

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245310 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438275**

(22) Data zgłoszenia: **2021.06.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.12.27 BUP 52/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.06.24 WUP 26/2024**

(51) MKP:

C07F 9/40 (2006.01)

C07F 9/38 (2006.01)

C07D 495/04 (2006.01)

C07D 409/14 (2006.01)

C07D 407/02 (2006.01)

C07D 319/06 (2006.01)

C07D 317/70 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH
I MAKROMOLEKULARNYCH POLSKIEJ
AKADEMII NAUK, Łódź, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**PIOTR BAŁCZEWSKI, Łódź, PL
BOGDAN DUDZIŃSKI, Łódź, PL
MAREK KOPROWSKI, Łódź, PL
ŁUCJA KNOPIK, Łódź, PL
KRZYSZTOF OWSIAŃNIK, Pabianice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Michał Wróblewski, Łódź, PL

(54) Tytuł:

**Skondensowane węglowodory aromatyczne podstawione grupami fosforoorganicznymi,
sposób ich wytwarzania, związki pośrednie oraz zastosowanie**

PL 245310 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są liniowo skondensowane węglowodory aromatyczne 3 i 4-członowe o nazwie aceny. Związki te zawierają w tej samej pozycji pierścienia acenu grupę fosforoorganiczną, która jest grupą fosforylową w postaci estru (RO)2P(O) (związki nazywają się acenylofosfonianami) i kwasu (HO)2P(O) (związki nazywają się kwasami acenylofosfonowymi). Ponadto przedmiotem wynalazku jest sposób ich wytwarzania, związki pośrednie oraz zastosowanie.

Przedstawione związki jako związki zawierające rozległe układy wiązań sprzężonych typu pi i posiadające przez to właściwości półprzewodnikowe, mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach optoelektrycznych nowej generacji, takich jak organiczne wielowarstwowe diody elektroluminescencyjne (OLED i PLED), organiczne tranzystory wysokopolowe (OTFT, OFET), organiczne ogniwa fotowoltaiczne (OPV) (baterie słoneczne), organiczne lasery, pamięci optyczne oraz inne urządzenia wykorzystujące organiczne pół- i fotoprzewodniki (OSC) (*Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, H., Yersin (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008). Związki te mogą być stosowane oddzielnie lub w mieszaninie. Mogą być też związane chemicznie z polimerami lub występować jako ligandy w kompleksach z metalami przejściowymi, przykładowo takimi jak Pt, Pd, Ir, Ru (materiały fosforescencyjne), o zastosowaniu jako domieszki do wymienionych wyżej materiałów bazowych.

Opisano organiczne tranzystory cienkowarstwowe (OTFT) wykorzystujące osadzony na krzemie pentacen jako półprzewodnik. Jako bufor między dielektrykiem bramki z dwutlenku krzemu, a aktywnym regionem kanału pentacenu, zastosowano serię samoorganizujących się monowarstw (SAM) powstałych na bazie kwasów fosfonowych posiadających podstawnik: oktadecylowy, tetratiofenowy i 9-antracenowy. Dla każdej z warstw zaobserwowano znaczną poprawę nachylenia podprogowego (0,2 V/dec) i napięcia progowego (-4,5 V) w porównaniu z urządzeniami kontrolnymi utworzonymi bez buforu. Ulepszenia te wynikały z oddziaływań strukturalnych między półprzewodnikiem pentacenowym, a składnikami SAM. Zmierzone parametry tranzystorów wykazały redukcję gęstości stanów pałpkowych nośników ładunku na granicy półprzewodnik – dielektryk, do czego przyczyniło się wprowadzenie samoorganizującej się monowarstwy fosfonianowej [J. E. McDermott, M. McDowell, I. G. Hill, J. Hwang, A. Kahn, S. L. Bemasek, J. Schwartz, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 12333–12338].

Związki te wykazują również działanie biologiczne. Udowodniono, że fluorescencyjne nanocząstki organiczne (FON), powstałe na bazie antraceno-9,10-bis(fosfonianu) tetraetylu, posiadają nie tylko materiałowe właściwości solwatochromowe, ale również indukują apoptozę komórek chłoniaka histiocytarnego (U937) efektywnie wpływając na wewnątrzkomórkową transdukcję sygnału [M. Pramanik, N. Chatterjee, S. Das, K. D. Saha, A. Bhaumik, *Chem Commun (Camb)* **2013**, *49*, 9461–9463].

Opisano też proces osadzania samoorganizujących się monowarstw (SAM) kwasów antrylo-2,6-bis(fosfonowych), 9,10-difenyloantrylo-2,6-bis(fosfonowych), 9,10-dinaftyloantrylo-2,6-bis(fosfonowych) i 9,9'-biantrylo-10,10'-bis(fosfonowych) na powierzchni krzem/tlenek krzemu. Te monowarstwy posłużyły dalej jako baza do przygotowania w kontrolowanych warunkach, samoorganizujących się dwuwarstw przez osadzanie metaloorganicznych łączników na monowarstwach. Opisane funkcjonalizowane warstwy organiczne, będące w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią półprzewodników, posłużyły do badania transportu elektronów między tymi warstwami [A. Cattani-Scholz, K. C. K. C. Liao, A. Bora, A. Pathak, M. Krautloher, B. Nickel, J. Schwartz, M. Tornow, G. Abstreiter, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, A11-A16; 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; S. Yazji, C. Westermeier, D. Weinbrenner, M. Sachsenhauser, K.-C. Liao, S. Noever, P. Postorino, J. Schwartz, G. Abstreiter, B. Nickel, I. Zardo, A. Cattani-Scholz, *Journal of Raman Spectroscopy* **2017**, *48*, 235–242].

Badano również zdolność kwasu antrylo-9,10-bis(fosfonowego) do tworzenia samoorganizujących się dwuwarstw na powierzchni tlenku cyrkonu [Y. Zhou, S. Ayad, C. Ruchlin, V. Posey, S. P. Hill, Q. Wu, K. Hanson, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 20513–20524]. Opisano syntezę i charakterystykę soli cyrkonowych kwasu 2-antrylofosfonowego [J. C. Amicangelo, W. R. Leenstra, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14698–14699].

Znane metody syntetyczne otrzymywania antrylofosfonianów w wyniku wprowadzenia do gotowego pierścienia antracenu grupy fosforylowej, obejmują:

- 1) Reakcje 9,10-dibromoantracenu z fosforem trietylu w obecności bromku niklu (II) lub reakcje z fosforem trimetylu w obecności kompleksu palladu prowadzące do odpowiednich bisfosfonianów [M. Pramanik, N. Chatterjee, S. Das, K. D. Saha, A. Bhaumik, *Chem Commun*

- (Camb) **2013**, 49, 9461–9463; M. M. Kabachnik, M. D. Solntseva, V. V. Izmer, Z. S. Novikova, I. P. Beletskaya, *Russian Journal of Organic Chemistry* **1998**, 34, 93–97].
- 2) Reakcje 9,10-dibromoantracenu lub 2,6-dibromoantracenu lub 10,10'-dibromo-9,9'-biantrylu z *tert*-butylolitem, a następnie z chlorofosforanem dietylu, prowadzące do produktów podstawienia bromu grupą dietylofosforylową [A. Cattani-Scholz, K. C. K. C. Liao, A. Bora, A. Pathak, M. Krautloher, B. Nickel, J. Schwartz, M. Tornow, G. Abstreiter, *Angew. Chem.* **2011**, 50, A11-A16; 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].

W literaturze opisano dwie reakcje przebiegające z utworzeniem trzech skondensowanych pierścieni antracenu, obie wykorzystujące jako substrat odpowiedni α -diazofosfonian:

- 1) W wyniku fotokatalitycznego przeniesienia elektronu przez ester Hantzsha na α -diazofosfoniany powstają enolanowe rodniki winylowe, które reagując z układem nienasyconym prowadzą do antracenów sfunkcjonalizowanych podstawnikami hydroksylowymi i fenyłowymi [S. B. Nagode, R. Kant, N. Rastogi, *Org Lett* **2019**, 27, 6249–6254].
- 2) Reakcja α -diazofosfonianu z azometinową iminą w obecności katalitycznej ilości rutenu (III) umożliwia otrzymanie 2-hydroksy-1-antrylofosfonianu dimetylu [Z. Shu, J. Zhou, J. Li, Y. Cheng, H. Liu, D. Wang, Y. Zhou, *The Journal of Organic Chemistry* **2020**, 85, 12097–12107].

Inne opisane metody dotyczą syntezy pochodnych fenantrenu będącego izomerem antracenu:

- 1) Bezpośrednie fosforylowanie fenantrenu za pomocą fosforynu trialkilu w warunkach fotochemicznych [Y. Masahide, Y. Toshiaki, S. Kensuke, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 938–940].
- 2) Katalizowane palladem sprzęgnięcie pochodnych kwasu benzoowego z fosforynami dialkilo [J.-S. Zhang, T. Chen, L.-B. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020, 1148–1153].
- 3) Fotochemiczna funkcjonalizacja fenantrenu w reakcji jego bromopochodnej z fosforynem trietylu [M. Jakubec, I. Ghosh, J. Storch, B. König, *Chemistry* **2020**, 26, 543–547].
- 4) Katalizowana niklem elektrochemiczna fosforylacja bromków arylu [Y. Bai, N. Liu, S. Wang, S. Wang, S. Ning, L. Shi, L. Cui, Z. Zhang, J. Xiang, *Org Lett* **2019**, 21, 6835–6838].
- 5) Katalizowana przez nano-BF₃·SiO₂ reakcja Michaelisa-Arbuzowa w cieczy jonowej [S. Rasheed, D. S. Rao, C. Subramanyam, S. T. Basha, C. N. Raju, *Synthetic Communications* **2014**, 44, 2988–2998].
- 6) Wspomagane mikrofalami i katalizowane palladem krzyżowe sprzęganie bromku fenantrylu z diestrem *H*-fosfonianowym [M. Kalek, A. Ziadi, J. Stawinski, *Organic Letters* **2008**, 10, 4637–4640].

Znana jest synteza benzylofosfonianów z zastosowaniem alkoholi benzytowych jako substratów, w obecności różnych fosforynów zarówno alifatycznych (z wyjątkiem fosforynu trimetylu) jak i aromatycznych oraz jodku cynku. Została ona opisana przez Wiemera i współpracowników [R. M. Richardson, R. J. Barney, D. F. Wiemer, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 6682–6684].

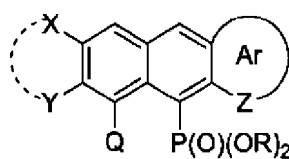
Znane są pojedyncze przykłady syntez soli fosfoniowych będących pochodnymi antracenu:

- 1) Opisano syntezę soli difosfoniowych, 9,10-dipodstawionych pochodnych antracenu w celu otrzymywania kompleksów z niklem [Ni(dmit)]. Sole te otrzymano działając na 9,10-dibromoantracen *n*-butylolitem, a następnie odpowiednią chlorofosfiną. Otrzymane w ten sposób difosfiny alkilowano jodkiem metylu [I. R. Butler, P. Gerner, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 396, 1–5].
- 2) Opisano metodę syntezy bromku 2-antrylotrifenylofosfoniowego w reakcji trifenylofosfiny z 2-bromoantracenenem we wrzącym fenolu [W. Huang, C.-H. Zhong, *ACS Omega* **2019**, 4, 6690–6696].
- 3) Otrzymano również jodek tri-9-antrylometylofosfoniowy w reakcji 9-bromoantracenu z trichlorkiem fosforu a następnie jodkiem metylu w DMF-ie [S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 646, 277–281].

Nieoczekiwanie okazało się, że modyfikowana według wynalazku procedura Wiemera, pozwala na syntezę diarylometylofosfonianów wyrażonych wzorem 2 dzięki wykorzystaniu w tej reakcji alkoholi dibenzytowych, które zawierają w jednym z pierścieni aromatycznych grupę aldehydową zabezpieczoną ugrupowaniem *orto*-1,3-dioksanylowym, podatnym na działanie kwasów Lewisa, w szczególności na działanie użytego w procedurze Wiemera kwasu Lewisa ZnI₂. Jednak ZnI₂, użyty w odpowiedniej stechiometrii w zmodyfikowanym protokole syntetycznym wg wynalazku, nie spowodował odblokowania funkcji *orto*-1,3-dioksanylowej. W tej modyfikacji została zmniejszona blisko dwukrotnie ilość fosforynu trietylu z 1.5 – 3.0 do 1.5 równoważnika oraz ilość ZnI₂ z 1.5 do 1.1 równoważnika w porównaniu z procedurą oryginalną.

W dalszym rozszerzeniu procedury Wiemera wykazano, że reakcja ta może prowadzić nie tylko do opisanych stabilnych diarylometylofosfonianów dietylowych, ale również do znacznie mniej stabilnych analogów dimetylowych, których grupie Wiemera nie udało się zsyntezować. W tym ostatnim przypadku, aby zminimalizować ilość produktów ubocznych, a w konsekwencji podwoić wydajność diarylometylofosfonianów dimetylu, w stosunku do stechiometrii reakcji wg Wiemera dla pochodnych dietylu, konieczne było trzykrotne skrócenie czasu reakcji i dalsze zmniejszenie ilości fosforynu trimetylu z 1.1 równ., do ilości substechiometrycznej (0.95 równ.). Wynik ten był sprzeczny z obserwacjami Wiemera, który twierdził, że zarówno znaczny nadmiar jak i substechiometryczna ilość ZnI_2 były czynnikami ograniczającymi w syntezie benzylo- i allilofosfonianów.

Skondensowane węglowodory aromatyczne podstawione grupami fosforoorganicznymi według niniejszego wynalazku określone są wzorem ogólnym 1,



wzór 1

w którym:

X i Y – są takie same lub różne i oznaczają grupy: OCH_2O , OMe, CN, CF_3 , atomy H, F;

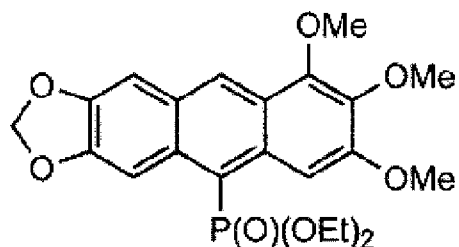
Z – oznacza grupę CH, atom S;

Q – oznacza atom H, grupę OMe;

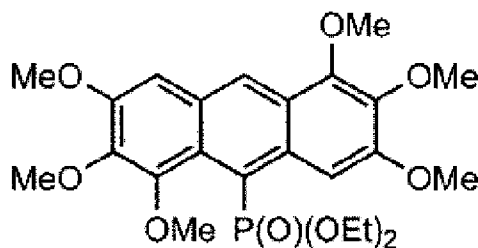
R – oznacza grupę alkilową C1-C2;

Ar – oznacza benzen podstawiony trzema grupami OMe, benzen podstawiony jedną grupą OMe lub benzotiofen;

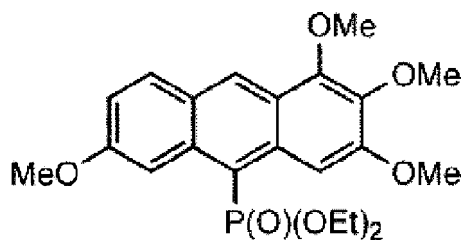
Korzystne są związki wybrane z grupy obejmującej:



