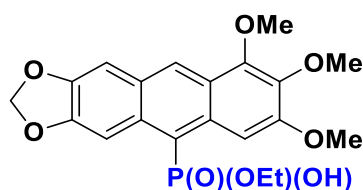
Do 10-antracenofosfonianu dietylu **194** (0,05 g; 0,124 mmol; 1,0 ekw.) rozpuszczonego w DCM (0,7 ml), umieszczonego w kolbie Schlenka, dodano bezwodnik trifluorometanosulfonowy (0,03 ml; 0,186 mmol; 1,5 ekw.). Następnie dodano pirydynę (0,02 ml; 0,248 mmol; 2,0 ekw.) i po około 10 minutach wkroplono wodę (20 ekw.), dalej prowadząc reakcję w tych warunkach, przez godzinę. Po tym czasie, odparowano DCM pod zmniejszonym ciśnieniem i rozpuszczono surowy produkt w Et_2O (2 ml). Następnie dodano 1 N NaOH_{aq} i mieszano roztwór przez 0,5 godziny. Po oddzieleniu fazy wodnej od organicznej, dodano do niej HCl_{aq} i zaobserwowano, że wytrąca się osad. W celu wydajniejszego wydzielania produktu, dodano stały NaCl. Następnie do fazy wodnej dodano DCM i zaobserwowano, że produkt przechodzi do fazy organicznej. Fazę wodną ekstrahowano dalej DCM (3 x 2 ml) i suszono nad bezwodnym MgSO_4 . Po usunięciu środka suszącego, odparowano DCM i otrzymano czysty produkt. Wydajność dla tej procedury była dużo niższa niż dla procedury I.



Monoester etylowy kwasu (2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonowego **195a**

Jasno-brązowy proszek, t. t. = 106 °C, wydajność: 88 %.

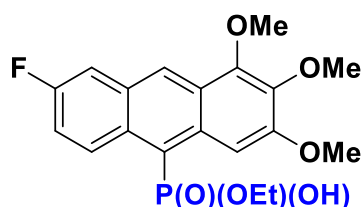
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 25,35; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, DMSO-d_6) δ : 17,15; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})$, 3H), 3,48 (s, OMe, 3H), 3,77 (s, OMe, 3H), 3,85 - 3,95 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 2H), 3,88 (s, OMe, 3H), 7,11-7,20 (m, CH_{Ar} , 1H); 7,35 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H), 7,75 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$, $^4J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,99 (bd, OH, 1H); 8,88 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,94 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 9,46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9,1$ Hz, CH_{Ar} , 1H); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}+\text{H}$: 377,1154, znaleziono: 377,1174.



Monoester etylowy kwasu (7,8,9-trimetoksyantra[2,3-d][1,3]dioksol-5-ylo)fosfonowego **195ba**

Jasno-brązowy proszek, t. t. = 183 °C, wydajność: 84 %.

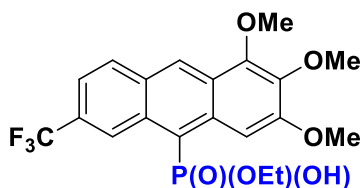
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 25,35; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, DMSO-d_6) (400 MHz) δ : 17,15; ^1H NMR δ (400 MHz, DMSO-d_6) δ : 1,14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})$, 3H), 3,81-3,89 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})$, 2H), 3,90 (s, OMe, 3H), 3,94 (s, OMe, 3H), 4,02 (s, OMe, 3H), 6,17 (s, OCH_2O , 2H); 7,50 (s, CH_{Ar} , 1H), 8,57-8,76 (m, CH_{Ar} , 3H); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{P}+\text{H}$: 421,1052, znaleziono: 421,1072.



Monoester etylowy kwasu (6-fluoro-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonowego **195ca**

Żółto-brązowy proszek, t. t. = 89 °C wydajność: 97 %.

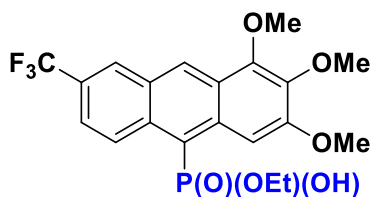
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 24,25; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 17,73; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})$, 3H), 3,51 (s, OMe, 3H), 3,77 (s, OMe, 3H), 3,81-3,94 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})$, 2H), 3,86 (s, OMe, 3H), 7,05 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H), 7,25 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 9,3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H), 8,73 (s, CH_{Ar} , 2H), 9,37 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10,3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz, CH_{Ar} , 1H); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FO}_6\text{P}+\text{H}$: 395,1060, znaleziono: 395,1061.



Monoester etylowy kwasu (2,3,4-trimetoksy-7-(trifluorometylo)anthracen-9-ylo)fosfonowego **195da**

Żółty proszek, t. t. = 97 °C, wydajność: 90 %.

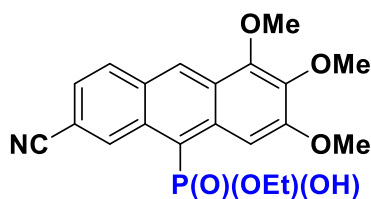
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 23,24; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})$, 3H), 3,51 (s, OMe, 3H), 3,73 (s, OMe, 3H), 3,87 (s, OMe, 3H), 3,89-3,97 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})$, 2H), 7,32 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H), 7,56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H), 8,74 (s, CH_{Ar} , 1H), 8,79 (s, CH_{Ar} , 1H), 9,93 (s, CH_{Ar} , 1H); **HRMS (TOF MS AP⁻)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}_6\text{P}-\text{H}$: 443,0871, znaleziono: 443,0881.



Monoester etylowy kwasu (2,3,4-trimetoksy-6-(trifluorometylo)anthracen-9-ylo)fosfonowego **195e**

Żółto-brązowy proszek, t. t. = 116 °C, wydajność: 90 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 23,87; ^1H NMR δ (400 MHz, C_6D_6) δ : 0,91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})$, 3H), 3,44 (s, OMe, 3H), 3,73 (s, OMe, 3H), 3,86-3,94 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})$, 2H), 7,38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H), 7,95 (bs, CH_{Ar} , 1H), 8,68 (s, CH_{Ar} , 1H), 8,74 (s, CH_{Ar} , 1H), 9,93 (s, CH_{Ar} , 1H), 9,38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, CH_{Ar} , 1H); **HRMS (TOF MS ES⁺)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{O}_6\text{P}$: 445,1028 znaleziono: 445,1032.

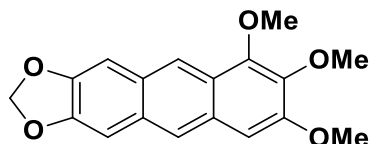


Monoester etylowy kwasu (7-cyjano-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonowego **195ga**

Jasno-żółty proszek, t. t. = 186 – 188 °C, wydajność: 86 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 22,37; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})$, 3H), 3,87 (s, OMe, 3H), 4,03 (s, OMe, 3H), 4,16 (s, OMe, 3H), 4,15 – 4,25 (m, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 2H), 7,44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,97-8,07 (m, CH_{Ar} , 1H); 8,26 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,81 (CH_{Ar} , 1H); 9,49 (CH_{Ar} , 1H); **HRMS (TOF MS ES-)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO}_6\text{P}(-\text{H})$: 400,0950 znaleziono: 400,0965.

Produkt uboczny (209), który powstał z fosfonianu (194ba) w warunkach reakcji monodealkilowania z LiBr



6,7,8-Trimetoksy-1,3-dioksa-cyklopenta[*b*]antracen **209**

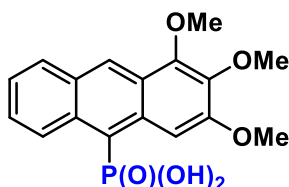
Żółtawy proszek, t. t. = 156 – 157 °C, wydajność: 39 %.

^1H NMR δ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4,02 (s, OMe, 3H); 4,03 (s, OMe, 3H); 4,14 (s, OMe, 3H); 6,06 (s, OCH_2O , 2H); 6,98 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,16 (s, CH_{Ar} , 1H); 7,24 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,03 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,38 (s, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CDCl_3) δ : 55,93 (OMe, 1C); 61,38 (OMe, 1C); 61,50 (OMe, 1C); 100,77 (CH_{Ar} , 1C); 101,03 (OCH_2O , 1C); 102,14 (CH_{Ar} , 1C); 103,05 (CH_{Ar} , 1C); 119,06 (CH_{Ar} , 1C); 123,06 (CH_{Ar} , 1C); 123,15 (C_{Ar} , 1C); 128,09 (C_{Ar} , 1C); 128,65 (C_{Ar} , 1C); 129,70 (C_{Ar} , 1C); 140,27 (C_{Ar} , 1C); 147,04 (C_{Ar} , 1C); 147,43 (C_{Ar} , 1C); 147,96 (C_{Ar} , 1C); 152,72 (C_{Ar} , 1C).

5.7. Procedura reakcji hydrolizy diestrów (194) do kwasów fosfonowych (196)

Reakcja była prowadzona w warunkach bezwodnych w atmosferze argonu

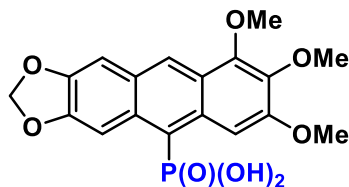
W kolbie Schlenka, zabezpieczonej przed śladami wilgoci, umieszczono antracenofosfonian dietylu (lub dimetylu) **194** (0,100 g; 0,22 mol; 1,0 ekw.), do którego dodano suchy DCM (5 ml) oraz TMS-Br (0,171 g; 1,12 mmol; 5,2 ekw.). Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 18 godz. (lub w temp. 47°C przez 50 min.). Po tym czasie odparowano nadmiar TMS-Br oraz rozpuszczalnika i dodano do kolby reakcyjnej wodę (2 ml). W tych warunkach reakcja była prowadzona przez godzinę. Uzyskany w ten sposób osad odsączono i przepłukano wodą (3 ml). Po wysuszeniu osadu, potwierdzono jego czystość za pomocą techniki ^{31}P , ^1H NMR oraz spektrometrii mas.



Kwas (2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonowy **196a**

Żółty proszek, t. t. = 143 °C, wydajność: 78 %.

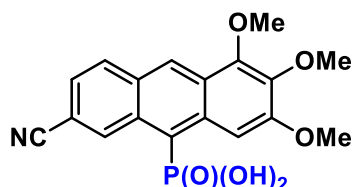
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 19,02; ^1H NMR δ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 3,65 (s, OMe, 3H); 3,91 (s, OMe, 3H); 4,09 (s, OMe, 3H); 7,40-7,51 (m, CH_{Ar} , 2H), 8,06 (d, $^3J_{\text{HH}}=8,7$, CH_{Ar} , 1H); 8,69 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,81 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,12 (d, $^3J_{\text{HH}}=8,7$, CH_{Ar} , 1H); T. t. = 108°C $T_{\text{dekomp.}}(\text{N}_2)$ = 174,08°C; $T_{\text{dekomp.}}(\text{O}_2)$ = 187,26°C. HRMS (TOF MS ES+): m/z obliczono dla $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{P}+\text{H}$: 349,0841, znaleziono: 349,0847.



