

Nowe symetrycznie podstawione bis[(E)-styrylo-]areny oraz sposób syntezy podstawionych bis[(E)-styrylo-]arenów

Przedmiotem wynalazku są nowe symetrycznie podstawione bis[(E)-styrylo-]areny o ogólnym wzorze 1 oraz nowy sposób syntezy nowych i znanych symetrycznie podstawionych bis[(E)-styrylo-]arenów o ogólnym wzorze 1.

Symetrycznie podstawione bis[(E)-styrylo-]areny zawierające skoniugowane wiązania winylowe, charakteryzują się właściwościami fotofizycznymi takimi jak absorpcja w zakresie promieniowania widzialnego oraz wysokim molowym współczynnikiem ekstynkcji fluorescencji. Znajdują one praktyczne zastosowanie dzięki swoim właściwościom fototechemicznym i fotoelektrycznym.

Właściwości fotoelektryczne oraz fotoluminescencyjne bis[(E)-styrylo-]arenów zależą w istotnym stopniu od zawartości poszczególnych typów wiązań *trans*-, (*E*) oraz *cis*- (*Z*) w nich występujących. Położenie pasm absorpcji jak i emisji promieniowania świetlnego zależy w znacznym stopniu od zawartości w cząsteczce danego typu wiązania *Z* lub *E*. Wiązania typu *Z* absorbują w przy niższych częstotliwościach fali i charakteryzują się niższą wydajnością kwantową, tzn. niską emisją wtórną. Wiązania typu *E* absorbują przy wyższych częstotliwościach fali i charakteryzują się dużą wydajnością kwantową. W zależności więc od oczekiwanych właściwości optoelektronowych oraz przewidywanego zastosowania wskazane jest otrzymywanie tych związków o ściśle zdefiniowanej konfiguracji i czystości. Związki zawierające jednolity typ wiązań wykazują stosunkowo ostre pasma emisji, podczas gdy ich mieszanina jak i związki

zawierające obydwaj typy wiązań w swojej strukturze mogą wykazywać znaczne poszerzenie pasm tak absorpcji jak i emisji.

Znanych jest kilka metod syntezy *bis[(E)-(styrylo-)]arenów*. Znane metody umożliwiają syntezę związków charakteryzujących się różnym stopniem jednorodności wiązań winylowych w cząsteczce.

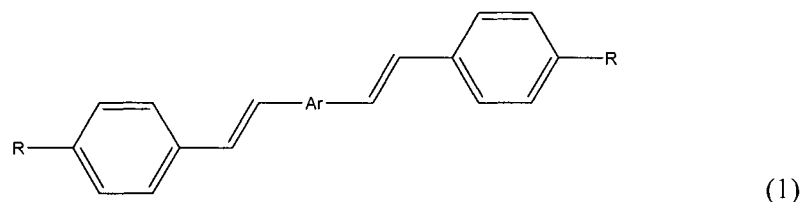
W literaturze (1) ujawniono sposób otrzymywania 1,4-bis(4-chlorostyrylo)benzenu w reakcji pomiędzy 1,4-bis(chlorometylo)benzenem a fosforynem trietylu w temperaturze 150 °C. Tak otrzymany 1,4-ksylileno-bis(fosfonian dietylu) reaguje w obecności etanolanu sodu z 4-chlorobenzaldehydem w temperaturze 30 °C. W celu zakończenia reakcji, do mieszaniny reakcyjnej dodano etanol i ogrzewano przez 0.5 godziny w 60 °C otrzymując 1,4-bis(4-chlorostyrylo)benzen. Reakcja ta charakteryzuje się dość dobrą stereoselektywnością dochodzącą nawet do 90 % izomeru *E*.

W literaturze ujawniono (2, 3) sposób, z wykorzystaniem tzw. reakcji Hecka, syntezy *bis[(E)-(styrylo-)]arenów* polegający na katalizowanej kompleksami palladu reakcji sprzęgania pomiędzy diwinylobenzenem a haloarenami lub pomiędzy pochodnymi styrenu z dihaloarenami. Zarówno styren jak i diwinylobenzen mogą ulegać homopolimeryzacji dając niepożądane zanieczyszczenia w postaci polimerów. Metoda ta jest mało stereoselektywna gdyż zawartość wiązań winylowych typu *cis* jest stosunkowo duża, przekracza 2-3 %, i w znacznym stopniu zależy od rodzaju podstawników w pierścieniach aromatycznych.

Z publikacji literaturowych (4,5,6, 7) znany jest sposób otrzymywania *bis[(E)-(styrylo-)]arenów*, polegający na reakcji sprzęgania difunkcyjnych pochodnych aryloborowych z haloalkenyloarenami - tzw. reakcji Suzuki-Miyaura. Metoda ta w większości przypadków jest w wysokim stopniu stereoselektywna (czasem do 99%) jednakże jej stereoselektywność w znacznym stopniu zależy od rodzaju podstawników w pierścieniach aromatycznych. Ponadto metoda ta jest kosztowna, gdyż substraty są drogie i często trudne do otrzymania.

Celem wynalazku było opracowanie nowych *bis[(E)-styrylo-]arenów* oraz taniej i efektywnej metody otrzymywania znanych i nowych symetrycznie podstawionych *bis[(E)-styrylo-]arenów*.