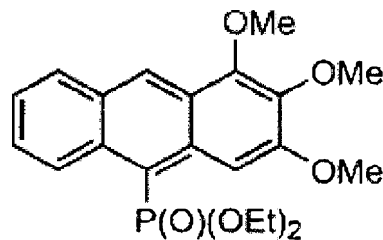
wzór 1a



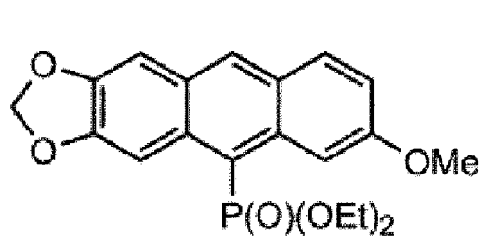
wzór 1b



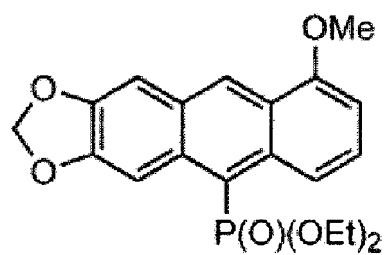
wzór 1c



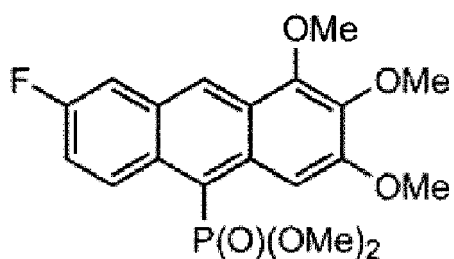
wzór 1d



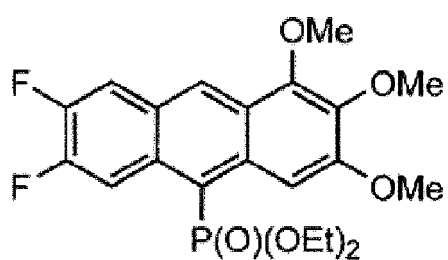
wzór 1e



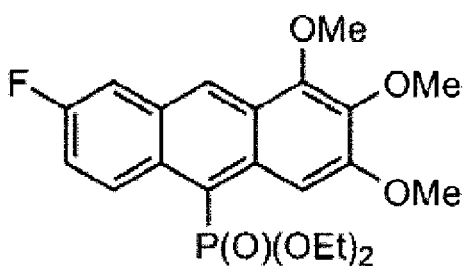
wzór 1f



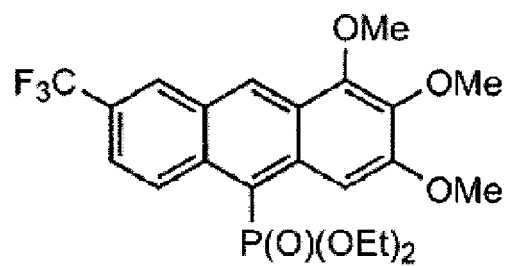
wzór 1i



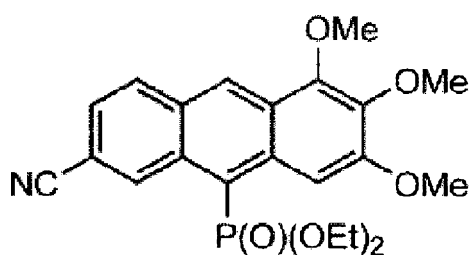
wzór 1h



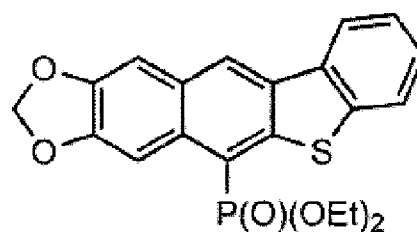
wzór 1g



wzór 1j

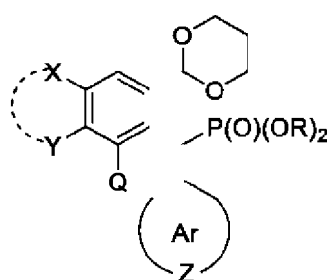


wzór 1k



wzór 1l

Ponadto w zakres wynalazku wchodzi związki pośrednie o wzorze ogólnym 2 posiadające w pozycji *orto* zablokowaną grupę formylową na jednym z dwóch pierścieni aromatycznych

**Wzór 2**

w którym

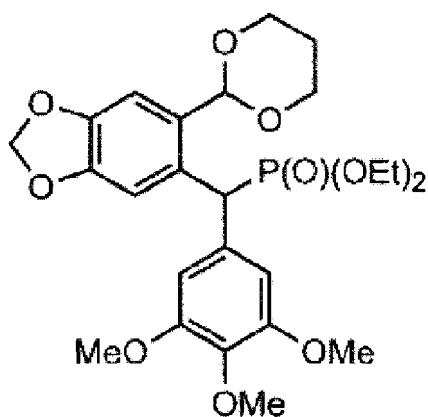
X i Y – są takie same lub różne i oznaczają grupy: OCH₂O, OMe, CN, CF₃, atomy H, F;

Z – oznacza ugrupowanie CH, atom S;

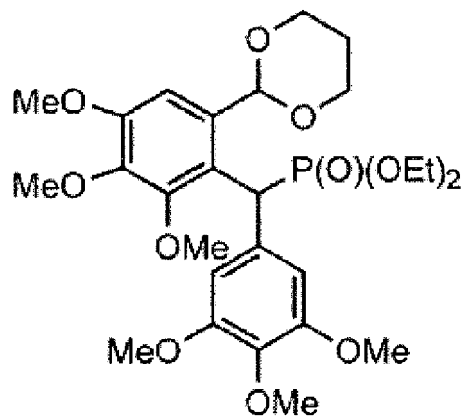
R – oznacza grupę alkilową C1-C2;

Ar – oznacza benzen podstawiony trzema grupami OMe, benzen podstawiony jedną grupą OMe lub benzotiofen

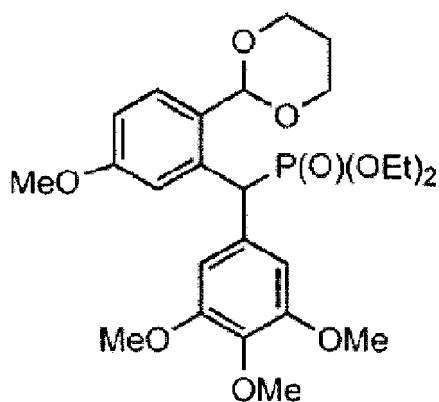
Korzystne są związki pośrednie wybrane z grupy obejmującej:



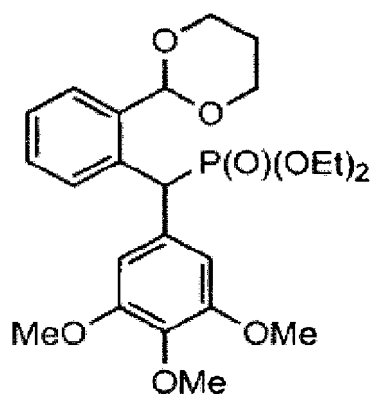
wzór 2a



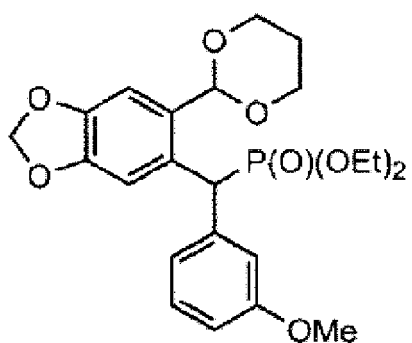
wzór 2b



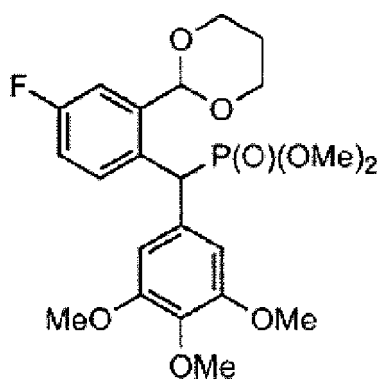
wzór 2c



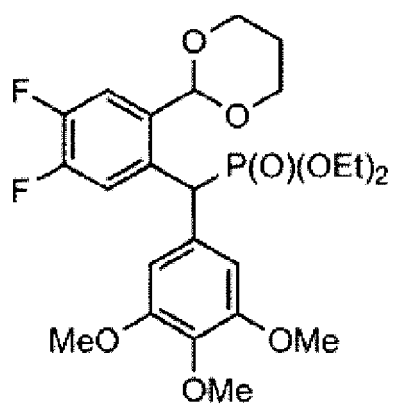
wzór 2d



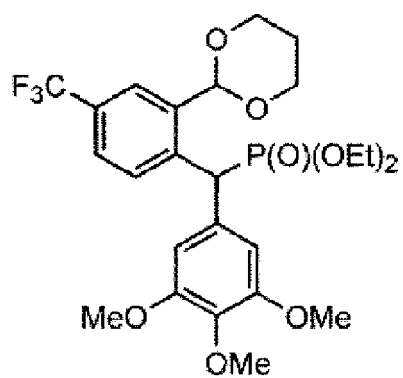
wzór 2e



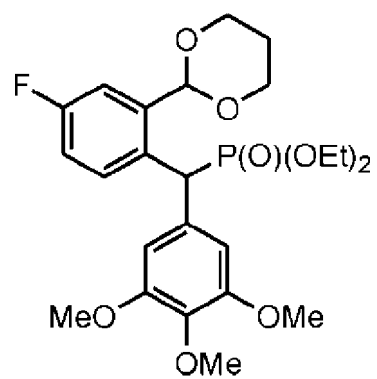
wzór 2g



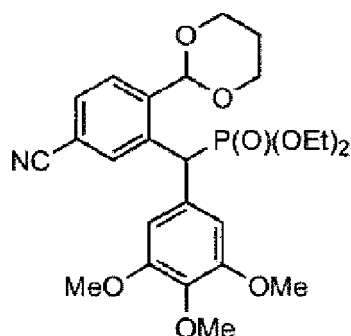
wzór 2h



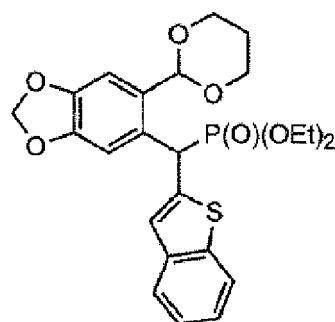
wzór 2i



wzór 2f

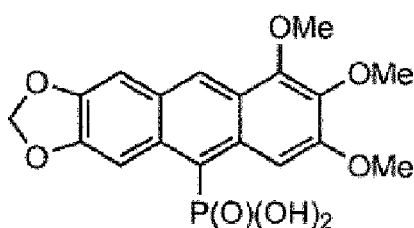


wzór 2k

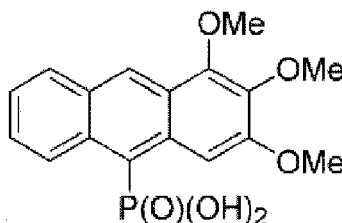


wzór 2l

Zakresem wynalazku objęte są również związki o wzorach 6 i 7

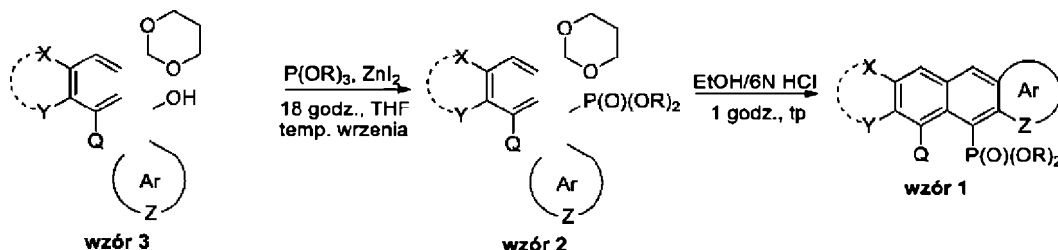


wzór 6



wzór 7

Związki o wzorze ogólnym 1, wytwarza się na drodze reakcji cyklizacji związków o wzorze 2, w którym X, Y, Z, Q, R, Ar mają powyżej podane znaczenie, w rozpuszczalniku alkoholowym, w czasie 1 godziny, w temperaturze pokojowej (Schemat I), w jednym naczyniu reakcyjnym, bez wyodrębniania produktów pośrednich.



Korzystnie jako rozpuszczalnik alkoholowy stosuje się etanol (EtOH).

Korzystnie reakcja przebiega w obecności wodnego roztworu 6N kwasu solnego (HCl/H₂O).

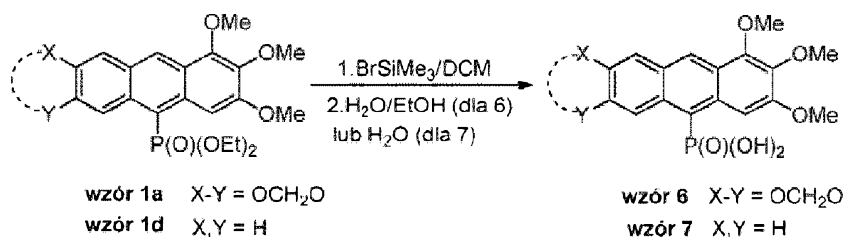
Warunkiem koniecznym do przeprowadzenia cyklizacji prowadzącej do otrzymania związków o wzorze 1 jest zastosowanie warunków reakcyjnych, w których nie dochodzi do hydrolizy innych grup funkcyjnych, w tym grup estrowych fosfonianu. Związki pośrednie o ogólnym wzorze 2 wytwarza się na drodze reakcji podstawienia diarylometanoli o wzorze 3, w którym X, Y, Z, Q mają wyżej podane znaczenie, w rozpuszczalniku organicznym, w obecności fosforynu trialkilu, w czasie 18 godz., w temperaturze wrzenia (Schemat I).

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się tetrahydrofuran (THF).

Korzystnie reakcja przebiega w obecności jodku cynku.

Związek o wzorze 6 wytwarza się na drodze reakcji hydrolizy związku o wzorze 1a, a związek o wzorze 7 wytwarza się w podobny sposób ze związku o wzorze 1d. Reakcja przebiega najpierw w dichlorometanie, a potem dodaje się roztwór wody i etanolu (w przypadku związku 6) lub samą wodę (w przypadku związku 7), w temperaturze pokojowej, w jednym naczyniu reakcyjnym, bez wyodrębniania produktów pośrednich i bez oczyszczania (Schemat II).

Korzystnie reakcja przebiega w obecności bromku trimetylosililowego.



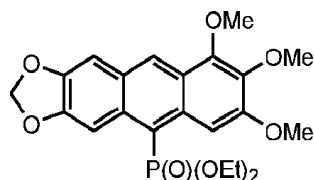
Schemat II

Wytwarzane sposobem według wynalazku antrylofosfoniany o wzorze ogólnym 1 oraz kwasy fosfonowe o wzorze 6 i o wzorze 7, charakteryzują się znacznym podstawieniem skondensowanego pierścienia grupami elektrono-donorowymi jak i elektrono-akceptorowymi, co wyróżnia je wśród innych węglowodorów tego typu. Związki te posiadają właściwości luminescencyjne polegające na emisji światła od niebiesko-fioletowego, poprzez niebieskie, niebiesko-zielone do zielonego i mogą być wykorzystane w technice jako organiczne luminofory, co przedstawiono na fig. 1–27 ilustrujących widma absorpcji i fluorescencji związków według wynalazku w etanolu, cykloheksanie i chlorku metylenu.

Wytwarzanie opisanych wynalazkiem związków o wzorze ogólnym 1, wzorach 6 i 7 oraz związków pośrednich zilustrowano szczegółowo w poniższych przykładach.

Przykład 1. Ogólna procedura syntezy fosfonianów o wzorze 1.

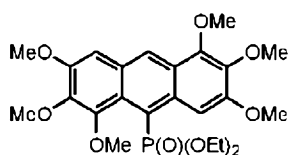
Do mieszanego roztworu odpowiedniego diarylometylofosfonianu o wzorze 2 (2 mmole) rozpuszczonego w EtOH (10 mL), w temperaturze pokojowej dodano wodny roztwór 6 M HCl (10 mL). Otrzymany roztwór mieszało w tej temperaturze przez 1 godz., a następnie zobojętniono do pH 7 dodając stały NaHCO₃. Dalej mieszaninę ekstrahowano EtOAc (3x20 mL). Warstwę organiczną przemyto wodą (30 mL), a następnie osuszono nad bezwodnym MgSO₄. Po filtracji rozpuszczalnik usunięto pod próżnią, a surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (heksan/EtOAc = 1:1), otrzymując odpowiednie produkty o wzorze 1.