Kwas (7,8,9-trimetoksyantra[2,3-d][1,3]dioksol-5-ylo)fosfonowy **196b**

Jasno-brązowy proszek, t. t. = 147 – 151 °C (produkt czernieje), wydajność: 84 %.

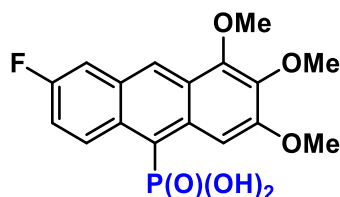
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 20,53; ^1H NMR δ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 3,76 (s, OMe, 3H); 3,92 (s, OMe, 3H); 4,08 (s, OMe, 3H); 6,09 (s, OCH_2O , 2H), 7,29 (s, CH_{Ar} , 1H), 8,54-8,61 (m, CH_{Ar} , 3H); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{P}+\text{H}$ 393,0739, znaleziono: 393,0744.



Kwas (7-cyjano-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonowy **196 g**

Jasno-brązowy proszek; t. t. = 154 °C; wydajność: 50 %.

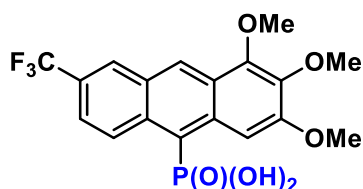
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 16,23; ^1H NMR δ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 3,80 (s, OMe, 3H); 3,99 (s, OMe, 3H); 4,15 (s, OMe, 3H); 7,46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H, 1H); 8,15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H, 1H); 8,53 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,81 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,69 (s, CH_{Ar} , 1H). **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczono dla $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{P}+\text{H}$ 374,0793, znaleziono 374,0804.



Kwas (6-fluoro-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)fosfonowy **196c**

Żółty proszek, t. t. = 144 °C, wydajność: 73 %.

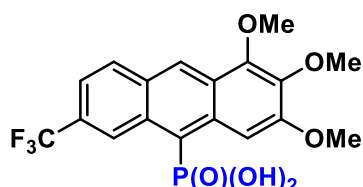
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 17,95; ^1H NMR δ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 3,72 (s, OMe, 3H); 3,95 (s, OMe, 3H); 4,11 (s, OMe, 3H); 7,33 – 7,24 (m, CH_{Ar} , 1H); 7,80 – 7,66 (m, CH_{Ar} , 1H); 8,66 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,79 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,25 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10,0$, $^3J_{\text{HH}} = 5,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); **HMRS (TOF MS ES-)** m/z obliczono dla $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{FO}_6\text{P}$ (-H), 365,0590, znaleziono: 365,0587.



Kwas (2,3,4-trimetoksy-6-(trifluorometylo)antracen-9-ylo)fosfonowy **196d**

Jasno-żółty proszek, t. t. = 183-185 °C, wydajność: 93 %.

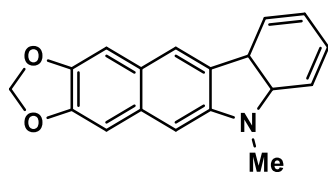
$^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12,64; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : -61,01; ^1H NMR δ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3,92 (s, OMe, 3H); 3,94 (s, OMe, 3H); 4,06 (s, OMe, 3H); 7,68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9,6$, CH_{Ar} , 1H); 8,64 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,97 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,06 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H). **HMRS (TOF MS ES+)** m/z obliczono dla $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{F}_3\text{P}$ (+H) 417,0715, znaleziono: 417,0702.



Kwas (2,3,4-trimetoksy-7-(trifluorometylo)antracen-9-ylo)fosfonowy **196e**

Żółty proszek, t. t. = 155 °C, wydajność: 85 %.

$^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12,62; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : -60,42; ^1H NMR δ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3,95 (s, OMe, 3H); 3,96 (s, OMe, 3H); 4,07 (s, OMe, 3H); 7,65 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$, $^4J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,81 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,97 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,94 (s, CH_{Ar} , 1H). **HMRS (TOF MS ES-)** m/z obliczono dla $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{F}_3\text{P}$ (-H) 415,0558, znaleziono: 415,0556.



6-metylo-6a,10a-dihydro-6*H*-[1,3]dioksolo[4',5':4,5]benzo[1,2-*b*]karbazol **210**

Jasno-żółty proszek, t. t. = 131 – 136 °C.

^1H NMR δ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 3,92 (s, OMe, 3H); 6,11 (s, OCH_2O , 2H); 7,22 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 7,9$, $^3J_{\text{HH}} = 4,9$, $^3J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,32-7,40 (m, CH_{Ar} , 2H); 7,48-7,52 (m, CH_{Ar} , 2H); 7,76 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,21 (d, $^2J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,51 (s, CH_{Ar} , 1H); **HMRS (TOF MS AP+)** m/z obliczono dla $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NO}_2$ (+H) 276,1025, znaleziono: 276,1041.

5.8. Procedura otrzymywania ditioestrów kwasów 10-antracenofosfonowych (197) z diestrów (194)

Reakcja była prowadzona w warunkach bezwodnych w atmosferze argonu

W kolbie Schlenka, zabezpieczonej przed śladami wilgoci, umieszczono antracenofosfonian dietylowy **194** (0,257 g; 0,574 mmol; 1,0 ekw.), do którego dodano suchy DCM (4 ml) oraz TMS-Br (0,457g; 2,98 mmol; 5,2 ekw.). Całość mieszano w temperaturze 47 °C przez 50 min. Po tym czasie odparowano nadmiar TMS-Br oraz DCM za pomocą pompy próżniowej, dodano suchy DCM (3 ml), kroplę DMF oraz (COCl)₂ (0,15 ml; 1,72 mmol; 3,0 ekw.). Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 30 min. i dalej delikatnie odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej (na ściankach pojawiły się brązowo-żółte kryształy). W ostatnim etapie ponownie dodano suchy DCM (8 ml) i na łaźni z lodem, obniżono temperaturę mieszaniny do 0 °C. W tych warunkach dodano odpowiedni tiol (1,15 mmol; 2,0 ekw.) i przez 5 minut wkraplano TEA (0,16 ml; 1,15 mmol; 2,0 ekw.) w 5 ml DCM. Reakcja została pozostawiona na 18 godz., do czasu osiągnięcia temperatury pokojowej. Po tym czasie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a produkt surowy rozpuszczono w DCM i przepłukano kolejno: 1 M NaOH, solanką, 2 M HCl, solanką. Fazę organiczną suszono nad bezwodnym MgSO₄, a po odsączeniu środka suszącego, odparowano nadmiar rozpuszczalnika. Produkt końcowy **197** oczyszczano za pomocą klasycznej chromatografii kolumnowej, w układzie heksan/EtOAc. Etapy w powyższej procedurze były prowadzone w jednym naczyniu, bez wyodrębniania produktów przejściowych.

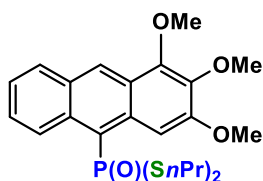
5.9. Procedura otrzymywania ditioestrów kwasów 10-antracenofosfonowych (197) z kwasów fosfonowych (196)

Reakcja była prowadzona w warunkach bezwodnych w atmosferze argonu

W kolbie Schlenka, zabezpieczonej przed śladami wilgoci, umieszczono kwas antracenofosfonowy **196** (0,206 g; 0,591 mmol; 1,0 ekw.), do którego dodano suchy DCM (3 ml), kroplę DMF oraz (COCl)₂ (0,15 ml; 1,72 mmol; 3,0 ekw.). Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 30 min. i dalej delikatnie odparowano rozpuszczalnik za pomocą pompy próżniowej (na ściankach pojawiły się brązowo-żółte kryształy). W ostatnim etapie ponownie dodano suchy DCM (8 ml) i na łaźni z lodem, obniżono temperaturę mieszaniny do 0 °C. W tych warunkach dodano odpowiedni tiol (1,15 mmol; 2,0 ekw.) i przez 5 minut wkraplano TEA (0,16 ml; 1,15 mmol; 2,0 ekw.) w 5 ml DCM. Reakcja została pozostawiona na 18 godz., do czasu osiągnięcia temperatury pokojowej. Po tym czasie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a produkt surowy rozpuszczono w DCM i przepłukano kolejno: 1 M NaOH, solanką, 2 M HCl, solanką. Fazę organiczną suszono nad bezwodnym MgSO₄, a

po odsączeniu środka suszącego, odparowano nadmiar rozpuszczalnika. Produkt końcowy **197** oczyszczano za pomocą klasycznej chromatografii kolumnowej, w układzie heksan/EtOAc.

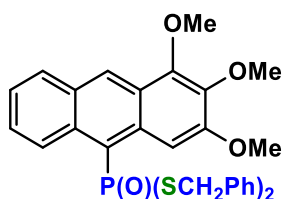
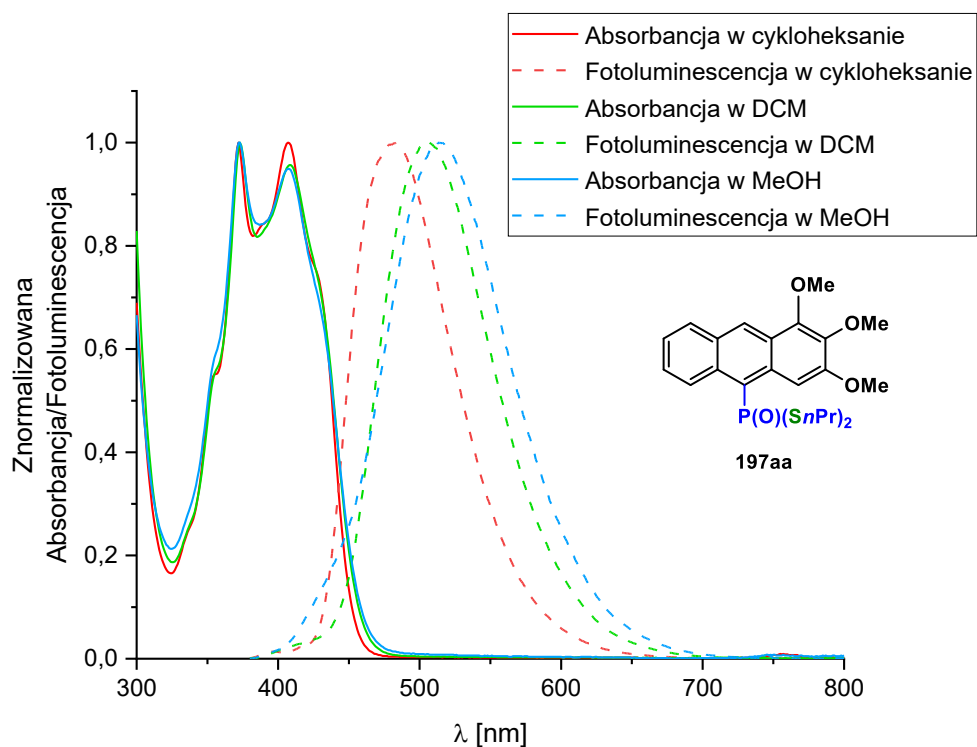
Etapy w powyższej procedurze były prowadzone w jednym naczyniu, bez wyodrębniania produktów przejściowych.



