

VILNIAUS UNIVERSITETAS

GINTAUTAS BAGDŽIŪNAS

**CHIRALINIŲ SUPRAMOLEKULINIŲ TEKTONŲ, TURINČIŲ  
BICIKLO[3.3.1]NONANO FRAGMENTĄ, SINTEZĖ, STRUKTŪROS  
IR ASOCIACIJOS TYRIMAI**

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Vilnius, 2012 metai

Disertacija parengta 2008-2012 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Eugenijus Butkus (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai,  
chemija – 03P)

## TURINYS

SANTRUMPOS.....	6
ĮVADAS.....	7
1. Chiralinių policiklinių junginių, turinčių biciklo[3.3.1]nonano fragmentą, sintezė ir chiroptinės savybės.....	12
1.1. Apskritiminio dichroizmo spektroskopija ir jos taikymas (literatūrinė ir teorinė dalis).....	12
1.1.1 Įvadas į apskritiminio dichroizmo (AD) spektroskopiją.....	13
1.1.2 AD spektroskopijos empiriniai metodai. Oktantų taisyklė.....	14
1.1.3 Benzeno žiedo sektorių ir chrališkumo taisyklės.....	17
1.1.4 Eksitoninė sąveika tarp chromoforų.....	19
1.1.5 Kvantomechaniniai AD spektrų prognozavimo metodai.....	21
1.2 Dichromoforinių molekulių, turinčių indolo ir 1,2-metilendioksibenzeno fragmentus, chiroptinės savybės (rezultatų aptarimas).....	26
1.2.1 Policiklinių dichromoforinių junginių sintezė.....	27
1.2.2 Policiklinių dichromoforinių junginių konformacinė analizė.....	28
1.2.3 Policiklinių dichromoforinių junginių AD spektrų analizė.....	29
1.3 Diastereomerinių dibenzoatų biciklo[3.3.1]nonano pagrindu sintezė ir chiroptinės savybės.....	38
1.3.1 Diastereomerinių biciklo[3.3.1]nonano dibenzoatų sintezė.....	39
1.3.2 Mono ir diesterių konformacinė analizė.....	41
1.3.3 Esterių AD spektrų analizė.....	43
1.4 Chiralinių biciklo[3.3.1]nonano $\alpha,\beta$ -nesočiųjų rūgščių ir nitrilų sintezė ir chiroptinės savybės.....	54

1.4.1	Chiralinių biciklo[3.3.1]nonano $\alpha,\beta$ -nesočiųjų rūgščių ir nitrilo sintezė .....	54
1.4.2	Di- ir monorūgščių konformacinė analizė .....	56
1.4.3	Chiralinių biciklo[3.3.1]nonano $\alpha,\beta$ -nesočiųjų rūgščių ir nitrilo AD ir UV spektrų analizė .....	58
2	Chiralinių supramolekulinių policiklinių tektonų, turinčių biciklo[3.3.1]nonano fragmentą, sintezė ir tyrimas.....	66
2.1	Supramolekulinė asociacija ir jos taikymas (literatūrinė dalis) .....	66
2.1.1	Tarpmolekulinės sąveikos .....	66
2.1.2	J ir H asociacija ir jos taikymas .....	69
2.1.3	Asociacijos sukurta šviesos emisija .....	73
2.1.4	Asociacija organiniuose puslaidininkiuose ir saulės elementuose .....	77
2.2	Trifunkcinių aromatinių biciklo[3.3.1]noneno darinių sintezė ir supramolekulinė asociacija (rezultatų aptarimas).....	86
2.2.1	Mono- ir trifunkcinių chiralinių aromatinių biciklo[3.3.1]noneno darinių sintezė .....	86
2.2.2	Mono- ir tripakeistų aromatinių biciklo[3.3.1]nonenil-junginių konformacinė analizė .....	91
2.2.3	Mono- ir tripakeistų aromatinių biciklo[3.3.1]nonenil-junginių AD ir UV spektrų analizė.....	94
2.2.4	Tripakeistų aromatinių biciklo[3.3.1]nonenil- junginių asociacijos tyrimas.....	104
2.3	Supramolekulinių chiralinių paladžio kompleksų sintezė ir asociacijos tyrimas .....	117
2.3.1	Chiralinių piridino ligandų ir paladžiociklų sintezė.....	118

2.3.2	Supramolekulinių chiralinių paladžio kompleksų chiroptinės savybės .....	123
2.3.3	Paladžio kompleksų supramolekulinės asociacijos tyrimas .....	125
3	Eksperimentinė dalis .....	133
3.1	Naudotos cheminės medžiagos ir eksperimentinė technika .....	133
3.2	Skaičiavimų ir modeliavimų metodai .....	135
3.3	Junginių sintezės metodikos .....	138
	IŠVADOS .....	164
	PADĖKA .....	166
	LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	167

## SANTRUMPOS

AD	elektroninė apskritiminio dichroizmo spektroskopija
AO	atominė orbitalė
BMR	branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija
DIAD	diizopropilazodikarboksilatas
DIPEA	diizopropiletilaminas
DMAP	4-dimetilaminopiridinas
DMSO	dimetilsulfoksidas
Dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propanas
DT-DFT	nuo laiko (nestacionari) priklausoma tankio funkcionalo teorija
ES	eksitoninė sąveika
Edpm	indukuotas elektrinis dipolio poslinkio momentas
HMDSLi	ličio heksametildisilazanas
HRMS	didelės raiškos masių spektrometrija
HOMO	aukščiausios energijos užpildyta molekulinė orbitalė
IR	Infraraudonųjų spindulių spektroskopija
LDA	ličio diizopropilamidas
LUMO	žemiausios energijos neužpildyta molekulinė orbitalė
Mdpm	indukuotas magnetinis dipolio poslinkio momentas
MO	molekulinė orbitalė
MS	molekuliniai sietai
TEA	trietilaminas
TEBA	benziltrietilamonio chloridas
THF	tetrahidrofuranas
TMEDA	tetrametiletildiaminas
ZINDO	pusiau empirinis Zerner'io metodas

## ĮVADAS

Supramolekulinė chemija – pastaraisiais metais ypatingai sparčiai besivystanti tyrimų kryptis, nagrinėjanti struktūras, sudarytas iš riboto ir neriboto skaičiaus molekulių, sąveikaujančių tarpusavyje silpnosiomis nekovalentinėmis sąveikomis. Supramolekulinė chemija– tai tartum žaidimas kaladėlėmis. Jos gali būti įvairių formų kaip ir molekulės, kurios vadinamos tektonais (*lot. tectonicus* – statyti). Supramolekuliniai tektonai gali savaime sudaryti tvarkias struktūras, tai vadinama saviorganizacija. Gamta jau milijardus metų evoliucijos būdu atrenka gyvybei tinkamas supramolekules. Tokios molekulės kaip DNR, fermentai, ląstelės membranos yra supramolekulės. Iš pirmo žvilgsnio, savaime susiformuoti tokioms struktūroms yra maža tikimybė, bet pateikti pavyzdžiai yra geriausias įrodymas, kad vis dėl to tai vyksta.

Jau nuo neatmenamų laikų žmogus susijęs su medžiagomis. Tik pradėjus vystyti chemijai pradėta suprasti, kad žinios sukauptos apie chemines medžiagas gali padėti sukurti visiškai naujus produktus su pageidaujamos savybėmis. Išaiškėjo, kad medžiagų savybės užkoduotos ne tik molekulių struktūroje, bet ir jų tarpusavio išsidėstyme. Šiuos reiškinius ir tiria supramolekulinė chemija.

Chiralinė (*sen. gr. χείρ* – ranka) molekulė arba objektas vadinami tuomet, kai jie nesutampa su savo veidrodiniu atspindžiu. Akivaizdžiausi chiraliniai objektai yra mūsų rankos – jos yra viena kitos veidrodis atspindys. Visa gyvybė yra chiralinė. Sakykime, gyvuosiuose organizmuose dominuoja *L*-amino rūgštys ir *D*-sacharidai. Manoma, kad mažamolekulinės chiralinės molekulės į žemę buvo užneštos iš kosmoso ir vėliau evoliucionavo į sudėtingesnes molekules. Žinoma, kad anglinių chondrinių meteoritų sudėtyje yra enantiomeriškai praturtintų *L*-amino rūgščių<sup>1</sup>. Visai neseniai mokslininkai parodė, kad šias aminorūgštis galima enantiomeriškai praturtinti sublimuojant<sup>2</sup>. Jos ir paprasti dipeptidai galėjo katalizuoti paprastas aldolines reakcijas, kurių produktai galėjo būti tetrozės<sup>3</sup>. Iš šių tetrozių prisijungus heterociklinėms

bazėms - purinams galėjo susiformuoti paprastos RNR grandinės. Pasak Gilbert'o, šios molekulės buvo pirmieji chiraliniai supramolekuliniai gamtiniai katalizatoriai<sup>4</sup>. Tačiau iki šiol mokslininkai nesutaria, kokios chiralinės jėgos padėjo susidaryti chiralinėms molekulėms visatoje<sup>5</sup>.

Kyla klausimas, kokią įtaką chiraliskumas daro supramolekulių susidarymui. Žinoma, kad vykstant RNR replikacijai vieno chiraliskumo nukleotidai atpažįsta ir jungiasi tik vienas su kitu<sup>6</sup>. Tokiu būdu formuojasi vieno spirališkumo tvarkios gamtinės supramolekulės. Susintezavus polipeptidus savo struktūroje turinčius skirtingo chiraliskumo aminorūgštis, šie polipeptidai jau nesudaro analogiškų antrinių struktūrų kaip monochiraliniai polipeptidai<sup>7</sup>. Šiuos reiškinius galima kopijuoti ir sukurti save atpažįstančias molekules ir laboratorijoje. Pavyzdžiui, Meijer'is ištobulino „seržanto ir kareivio principą“, kai į achiralinių molekulių („kareivių“) tirpalą pridedama dalis komplementarių chiralinių „seržantų“, kurie inicijuoja chiralinių supramolekulių susidarymą<sup>8</sup>. Taigi, chiraliskumas yra vienas iš faktorių, leidžiantis vienoms molekulėms atpažinti kitas.

Enantiomeriškai grynas biciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas yra patogus sintonas gauti  $C_2$  simetrijos V formos supramolekulinius tektonus. Mūsų laboratorijoje susintezuotos molekulės, kuriose yra fragmentai sudarantys komplementarius vandenilius ryšius. Šios molekulės tirpale gali sudaryti spiralinius<sup>9</sup> ir ciklinius (tetramerus) asociatus<sup>10</sup>. Pastebėtina, kad analogiški raceminiai tektonai tokių struktūrų nesudaro. Vadinasi šių molekulių viena kitos atpažinimo raktas – ne tik komplementarūs vandeniliniai ryšiai, bet ir jų chiraliskumas.

Taigi, vis daugiau suprantant molekulių elektroninę struktūrą, tarpusavio sąveikas ir supramolekulinį gamtos pasaulį, galima tikėtis sukurti naujas medžiagas, kurios būtų sudarytos iš norimos tvarkos molekulių - tektonų.

**Pagrindiniai šio darbo tikslai:** nustatyti 1) chiralinių, konformaciškai suvaržytų bei labilių policiklių junginių, turinčių biciklo[3.3.1]nonano fragmentą, chromoforų prigimties, tarpusavio orientacijos ir atstumo įtaką



chiroptinėms savybėms, 2) chiralinių tripakeistų aromatinių, turinčių biciklo[3.3.1]nonano pakaitus, ir kompleksinių paladžiociklinių junginių chiralškumo ir struktūros įtaką formuojant įvairaus lygio tvarkias supramolekulines struktūras.

**Siekiant numatytų tikslų buvo suformuluoti darbo uždaviniai:**

1. Susintezuoti chiralinius konformaciškai suvaržytus biciklo[3.3.1]nonano junginius, turinčius įvairios elektroninės prigimties chromoforus. Iš duomenų gautų apskritiminio dichroizmo (AD) spektroskopijos ir *ab initio* skaičiavimų charakterizuoti molekulėse vykstančius elektroninius šuolius. Ištirti eksitoninės sąveikos ir krūvio pernašos reiškinių galimybes šiose molekulėse.

2. Susintezuoti chiralinius konformaciškai labilius biciklo[3.3.1]nonano darinius, turinčius benzoato chromoforus, įrodyti ir ištirti tarpchromoforinę eksitoninę sąveiką. Nustatyti tirpiklių įtaką šių junginių konformerų pasiskirstymui.

3. Susintezuoti chiralines biciklo[3.3.1]nonano  $\alpha,\beta$ -nesočiašias rūgštis ir nitrilą, turinčius molekulės erdvėje artimus bei vienodus chromoforus. AD ir UV spektroskopijos metodais ištirti šių junginių elektroninę sandarą. Suformuluoti empirines taisykles, leidžiančias nustatyti panašių junginių absoliučiašias konfigūracijas.

4. Rasti optimalias sąlygas tripakeistų junginių, turinčių išorinius biciklo[3.3.1]nonano ir įvairių dydžių aromatinius fragmentus, sintezei. Ištirti save atpažįstančių chiralinių tripakeistų junginių struktūros įtaką supramolekulinei asociacijai tirpale ir ant paviršiaus.

5. Susintezuoti V formos ligandą, kuris galėtų sudaryti rombinius ciklinius paladžio kompleksus. Ištirti ligando chiralškumo įtaką formuojant šiuos kompleksus ir tolimesnei jų asociacijai.

### **Darbo mokslinis naujumas:**

Susintezuoti žinomos konfigūracijos chiraliniai policikliniai junginiai, turintys vienoje molekulėje karbonilo, 1,2-metilendioksibenzono ir indolo chromoforus, bei užrašyti jų apskritiminio dichroizmo (AD) spektrai. Lyginant šių junginių AD spektrus, įvertinta, kokias empirines ir krūvio pernašos taisykles galima taikyti konfigūracijos nustatymui ir jos patvirtintos *ab initio* skaičiavimais. Teoriškai ir eksperimentiškai įrodyta, kad tarp benzoato chromoforų *egzo*- arba *endo*- pakeistame biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diolyje yra eksitoninė sąveika. Pirmą kartą nustatyta tirpiklių įtaka eksitoninei sąveikai. Teoriškai apskaičiuota, kad tarp benzoato chromoforų eksitoninė sąveika galima tik esant atstumui nedidesniam nei 12 Å. Eksperimentiškai parodyta, kad tarp skirtingomis elektroninėmis savybėmis pasižyminčių chromoforų eksitoninės sąveikos nėra. Susintezuotos chiralinės biciklo[3.3.1]nonano  $\alpha,\beta$ -nesočiosios rūgštys ir nitrilas bei ištirtos jų chiroptinės savybės. Parodyta, kad nesotūs biciklo fragmentai yra labai arti, todėl tarp jų galima molekulinį orbitalių sąveika.

Susintezuoti nauji chiraliniai  $C_3$  simetrijos biciklo[3.3.1]nonan- ketonai ir alkoholiai turintys įvairaus dydžio centrinius aromatinis fragmentus. Nustatytos šių junginių asociacijos konstantos ir parodyta, kad jie asocijuojasi į nanodaleles. Atlikta šių junginių struktūros – asociacijos konstantų sąsajos analizė, kuri parodė, kad asociaciją lemia tarp biciklo fragmentų esanti van der Waals'o sąveika ir vandenilinis ryšys tarp hidroksigrupių. Parodyta, kad ant paviršiaus trialkinketonas formuoja tvarkingus nanokristalitus. Susintezuoti rombiniai paladžio kompleksai, ligandais naudojant chiralinį ir raceminį V formos biciklo[3.3.1]nonanil- ligandą. Šių kompleksų sandara yra identiška. Parodyta, kad susintezuotiems kompleksams būdinga dviejų lygių asociacija: susidarant [2]katenanams ir tvarkioms nanodalelėms. Taip pat, gauti kompleksai yra paviršiaus aktyvios medžiagos, todėl sudaro stabilias nanodaleles.

### **Ginamieji disertacijos teiginiai:**

- Nustatant chiralinės molekulės absoliučiąją konfigūraciją, kurios struktūroje yra karbonilo ir 1,2-metilendioksibenzono chromoforai, reikia atsižvelgti į karbonilo chromofore sukuriamas rotacines jėgas ir krūvio pernašą tarp šių chromoforų. Jei molekulėje yra indolo ir 1,2-metilendioksibenzono chromoforai – į krūvio pernašą.
- Tarp chromoforų *diegzo-* ir *egzo,endo-*biciklo[3.3.1]nonandiolio dibenzoatų yra eksitoninė sąveika.
- Biciklo[3.3.1]nonano  $\alpha,\beta$ -nesočiosiose rūgštyse ir nitrile biciklo fragmentai molekulėje yra labai arti, todėl tarp jų galima molekulinę orbitalių sąveika.
- Sonogashira kryžminio jungimo reakcijoje tarp 6-oksobiciklo[3.3.1]nona-2-en-2-iltriflatų ir terminalinių alkinų vietoj Cu(I) katalizatoriaus geriausia naudoti Ag(I) druskas, nes nesusidaro pašalinio terminalinio alkino dimero.
- Atliekant junginių struktūros – asociacijos konstantų sąsajos analizę galima numatyti kokios tarpmolekulinės jėgos dominuos susidarant asociatams.
- Susintezuoti tripakeisti aromatiniai biciklo[3.3.1]nonenilketonai ir alkoholiai tirpale asocijuojasi į tvarkias nanodaleles, tačiau dėl didelės paviršiaus energijos ant paviršiaus jos sulimpa į didesnius agregatus.
- Susintezuoti chiralinis ir raceminis dialkinbiciklo[3.3.1]nonenil-ligandai, turintys koordinuojantį piridino pakaitą, sudaro rombo formos kompleksus, kurie savo sandara yra identiški. Raceminis kompleksas sudarytas iš dviejų priešingos konfigūracijos ligandų.
- Gautiems paladžiociklams tirpale būdinga dviejų lygių asociacija, susidarant [2]katenanams ir tvarkioms nanodalelėms.

# 1. Chiralinių policiklinių junginių, turinčių biciklo[3.3.1]nonano fragmentą, sintezė ir chiroptinės savybės.

## 1.1. Apskritiminio dichroizmo spektroskopija ir jos taikymas (literatūrinė ir teorinė dalis)

Optinė spektroskopija nagrinėja atomų ir molekulių sąveiką su elektromagnetine spinduliuote. J. C. Maxwell'as pirmas postulavo, kad elektrinis laukas indukuoja magnetinį lauką ir atvirkščiai<sup>11</sup>. Taigi, elektromagnetinė banga sudaryta iš sinusoidiškai kintančių elektrinio ir magnetinio laukų, kurie tarpusavyje yra statmeni.

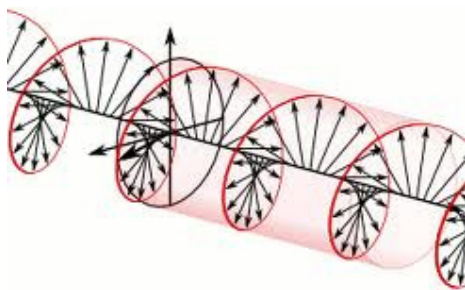
IR bangomis (>1000 nm) sužadinami vibraciniai lygmenys. Trumpesnės bangos (UV-regimoji sritis 200-750 nm) veikia molekulių išorinius elektronus ir poliarizuoja elektroninį tankį elektroninio lauko kryptimi. Taigi, UV spektroskopija leidžia gauti informaciją apie elektroninę molekulių struktūrą.

Elektroninio tankio pokytis apibūdinamas elektroninio (šulio) dipolio pokyčio momentu (edpm)  $\mu$ . Šis momentas yra vektorinis dydis apibūdinantis elektroninį šuolį tarp nesužadintų ir sužadintų orbitalių. Edpm vektoriaus pradžia yra molekulės masės centre, o kryptis nurodo elektrinio tankio, atsiradusio sužadinant molekulę, kryptį. Jo kvadratas apibūdina elektroninio šulio tikimybę arba sukuriamos juostos intensyvumą. Jei  $\mu^2=0$ , tai šuolis yra uždraustas, jei  $\mu^2>0$  – leistinas. Molekulės fragmentas, kuriame vyksta šie dipolių pokyčiai, vadinamas chromoforu. Kiekvienas skirtingas chromoforas turi jam būdingus elektroninius šuolius.