Wzór 1a

Żółte kryształy; t.top. = 120–121°C; R_f = 0.66 (EtOAc); Wyd. 88%;

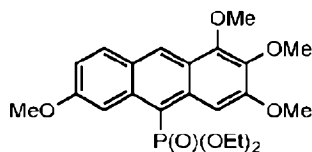
³¹P (CD₂Cl₂): 20.98; ³¹P (C₆D₆): 21.36; ¹H (C₆D₆): 1.06 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, P(O)(OCH₂CH₃)₂), 3.89–4.02 (m, 2H, P(O)(OCH₂CH₃)), 3.91 (s, 6H, 2xOCH₃), 3.98 (s, 3H, OCH₃), 4.05–4.28 (m, 2H, P(O)(OCH₂CH₃)), 5.30 (s, 2H, OCH₂O), 7.09 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, =CH) {s in ¹H{³¹P}}, 8.93 (d, ³J_{HH} = 0.9 Hz, 1H, =CH) {s in ¹H{³¹P}}, 9.29 (s, 1H, =CH), 9.36 (s, 1H, =CH); ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz): 1.27 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, P(O)(OCH₂CH₃)₂), 3.94–4.04 (m, 2H, P(O)(OCH₂CH₃)), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 4.01 (s, 3H, OCH₃), 4.09 (s, 3H, OCH₃), 4.16–4.25 (m, 2H, P(O)(OCH₂CH₃)), 6.07 (s, 2H, OCH₂O), 7.23 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, =CH) {s in ¹H{³¹P}}, 8.47 (s, 1H, =CH), 8.66 (s, 1H, =CH), 8.67 (s, 1H, =CH); 62.17 (d, ³J_{PC} = 4.6 Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂) {s in ¹H{³¹P}}; ¹³C (CD₂Cl₂, 500 MHz): 16.70 (d, ²J_{PC} = 6.6 Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂) {s in ¹³C{³¹P}}, 53.19 (s), 61.45 (s), 62.03 (s), 62.17 (d, ³J_{PC} = 4.6 Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂) {s in ¹³C{³¹P}}, 101.93 (d, ³J_{PC} = 4.0 Hz, 1-C) {s in ¹³C{³¹P}}, 102.09 (s, OCH₂O), 102.96 (d, ³J_{PC} = 4.1 Hz, 8-C) {s in ¹³C{³¹P}}, 103.90 (s, 5-C), 115.26 (d, ¹J_{PC} = 178.0 Hz, C-P(O)) {s in ¹³C{³¹P}}, 123.56 (d, ³J_{PC} = 15.1 Hz) {sin ¹³C{³¹P}}, 126.92 (d, ²J_{PC} = 3.3 Hz) {s in ¹³C{³¹P}}, 128.38 (d, ³J_{PC} = 15.4 Hz) {s in ¹³C{³¹P}}, 132.61 (d, ²J_{PC} = 11.8 Hz) {s in ¹³C{³¹P}}, 134.17 (d, ⁴J_{PC} = 11.6 Hz, 10-C) {s in ¹³C{³¹P}}, 140.09 (s, C-OCH₃), 147.04 (d, J_{PC} = 2.1 Hz, C-OCH₃) {s in ¹³C{³¹P}}, 147.12 (s, C-OCH₂), 150.21 (s, C-OCH₂), 154.32 (s, C-OCH₃); HRMS (TOF MS ES⁺): m/z Calc. for C₂₂H₂₆O₈P: 449.1365; Found: 449.1368; Calc. for C₂₂H₂₅O₈PNa: 471.1185; Found: 471.1185;



Wzór 1b

Żółty kryształ; t.top. = 127–129°C; R_f = 0.26 (EtOAc); Wyd. = 93%;

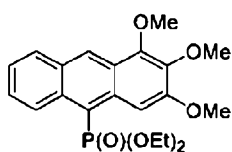
³¹P (CD₂Cl₂) (500 MHz): 18.60; ³¹P (C₆D₆): 18.47; ¹H (CD₂Cl₂): {³¹P} 1.22 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, P(O)(OCH₂CH₃)₂), 3.73–3.96 (m, 4H, P(O)(OCH₂CH₃)₂), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 3.98 (s, 3H, OCH₃), 4.03 (s, 3H, OCH₃), 4.06 (s, 3H, OCH₃), 4.09 (s, 3H, OCH₃), 7.08 (d, ⁴J_{PH} = 2.2 Hz, 1H, =CH) {s in ¹H{³¹P}}, 7.80 (s, 1H, =CH), 8.59 (d, ⁴J_{PH} = 2.1 Hz, 1H, =CH) {s in ¹H{³¹P}}; ¹H (C₆D₆): {³¹P} 1.12 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, P(O)(OCH₂CH₃)₂), 3.48 (s, 3H, OCH₃), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 3.88–4.08 (m, 4H, P(O)(OCH₂CH₃)₂), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 4.01 (s, 3H, OCH₃), 4.02 (s, 3H, OCH₃), 4.04 (s, 3H, OCH₃), 6.81 (d, ⁴J_{PH} = 2.2 Hz, 1H, =CH) {s in ¹H{³¹P}}, 8.44 (s, 1H, =CH), 8.89 (d, ⁴J_{PH} = 2.0 Hz, 1H, =CH) {s in ¹H{³¹P}}; ¹³C (CD₂Cl₂) (500 MHz): (DEPT 135) {³¹P} 16.12 (d, ³J_{PC} = 7.1 Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂, CH₃) {s in ¹³C{³¹P}}, 55.72 (s, OCH₃, CH₃), 55.74 (s, OCH₃, CH₃), 60.98 (s, OCH₃, CH₃), 61.27 (s, OCH₃, CH₃), 61.39 (s, OCH₃, CH₃), 61.45 (s, OCH₃, CH₃), 61.71 (d, ²J_{PC} = 6.4 Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂, CH₂) {s in ¹³C{³¹P}}, 101.43 (d, ³J_{PC} = 6.2 Hz, >C–H, CH) {s in ¹³C{³¹P}}, 102.03 (s, >C–H, CH), 114.56 (d, ¹J_{PC} = 191.7 Hz, >C–P(O), >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 124.09 (d, ²J_{PC} = 15.4 Hz, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 124.79 (d, ³J_{PC} = 3.9 Hz, >C–H, CH) {s in ¹³C{³¹P}}, 127.98 (d, ²J_{PC} = 13.5 Hz, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 128.14 (d, ³J_{PC} = 6.5 Hz, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 131.98 (d, ³J_{PC} = 10.4 Hz, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 139.90 (s, >C–OCH₃, >C<), 143.92 (s, >C–OCH₃, >C<), 146.43 (s, >C–OCH₃, >C<), 148.15 (d, ³J_{PC} = 5.9 Hz, >C–OCH₃, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 152.29 (s, >C–OCH₃, >C<), 153.33 (s, >C–OCH₃, >C<); HRMS (TOF MS ES⁺): *m/z* Calc. for C₂₄H₃₁O₉P+H: 495.1784; Found: 495.1777; Calc. for C₂₄H₃₁O₉P+Na: 517.1603; Found: 517.1610;



Wzór 1c

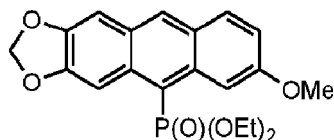
Olej; R_f = 0.28 (EtOAc); Wyd. = 92%;

³¹P (CD₂Cl₂) (500 MHz): 21.47; ³¹P (C₆D₆): 21.78; ¹H (C₆D₆): {³¹P} 1.05 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, P(O)(OCH₂CH₃)₂), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 3.87–4.03 (m, 2H, P(O)(OCH₂CH₃)), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 4.11–4.33 (m, 2H, P(O)(OCH₂CH₃)), 7.26 (dd, ³J_{HH} = 9.2 Hz, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 1H, 5=CH), 7.72 (dd, ³J_{HH} = 9.2 Hz, ⁵J_{PH} = 2.3 Hz, 1H, 6=CH), 9.08 (d, ⁴J_{PH} = 1.8 Hz, 1H, 8=CH), 9.21 (d, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 1H, 10=CH), 9.24 (brs, 1H, 1=CH); ¹H (CD₂Cl₂) (500 MHz): {³¹P} 1.29 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, P(O)(OCH₂CH₃)₂), 3.96–4.06 (m, 2H, P(O)(OCH₂CH₃)), 3.98 (s, 3H, OCH₃), 3.99 (s, 3H, OCH₃), 4.04 (s, 3H, OCH₃), 4.12 (s, 3H, OCH₃), 4.19–4.28 (m, 2H, P(O)(OCH₂CH₃)), 7.14 (dd, ³J_{HH} = 9.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, 5=CH) {dd in ¹H{³¹P}}, 7.93 (dd, ³J_{HH} = 9.1 Hz, ⁴J_{PH} = 2.3 Hz, 1H, 6=CH) {d in ¹H{³¹P}}, 8.58 (s, 1H, 1=CH), 8.63 (d, ⁴J_{PH} = 1.8 Hz, 1H, 8=CH) {s in ¹H{³¹P}}, 8.83 (brs, 1H, 1=CH); ¹³C (CD₂Cl₂) (500 MHz): (DEPT 135) {³¹P} 16.23 (d, ³J_{PC} = 6.8 Hz, P(O)(OCH₂CH₃)₂, CH₃) {s in ¹³C{³¹P}}, 55.22 (s, OCH₃, CH₃), 55.73 (s, OCH₃, CH₃), 60.96 (s, OCH₃, CH₃), 61.55 (s, P(O)(OCH₂CH₃), CH₂), 61.57 (s, OCH₃, CH₃), 61.58 (s, P(O)(OCH₂CH₃), CH₂), 101.17 (d, ³J_{PC} = 3.9 Hz, >C–H, CH) {s in ¹³C{³¹P}}, 103.92 (d, ³J_{PC} = 3.9 Hz, >C–H, CH) {s in ¹³C{³¹P}}, 113.17 (d, ¹J_{PC} = 178.3 Hz, >C–P(O), >C<) {sin ¹³C{³¹P}}, 118.81 (s, >C–H, CH), 122.58 (d, ⁴J_{PC} = 15.5 Hz, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 126.22 (d, ⁴J_{PC} = 14.9 Hz, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 128.13 (d, ³J_{PC} = 3.5 Hz, >C–H, CH) {s in ¹³C{³¹P}}, 131.06 (s, >C–H, CH), 133.99 (d, ³J_{PC} = 12.2 Hz, >C<) {sin ¹³C{³¹P}}, 136.63 (d, ³J_{PC} = 11.1 Hz, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 139.22 (s, >C–OCH₃, >C<), 147.02 (d, ⁴J_{PC} = 2.1 Hz, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 154.69 (s, >C–OCH₃, >C<), 158.66 (s, >C–OCH₃, >C<);



Wzór 1d

^{31}P NMR: δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 20.52; ^1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, 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, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, CH_{Ar} , 1H); 8.68 (s, CH_{Ar} , 1H); 8.92 (s, CH_{Ar} , 1H); 9.15 (d, $J_{\text{HH}} = 8.4$, CH_{Ar} , 1H); ^{13}C 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, $^3J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 116.53 (d, $^1J_{\text{PC}} = 177.4$ Hz, 1C); 124.78 (s, CH_{Ar} , 1C); 124.90 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.8$ Hz, C_{Ar} , 1C); 127.42 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 127.64 (s, CH_{Ar} , 1C); 128.71 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130.05 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130.36 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, C_{Ar} , 1C); 134.30 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, C_{Ar} , 1C); 135.22 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz, C_{Ar} , 1C); 140.49 (s, C_{Ar} , 1C); 147.16 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 155.19 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, C_{Ar} , 1C);

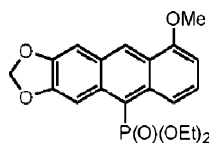


Wzór 1e

główny izomer

Żółty proszek; $R_f = 0.40$ (heksan: EtOAc 1:1 v/v); główny izomer

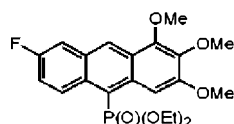
^{31}P (C_6D_6): (główny izomer) 21.10; ^{31}P (CD_2Cl_2): (główny izomer) 20.89; ^1H (C_6D_6): (główny izomer) 1.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.78-4.04 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) {2xq $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 3.33 (s, 3H, OCH₃), 4.04-4.26 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) {2xq $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 5.30 (s, 2H, OCH₂O), 7.04 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.32 (DD_{AB}, $^3J_{\text{ABHH}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1H, =CH), 7.61 (dd_{AB}, $^3J_{\text{ABHH}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz, 1H, =CH) {d $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.99 (brs, 1H, =CH), 9.38 (s, 1H, =CH), 9.42 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, =CH); ^1H (CD_2Cl_2) (500 MHz): (główny izomer) 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 3.96-4.05 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) {2xq $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 4.17-4.26 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) {2xq $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 6.07 (s, 2H, OCH₂O), 7.13 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1H, =CH), 7.17 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.80 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, 1H, =CH) (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 8.32 (s, 1H, =CH), 8.59 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, =CH), 8.74 (s, 1H, =CH); ^{13}C (CD_2Cl_2) (500 MHz): (major isomer) 16.18 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.7$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 55.21 (d, $^6J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, OCH₃), 61.66 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 101.62 (s, OCH₂O), 102.50 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, =CH), 102.98 (s, =CH), 104.20 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, =CH), 114.79 (d, $^1J_{\text{PC}} = 177.5$ Hz, =C-P(O)), 119.06 (s, =CH), 126.71 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz, >C<), 127.77 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz, >C<), 130.02 (s, =CH), 132.71 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, =CH), 134.42 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, >C<), 135.45 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz, >C<), 146.56 (s, =C-OCH₂), 149.96 (s, =C-OCH₂), 158.15 (s, =C-OCH₃); HRMS (TOF MS AP+): m/z Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}+\text{H}$: 389.1154; Found: 389.1151; HRMS (TOF MS ES+): m/z Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}+\text{Na}$: 411.0973; Found: 411.0985; HRMS (TOF MS ES+): m/z Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}+\text{H}$: 389.1154; Found: 389.1160;



Wzór 1f

mniejszościowy izomer

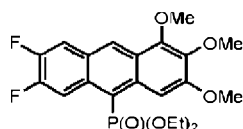
^{31}P (C_6D_6): (mniejszościowy izomer) 20.56; ^1H (C_6D_6): (mniejszościowy izomer) 1.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.53 (s, 3H, OCH₃), 3.82-4.27 (m, 4H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 5.24 (s, 2H, OCH₂O), 6.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, =CH), 7.11 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.45 (dd, $^3J_{\text{ABHH}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, =CH), 9.19 (s, 1H, =CH), 9.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 1H, =CH), 9.73 (s, 1H, =CH); ^{13}C (CD_2Cl_2) (500 MHz): (mniejszościowy izomer) 16.12 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 55.63 (s, OCH₃), 61.72 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 101.42 (s, OCH₂O), 101.68 (s, =CH), 102.58 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, =CH), 103.44 (s, =CH), 116.86 (d, $^1J_{\text{PC}} = 177.6$ Hz, =C-P(O)), 119.27 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz, =CH), 123.50 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.8$ Hz, >C<), 126.51 (s, =CH), 126.89 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, =CH), 128.93 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15.7$ Hz, >C<), 134.28 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz, >C<), 135.05 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, >C<), 147.11 (s, =C-OCH₂), 150.09 (s, =C-OCH₂), 155.21 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, =C-OCH₃); HRMS (TOF MS AP+): m/z Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}+\text{H}$: 389.1154; Found: 389.1158;



Wzór 1g

Żółty olej; $R_f = 0.11$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v); $R_f = 0.46$ (heksan:EtOAc 1:2 v/v); Wyd. 97%;

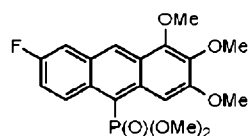
^{31}P (CD_2Cl_2): 19.96; ^{31}P (C_6D_6): 20.25; ^{19}F (CD_2Cl_2): -116.68; ^{19}F (C_6D_6): -115.76; ^1H (C_6D_6): 1.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.85-4.03 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 3.91 (s, 3H, OCH_3), 3.95 (s, 3H, OCH_3), 4.07-4.31 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) {(4.19 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) and 4.24 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.31 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1H, =CH) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 7.42 (ddd, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, 1H, =CH) {dd, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ } {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, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 9.42 (s, 1H, O-C=C-H), 9.64 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5.5$ Hz, 1H, =CH) {d, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; ^1H (CD_2Cl_2): 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.92-4.13 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$), 4.01 (s, 3H, OCH_3), 4.06 (s, 3H, OCH_3), 4.12 (s, 3H, OCH_3), 4.14-4.36 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) {(4.27 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) and 4.32 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.40 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1H, =CH) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 7.64 (ddd, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, 1H, =CH) {dd, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ } {dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 8.65 (s, 1H, O-C=C-H), 8.87 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 9.34 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5.5$ Hz, 1H, =CH) {d, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; ^{13}C (CD_2Cl_2): 14.88 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 54.45 (s, OCH_3), 59.65 (s, OCH_3), 60.19 (s, OCH_3), 60.52 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, $2\times\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$), 100.09 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, =CH), 109.57 (d, $^2J_{\text{CF}} = 20.0$ Hz, =CH), 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), 123.84 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15.6$ Hz, >C<), 125.82 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 6.4$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, =CH), 128.85 (dd, $^4J_{\text{CF}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, =CH), 129.12 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 15.2$ Hz, >C<), 130.65 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, >C<), 131.74 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 1.8$ Hz, >C<), 139.07 (s, =C-O), 144.95 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, =C-O), 153.20 (s, =C-O), 157.82 (d, $^1J_{\text{CF}} = 247.0$ Hz, =CF); HRMS (TOF MS ES⁺): m/z Calc. for $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{PF}+\text{H}$: 423.1373; Found: 423.1355; Calc. for $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{PF}+\text{Na}$: 445.1192; Found: 445.1178.



Wzór 1h

Żółte kryształy; t.top. = 105–107°C; $R_f = 0.39$ (heksan:EtOAc 1:2 v/v); Wyd. 92%;

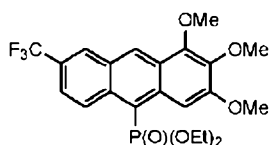
^{31}P (CD_2Cl_2): 19.53; ^{31}P (C_6D_6): 19.74; ^{19}F (CD_2Cl_2): -131.52 (dd, $^5J_{\text{PF}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 20.5$ Hz, 1F), -138.41 (dd, $^6J_{\text{PF}} = 2.2$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 20.7$ Hz, 1F); ^{19}F (C_6D_6): -131.52 (dd, $^5J_{\text{PF}} = 3.3$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 20.7$ Hz, 1F), -137.39 (d, $^3J_{\text{FF}} = 20.7$ Hz, 1F); ^1H (C_6D_6): 1.03 (dt, $^4J_{\text{PH}} = 0.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.81-4.01 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) {2xq $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 3.87 (s, 3H, OCH_3), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 4.04-4.24 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) {2xq $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.23 (ddd, $^4J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 10.8$ Hz, 1H, =CH) {dd, $^4J_{\text{HF}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 10.8$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ } {d, $^4J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 8.83 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.1$ Hz, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 9.24 (s, 1H, =CH), 9.66 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 15.2$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 8.4$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; ^1H (CD_2Cl_2): 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.91-4.13 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$), 3.99 (s, 3H, OCH_3), 4.03 (s, 3H, OCH_3), 4.11 (s, 3H, OCH_3), 4.13-4.39 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) {2xq $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.23 (ddd, $^4J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 10.8$ Hz, 1H, =CH) {dd, $^4J_{\text{HF}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 10.8$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ } {d $^4J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 8.44 (s, 1H, =CH), 8.84 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 9.25 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 15.4$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 8.5$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }; HRMS (TOF MS ES⁺): m/z Calc. for $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{PF}_2+\text{Na}$: 463.1098, Found: 463.1082.