Przedmiotem wynalazku są nowe podstawione *bis*[(*E*)-styrylo-]areny o ogólnym wzorze 1, w którym

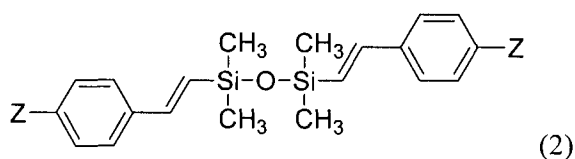


- R oznacza atom: Cl lub Br,
- gdy R oznacza Cl wówczas Ar oznacza grupę 1,3- lub 1,2-fenylenową, 1,4-tetrafluorofenylenową,
- gdy R oznacza Br wówczas Ar oznacza grupę 1,3- lub 1,2-fenylenową, 4,4'-bifenylenową, 1,4-tetrafluorofenylenową lub 2,5-tiofenylenową,

W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy związków o ogólnym wzorze 1, w którym:

- Ar oznacza grupę 1,4-(1,3 lub 1,2)fenylenową, 4,4'-bifenylenową, 1,4-tetrafluorofenylenową lub 2,5-tiofenylenową,
- R oznacza atom: Cl; Br

polegający na reakcji desililującego sprzęgania, w obecności katalizatora desililującego sprzęgania oraz aktywatora, odpowiedniego podstawionego 1,3-bis(styrylo)tetrametylodisiloksanu o ogólnym wzorze 2,



w którym Z oznacza atom Cl lub Br, przy czym Z może oznaczać dwa jednakowe lub różne atomy, z odpowiednim dihalogenoaremem o ogólnym wzorze 3, w którym



- Ar posiada wyżej podane znaczenie,
- X oznacza atom jodu lub bromu,

przy czym X może oznaczać dwa jednakowe lub różne atomy. Reakcję prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych w atmosferze gazu obojętnego.

Jako katalizator reakcji desililującego sprzęgania stosuje się związek wybrany z grupy: kompleksy palladu(0) lub związki palladu(I) i (II).

Jako układ katalityczny desililującego sprzęgania stosuje się również związki palladu(I) i (II) w obecności odpowiedniej ilości liganda wybranego z grupy: fosfiny, cykliczne aminy trzeciorzędowe, w szczególności tris(2-metylofenylo)fosfina, $(P(o\text{-tol})_3)$, Ph_3PO , 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO), trifenylofosfina (PPh_3). Ligandy te mogą tworzyć *in situ* kompleksy ze związkami palladu, które są katalizatorami.

Korzystne jest stosowanie katalizatorów desililującego sprzęgania wybranych z grupy $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]_x\text{CHCl}_3$, PdCl_2 , PdBr_2 , $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{OTf})_2$, $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$, $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ $(\text{COD})\text{PdBr}_2$, $[\text{allilPdCl}]_2$, $(\text{PPh}_3)_2\text{BnPdCl}$ w szczególności kompleks palladu(0) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$.

Katalizatory desililującego sprzęgania stosuje się w ilości od 0,004 do 0,1 mola na jeden mol 1,3-bis(styrylo)tetrametylodisiloksanu.

Szczególnie korzystne jest stosowanie ok. 0,02 mola $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ na jeden mol 1,3-bis(styrylo)tetrametylodisiloksanu

Wiązanie Si-C w 1,3-bis(styrylo)tetrametylodisiloksanach jest stosunkowo trwałe i mało podatne na reakcje związane z jego homolitycznym rozerwaniem z tego względu w reakcji według wynalazku konieczne jest stosowanie aktywatora.

Jako aktywatory stosuje się związki wybrane z grupy: sole fluorkowe, Cs_2CO_3 , Ag_2O , CuI , K_2CO_3 , NaOH , KOH , NaH , $(\text{CH}_3)_3\text{SiOK}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$. W szczególności korzystne jest stosowanie jako aktywatorów tris(dietyloamino)sulfonianu difluoro(trimetylo)krzemu (TASF), lub fluorku tetrabutylamoniowego (TBAF)

Aktywator stosuje się w ilości nie większej niż 5 moli na jeden mol krzemu związanego w 1,3-bis(styrylo)tetrametylodisiloksanie, korzystnie od 1,2 do 1,5 mola aktywatora na 1 mol krzemu. Aktywator można wprowadzić równocześnie ze wszystkimi reagentami ale korzystne jest jego dodanie przed dodaniem katalizatora desililującego sprzęgania.

Korzystne jest stosowanie co najmniej 10% nadmiaru 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu względem dihalogenoarenu. Natomiast niższy nadmiar lub niedomiar prowadzi do znacznego

zmniejszenia wydajności i obecność nieprzereagowanych substratów, co utrudnia późniejsze oczyszczanie głównego produktu reakcji.

Reakcje desililującego sprzęgania, według wynalazku, prowadzi się w rozpuszczalnikach o niskiej polarności, a w szczególności takich jak: dioksan, THF, eter dietylowy, benzen, toluen, chlorobenzen, N-metylopirolidon, DMF czy dimetoksyetan lub ich mieszaninie.

Ze względu na dobrą rozpuszczalność katalizatorów i aktywatorów oraz łatwość manipulacji i niską toksyczność korzystne jest stosowanie dioksanu.

Reakcja biegnie wydajnie w temperaturze 30-140 °C w zależności od rodzaju użytych substratów.

W przypadku stosowania 1,3-bis(*E*)-4-bromostyrylo)tetrametylodisiloksanu wydajność procesu jest silnie związana z temperaturą, gdyż w miarę wzrostu temperatury gwałtownie rośnie szybkość konkurencyjnych reakcji polimeryzacji co wpływa na wydajność procesu jak również komplikuje procesy oczyszczania finalnego produktu jakim jest odpowiedni bis(*E*)-styrylo-]aren.

W zależności od rodzaju użytych substratów korzystne jest stosowanie następujących temperatur:

- diiodoareny oraz 1,3-bis(*E*)-4-bromostyrylo)tetrametylodisiloksan - temperatury w zakresie 20-60 °C.
- diiodoareny oraz 1,3-bis(*E*)-4-chlorostyrylo)tetrametylodisiloksan - temperatury w zakresie 20-140 °C.
- dibromoareny oraz 1,3-bis(*E*)-4-chlorostyrylo)tetrametylodisiloksan - temperatury w zakresie 60-140 °C.
- dibromoareny oraz 1,3-bis(*E*)-4-bromostyrylo)tetrametylodisiloksan – temperatura ok. 60 °C lub nieco wyższa.

Reakcję syntezy według wynalazku prowadzi się w ogrzewanym reaktorze w atmosferze osuszonego gazu obojętnego.

W celu ustalenia momentu zakończeniu reakcji sprawdza się konwersję 1,3-bis(styrylo)tetrametylodisiloksanu za pomocą analizy GC lub GC-MS i jeśli są znaczne ilości

substratu to wydłuża się czas reakcji lub dodaje nową porcję katalizatora desililującego sprzęgania i wydłuża się czas reakcji aż do uzyskania konwersji powyżej 99%.