(2,3,4-Trimetoksyantracen-9-ylo)ditiofosfonian S,S-di-*n*-propylu **197aa**

Żółty olej, $R_f = 0,83$ (heksan:EtOAc 1:2, v/v), wydajność: 72 %.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2) δ : 54,53; ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) (400 MHz) δ : 0,96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 1,73 (sextet, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 4H); 2,94 – 3,18 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 4H); 4,03 (s, OMe, 3H); 4,11 (s, OMe, 3H); 4,17 (s, OMe, 3H); 7,51 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$, $^4J_{\text{HH}} = 1,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 7,61 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,08 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$, 2,0 Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,73 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,95 (bs, CH_{Ar} , 1H); 9,39 (d, $J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 13,03 (s, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 24,40 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,4$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 33,38 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 55,98 (s, OMe, 1C); 61,02 (s, OMe, 1C); 61,64 (s, OMe, 1C); 101,06 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 121,39 (121,89 (d, $^1J_{\text{PC}} = 100,9$ Hz, $\text{CP}(\text{O})(\text{SPr})_2$, 1C); 124,43 (s, CH_{Ar} , 1C); 124,54 (s, C_{Ar} , 1C); 126,13 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 126,87 (s, CH_{Ar} , 1C); 128,71 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3,9$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 129,75 (s, CH_{Ar} , 1C); 129,88 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); 132,05 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11,7$ Hz, C_{Ar} , 1C); 133,41 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 139,96 (s, $=\text{C}-\text{OCH}_3$, 1C); 146,83 (s, $=\text{C}-\text{OCH}_3$, 1C); 154,35 (s, $\text{C}-\text{OCH}_3$, 1C). **HRMS (TOF MS ES+):** m/z obliczone dla $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{PS}_2+\text{H}$: 465,1323; znaleziono: 465,1323. $T_{\text{dekomp.}}(\text{N}_2) = 106,30$ °C; $T_{\text{dekomp.}}(\text{O}_2) = 110,78$ °C.

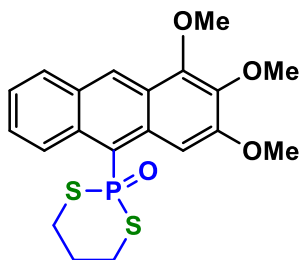
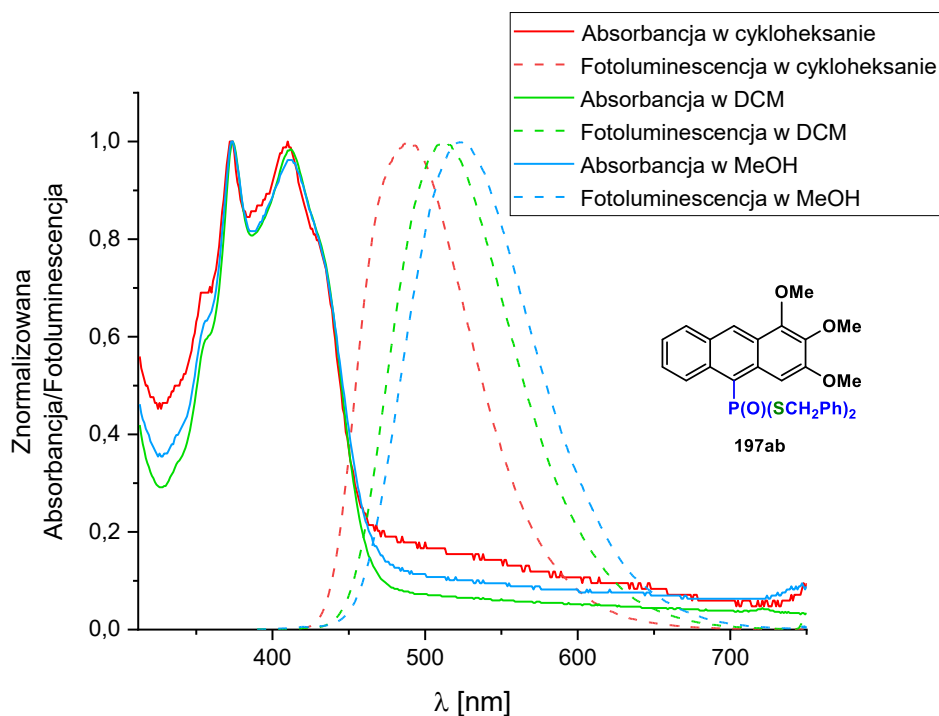


(2,3,4-Trimetoksyantracen-9-ylo)ditiofosfonian *S,S*-dibenzyłu **197ab**

Żółty olej, $R_f = 0,88$ (heksan:EtOAc 1:2, v/v), wydajność: 23 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 53,52; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 4,03 (s, OMe, 3H); 4,08 (s, OMe, 3H); 4,16 (s, OMe, 3H); 4,30 (p, $^2J_{\text{HH}} = 12,8$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$, 4H); 7,14 – 7,39 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$, 10H); 7,48 – 7,55 (m, CH_{Ar} , 1H); 7,57 – 7,66 (m, CH_{Ar} , 1H); 8,07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,65 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,92 (bs, CH_{Ar} , 1H); 9,36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 35,25 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$, 2C); 56,00 (s, OMe, 1C); 61,03 (s, OMe, 1C); 61,65 (s, OMe, 1C); 100,88 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,9$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 121,00 (d, $^1J_{\text{PC}} = 100,4$ Hz; $\text{CP}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$, 1C); 124,35 (s, CH_{Ar} , 1C); 124,45 (s, C_{Ar} , 1C); 125,91 (d, $^4J_{\text{PC}} = 5,3$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 127,10 (s, CH_{Ar} , 1C); 127,37 (s, CH_{Ph} , 2C); 128,41 (s, CH_{Ph} , 4C); 129,02 (s, CH_{Ph} , 4C); 129,05 (s, CH_{Ar} , 1C); 129,79 (s, CH_{Ar} , 1C); 129,9 (s, C_{Ar} , 1C); 132,15 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11,7$ Hz, C_{Ar} , 1C); 133,47 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); 137,30 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,0$ Hz, C_{Ph} , 2C); 139,96 (s, C_{Ar} , 1C); 146,91 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, C_{Ar} , 1C);

154,54 (s, C_{Ar}, 1C). **HRMS (TOF MS ES⁺):** *m/z* obliczone dla C₃₁H₂₉O₄PS₂+H: 561,1323; znaleziono: 561,1331.

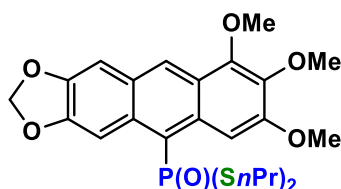
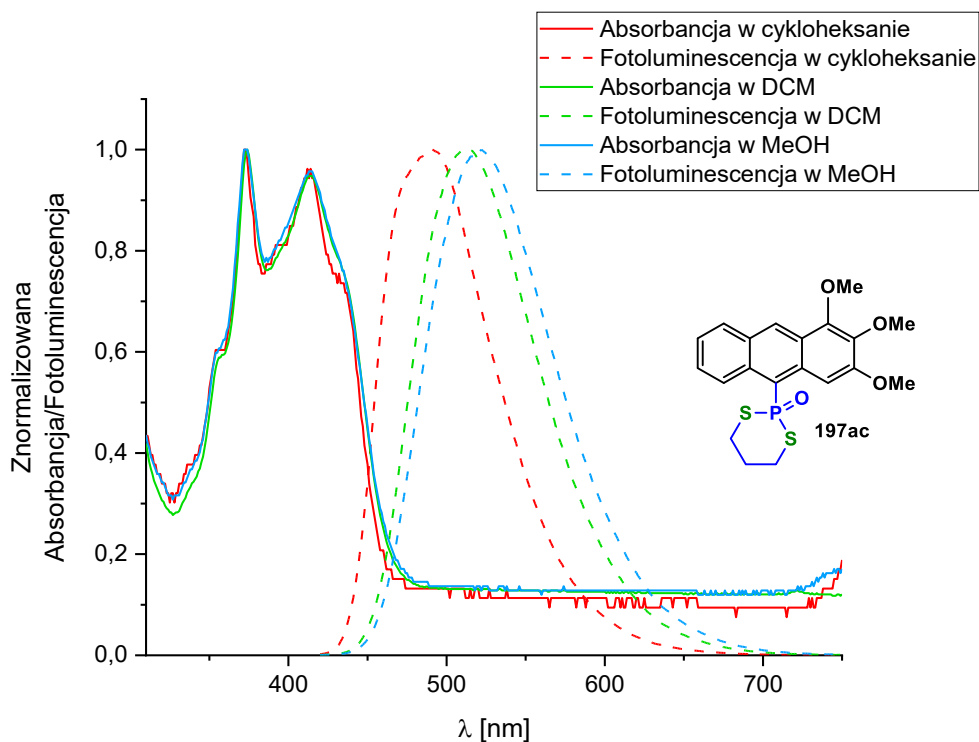


2-(2,3,4-Trimetoksyantracen-9-ylo)-1,3,2-ditiafosfinan 2-on **197ac**

Żółty proszek, $R_f = 0,21$ (heksan:EtOAc 1:2, v/v), wydajność: 35 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ : 43,17; **^1H NMR** δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ : 2,32 – 2,47 (m, SCH₂CH₂CH₂S, 1H); 2,47 – 2,60 (m, SCH₂CH₂CH₂S, 1H); 3,17 – 3,35 (m, SCH₂CH₂CH₂S, 2H); 3,94 – 4,17 (m, SCH₂CH₂CH₂S, 2H); 4,03 (s, OMe, 1H); 4,15 (s, OMe, 1H); 4,16 (s, OMe, 1H); 7,58 – 7,48 (m, CH_{Ar}, 1H); 7,64 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,9$, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, CH_{Ar}, 1H); 8,08 (dt, $J = 8,5$, 2,0 Hz, CH_{Ar}, 1H); 9,00 (bs, CH_{Ar}, 1H); 9,16 (bs, CH_{Ar}, 1H); 9,78 (d, $J = 9,1$ Hz, CH_{Ar}, 1H); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ : 27,33 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4,9$ Hz, SCH₂CH₂CH₂S, 1C); 29,40 (d, $^3J_{\text{PH}} = 2,8$ Hz, SCH₂CH₂CH₂S, 2C); 56,04 (s, OMe, 1C); 61,02 (s, OMe, 1C); 61,65 (s, OMe, 1C); 102,32 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, CH_{Ar}, 1C); 117,64 (d, $^1J_{\text{PC}} = 102,5$ Hz; $\text{C}=\text{P}(\text{O})(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S})$, 1C); 124,43 (s, C_{Ar}, 1C); 124,56 (s,