Wzór 1i

Żółty olej; $R_f = 0.14$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v); $R_f = 0.49$ (EtOAc); Wyd. 97%;

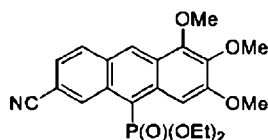
^{31}P (C_6D_6): 23.44; ^{31}P (CD_2Cl_2): 23.12; ^{19}F (C_6D_6): -115.66; ^{19}F (CD_2Cl_2): -116.66; ^1H (C_6D_6): 3.49 (t, $^3J_{\text{PH}} = 11.4$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 3.87 (s, 3H, OCH₃), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 3.95 (s, 3H, OCH₃), 7.26 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 1H, =CH) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$, 7.40 (ddd, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, 1H, =CH) {dd, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ {dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$, 8.95 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 9.38 (s, 1H, O-C=C-H), 9.43 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5.6$ Hz, 1H, =CH) {d, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$; ^1H (CD_2Cl_2): 3.76 (t, $^3J_{\text{PH}} = 11.5$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 3.99 (s, 3H, OCH₃), 4.05 (s, 3H, OCH₃), 4.12 (s, 3H, OCH₃), 7.38 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1H, =CH) {dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$, 7.64 (ddd, $^3J_{\text{HF}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz, 1H, =CH) {dd, $^3J_{\text{HF}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ {dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$, 8.60 (s, 1H, O-C=C-H), 8.87 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.1$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 9.16 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5.6$ Hz, 1H, =CH) {d, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$; ^{13}C (CD_2Cl_2): 50.87 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$), 54.47 (s, OCH₃), 59.67 (s, OCH₃), 60.22 (s, OCH₃), 99.73 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, =CH), 109.68 (d, $^2J_{\text{CF}} = 19.9$ Hz, =CH), 113.98 (d, $^1J_{\text{PC}} = 179.6$ Hz, =C-P(O)), 117.07 (d, $^2J_{\text{CF}} = 26.0$ Hz, =CH), 123.83 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15.7$ Hz, >C<), 126.14 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 6.4$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, =CH), 128.51 (dd, $^4J_{\text{CF}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, =CH), 129.06 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 15.1$ Hz, >C<), 130.68 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, >C<), 132.10 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 1.7$ Hz, >C<), 139.08 (s, =C-O), 144.97 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, =C-O), 153.46 (s, =C-O), 157.80 (d, $^1J_{\text{CF}} = 247.0$ Hz, =CF);



Wzór 1j

Żółty olej; $R_f = 0.23$ (heksan:EtOAc 1:1 v/v); $R_f = 0.38$ (heksan:EtOAc 1:2 v/v); Wyd. 95%;

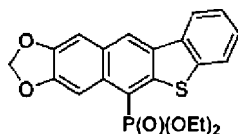
^{31}P (CD_2Cl_2): 19.44; ^{31}P (C_6D_6): 19.80; ^{19}F (CD_2Cl_2): -62.45; ^{19}F (C_6D_6): -61.56; ^1H (C_6D_6): 1.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.84-4.04 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$), 3.87 (s, 3H, OCH₃), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 4.08-4.32 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) {(4.19 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) and 4.24 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 7.66 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, =CH), 7.42 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, =CH), 8.98 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 9.52 (s, 1H, =CH), 9.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, 1H, =CH); ^1H (CD_2Cl_2): 1.27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.92-4.12 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$), 4.01 (s, 3H, OCH₃), 4.06 (s, 3H, OCH₃), 4.12-4.36 (m, 2H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$) {(4.19 (2xq, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 4.14 (s, 3H, OCH₃), 7.67 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, =CH), 8.36 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, =CH), 8.69 (s, 1H, =CH), 9.03 (d, $^5J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 9.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, 1H, =CH); ^{13}C (CD_2Cl_2): 14.84 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 54.57 (s, OCH₃), 59.69 (s, OCH₃), 60.30 (s, OCH₃), 60.60 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, 2xP(O)OCH₂), 100.11 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, =CH), 115.47 (q, $^1J_{\text{PC}} = 177.9$ Hz, =C-P(O)), 120.50 (brs, =CH), 123.20 (q, $^1J_{\text{CF}} = 271.8$ Hz, CF₃), 123.90 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.4$ Hz, >C<), 124.22 (q, $^2J_{\text{CF}} = 32.5$ Hz, =C-CF₃), 126.23 (dq, $^3J_{\text{CF}} = 5.0$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, =CH), 126.78 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz, >C<), 127.18 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, =CH), 128.26 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, =CH), 133.60 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, >C<), 133.86 (dq, $^4J_{\text{CF}} = 0.9$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, >C<), 139.09 (s, =C-O), 145.38 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, =C-O), 154.37 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz, =C-O); HRMS (TOF MS ES⁺): m/z Calc. for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{PF}_3\cdot\text{H}$: 473.1341; Found: 473.1342.



Wzór 1k

^{31}P 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}C 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, $^2J_{PC} = 15.3$ Hz, C_{Ar} , 1C); 128.67 (d, $^4J_{PC} = 3.7$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 130.49 (d, $^2J_{PC} = 14.6$ Hz, C_{Ar} , 1C); 131.34 (s, CH_{Ar} , 1C); 133.37 (d, $^3J_{PC} = 10.9$ Hz, C_{Ar} , 1C); 134.71 (d, $^3J_{PC} = 11.4$ Hz, C_{Ar} , 1C); 134.84 (d, $^3J_{PC} = 3.9$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 141.58 (s, C_{Ar} , 1C); 147.03 (s, C_{Ar} , 1C); 156.0 (s, C_{Ar} , 1C).

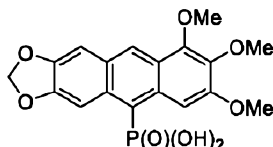


Wzór 11

^{31}P NMR: δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 19.32 (s); 1H NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 1.29 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ 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}C NMR δ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 16.63 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 16.70 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 62.84 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 62.89 (s, OCH_2CH_3 , 1C); 102.42 (s, OCH_2O , 1C); 103.02 (d, $^4J_{PC} = 4.6$ Hz, CH_{Ar} , 1C); 104.71 (d, $^5J_{PC} = 4.6$ 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).

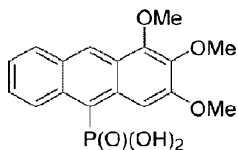
Przykład 2. Ogólna procedura reakcji hydrolizy prowadząca do kwasów fosfonowych o wzorach 6 i 7.

Do roztworu antrylofosfonianu 1a lub 1d (0.22 mmol, 1.0 równ.) w suchym DCM (5 mL) wkroplono TMS-Br (1.12 mmol, 5.0 równ.). Następnie całość mieszano przez 18 h. Po tym czasie odparowano nadmiar TMS-Br wraz z rozpuszczalnikiem i dodano mieszaninę EtOH : H_2O (1:1) (w przypadku 1a) lub samą wodę (w przypadku 1d). Całość była mieszana przez 1.5 godz., a otrzymany osad odsączono i przepłukano etanolem. Produkt nie wymagał dalszego oczyszczania. Zebrano 72 mg czystego produktu z wydajnością 84%. W podobny sposób otrzymano kwas fosfonowy o wzorze 7 ze związku o wzorze 1d z wyd. 78%.



Wzór 6

^{31}P NMR: δ (400 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ : 20.53; 1H NMR δ (400 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ : 3.76 (s, OMe, 3H); 3.92 (s, OMe, 3H); 4.08 (s, OMe, 3H); 6.09 (s, O-CH₂-O, 2H); 7.29 (s, CH_{Ar} , 1H); 8.54-8.61 (m, CH_{Ar} , 3H); jasno-brąz. proszek, $T_f = 147-151^\circ C$ (produkt czernieje)



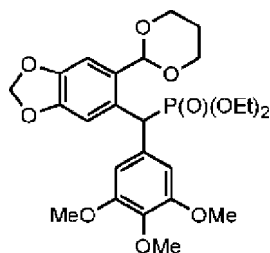
Wzór 7

^{31}P NMR: δ (400 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ : 19.02; 1H NMR δ (400 MHz, $(CD_3)_2CO$) 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, $^3J_{HH} = 8.7$, CH_{Ar} , 1H); 8.69 (s, CH_{Ar} , 1H); 8.81 (s, CH_{Ar} , 1H); 9.12 (d, $^3J_{HH} = 8.7$, CH_{Ar} , 1H); żółty proszek, $T_f = 108^\circ C$.

Przykład 3a. Ogólna procedura syntezy diarylometylofosfonianów dietylu o wzorze 2, gdzie R = Et.

Do mieszanego roztworu ZnI_2 (11 mmol) w bezwodnym THF (10 mL) dodano $P(OEt)_3$ (15 mmol), a następnie diarylometanol o wzorze 3 (10 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano pod chłodnicą zwrotną przez noc (18 godzin). Następnie ochłodzono do temperatury pokojowej i umieszczono na linii próżniowej w celu usunięcia substancji lotnych. Pozostałość rozpuszczono w EtOAc (30 mL), a następnie przemyto wodnym, nasyconym roztworem NH_4Cl (5 mL). Warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym $MgSO_4$, przesączono i zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany olej oczyszczono

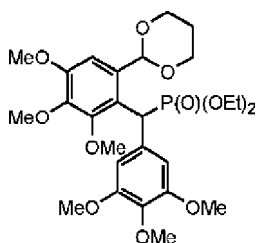
metodą szybkiej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, otrzymując pożądany fosfonian dietylu o wzorze 2, gdzie R = Et.



Wzór 2a

lepkii olej; $R_f = 0.38$ (EtOAc); Wyd. 70%;

^{31}P (C_6D_6): 26.39; ^1H (C_6D_6): 0.68-0.84 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.08 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.79-2.07 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.64 (s, 6H, $2\times\text{OCH}_3$), 3.73-4.27 (m, 8H, $2\times\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$, $2\times\text{OCH}_2$), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 5.25 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, OCH_2O), 5.32 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, OCH_2O), 5.43 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25.8$ Hz, 1H, H-C-P(O)) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 5.88 (s, 1H, OCHO), 7.33 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}$) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.61 (d, $^5J_{\text{PH}} = 0.7$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.90 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz, 1H, =CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; ^{13}C (CD_2Cl_2) (DEPT 90, DEPT 135): 14.78 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, CH_3), 14.88 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, CH_3), 24.42 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, CH_2), 43.12 (d, $^1J_{\text{PC}} = 139.9$ Hz, $\text{CHP}(\text{O})$, CH), 54.82 (s, $2\times\text{OCH}_3$, CH_3), 59.12 (s, OCH_3 , CH_3), 62.03 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, CH_2), 62.17 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, CH_2), 66.14 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, CH_2), 66.34 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, CH_2), 98.43 (s, OCHO , CH), 100.31 (s, OCH_2O , CH_2), 105.51 (s, =CH, CH), 105.78 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, $2\times\text{CH}$, CH), 108.60 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, =CH, CH), 127.08 (s, >C<), 129.75 (d, $^3J_{\text{PC}} = 20$ 10.7 Hz, =C-CHO, >C<), 131.08 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, =C-CHP(O), >C<), 135.81 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, =C-OCH₃, >C<), 145.41 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, =C-O, >C<), 146.43 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, =C-O, >C<), 151.76 (s, $2\times\text{C-OCH}_3$, >C<); HRMS (TOF MS ES⁺): m/z Calc. for $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_{10}\text{PNa}$: 547.1709; Found: 547.1719.

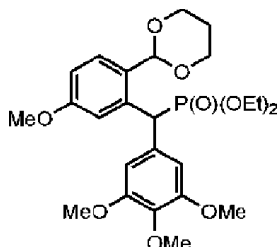


Wzór 2b

żółtawy olej; $R_f = 0.14$ (EtOAc); Wyd. = 63%;

^{31}P (C_6D_6): 26.81; ^{31}P (CD_2Cl_2): 25.83; ^{31}P (CD_3CN): 25.42; ^{31}P (DMSO-d_6): 25.48 (br s); ^1H (C_6D_6): { ^{31}P } 0.70-0.98 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 1.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 1.88-2.19 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.44 (s, 3H, OCH_3), 3.64 (s, 6H, $2\times\text{OCH}_3$), 3.82 (brs, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 3.97-4.31 (m, 4H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.98 (brs, 3H, OCH_3), 6.07 (d, $^2J_{\text{PH}} = 31.5$ Hz, 1H, $\text{CHP}(\text{O})$) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 6.53 (s, 1H, OCHO), 7.23 (s, 2H, $2\times\text{CH}$), 7.59 (s, 1H, =CH); ^1H (CD_2Cl_2): { ^{31}P } 0.86-1.15 (m, 3H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 1.21-1.41 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 1.95-2.26 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 3.76 (s, 6H, $2\times\text{OCH}_3$), 3.81 (brs, 6H, OCH_3 , OCH_3), 3.87 (brs, 3H, OCH_3), 3.88-4.22 (m, 4H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 5.48 (brd, $^2J_{\text{PH}} = 39.1$ Hz, 1H, $\text{CHP}(\text{O})$) {brs in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 5.82 (s, 1H, OCHO), 6.74 (s, 2H, $2\times\text{CH}$), 7.03 (s, 1H, =CH); ^1H (CD_3CN): { ^{31}P } 0.86-1.10 (m, 3H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 1.17-1.36 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 1.94-2.16 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.66 (s, 3H, OCH_3), 3.71 (s, 6H, $2\times\text{OCH}_3$), 3.77 (brs, 6H, OCH_3 , OCH_3), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.77-4.17 (m, 4H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 5.36 (brd, $^2J_{\text{PH}} = 27.6$ Hz, 1H, $\text{CHP}(\text{O})$) {brs in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 5.78 (brs, 1H, OCHO), 6.74 (s, 2H, $2\times\text{CH}$), 6.97 (brs, 1H, =CH); ^1H (DMSO-d_6): { ^{31}P } 0.73-0.93 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 0.97-1.34 (m, 6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 1.78-2.08 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.30 (s, 3H, OCH_3), 3.58 (s, 3H, OCH_3), 3.60-4.13 (m, 4H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.64 (s, 2H, $2\times\text{CH}$), 3.70 (brs, 3H, OCH_3), 3.75 (brs, 3H, OCH_3), 5.15-5.61 (brm (t), 1H, $\text{CHP}(\text{O})$) {brs in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 5.80 (brs, 1H, OCHO), 6.65 (brs, 2H, $2\times\text{CH}$), 6.90 (s, 1H, =CH); ^{13}C (CD_2Cl_2) (DEPT 135): 14.71 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, CH_3), 15.04 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, CH_3), 24.50

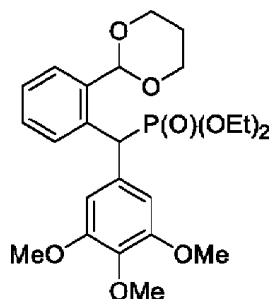
(s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂), 38.78 (d, ¹J_{PC} = 140.0 Hz, CHP(O), CH), 54.39 (s, OCH₃, CH₃), 54.51 (s, 2xOCH₃, OCH₃, CH₃), 59.01 (s, OCH₃, OCH₃, CH₃), 60.39 (d, ²J_{PC} = 7.1 Hz, P(O)OCH₂, CH₂), 61.59 (d, ²J_{PC} = 4.4 Hz, P(O)OCH₂, CH₂), 65.93 (brs, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂), 98.10 (brs, OCHO, CH), 105.06 (brs, 2x>C-H, CH), 105.88 (brs, >C-H, CH), 118.57 (brs, >C-CH, >C<), 131.36 (brs, >C-CH, >C<), 131.92 (brs, >C-CH, >C<), 134.00 (brs, >C-OCH₃, >C<), 135.32 (s, >C-OCH₃, >C<), 141.26 (s, >C-OCH₃, >C<), 151.48 (s, 2x>C-OCH₃, >C<), 151.69 (s, >C-OCH₃, >C<), HRMS (TOF MS ES⁺): *m/z* Calc. for C₂₇H₃₉O₁₁PNa: 593.2128; Found: 593.2128.