Korzystne jest prowadzenie reakcji przy zachowaniu następujących proporcji pomiędzy reagentami, katalizatorami desililującego sprzęgania i rozpuszczalnikami:

- 1 mol 1,3-bis(styrylo)tetrametylo-disiloksanu
- 0.8 mola odpowiedniego halogenoarenu
- 1.2 mola TBAF-u
- 10 litrów dioksanu
- 0,02 mola $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$

Po zakończeniu reakcji wypadły osad produktu odsącza się i przemywa tetrahydrofuranem, a następnie przesącz oczyszcza się, korzystnie na kolumnie wypełnionej żelem krzemionkowym. Z oczyszczonego przesącza usuwa się rozpuszczalnik. Sucha pozostałość jest drugą częścią produktu. Obie części produktu łączy się i suszy.

Odmianą sposobu, według wynalazku, syntezy bis[(*E*)-styrylo-]arenów o ogólnym wzorze 1, w którym Ar, R mają wyżej podane znaczenie jest sposób, który polega na zastosowaniu sekwencji (tzw. reakcja „one-pot”) dwóch reakcji: silylującego sprzęgania styrenu lub 4-halogenostyrenu z 1,3-diwinylotetrametylo-disiloksanem, a następnie reakcji desililującego sprzęgania powstałego w pierwszym etapie podstawionego 1,3-bis(styrylo)tetrametylo-disiloksanu z dihalogenoarenem o ogólnym wzorze 2, w którym Ar i X mają wyżej podane znaczenie.

Produkty otrzymane w pierwszej reakcji są jednymi z substratów w drugiej reakcji. Produkty reakcji silylującego sprzęgania mogą, ale nie muszą, być użyte w kolejnej reakcji desililującego sprzęgania bez izolacji ze środowiska reakcji.

W pierwszy etapie prowadzi się reakcję silylującego sprzęgania styrenu lub 4-halogenostyrenu z 1,3-diwinylotetrametylo-disiloksanem w obecności katalizatora silylującego sprzęgania w rozpuszczalniku organicznym.

Jako katalizator silylującego sprzęgania stosuje się związek wybrany z grupy: kompleks $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $([\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2])$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$.

Katalizatory sililującego sprzęgania stosuje się w ilości od 0,01 do 0,2 mola na jeden mol 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu. Ze względów ekonomicznych zalecane jest stosowanie ok. 0,02 mola $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ na jeden mol 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu, która to ilość umożliwia prowadzenie reakcji z optymalną szybkością i wydajnością. W przypadku stosowania $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ korzystny wpływ na przebieg reakcji wywiera dodatek CuCl jako kokatalizatora przy czym stosunek katalizatora do kokatalizatora mieści się w przedziale od 1:1 do 1:5. Dodanie jako kokatalizatora chlorku miedzi(I) do mieszaniny reakcyjnej po ok. 5 minutach od jej rozpoczęcia, znacznie przyspiesza szybkość reakcji i jej wydajność. Przy czym najkorzystniejsze jest stosowanie trzykrotnego nadmiaru kokatalizatora. Stosowanie małych ilości katalizatora prowadzi do znacznego spowolnienia reakcji i wzrostu ilości monopodstawionych produktów ubocznych.

Reakcję sililującego sprzęgania prowadzi się w rozpuszczalnikach o temperaturze wrzenia wyższej niż 70°C wybranych z grupy: benzen, toluen, chlorobenzen, pochodne eteru lub ich mieszaninie, przy czym korzystnie stosuje się dioksan.

Reakcja biegnie wydajnie w temperaturze $80\text{-}160^\circ\text{C}$ (najczęściej w 100°C).

W celu ustalenia momentu zakończeniu reakcji sprawdza się konwersję 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu za pomocą analizy GC lub GC-MS i jeśli są znaczne ilości substratu to wydłuża się czas reakcji lub dodaje nową porcję katalizatora i wydłuża się czas reakcji aż do uzyskania konwersji powyżej 99%.

W reakcji, sposobem według wynalazku, stosuje się nadmiar styrenu lub 4-halogenostyrenu w stosunku do 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu. Stosunek styrenu lub 4-halogenostyrenu do 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu powinien wynosić 3:1 do 5:1. Korzystne jest stosowanie ok. 4-krotnego nadmiaru. Przy większym nadmiarze reakcja przebiega szybciej, ale wzrasta ilość ubocznych produktów polimeryzacji styrenu lub halogenostyrenów, natomiast niski nadmiar prowadzi do wzrostu ilości mono-styrylo pochodnych winylotetrametylodisiloksanu, co znacznie zmniejsza wydajność zarówno pierwszego jak i drugiego etapu sekwencji reakcji i utrudnia późniejsze oczyszczanie głównych produktów. Powstawanie w pierwszym etapie produktu monopodstawionego szczególnie niekorzystnie wpływa na wydajność drugiego etapu.

Reakcję syntezy według wynalazku w korzystnym wariantcie prowadzi się w ogrzewanym reaktorze w atmosferze osuszonego gazu obojętnego. Substraty oraz katalizator sililującego sprzęgania rozpuszcza się, a następnie po ogrzaniu do temperatury ok. 100°C prowadzi się reakcję mieszając do uzyskania maksymalnej konwersji. W przypadku gdy nie można uzyskać konwersji 1,3-diwinylotetrametylosiloksanu powyżej 99% ze względu np. na niekontrolowany ubytek styrenu lub 4-halogenostyrenu wskazane jest dodanie kolejnej porcji tych reagentów. Konwersja poniżej 99% niekorzystnie wpływa na przebieg drugiego etapu.

Jeżeli w reakcji stosowany jest kokatalizator jest on wprowadzany do środowiska reakcji dopiero w kilka minut po podgrzaniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury ok. 100°C.