CH_{Ar}, 1C); 126,40 (d, ³J_{PC} = 5,1 Hz, CH_{Ar}, 1C); 127,15 (s, CH_{Ar}, 1C); 129,70 (s, CH_{Ar}, 1C); 129,90 (s, C_{Ar}, 1C); 130,03 (d, ⁴J_{PC} = 3,5 Hz, CH_{Ar}, 1C); 133,02 (d, ²J_{PC} = 12,0 Hz, C_{Ar}, 1C); 134,06 (d, ²J_{PC} = 11,7 Hz, C_{Ar}, 1C); 140,04 (s, C_{Ar}, 1C); 146,77 (s, C_{Ar}, 1C); 154,75 (s, C_{Ar}, 1C); **HRMS (TOF MS ES⁺):** *m/z* obliczone dla C₂₀H₂₁O₄PS₂+H: 421,0697; znaleziono: 421,0702.

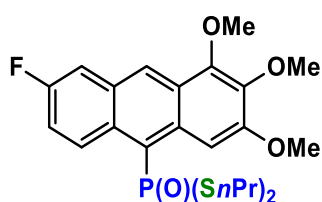
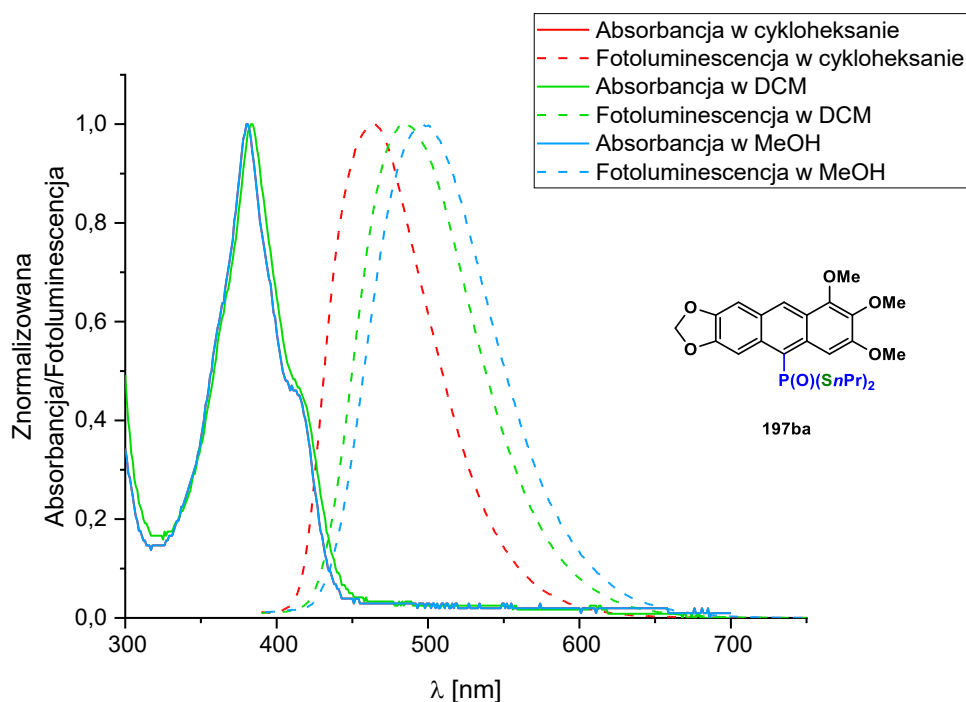


(7,8,9-Trimetoksyantra[2,3-d][1,3]dioksol-5-ylo)ditiofosfonian *S,S*-di-*n*-propylu **197ba**

Żółty proszek, *R_f* = 0,85 (heksan:EtOAc 1:2, v/v), wydajność: 31 %.

³¹P{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 55,24; **¹H NMR** δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 0,92 (bt, ³J_{HH} = 7,3 Hz, P(O)(SCH₂CH₂CH₃)₂, 6H); 1,55-1,75 (m, P(O)(SCH₂CH₂CH₃)₂, 4H); 2,88-3,14 (m, P(O)(SCH₂CH₂CH₃)₂, 4H); 3,97 (s, OMe, 3H); 4,04 (s, OMe, 3H); 4,09 (s, OMe, 3H); 6,09 (s, OCH₂O); 7,24 (s, CH_{Ar}, 1H); 8,44 (s, CH_{Ar}, 1H); 8,66 (s, CH_{Ar}, 1H); 8,92 (s, CH_{Ar}, 1H); **¹³C{¹H} NMR** δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 13,03 (s, P(O)(SCH₂CH₂CH₃)₂, 2C); 24,38 (d, ³J_{PC} = 4,6 Hz, P(O)(SCH₂CH₂CH₃)₂, 2C); 33,35 (d, ⁴J_{PC} = 3,2 Hz, P(O)(SCH₂CH₂CH₃)₂, 2C); 55,90 (s, OMe, 1C); 60,96 (s, OMe, 1C); 61,58 (s, OMe, 1C); 101,42 (d, ³J_{PC} = 6,1 Hz, CH_{Ar}, 1C); 101,69 (d, ³J_{PC} = 6,2 Hz, CH_{Ar}, 1C); 101,72 (s,

OCH₂O, 1C); 103,61 (s, CH_{Ar}, 1C); 121,89 (d, ¹J_{PC} = 100,9 Hz, CP(O)(SPr)₂, 1C); 123,13 (d, ²J_{PC} = 13,6 Hz, C_{Ar}, 1C); 126,90 (d, ⁴J_{PC} = 3,6 Hz, CH_{Ar}, 1C); 128,03 (d, ²J_{PC} = 13,8 Hz, C_{Ar}, 1C); 130,29 (d, ³J_{PC} = 12,1 Hz, C_{Ar}, 1C); 132,47 (d, ³J_{PC} = 10,8 Hz, C_{Ar}, 1C); 139,59 (s, =C-OCH₃, 1C); 146,81 (d, ⁴J_{PC} = 2,4 Hz, C_{Ar}, 1C); 146,71 (s, C-OCH₃, 1C); 149,47 (s, C_{Ar}, 1C); 153,31 (s, C-OCH₃, 1C);

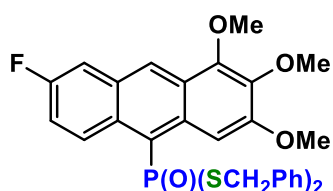
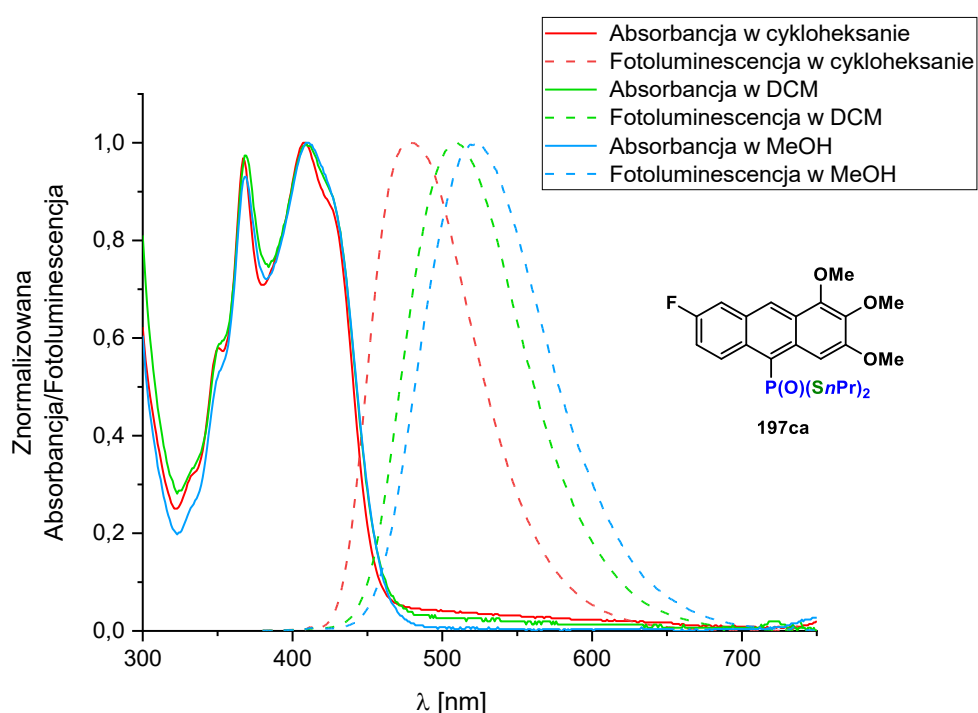


(6-Fluoro-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)ditiofosfonian *S,S*-di-*n*-propylu **197ca**

Żółty olej; R_f = 0,87 (heksan:EtOAc 1:2, v/v), wydajność: 60 %.