Wzór 2c

lepki olej; R_f = 0.29 (EtOAc); Wyd. = 54%;

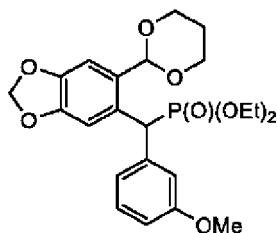
³¹P (C₆D₆): 26.48; ³¹P (CD₂Cl₂) (500 MHz): 25.59; ¹H (C₆D₆): {³¹P} 0.71-0.86 (m, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 0.96 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.05 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.98 (qt, ³J_{HH} = 12.3 Hz, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 3.42 (s, 3H, OCH₃), 3.62 (s, 3H, OCH₃), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 3.89-4.14 (m, 4H, P(O)(OCH₂CH₃)), 5.49 (d, ²J_{PH} = 25.2 Hz, CHP(O)) {s in ¹H{³¹P}}, 5.87 (s, 1H, OCHO), 6.77 (ddd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, ⁵J_{PH} = 1.3 Hz, 1H, =CH) {dd in ¹H{³¹P}}, 7.39 (d, ³J_{PH} = 1.3 Hz, 2H, 2x=CH) {s in ¹H{³¹P}}, 7.91 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H, =CH), 8.07 (dd, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, ⁴J_{PH} = 2.3 Hz, 1H, =CH) {d in ¹H{³¹P}}; ¹H (CD₂Cl₂) (500 MHz): 1.13 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.20 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.45-1.51 (m, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 2.22 (qt, ³J_{HH} = 12.6 Hz, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 3.78-3.86 (m, 1H, OCH₂CH₂), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (s, 6H, 2xOCH₃), 3.92-4.08 (m, 5H, OCH₂CH₂, P(O)(OCH₂CH₃)₂), 4.23 (dd, ³J_{HH} = 11.4, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, OCH₂CH₂), 4.27 (dd, ³J_{HH} = 11.5, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, OCH₂CH₂), 5.08 (d, ²J_{PH} = 25.3 Hz, 1H, CHP(O)), 5.61 (s, 1H, OCHO), 5.08 (ddd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, ⁵J_{PH} = 1.1 Hz, 1H, =CH), 6.85 (d, ³J_{PH} = 1.3 Hz, 2H, 2x=CH), 7.46 (brs, 1H, =CH); ¹³C (CD₂Cl₂) (500 MHz): (DEPT 135) {³¹P} 16.10 (d, ³J_{PC} = 5.9 Hz, P(O)(OCH₂CH₃, CH₃) {s in ¹³C{³¹P}}, 16.22 (d, ³J_{PC} = 5.8 Hz, P(O)(OCH₂CH₃, CH₃) {s in ¹³C{³¹P}}, 25.85 (s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂), 44.80 (d, ¹J_{PC} = 138.5 Hz, CHP(O), CH) {s in ¹³C{³¹P}}, 55.24 (s, OCH₃, CH₃), 55.97 (s, 2xOCH₃, CH₃), 60.42 (s, OCH₃, CH₃), 62.79 (brd, ²J_{PC} = 7.6 Hz, P(O)(OCH₂CH₃, CH₂) {brs in ¹³C{³¹P}}, 62.90 (brd, ²J_{PC} = 5.9 Hz, P(O)(OCH₂CH₃, CH₂) {brs in ¹³C{³¹P}}, 67.45 (s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂), 67.62 (s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂), 100.65 (s, OCHO, CH), 106.97 (d, ³J_{PC} = 8.3 Hz, 2x>C-H, CH) {s in ¹³C{³¹P}}, 111.87 (s, >C-H, CH), 115.99 (d, ³J_{PC} = 5.4 Hz, >C-H, CH) {s in ¹³C{³¹P}}, 129.35 (d, ³J_{PC} = 10.0 Hz, >C-CHO, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 132.54 (brd, ²J_{PC} = 3.4 Hz, >C-CH, >C<) {brs in ¹³C{³¹P}}, 136.39 (d, ²J_{PC} = 4.1 Hz, >C-CH, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 137.06 (d, ⁵J_{PC} = 2.2 Hz, >C-OCH₃, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}, 152.99 (s, 2x>C-OCH₃, >C<), 159.61 (d, ⁴J_{PC} = 2.1 Hz, >C-OCH₃, >C<) {s in ¹³C{³¹P}}; HRMS (TOF MS ES⁺): *m/z* Calc. for C₂₅H₃₅O₉P+H: 533.1916, Found: 533.1913.



Wzór 2d

³¹P NMR: δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 25.48; ¹H NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 1.12 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, OCH₂CH₃, 3H); 1.23 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, OCH₂CH₃, 3H); 1.53 (d, J = 3.77 (s, OMe, 3H); 3.84 (s, OMe, 6H); 3.92-4.12 (m, OCH₂CH₃, O(CH₂)₃O, 7H); 4.26-4.38 (m, OCH₂CH₃, 2H); 5.06 (d, ²J_{PH} = 25.4 Hz,

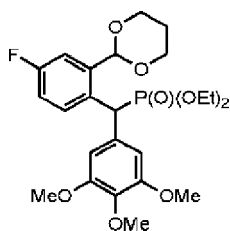
CHP(O)(OCH₂CH₃)₂, 1H); 5.61 (s, OCHO, 1H); 6.82 (d, ⁴J_{PH} = 1.7 Hz, CH_{Ar}, 2H); 7.25-7.32 (m, CH_{Ar}, 1H); 7.32-7.39 (m, CH_{Ar}, 1H); 7.56 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, CH_{Ar}, 1H); 7.91 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, CH_{Ar}, 1H);



Wzór 2e

Bezbarwny olej; R_f = 0.40 (CH₂Cl₂:Et₂O, 4:1 v/v); R_f = 0.41 (EtOAc); R_f = 0.30 (EtOAc:Hexane, 1:1 v/v); Wyd. = 41% (28% x1.5); 41% (0.8 equiv. ZnI₂, 1.3 równ. (EtO)₃P, 8 godz., 80°C, 44% (34% x 1.3);

³¹P (C₆D₆): {³¹P} 26.35; ³¹P (CD₂Cl₂): 25.46; ¹H (C₆D₆): {³¹P} 0.59-0.73 (m, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 0.97 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.01 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.87 (tq, ³J_{HH} = 12.2 Hz, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 3.41 (dt, ³J_{HH} = 12.2 Hz, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 3.42 (s, 3H, OCH₃), 5.57 (dt, ³J_{HH} = 12.2 Hz, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 3.73-4.16 (m, 6H, P(O)(OCH₂CH₃)₂, OCH₂CH₂CH₂O), 5.21 (d, ²J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, OCH₂O), 5.29 (d, ²J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, OCH₂O), 5.37 (d, ²J_{PH} = 25.4 Hz, 1H, CHP(O)) {s in ¹H{³¹P}}, 5.81 (s, 1H, OCHO), 6.76 (dddd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, ⁴J_{PH} = 1.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, =CH) {dd 2.3 Hz, 8.3 Hz in ¹H{³¹P}}, 7.17 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, =CH), 7.63 (d, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, =CH), 7.63-7.73 (m, 2H, =CH, =CH), 8.06 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, =CH); ¹H (CD₂Cl₂): {³¹P} 1.13 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.16 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.37-1.50 (m, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 2.17 (tq, ³J_{HH} = 12.2 Hz, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 3.76 (s, 3H, OCH₃); 33.77-4.32 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂O, P(O)(OCH₂CH₃)₂), 4.87 (d, ²J_{PH} = 25.6 Hz, 1H, CHP(O)) {s in ¹H{³¹P}}, 5.55 (s, 1H, OCHO), 5.91 (d, ²J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, OCH₂O), 5.95 (d, ²J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, OCH₂O), 6.76 (dddd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, ⁴J_{PH} = 1.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, =CH) {dd 2.3 Hz, 8.3 Hz in ¹H{³¹P}}, 7.00-7.10 (m, 2H, =CH), 7.06 (d, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, =CH), 7.19 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, =CH), 7.35 (s, 1H, =CH); ¹³C (CD₂Cl₂): (DEPT 135) 14.82 (d, ³J_{PC} = 5.7 Hz, P(O)(OCH₂CH₃), CH₃), 14.86 (d, ³J_{PC} = 5.7 Hz, P(O)(OCH₂CH₃), CH₃), 24.38, (s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂), 43.37 (d, ¹J_{PC} = 138.4 Hz, CHP(O), CH), 53.77 (s, OCH₃, CH₃), 61.25 (d, ²J_{PC} = 7.1 Hz, P(O)(OCH₂CH₃), CH₂), 61.43 (d, ²J_{PC} = 7.1 Hz, P(O)(OCH₂CH₃), CH₂), 66.03 (s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂), 66.22 (s, OCH₂CH₂CH₂O, CH₂), 98.06 (s, OCHO, CH), 100.23 (s, OCH₂O, CH₂), 105.56 (s, >CH, CH), 108.75 (d, ⁴J_{PC} = 5.1 Hz, >CH, CH), 110.78 (d, ⁵J_{PC} = 1.4 Hz, >CH, CH), 114.29 (d, ³J_{PC} = 8.1 Hz, >CH, CH), 120.57 (d, ³J_{PC} = 7.7 Hz, >CH, CH), 127.23 (d, ²J_{PC} = 4.8 Hz, >C-CHP(O), >C<), 128.00 (s, >CH, CH), 129.83 (d, ³J_{PC} = 10.7 Hz, >C-CHO, >C<), 137.38 (d, ²J_{PC} = 4.9 Hz, >C-CHP(O), >C<), 145.27 (d, ⁵J_{PC} = 1.6 Hz, >C-OCH₂, >C<), 146.30 (d, ⁴J_{PC} = 1.9 Hz, >C-OCH₂, >C<), 158.31 30 (s, >C-OCH₃, >C<), HRMS (TOF MS ES⁺): m/z Calc. for C₂₃H₂₉O₈P+Na: 487.1498; Found: 487.1493.

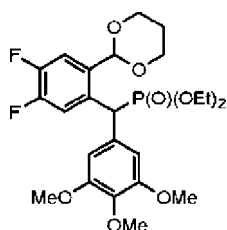


Wzór 2f

Żółte kryształy; t._{top} = 106–107°C; R_f = 0.23 (EtOAc); Wyd. = 58%;

³¹P (C₆D₆): 26.29; ³¹P (CD₂Cl₂): 25.29; ¹⁹F {¹H} (C₆D₆): -113.96; ¹⁹F{¹H} (CD₂Cl₂): -114.82; ¹H (C₆D₆): 0.61-0.76 (m, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 0.92 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.03 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.86 (tq, ³J_{HH} = 12.2 Hz, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 3.32-4.15 (m, 8H, P(O)(OCH₂CH₃)₂, OCH₂CH₂CH₂O), 3.62 (s, 6H, 2xOCH₃), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 5.30 (d, ²J_{PH} = 25.3 Hz, 1H, CHP(O)) {s in ¹H{³¹P}}, 5.80 (s, 1H, OCHO), 6.94 (ddd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ³J_{HF} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, 1H, =CH) {dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz in ¹H{¹⁹F}}, 7.29 (d, ⁴J_{PH} = 1.3 Hz, 2H, 2x=CH) {s in ¹H{³¹P}}, 7.83 (dd, ³J_{HF} = 10.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, 1H, =CH) (d, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz in ¹H{¹⁹F}}, 8.30 (ddd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HF} = 5.7 Hz, ⁴J_{PH} = 2.2 Hz, 1H, =CH) {dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{PH} = 2.2 Hz in ¹H{¹⁹F}} {dd,

$^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^4J_{HF} = 5.7$ Hz in $^1H\{^{31}P\}$; 1H (CD_2Cl_2): 1.09 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, $P(O)(OCH_2CH_3)$), 1.18 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, $P(O)(OCH_2CH_3)$), 1.42-1.54 (m, 1H, $OCH_2CH_2CH_2O$), 1.48 (tq, $^3J_{HH} = 12.2$ Hz, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, 1H, $OCH_2CH_2CH_2O$), 3.70-4.11 (m, 6H, $P(O)(OCH_2CH_3)$, $OCH_2CH_2CH_2O$), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 3.79 (s, 6H, $2xOCH_3$), 4.16-4.35 (m, 2H, $P(O)(OCH_2CH_3)$), 4.89 (d, $^2J_{PH} = 25.5$ Hz, 1H, $CHP(O)$) {s in $^1H\{^{31}P\}$ }, 5.62 (s, 1H, $OCHO$), 6.75 (d, $^4J_{PH} = 1.7$ Hz, 2H, $2x=CH$) {s in $^1H\{^{31}P\}$ }, 7.06 (ddd, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^3J_{HF} = 8.4$ Hz, $^4J_{HH} = 2.8$ Hz, 1H, $=CH$) {dd, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^4J_{HH} = 2.8$ Hz in $^1H\{^{19}F\}$ }, 7.33 (ddd, $^3J_{HF} = 10.1$ Hz, $^4J_{HH} = 2.8$ Hz, $^4J_{PH} = 0.9$ Hz, 1H, $=CH$) {dd, $^4J_{HH} = 2.8$ Hz, $^4J_{PH} = 0.9$ Hz in $^1H\{^{19}F\}$ } {dd, $^4J_{HH} = 2.8$ Hz, $^4J_{HF} = 10.1$ Hz in $^1H\{^{31}P\}$ }, 7.88 (ddd, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^4J_{HF} = 5.7$ Hz, $^4J_{PH} = 2.1$ Hz, 1H, $=CH$) {dd, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^4J_{PH} = 2.1$ Hz in $^1H\{^{19}F\}$ } {dd, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^4J_{HF} = 5.7$ Hz in $^1H\{^{31}P\}$ }; ^{13}C (CD_2Cl_2): 14.74 (d, $^3J_{PC} = 6.2$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$), 14.88 (d, $^3J_{PC} = 6.1$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$), 24.34 (s, $OCH_2CH_2CH_2O$), 43.06 (d, $^1J_{PC} = 139.2$ Hz, $CHP(O)$), 54.61 (s, $2xOCH_3$), 59.09 (s, OCH_3), 61.30 (d, $^2J_{PC} = 3.3$ Hz, $P(O)OCH_2$), 61.44 (d, $^2J_{PC} = 3.5$ Hz, $P(O)OCH_2$), 66.10 (s, OCH_2), 66.28 (s, OCH_2), 97.50 (s, $OCHO$), 105.53 (d, $^3J_{PC} = 8.1$ Hz, $2x=CH$), 112.38 (d, $^2J_{CF} = 23.5$ Hz, $=CH$), 114.01 (dd, $^4J_{PC} = 1.6$ Hz, $^2J_{CF} = 21.2$ Hz, $=CH$), 129.45 (dd, $^4J_{CF} = 3.6$ Hz, $^2J_{PC} = 4.0$ Hz, $=C-CHP(O)$), 130.50 (dd, $^3J_{CF} = 7.7$ Hz, $^3J_{PC} = 5.4$ Hz, $=CH$), 130.99 (d, $^2J_{PC} = 5.1$ Hz, $=C-CHP(O)$), 135.79 (d, $^5J_{PC} = 2.5$ Hz, $=COCH_3$), 137.94 (dd, $^3J_{CF} = 10.1$ Hz, $^3J_{PC} = 7.5$ Hz, $=C-CHO$), 151.78 (s, $2x=COCH_3$), 160.38 (dd, $^5J_{PC} = 1.7$ Hz, $^1J_{CF} = 245.2$ Hz, $=CF$); HRMS (TOF MS ES+): m/z Calc. for $C_{24}H_{32}O_8PF+Na$: 521.1717, Found: 521.1708.