Przebieg i wydajność reakcji sililującego sprzęgania jest w istotnym stopniu zależny od rodzaju katalizatorów oraz wzajemnych stosunków pomiędzy reagentami, jak również katalizatorami sililującego sprzęgania a także parametrów procesu. Mniejsze ilości katalizatora sililującego sprzęgania, lub kokatalizatora jak i krótszy czas reakcji powodują powstawanie znacznych ilości produktu mono-podstawionego, co w istotny sposób wpływa na wydajność drugiego etapu, czyli desililującego sprzęgania i z tego względu wskazane jest stosowanie takich parametrów, które skutecznie ograniczają powstawanie niepożądanych produktów ubocznych.

Korzystne jest prowadzenie reakcji przy zachowaniu następujących proporcji pomiędzy reagentami, katalizatorami sililującego sprzęgania i rozpuszczalnikami:

- 1 mol 1,3-diwinylotetrametylosiloksanu
- 4 mole odpowiedniego 4-halogenostyrenu
- 2 litry dioksanu
- 0,02 mola $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$
- 0,06 CuCl

Drugi etap polega na reakcji desililującego sprzęgania otrzymanego w pierwszym etapie odpowiedniego 1,3-bis(styrylo)tetrametylosiloksanu z odpowiednim dihalogenoarenem, o ogólnym wzorze 2 w którym Ar i X mają wyżej podane znaczenie, w obecności katalizatora desililującego sprzęgania i aktywatora w rozpuszczalniku organicznym.

Po zakończeniu pierwszego etapu do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się odpowiedni dihalogenoaren o ogólnym wzorze 2, w którym Ar i X mają wyżej podane znaczenie, aktywator oraz rozcieńcza się do całkowitego rozpuszczenia substratów, po czym po całkowitym rozpuszczeniu substratów dodaje się katalizator desililującego sprzęgania, a następnie drugi etap syntezy prowadzi się w sposób analogiczny jak w przypadku wyżej opisanej syntezy jednoetapowej pomiędzy odpowiednim 1,3-bis(styrylo)tetrametylodisiloksanem a odpowiednim dihalogenoaremem stosując wyżej podane katalizatory desililującego sprzęgania, aktywatory oraz parametry i procedury.

Korzystne jest schłodzenie mieszaniny poreakcyjnej po pierwszym etapie do temperatury poniżej 30°C, co umożliwi pełniejszą kontrolę wprowadzania substratów.

Reakcję syntezy według wynalazku w korzystnym wariantcie prowadzi się w ogrzewanym reaktorze w atmosferze osuszonego gazu obojętnego. Do mieszaniny reakcyjnej otrzymanej po pierwszym etapie dodaje się aktywator oraz odpowiednią ilość rozpuszczalnika, ażeby substraty uległy całkowitemu a następnie dodaje się katalizator i po ogrzaniu do temperatury ok. 30°C prowadzi się reakcję mieszając do uzyskania maksymalnej konwersji.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie bis[(*E*)-styrylo-]arenów zawierających układ wysokosprężonych wiązań podwójnych z bardzo wysoką stereoselektywnością (>99% (*E*)) przy zastosowaniu stosunkowo prostych, tanich i chemicznie stabilnych substratów.

Korzystna odmiana wynalazku, po zastosowaniu metody „one-pot”, umożliwia znaczne uproszczenie procesu oraz skrócenie czasu syntezy bis[(*E*)-styrylo-]arenów, przy nieznacznym tylko zmniejszeniu końcowych wydajności.

Sposób syntezy symetrycznych bis[(*E*)-styrylo-]arenów według niniejszego wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach, które ilustrują wynalazek, lecz nie ograniczają jego zakresu. Do pomiaru konwersji substratów stosowano aparat (GC-MS) Varian Saturn 2100T. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono przy użyciu spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Absorbancję promieniowania IR mierzono w KBr spektrofotometrem Brucker ITS 113v. Analizę masową (EI-MS) wykonano na aparacie AMD (Harpstedt, Niemcy) Intectra model 402.

Przykład 1

W reaktorze o pojemności 15 ml zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, i mieszadło magnetyczne, w atmosferze argonu, umieszczono: 0.21 g (0,5 mmola) 1,3-bis((*E*)-4-chlorostyrylo)tetrametylodisiloksanu 5.0 ml dioksanu 0.13g (0,4 mmola) 1,4-dijodobenzenu, 0.32g (1.2 mmola) fluorku tetrabutylamoniowego (TBAF) i 9.16mg (0.01 mmola) kompleksu palladu [Pd₂(dba)₃]. Układ ogrzewano w temperaturze 30 °C przez 8 h. Powstały osad produktu odsączono i przemyto tetrahydrofuranem, a przesącz naniesiono na kolumnę wypełnioną żelem krzemionkowym. Po zakończeniu rozdzielu eluent odparowano a odzyskany produkt połączono z uprzednio odsączonym osadem i wysuszono pod próżnią. Uzyskano 0.137 g 1,4-bis(4-chlorostyrylo)benzenu, co stanowiło 98% wydajności teoretycznej.

Żółty proszek; wydajność: 98%; t.t.=299–302°C.

IR (KBr, cm⁻¹): 3017.8, 2971.0, 1646.2, 1587.9, 1485.9, 1419.6, 1270.2, 1117.4, 1098.2, 1037.1, 970.2, 832.1, 773.8, 545.9.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 7.93 (m, 4H, ClC₆H₄), 7.68 (d, *J*=15.2 Hz, 2H, C₆H₄-CH), 7.63 (s, 4H, C₆H₄), 7.46 (m, 4H, ClC₆H₄), 7.44 (d, *J*=15.8 Hz, 2H, ClC₆H₄-CH),

MS (EI): *m/z* (%)= 354 (19), 353 (30), 352 (71), 351 (35), 350 (100), 315 (6), 314 (7), 280 (13), 279 (20), 278 (21), 277 (14), 276 (12), 265 (11), 212 (13), 204 (6), 203 (22), 202 (27), 178 (19), 176 (16), 151 (7), 140 (22), 139 (25), 125 (9), 101 (10);

(EI): *m/z* obl. dla C₂₂H₁₆³⁵Cl₂: 350.0629; otrzymano: 350.0606

Przykład 2

W reaktorze o pojemności 15 ml, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne w atmosferze argonu, umieszczono 9.52mg (0.01 mmola) kompleksu rutenu [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], 1.0 ml osuszonego i odtlenionego dioksanu, 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu oraz 0.277g (2.0 mmola) 4-chlorostyrenu. Układ umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano w temperaturze 100 °C w przepływie argonu przez 5 minut. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 2,97mg (0.03 mmola) chlorku miedzi(I) jako kokatalizatora i całość ogrzewano jeszcze przez 24 h. Postęp reakcji kontrolowano za pomocą analiz GC i GCMS, aż do całkowitego przereagowania 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu (konwersja powyżej 99%).