Dar vienas dydis charakterizuojantis elektroninį šuolį – magnetinio dipolio pokyčio momentas (mdpm), kuris parodo, kaip cirkuliuoja krūvis elektroninio šulio metu. Edpm vyrauja sąveikoje tarp sužadintų ir nesužadintų būsenų, nes pastarasis maždaug penkiomis eilėmis didesnis už mdpm reikšmę. Reikia atkreipti dėmesį, kad kai kuriais atvejais edpm yra uždrausti, o mdpm leistini (pvz.  $n \rightarrow \pi^*$  ketonuose ir  $d \rightarrow d$  kompleksuose), tai mdpm dominuoja.

### 1.1.1 Įvadas į apskritiminio dichroizmo (AD) spektroskopiją

Elektromagnetinės spinduliuotės elektrinis laukas sukurdamas molekulėje edpm elektroninį tankį perneša energiją tik lygiagrečiai savo vektoriui, o magnetinis laukas indukuoja krūvio cirkuliaciją pagal dešinės rankos taisyklę, taip sukurdamas mdpm. Sąveikaudami tarpusavyje šie momentai chiralinėje molekulėje sukuria spirališką elektroninio tankio persiskirstymą. Jei elektromagnetinė banga yra apskritimiškai poliarizuota, šviesa tampa chiraline (**Paveikslas 1**), tai ji gali sąveikauti su spirališka elektronų tankio banga, jei sutampa šių bangų kryptis. Taigi, atitinkamą enantiomero elektroninį šuolį gali sukelti tik dešinėn arba kairėn apskritimiškai poliarizuota šviesa. Šį absorbcijos skirtumą ir fiksuoja apskritiminio dichroizmo spektroskopija (AD), o stebimas signalas vadinamas Cotton'o efektu.



**Paveikslas 1.** Dešinėn apskritimiškai poliarizuota šviesa.

Savo ruožtu, sukimo kampas siejamas su kairėn ir dešinėn apskritimiškai poliarizuotos šviesos refrakcinio indekso  $n$  skirtumu arba kitaip dvejopu šviesos lūžiu. Sukimo kampo priklausomybė nuo bangos ilgio nagrinėjama optinio sukimo dispersijos spektroskopijoje (OSD), kuri taip pat gali būti taikoma absoliučiosios konfigūracijos nustatymui<sup>12</sup>. Paminėtina, kad tarp AD ir OSD duomenų galime gauti priklausomybę atlikę Kramers'o-Kronig'o transformaciją<sup>13</sup>.

Taigi, AD spektroskopija nagrinėja apskritimiškai poliarizuotos šviesos rezonansą tarp edpm ir mdpm indukuoto elektroninio tankio spirališkumo, todėl AD spektroskopijos metodu galima gauti informaciją apie atomų išsidėstymą chiralinėje molekulėje.

### 1.1.2 AD spektroskopijos empiriniai metodai. Oktantų taisyklė

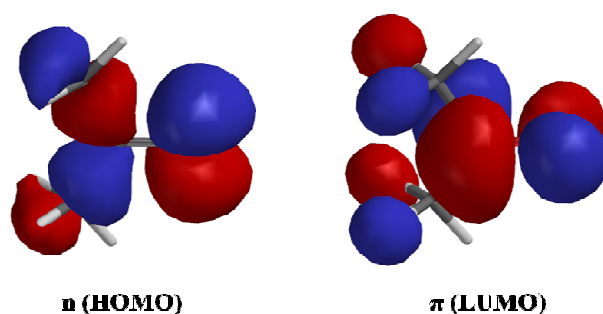
Dabartiniu metu AD spektrams prognozuoti vis dažniau naudojami *ab initio* skaičiavimai, tačiau sudėtinga parinkti tinkamą metodą ir skaičiavimai dažnai trunka gan ilgai. Todėl taikomi ir empiriniai metodai, kurie leidžia greitai ir patogiai nustatyti molekulės absoliučiąją konfigūraciją. Žinoma, čia egzistuoja neapibrėžtumas: absoliučiąją konfigūraciją galime nustatyti tik žinodami tikslią molekulės konformaciją ir atvirkščiai. Šiuose skyriuose bus aptartos kai kurios plačiau naudojamos AD spektrų interpretavimo empirinės taisyklės, tai oktantų taisyklė ketonams, benzeno žiedo sektorių taisyklė ir ne empirinis metodas - eksitoninė sąveika tarp chromoforų. Elektroniniai šuoliai bus žymimi pagal Platt'o pasiūlytą nomenklatūrą<sup>14</sup>.

Oktantų taisyklė yra pati žinomiausia ir plačiausiai taikoma empirinė taisyklė. Ji leidžia nustatyti sočiųjų ketonų ir aldehydų absoliučiąją konfigūraciją, jei yra žinoma tiksli jų konformacija ir atvirkščiai. Ji leidžia numatyti Cotton'o efektą 290-310 nm intervale. Šiuo atveju, šis šuolis priskiriamas uždraustam elektrinio ir leistino magnetinio dipolių šuoliams karbonilo (C=O) chromofore. Edpm yra uždraustas dėl orbitalių simetrijos tarp  $n$  (laisvųjų elektronų porų) ir skiriančiųjų sužadintų  $\pi^*$  orbitalių, nes pastarosios yra statmenos vienas kitai. Taigi, šiuos šuolius lemia tik mdpm sukurta krūvio cirkuliacija aplink C=O ryšį tarp deguonies nerišančiųjų orbitalių  $n$  ir  $\pi$  skiriančiųjų šio ryšio orbitalių (**Paveikslas 2**).

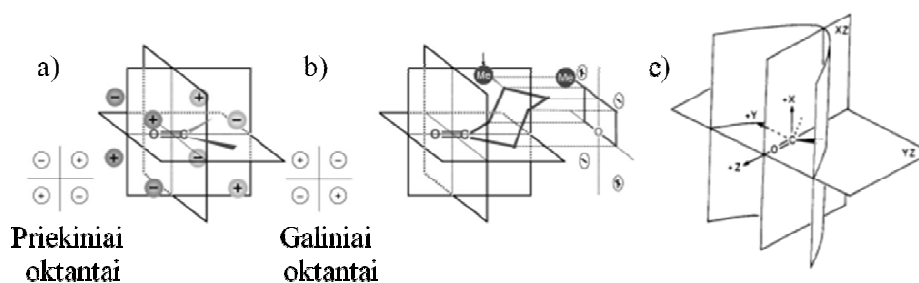
Krūvio cirkuliacija aplink C=O ryšį sąveikauja su aplinkinių funkcinių grupių edpm, taip sukurdamas silpną rotacinę jėgą. Jei molekulė (cikloheksanono darinį) patalpinsime oktantuose, kurių horizontalioji plokštuma bus lygiagreti skiriančiosioms  $\pi$  orbitalėms, o vertikalioji –  $n$  orbitalėms, tai gausime erdves, kuriose bus atitinkami pakaitai sukuriantys edpm poveikį (**Paveikslas 3 a**). Šias erdves galime suskirstyti į priekinius ir galinius oktantus. Paminėtina, kad tolstant chiraliniam centrui nuo karbonilgrupės jo įtaka stipriai mažėja.

Oktantuose pavaizduoto (*R*)-3-metilcikloheksanono metilgrupė yra teigiamame galiniame oktante (**Paveikslas 3 b**), o eksperimentiškai gautas taip

pat teigiamas signalas apie 284 nm ( $\Delta\epsilon_{\max} = +0.57$ )<sup>15</sup>. Tačiau kartais pakaitai gali atsirasti arba kirsti plokštumą einančią statmenai C=O grupei. Pavyzdžiui ilgesnė alkingrupė esanti ašinėje trečioje arba antroje ekvatorinėje cikloheksanono padėtyje. Šią problemą išsprendė Lightner'is, pasiūlydamas išgaubtą oktantų modelį (**Paveikslas 3 c**)<sup>16</sup>, kurį eksperimentiškai įrodė Kirk'as ir Klyne'as<sup>17</sup>. Kirk'as taip pat parodė, kad šią taisyklę galima taikyti policikliniams suvaržytiems ketonams, turintiems cikloheksanono ar ciklopentanono fragmentus<sup>18</sup>.



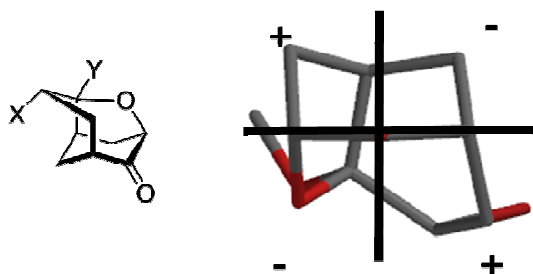
**Paveikslas 2.** Acetono n (HOMO) ir  $\pi^*$  (LUMO) orbitalės suskaičiuotos DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu.



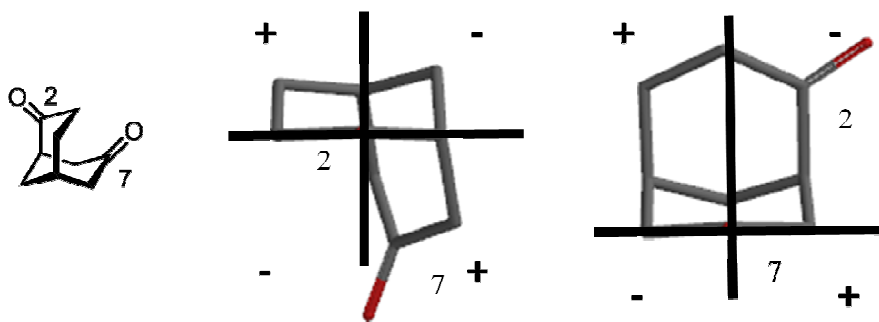
**Paveikslas 3.** a) Sočiųjų ketonų oktantų taisyklė, b) (*R*)-3-metilcikloheksanonas oktantuose ir c) išgaubtas oktantų modelis.<sup>19</sup>

Ripperger'is iš eksperimentinių duomenų, gautų išmatavus AD spektrus cikloheksanono, turinčio 2 ir 3-padėtyse ašinius arba ekvatorinius pakaitus, padarė empirinę išvadą apie pakaitų įtaką Cotton'o ženklui<sup>20</sup>. Taigi, antroje padėtyje cikloheksanone esančio ekvatorinio pakaito įtaka:  $C(CH_3)_3 > CH(CH_3)_2 > CH_3 > Cl \approx Br$ ; ašinio:  $Br > Cl > CH(CH_3)_2 > CH_3 > OH$ .

Trečioje padėtyje ekvatorinio pakaito įtaka:  $C(CH_3)_3 > CH_3$ ; ašinio:  $COOCH_3 > CH_3 > OH > F$ .



**Paveikslas 4.** Triciklinis ketonas oktantuose.



**Paveikslas 5.** (+)-(1*R*,5*S*)-biciklo[3.3.1]nonan-2,7-diono projekcijos oktantuose pagal 2 ir 7-karbonilo chromoforus.

Mūsų laboratorijoje susintezuoti suvaržyti žinomos konfigūracijos tricikliniai ketonai turintys  $Y = OMe, CN$  ir  $X = Cl, Br$  funkcinės grupės. Tačiau taikant oktantų taisyklę sunku būtų empiriškai nustatyti Cotton'o ženklą. Žinodami tai, kad visi šie junginiai davė teigiamą Cotton'o efektą būdingą  $n \rightarrow \pi^*$ , galime teigti, kad karbonilgrupės krūvio cirkuliacijai šiais atvejais didžiausią įtaką daro arčiausiai esanti metileno grupė. Galime teigti, kad ši grupė sukuria stipriausią rotacinę jėgą (**Paveikslas 4**)<sup>21</sup>. Vėliau parodyta, kad ir (+)-(1*R*,3*R*,5*R*,7*R*)-2-oksaadamantan-4,8-dionui taip pat tinka ši taisyklė<sup>22</sup>.

Tačiau kaip įvertinti Cottono ženklą, jei molekulėje yra dvi karbonilinės grupės? Šiam klausimui atsakyti buvo susintezuotas (+)-(1*R*,5*S*)-biciklo[3.3.1]nonan-2,7-dionas. Šio junginio AD spektre stebima teigiamo Cotton'o ženklo juosta<sup>23</sup>. Šiuo atveju Cottono ženklą lemia arčiausiai karbonilo

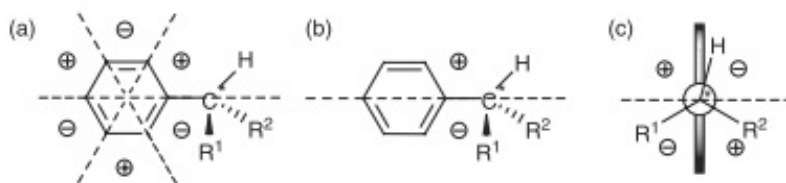


chromoforo esančios metileno grupės, bet ne kita karbonilgrupė, nes tarp šių grupių dipolių sąveika labai maža (tai bus aptarta vėliau). Vadinasi, ženklų įtaką daro tik chromoforai esantys prie antroje padėtyje esančios karbonilgrupės (**Paveikslas 5**).

Taigi, oktantų taisyklė sotiesiems ketonams yra paprastas ir greitas būdas absoliučiosios konfigūracijos nustatymui. Tačiau didesniems negu cikloheksano ciklams arba acikliniams ketonams šią taisyklę galima taikyti tik žinant jų tikslią konformaciją. Esant molekulėje aromatiniams chromoforams su didesnėmis nei karbonilo rotacinėmis jėgomis, jie dažnai užkloja būdingą  $n \rightarrow \pi^*$  juostą, todėl reikia nagrinėti pastaruosius chromoforus.

### 1.1.3 Benzeno žiedo sektorių ir chrališkumo taisyklės

Benzeno ir pakeistų benzeno junginių elektroniniuose absorbcijos spektruose stebima silpna  ${}^1L_b$  sugerties juosta apie 230-270 nm. Benzene šis šuolis uždraustas tiek elektrinio, tiek ir magnetinio dipolio momentų ir savo intensyvumą įgyja tik dėl vibracinių lygmenų, kurie apjungia atitinkamas jungiančias ir skiriančias orbitales, todėl šių šuolių energijos lygmenys yra suskilę į smulkiąją struktūrą. Jei įvedamas chralinis pakaitas į benzeno žiedą, tokiu atveju jau gali būti indukuojamas edpm, kuris savo ruožtu indukuoja statmeną benzeno žiedui mdpm. Tokiu atveju  ${}^1L_b$  šuolis gali sukurti AD signalą.



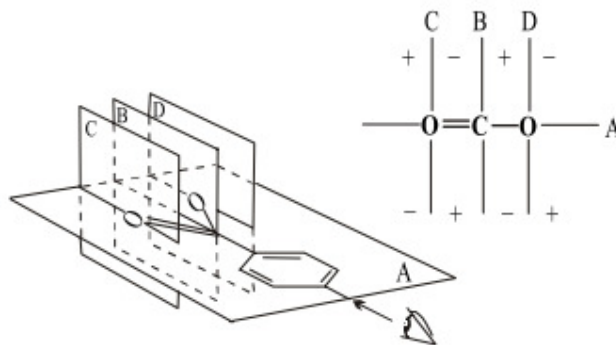
**Paveikslas 6.** Benzeno žiedo turinčio chralinį pakaitą oktantų projekcijos: a) projekcija benzeno žiedo pakaitams; b) į mus esantys šoniniai sektoriai; c) į mus esančių priekinių sektorių išsidėstymas (fenilo žiedas nuo mūsų).

Jei benzeno žiede yra chiralinis pakaitas ir žinoma konformacija, tai galima pritaikyti empirinę benzeno sektorių taisyklę, taip prognozuojant  ${}^1L_b$  juostos ženklą (**Paveikslas 6 b ir c**).

Jei atomas arba grupė yra viename iš sektorių, tai jo edpm sąveikauja per benzeno vibracinius lygmenis su žiede esančiu mdpm, taip sustiprindamas signalą. Jei grupė yra riboje tarp sektorių – tarpusavio sąveikos nėra.

Iš eksperimentinių duomenų gautų ištyrus chiralinius junginius, turinčius skirtingas  $R_1$  ir  $R_2$  grupes buvo gauti rotacinių jėgų palyginimai:  $\text{COO} > \text{SH}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{CH}_3 > \text{COOH}$ ,  $\text{COOCH}_3 > \text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ .

Chiraliniams benzoatams taip pat galima taikyti šią taisyklę, tačiau ją reikia suderinti su esterinio ryšio karbonilgrupės sukuriama krūvio cirkuliacija, todėl oktantai papildomi dar keturiais sektoriais. Benzoato chromoforą atidedame horizontalioje plokštumoje A ir deguonies atomus taip, kad jų laisvosios elektronų poros būtų vertikaliose plokštumose C ir D, taip gauname teigiamo arba neigiamo ženklo sektorius. Jei grupė yra viename iš sektorių, tai bus sukuriamas to ženklo juosta AD spektre (**Paveikslas 7**)<sup>24</sup>. Žinoma, kad benzoatai turi AD aktyvią viduchromoforinę  $\pi \rightarrow \pi^*$  krūvio pernašos arba kitaip vadinamą  ${}^1L_a$  (230 nm) ir silpną -  ${}^1L_b$  (270–280 nm) juostas. Ši benzoatų sektorių taisyklė parodo AD signalo ženklą juostai apie 270–280 nm, ją sėkmingai galima taikyti nustatant gamtinių steroidinių junginių absoliučiąsias konfigūracijas<sup>25</sup>.



**Paveikslas 7.** Benzoato sektorių taisyklė.

Prijungtas kitas pakaitas prie benzeno žiedo gali sumažinti arba padidinti AD signalo intensyvumą. Tą aprašo benzeno chiralizmo taisyklė. Priklausomai nuo pakaito padėties ir jo dalinio krūvio šie pakaitai sukurtu savo edpm gali slopinti arba sustiprinti elektronų cirkuliaciją benzeno žiede arba pakeisti jos kryptį (**Paveikslas 6 a**)<sup>26</sup>.

Plačiau benzeno žiedo sektorių ir chiralizmo taisyklės ir taikymo galimybės aprašytos Smith'o apžvalgoje<sup>27</sup>.

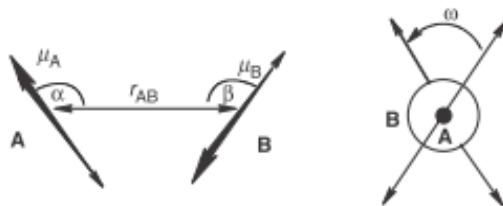
#### 1.1.4 Eksitoninė sąveika tarp chromoforų

Jei vienas šalia kito yra stipriai absorbuojantys chromoforai, tai vieno chromoforo edpm gali indukuoti edpm savo chromofore ir šalia esančiame bei atvirkščiai, arba kitaip sakoma, kad atsiranda tarpchromoforinė edpm sąveika.