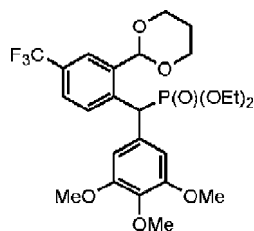


Wzór 2h

Bezbarwny, gęsty, krystalizujący olej; m.p. = 88–90°C; $R_f = 0.20$ (heksan:EtOAc 1:3 v/v); Wyd. = 48%;

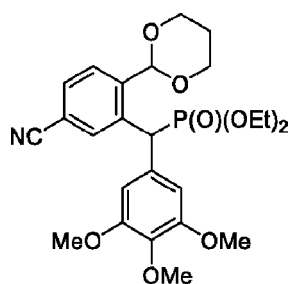
^{31}P (C_6D_6): 25.55; ^{31}P (CD_2Cl_2): 24.61; $^{19}F\{^1H\}$ (C_6D_6): -136.06 (d, $^3J_{FF} = 22.4$ Hz, 1F) {ddd $^3J_{FF} = 22.4$ Hz, $^3J_{HF} = 11.7$ Hz, $^4J_{HF} = 8.5$ Hz in ^{19}F }, 138.74 (dd, $^3J_{FF} = 22.4$ Hz, $^5J_{FP} = 3.4$ Hz, 1F) {dddd $^3J_{FF} = 22.4$ Hz, $^5J_{FP} = 3.4$ Hz, $^3J_{HF} = 11.9$ Hz, $^4J_{HF} = 8.0$ Hz in ^{19}F }; $^{19}F\{^1H\}$ (CD_2Cl_2): -137.21 (d, $^3J_{FF} = 22.1$ Hz, 1F) {ddd $^3J_{FF} = 22.1$ Hz, $^3J_{HF} = 12.1$ Hz, $^4J_{HF} = 8.5$ Hz in ^{19}F }, 139.59 (dd, $^3J_{FF} = 22.1$ Hz, $^5J_{FP} = 3.1$ Hz, 1F) {dddd $^3J_{FF} = 22.1$ Hz, $^5J_{FP} = 3.1$ Hz, $^3J_{HF} = 12.1$ Hz, $^4J_{HF} = 8.0$ Hz in ^{19}F }; 1H (C_6D_6): 0.64-0.78 (m, 1H, $OCH_2CH_2CH_2O$), 0.91 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, $P(O)(OCH_2CH_3)$), 1.00 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, $P(O)(OCH_2CH_3)$), 1.72-2.00 (m, 1H, $OCH_2CH_2CH_2O$), 3.30-4.11 (m, 8H, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$, $OCH_2CH_2CH_2O$), 3.59 (s, 6H, $2xOCH_3$), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 5.27 (d, $^2J_{PH} = 25.2$ Hz, 1H, $CHP(O)$) {s in $^1H\{^{31}P\}$ }, 5.72 (s, 1H, $OCHO$), 7.22 (s, 2H, $2x=CH$), 7.79 (dd, $^3J_{HF} = 11.7$ Hz, $^4J_{HF} = 8.5$ Hz, 1H, $=CH$) {s in $^1H\{^{19}F\}$ }, 8.31 (ddd, $^3J_{HF} = 11.9$ Hz, $^4J_{HF} = 8.0$ Hz, $^4J_{PH} = 2.1$ Hz, 1H, $=CH$) {dd, $^3J_{HF} = 11.9$, $^4J_{HF} = 8.0$ Hz in $^1H\{^{31}P\}$ } {d, $^4J_{PH} = 2.1$ Hz in $^1H\{^{19}F\}$ }; 1H (CD_2Cl_2): 1.12 (dt, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, $^4J_{PH} = 0.4$ Hz, 3H, $P(O)(OCH_2CH_3)$), 1.17 (dt, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, $^4J_{PH} = 0.4$ Hz, 3H, $P(O)(OCH_2CH_3)$), 1.48 (dddd, $^3J_{HH} = 13.3$ Hz, $^3J_{HH} = 5.2$ Hz, $^3J_{HH} = 5.2$ Hz, $^3J_{HH} = 5.2$ Hz, 1H, $OCH_2CH_2CH_2O$), 2.19 (dtt, $^3J_{HH} = 13.3$ Hz, $^3J_{HH} = 12.5$ Hz, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, 1H, $OCH_2CH_2CH_2O$), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 3.80 (s, 6H, $2xOCH_3$), 3.38-4.09 (m, 6H, $P(O)OCH_2CH_3$, $OCH_2CH_2CH_2O$), 4.18-4.40 (m, 2H, $P(O)OCH_2CH_3$), 4.87 (dd, $^2J_{PH} = 25.9$ Hz, 1H, $CHP(O)$) {d, $^5J_{HF} = 0.5$ Hz in $^1H\{^{31}P\}$ }, 5.60 (s, 1H, $OCHO$), 6.73 (d, $^4J_{PH} = 1.6$ Hz, 2H, $2x=CH$) {s in $^1H\{^{31}P\}$ }, 7.46 (ddd, $^3J_{HF} = 12.1$ Hz, $^4J_{HF} = 8.5$ Hz, $^5J_{PH} = 0.7$ Hz, 1H, $=CH$) {dd, $^3J_{HF} = 12.1$, $^5J_{HF} = 8.5$ Hz in $^1H\{^{31}P\}$ } {d, $^4J_{PH} = 0.7$ Hz in $^1H\{^{19}F\}$ }, 7.74 (ddd, $^3J_{HF} = 12.1$ Hz, $^4J_{HF} = 8.0$ Hz, $^4J_{PH} = 2.1$ Hz, 1H, $=CH$) {dd, $^3J_{HF} = 12.1$ Hz, $^3J_{HF} = 8.0$ Hz in $^1H\{^{31}P\}$ } {d, $^4J_{PH} = 2.1$ Hz in $^1H\{^{19}F\}$ }; ^{13}C (CD_2Cl_2): 14.74 (d, $^3J_{PC} = 5.7$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$), 14.85 (d, $^3J_{PC} = 5.7$ Hz, $P(O)OCH_2CH_3$), 24.26 (s, $OCH_2CH_2CH_2O$), 42.95 (d, $^1J_{PC} = 139.4$ Hz, $CHP(O)$), 54.63 (s, $2xOCH_3$), 59.06 (s, OCH_3), 61.48 (d, $^2J_{PC} = 6.7$ Hz, $P(O)OCH_2$), 61.61 (d, $^2J_{PC} = 6.5$ Hz, $P(O)OCH_2$), 66.09 (s, OCH_2), 66.28 (s, OCH_2), 96.93 (s, $OCHO$), 105.50 (d, $^3J_{PC} = 8.2$ Hz, $2x=CH$), 114.58 (d, $^2J_{CF} = 19.0$ Hz, $=CH$), 117.62 (dd, $^2J_{CF} = 18.8$ Hz, $^3J_{PC} = 5.1$ Hz, $=CH$), 130.39 (d, $^2J_{PC} = 5.0$ Hz, $=C-CHP(O)$), 130.88 (ddd, $^2J_{PC} = 5.9$ Hz, $^3J_{CF} = 4.3$ Hz, $^4J_{CF} = 4.3$ Hz, $=C-CHP(O)$), 132.99 (ddd, $^3J_{PC} = 5.3$ Hz, $^3J_{CF} = 5.3$ Hz, $^4J_{CF} = 3.8$ Hz, $=C-CO$), 136.01 (d, $^5J_{PC} = 2.3$ Hz, $=C-O$), 147.91 (ddd, $^1J_{CF} = 247.1$ Hz, $^2J_{CF} = 39.7$ Hz, $^5J_{PC} = 2.3$ Hz, $=CF$),

148.16 (ddd, $^1J_{CF} = 247.9$ Hz, $^2J_{CF} = 40.6$ Hz, $^4J_{PC} = 2.3$ Hz, =CF), 151.92 (s, 2x =COCH₃); HRMS (TOF MS ES+): *m/z* Calc. for C₂₄H₃₁O₈PF₂+Na: 539.1622, Found: 539.1617.



Wzór 2i

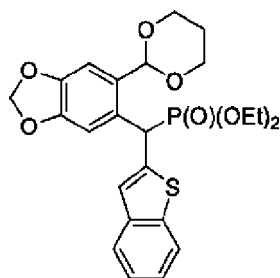
Żółte kryształy; t.top. = 139–141°C; R_f = 0.43 (EtOAc); Wyd. = 57%;
 ^{31}P (C₆D₆): 25.58; ^{31}P (CD₂Cl₂): 24.57; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (C₆D₆): -61.56; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (CD₂Cl₂): -62.27;
 ^1H (C₆D₆): 0.61-0.75 (m, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 0.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.86 (tq, $^3J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 3.32-4.14 (m, 8H, P(O)(OCH₂CH₃)₂, OCH₂CH₂CH₂O), 3.62 (s, 6H, 2xOCH₃), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 5.39 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.9$ Hz, 1H, CHP(O)) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 5.83 (s, 1H, OCHO), 7.31 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.3$ Hz, 2H, 2x=CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.46 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, =CH), 8.40 (dd, $^4J_{\text{PH}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, =CH) {d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 8.42 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, =CH); ^1H (CD₂Cl₂): 1.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, P(O)(OCH₂CH₃)), 1.43-1.57 (m, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 2.23 (tq, $^3J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 3.70-4.13 (m, 6H, P(O)(OCH₂CH₃)₂, OCH₂CH₂), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 3.79 (s, 6H, 2xOCH₃), 4.19-4.40 (m, 2H, OCH₂CH₂), 5.00 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25.1$ Hz, 1H, CHP(O)) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 5.71 (s, 1H, OCHO), 6.77 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.6$ Hz, 2H, 2x=CH) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.60 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, =CH), 7.89 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, =CH), 8.04 (dd, $^4J_{\text{PH}} = 0.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, =CH) {d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; ^{13}C (CD₂Cl₂): 14.71 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, P(O)OCH₂CH₃), 14.88 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, P(O)OCH₂CH₃), 24.33 (s, OCH₂CH₂CH₂O), 43.60 (d, $^1J_{\text{PC}} = 139.1$ Hz, CHP(O)), 54.63 (s, 2xOCH₃), 59.08 (d, $^7J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, OCH₃), 61.42 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, P(O)OCH₂), 61.56 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, P(O)OCH₂), 66.17 (s, OCH₂), 66.33 (s, OCH₂), 97.56 (s, OCHO), 105.64 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz, 2x=CH), 122.50 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3.7$ Hz, =CH), 122.88 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.0$ Hz, CF₃), 123.97 (dq, $^3J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3.5$ Hz, =CH), 128.57 (dq, $^2J_{\text{CF}} = 32.5$ Hz, $^5J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, =C-CF₃), 129.32 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, =CH), 130.35 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, =C-CHP(O)), 135.98 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, =C-O), 136.40 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.9$ Hz, =C-CHP(O)), 138.01 (dq, $^4J_{\text{CF}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, =C-CO), 151.86 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, 2x =C-O); HRMS (TOF MS ES+): *m/z* Calc. for C₂₅H₃₂O₈PF₃+Na: 571.1685, Found: 571.1676.



Wzór 2k

^{31}P NMR: δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ : 24.17; ^1H NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ : 1.11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, OCH₂CH₃, 3H); 1.19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, OCH₂CH₃, 3H); 1.51 (bd, $^2J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, O(CH₂)₃O, 1H); 3.74 (s, OMe, 3H); 3.81 (s, OMe, 6H); 3.71-4.06 (m, OCH₂CH₃, O(CH₂)₃O, 7H); 4.21-4.35 (m, OCH₂CH₃, 2H); 4.99 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25.2$, CH-P(O)(OCH₂CH₃)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}C NMR δ (400 MHz, CD₂Cl₂) δ : 16.60 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz, OCH₂CH₃, 1C); 16.74 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, OCH₂CH₃, 1C); 26.17 (s, O(CH₂)₃O, 1C); 45.13 (d, $^1J_{\text{PC}} = 139.2$ Hz, CH-P(O)(OCH₂CH₃)₂, 1C); 56.54 (s, OMe, 2C); 60.95 (s, OMe, 1C); 63.28 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.1$, OCH₂CH₃, 1C); 63.50 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.1$, OCH₂CH₃, 1C); 68.08 (s, O(CH₂)₃O, 1C); 68.20 (s, O(CH₂)₃O, 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);

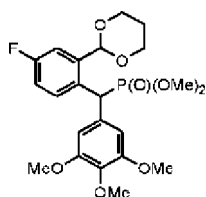


Wzór 21

^{31}P 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, $^3J_{\text{HH}}=7.1$, 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, $\text{O}-\text{CH}-\text{O}$, 1H); 5.97 (d, $^2J_{\text{HH}}=14.1$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$, 2H); 7.07 (s, CH_{Ar} , 1H); 7.42-7.35 (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}C 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, $\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 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, $\text{O}-\text{CH}-\text{O}$, 1C); 102.17 (s, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$, 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).

Przykład 3b. Ogólna procedura syntezy diarylometylofosfonianów dimetylu o wzorze 2, gdzie $\text{R} = \text{Me}$.

Do mieszanego roztworu ZnI_2 (9,5 mmol) w bezwodnym THF (10 mL) dodano fosforyn trimetylu (15 mmol), a następnie diarylometanol o wzorze 3 (10 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze wrzenia przez 6 godzin. Następnie ochłodzono do temperatury pokojowej i umieszczono na linii próżniowej w celu usunięcia substancji lotnych. Pozostałość rozpuszczono w EtOAc (30 mL), a następnie przemyto nasyconym roztworem NH_4Cl (5 mL). Warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym MgSO_4 , przesączono i zateżono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany olej oczyszczono metodą szybkiej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, otrzymując pożądany fosfonian dimetylu o wzorze 2, gdzie $\text{R} = \text{Me}$.



Wzór 2g

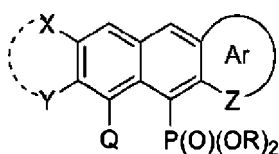
Białe kryształy; temp.top. = 123–125°C; $R_f = 0.22$ (EtOAc); Wyd. = 33% (1.1 równ. ZnI_2 , 1.5 równ. $(\text{MeO})_3\text{P}$, THF, 80°C, 18 godz.); 61% (0.95 równ. ZnI_2 , 1.5 równ. $(\text{MeO})_3\text{P}$, THF, 80°C, 6 godz.);

^{31}P (C_6D_6): 28.40 (d, $^6J_{\text{PF}}=2.8$ Hz); ^{31}P (CD_2Cl_2): 27.68 (d, $^6J_{\text{PF}}=2.2$ Hz); ^{19}F (C_6D_6): -113.90 (d, $^6J_{\text{PF}}=2.8$ Hz) {dddd, $^6J_{\text{PF}}=2.8$ Hz, $^3J_{\text{HF}}=10.1$ Hz, $^3J_{\text{HF}}=8.3$ Hz, $^4J_{\text{HF}}=5.7$ Hz in ^{19}F }; ^{19}F (CD_2Cl_2): -114.62 (d, $^6J_{\text{PF}}=2.2$ Hz) {dddd, $^6J_{\text{PF}}=2.2$ Hz, $^3J_{\text{HF}}=10.1$ Hz, $^3J_{\text{HF}}=8.3$ Hz, $^4J_{\text{HF}}=5.7$ Hz in ^{19}F }; ^1H (C_6D_6): 0.64-0.82 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.87 (tq, $^3J_{\text{HH}}=12.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=5.0$ Hz, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.32 (d, $^3J_{\text{PH}}=10.6$ Hz, 3H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 3.32-3.58 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.46 (d, $^3J_{\text{PH}}=10.7$ Hz, 3H, $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 3.60 (s, 6H, $2\times\text{OCH}_3$), 3.73-4.01 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 5.33 (d, $^2J_{\text{PH}}=25.3$ Hz, 1H, $\text{CHP}(\text{O})$) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 5.73 (s, 1H, OCHO), 6.95 (ddd, $^3J_{\text{HH}}=8.7$ Hz, $^3J_{\text{HF}}=8.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.2$ Hz, 1H, $=\text{CH}$) {dd, $^3J_{\text{HH}}=8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.2$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 7.24 (d, $^4J_{\text{PH}}=1.4$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}$) {s in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }, 7.76 (dd, $^3J_{\text{HF}}=10.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.2$ Hz, 1H, $=\text{CH}$) {d $^4J_{\text{HH}}=2.2$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ }, 8.32 (ddd, $^3J_{\text{HH}}=8.7$ Hz, $^4J_{\text{HF}}=5.7$ Hz, $^4J_{\text{PH}}=2.0$ Hz, 1H, $=\text{CH}$) {dd, $^3J_{\text{HH}}=8.7$ Hz, $^4J_{\text{PH}}=2.0$ Hz in $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ } {dd, $^3J_{\text{HH}}=8.7$ Hz, $^4J_{\text{HF}}=5.7$ Hz in $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ }; ^1H (CD_2Cl_2):

1.41-1.58 (m, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 2.21 (tq, ³J_{HH} = 12.2 Hz, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, OCH₂CH₂CH₂O), 3.53 (d, ³J_{PH} = 10.7 Hz, 3H, P(O)OCH₃) {s in ¹H{³¹P}}, 3.62 (d, ³J_{PH} = 10.7 Hz, 3H, P(O)OCH₃) {s in ¹H{³¹P}}, 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.81 (s, 6H, 2xOCH₃), 3.90-4.12 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂O), 4.17-4.38 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂O), 4.99 (d, ²J_{PH} = 25.6 Hz, 1H, CHP(O)) {s in ¹H{³¹P}}, 5.61 (s, 1H, OCHO), 6.77 (d, ⁴J_{PH} = 1.7 Hz, 2H, 2x=CH) {s in ¹H{³¹P}}, 7.09 (ddd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ³J_{HF} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, =CH) {dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz in ¹H{¹⁹F}}, 7.34 (dd, ³J_{HF} = 10.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, =CH) {brs in ¹H{¹⁹F}}, 7.95 (ddd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HF} = 5.7 Hz, ⁴J_{PH} = 2.0 Hz, 1H, =CH) {dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{PH} = 2.0 Hz in ¹H{¹⁹F}} {dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HF} = 5.7 Hz in ¹H{³¹P}}; ¹³C (CD₂Cl₂): 24.36 (s, OCH₂CH₂CH₂O), 42.61 (d, ¹J_{PC} = 138.9 Hz, CHP(O)), 51.91 (d, ³J_{PC} = 7.0 Hz, P(O)(OCH₃)₂), 54.66 (s, 2xOCH₃), 59.03 (s, OCH₃), 66.09 (s, OCH₂), 66.27 (s, OCH₂), 97.73 (s, OCHO), 105.65 (d, ³J_{PC} = 8.0 Hz, 2x=CH), 112.66 (d, ²J_{CF} = 23.5 Hz, =CH), 114.10 (d, ²J_{CF} = 21.1 Hz, =CH), 129.33 (dd, ⁴J_{CF} = 3.6 Hz, ²J_{PC} = 3.6 Hz, =C-CHP(O)), 130.55 (dd, ³J_{CF} = 7.7 Hz, ³J_{PC} = 5.5 Hz, =CH), 130.76 (d, ²J_{PC} = 4.9 Hz, =C-CHP(O)), 136.06 (d, ⁵J_{PC} = 2.0 Hz, =C-O), 138.00 (dd, ³J_{CF} = 10.3 Hz, ³J_{PC} = 7.3 Hz, =C-CHO), 151.93 (s, 2x=C-O), 160.45 (dd, ⁵J_{PC} = 1.4 Hz, ¹J_{CF} = 245.6 Hz, =C-F); HRMS (TOF MS ES+): *m/z* Calc. for C₂₂H₂₈O₈PF+H: 471.1584, Found: 471.1588; Calc. for C₂₂H₂₈O₈PF+Na: 493.1404, Found: 493.1403.