Następnie mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej, a po schłodzeniu do naczynia reakcyjnego, w atmosferze argonu, wprowadzono: 4.0 ml dioksanu, 0.13g (0,4 mmola) 1,4-dijodobenzenu, 0.32g (1.2 mmola) fluorku tetrabutylamoniowego (TBAF), a następnie po rozpuszczeniu się substratów dodano 9.16 mg (0.01 mmola) kompleksu palladu [Pd₂(dba)₃]. Układ umieszczono ponownie w łaźni olejowej i utrzymując temperaturę 30 °C pozostawiono na 8 h. Powstały osad odsączono, a przesącz naniesiono na kolumnę wypełnioną żelem krzemionkowym. Po zakończeniu rozdziału eluent odparowano a odzyskany produkt połączono z uprzednio odsączonym osadem i wysuszono pod próżnią. Uzyskano 0.136 g 1,4-bis(4-chlorostyrylo)benzenu, co stanowiło 98% wydajności teoretycznej.

Żółty proszek; wydajność: 98%; t.t.=299–302^oC.

IR (KBr, cm⁻¹): 3017.8, 2971.0, 1646.2, 1587.9, 1485.9, 1419.6, 1270.2, 1117.4, 1098.2, 1037.1, 970.2, 832.1, 773.8, 545.9.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 7.93 (m, 4H, ClC₆H₄), 7.68 (d, *J*=15.2 Hz, 2H, C₆H₄-CH), 7.63 (s, 4H, C₆H₄), 7.46 (m, 4H, ClC₆H₄), 7.44 (d, *J*=15.8 Hz, 2H, ClC₆H₄-CH),

MS (EI): *m/z* (%)= 354 (19), 353 (30), 352 (71), 351 (35), 350 (100), 315 (6), 314 (7), 280 (13), 279 (20), 278 (21), 277 (14), 276 (12), 265 (11), 212 (13), 204 (6), 203 (22), 202 (27), 178 (19), 176 (16), 151 (7), 140 (22), 139 (25), 125 (9), 101 (10);

(EI): *m/z* obl. dla C₂₂H₁₆³⁵Cl₂: 350.0629; otrzymano: 350.0606

Przykład 3

W warunkach jak w przykładzie 2 przeprowadzono w pierwszym etapie reakcję pomiędzy 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu a 0.366g (2.0 mmola) 4-bromostyrenu w obecności 9.52mg [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i 1 ml dioksanu, a w drugim etapie użyto 0.13g (0,4 mmola) 1,4-dijodobenzenu, 4 ml dioksanu, 0.32g TBAF oraz 9.16mg [Pd₂(dba)₃]. Drugi etap prowadzono w temperaturze 30 °C.

Otrzymano 0,213 g 1,4-bis((*E*)-4-bromostyrylo)benzenu (wydajność: 97%); w postaci żółtego proszku o t.t.=345-348^oC.

IR (KBr, cm⁻¹): 3016.9, 2957.9, 2873.2, 1907.8, 1701.3, 1636.3, 1583.2, 1484.4, 1419.9, 1076.7, 1009.1, 971.2, 830.2.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 7.92 (d, J=8.5 Hz, 4H, BrC₆H₄), 7.85 (m, 4H, C₆H₄), 7.58 (m, 4H, BrC₆H₄), 7.60 (d, J=16.0 Hz, 2H, C₆H₄-CH), 7.32 (d, J=16.1 Hz, 2H, BrC₆H₄-CH),

MS (EI): m/z (%)= 442 (62), 440 (100), 438 (61), 386 (18), 384 (18), 279 (35), 278 (32), 203 (23), 202 (29), 189 (13), 178 (37), 152 (14), 140 (21), 132 (22), 126 (19), 102 (19); HRMS

(EI): m/z obl. dla C₂₂H₁₆⁷⁹Br⁸¹Br: 439.9598; otrzymano: 439.9572.

Przykład 4

W warunkach jak w przykładzie 2 przeprowadzono w pierwszym etapie reakcję pomiędzy 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu a 0.366g (2.0 mmola) 4-bromostyrenu w obecności 9.52mg [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i 1 ml dioksanu, a w drugim etapie użyto 0.13g (0,4 mmola) 1,3-dijodobenzenu, 4 ml dioksanu, 0.32g TBAF oraz 9.16mg [Pd₂(dba)₃]. Drugi etap prowadzono w temperaturze 30 °C.

Otrzymano 0,200 g 1,3-bis((*E*)-4-bromostyrylo)benzenu (wydajność: 91%); w postaci żółtego proszku o t.t.=192–195⁰C.

IR (KBr, cm⁻¹): 3012.0, 2970.7, 1605.5, 1486.3, 1251.9, 1109.3, 1022.9, 987.4, 883.0, 846.0, 791.2.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.63 (s, 1H, C₆H₄), 7.48 (d, J=16.0 Hz, 2H, C₆H₄-CH), 7.01 (d, J=16.2 Hz, 2H, BrC₆H₄-CH), 7.50-7.10 (m, 11H, Ar),

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 137.4, 136.1, 131.8, 131.4, 130.5, 129.1, 128.0, 127.8, 126.0, 125.5.

MS (EI): m/z (%)= 442 (6), 441 (6), 440 (9), 438 (12), 287 (25), 286 (57), 285 (29), 284 (53), 260 (20), 258 (23), 220 (45), 206 (32), 205 (100), 204 (60), 202 (62), 179 (50), 178 (69), 176 (26), 152 (25), 147 (28), 131 (39), 103 (41), 101 (37);

(EI): m/z obl. dla C₂₂H₁₆⁷⁹Br⁸¹Br: 439.9598; otrzymano: 439.9584.