³¹P{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 55,22; ¹⁹F{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: -117,03 ; ¹H NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 0,95 (t, ³J_{HH} = 7,3 Hz, P(O)(SCH₂CH₂CH₃)₂, 6H); 1,72 (sextet, ³J_{HH} = 7,3 Hz, P(O)(SCH₂CH₂CH₃)₂, 4H); 2,92 – 3,19 (m, P(O)(SCH₂CH₂CH₃)₂, 4H); 4,04 (s, OMe, 3H); 4,10 (s, OMe, 3H); 4,16 (s, OMe, 3H); 7,41 (ddd, ³J_{FH} = 10,3, ³J_{HH} = 8,1, ⁵J_{PH} = 2,8 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7,66 (dt, ³J_{FH} = 9,4, ⁵J_{PH} = 2,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); 8,58 (s, CH_{Ar}, 1H); 8,88 (bs, CH_{Ar}, 1H); 9,61 (dd, ⁴J_{FH} = 9,9, ³J_{HH}

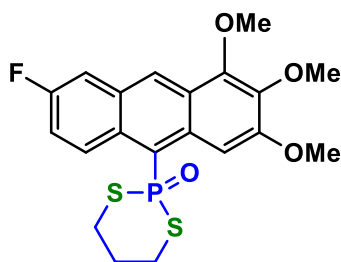
=8,1, $^4J_{PH} = 5,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 12,99 (s, $P(O)(SCH_2CH_2CH_3)_2$, 2C); 24,37 (d, $^3J_{PC} = 4,6$ Hz, $P(O)(SCH_2CH_2CH_3)_2$, 2C); 33,43 (d, $^3J_{PC} = 3,3$ Hz, $P(O)(SCH_2CH_2CH_3)_2$, 2C); 55,99 (s, OMe, 1C); 61,02 (s, OMe, 1C); 61,61 (s, OMe, 1C); 101,29 (d, $^3J_{PC} = 6,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 111,07 (d, $^2J_{CF} = 19,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 117,94 (d, $^2J_{CF} = 26,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 122,81 (d, $^1J_{PC} = 99,9$ Hz, $CP(O)(SPr)_2$, 1C); 125,25 (d, $^2J_{PC} = 13,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); 127,63 (dd, $^4J_{PC} = 6,3$, $^4J_{CF} = 3,9$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 129,21 (dd, $^3J_{PC} = 8,1$, $^3J_{CF} = 4,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,60 (dd, $^2J_{PC} = 13,6$, $^4J_{CF} = 8,9$ Hz, C_{Ar} , 1C); 130,86 (d, $^3J_{PC} = 10,9$ Hz, C_{Ar} , 1C); 131,17 (dd, $^3J_{PC} = 11,5$, $^5J_{CF} = 1,7$ Hz, C_{Ar} , 1C); 140,36 (s, C_{Ar} , 1C); 146,49 (s, C_{Ar} , 1C); 154,03 (s, C_{Ar} , 1C); 159,16 (d, $^1J_{CF} = 247,6$ Hz, C_{Ar} , 1C). **HRMS (TOF MS ES+):** m/z obliczone dla $C_{23}H_{28}FO_4PS_2+H$: 483,1229; znaleziono: 483,1244. $T_{dekomp.}(N_2) = 248,5$ °C; $T_{dekomp.}(O_2) = 242,8$ °C.



(6-Fluoro-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)ditiofosfonian *S,S*-dibenzylu **197cb**

Żółty olej, $R_f = 0,87$ (heksan:EtOAc 1:2, v/v), wydajność: 48 %.

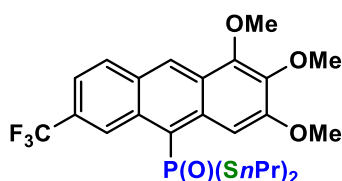
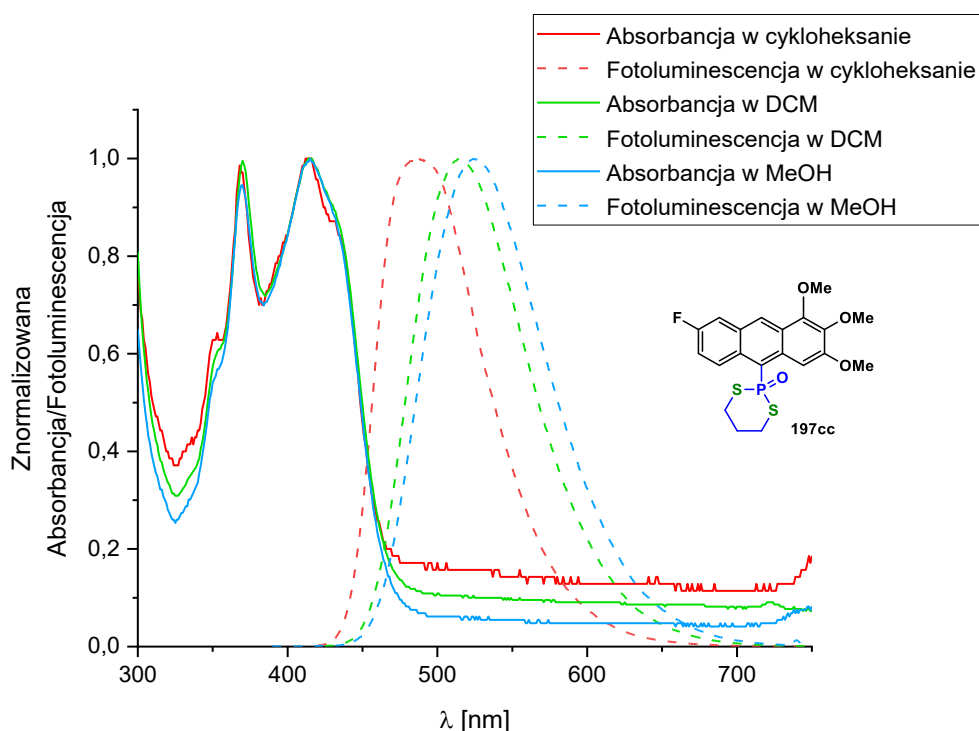
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 53,27; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : -116,96 ; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 4,02 (s, OMe, 3H); 4,07 (s, OMe, 3H); 4,15 (s, OMe, 3H); 4,23 – 4,36 (m, $2\times\text{CH}_2\text{Ph}$, 4C); 7,16 – 7,20 (m, CH_2Ph , 5H); 7,16 – 7,20 (m, CH_2Ph , 5H); 7,24 – 7,29 (m, CH_2Ph , 5H); 7,42 (ddd, $^3J_{\text{FH}} = 10,4$, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$, $^5J_{\text{PH}} = 2,9$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 7,65 (dt, $^4J_{\text{FH}} = 9,4$, $^5J_{\text{PH}} = 2,7$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,47 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,83 (bs, CH_{Ar} , 1H); 9,57 (dd, $^3J_{\text{FH}} = 9,9$, $^4J_{\text{FH}} = 5,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 35,30 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$, 2C); 56,01 (s, OMe, 1C); 61,04 (s, OMe, 1C); 61,62 (s, OMe, 1C); 101,08 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,3$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 111,13 (d, $^2J_{\text{CF}} = 19,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 118,10 (d, $^2J_{\text{CF}} = 26,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 121,82 (d, $^1J_{\text{PC}} = 99,7$ Hz, C_{Ar} , 1C); 126,69 (d, $^1J_{\text{CF}} = 293,9$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$, 1C); 127,35 (s, CH_2Ph , 2C); 127,96 (s, CH_{Ar} , 1C); 128,39 (s, CH_2Ph , 4C); 128,97 (s, CH_2Ph , 4C); 129,12 (s, CH_{Ar} , 1C); 130,93 (s, C_{Ar} , 1C); 137,12 (d, $J = 5,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 140,35 (s, C_{Ar} , 1C); 146,55 (s, C_{Ar} , 1C); 154,21 (s, C_{Ar} , 1C); 157,95 (s, C_{Ar} , 1C); 160,39 (s, C_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS AP+)**: m/z obliczone dla $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{FO}_4\text{PS}_2+\text{H}$: 579,1229; znaleziono: 579,1245.



2-(6-Fluoro-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)-1,3,2-ditiasfosfinan-2-on **197cc**

Żółty proszek, $R_f = 0,19$ (heksan:EtOAc 1:2, v/v), wydajność: 42 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 43,01; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : -116,80; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 2,38 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 15,2$, $^3J_{\text{HH}} = 12,6$, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, 1H); 2,53 (ddq, $^2J_{\text{HH}} = 15,2$, $^3J_{\text{HH}} = 4,7$, $^4J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, 1H); 3,17-3,22 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, 2H); 3,95 – 4,06 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, 2H); 4,04 (s, OMe); 4,14 – 4,16 (2s, $2\times\text{OMe}$, 6H); 7,45 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10,4$, $^3J_{\text{FH}} = 7,9$, 2,8 Hz, 1H); 7,67 (dt, $^3J_{\text{FH}} = 9,4$, $^5J_{\text{PH}} = 2,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,93 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,93 (s, 9,09 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,91 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10,4$, $^4J_{\text{PH}} = 5,5$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 27,34 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4,5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, 1C); 29,42 (d, $^3J_{\text{PH}} = 2,5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, 2C); 56,06 (s, OMe, 1C); 61,04 (s, OMe, 1C); 61,64 (s, OMe, 1C); 101,52 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,3$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 111,13 (d, $^2J_{\text{CF}} = 20,2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 118,15 (d, $^2J_{\text{CF}} = 26,4$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 125,27 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); 128,78 – 129,14 (m, CH_{Ar} , 1C); 129,47 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8,1$, $^3J_{\text{CF}} = 5,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,60 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 131,47 (bs, C_{Ar} , 1C); 132,18 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12,0$ Hz, C_{Ar} , 1C); 140,46 (s, C_{Ar} , 1C); 146,37 (s, C_{Ar} , 1C); 154,48 (s, C_{Ar} , 1C); 159,22 (d, $^1J_{\text{CF}} = 247,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczone dla $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{PS}_2\text{F}+\text{H}$: 439,0603; znaleziono: 439,0609.

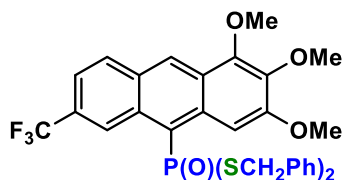
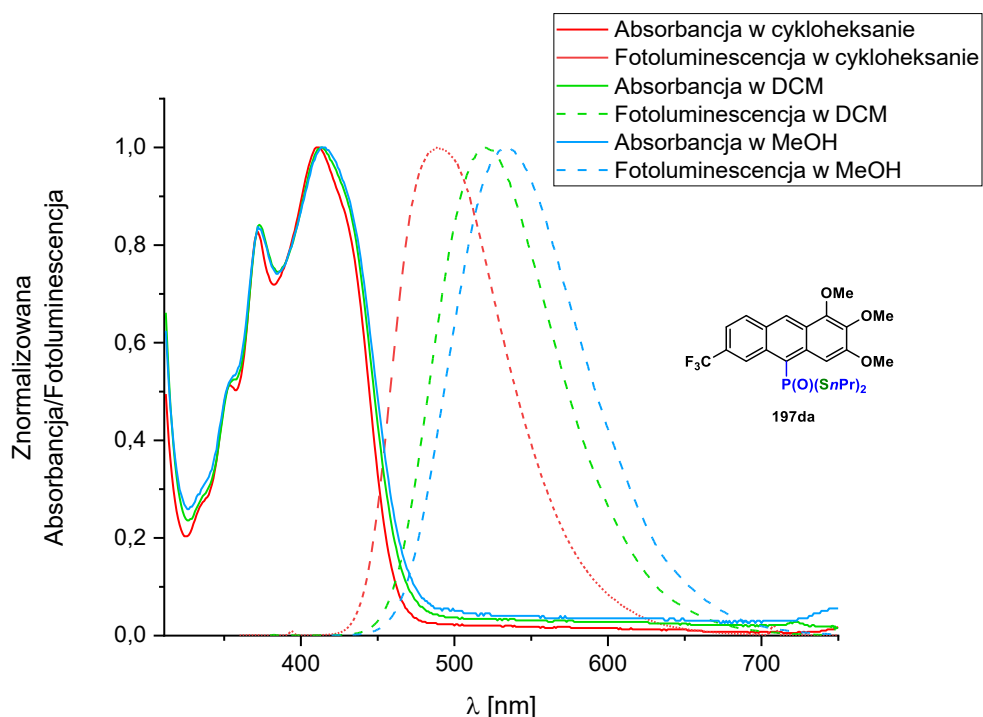