Zastrzeżenia patentowe

1. Skondensowane węglowodory aromatyczne zawierające grupy fosforylowe, przedstawione wzorem ogólnym:

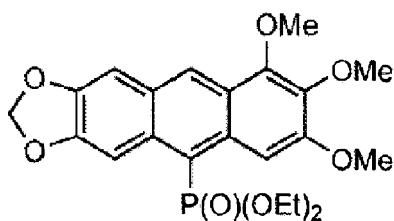


Wzór 1

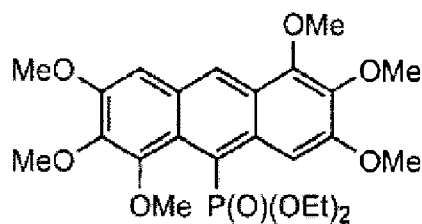
w którym:

- X i Y – są takie same lub różne i oznaczają grupy: OCH₂O, OMe, CN, CF₃, atomy H, F;
- Z – oznacza grupę CH, atom S;
- Q – oznacza atom H, grupę OMe;
- R – oznacza grupę alkilową C1-C2;
- Ar – oznacza benzen podstawiony trzema grupami OMe, benzen podstawiony jedną grupą OMe lub benzotiofen; 2

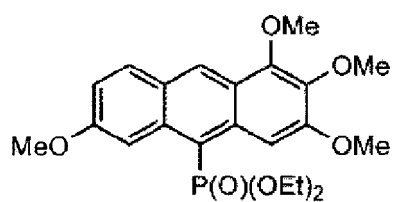
2. Związki według zastr. 1, **znamiennie tym**, że zostały wybrane z grupy obejmującej



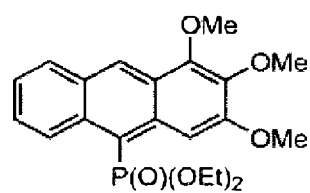
wzór 1a



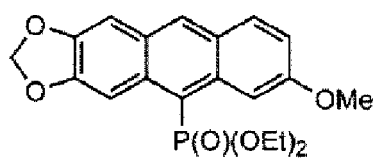
wzór 1b



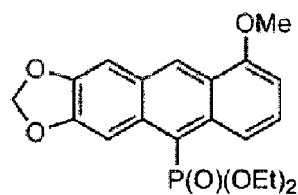
wzór 1c



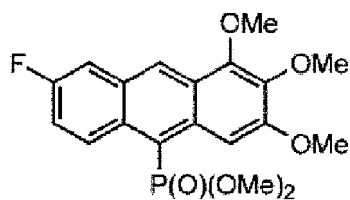
wzór 1d



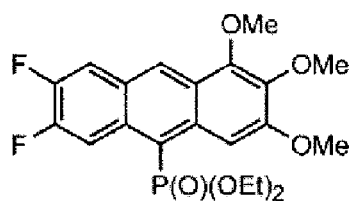
wzór 1e



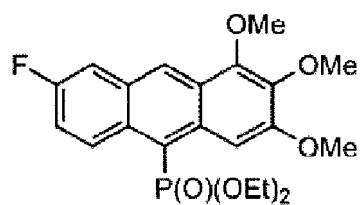
wzór 1f



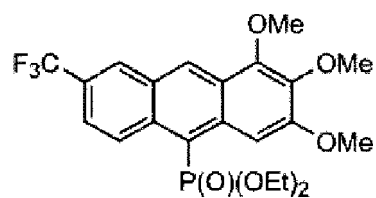
wzór 1i



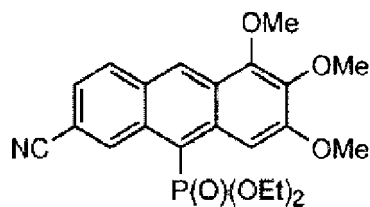
wzór 1h



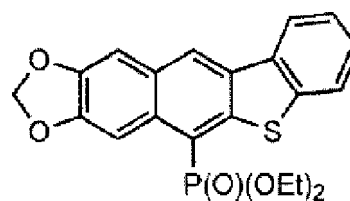
Wzór 1g



wzór 1j

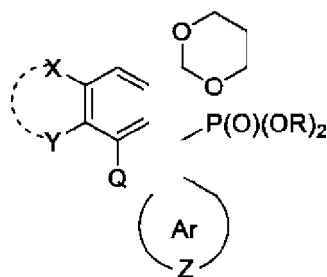


wzór 1k



wzór 1l

3. Związki pośrednie o wzorze ogólnym 2

**Wzór 2**

w którym:

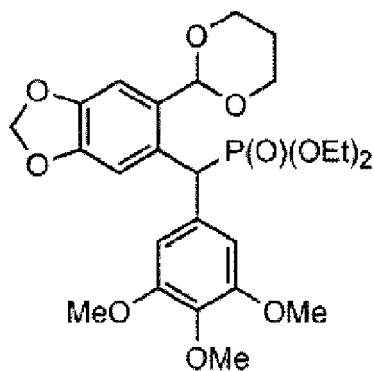
X i Y – są takie same lub różne i oznaczają grupy: OCH₂O, OMe, CN, CF₃, atomy H, F;

Z – oznacza ugrupowanie CH, atom S

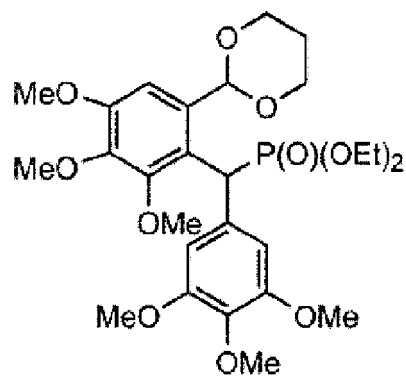
Q – oznacza atom H lub grupę OMe;

R – oznacza grupę alkilową C1-C2

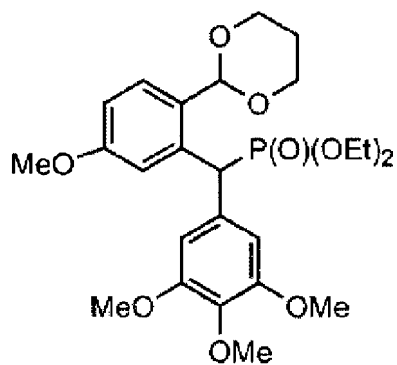
Ar – oznacza benzen podstawiony trzema grupami OMe, benzen podstawiony jedną grupą OMe lub benzotiofen

4. Związki według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że zostały wybrane z grupy obejmującej

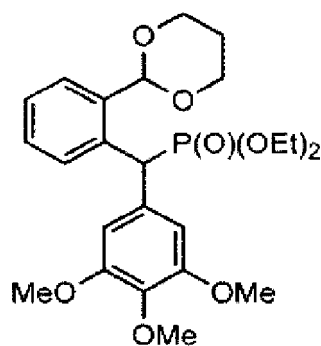
wzór 2a



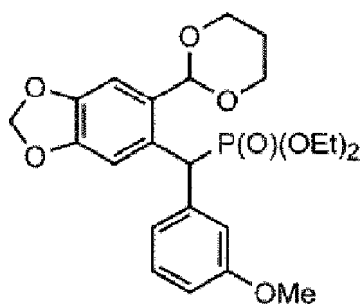
wzór 2b



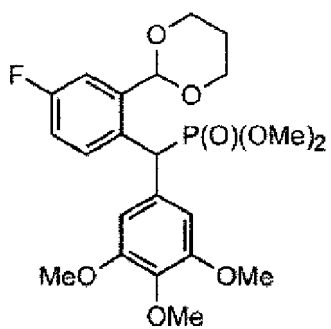
wzór 2c



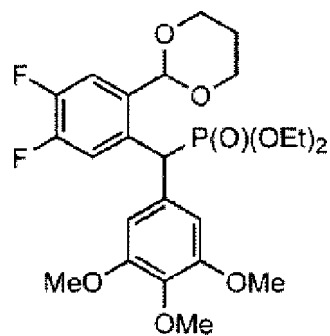
wzór 2d



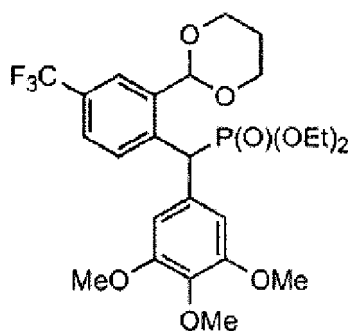
wzór 2e



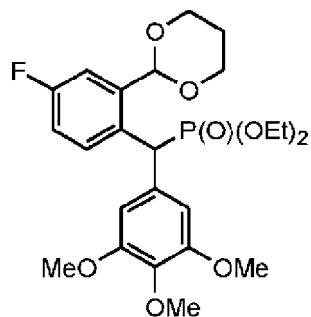
wzór 2g



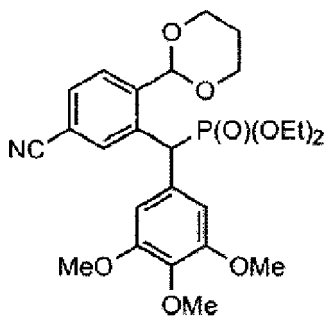
wzór 2h



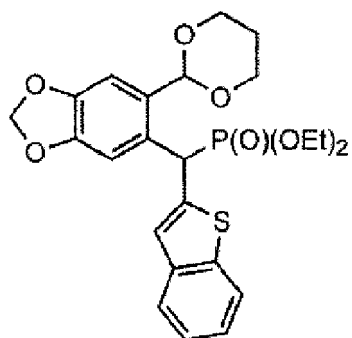
wzór 2i



wzór 2f

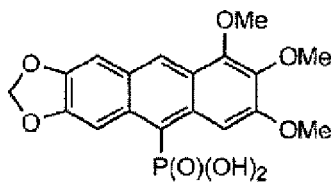


wzór 2k

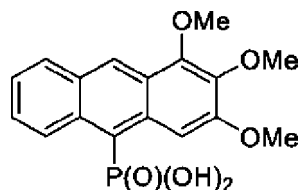


wzór 2l

5. Związki o wzorach 6 i 7:

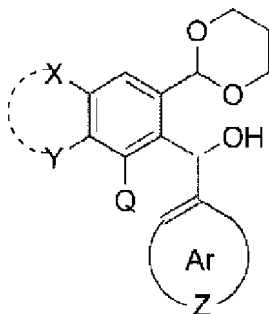


wzór 6



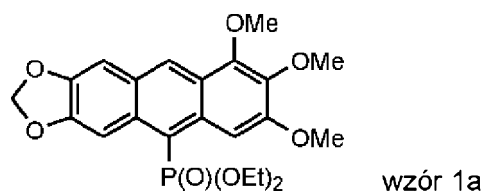
wzór 7

6. Sposób wytwarzania skondensowanych węglowodorów aromatycznych o wzorze 1, jak określono w zastrzeżeniu 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się reakcję cyklizacji diarylometylofosfonianów o wzorze 2, w którym X, Y, Z, Q, R mają takie znaczenie jak określono w zastrzeżeniu 3, w rozpuszczalniku alkoholowym, w czasie 1 godziny, w temperaturze pokojowej, w jednym naczyniu reakcyjnym, bez wyodrębniania produktów pośrednich.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik alkoholowy stosuje się etanol.
8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że reakcja przebiega w obecności wodnego roztworu 6N kwasu solnego.
9. Sposób wytwarzania związków o wzorze 2, **znamienny tym**, że przeprowadza się reakcję podstawienia fosforem trialkilu grupy hydroksylowej diarylometanoli o wzorze 3

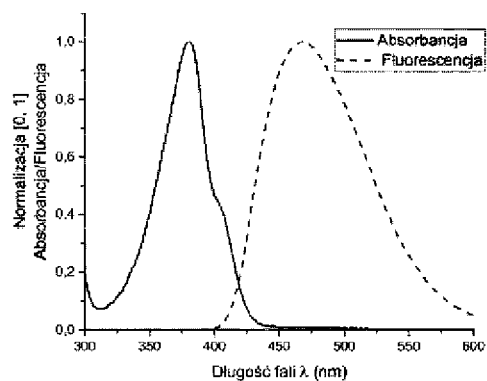


- w którym X, Y, Z, Q, Ar mają takie znaczenie, jak określono w zastrzeżeniu 3, w rozpuszczalniku organicznym, w obecności fosforem trialkilu, w czasie 18 godz., w temperaturze wrzenia.
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się tetrahydrofuran.
 11. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że reakcja przebiega w obecności jodku cynku.
 12. Sposób wytwarzania związków o wzorach 6 i 7, **znamienny tym**, że przeprowadza się reakcję hydrolizy związku o wzorze 1a w związek o wzorze 6 i związku o wzorze 1d w związek o wzorze 7, przy czym reakcja hydrolizy przebiega najpierw w rozpuszczalniku dichlorometanie, po czym w przypadku związku o wzorze 6 dodaje się mieszaninę etanolu i wody, a w przypadku związku o wzorze 7 samą wodę, w temperaturze pokojowej, w jednym naczyniu reakcyjnym, bez wyodrębniania produktów pośrednich i oczyszczania.
 13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że reakcja przebiega w obecności bromku trimetylosililowego.
 14. Zastosowanie skondensowanych węglowodorów aromatycznych o wzorze 1 oraz o wzorach 6–7 podstawionych grupami fosforoorganicznymi jako organiczne luminofory emitujące światło od niebiesko-fioletowego, poprzez niebieskie, niebiesko-zielone do zielonego.

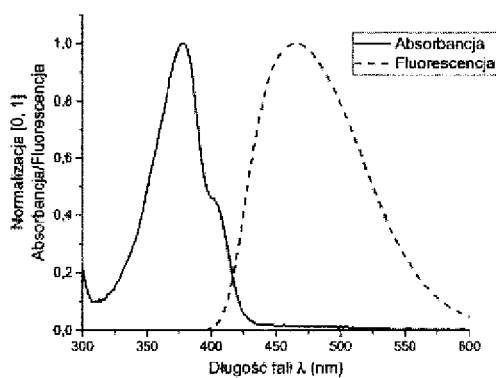
Rysunki



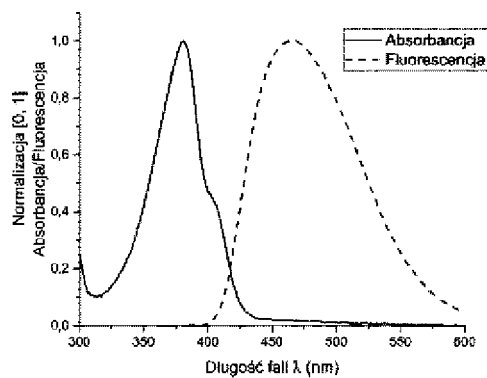
Widmo UV i FL w etanolu.

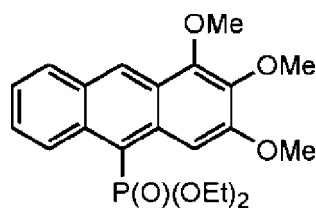


Widmo UV i FL w cykloheksanie



Widmo UV i FL w chlorku metylenu.





wzór 1d

Widmo UV i FL w etanolu.

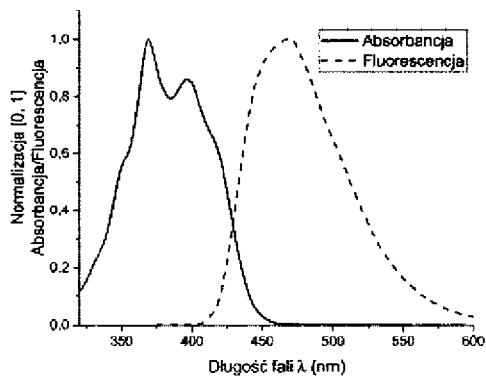


Fig. 4

Widmo UV i FL w cykloheksanie.

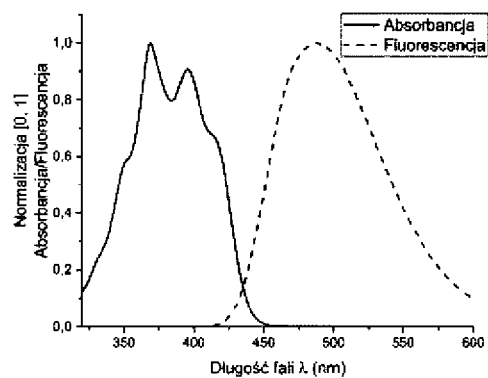


Fig. 5

Widmo UV i FL w chlorku metylenu.