Molekulinį eksitoninį modelį sukūrė Davydov'as tirdamas molekulinis kristalus ir jų absorbcinius spektrus<sup>28</sup>. O vėliau Kasha paaiškino, kaip pasiskirsto eksitoninės sąveikos energijos lygmenys, naudodamas vektorinį modelį ir išvedė formulę (1)<sup>29</sup>, kuri parodo, kaip kinta eksitoninės sąveikos energija priklausomai nuo kampų ir atstumo tarp chromoforų A ir B:

$$V_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} (\sin \alpha \sin \beta \cos \omega + 2 \cos \alpha \cos \beta) \quad (1)$$

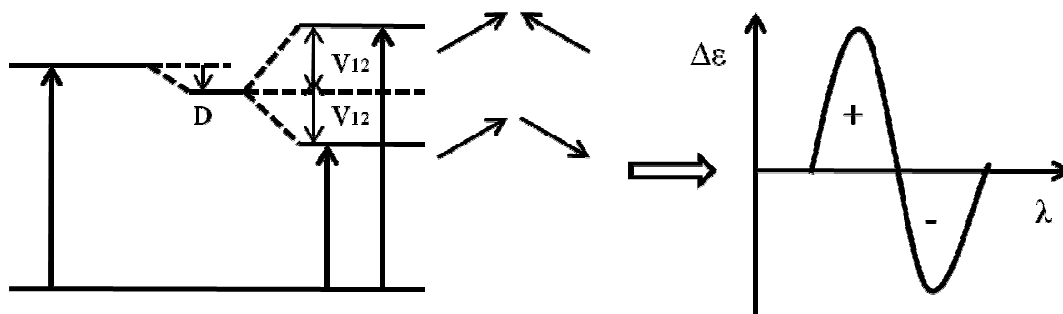
čia  $\epsilon_0$  – vakuumo dialektrinė skvarba,  $\mu_{1,2}$  – chromoforų A ir B edpm, R – atstumas tarp chromoforų, o  $\alpha$ ,  $\beta$  ir  $\omega$  – kampai tarp edpm (**Paveikslas 8**). Taigi, eksitoninės sąveikos energija yra proporcinga chromoforų A ir B edpm sandaugai ir atvirkščiai proporcinga atstumui trečiame laipsnyje, tai rodo, kad ši sąveika labai jautri tarpchromoforiniam atstumui.



**Paveikslas 8.** Kampai ir atstumai tarp chromoforų A ir B.

Priklausomai nuo edpm vektorių kryptių susidaro dvi sužadintos būsenos, tarp kurių energijos skirtumas yra lygus  $2V_{12}$  (**Paveikslas 9**). Dydis  $D$ , tai chromoforų tarpusavio van der Walls'o sąveikos energija, kurią galima stebėti sulyginus AD ir UV spektrus: UV maksimumas pasislenka į ilgesnių bangų sritį lyginant su AD kreivės tašku, kuriame kreivė keičia ženklą ( $\Delta\varepsilon = 0$ ). Jei gauti edpm vektoriai nėra lygiagretūs, tai šios dvi sužadintos būsenos gali sukurti rotacines jėgas. Jei kampas tarp jų mus ir nuo mūsų orientuoto chromoforo edpm nukreiptas prieš laikrodžio rodyklę ( $\omega < 0$ ) – eksitono Cotton'o ženklas neigiamas, ir atitinkamai,  $\omega > 0$  – teigiamas, tai vadinama eksitoninės sąveikos chiralizmo taisykle. Neigiamo ženklo eksitoninės sąveikos (ES) sukurtas AD spektras pavaizduotas **paveikslo 9** dešinėje.

Reiktų paminėti, kad jei atstumas tarp chromoforų yra labai mažas, tai negalioja Kasha išvesta aproksimacija (1). Chromoforai suartėja tiek, kad vyksta orbitalių persiklojimas, taip edpm indukuoja mdpm ir vyksta krūvio cirkuliacija persiklojančiose orbitalėse. Šiuo atveju eksitoninio skilimo nėra, bet stebimas AD signalas labai sustiprėja lyginant su izoliuotu chromoforu. Šis efektas pastebėtas tiriant (+)-(1*S*,5*S*)-biciklo[3.3.1]non-3-en-2,6-diono (dienono) chiroptines savybes ir lyginant jas su (+)-(1*S*,5*S*)-biciklo[3.3.1]non-3-en-2-onu (monoenonu). Dienono AD signalo (340 nm) intensyvumas lyginant su monoenonu yra apie 11 kartų didesnis<sup>30</sup>.



**Paveikslas 9.** Sužadintos būsenos Davidov'o (eksitoninis) skilimas ir sukuriamas AD spektras.

Panagrinėkime eksitoninės sąveikos galimybę tarp karbonilo chromoforų. Sakykime, šie chromoforai yra nelygiagretūs ir atstumas tinkamas tarpusavio

sąveikai. Jei chromoforai nėra lygiagretūs, tai edpm ir mdpm vektoriai yra ne statmeni, vadinasi viename chromofore esantis edpm gali indukuoti mdpm kitame. Viduje C=O chromoforo mdpm negali indukuoti edpm dėl atitinkamų orbitalių simetrijos, tačiau silpna sąveika yra, nes statmenos orbitalės gali sąveikauti per vibracinius lygmenis. Literatūroje yra tik keletas darbų, kuriuose yra stebėta panaši sąveika, tačiau ją autoriai priskiria labiau tikėtinais karbonilo  $n \rightarrow \pi^*$  ir kito karbonilo sužadintos  $\pi \rightarrow \pi^*$  būsenų sąveikai<sup>31</sup>. Taigi, galime daryti išvadą, kad eksitoninė sąveika galima tik tarp leistinių šuolių.

Taniguchi ir Monde pastebėjo, kad eksitoninio chiralizmo metodą galima taikyti ir karboniliniams junginiams, tačiau ši sąveika stebima IR srityje (1650–1800  $\text{cm}^{-1}$ ) ir jos mechanizmas kiek kitoks. Šiuo atveju sąveikauja chromoforų osciliatoriai ir ją galime stebėti tik VAD (vibracinio apskritiminio dichrozmo) spektroskopijos metodu<sup>32</sup>.

Eksitoninė sąveika tinka tirti junginius turinčius ir daugiau nei du sąveikaujančius chromoforus, taip pat chiralinius tarpmolekulinius asociatus. Todėl ES labai dažnai naudojama įvairių gamtinių junginių absoliučiajai konfigūracijai nustatyti<sup>33</sup>, atliekant konformacinę analizę<sup>34</sup> ir supramolekulinėje chemijoje<sup>35</sup>.

### ***1.1.5 Kvantomechaniniai AD spektrų prognozavimo metodai***

Vystantis kompiuterinei technikai ir kvantiniams skaičiavimo metodams, darosi vis paprasčiau prognozuoti molekulių chemines ir fizikines savybes. Viena iš chiralinės molekulės savybių yra rotacinės jėgos, kurias galima prognozuoti tik suskaičiavus molekulių sužadintas būsenas<sup>36</sup>.

Plačiausiai naudojami yra pusiau empirinis ZINDO (*ang.* Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap) ir TD-DFT (*ang.* Time-dependent density functional theory) metodai, todėl čia juos ir aptarsime.

Pusiau empiriniai kvantomechaniniai skaičiavimo metodai yra paremti Hartree-Fock'o formalizmu, bet supaprastinant įvedama keletas aproksimacijų ir parametrų iš empirinių duomenų. Šiame metode supaprastinti dviejų elektronų banginių funkcijų integralai, todėl elektronų tarpusavio stūma

apskaičiuojama labai apytiksliai. Šis metodas prastai prognozuoja draustinus šuolius<sup>37</sup>, tačiau gan gerai aprašo „stipraus“ chiralškumo molekulių AD spektrus. Pavyzdžiui, eksitoninę sąveiką tarp aromatinių chromoforų, kai kurias nesudėtingas supramolekulines struktūras<sup>38</sup>. Šis metodas yra labai greitas – vidutinio dydžio molekulėms skaičiavimai trunka iki vienos minutės, todėl tinkamas skaičiuoti ir labai didelėms molekulėms, ir kai kurių metalų kompleksams.

Nuo laiko (nestacionarus) priklausomas tankio funkcionalo metodas (TD-DFT) – vienas iš *ab initio* kvantinių skaičiavimų metodų, kuris plačiai taikomas sužadintų būsenų savybėms numatyti<sup>39</sup>. Jis dabartiniu metu labiausiai naudojamas AD spektrams prognozuoti, nes papildytas nuo laiko priklausomu išoriniu potencialu ir tinkamas skaičiuoti žemos energijos sužadintas būsenas. Norint atlikti skaičiavimą reikia pasirinkti tinkamą funkcionalą ir bazinių funkcijų rinkinį.

Banginė funkcija yra sudaroma iš molekulinų orbitalių, kurios sudarytos kaip tiesinės bazinių funkcijų (atominų orbitalių) kombinacijos. Dažnai naudojamos Gauss'o tipo atominės orbitalės (AO). Bazinės funkcijos turi būti parinktos taip, kad būtų pakankamai gerai aprašomas elektronų pasiskirstymas atomuose ir molekulėse. Minimalios bazinės funkcijos užrašomos kaip STO-3G, STO-4G ir t.t. Jų radialiosios dalys suformuotos iš 3, 4 ir t.t. Gauss'o AO. Platesni Pople rinkiniai – padalinto valentingumo bazinės funkcijos 3-21G, 4-31G, 6-31G. Pople bazinės funkcijos užrašomos A-BCG forma, kur A reiškia Gauss'o AO skaičių, vidinių sluoksnių radioliosiose dalyse, o B ir C yra gausinių funkcijų skaičius valentinėse orbitalėse. Raidė G žymi, kad tai Gauss'o AO funkcijos.

Sekančiam bazinių funkcijų išplėtimui jos papildomos poliarizacinėmis funkcijomis, t.y. papildoma d funkcija pirmo ir antro periodo elementams, o vandeniliui pridedama p funkcija. Tokie praplėtimai žymimi prie bazinės funkcijos prirašius (d) arba (dp). Aukštai sužadintoms būsenoms tirti rinkiniai dar papildomi ir difuzinėmis funkcijomis, kurios žymimos pliuso ženklu. Vienas pliuso ženklas reiškia, kad difuzinėmis funkcijomis papildomi visi

atomai, išskyrus vandenilius. Tuo tarpu, antras plusas skirtas pažymėti, kad difuzinėmis funkcijomis papildomi ir vandenilio atomai. Šią dvigubą difuzinę funkciją patartina naudoti esant vandeniliniams ryšiams, protoninės tautomerijos atvejais arba esant kitoms galimoms protono pernašoms.

AD spektrų prognozavimui dažniausiai naudojamos bazinės funkcijos: 6–31G(d arba dp), 6–31G+(dp), TZVP, 6–311G++(2df,2pd) ir aug-cc-pVDZ. Jas pasirenkame priklausomai nuo molekulės dydžio (didesnėms molekulėms – mažesnio lygio funkcijos), nuo uždavinio sudėtingumo ir esamų skaičiavimo galimybių.

DFT skaičiavimuose funkcionalai aprašo elektronų kinetinę, elektrono – elektrono elektrostatinę sąveiką, kurios yra žinomos tiksliai, tačiau nėra tikslaus metodo kaip įvertinti elektronų pakaitos sąveiką ir koreliacijos efektus, kurie yra ypač svarbūs cheminių ryšių susidaryme. Tiksliai funkcionalo, aprašančio elektronų pakaitos ir koreliacijos efektus, išraiška yra žinoma tik nesąveikaujančioms homogeninėms elektronų dujoms. Pirmieji funkcionalai pateikiantys sistemos termocheminis duomenis paremti nesąveikaujančių homogeninių elektronų dujų modeliu ir vadinami lokalaus tankio artinio (LDA) modeliais<sup>40</sup>. Šiuo metu naudojami apibendrinto gradiento artinio (GGA) modeliai – Becke-Perdew'o (BP, BP86)<sup>41</sup> ir pridėjus dar kai kuriuos empirinius duomenis – Lee-Yang-Parr'o (BLYP)<sup>42</sup> funkcionalai. Derinant LDA ir GGA yra sukurti (hibridiniai) funkcionalai (B3LYP).

AD spektrų prognozavimui dažniausiai naudojami du funkcionalų tipai: hibridiniai (B3LYP, BH&HLYP ir PBE0) ir hibridiniai tolumo poveikio (CAM-B3LYP, LC-wPBE ir  $\omega$ B97X-D). Jie pasirenkami priklausomai nuo chromoforų atstumų, numanomų vidumolekulinės krūvio pernašos ir skaičiuojamos molekulės sudėtingumo. Diedrich'as ir Grimme rekomenduoja atlikti skaičiavimus naudojant tiek hibridinį, tiek tolumo poveikio funkcionalą ir gautus rezultatus palyginti<sup>43</sup>.

Ekspertiškai elektroninį šuolį galime apibūdinti bangos ilgiu  $\lambda$  esančiu ties sugerties koeficiento maksimumu  $\epsilon_{\max}$ . Tačiau iš *ab initio* skaičiavimų (TD-DFT) negalime tiksliai apskaičiuoti  $\epsilon_{\max}$ , nes elektroninės

būsenos yra labai tarpusavyje susijusios ir to tiksliai neįmanoma numatyti dėl Heisenberg'o neapibrėžtumo tarp sužadintų būsenų gyvavimo trukmių. Dar elektroniniams šuoliams daro įtaką molekulinės vibracijos. Todėl teoriškai numatyti galime tik spektrinių juostų integralinį intensyvumą bangų ilgių arba bangos skaičių  $\nu$  intervale ( $\int \epsilon d\nu$ ). Šis dydis yra proporcingas osciliatoriaus jėgai kurią galima apskaičiuoti pagal formulę (2) iš eksperimentinių spektrų:

$$f = 4.32 \cdot 10^9 \int \epsilon d\nu \quad (2)$$

Dydis  $f$  yra vadinamas osciliatoriaus jėga. Šis dydis jau gali būti suskaičiuojamas iš molekulinės banginės funkcijos. Savo ruožtu, panašus dydis – dipolio jėga  $D$  yra lygus  $\mu^2$  ir aprašo tikimybę įvykti elektroniniui šuoliui apibrėžtame energijų intervale. AD spektroskopijoje tai apibūdina rotacinę jėga, kurią galime apskaičiuoti naudojantis formule (3):

$$R = K \int \Delta\epsilon(\nu) d\nu/\nu \quad (3)$$

čia  $K = 3hc10^3 \ln(10)/32\pi^3 N_A$ ,  $h$  – Planko konstanta,  $c$  – šviesos greitis ir  $N_A$  – Avogadro skaičius.

Rotacinę jėgą galima gauti išsprendus Rosenfeld'o lygtį<sup>44</sup>, į kurią šiuo atveju įeina edpm ir mdpm banginių funkcijų persiklojimo integralai, o dipolio jėgos atveju – tik edpm banginės funkcijos integralas. Arba paprastai galima pasakyti, kad  $R$  yra skaliarinė edpm ir mdpm vektorių sandauga. Ši jėga apibūdina šuolio intensyvumą ir teigiamą arba neigiamą ženklą.

Pradedant skaičiuoti chiralinio junginio AD spektrą reikia atlikti jo konformacinę analizę. Tam pakanka atlikti konformacijų paiešką Monte-Carlo metodu naudojant molekulinės mechanikos jėgos (MMFF94) arba pusiau empirinius metodus (AM1, PM3 ir pan.). Optimizavus gautų konformacijų struktūras *ab initio* metodais (dažniausiai tam pakanka DFT/B3LYP/6-31G(d)) apskaičiuojame jų energijas, o iš to Boltzmann'o pasiskirstymą. Tada pasirinktu TD-DFT metodu apskaičiuojami kiekvieno optimizuoto konformerio AD spektrai ir jie susumuojami priklausomai nuo Boltzmann'o pasiskirstymo.

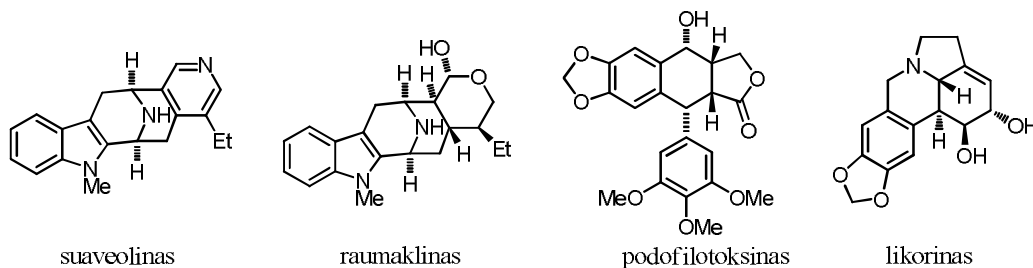


Apie *ab initio* metodų taikymą molekulių chiroptinių savybių prognozavimui detaliau aptarta Crawford'o apžvalgoje<sup>45</sup>.

## 1.2 Dichromoforinių molekulių, turinčių indolo ir 1,2- metilendioksibenzeno fragmentus, chiroptinės savybės (rezultatų aptarimas)

Gamtoje sutinkami junginiai yra enantiomeriškai gryni, tačiau dažnai sunku nustatyti jų absoliučiąsias konfigūracijas. Vienas iš būdų tirti chiralines molekules ir jų supramolekulines sistemas yra apskritiminio dichrozmo (AD) spektroskopija. Šiuo metodu galima nustatyti ir ištirti, DNR grandinių tarpusavio asociacijos<sup>46</sup>, baltymų antrinę struktūrą<sup>47</sup>, ir įvairias sukurtas supramolekulines sistemas<sup>48</sup>.

Šiuo metu viena iš aktualių problemų – gamtinių junginių absoliučiąjų konfigūracijų nustatymas. Šią problemą bandoma spręsti atliekant biogenezę, t.y. bandant numatyti iš kokių žinomo chirališkumo mažamolekulinių junginių yra biosintetiniai gamtiniai junginiai. Vėliau bandoma juos susintezuoti ir palyginti AD spektrus ir kitas fizikines savybes<sup>49</sup>.



**Paveikslas 10.** Kai kurie gamtiniai junginiai turintys indolo (suaveolinas ir raumaklinas) ir 1,2-metilendioksibenzeno (podofilotoksinas ir likorinas) fragmentus.

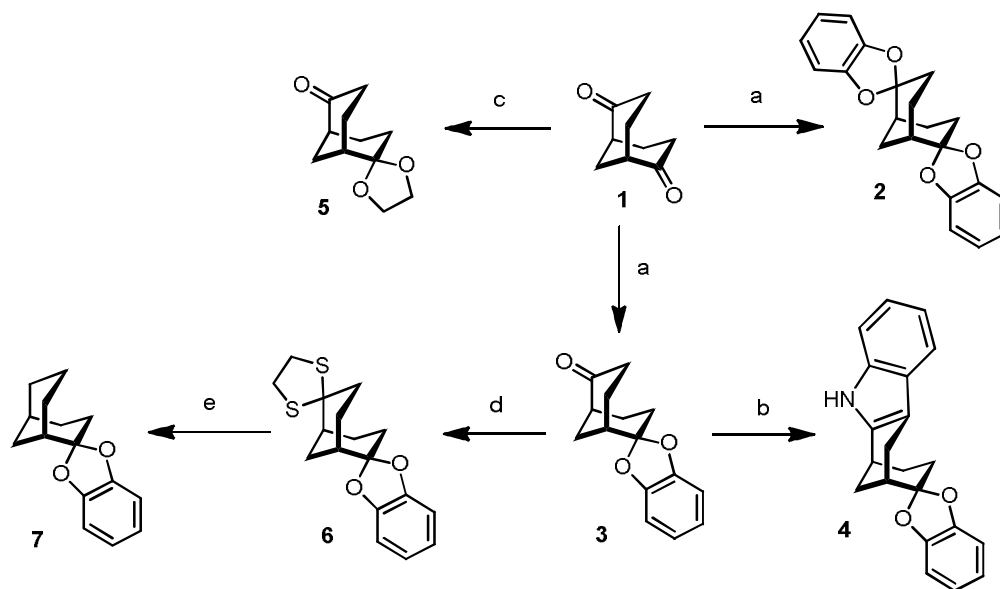
Gamtiniai junginiai turintys indolo fragmentą plačiai paplitę tarp alkaloidų<sup>50</sup>. Suveolinas ir raumaklinas turi azabiciklo[3.3.1]nonano fragmentą<sup>51</sup>. Savo ruoštu, alkaloidai turintys 1,2-metilendioksibenzeno fragmentus (podofilotoksinas ir likorinas) pasižymi citotoksiškumu ir yra potencialūs priešvėžiniai vaistai (**Paveikslas 10**)<sup>52</sup>.