Przykład 5

W warunkach jak w przykładzie 2 przeprowadzono w pierwszym etapie reakcję pomiędzy 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu a 0.277g (2.0 mmola) 4-chlorostyrenu w

obecności 9.52mg [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i 1 ml dioksanu a w drugim etapie użyto 0.13g (0,4 mmola) 1,3-dijodobenzenu, 4 ml dioksanu, 0.32g TBAF oraz 9.16mg [Pd₂(dba)₃]. Drugi etap prowadzono w temperaturze 70°C.

Otrzymano 0,158 g 1,3-bis((*E*)-4-chlorostyrylo)benzenu (wydajność: 90%); w postaci jasno-żółtego proszku o; t.t.= 178–182⁰C.

IR (KBr, cm⁻¹): 3434.6, 3013.3, 2924.3, 1909.7, 1645.4, 1587.6, 1575.8, 1490.2, 1420.9, 1400.1, 1092.2, 1011.8, 970.2, 855.1, 820.4, 691.4, 514.1.

¹H NMR (THF-d₈): δ = 7.72 (s, 1H, C₆H₄), 7.54 (d, J=16.0 Hz, 2H, C₆H₄-CH), 7.10 (d, J=16.0 Hz, 2H, ClC₆H₄-CH), 7.50-7.10 (m, 11H, Ar),

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 138.6, 137.3, 133.8, 130.1, 129.7, 129.6, 128.7, 128.4, 126.8, 125.6.

MS (EI): m/z (%)= 354 (28), 353 (28), 352 (84), 351 (40), 350 (100), 315 (18), 314 (13), 280 (30), 279 (28), 278 (38), 277 (25), 276 (29), 265 (29), 212 (24), 204 (20), 203 (52), 202 (55), 178 (25), 151 (13), 125 (15), 101 (13);

(EI): *m/z* obl. dla C₂₂H₁₆³⁵Cl₂: 350.0629; otrzymano: 350.0618

Przykład 6

W warunkach jak w przykładzie 2 przeprowadzono w pierwszym etapie reakcję pomiędzy 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu a 0.366g (2.0 mmola) 4-bromostyrenu w obecności 9.52mg [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i 1 ml dioksanu, a w drugim etapie użyto 0.13g (0,4 mmola) 1,2-dijodobenzenu, 4 ml dioksanu, 0.32g TBAF oraz 9.16mg [Pd₂(dba)₃]. Drugi etap prowadzono w temperaturze 30 °C.

Otrzymano 0,180 g 1,2-bis((*E*)-4-bromostyrylo)benzenu (wydajność: 82%); w postaci żółtego oleju.

IR (KBr, cm⁻¹): 3058.2, 2957.4, 1669.0, 1591.7, 1437.6, 1182.4, 1120.1, 1028.1, 998.0, 754.3, 722.1, 694.5, 541.7.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.50-7.10 (m, 14H, Ar), 7.01 (d, J=16.2 Hz, 2H, BrC₆H₄-CH),

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 139.3, 131.7, 131.3, 130.2, 129.0, 128.9, 127.9, 125.4, 119.7.

MS (EI): m/z (%)= 442 (15), 441 (9), 440 (21), 438 (21), 365 (24), 363 (17), 287 (11), 286 (14), 285 (15), 284 (21), 271 (72), 269 (64), 220 (42), 219 (88), 206 (33), 205 (100), 204 (78),

203 (65), 179 (50), 189 (45), 178 (50), 176 (27), 169 (69), 152 (28), 147 (18), 131 (44),
103 (30), 101 (19);

(EI): m/z obl. dla C₂₂H₁₆⁷⁹Br⁸¹Br: 439.9598; otrzymano: 439.9606.

Przykład 7

W warunkach jak w przykładzie 2 przeprowadzono w pierwszym etapie reakcję pomiędzy 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu a 0.277g (2.0 mmola) 4-chlorostyrenu w obecności 9.52mg [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i 1 ml dioksanu a w drugim etapie użyto 0.13g (0,4 mmola) 1,2-dijodobenzenu, 4 ml dioksanu, 0.32g TBAF oraz 9.16mg [Pd₂(dba)₃]. Drugi etap prowadzono w temperaturze 70°C.

Otrzymano 0,151 g 1,2-bis((*E*)-4-chlorostyrylo)benzenu (wydajność: 86%); w postaci jasno-
żółtego proszku o; t.t.= 58–63°C

IR (KBr, cm⁻¹): 3025.2, 2955.8, 1685.7, 1591.1, 1489.2, 1449.9, 1402.9, 1259.6, 1176.7, 1088.4,
1011.0, 958.1, 855.8, 804.6, 747.1, 701.3, 523.4.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.57 (d, J=16.2 Hz, 2H, C₆H₄-CH), 7.50-7.25 (m, 12H, Ar), 6.94 (d, J=16.2
Hz, 2H, ClC₆H₄-CH),

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 135.9, 133.4, 130.3, 130.2, 128.9, 128.0, 127.8, 127.0, 126.7.

MS (EI): m/z (%)= 354 (6), 353 (9), 352 (25), 351 (16), 350 (36), 315 (11), 314 (7), 281 (14), 279
(11), 278 (13), 277 (10), 276 (16), 265 (8), 227 (43), 226 (46), 225 (100), 204 (44), 203
(41), 202 (38), 178 (31), 151 (15), 125 (61), 101 (20);

(EI): m/z obl. dla C₂₂H₁₆³⁵Cl₂: 350.0629; otrzymano: 350.0642

Przykład 8

W warunkach jak w przykładzie 2 przeprowadzono w pierwszym etapie reakcję pomiędzy 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu a 0.366g (2.0 mmola) 4-bromostyrenu w obecności 9.52mg [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i 1 ml dioksanu, a w drugim etapie użyto 0.161 g (0,4 mmola) 4,4'-dijodotetrafluorobenzenu, 9 ml dioksanu, 0.32g TBAF oraz 9.16mg [Pd₂(dba)₃]. Drugi etap prowadzono w temperaturze 30 °C.

