

STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Właściwości (hetero)acenofosfonianów, zwłaszcza trójpierścieniowych antracenofosfonianów 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-antracenofosfonianów dialkilu. W wyniku tej syntezy otrzymano 17 nowych 10-(hetero)antracenofosfonianów 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-antracenofosfoniany 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-antracenofosfonowego, 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 antracenofosfonianu 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.