Nugroho ir Morita apibendrina alkaloidų, turinčių indolo fragmentą chiroptines savybes, tyrimus<sup>53</sup>. Tačiau darbų, nagrinėjančių chiralinių junginių chiroptines savybes, turinčių indolo ir 1,2-metilendioksibenzeno chromoforus, nėra. Taigi, šiame darbe iškeltas tikslas enantiospecifiškai susintezuoti ir ištirti

chiralinių junginių, turinčių indolo, 1,2-metilendioksibenzono ir karbonilo pakaitus fiksuotose padėtyse, chiroptines savybes.

### 1.2.1 Policiklinių dichromoforinių junginių sintezė

Selektyviai dichromoforinių junginių sintezei buvo naudotas enantiomeriškai grynas (+)-(1*S*,5*S*)-biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diketonas **1**. Gauti junginiai **2-7** turintys 1,2-metilendioksibenzono (katecholio), karbonilo ir indolo chromoforus (**Schema 1**).



**Schema 1.** Reagentai ir sąlygos: a) benzendiolis-1,2, PhMe,  $\Delta$ ; b) PhNHNH<sub>2</sub>, EtOH, HCl (kat.),  $\Delta$ ; c) 1) 1,2-etandiolis, TsOH (kat.), PhMe, 3 Å MS,  $\Delta$ ; 2) TsOH (kat.), acetonas, 40°C.; d) 1,2-etanditiolis, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (kat.), PhH, k.t.; e) Ra-Ni, EtOH,  $\Delta$ .

Virinant diketoną **1** toluene esant daugiau kaip 200 mol% benzendiolio-1,2 gautas difunkcionalizuotas junginys **2**, kurio <sup>13</sup>C BMR spektre stebimas signalų rinkinys būdingas C<sub>2</sub> simetrijai. Savo ruožtu, pradinį junginį virinant 100 mol% benzendiolio-1,2 selektyviai gautas monofunkcionalizuotas junginys **3**, kurio IR spektre stebima aiškus C=O funkcinėi grupei būdingas signalas apie 1702 cm<sup>-1</sup> ir <sup>13</sup>C BMR signalas – 215 m.d. Palyginimui buvo gautas ir junginys **7** turintis tik 1,2-metilendioksibenzono chromoforą, tam

reikėjo junginyje **3** suredukuoti karbonilgrupę. Deja, tiesiogiai suredukuoti šią grupę naudojant Wolff-Kishner'io metodą, virinant etanolyje esant hidrazino ir kalio šarmo, nepavyko. Gautas produktų mišinys, kuriame buvo ir nesočiųjų junginių, negrynintas. Todėl redukcijai panaudotas švelnesnis metodas – karbonilgrupė blokuota 1,2-etanditioliu esant kataliziniam  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  kiekiui ir gautas junginys **6** redukuotas ant Raney nikelio adsorbavusiu vandeniliu. Šiomis sąlygomis selektyviai ir gera išeiga gautas junginys **7**. Junginys turintis indolo ir 1,2-metilendioksibenzeno chromoforus **4** gera išeiga gautas standartinėmis Fischer'io indolizacijos sąlygomis: virinant fenilhidraziną ir ketoną **3** etanolyje esant kataliziniam rūgšties kiekiui.

Palyginimui buvo susintezuotas ir monoblokuotas acetalis **5** – virinant diketoną **1** ir 1,2-etandiolio perteklių toluene esant kataliziniam rūgšties kiekiui. Šiuo atveju labai svarbu pašalinti reakcijos metu susidarantį vandenį, todėl į reakcijos mišinį dedami 3 Å molekuliniai sietai. Vėliau juos nufiltravus ir praplovus reakcijos mišinį baze, kad pašalinti rūgštį, gaunamas monoacetalis **5** ir atitinkamo diblokuoto darinio mišinys. Pastarąjį ištirpinus acetone ir pridėjus rūgšties, mišinys silpnai šildant maišytas reakcijos eigą stebint chromatografiškai. Taip selektyviai gautas monoblokuotas acetalis **5**.

### ***1.2.2 Policiklinių dichromoforinių junginių konformacinė analizė***

Prieš atliekant gautų junginių AD spektrų analizę ir spektrų skaičiavimus reikia žinoti jų mažiausios energijos konformacijų geometriją. Ši analizė atlikta naudojantis Spartan programiniu paketu Monte-Carlo metodu naudojant molekulinės mechanikos MMFF94 jėgos lauką. Gautų junginių konformacijų energijos lyginamos su stabiliausio konformero energija (**Lentelė 1**).

Visų ištirtų junginių stabiliausios konformacijos yra kėdės – kėdės (*kk*). Molekulėje **4** kondensuotas indolo pakaitas labai suvaržo biciklinį šešianarį žiedą, todėl šis žiedas egzistuoja tik kiek išplokštėjusioje kėdės konformacijoje, o kito biciklinio žiedo valtės konformacija yra mažai tikėtina, nes energijų skirtumas yra 9,75 kcal/mol.

**Lentelė 1.** Junginių **2-5** ir **7** konformacinė analizė.

Junginys	$\Delta E^a$ , kcal/mol				
	$vk^b$	$kk$	$vk$	$tv tv$	$tv tk$
<b>2</b>	6,27	0	-	14,13	-
<b>3</b>	1,49	0	5,54	9,52	-
<b>4</b>	-	0	-	-	9,75
<b>5</b>	1,63	0	5,42	9,54	-
<b>7</b>	6,41	0	4,12	-	-

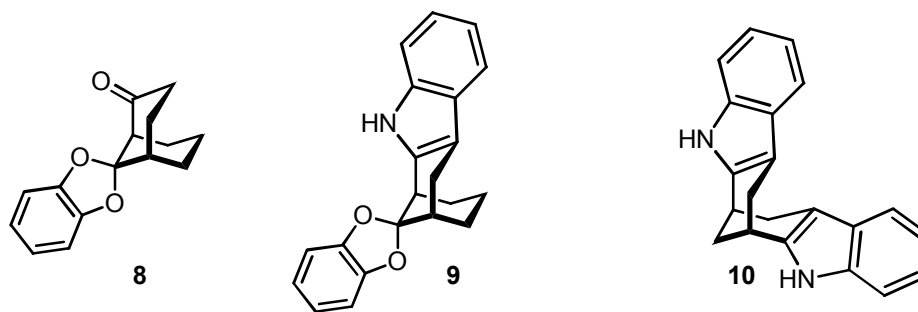
<sup>a</sup>konformacijų energijų skirtumai apskaičiuoti vakuume ir kambario temperatūroje.

<sup>b</sup>konformacijos žymimos taip: *v* – valtės, *k* – kėdės, *tv* – tvistvaltės, *tk* – tvistkėdės, pirmosios junginiuose **3**, **5** nurodomos žiedo, kuriuose yra karbonilgrupė, konformacijos, o junginiuose **4**, **7** – acetalio funkcinė grupė.

Taigi, gauti junginiai **2-5** ir **7** yra konformaciškai suvaržyti ir egzistuoja kėdės–kėdės būsenoje, tai leidžia tiksliai prognozuoti junginių chiroptines savybes.

### 1.2.3 Policiklinių dichromoforinių junginių AD spektrų analizė

Visų gautų junginių **2-5** ir **7** AD ir UV spektrai užrašyti etanolyje (**Lentelė 2**). Duomenys dar papildyti anksčiau gautais junginiais iš biciklo[3.3.1]nonan-2,9-diono ir atskirtais chiralinės chromatografijos būdu. Junginys **8**<sup>54</sup> turi 1,2-metilendioksibenzeno ir karbonilo, **9**<sup>55</sup> – 1,2-metilendioksibenzeno ir indolo chromoforus. Junginys **10**<sup>56</sup> gautas iš biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono turi du indolo chromoforus (**Paveikslas 11**).

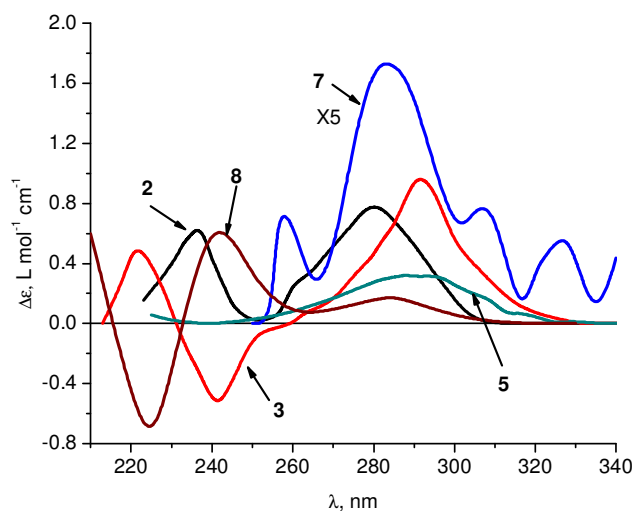


**Paveikslas 11.** Junginių **8**, **9** ir **10** struktūros.

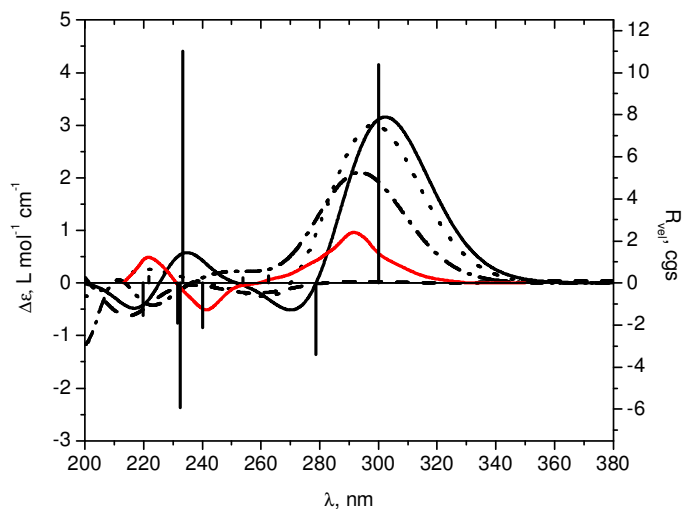
**Lentelė 2.** Junginių **2–5, 7** ir palyginimui **8 – 10** UV ir AD spektrų duomenys ir kampai tarp chromoforų (p- spektrinės juostos petys).

Jung.	UV, $\lambda_{\max}$ , nm (lg $\epsilon$ )	AD, $\lambda_{\max}$ , nm ( $\Delta\epsilon$ , l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Kampai, (°)
<b>3</b>	289 (p, 3,55), 284 (3,68), 232 (3,47), 198 (4,74)	222 (+0,51), 242 (-0,53) 291 (+0,96)	170
<b>2</b>	289 (p, 3,89), 284 (3,99), 232 (3,79), 200 (4,97)	236 (+0,64), 280 (+0,79)	80
<b>4</b>	289 (p, 4,02), 283 (4,09), 228 (4,62), 199 (4,82)	226 (+23), 267 (-2,0) 256 (+0,15), 283 (+0,35),	150 -
<b>7</b>	293 (2,32), 286 (2,52), 233 (2,36), 208 (2,56)	306 (+0,15)	
<b>5</b>	289 (1,36), 194 (2,96)	290 (+0,39), 328 (+0,013)	-
<b>8</b>	228 (3,52), 283 (3,70)	225 (-0,80), 240 (+0,88), 286 (0,20)	70
<b>9</b>	266 (4,66), 236 (4,84), 322 (4,11)	217 (+14,1), 290 (+9,5)	80
<b>10</b>	232 (4,75), 285 (4,13)	224 (-29,5), 236 (44,5), 290 (-8,9), 297 (-8,0)	80

Taigi, nustatyta, kad junginių **2, 3** ir **8** AD spektruose 270-300 nm bangų intervale stebimos persiklojusios 1,2-metilendioksibenzeno chromoforo <sup>1</sup>L<sub>b</sub> ir karbonilo n→ $\pi^*$  šuoliams būdingos juostos, tarp kurių lemiamą indėlį duoda intensyvesnis n→ $\pi^*$  šuolis. Šiame intervale visais atvejais stebimas teigiamas Cotton'o ženklas.



**Paveikslas 12.** Junginių turinčių 1,2-metilendioksibenzeno chromoforą AD spektrai etanolyje: **2 (juoda)**, **3 (raudona)**, **5 (žalia)**, **7 (mėlyna, intensyvumas padidintas 5 kartus)**, **8 (ruda)**.



**Paveikslas 13.** Ketocatecholio **3** eksperimentinis (**raudona**) ir apskaičiuoti TD-DFT įvairiais metodais AD spektrai (ZINDO – –; B3LYP/6-31G(dp), ····; CAM-B3LYP/6-311G++(dp), -·-·; B3LYP/aug-cc-PVDZ, —). Visų spektrų  $\sigma = 0,30$  eV. Papildomai pateiktos  $R_{vel}$  rotacinės jėgos apskaičiuotos aug-cc-PVDZ metodu.

Apskaičiuoti junginio **3** DFT/6-31G(d) metodu optimizuotos struktūros AD spektrai įvairiais TD-DFT (B3LYP/6-31G(dp), CAM-B3LYP/6-

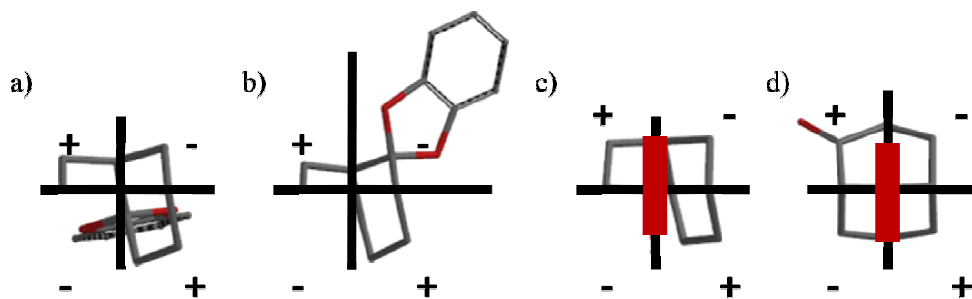
311G++(dp), B3LYP/aug-cc-PVDZ) ir pusiau empiriniu ZINDO metodais. ZINDO metodas labai prastai prognozavo AD spektrinių juostų energiją ir intensyvumą, o ir TD-DFT ne visi metodai davė gerus rezultatus. Sakykime B3LYP/6-31G(dp) metodas gan gerai numatė juostos apie 290 nm padėtį, tačiau prastai juostas 210-260 nm intervale. Pritaikius metodą turinį hibridinį tolimojo poveikio funkcionalą, didesnę bazę ir difuzines funkcijas - CAM-B3LYP/6-311G++(dp), taip pat gauti gan netikslūs rezultatai minėtame bangų intervale. Kiek patikimesni skaičiavimų rezultatai gauti naudojant B3LYP/aug-cc-PVDZ metodą, tačiau čia stebime ganėtinai didelį juostų pasislinkimą į didesnių bangų pusę lyginant su eksperimentiniu ketokateholio **3** AD spektru (**Paveikslas 13**).

Apžvelgus rezultatus gautus B3LYP/aug-cc-PVDZ metodu matome, kad teigiamo Cotton'o ženklų juostą eksperimentiniame spektre apie 290 nm, sukuria rotacinė jėga ( $R_{vel} = +10,4$  cgs) apie 300 nm. Šios jėgos 96% sudaro sužadėjimas tarp laisvų elektronų n orbitalių į skiriančiąją  $\pi$  64→66 orbitales karbonilo chromofore (**Paveikslas 16**). Taigi, šios juostos pobūdis buvo tiksliai nustatytas, o jos ženklą galima nustatyti pagal oktantų taisyklę karboniliniams junginiams. Šiai rotaciniai jėgai didžiausią įtaką daro arčiausiai esanti metileno grupė, kuri yra teigiamame apatiniame oktante (**Paveikslas 14 a**). Analogiškai, 2,9-pakeisto ketokateholio **8** AD spektre stebima teigiamo Cotton'o ženklų juosta apie 286 nm, tačiau jos intensyvumas gerokai mažesnis nei **3**. Šiuo atveju teigiamas rotacines jėgas labiausiai įtakoja metileno grupė esanti teigiamame apatiniame oktante, tačiau jos intensyvumą mažina labiau nutolusi kateholio grupė esanti viršutiniame neigiamame oktante (**Paveikslas 14 b**).

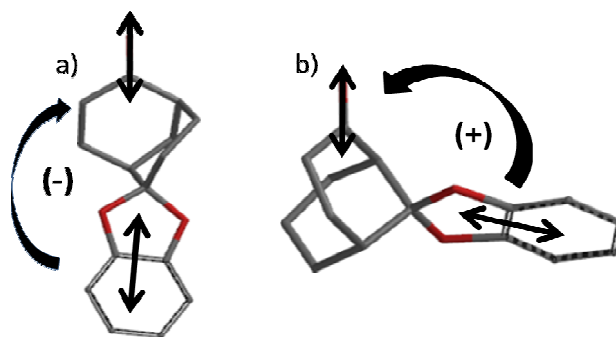
Ketokateholio **3** AD spektre neigiamo Cotton'o ženklų juostą apie 242 nm, atitinka neigiamas šuolis apie 279 nm, kurio  $R_{vel} = -3,4$  cgs. Remiantis skaičiavimais šią juostą sukuria sužadėjimas 65→66 (99%) iš kateholio jungiančiosios  $\pi$  į skiriančiąją karbonilo  $\pi$  orbitales. Vadinas, tarp kateholio ir karbonilo chromoforų yra krūvio pernašos sąveika. Šiuo atveju galima taikyti izoliuoto krūvio pernašos taisyklę skirtą kompleksiniams junginiams: jei krūvis pernešamas pagal laikrodžio rodyklę (kairės rankos taisyklė), tai turime gauti



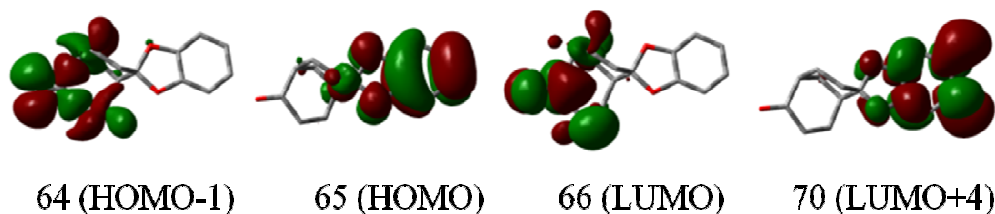
neigiamo Cotton'o ženklo juostą (**Paveikslas 15**)<sup>57</sup>. Tokio pat tipo junginyje **8** taip pat turėtų egzistuoti ši krūvio pernaša, o šiuo atveju ji turėtų būti priešingo ženklo, ką ir stebime eksperimentiniame junginio **8** spektre, jame stebime teigiamą juostą apie 240 nm.



**Paveikslas 14.** Karbonilo oktantų (a, b) ir benzeno sektorių taisyklė (c, d) junginiams **3**, **8** (raudononas stačiakampis žymi katecholio chromoforą).