(2,3,4-Trimetoksy-7-(trifluorometylo)antracen-9-ylo)diofosfonian *S,S*-di-*n*-propylu **197da**

Żółty olej, $R_f = 0,81$ (heksan:EtOAc 1:2, v/v), wydajność: 64 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 53,87; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : -62,97; ^1H NMR δ (CD_2Cl_2) (400 MHz) δ : 0,96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 1,74 (sextet, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 4H); 3,23-2,87 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 4H); 4,05 (s, OMe, 3H); 4,13 (s, OMe, 3H); 4,19 (s, OMe, 3H); 7,63 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$, $^4J_{\text{PH}} = 1,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,57 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,02 (bs, CH_{Ar} , 1H); 10,08 (s, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 12,93 (s, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 24,35 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,4$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 33,49 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 56,10 (s, OMe, 1C); 61,07 (s, OMe, 1C); 61,68 (s, OMe, 1C); 101,39 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,1$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 119,45 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 123,77 (d, $^1J_{\text{PC}} = 99,8$ Hz, $\text{CP}(\text{O})(\text{SPr})_2$, 1C); 124,46 (m, CH_{Ar} , 1C); 124,62 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272,2$ Hz, CF_3 , 1C); 125,94 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13,5$ Hz, C_{Ar} , 1C); 127,74 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31,6$ Hz, $\text{C}-\text{CF}_3$, 1C); 128,58 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130,28 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13,0$ Hz, C_{Ar} , 1C); 130,90 (s, CH_{Ar} , 1C); 132,10 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10,4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 132,28 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11,4$

HZ, C_{Ar}, 1C); 140,66 (s, C_{Ar}, 1C); 146,85 (s, C_{Ar}, 1C); 154,77 (s, C_{Ar}, 1C). **HRMS (TOF MS ES⁺):** *m/z* obliczone dla C₂₄H₂₈F₃O₄PS₂+H: 533,1197; znaleziono: 533,1198.

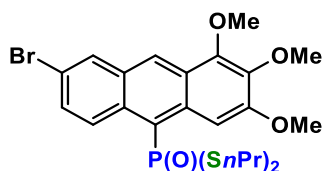
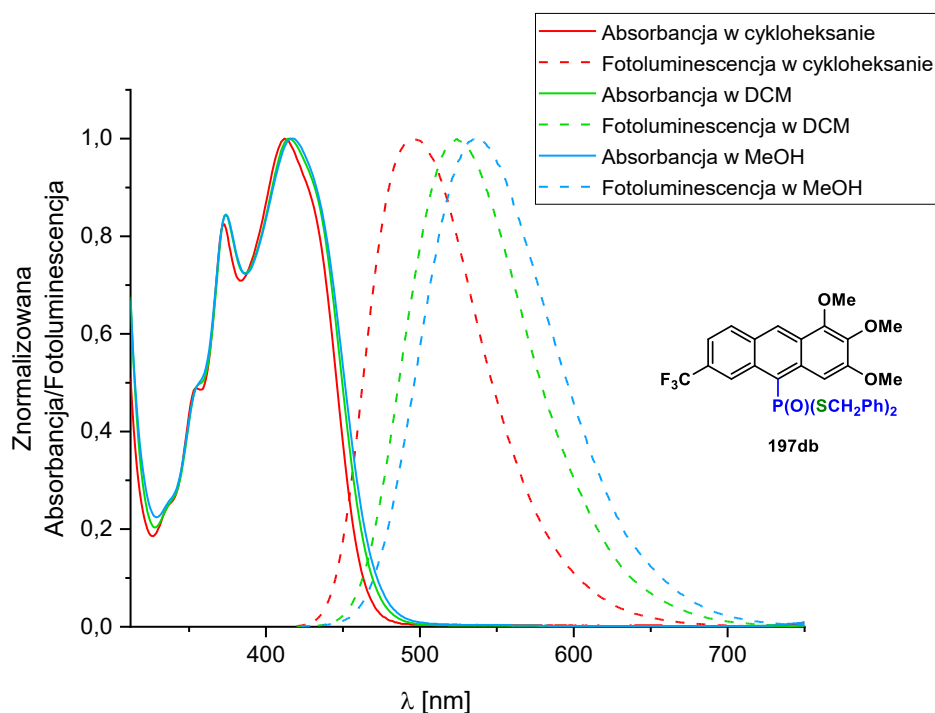


(2,3,4-Trimetoksy-7-(trifluorometylo)antracen-9-ylo)ditiofosfonian *S,S*-dibenzylu **197db**

Żółty olej, *R_f* = 0,88 (heksan:EtOAc 1:2, v/v), wydajność: 37 %.

³¹P{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 52,63; ¹⁹F{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: -62,93 ; ¹H NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 4,04 (s, OMe, 3H); 4,08 (s, OMe, 3H); 4,17 (s, OMe, 3H); 4,28 – 4,36 (m, P(O)(SCH₂Ph)₂, 4H); 7,07 – 7,35 (m, P(O)(SCH₂Ph)₂, 10H); 7,63 (d, ³J_{HH} = 8,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); 8,16 (d, ³J_{HH} = 8,7 Hz, CH_{Ar}, 1H); 8,41 (s, CH_{Ar}, 1H); 8,95 (s, CH_{Ar}, 1H); 10,08 (s, CH_{Ar}, 1H); ¹³C{¹H} NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 35,36 (d, ²J_{PC} = 3,2 Hz, P(O)(SCH₂Ph)₂, 2C); 56,12 (s, OMe, 1C); 61,10 (s, OMe, 1C); 61,70 (s, OMe, 1C); 101,23 (d, ³J_{PC} = 6,5 Hz, CH_{Ar}, 1C); 119,47 (s, CH_{Ar}, 1C); 122,74 (d, ¹J_{PC} = 99,2 Hz; C_{Ar}, 1C); 124,31 (t, ³J_{CF} = 5,0 Hz, CH_{Ar}, 1C); 125,85 (t, ²J_{PC} = 13,7, C_{Ar}, 1C); 127,34 (s, CH_{Ph}, 2C); 127,41 – 129,48 (m, CH_{Ar}, C-CF₃, CF₃, 3C); 128,42 (s, CH_{Ph}, 4C); 128,96 (s, CH_{Ph}, 4C); 130,22 (d, ²J_{PC} = 13,3 Hz, C_{Ar}, 1C); 130,89 (s, CH_{Ar}, 1C); 132,12 (d, ³J_{PC} = 4,8 C_{Ar}, 1C); 132,24 (d, ³J_{PC} = 3,2 Hz, C_{Ar}, 1C); 136,99 (d, ⁴J_{PC} = 4,8 Hz, C_{Ph}, 2C); 140,60 (s, C_{Ar}, 1C); 146,92 (s, C_{Ar}, 1C); 154,84 (s, C_{Ar},

1C). **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczone dla $C_{32}H_{28}F_3O_4PS_2+H$: 629,1197; znaleziono: 629,1214.
 $T_{\text{dekomp.}}(N_2) = 299,0\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{dekomp.}}(O_2) = 233,4\text{ }^\circ\text{C}$.

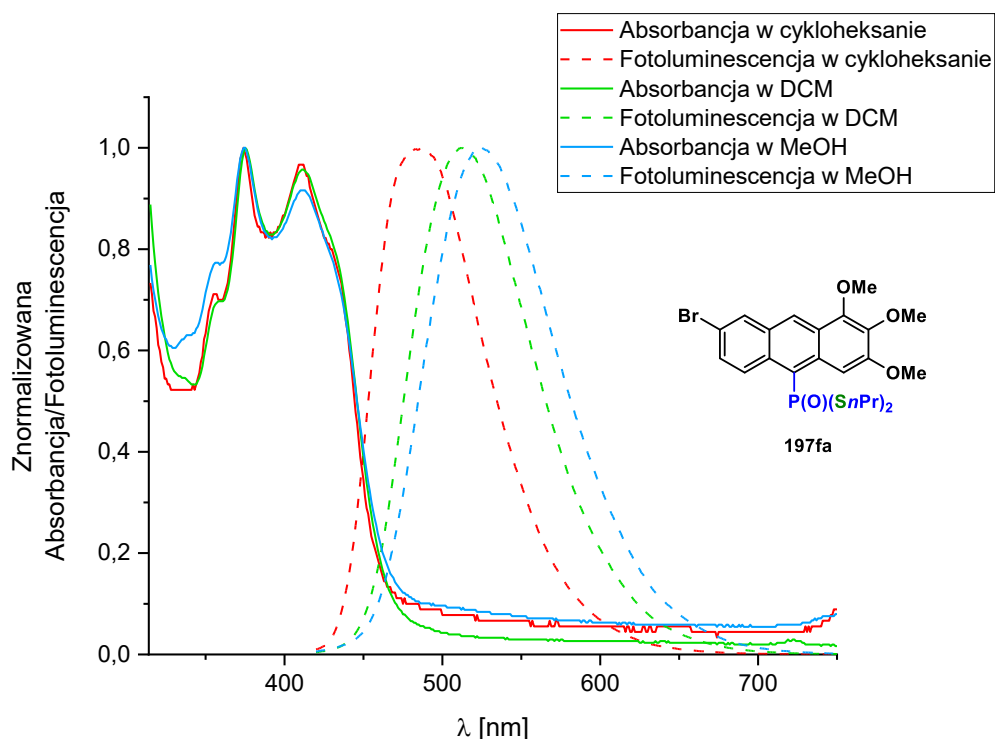


(6-Bromo-2,3,4-trimetoksyantracen-9-ylo)ditiofosfonian *S,S*-di-*n*-propylu **197fa**

Żółty olej, $R_f = 0,84$ (heksan:EtOAc 1:2, v/v), wydajność: 73 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 54,12; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 0,95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, $\text{P(O)(SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 1,72 (sextet, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, $\text{P(O)(SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 4H); 2,95-3,18 (m, $\text{P(O)(SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 4H); 4,03 (s, OMe, 3H); 4,10 (s, OMe, 3H); 4,16 (s, OMe, 3H); 7,63 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9,6$, $^4J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,23 (t, $^4J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8,60 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,85 (bs, CH_{Ar} , 1H); 9,43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9,6$ Hz, CH_{Ar} , 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 12,91 (s, $\text{P(O)(SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 4C); 24,36 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,6$ Hz, $\text{P(O)(SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 33,44 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, $\text{P(O)(SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 56,04 (s, OMe, 1C); 61,05 (s, OMe, 1C); 61,64 (s, OMe, 1C); 101,29 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,4$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 118,35 (s, C_{Ar} , 1C); 122,58 (d, $^1J_{\text{PC}} = 100,3$ Hz, CP(O)(SPr)_2 , 1C); 125,17 (d,

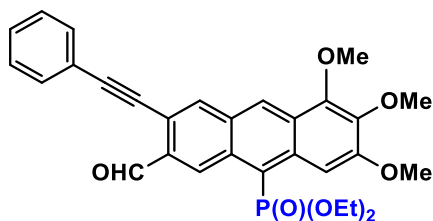
$^2J_{PC} = 13,5$ Hz, C_{Ar} , 1C); 127,67 (d, $^3J_{PC} = 3,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 128,10 (d, $^3J_{PC} = 4,6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 129,97 (s, CH_{Ar} , 1C); 131,05 (s, CH_{Ar} , 1C); 131,89 (d, $^2J_{PC} = 11,2$ Hz, C_{Ar} , 1C); 140,37 (s, C_{Ar} , 1C); 146,77 (d, $^4J_{PC} = 2,3$ Hz, C_{Ar} , 1C); 154,54 (s, C_{Ar} , 1C).