Otrzymano 0,110 g 1,4-bis((*E*)-4-bromostyrylo)-2,3,5,6-tetrafluorobenzenu (wydajność:
43%); w postaci żółtego proszku o t.t.= 154–158 °C.

IR (KBr, cm⁻¹): 2988.0, 2958.1, 2873.4, 1628.1, 1585.7, 1472.7, 1396.9, 1242.1, 1109.2, 1070.9, 1029.9, 1008.2, 969.2, 922.0, 880.6, 808.2, 736.0.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 7.55 (d, J=8.5 Hz, 4H, BrC₆H₄), 7.48 (d, J=8.7 Hz, 4H, BrC₆H₄), 7.12 (d, J=14.8 Hz, 2H, BrC₆H₄-CH), 6.76 (d, J=14.8 Hz, 2H, C₆F₄-CH),

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ = 142.9, 139.3, 136.3, 134.2, 132.0, 131.7, 130.2, 128.4, 120.6.

MS (EI): m/z (%)= 514 (11), 512 (11), 511 (4), 510 (8), 461 (15), 460 (28), 458 (24), 365 (21), 364 (34), 363 (21), 305 (17), 303 (32), 278 (18), 225 (27), 220 (42), 219 (100), 217 (22), 185 (47), 183 (53), 171 (49), 169 (53), 133 (21), 131 (72), 128 (52), 103 (51), 101 (21);

(EI): m/z obl. dla C₂₂H₁₂⁷⁹Br⁸¹BrF₄: 511.9221; otrzymano: 511.9214.

Przykład 9

W warunkach jak w przykładzie 2 przeprowadzono w pierwszym etapie reakcję pomiędzy 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu a 0.277g (2.0 mmola) 4-chlorostyrenu w obecności 9.52mg [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i 1 ml dioksanu a w drugim etapie użyto 0.161 g (0,4 mmola) 4,4'-dijodotetrafluorobenzenu, 9 ml dioksanu, 0.32g TBAF oraz 9.16mg [Pd₂(dba)₃]. Drugi etap prowadzono w temperaturze 30°C.

Otrzymano 0,107 g 1,4-bis((E)-4-chlorostyrylo)-2,3,5,6-tetrafluorobenzenu (wydajność: 51%); w postaci żółtych kryształów o; t.t.= 162–166 °C

IR (KBr, cm⁻¹): 3027.9, 3009.6, 2923.0, 1620.1, 1589.7, 1486.9, 1401.1, 1245.3, 1089.5, 1011.0, 994.3, 967.4, 929.6, 852.6, 800.9.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 7.55 (d, J=8.5 Hz, 4H, ClC₆H₄), 7.41 (d, J=8.5 Hz, 4H, ClC₆H₄), 7.17 (d, J=15.2 Hz, 2H, ClC₆H₄-CH), 6.76 (d, J=14.9 Hz, 2H, C₆F₄-CH),

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ = 169.2, 142.7, 135.7, 134.8, 133.4, 128.6, 127.9, 114.2, 105.2.

MS (EI): m/z (%)= 426 (9), 425 (9), 424 (17), 423 (9), 422 (32), 352 (14), 350 (15), 314 (10), 312 (21), 288 (26), 286 (55), 276 (58), 274 (63), 241 (41), 239 (70), 227 (30), 225 (57), 205 (43), 204 (100), 203 (72), 202 (62), 151 (26), 149 (32), 127 (60), 125 (66), 103 (24), 101 (53);

(EI): m/z obl. dla C₂₂H₁₂³⁵Cl₂F₄: 422.0252; otrzymano: 422.0252.

Przykład 10

W warunkach jak w przykładzie 2 przeprowadzono w pierwszym etapie reakcję pomiędzy 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu a 0.366g (2.0 mmola) 4-bromostyrenu w obecności 9.52mg [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i 1 ml dioksanu, a w drugim etapie użyto 0.178 g (0,4 mmola) technicznego 4,4'-dijodobifenylu (90%), 9 ml dioksanu, 0.32g TBAF oraz 9.16mg [Pd₂(dba)₃]. Drugi etap prowadzono w temperaturze 30 °C.

Otrzymano 0,252 g 4,4'-bis((*E*)-4-bromostyrylo)bifenylu (wydajność: 98%); w postaci żółtego proszku o t.t.>340 °C.

IR (KBr, cm⁻¹): 3440.8, 3016.7, 2923.7, 2852.3, 1904.0, 1632.2, 1580.8, 1495.5, 1484.6, 1403.4, 1073.9, 1007.6, 969.7, 828.4, 819.9, 720.4, 529.0.

¹H NMR (THF-d₈): δ = 7.77 (d, J=8.6 Hz, 4H, BrC₆H₄), 7.62-7.20 (m, 14H, Ar), 7.18 (d, J=14.8 Hz, 2H, BrC₆H₄-CH),

¹³C NMR (THF-d₈): δ = 140.9, 138.8, 137.7, 132.6, 129.7, 129.4, 129.0, 128.0, 127.7, 121.9.

MS (EI): m/z (%)= 518 (3), 517 (3), 516 (8), 514 (6), 464 (14), 463 (34), 462 (100), 461 (42), 460 (99), 254 (67), 253 (88), 252 (85), 250 (19), 178 (17), 177 (11), 176 (16), 152 (17), 127 (18), 126 (29), 102 (15);

(EI): m/z obl. dla C₂₈H₂₀⁷⁹Br⁸¹Br: 515.9911; otrzymano: 515.9906.

Przykład 11

W warunkach jak w przykładzie 2 przeprowadzono w pierwszym etapie reakcję pomiędzy 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu a 0.277g (2.0 mmola) 4-chlorostyrenu w obecności 9.52mg [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] i 1 ml dioksanu, a w drugim etapie użyto 0.178 g (0,4 mmola) technicznego 4,4'-dijodobifenylu (90%), 9 ml dioksanu, 0.32g TBAF oraz 9.16mg [Pd₂(dba)₃]. Drugi etap prowadzono w temperaturze 30°C.