**Paveikslas 15.** Izoliuoto krūvio pernašos taisyklė ketokatecholiams **3** ir **8**.



**Paveikslas 16.** Junginio **3** molekulinės orbitalės.

Akivaizdu, kad TD-DFT skaičiavimo metodai duoda gan prastą atitikimą eksperimentiniams duomenims, nes šuolių energijos yra artimos molekulės jonizacijos energijoms, todėl šiuo atveju būtina įvesti difuzines funkcijas. Taip pat dideli netikslumai atsiranda įvertinat krūvio pernašą tarp chromoforų, ypač

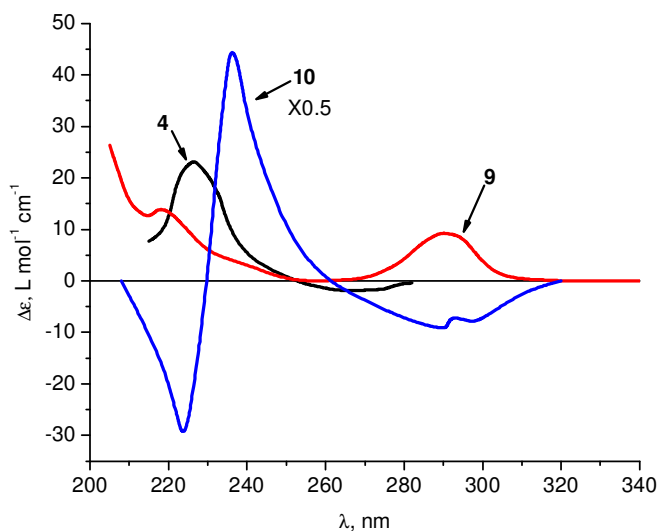
jei tarp jų yra dideli atstumai (junginio **3** atveju – apie 6 Å, **8** – 4 Å). Tozer'is parodė, kad TD-DFT prastai prognozuoja krūvio pernašą<sup>58</sup>. Taigi, siūloma skaičiavimuose naudoti tolimojo poveikio funkcionalus, kurie kiek tiksliau gali įvertinti kuloninę sąveiką tarp chromoforų<sup>59</sup>. Deja, panaudotas metodas CAM-B3LYP/6-311G++(dp), kuriame yra tolimojo poveikio funkcionalas, taip pat gerų rezultatų nedavė, o skaičiavimai naudojat CAM-B3LYP/aug-pVDZ metodą, deja, nekonvergavo.

Teigiamo Cotton'o ženklą signalą junginio **3** AD spektre apie 222 nm sukuria rotacinė jėga ( $R_{vel} = 11,1$  cgs, 233 nm). Šiai jėgai didžiausią įtaką daro sužadınimas iš jungiančiosios į skiriančiąją bendrą katecholio  $\pi$  ir deguonies atomo n orbitales 65→70 (78%) (**Paveikslas 16**). Šios katecholio  $\pi$  ir O atomo n orbitalės įtakoja biciklo chiralinei aplinkai yra kiek pasvirusios viena kitos atžvilgiu, tačiau ženklą nustatyti empiriškai sudėtinga.

Atvejais, kai stebima juosta būdinga  $^1L_b$  šuoliui, turėtų galioti benzeno sektorių taisyklė. Takeda su kolegomis pritaikė šią taisyklę ir nustatė likorino ir panašių junginių absoliučiasias konfigūracijas<sup>60</sup>. Taigi, ši taisyklė tinka nustatant ir monokatecholio **7**, ir dikatecholio **2** juostų apie 280 nm  $^1L_b$  šuolio Cotton'o ženklą (**Paveikslas 14**, analogiška c). Dikatecholyje **2** tarp chromoforų galėtų būti eksitoninė sąveika (ES), nes šiame chromofore apie 240 nm yra leistinas  $^1L_a$  šuolis, bet chromoforų plokštumos beveik statmenos viena kitai (kampas apie 80°). O elektroninio šuolio dipolio pokyčio momentai (edpm) yra lygiagretūs, todėl vieno chromoforo edpm negali indukuoti kito mdpm. Šios sąveikos tarp katecholio chromoforų negali būti. Vadinasi, teigiamo Cotton'o ženklą juostą apie 236 nm sukuria  $\pi$  orbitalių esančių skirtinguose katecholio chromoforuose pasisukimas vienas kitų atžvilgiu, kurį įtakoja chiralinė biciklo aplinka.

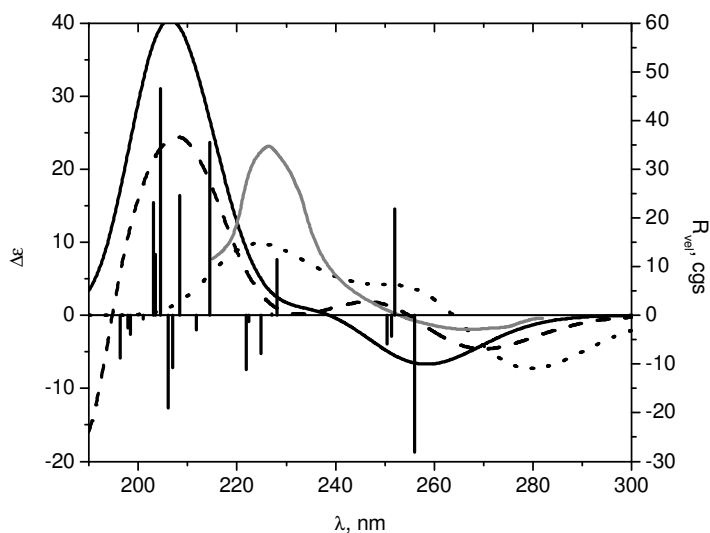
Interpretuojant AD spektrus junginių **4**, **9** ir **10**, turinčių indolo ir 1,2-metilendioksibenzono (katecholio) chromoforus, labai sudėtinga, nes jie absorbuoja beveik tose pačiose bangos ilgių srityse. Štai indolo chromoforui yra būdingos juostos yra apie 300 nm ( $^1L_b$ ), 290 nm ( $^1L_a$ ), 230 nm ( $^1B_b$ ) ir 210 nm ( $^1B_a$ )<sup>61</sup>, o 1,2-metilendioksibenzono – 280 nm ( $\alpha$  arba  $^1L_b$  juosta), 240 ( $p$

arba  $^1L_a$  juosta). Taigi, junginio **4** UV spektre stebime tris juostas, kurių bangos ilgiai – 283 nm (289 nm petys), 228 ir 199 nm. O **4** AD spektre stebimos tik dvi juostos: teigiamo Cotton'o ženklų intensyvi juosta 226 (+23) ir neigiama – 267 (-2,0). Palyginimui pateikti junginių **9** ir **10** AD spektrai (**Paveikslas 17**).



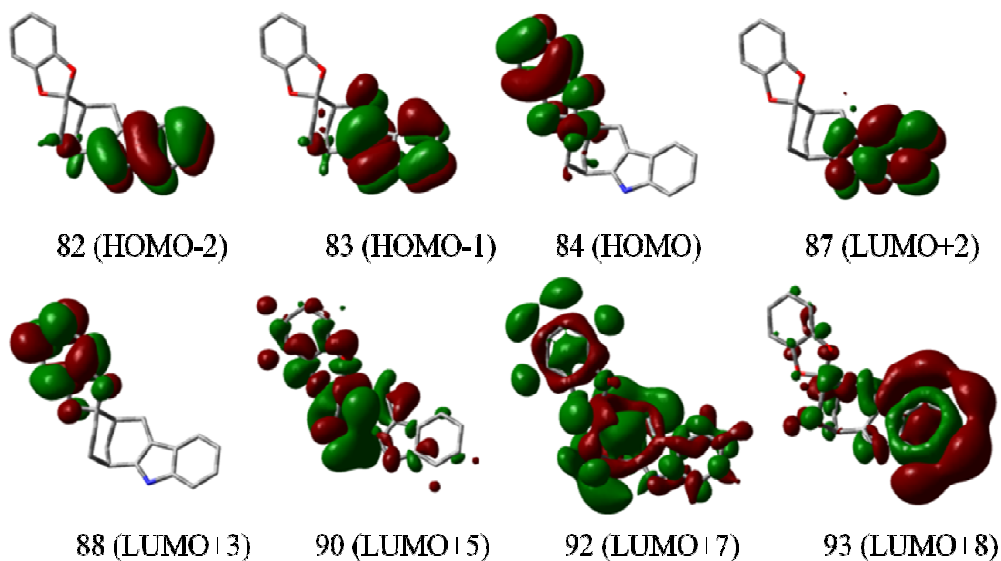
**Paveikslas 17.** Junginių turinčių 1,2-metilendioksibenzeno ir indolo chromoforus AD spektrai etanolyje: **4** (juoda), **9** (raudona) ir **10** (mėlyna, intensyvumas sumažintas du kartus).

Galima prognozuoti, kad junginio **4** neigiama juosta apie 270 nm susideda iš  $^1L_a$  ir  $^1L_b$  indolo chromoforo ir 1,2-metilendioksibenzeno  $\alpha$  juostų. Šiuo atveju turėtų egzistuoti ir eksitoninė sąveika (ES) tarp indolo ir 1,2-metilendioksibenzeno chromoforų, tačiau ši sąveika galima tik tarp intensyvių ir neuždraustų  $^1L_a$  šuolių. Sakykime, junginyje **10** turinčiame du vienodus indolo chromoforus yra stebima teigiamo ženklų eksitoninė sąveika, kuri įrodyta ir teoriškai (**Paveikslas 17**)<sup>56</sup>. Tačiau ES pasireiškia tik tarp panašios sužadavimo energijos šuolių, o šiuo atveju tarp  $^1L_a$  šuolių yra apie 50 nm skirtumas, todėl sąveika mažai tikėtina. Iš junginio **9** AD spektro taip pat galima spręsti, kad nėra ES tarp chromoforų, stebime tik atskirus signalus būdingus atskiriems chromoforams.



**Paveikslas 18.** Junginio **4** eksperimentinis (pilka) ir apskaičiuoti TD-DFT įvairiais metodais AD spektrai (B3LYP/6-31G(dp), —; B3LYP/6-31G++(dp), ····; CAM-B3LYP/6-311G++(dp), —). Visų spektrų  $\sigma = 0,30$  eV. Papildomai pateiktos  $R_{\text{rot}}$  rotacinės jėgos apskaičiuotos CAM-B3LYP/6-311G++(dp) metodu.

Junginio **4**, turinčio katecholio ir indolo chromoforus, apskaičiuoti AD spektrai įvairiais DT-DFT metodais gerokai skyrėsi. Sakykime, apskaičiuotame B3LYP/6-31G(dp) ir pridėjus papildomas difuzines funkcijas B3LYP/6-31G++(dp) metodais AD spektre prastai prognozuojamos rotacinės jėgos, kurios yra 250-280 nm bangų intervale. Ši problema kiek išspręsta pritaikius tolumojo poveikio funkcionalą ir pridėjus poliarizacinių ir difuzinių funkcijų - CAM-B3LYP/6-311G++(dp) metodu. Deja, šios molekulės AD spektro nepavyko apskaičiuoti naudojant aug-cc-PVDZ metodą, nes skaičiavimai nekonvergavo. Suskaičiuotų juostų padėčių gan didelis neatitikimas rodo, kad jas įtakoja krūvio pernaša tarp aromatinių chromoforų (**Paveikslas 18**).



**Paveikslas 19.** Junginio 4 molekulinės orbitalės.

Taigi, remiantis atliktais skaičiavimais CAM-B3LYP/6-311G++(dp) metodu, galima teigti, kad neigiamo ženklo signalą apie 267 nm sukuria dvi didžiausio intensyvumo rotacinės jėgos ( $R_{\text{rot}} = -28,1$  ir  $21,1$  cgs) esančios apie 256 ir 252 nm. Šios jėgos yra arti viena kitos ir priešingų ženklų, todėl joms sumuojantis sukuriamas neigiamo ženklo silpna juosta. Šuolis apie 256 nm sudarytas iš sužadinių tarp katecholio jungiančiųjų  $\pi$  į skiriančiąsias  $\pi$  indolo chromoforo 84→87 orbitales, tai sudaro 35% indelio į šuolį. Šis sužadinimas yra akivaizdi krūvio pernaša iš katecholio į indolo chromoforus. Dar šią rotacinę jėgą lemia sužadinimas iš jungiančiųjų į skiriančiąsias  $\pi$  katecholio orbitales 84→88 (22%), tai atitinka  ${}^1L_a$  sužadinimą. Kadangi lemiamą indėlį įneša krūvio pernaša, tai ji ir nulemia neigiamą Cotton'o ženklą, kurį galim nustatyti pagal, jau minėtą, taisyklę: krūvis pernešamas pagal laikrodžio rodyklę – ženklas neigiamas. O šalia esančią teigiamą rotacinę jėgą apie 252 nm nulemia sužadinimas iš indolo  $\pi$  į bendras biciklo ir katecholio  $\sigma$  orbitales 83→90 (47%). Šiuo atveju vyksta krūvio pernaša priešinga kryptimi ir ženklas teigiamas (**Paveikslas 19**).

Identifikuoti intensyvesnę teigiamą juostą apie 226 nm sukuriančias rotacines jėgas yra daug sunkiau, nes ją kuria labai daug teigiamų ir neigiamų rotacinių jėgų. Tačiau galima atrinkti pačias didžiausias jėgas, kurios

daugiausia ir lemia juostos padėtį bei ženklą. Šios atrinktos rotacinės jėgos yra apie 215 nm ( $R_{\text{vel}} = 35,4$  cgs), 209 nm ( $R_{\text{vel}} = 24,6$  cgs) ir 205 nm ( $R_{\text{vel}} = 46,5$  cgs). Pirmą jėgą daugiausiai lemia sužadimas iš jungiančiųjų  $\pi$  katecholio į skiriančiąsias bendras junginio 84→92  $\sigma$  orbitales (22%). O jėgą apie 209 nm – iš jungiančiųjų į skiriančiąsias 82→87  $\pi$  indolo orbitales (28%), tai atitinka  ${}^1B_a$  sužadimą. Trečią intensyviausią rotacinę jėgą apie 205 nm – iš jungiančiųjų katecholio  $\pi$  į skiriančiąsias biciklo ir indolo 84→93  $\sigma$  orbitales (20%). Kaip matome, didžiausią įtaką šiai juostai daro šuoliai  $\pi \rightarrow \sigma^*$ . Šios orbitalės nėra lygiagrečios, o kiek pasvirusios dėl biciklo chiralinės aplinkos viena kitų atžvilgiu, todėl sukuriama teigiama rotacinė jėga. Tačiau empiriškai numatyti ženklą yra labai problematiška.

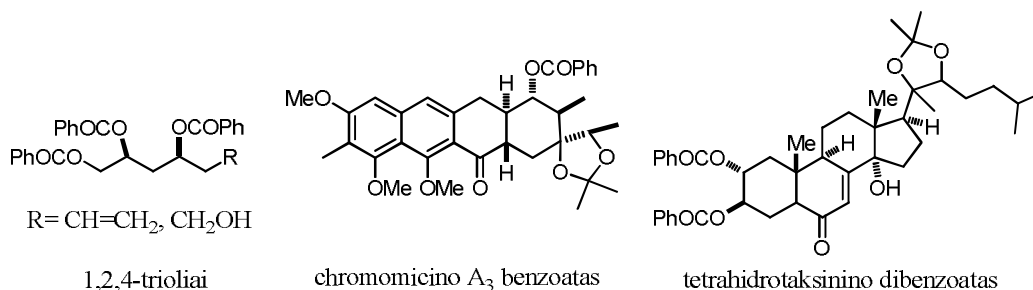
Išnagrinėjus 2,6-pakeisto junginio **4** atvejį, galime daryti ir keletą išvadų apie analogiškus pakaitus turinčio 2,9-pakeisto junginio **9** chiroptines savybes. Matomai, teigiamo Cotton'o ženklo signalą apie 290 nm sukuria krūvio pernaša iš katecholio į indolo chromoforą, kurios ženklas bus teigiamas, nes pernaša vyksta prieš laikrodžio rodyklę.

Taigi, junginiuose turinčiuose katecholio ir karbonilo arba katecholio ir indolo chromoforus vyksta vidumolekulinė krūvio pernaša, nors atstumai tarp chromoforų ir yra gan dideli (apie 6–7 Å). Pastebėta, kad krūvio pernašai tarp katecholio ir karbonilo chromoforų junginiuose **3** ir **8** kampai tarp chromoforų nedaro jokios įtakos. Todėl galime tikėtis, kad esant panašiam atstumui gali vykti ir tarpmolekulinė krūvio pernaša.

### **1.3 Diastereomerinių dibenzoatų biciklo[3.3.1]nonano pagrindu sintezė ir chiroptinės savybės**

Jei molekulėje yra du chromoforai pasižymintys stipriais edpm, tai jie gali sąveikauti erdvėje, sukurdami eksitoninę sąveiką. Kaip minėta literatūrinėje dalyje, ši sąveika plačiai taikoma nustatant chiralinių gamtinių junginių absoliučiąsias konfigūracijas<sup>62</sup>, arba atliekant žinomos konfigūracijos junginių konformacinę analizę<sup>63</sup>. Savo ruožtu, benzoatais galima funkcionalizuoti UV/AD neaktyvius alkoholius, taip nustatant jų

konfigūracijas. Pirmą kartą šiuo būdu buvo nustatytos 1,2,4-triolių<sup>64</sup>, chromomicino A<sub>3</sub><sup>65</sup> ir steroido tetrahidrotaksinino<sup>66</sup> absoliučiosios konfigūracijos (**Paveikslas 20**).

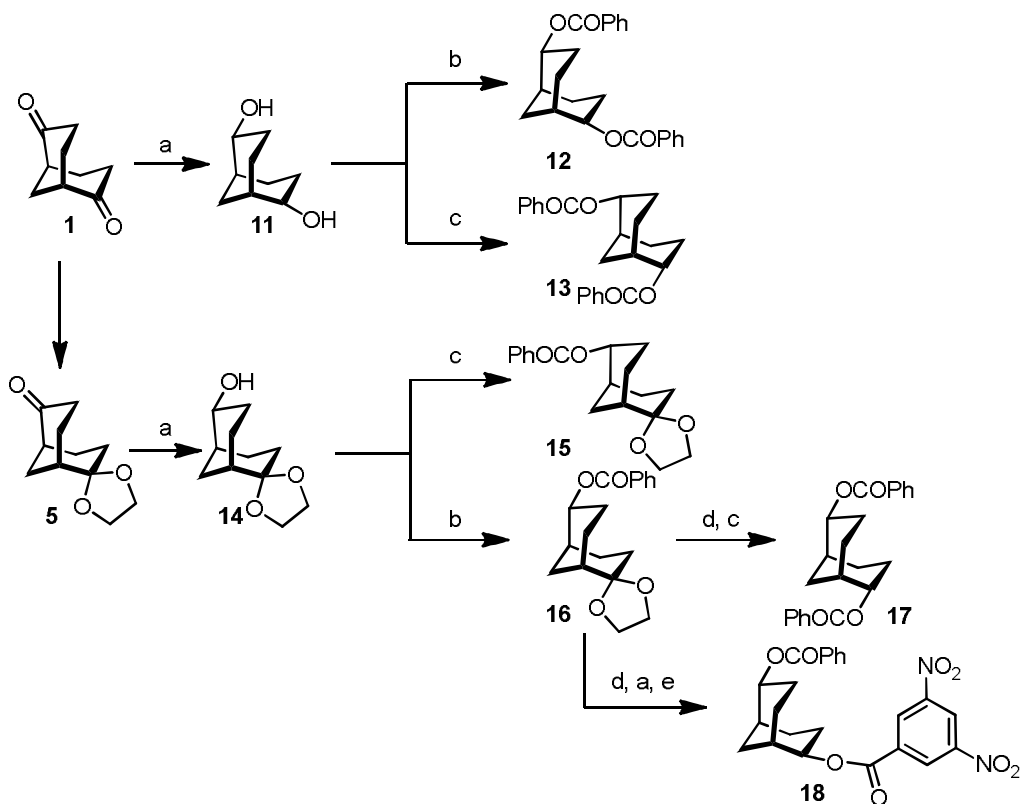


**Paveikslas 20.** 1,2,4-Triolių, chromomicino A<sub>3</sub> ir tetrahidrotaksinino benzoatų struktūros.

Tačiau literatūroje nėra nagrinėta tirpiklių įtaka eksitoninei sąveikai tarp dibenzoatų. Biciklo[3.3.1]nonano fragmentas yra konformaciškai labilus ir žinant gautų junginių absoliučiąją konfigūraciją galima nagrinėti tirpiklių įtaką konformacijoms ir sąveikai tarp chromoforų. Taip pat galima nagrinėti eksitoninę sąveiką esant skirtingiems aromatiniais pakaitams. Tuo tikslu susintezuoti diastereomeriniai biciklo[3.3.1]nonano dibenzotatai ir iširtos jų chiroptinės savybės.