5.10. Procedura sprzęgania krzyżowego bromoantracenofosfonianu (194n) z fenyloacetylenem

Reakcja była prowadzona w atmosferze argonu

W kolbie Schlenka, umieszczono bromoantracen **194n** (0,150 g; 0,297 mmol; 1,0 ekw.), fenyloacetylen (0,04 ml; 0,352 mmol, 1,2 ekw.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (0,010 g; 0,0147 mmol; 0,05 ekw.) oraz CuI (0,006 g; 0,0293 mmol; 0,1 ekw.). Substraty te rozpuszczono w suchym THF (3 ml) i następnie dodano TEA (0,12 ml; 0,880 mmol; 3,0 ekw.). Całość ogrzewano w temperaturze 70 °C przez 48 godz. Po tym czasie mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej i odparowano THF pod zmniejszonym ciśnieniem. Dalej, mieszaninę surową rozpuszczono w EtOAc (3 ml), dodano wodę (3 ml) i ekstrahowano (3 x 3 ml) EtOAc. Fazę organiczną suszono nad bezwodnym $MgSO_4$, a po odsączeniu środka suszającego, mieszaninę zatężono i naniesiono na klasyczną kolumnę chromatograficzną z wypełnieniem z żelu krzemionkowo – magnezowego (florisil) w celu wstępnego usunięcia katalizatora palladowego. Następnie przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i dalej, surowy produkt oczyszczano na kolumnie chromatograficznej typu Flash z wypełnieniem z silica żelu, w układzie heksan/EtOAc.



(7-Formylo-2,3,4-trimetoksy-6-(fenyloetynylo)antracen-9-ylo)fosfonian dietylu **213**

Brązowo-pomarańczowy kryształ, t. t. = 146 °C, wydajność: 98 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 18,44 (s); ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1,30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 6H); 3,95-4,20 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 2H); 4,02 (s, OMe, 3H); 4,06 (s, OMe, 3H); 4,14 (s, OMe, 3H); 4,24-4,35 (m, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 2H); 7,35-7,52 (m, CH_{Ph} , 3H); 7,59-7,71 (m, CH_{Ph} , 2H); 8,36 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,63 (s, CH_{Ar} , 1H); 8,93 (s, CH_{Ar} , 1H); 9,90 (s, CH_{Ar} , 1H); 10,71 (s, CHO, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16,18 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,6$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 2C); 55,93 (s, OMe, 1C); 61,07 (s, OMe, 1C); 61,67 (s, OMe, 1C); 62,18 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, 2C); 85,96 (s, CHCH, 1C); 95,01 (s, CHCH, 1C); 101,60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4,3$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 117,82 (s, C_{Ar} , 1C); 119,60 (d, $^1J_{\text{PC}} = 178,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 122,84 (s, C_{Ar} , 1C); 126,71 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15,1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 127,60 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz, C_{Ar} , 1C); 128,57 (s CH_{Ar} , 5C); 128,83 (s CH_{Ar} , 1C); 130,75 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14,6$ Hz, C_{Ar} , 1C); 131,44 (d, $^4J_{\text{PC}} = 4,0$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 131,65 (s, CH_{Ar} , 1C); 132,54 (s, C_{Ar} , 1C); 135,21 (s, CH_{Ar} , 1C); 141,20 (s, C_{Ar} , 1C); 146,61 (s, C_{Ar} , 1C); 155,49 (s, C_{Ar} , 1C); 191,88 (s, CHO, 1C); **HRMS (TOF MS ES+)**: m/z obliczone dla $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{O}_7\text{P}+\text{H}$: 533,1729; znaleziono: 533,1722.

6. Bibliografia

- [1] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 217, 14-24.
- [2] S. Abou-Hatab, V. A. Spata, S. Matsik, *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121, 1213–1222.
- [3] J. E. Anthony, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 5028–5048.
- [4] M. Chen, L. Yan, Y. Zhao, I. Murtaza, H. Meng, W. Huang, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 7416-7444.
- [5] J. Li, K. Zhou, J. Liu, Y. Zhen, L. Liu, J. Zhang, H. Dong, X. Zhang, L. Jiang, W. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 17261–17264.
- [6] J. Ballester, J. Gatignol, G. Schmidt, C. Alayrac, A-C Gaumont, M. Taillefe, *ChemCatChem*, **2014**, 6, 1549-1552.
- [7] Q. Yao, L. Sergei, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 277–281.
- [8] N. Iranpoor, H. Firouzabadi, K. Rajabi Moghadam, S. Motavalli, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 55732-55737.
- [9] A. Bulut, Y. Zorlu, M. Wörle, S. Paşa, H. Kurt, J. Zubieta, J. Beckmann, G. Yücesan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3506–3512.
- [10] M. J. Białek, J. K. Zaręba, J. Janczak J. Zoń, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, 13, 4039–4050.
- [11] M. Pramanik, N. Chatterjee, S. Das, K. D. Saha, A. Bhaumik, *Chem. Comm.*, **2013**, 49, 9461-9463.
- [12] D. N. French, J.G. Simmons, H. O. Everitt, S. H. Fougler, G. M. Gray, *ChemRxiv*, **2020**, chemrxiv.12863873.
- [13] J. C. Amicangelo, W. R. Leenstra, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2067–2073.
- [14] J. C. Amicangelo, W. R. Leenstra, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14698–14699.
- [15] G. Yang, C. Shen, L. Zhang, W. Zhang, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 5032–5035.
- [16] R. A. Dhokale, S. B. Mhaske, *Org. Lett.*, **2013**, 15, 2218-2221.
- [17] M. Varalakshmi, D. Srinivasulu, V. S. Kotakadi, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2015**, 1518-1524.
- [18] S. Wang, D. Qiu, F. Mo, Y. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 11603–11611.

-
- [19] T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Synhtesis*, **1981**, 1, 56-57.
- [20] M. Kalek, A. Ziadi, J. Stawinski, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 20, 4637-4640.
- [21] Z. Geng, Y. Zhang, L. Zheng, J. Li, D. Zou, Y. Wu, Y. Wu, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 3063-3066.
- [22] P.-A. Jaffrès, N. Bar, D. Villemin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1998**, 1, 2083-2089.
- [23] L. J. Gooßen, M. K. Dezfuli, *Synlett* **2005**, 3, 445–448.
- [24] M. Kabachnik, M. Solntseva, V. Izmer, Z. Novikova, I. Beletskaya, *Russ. J. Org. Chem.*, **1998**, 34, 93–97.
- [25] R. M. Hiney, L. J. Higham, H. Muller-Bunz, D. G. Gilheany, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7248-7251.
- [26] N. Armanino, R. Koller, A. Togni, *Organometallics*, **2010**, 29, 1771–1777.
- [27] Y. Belabassi, S. Alzghari, J.-L. Montchamp, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3171–3178.
- [28] A. Bessmertnykh, C. Morkos Douaihy, R. Guillard, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 738-739.
- [29] M. Andaloussi, J. Lindh, J. Svmarker, P. J. R. Sjöberg, M. Larhed, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 13069-13074.
- [30] M. Kalek, M. Jezowska, J. Stawinski, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 3207–3216.
- [31] W. C. Fu, C. M. So, F. Y. Kwong, *Org. Lett.* **2015**, 17, 5906–5909.
- [32] T. Miao, L. Wang, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356, 967-971.
- [33] K. Xu, F. Yang, G. Zhang, Y. Wu, *Green Chem.*, **2013**, 15, 1055–1060.
- [34] Y.-L. Zhao, G.-J. Wu, Y. Li, L.-X. Gao, F.-S. Han, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 9622 – 9627.
- [35] Y.-L. Zhao, G.-J. Wu, F.-S. Ha, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5868–5870.
- [36] C. Shen, G. Yang, W. Zhang, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 3500–3505.
- [37] R. Zhuang, J. Xu, Z. Cai, G. Tang, M. Fang, Y. Zhao, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 2110–2113.
- [38] G. Yang, C. Shen, M. Quan, W. Zhang, *Tetrahedron*, **2016**, 72, 333-337.
- [39] Y. He, H. Wu, F. D. Toste, *Chem. Sci.*, **2014**, doi: 10.1039/c4sc03092c.