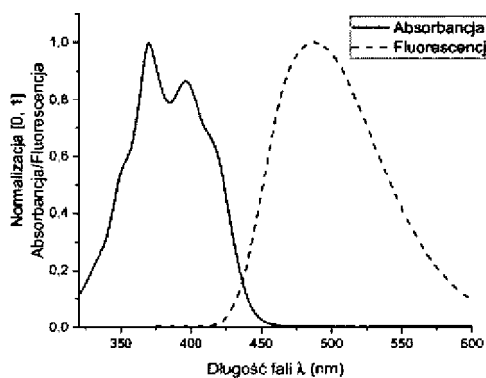
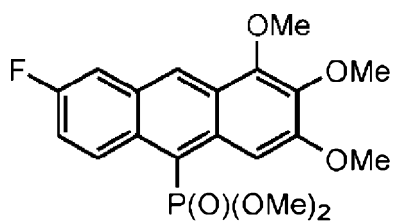


Fig. 6



wzór 1i

Widmo UV i FL w etanolu.

Widmo UV i FL w cykloheksanie.

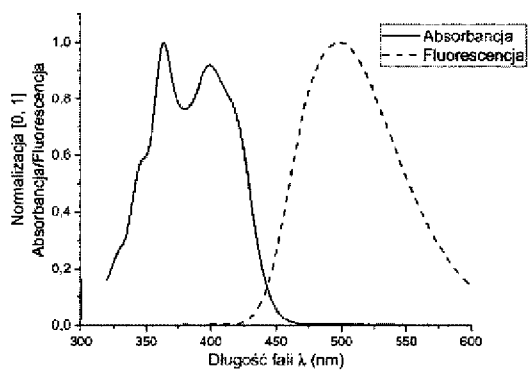


Fig. 7

Widmo UV i FL w chlorku metylenu.

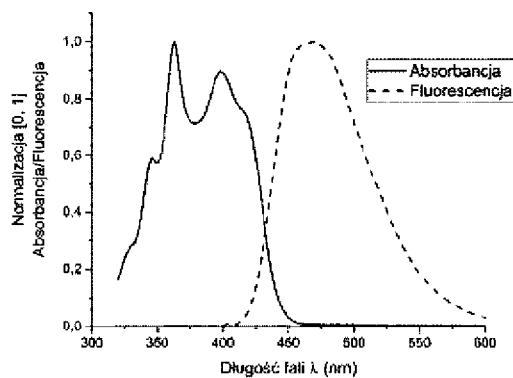


Fig. 8

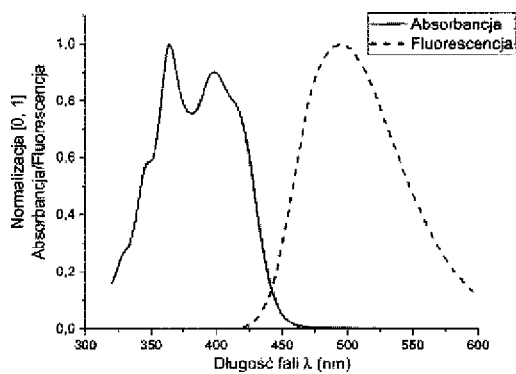
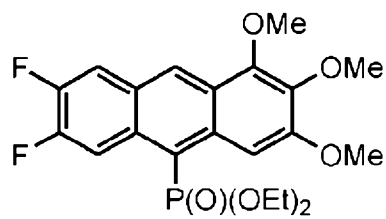


Fig. 9



Widmo UV i FL w etanolu.

wzór 1h

Widmo UV i FL w cykloheksanie.

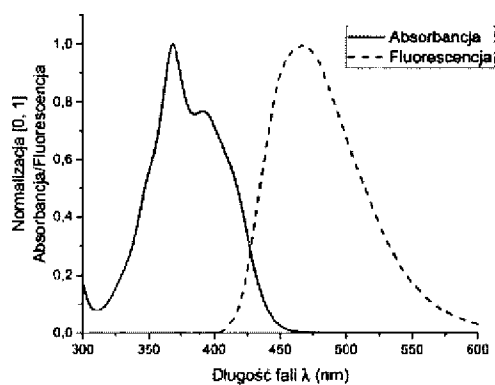


Fig. 10

Widmo UV i FL w chlorku metylenu.

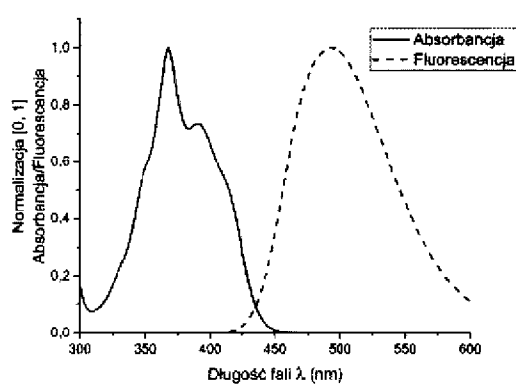


Fig. 11

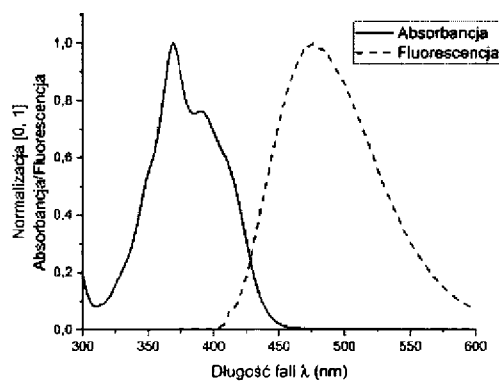
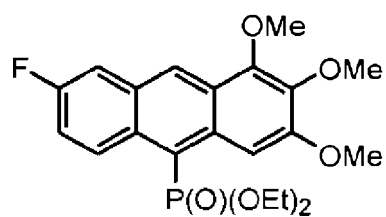


Fig. 12



wzór 1g

Widmo UV i FL w etanolu.

Widmo UV i FL w cykloheksanie.

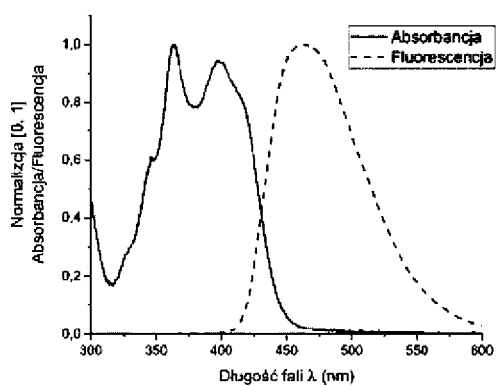


Fig. 13

Widmo UV i FL w chlorku metylenu.

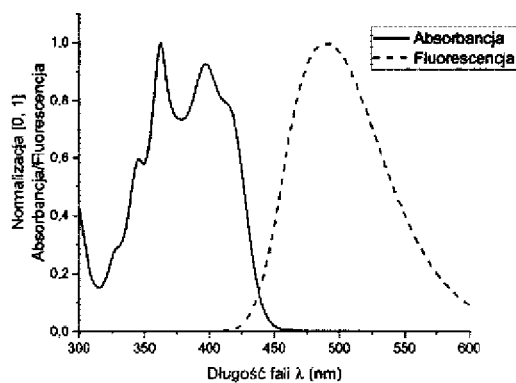


Fig. 14

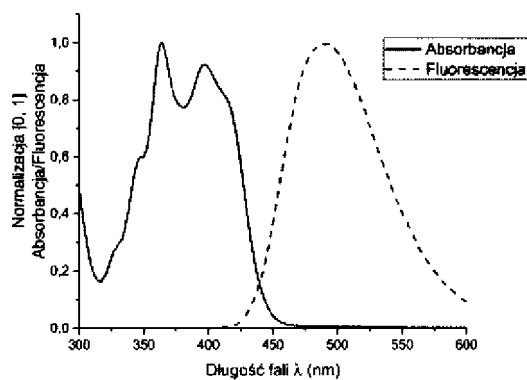
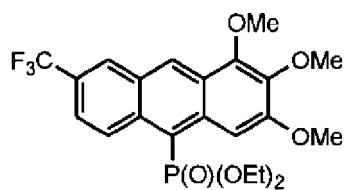


Fig. 15



wzór 1j

Widmo UV i FL w etanolu.

Widmo UV i FL w cykloheksanie.

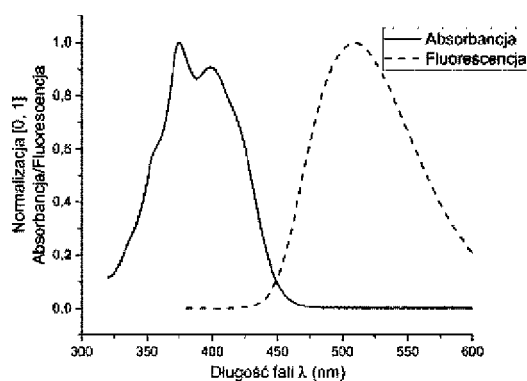


Fig. 16

Widmo UV i FL w chlorku metylenu.

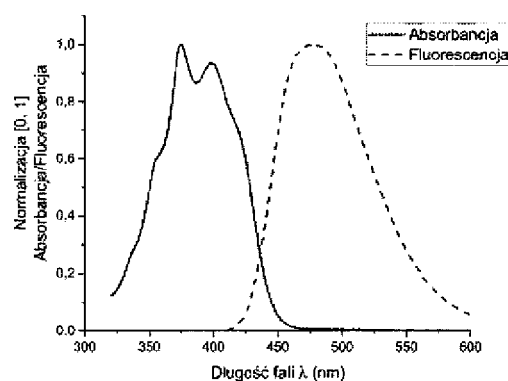


Fig. 17

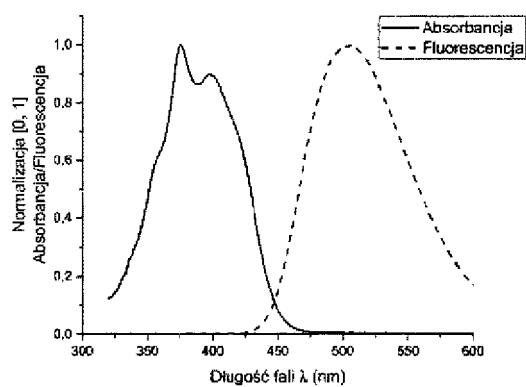
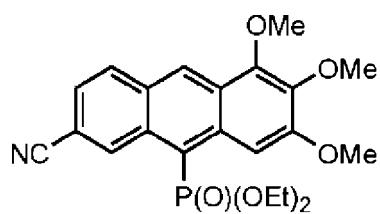


Fig. 18



Widmo UV i FL w etanolu.

wzór 1k

Widmo UV i FL w cykloheksanie.

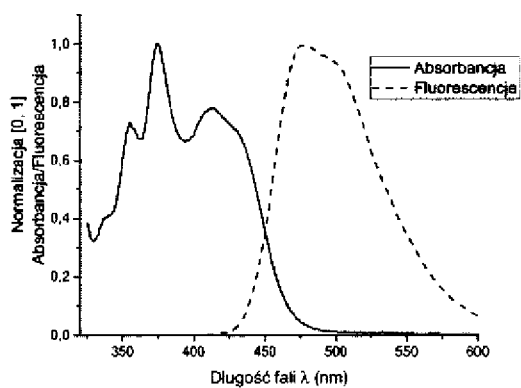


Fig. 19

Widmo UV i FL w chlorku metylenu.

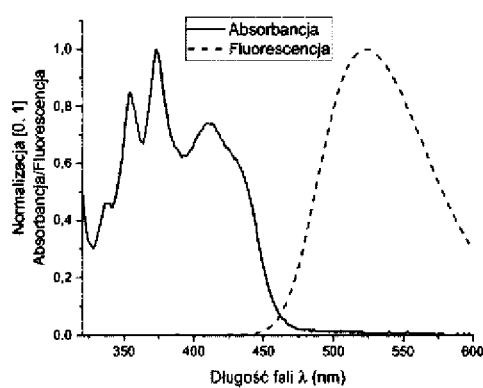


Fig. 20

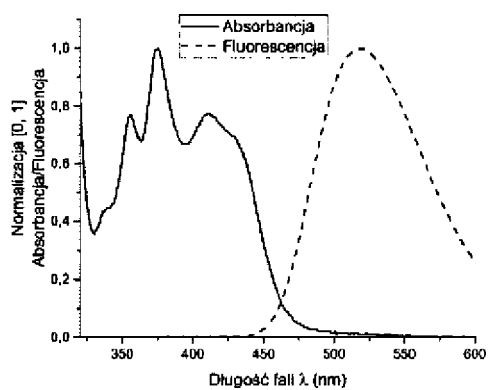
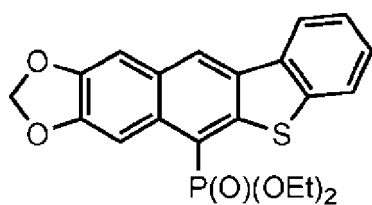


Fig. 21



wzór 1I

Widmo UV i FL w etanolu.

Widmo UV i FL w cykloheksanie.

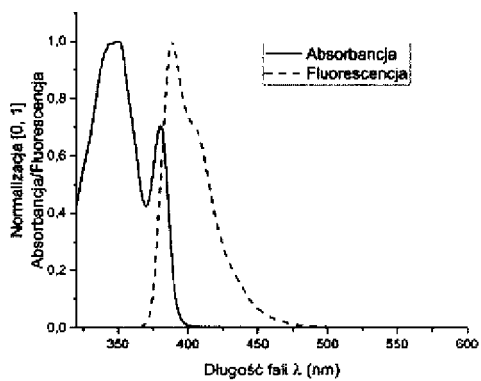


Fig. 22

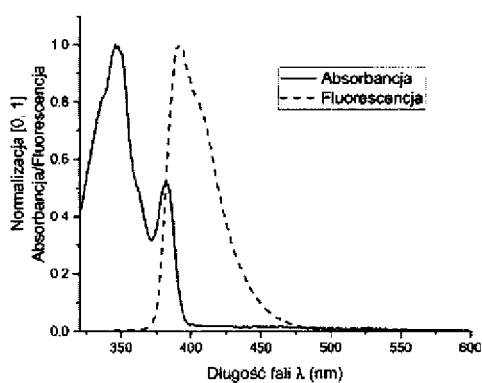


Fig. 23

Widmo UV i FL w chlorku metylenu.

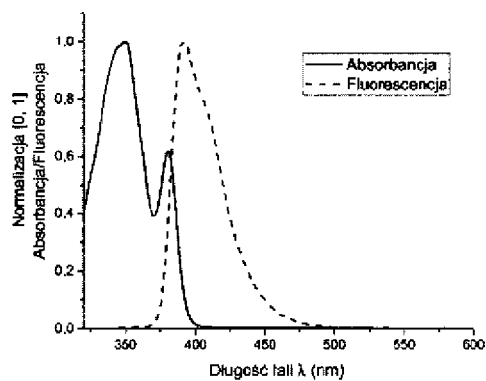
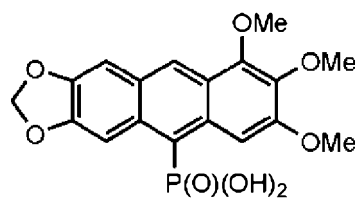


Fig. 24



wzór 6

Widmo UV i FL w etanolu.

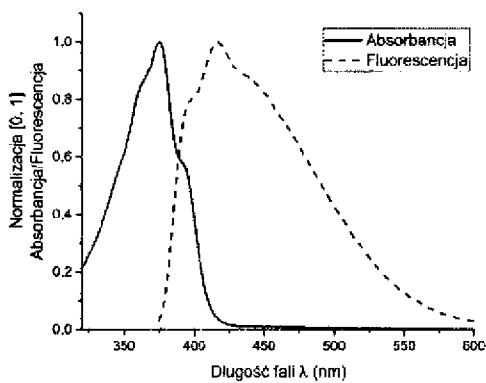


Fig. 25

Widmo UV i FL w cykloheksanie.

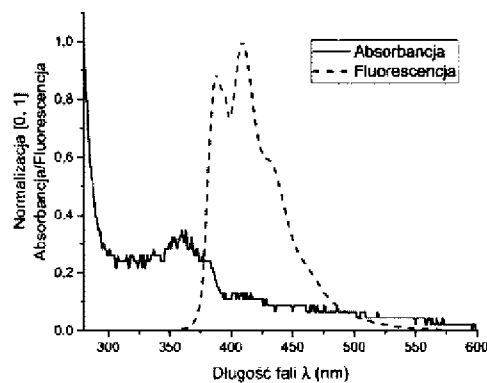


Fig. 26

Widmo UV i FL w chlorku metylenu.

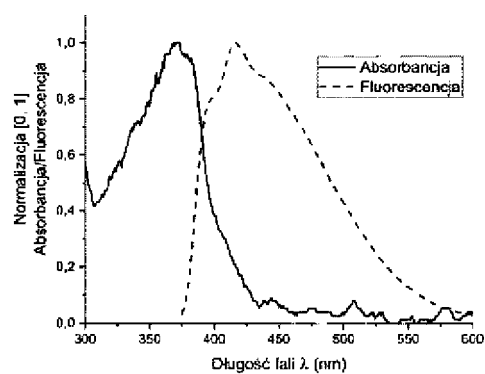


Fig. 27