### 1.3.1 Diastereomerinių biciklo[3.3.1]nonano dibenzoatų sintezė

Junginiai **11-18** susintezuoti iš enantiomeriškai gryno (+)-(1*S*,5*S*)-biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono **1** (**Schema 2**). Selektivi karbonilinių grupių redukcija pradiniame junginyje **1** atlikta naudojant natrio borhidridą susidarant *endo*, *endo*-(+)-(1*S*,2*R*,5*S*,6*R*)-2,6-dioliui **11**. Anksčiau buvo parodyta, kad šis reduktorius selektyviausiai redukuoja dioną **1**<sup>67</sup>.



**Schema 2.** Reagentai ir sąlygos: a)  $\text{NaBH}_4$ , MeOH,  $0^\circ\text{C}$ ; b)  $\text{PhCOCl}$ , DIPEA, DMAP (kat.),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C} \rightarrow 40^\circ\text{C}$ ; c)  $\text{PhCO}_2\text{H}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$ , DIAD, THF,  $0 \rightarrow 60^\circ\text{C}$ ; d) p-TsOH $\cdot$ H $_2\text{O}$ , acetonas,  $40^\circ\text{C}$ ; e) 3,5-dinitrobenzoilchloridas, DIPEA, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C} \rightarrow 40^\circ\text{C}$ .

*Endo, endo*-dibenzoatas **12** gautas naudojant standartinę esterių sintezės metodą, t.y. šildant diolį **11** esant benzoilchloridui, bazei ir katalizatoriui – DMAP. Atitinkamai, *exo, exo*-dibenzoatas **13** – standartinėmis Mitsunobu reakcijos sąlygomis: šildant uždarame inde esant  $\text{PhCO}_2\text{H}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$  ir DIAD. Šių reakcijų išeigos yra gana vidutinės (atitinkamai 55 ir 45%), nes šiomis sąlygomis diolis **11** prastai tirpo dichlormetane ir tetrahidrofurane.

Gauti junginiai identifikuoti  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektroskopijos metodais. Iš šių spektrų matyti, kad dibenzotai **12** ir **13** yra  $C_2$  simetrijos, atitinkamai *diendo* junginyje **12** stebimas vandenilių, esančių apie 5,20 m.d. ir prie biciklo skeleto  $C_{2,6}$  anglies atomų skilimas į dubletų dubletų dubletą. Šie *exo*-vandeniliai sąveikauja su vandeniliais esančiais prie  $C_{3,7}$  ir  $C_{1,5}$ , esant didelėms sukiniio-sukinio sąveikos konstantoms (atitinkamai 11,2, 6,4, 4,9 Hz). Palyginimui toje



pačioje padėtyje esantys *endo*-vandeniliai junginyje **13** sudaro platų multipletą, tai rodo, kad šios atitinkamos sąveikos konstantos yra mažesnės nei junginio **12** atveju. Taigi, gautus *endo* ir *egzo*-dibenzoatus galime nesunkiai identifikuoti lyginant jų vandenilių, esančių prie benzoilo pakaito, sąveikos konstantas. Šių junginių  $^{13}\text{C}$  BMR ir IR spektrai praktiškai identiški.

*Egzo*, *endo*-dibenzotas **17** susintezuotas iš monoblokuoto junginio **5**. Pastarąjį suredukavus natrio borhidridu gautas junginys **14** ir esterinant gautas junginys **16** arba Mitsunobu reakcijos sąlygomis gautas junginys **15**. Vėliau gautą *endo*-monobenzoatą **16** paveikus *p*-toluensulfonilchloridais monohidratu acetone deblokuojama karbonilgrupė. Gautų junginių papildomai negrūdinant ir tiesiog redukuojant gaunamas atitinkamas *endo*-olis, ir iš jo Mitsunobu sąlygomis gautas *egzo*, *endo*-dibenzoatas **17**. Šio junginio  $^{13}\text{C}$  BMR spektre stebima 18 anglies atomų signalų, tai rodo, kad junginys **17** nėra  $C_2$  simetrijos.

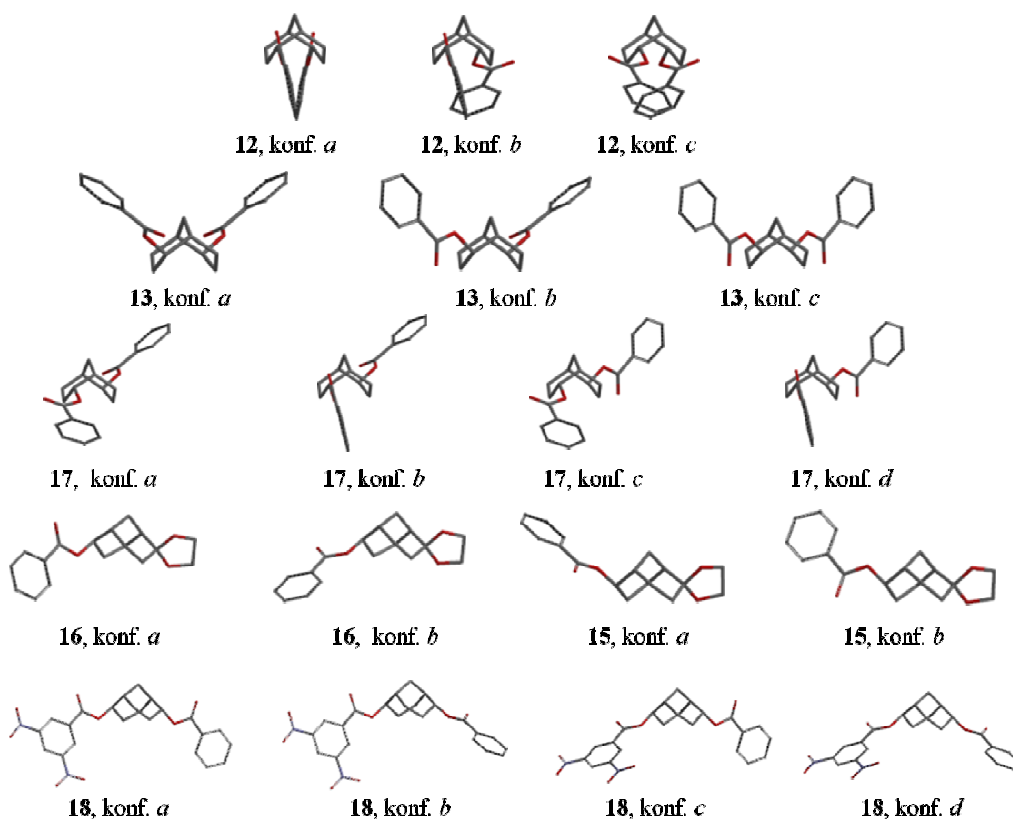
Panašiomis sąlygomis buvo gautas ir nesimetrinis *endo*, *endo*-diesteris **18** turintis benzoil- ir 3,5-dinitrobenzoil- pakaitus. Junginio **18** IR spektre stebimos charakteringos  $\text{NO}_2$  grupės svyravimams juostos – 1547 ( $\nu_{\text{asim}}(\text{N-O})$ ) ir 1345 ( $\nu_{\text{sim}}(\text{N-O})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.3.2 Mono ir diesterių konformacinė analizė

Mono-**15**, **16** ir dibenzotatų **12**, **13**, **17** ir **18** konformerų paieška atlikta Monte Carlo metodu molekulinės mechanikos (MMFF94) jėgos lauku. Paminėtina, kad visi gauti junginiai egzistuoja kėdės-kėdės konformacijoje. Apskaičiuotų kėdės-valties konformacijų energijos yra apie 4-6 kcal/mol didesnės palyginus su stabiliausio konformero energija. Jų skaičius buvo sumažintas atmetus konformerus, kurių energijos skirtumas lyginant su stabiliausiu konformeru didesnis nei 1 kcal/mol, o diesterio **18** – 2 kcal/mol. Atrinkti stabiliausi konformeriai optimizuoti DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu (**Lentelė 3**).

Benzoatų pakaitai egzistuoja būdingose konformacijose – jie gali laisvai sukstis apie (O)C-O ryšį, tačiau stabiliausios konformacijos yra statistiškai pasiskirsčiusios, kad tarp biciklo H-C<sub>2,6</sub> vandenilio ir esterio karbonilgrupės

būtų *sin* išsdėstymas. Lentelėje papildomai pateiktas ir benzoato chromoforo posūkio kampas (O)C-O-C-H. Šie kampai gali būti tiek teigiami, tiek neigiami ir svyruoja tarp 20-40°. Skaičiavimai parodė, kad junginiams **12** ir **13** egzistuoja trys stabiliausi konformerai, tarp kurių stabiliausi (*a*)  $C_2$  simetrijos. Tuo tarpu *egzo*, *endo*-**17** ir *diesterio*-**18** (neturinčių  $C_2$  simetrijos) egzistuoja keturi stabiliausi konformerai, kurie pasiskirstę labai panašiai. Monoesteriai **15** ir **16** egzistuoja dviejose panašios energijos konformacijose. Atitinkamai kampai (O)C-O-C-H yra apie 30° ir priešingų ženklų (**Paveikslas 21**).



**Paveikslas 21.** Junginių **12**, **13**, **15-17** ir **18** apskaičiuotos konformacijos.

Taigi, skaičiavimai parodė, kad benzoato fragmentai yra labilūs, tačiau, kaip ir galima buvo tikėtis, kampai tarp šuolių edpm yra tokių pat ženklų visiems to paties junginio konformerams ir svyruoja tarp 47-106°.

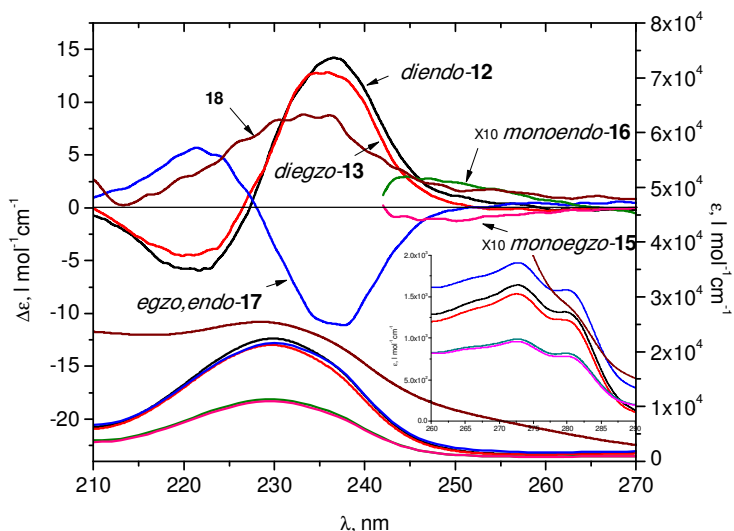
**Lentelė 3.** Junginių **12, 13, 15, 16, 17** ir **18** konformacinė analizė. Papildomai pateikta benzoatų pasisukimo ((O)C-O-C-H) kampai ir kampai tarp šuolių momentų.

Esteris	Konfor. (simetrija)	$\Delta E$ , kcal/mol	Pasiskirs., %	Posūkio kampas, (°)	Kampas, (°)
<i>Diendo-12</i>	<i>a</i> ( $C_2$ )	0	45,5	-32,7	46,6
	<i>b</i> ( $C_1$ )	0,21	31,9	-31,3, 32,3	73,3
	<i>c</i> ( $C_2$ )	0,41	22,6	30,9	86,2
<i>Diegzo-13</i>	<i>a</i> ( $C_2$ )	0	40,4	34,6	79,3
	<i>b</i> ( $C_1$ )	0,01	39,6	32,2, -35,2	63,8
	<i>c</i> ( $C_2$ )	0,42	20,0	-36,4	37,7
<i>Endo, egzo-17</i>	<i>a</i> ( $C_1$ )	0	34,0	34,2, 34,3	-68,6
	<i>b</i> ( $C_1$ )	0,16	26,1	-32,7, 33,9	-91,5
	<i>c</i> ( $C_1$ )	0,27	21,45	34,9, -33,9	-93,7
	<i>d</i> ( $C_1$ )	0,36	18,45	-32,3, -34,6	-107,5
<i>Monoendo-16</i>	<i>a</i> ( $C_1$ )	0	59,4	-30,2	-
	<i>b</i> ( $C_1$ )	0,94	40,6	29,5	-
<i>Monoegzo-15</i>	<i>a</i> ( $C_1$ )	0	58,8	32,0	-
	<i>b</i> ( $C_1$ )	0,89	41,2	-31,5	-
<i>Diendodinitro-18</i>	<i>a</i> ( $C_1$ )	0	34,2	-32,3, -28,8	46,0
	<i>b</i> ( $C_1$ )	0,73	25,5	31,4, -29,8	69,5
	<i>c</i> ( $C_1$ )	0,89	23,9	-31,8, 28,4	69,7
	<i>d</i> ( $C_1$ )	1,81	16,5	33,0, 32,0	88,4

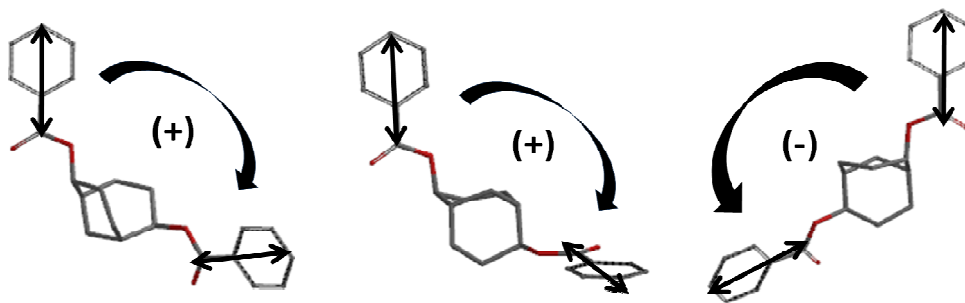
### 1.3.3 Esterių AD spektrų analizė

Benzoatų UV srityje stebimos  ${}^1B_a$  ir  ${}^1B_b$  (apie 190-200 nm), viduchromoforinė  $\pi \rightarrow \pi^*$  krūvio pernašos arba kitaip vadinama  ${}^1L_a$  (230 nm) ir mažo intensyvumo uždrausta  ${}^1L_b$  (apie 270 -280 nm) juostos<sup>68</sup>. Atitinkami AD aktyvios yra juostos esančios apie 190-200 nm ir 230 nm. Sprendžiant iš

konformacinės analizės metu gautų duomenų, aromatiniai chromoforai nėra lygiagretūs, taigi šiais atvejais galima eksitoninė sąveika (ES) tarp benzoatų chromoforų leistinių viduchromoforinių  $\pi \rightarrow \pi^*$  krūvio pernašos arba  ${}^1L_a$  šuolių. Šią prielaidą patvirtino esterių AD/UV spektrai (**Paveikslas 22**).



**Paveikslas 22.** Esterių AD ir UV spektrai etanolyje: **12** (juoda), **13** (raudona), **15** (rožinė), **16** (žalia), **17** (mėlyna) ir **18** (ruda). Mažesnis UV spektro tarpas (260 – 290 nm) vaizduoja mažo intensyvumo  ${}^1L_b$  juostas.



**Paveikslas 23.** Eksitoninės sąveikos chiralumo taisyklė junginių *diendo-12*, *diegzo-13* ir *egzo, endo-17* stabiliausiems konformerams.

Gauti AD spektrai patvirtina, kad tarp benzoatų egzistuoja eksitoninė sąveika (ES): *diendo-12* stebima teigiamo, *diegzo-13* taip pat teigiamo, o *egzo, endo-17* – neigiamo ženklo eksitoninė sąveika. Tai papildomai patvirtina ir tai, kad UV juostos maksimumas (apie 230 nm) priskiriamas  ${}^1L_a$  šuoliui yra ties

AD spektre stebimo ES taško, kuriame kreivė keičia ženklą ( $\Delta\epsilon = 0$ ). Skirtumas tarp šių taškų visiems esteriams, turintiems vienodus benzoato chromoforus, lygi 3,5 nm arba 0,08 eV. Šis dydis parodo tarpchromoforinę van der Walls'o sąveikos energiją. ES juosta esanti trumpesnių bangų srityje (apie 220 nm) yra mažiau intensyvi nei esanti ilgesnių bangų srityje (apie 235 nm), tai galima paaiškinti šuolių  ${}^1B_a$  ir  ${}^1B_b$  įtaka. Šie šuoliai nestebimi benzoatų atveju, nes juos užkloja etanolio sugertis.

Junginių *diendo-12*, *diegzo-13* ir *egzo, endo-17* stabiliausiems konformerams (konf. *a*) pritaikyta eksitoninės sąveikos chiralizmo taisyklė, kuri patvirtino gautų junginių **12**, **13** ir **17** AD spektre stebimą ES ženklą (**Paveikslas 23**). Reikia paminėti, kad visiems vieno junginio konformerams ši taisyklė numato tą patį ženklą, nes juose kampas tarp benzoatų chromoforų yra to paties ženklo.

*Monoendo-16* ir *monoegzo-15* esterių AD spektruose stebimi silpni platūs ir suskilę į smulkiają struktūrą signalai 255-260 nm intervale. *Monoendo-16* atveju stebimas teigiamo, o *monoegzo-15* - neigiamo Cotton'o ženklo signalai. Ši signalą sukuria uždraustas benzoato chromoforo  ${}^1L_b$  sužadimas, kurio edpm ir mdpm sąveikauja per vibracinius lygmenis.

Buvo ištirta tirpiklių įtaka AD spektrams. Junginių **12**, **13** ir **17** AD spektrai užrašyti skirtingo polingumo tirpikliuose: etanolyje, dichlormetane, cikloheksane ir 1,2,3-trifluoretanolyje (**Lentelė 4**).

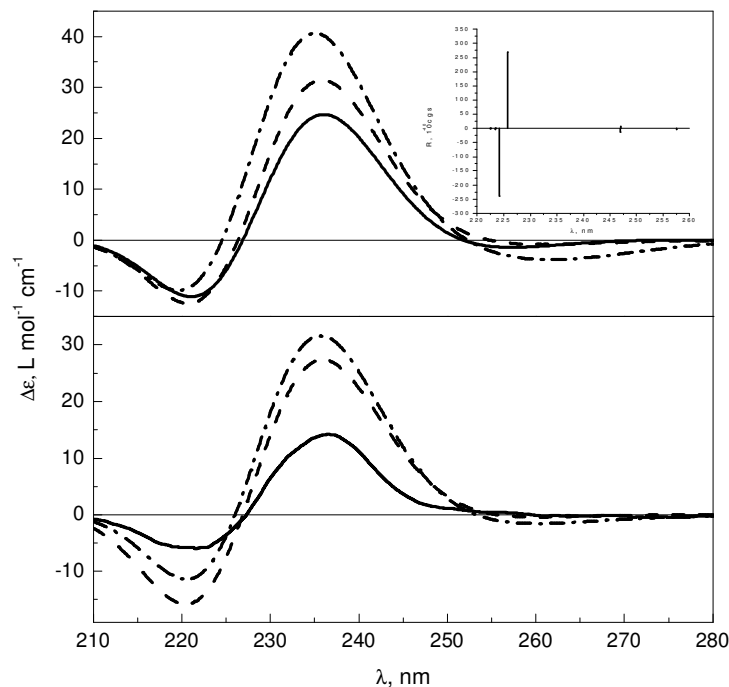
Literatūroje yra publikuoti keletas darbų skirtų tirpiklių įtakai AD spektrams: ketonų  $n \rightarrow \pi^*$  šuoliams<sup>69</sup>, pirimidino nukleotidų AD spektrams<sup>70</sup> ir konformaciškai labiliems junginiams, turintiems naftilo chromoforą<sup>71</sup>. Daugeliu atvejų tirpikliai daro įtaką junginių konformacijoms. Tačiau sprendžiant iš gautų AD ir UV duomenų skirtinguose tirpikliuose, nagrinėjamu atveju tirpikliai daro labai mažą poveikį ES signalų intensyvumui ir padėčiai. Šie AD spektrų intensyvumų skirtumai svyruoja apie 10%. Tai parodo, kad aplinkos dialektrinė skvarba mažai veikia konformerų pasiskirstymą.