-
- [40] M. Koohgard, M. Hosseini-Sarvari, *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, *19*, 5905-5911.
- [41] R. S. Shaikh, S. J. S. Düsel, B. König, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 8410-8414.
- [42] N. Shen, R. Li, C. Liu, X. Shen, W. Guan, R. Shang, *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 2788–2795.
- [43] S.-D. Wang, B. Yang, H. Zhang, J.-P. Qu, Y.-B. Kang, *Org. Lett.*, **2023**, *25*, 816-820.
- [44] S. Wu, F. Schiel, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202306364.
- [45] H. Zeng, Q. Dou, C.-J. Li, *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 1301-1305.
- [46] V. J. Roy, S. R. Roy, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 923-927.
- [47] D. Qiu, C. Lian, J. Mao, Y. Ding, Z. Liu, L. Wei, M. Fagnoni, S. Protti, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 5239–5244.
- [48] M. McDowell, I. G. Hill, J. E. McDermott, S. L. Bernasek, J. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 073505.
- [49] M. Van Overtveldt, T. S. A. Heugebaert, I. Verstraeten, D. Geelenb, C. V. Stevens, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 5260-5264.
- [50] F. Milanesi, L. Unione, A. Ardá, C. Nativi, J. Jiménez-Barbero, S. Roelens, O. Francesconi, *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*, e202203591.
- [51] E. Chmielewska, N. Miodowska, B. Dziuk, M. Psurski, P. Kafarski, *Molecules*, **2023**, *28*, 3135.
- [52] R. Andriamiadanarivo, B. Pujol, B. Chantegrel, C. Deshayes, A. Doutheau, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 7923-7924.
- [53] D. Collomb, B. Chantegrel, C. Deshayes, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 10455-10472.
- [54] S. B. Nagode, R. Kant, N. Rastogi, *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 6249-6254.
- [55] A. K. Chaturvedi, N. Rastogi, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 3303-3312.
- [56] Z. Shu, J. Zhou, J. Li, Y. Cheng, H. Liu, D. Wang, Y. Zhou, *J. Org. Chem.*, **2020**, *85*, 12097-12107.
- [57] R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 2492-2521.
- [58] S. Sengmany, A. Ollivier, E. Le Gall, E. Léonel, *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16*, 4495-4500.

-
- [59] A. V. Shchepochkin, O. Chupakhin, N. S. Demina, M. A. Averkov, T. Yu. Shimanovskaya, P. A. Slepukhin, P. A. Volkov, A. A. Telezhkin, B. A. Trofimov, V. N. Charushin, *Synthesis*, **2021**, 53, 3791–3798.
- [60] G. F. Makhaeva, N. V. Kovaleva, E. V. Rudakova, Natalia P. Boltneva, S. V. Lushchekina, T. Yu. Astakhova, E. N. Timokhina, O. G. Serebryakova, A. V. Shchepochkin, M. A. Averkov, I. A. Utepova, N. S. Demina, E. V. Radchenko, V. A. Palyulin, V. P. Fisenko, S. O. Bachurin, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, R. J. Richardson, *Front. Pharmacol.*, **2023**, 14, 1219980.
- [61] P. A. Volkov, K. O. Khrapova, A. A. Telezhkin, N. I. Ivanova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, *Org. Lett.*, **2018**, 20, 7388–7391.
- [62] S.-J. Lee, H.-S. Kim, H.-W. Yang, B.-W. Yoo, C. M. Yoon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2014**, 35, 2155–2158.
- [63] C.-B. Xiang, Y.-J. Bian, X.-R. Mao, Z.-Z. Huang, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 7706–7710.
- [64] H. Wang, X. Cui, Y. Pei, Q. Zhang, J. Bai, D. Weia, Y. Wu, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 14409–14411.
- [65] M.-T. Chen, X. You, L.-G. Bai, Q.-L. Luo, *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, 15, 3165–3169.
- [66] S. Yazji, C. Westermeier, D. Weinbrenner, M. Sachsenhauser, K.-C. Liao, S. Noever, P. Postorino, J. Schwartz, G. Abstreiter, B. Nickel, I. Zardoe, A. Cattani-Scholz, *J. Raman Spectrosc.*, **2017**, 48, 235–242.
- [67] A. Cattani-Scholz, K.-C. Liao, A. Bora, A. Pathak, C. Hundschell, B. Nickel, J. Schwartz, G. Abstreiter, M. Tornow, *Langmuir*, **2012**, 28, 7889–7896.
- [68] P. J. Jodłowski, G. Kurowski, N. Skoczylas, A. Pajdak, M. Kudasik, R. J. Jędrzejczyk, Ł. Kuterasiński, P. Jeleń, M. Sitarz, A. Li, M. Mazur, *J. Clean. Prod.* **2022**, 352, 131638.
- [69] C. A. Peeples, D. Kober, F.-J. Schmitt, P. Tholen, K. Siemensmeyer, Q. Halldorson, B. Çoşut, A. Gurlo, A. O. Yazaydin, G. Hanna, G. Yücesan, *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31, 2007294.
- [70] G. Yücesan, Y. Zorlu, M. Stricker, J. Beckmann, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 369, 105–122.
- [71] G.-B. Sun, X. D. Huang, T. Shang, S. Yan, S.S. Bao, X. M. Lu, Y.-Q. Zhang, L.-M. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 4207–4215.
- [72] Y.-P. Qu, X.-D. Huang, K. Xu, S.-S. Bao, L.-M. Zheng, *Dalton Trans.*, **2023**, 52, 10489–10498.

-
- [73] J. Ali, P. Kumar, V. Chandrasekhar, *Chem Asian J.*, **2024**, *19*, e202300812.
- [74] O. Francesconi, F. Milanese, C. Nativi, S. Roelens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *133*, 11268–11272.
- [75] X. Shen, G. O. Jones, D. A. Watson, B. Bhayana, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11278–11287.
- [76] Y. Nagata, T. Kuroda, K. Takagia, M. Suginome, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 4953–4956.
- [77] W. Xia, Y. Li, Z. Zhou, H. Chen, H. Liang, S. Yu, X. He, Y. Zhang, J. Pang, Z. Zhou, L. Qiu, *Adv. Synth. Catal.*, **2017**, *359*, 1656–1662.
- [78] P. Bałczewski, E. Kowalska, E. Różycka-Sokołowska, J. Skalik, K. Owsianik, M. Koprowski, B. Marciniak, D. Guziejewski, W. Ciesielski, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 14148–14161.
- [79] P. Bałczewski, M. Koprowski, A. Bodzioch, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 7, 2899–2902.
- [80] R. J. Barney, R. M. Richardson, D. F. Wiemer, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 2875–2879.
- [81] R. M. Richardson, R. J. Barney, D. F. Wiemer, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 6682–6684.
- [82] A. Bodzioch, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, J. K. Jeszka, P. Uznański, S. Kania, J. Kuliński, P. Bałczewski, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 4866–4876.
- [83] P. Bałczewski, A. Bodzioch, E. Różycka-Sokołowska, B. Marciniak, P. Uznański, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 2392–2400.
- [84] C. K. Bradsher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 486–488.
- [85] C. K. Bradsher, *Chem. Rev.*, **1946**, *38*, 447–499.
- [86] M. Koprowski, Ł. Knopik, E. Różycka-Sokołowska, B. Dudziński, V. Vivek, K. Owsianik, P. Bałczewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, e202508168.
- [87] I. V. Machado, J. R. N. dos Santos, M. A.P. Januario, A. G. Corrêa, *Ultrason. Sonochem.*, **2019**, *78*, 105704.
- [88] P. Bałczewski, E. Kowalska, J. Skalik, M. Koprowski, K. Owsianik, E. Różycka-Sokołowska, *Ultrason. Sonochem.*, **2019**, *58*, 104640.

-
- [89] H. Krawczyk, *Synth. Commun.*, **1997**, 27, 3151-3161.
- [90] D. Sikora, T. Nonas, T. Gajda, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 1619-1625.
- [91] A. B. Smith, L. Ducry, R. M. Corbett, R. Hirschmann, *Or. Lett.*, **2000**, 2, 3887-3890.
- [92] Y. Belabassi, C.-K. Chao, R. Holly, K. M. George, J. O. Nagy, C. M. Thompson, *Chem. Biol. Interact.*, **2014**, 223, 134-140.
- [93] C. M. Reisinger, R. J. Nowack, D. Volkmer, B. Rieger, *Dalton Trans.*, **2007**, 272-278.
- [94] M. J. Martinelli, S. R. Pollack, *Bromotrimethylsilane. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, **2006**, 92-100.
- [95] D. J. Jones, E. M. O'Leary, T. P. O'Sullivan, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, 58, 4212-4214.
- [96] S. Sano, T. Matsumoto, M. Toguchi, M. Nakao, *Synlett*, **2018**, 29, 1461-1464.
- [97] T. Ozturk, E. Ertas, O. Mert, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 11, 5210-5278.
- [98] H. Khatoon, E. Abdulmalek, *Molecules*, **2021**, 26, 6937.
- [99] J. W. Meringdal, D. Menche, *Chem. Soc. Rev.*, **2025**, 54, 5746-5765.
- [100] G. Dhangar, J. L. Serrano, C. Schulzke, K. C. Gunturu, A. R. Kapdi, *ACS Omega*, **2017**, 2, 3144-3156.
- [101] M. C. D'Alterio, È. Casals-Cruaños, N. V. Tzouras, G. Talarico, S. P. Nolan, A. Poater, *Chem.Eur.J.*, **2021**, 27, 13481-13493.
- [102] H. A. Dieck, F.R. Heck, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 93, 259-263.
- [103] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 93, 253-257.
- [104] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16, 4467-4470.
- [105] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, 46-49.
- [106] R. Ilmi, D. Zhang, L. Tensi, H. Al-Sharji, N. K. Al Rasbi, A. Macchioni, L. Zhou, W.-Y. Wong, P. R. Raithby, M. S. Khan, *Dyes Pigm.*, **2022**, 203, 110300.
- [107] J. Andres, A.-S. Chauvin, *Molecules*, **2020**, 17, 4022.
- [108] S. Wang, Z. Ma, X. Du, S. Zhang, Z. Chen, *Mater. Express*, **2018**, 8, 381-387.

-
- [109] A. K. Levine, F.C. Palilla, *Appl. Phys. Lett.*, **1964**, 5, 118–120.
- [110] S.-J. Zou, Y. Shen, F.-M. Xie, J.-D. Chen, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, *Mater. Chem. Front.*, **2020**, 4, 788-820.
- [111] D. Nayak, R. B. Choudhary, *Microelectron. Reliab.*, **2023**, 144, 114959.
- [112] S. Li, L. Zhou, H. Zhang, *Light Sci Appl*, **2022**, 11, 177.
- [113] Q. Guan, G.-B. Wang, L.-L. Zhou, W.-Y. Lia, Y.-B. Dong, *Nanoscale Adv.*, **2020**, 2, 3656-3733.
- [114] Z. Liu, T. Lu, Q. Chen, *Carbon*, **2020**, 165, 461-467.
- [115] Z. Liu, X. Wang, T. Lu, Q. Chen, A. Yuan, X. Yan, *Carbon*, **2022**, 187, 78-85.
- [116] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 2877-2887.
- [117] S. Kuila, H. Miranda-Salinas, J. Eng, C. Li, M. R. Bryce, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Nat Commun*, **2024**, 15, 9611.
- [118] A. Bodzioch, K. Owsianik, J. Skalik, E. Kowalska, A. Stasiak, E. Różycka-Sokołowska, B. Marciniak, P. Bałczewski, *Synthesis*, **2016**, 48, 3509-3514.
- [119] P. Bałczewski, J. Skalik, P. Uznański, D. Guziejewski, W. Ciesielski, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 24700–24704.