Otrzymano 0,200 g 4,4'-bis((*E*)-4-chlorostyrylo)bifenylu (wydajność: 94%); w postaci żółtego proszku o; t.t.= 303–307 °C.

IR (KBr, cm⁻¹): 3018.2, 2921.1, 1904.8, 1668.9, 1585.6, 1496.0, 1487.5, 1405.6, 1098.7, 1010.7, 999.5, 969.9, 829.4, 721.0, 530.8.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 7.80-7.30 (m, Ar).

MS (EI): m/z (%) = 430 (29), 429 (28), 428 (78), 427 (42), 426 (100), 392 (9), 391 (8), 390 (9), 318 (6), 316 (15), 265 (20), 255 (13), 254 (25), 253 (31), 214 (17), 213 (25), 212 (12), 179 (12), 178 (31), 177 (23), 176 (21), 127 (15), 126 (18), 125 (14), 101 (12);

(EI): m/z obl. dla $C_{28}H_{20}^{35}Cl_2$: 426.0942; otrzymano: 426.0932.

Przykład 12

W warunkach jak w przykładzie 2 przeprowadzono w pierwszym etapie reakcję pomiędzy 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu a 0.366g (2.0 mmola) 4-bromostyrenu w obecności 9.52mg $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ i 1 ml dioksanu, a w drugim etapie użyto 0.134 g (0,4 mmola) 2,5-dijodotiofenu, 4 ml dioksanu, 0.32g TBAF oraz 9.16mg $[Pd_2(dba)_3]$. Drugi etap prowadzono w temperaturze 30 °C.

Otrzymano 0,198 g 2,5-bis((*E*)-4-bromostyrylo)tiofenu (wydajność: 89%); w postaci brązowego proszku o t.t.= 188–191 °C.

IR (KBr, cm^{-1}): 3636.3, 3027.0, 2958.8, 2924.5, 2855.3, 1615.1, 1599.0, 1484.1, 1072.8, 1007.4, 960.7, 947.6, 854.7, 808.5, 540.8.

1H NMR ($CDCl_3$): δ = 7.46 (d, $J=8.5$ Hz, 4H, BrC_6H_4), 7.32 (d, $J=8.5$ Hz, 4H, BrC_6H_4), 7.16 (d, $J=16.2$ Hz, 2H, C_4H_2S-CH), 6.96 (s, 2H, C_4H_2S), 6.83 (d, $J=16.2$ Hz, 2H, BrC_6H_4-CH),

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ = 141.7, 135.7, 131.8, 128.9, 127.7, 127.3, 122.3, 121.3.

MS (EI): m/z (%) = 450 (13), 449 (9), 448 (15), 447 (6), 446 (12), 335 (11), 334 (17), 333 (16), 332 (11), 227 (14), 225 (15), 224 (9), 223 (13), 221 (18), 185 (30), 184 (61), 183 (34), 143 (19), 142 (100), 140 (29), 139 (21), 102 (21), 101 (25), 100 (72), 57 (90);

(EI): m/z obl. dla $C_{20}H_{14}S^{79}Br^{81}Br$: 445.9163; otrzymano: 445.9182.

Przykład 13

W warunkach jak w przykładzie 2 przeprowadzono w pierwszym etapie reakcję pomiędzy 0.1g (0.5 mmola) 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu a 0.277g (2.0 mmola) 4-chlorostyrenu w obecności 9.52mg $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ i 1 ml dioksanu a w drugim etapie użyto 0.134 g (0,4 mmola) 2,5-dijodotiofenu, 4 ml dioksanu, 0.32g TBAF oraz 9.16mg $[Pd_2(dba)_3]$. Drugi etap prowadzono w temperaturze 30°C.

Otrzymano 0,169 g 2,5-bis((*E*)-4-chlorostyrylo)tiofenu (wydajność: 95%); w postaci brązowego proszku o; t.t.= 208–211 °C.

IR (KBr, cm⁻¹): 3028.2, 2923.6, 2852.3, 1731.6, 1650.3, 1615.5, 1587.4, 1487.0, 1403.8, 1092.0, 1010.7, 961.8, 948.1, 855.6, 811.9, 542.0.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.39 (d, J=8.5 Hz, 4H, ClC₆H₄), 7.30 (d, J=8.5 Hz, 4H, ClC₆H₄), 7.15 (d, J=16.2 Hz, 2H, C₄H₂S-CH), 6.96 (s, 2H, C₄H₂S), 6.84 (d, J=16.0 Hz, 2H, ClC₆H₄-CH),

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 141.7, 135.3, 133.2, 128.8, 127.4, 127.3, 127.2, 122.3.

MS (EI): m/z (%)= 360 (23), 359 (28), 358 (74), 357 (33), 356 (100), 320 (10), 285 (11), 284 (13), 253 (16), 252 (21), 181 (12), 143 (17), 142 (21), 126 (18), 101 (8);

(EI): m/z obl. dla C₂₀H₁₄³⁵Cl₂S: 356.0193; otrzymano: 356.0201

Literatura

1. Arient, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 101
2. Sengupta, S.; Sadhukhan, S.K.; Singh, R.S.; Pal, N. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1117.
3. Itami, K.; Tonogaki, K.; Nokami, T.; Ohashi, Y.; Yoshida, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2404
4. Scherf, U.; Mullen, K. *Synthesis* **1992**, *23*,
5. Leclerc N.; Sanaur, S.; Galmiche, L.; Mathevet, F.; Attias, A.-J.; Fave, J.-L.; Roussel, J.; Hapiot, P.; Lemaitre, N.; Geffroy, B. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 502.
6. Katayama, H.; Nagao, M.; Nishimura, T.; Matsui, Y.; Fukuse, Y.; Wakioka, M.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2039.
7. Katayama, H.; Nagao, M.; Ozawa, F.; Ikegami, M.; Arai, T. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2699]

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
ul. Wieniawskiego 1, 61-712 Poznań

mgr Wojciech Lisiecki

Rzecznik Patentowy