**Lentelė 4.** Esterių **12**, **13** ir **17** AD ir UV spektriniai duomenys skirtinguose tirpikliuose.

Junginys	Tirpiklis	UV, $\lambda_{\max}$ , nm (lg $\epsilon$ )	AD, $\lambda_{\max}$ , nm ( $\Delta\epsilon$ , l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
<i>diendo-12</i>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	230 (4,34), 273 (3,20), 280 (3,11)	222 (-6,0), 237 (+14,2)
<i>diendo-12</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	230 (4,41), 273 (3,32), 280 (3,23)	222 (-5,3), 236 (+16,6)
<i>diendo-12</i>	Ciklo-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	228 (4,34), 272 (3,23), 280 (3,15)	222 (-3,6), 233 (+14,6), 236 (+13,9)
<i>diendo-12</i>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	230 (4,43), 270 (2,46)	221 (-7,5), 238 (+20,0)
<i>diegzo-13</i>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	230 (4,32), 273 (3,18), 280 (3,08)	221 (-4,5), 235 (+12,7)
<i>diegzo-13</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	230 (4,38), 273 (3,30), 280 (3,23)	221 (-2,2), 236 (+14,5)
<i>diegzo-13</i>	Ciklo-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	228 (4,40), 272 (3,28), 280 (3,18)	221 (-2,6), 233 (+15,7), 235 (+15,6)
<i>diegzo-13</i>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	231 (4,14), 271 (2,70), 281 (1,86)	221 (-6,7), 238 (+18,2)
<i>egzoendo-17</i>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	230 (4,34), 273 (3,28), 280 (3,20)	221 (+5,7), 236 (-11,0), 238 (-11,3)
<i>egzoendo-17</i>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	230 (4,38), 273 (3,30), 280 (3,20)	220 (+5,8), 222 (+5,7), 235 (-11,9), 237 (-11,9)
<i>egzoendo-17</i>	Ciklo-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	229 (4,43), 273 (3,38), 280 (3,32)	220 (+6,9), 233 (-12,3), 237 (-12,7)
<i>egzoendo-17</i>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	231 (4,38), 270 (2,04)	221 (+6,1), 237 (-14,3)

Palyginti teoriškai suskaičiuoti junginių **12**, **13** ir **17** kiekvieno konformero AD spektrai su eksperimentiškai gautais spektrais. Elektroninių šuolių energijos ir šuolių rotacinės jėgos suskaičiuotos TD-DFT metodu 6-31G(d) baziniu rinkiniu naudojant B3LYP funkcionalą. Suskaičiuoti 10 mažiausios energijos šuolių. Pasirinktas *ab initio* metodas buvo optimalus, nes

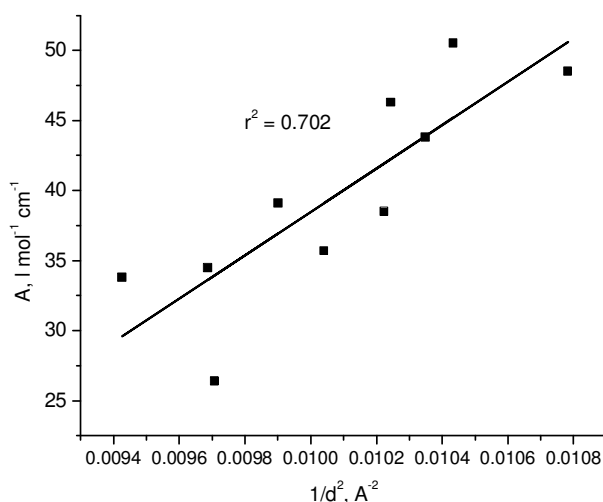
gerai atitiko eksperimentinius duomenis, ir buvo optimalus pagal skaičiavimo trukmę. Teoriniai spektrai pavaizduoti **paveiksluose 24, 26 ir 27**.



**Paveikslas 24.** Viršutinis spektras: *diendo-12* konformerų (*a*, —; *b*, - -; *c*, -.-.-) AD spektrai suskaičiuoti B3LYP/6-31G(d) metodu (mažesnis intervalas – suskaičiuotos rotacinės jėgos ( $R_{\text{vel}}$ ) konformerui *a*). Apatinis spektras: bendri spektrai junginiui **12** apskaičiuoti B3LYP/6-31G(d) (—) ir PCM/ B3LYP/6-31G(d) (-.-.-) metodais pagal Boltzmann'o pasiskirstymą, ir eksperimentinis **12** spektras (· ·) etanolyje. Visi apskaičiuoti spektrai koreguoti -5 nm ir pateikti  $\sigma=0,26$  eV.

Apskaičiuoti junginių diesterių **12** ir **13** konformerų AD spektrai yra labai panašūs tiek intensyvumu, tiek ir Cotton'o ženklu. Šiais atvejais apskaičiuota teigiama ES tarp  $^1L_a$  šuolių. Teoriškai žinoma, kad didžiausios ES amplitudės ( $A = |\epsilon_+ + \epsilon_-|$ ) tarp netolimų benzoatų stebimos, kai kampas tarp šių chromoforų yra apie  $70^\circ$ . Ši amplitudė atvirkščiai proporcinga atstumo tarp chromoforų kvadratu<sup>72</sup>. Junginiui **12** didžiausios amplitudės ( $A = 50,5$  ir  $43,8$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) yra konformerams *c* ir *b*, kuriems suskaičiuoti atstumai ir kampai tarp šuolių momentų yra atitinkamai  $9,79 \text{ \AA} / 86,2^\circ$  ir  $9,83 \text{ \AA} / 73,3^\circ$ .

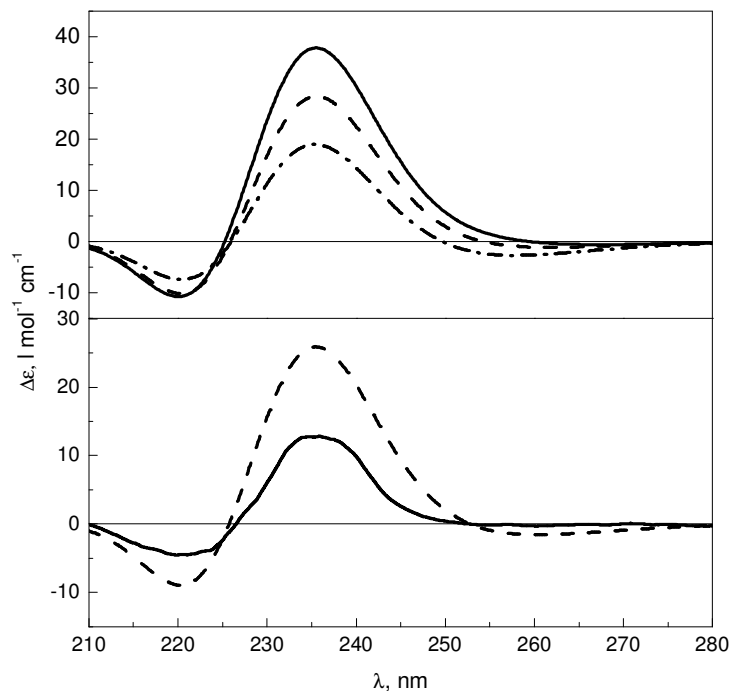
Konformere *a* atstumas ir kampas atitinkamai 9,98 Å/ 46,6° ir apskaičiuota amplitudė yra mažiausia ( $A = 35,7 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). O junginiui **13** konformerams *a-c* apskaičiuotos amplitudės yra atitinkamai  $A = 48,5, 38,5$  ir  $26,4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , o apskaičiuoti atstumai – 9,63, 9,89 ir 10,2 Å. Esteriui *egzo, endo-17* didžiausią įnašą duoda konformero, tarp kurio chromoforų atstumas yra mažiausias (9,88 Å), ES amplitudė. Tai parodo, kad DFT metodu suskaičiuoto ES amplitudėms didžiausią įtaką daro atstumas tarp sąveikaujančių benzoato chromoforų.



**Paveikslas 25.** TD-DFT metodu apskaičiuotų ES amplitudžių priklausomybė nuo  $1/d^2$ .

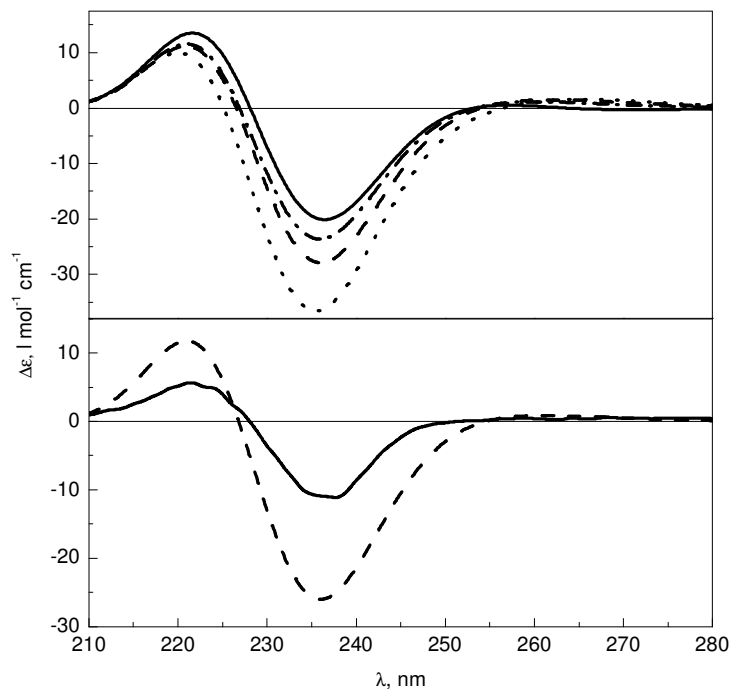
Gauta apskaičiuotų ES amplitudžių priklausomybė nuo atstumo (*d*) tarp šuolių momentų, kurie gauti atlikus konformacinę analizę. Rastas sąryšis tarp amplitudžių ir  $1/d^2$  (**Paveikslas 25**), nors koreliacija yra prasta, nes neįvertinti kampai tarp chromoforų. Iš to galime nustatyti apytikslų atstumą tarp benzoatų šuolių momentų, kai sąveikos tarp chromoforų jau nebus. Šis atstumas benzoato chromoforui apytiksliai lygus 12 Å.





**Paveikslas 26.** Viršutinis spektras: *diegzo-13* konformerų (*a*, —; *b*, - -; *c*, -·-·) AD spektrai suskaičiuoti B3LYP/6-31G(d) metodu. Apatinis spektras: bendras spektras junginiui **13** pagal Boltzmann'o pasiskirstymą ir eksperimentinis **13** spektras (—) etanolyje. Visi apskaičiuoti spektrai koreguoti -5 nm ir pateikti  $\sigma = 0,26$  eV.

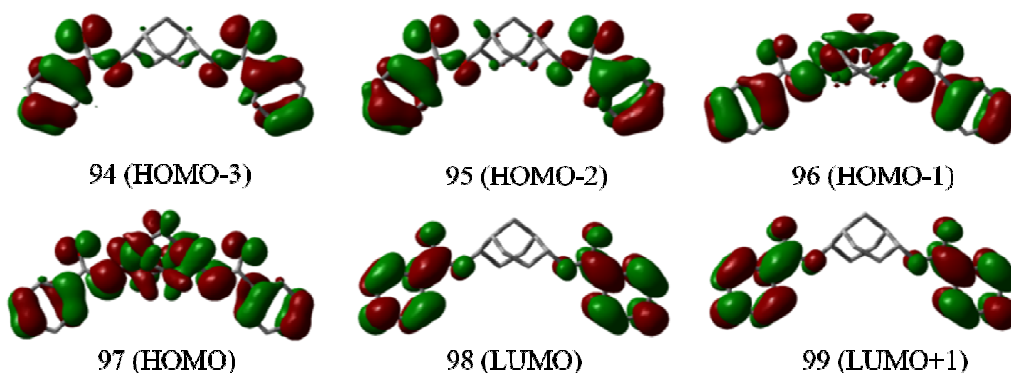
Esterių **12**, **13** ir **17** apskaičiuoti AD spektrai gana gerai atitinka eksperimentinius. Kaip jau buvo minėta, šuolių intensyvumų negalima tiksliai numatyti dėl Heisenberg'o neapibrėžtumo tarp sužadintų būsenų gyvavimo trukmių. Taip pat pastebėta, kad apskaičiuotuose junginių **12**, **13** ir **17** AD spektruose stebime silpnų rotacinių jėgų šuolius 250-260 nm spektro intervale, tai atitinka  ${}^1L_b$  šuolius, kurie eksperimentiniuose AD spektruose nestebimi. Pažymėtina, kad šiems junginiams atlikus AD spektrų skaičiavimus pusiau empiriniu ZINDO metodu gautos daug didesnės rotacinės jėgos priskiriamos  ${}^1L_b$  šuoliams, taip pat apskaičiuoti ES signalai lyginant su eksperimentiniu spektru buvo pasislinkę apie 20 nm į trumpesnių bangų pusę. Taigi, ZINDO metodu apskaičiuoti AD spektrai prastai atitiko eksperimentinius.



**Paveikslas 27.** Viršutinis spektras: *exo*, *endo*-**17** konformerų (*a*, —; *b*—; *c*, —·—; *d*, ····) AD spektrai suskaičiuoti B3LYP/6-31G(d) metodu. Apatinis spektras: bendras spektras junginiui **17** pagal Boltzmann'o pasiskirstymą ir eksperimentinis **17** spektras (—) etanolyje. Visi apskaičiuoti spektrai koreguoti -5 nm ir pateikti  $\sigma = 0,26$  eV.

Atlikę molekulinę orbitalių (MO) analizę junginio **12** stabiliausiai konformerui *a* patvirtinome, kad tarp chromoforų egzistuoja ES. Suskaičiuotų spektrų ES yra kaip du vienas šalia kito priešingų ženklų, turintys dideles rotacines jėgas, šuoliai: apie 226 nm ( $R_{\text{vel}} = 268,9$  cgs) ir apie 224, nm ( $R_{\text{vel}} = -240,1$  cgs) (**Paveikslas 24** viršutinės dalies mažasis grafikas). Iš MO analizės tampa aišku, kad šiuos šuolius sudaro vienelektroniniai sužadainimai iš aukščiausios energijos užimtos (HOMO) ir atitinkamų HOMO-3, HOMO-2 ir HOMO-1 orbitalių į žemiausios energijos laisvą (LUMO) ir LUMO+1 orbitales. Sužadainimai 95→99 ir 94→98 yra poliarizuoti išilgai ilgosios benzoato chromoforo ašies ir teigiamai rotacinei jėgai prie 226 nm turi

dominuojantį indėlį (37% ir 33%). Kitų sužadinių 97→99 ir 96→98 įtaka šiai rotacinei jėgai yra daug mažesnė, atitinkamai 11 ir 8,0 %. Neigiamo ženklo rotacinė jėga yra apie 224 nm ( $R_{vel} = -240,1$  cgs). Šiai jėgai įtaką daro vienelektroniniai sužadiniai: 95→98(41%), 94→99 (28%) ir 97→98 (16%). Šie sužadiniai, kaip ir teigiamai rotacinei jėgai, yra tarp bendrų jungiančiųjų ir skiriančiųjų benzoato chromoforo MO, tik skiriasi jų tarpusavio ženklai. Tai parodo, kad ES atsiranda sąveikaujant benzoatų  $^1L_a$  šuoliams (**Paveikslas 28**).



**Paveikslas 28.** Junginio **12** konformero *a* molekulinės orbitalės apskaičiuotos B3LYP/6-31G(d) metodu, dalyvaujančių ES tarp benzoato chromoforų.

Junginių **12**, **13** ir **17** AD spektrai apskaičiuoti B3LYP/6-31G(d) metodu vakuume ir jų pasislinkimą į ilgesnes bangas lyginant su eksperimentiniu AD galima paaiškinti neįvertinta tirpiklių įtaka ir vibraciniais efektais<sup>73</sup>. Siekiant įvertinti šiuos efektus, *diendo-12* esterio konformeri dar kartą optimizuoti B3LYP/6-31G(d) metodu papildomai naudojant Poliarizuoto Kontinuumo Modelį (Polarizable Continuum Model – PCM) etanoliui, ir vėliau, naudojantis tais pačiais modeliais ir metodais apskaičiuoti kiekvieno konformero AD spektrai Gaussian programa. Apskaičiuotos konformerų struktūros praktiškai nesiskyrė nuo anksčiau apskaičiuotų B3LYP/6-31G(d) metodu: pastebėti labai maži pokyčiai atstumams tarp chromoforų ir (O)C–O–C–H kampams. Konformerų pasiskirstymui PCM modelis daro mažą įtaką (42,4, 33,3 ir 24,3%, atitinkamai *a*, *b* ir *c*). Vakuume ir TD-DFT/PCM/B3LYP/6-31G(d) kiekvienam junginio **12** konformerui prognozuojamas teigiamo ženklo ES. Apskaičiuotus AD spektrus susumavus pagal Boltzmann'o pasiskirstymą,

gautas teorinis AD spektras puikiai atitinka eksperimentinį (**Paveikslas 24**). Deja, naudojamas PCM modelis labai prailgina skaičiavimus palyginus su skaičiavimais atliktais vakuume ir neduoda reikšmingesnių skirtumų teoriniams AD spektrams.

Junginio **18**, kuriame yra du skirtingi benzoato ir 3,5-dinitrobenzoato chromoforai, AD spektre stebimi du teigiamo Cotton'o ženklo signalai apie 206 nm ir 230 nm. Stipriai akceptorinės nitrogrupės pasižymi stipriu batochrominiu efektu ir pastumia  $^1L_a$  juostą į ilgesnių bangų pusę lyginant su nepakeistu benzoatu. Tai galima pastebėti iš etil-3,5-dinitrobenzoato UV spektro - juosta stebima apie 380 nm<sup>74</sup>.

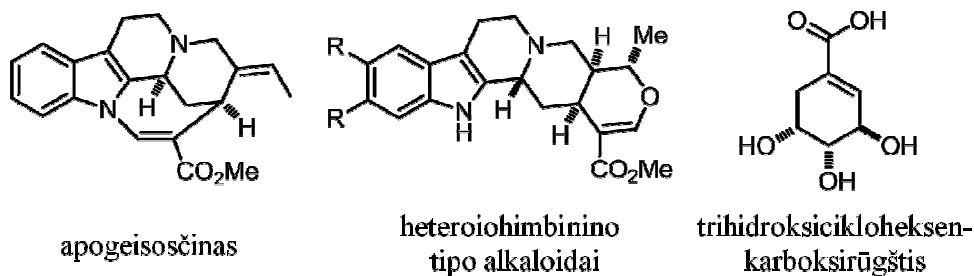
Parodėme, kad tarp esterių **12**, **13** ir **17** vienodų aromatinių chromoforų  $^1L_a$  šuolių egzistuoja ES, tačiau pakeitus vieną benzoato chromoforą kitokiomis elektroninėmis savybėmis pasižyminčiu 3,5-dinitrobenzoatu, ES sąveikos nepastebėta. Atlikta konformacinė analizė parodė, kad jokių reikšmingų skirtumų tarp dibenzoato **12** ir esterio **18** konformerų nėra. Visuose pastarojo esterio konformeruose yra teigiami kampai (tarp 46 ir 88°) tarp aromatinių chromoforų  $^1L_a$  šuolių momentų. Tačiau šie  $^1L_a$  šuoliai yra labai skirtingų energijų – apie 150 nm. Anksčiau buvo pastebėta, kad eksitoninė sąveika galima tik tarp panašios sužadavimo energijos šuolių.

Junginio **18** atveju teigiamo Cotton'o ženklo juostą apie 230 nm sukuria krūvio pernaša iš benzoato į 3,5-dinitrobenzoato chromoforus. Ši krūvio pernaša vyksta prieš laikrodžio rodyklę, todėl sukuriamas teigiamas ženklas. Šios juostos padėtį prognozuoti gana sudėtinga, nes ji priklauso nuo kiekvieno chromoforo oksidacijos/redukcijos potencialo skirtumo ir atstumo tarp jų<sup>75</sup>. Buvo bandyta atlikti *ab initio* skaičiavimus stabiliausiui molekulės **18** konformerui *a*, tačiau DT-DFT/B3LYP/6-31G(d) arba pridėjus papildomų poliarizacinių ir difuzinių funkcijų - B3LYP/6-31G+(dp) metodais gero atitikimo eksperimentiniam spektrui negauta. Paminėtina, kad šiuo atveju reikėjo skaičiuoti daugiau kaip 40 žemiausios energijos šuolių, tai labai prailgino skaičiavimus.

Reziumuojant, parodyta, kad tarp benzoato chromoforų *egzo* arba *endo* pakeistame biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diolyje yra eksitoninė sąveika, kurios ženklą galime prognozuoti pritaikę ES taisyklę. Tirpikliai šios sąveikos intensyvumui ir ženklui nedaro jokio žymaus poveikio.

## 1.4 Chiralinių biciklo[3.3.1]nonano $\alpha,\beta$ -nesočiųjų rūgščių ir nitrilų sintezė ir chiroptinės savybės

Gamtiniai junginiai turintys  $\alpha,\beta$ -nesočiųjų rūgščių arba esterių fragmentus yra gana reti (**Paveikslas 29**). Tačiau nustatyti šių junginių (išskyrus trihidroksicikloheksenkarboksi rūgštis – ši rūgštis yra gliukozės metabolitas) absoliučiąsias konfigūracijas remiantis pusiau empirinėmis taisyklėmis ypač sunku dėl labai didelio šių alkaloidų konformacinio labilumo<sup>76</sup>.



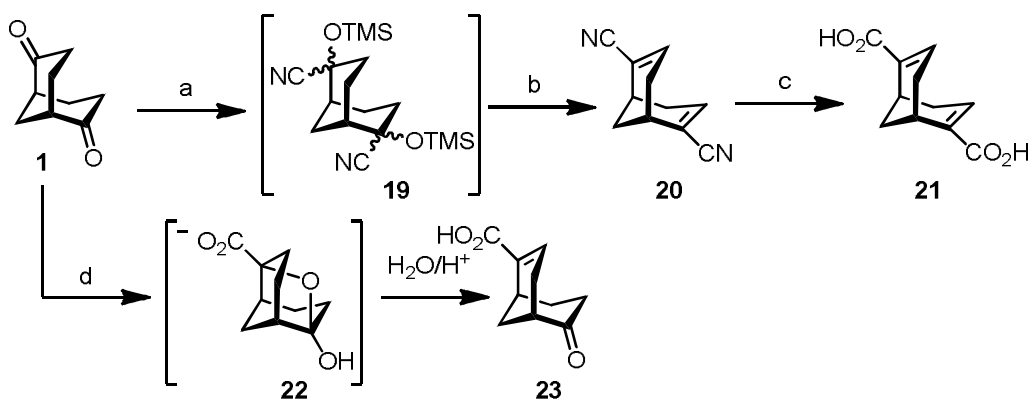
**Paveikslas 29.** Gamtiniai junginiai turintys  $\alpha,\beta$ -nesočiųjų rūgščių arba esterių fragmentus: apogeisosčinas<sup>77</sup>, heteriohimbinino tipo alkaloidai<sup>78</sup> ir trihidroksicikloheksenkarboksirūgštis<sup>79</sup>.

Taigi susintezuoti konformaciškai fiksuoti junginiai, turinčius  $\alpha,\beta$ -nesočiosios rūgštis ir palyginimui nitrilo fragmentus, ir ištirta šių junginių chiroptinės savybės.

### 1.4.1 Chiralinių biciklo[3.3.1]nonano $\alpha,\beta$ -nesočiųjų rūgščių ir nitrilo sintezė

Daugelis ciklinių ir aciklinių  $\alpha,\beta$ -nesočiųjų rūgščių sintetamos žinomais metodais – eliminuojant mažamolekulinius fragmentus iš  $\alpha$ -halogenkarboksirūgščių esterių<sup>80</sup> arba iš  $\alpha$ -selenkarbonilinių junginių<sup>81</sup>. Šias karboksirūgštis galima gauti ir iš ketonų, susintezavus viniltriflatus arba chloridus ir iš jų kryžminio jungimo reakcijomis, esant kataliziniam paladžio, nikelio arba kobalto kompleksų kiekiams, įterpiamas anglies monoksidas<sup>82</sup>. Kitas vienos pakopos metodas – ketonų reakcija esant bromoformo (CHBr<sub>3</sub>) ir neorganinių bazių<sup>83</sup>. Klasikinis kelias – ketonų arba aldehydų cianohidrinų

dehidracija esant  $\text{POCl}_3$  ar  $\text{SOCl}_2$  gaunant  $\alpha,\beta$ -nesočiuosius nitrilus, o vėliau juos rūgštinėmis arba bazinėmis sąlygomis hidrolizuojant iki atitinkamų nesočiųjų karboksirūgščių. Quast'as ir kt. naudojo šį metodą iš raceminio biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono **1** gaudamas raceminį biciklo[3.3.1]nona-2,6-dien-2,6-dikarbonitrilą **20** ir iš jo 2,6-dicianobarbaralanus<sup>84</sup>. Buvo pasirinktas šis metodas ir susintezuoti analogiški chiraliniai junginiai iš enantiomeriškai gryno (+)-(1*S*,5*S*)-biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono **1**.



**Schema 3.** Reagentai ir sąlygos: a)  $\text{TMSCN}$ ,  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (kat.),  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $80^\circ\text{C}$ , Ar, 3 d.; b)  $\text{POCl}_3$ , Py, Ar,  $\Delta$ ; c) konc.  $\text{HCl}$ ,  $\text{AcOH}$ ,  $\Delta$ ; d)  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , TEBA (kat.), *t*-BuOH/ $\text{H}_2\text{O}$ , Ar, RT.

Klasikinis būdas prijungti  $\text{TMSCN}$  prie ketonų dvigubojo ryšio, gaunant tarpinį produktą **19**, yra katalizuojant Lewis'o rūgštimi  $\text{ZnI}_2$ . Vėliau parodyta, kad šiuo atveju efektyvesnis yra  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ <sup>85</sup>. Maišant uždareme inde esant  $\text{TMSCN}$  pertekliui ir kataliziniam  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  reakcija vyksta greičiau ir produktas **20** gautas geresne išeiga. Taip pat pastebėta, kad pakeitus  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  į  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  reakcija vyksta lėčiau. Gautas  $\alpha,\beta$ -nesotusis dinitrilas **20** hidrolizuotas koncentruota druskos rūgštimi ledinėje acto rūgštyje ir gauta dikarboksirūgštis **21**. Šios dirūgšties  $^{13}\text{C}$  BMR spektras patvirtina molekulės  $C_2$  simetriją ir karboksirūgšties karbonilgrupės grupės buvimą: stebimas signalas apie 170,1 m.d, o IR spektre stebimas šiai grupei būdinga juosta apie  $1677\text{ cm}^{-1}$ .

Siekiant gauti šią rūgštį vienos stadijos metodu – diketoną **1** veikiant pertekliumi bromoformo ir ličio hidroksido esant kataliziniam tarpfazinio katalizatoriaus kiekiui. Šiuo atveju buvo išskirta tik monorūgštis **23**, kurios  $^{13}\text{C}$  BMR spektre stebimi ketono ir karboksirūgšties karbonilams būdingi signalai atitinkamai apie 213,8 ir 171,4 m.d., ir IR spektre šioms funkcinėms grupėms būdingos juostos atitinkamai apie 1704 ir 1678  $\text{cm}^{-1}$ . Buvo bandyta padidinti reagentų kiekius ir reakcijos mišinį virinti, tačiau visais atvejais reakcija sustodavo tik monorūgšties **23** stadijoje, tai galima paaiškinti tuo, kad baziniame reakcijos mišinyje, susidaro tarpinis junginys **22**, kuris mišinyje egzistuoja pusiauacetalio ir druskos formoje. Reakcijos mišinį parūgštinus junginys **22** yra nestabilus, todėl netenka vandens molekulės ir virsta monorūgštimi **23** (Schema 3). Quast'as taip pat buvo išskyres panašų pašalinį junginį, atlikdamas TMSCN prijungimo prie diketono **1** reakciją<sup>86</sup>.

#### 1.4.2 Di- ir monorūgščių konformacinė analizė

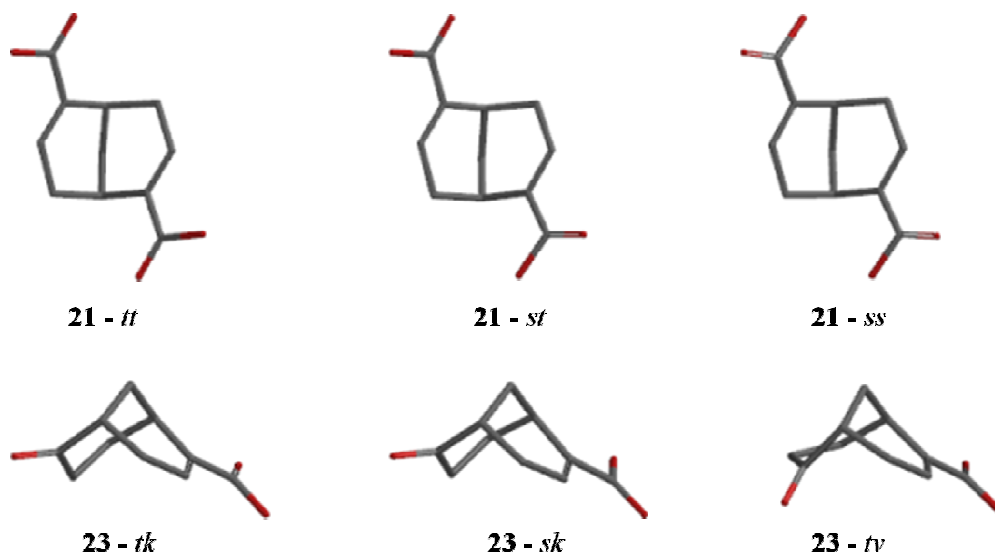
Atlikus konformerų paiešką Monte Carlo metodu molekulinės mechanikos (MMFF94) jėgos lauku ir gautas struktūras optimizavus DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu gautos konformerų struktūros ir jų pasiskirstymai. Pastebėta, kad karboksirūgšties fragmentai yra beveik lygiagretūs dvigubajam ryšiui ir išsidėstę *trans* (*t*) arba *sin* (*s*) rūgšties karbonilo ir dvigubo ryšio biciklo fragmento atžvilgiu. Stabiliausi yra konformeraai turintys *trans-trans* (*tt*) konformciją. Panašūs rezultatai buvo gauti tiriant aromatinės karboksirūgštis<sup>87</sup>. Dirūgštyje **21** biciklo žiedai yra kiek išplokštėję, o monorūgštyje gali egzistuoti vieno žiedo kėdės (*k*) arba valtės (*v*) konformacijos. Kiek statistiškai reikšmingesnė yra *trans*-valtės (*tv*) konformacija, kurios energija yra 2,30 kcal/mol didesnė nei stabiliausios *trans*-kėdės (*tk*) formos (Lentelė 5). Dinitrilas **20** yra konformaciškai stabilus ir egzistuoja tik vienoje konformacijoje.



**Lentelė 5.** Di- ir mono rūgščių **21** ir **23** konformacinės analizės rezultatai.

Junginys	Simetrija	Konfor.	$\Delta E$ , kcal/mol	Pasiskirs. , %	Kampas tarp C=C-C=O, (°)
<b>21</b>	$C_2$	<i>tt</i>	0,00	64,7	177,0
	$C_1$	<i>st</i>	0,55	25,7	-1,7, 177,1
	$C_2$	<i>ss</i>	1,13	9,6	-2,2
<b>23</b>	$C_1$	<i>tk</i>	0,00	64,3	177,2
	$C_1$	<i>sk</i>	0,37	34,4	-2,7
	$C_1$	<i>tv</i>	2,30	1,3	178,6

Iš atliktos analizės galima pasakyti, kad gauti junginių **20**, **21** ir **23** bicikliniai fragmentai yra konformaciškai stabilūs, o labilios tik karboksirūgšties funkcinės grupės, kurios gali įgauti *sin* arba *trans* konformacijos. Pastebėtina, kad karboksirūgšties karbonilo chromoforas nėra lygiagretus bicikle esančiam dvigubajam ryšiui. Stabiliausi rūgščių konformerai pavaizduoti **paveiksle 30**.



**Paveikslas 30.** Di- ir monorūgščių **21** ir **23** stabiliausi konformerai.

### 1.4.3 Chiralinių biciklo[3.3.1]nonano $\alpha,\beta$ -nesočiųjų rūgščių ir nitrilo AD ir UV spektrų analizė

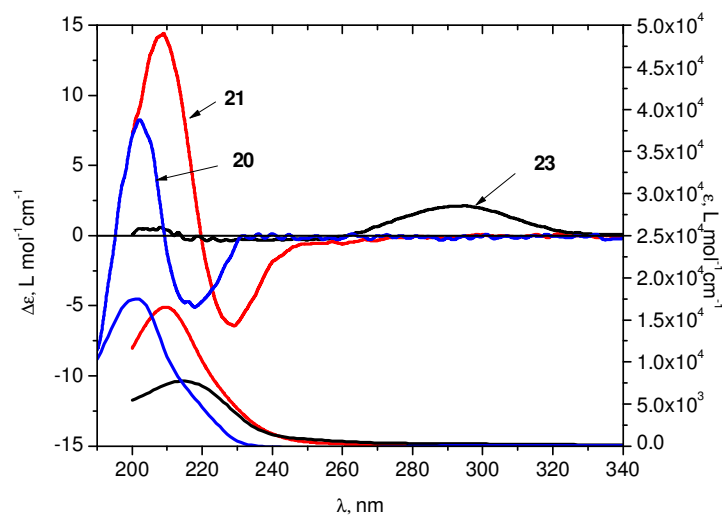
Susintezuotų  $\alpha,\beta$ -nesočiųjų dirūgščių **21** ir **23** AD spektre stebimos neigiamo Cotton'o ženklų juostos atitinkamai apie 229 ir 225 nm ir teigiamo ženklų juostos apie 209 ir 291 nm (**Lentelė 6**). Dinitrilo **20** AD spektre stebima neigiama juosta apie 217 ir teigiama juosta apie 202 nm (**Paveikslas 31**).

**Lentelė 6.** Junginių **20**, **21** ir **23** AD ir UV spektrų duomenys.

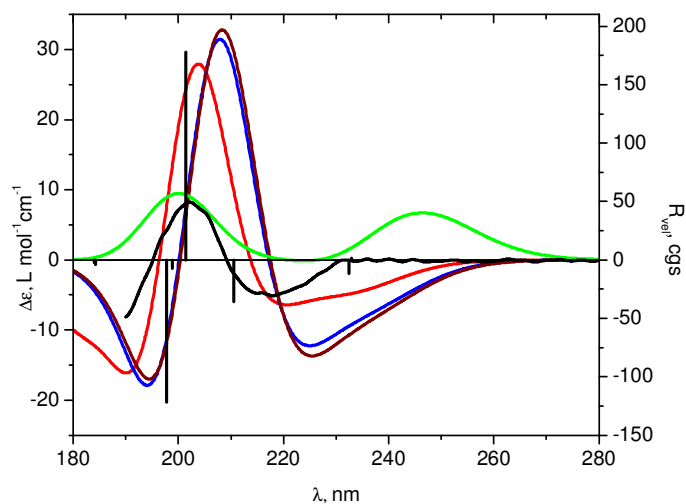
Junginys	Tirpiklis	UV, $\lambda_{\max}$ , nm (lg $\epsilon$ )	AD, $\lambda_{\max}$ , nm ( $\Delta\epsilon$ , l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
<b>20</b>	CH <sub>3</sub> CN	201 (4,24)	202 (+8,5), 217 (-5,0)
<b>21</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	210 (4,22)	209 (+14,4), 229 (-6,4), 261 (-0,56)
<b>23</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	214 (3,89),	291 (2,1)

Junginių **20** ir **21** AD spektruose stebimas signalų pobūdis primena tarpchromoforinę eksitoninę sąveiką, tačiau gauti UV spektrų duomenys tam prieštarauja, nes jų maksimumai pasislinkę į trumpesnių bangų pusę lyginant su tašku, kuriame kreivė keičia ženklą ( $\Delta\epsilon = 0$ ), taip pagal eksitoninės sąveikos (ES) teoriją negali būti. Taigi, šiais atvejais stebimos dvi atskiriems skirtingiems šuoliams priskiriamos juostos (**Paveikslas 31**).

Mažo intensyvumo teigiamo ženklų juosta apie 291 nm monorūgšties **23** AD spektre akivaizdžiai priskiriama pusiau uždraustam karbonilinio chromoforo  $n \rightarrow \pi^*$  šuoliui. Šio šuolio ženklą gali tiksliai prognozuoti oktantų taisyklė ketonams. Šiuo atveju indukuoto magnetinio dipolio momento cirkuliaciją sukuria arčiausia metileno grupė esanti teigiamame apatiniame oktante (**Paveikslas 34 a**). Tačiau kitoms juostoms junginių **20** ir **21** AD spektruose prognozuoti Cottono ženklą sudėtingiau. Taigi, panagrinėkime šiuos atvejus atidžiau.



**Paveikslas 31.** Rūgščių ir nitrilo AD ir UV spektrai: dinitrilas **20** (mėlyna) acetonitrile, dirugštis **21** (raudona) etanolyje, monorugštis **23** (juoda) etanolyje.



**Paveikslas 32.** Dinitrilo **20** įvairiais TD-DFT metodais apskaičiuoti ir palyginti su eksperimentiniu AD spektrai: eksperimentinis **20** spektras (juoda), B3LYP/6-31G(dp) (raudona), B3LYP/6-311++G(dp) (mėlyna), aug-cc-pVDZ (rudą) ir pusiau empirinis ZINDO (žalia). Visų spektrų  $\sigma = 0,30$  eV. Papildomai pateiktos  $R_{vel}$  rotacinės jėgos apskaičiuotos B3LYP/6-31G(dp) metodu.

Juostas apie 230 nm  $\alpha,\beta$ -nesočiųjų rūgščių esteriuose Linhardt'as priskiria  $\pi \rightarrow \pi^*$  šuoliui, ir Cotton'o ženklą aiškina molekulių orbitalių, esančių ant

karboksirūgšties karbonilo ir nesotaus C4 atomo ryšio biciklo fragmente, pasisukimu chiralinėje aplinkoje<sup>88</sup>. DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu optimizuotose struktūrose šis pasisukimas yra labai nedidelis ir yra apie 2-3 laipsnius. Optimizavus stabiliausią dirūgšties **21** konformerą (*tt*) kiek patikimesniu Moller-Pleset MP2/6-31G(dp) metodu, taip pat gautas pasisukimo kampas apie 4,1° (kampas tarp C=C-C=O 175,9°). Optimizuotoje DFT/B3LYP/6-31G(d) dinitrilo **20** struktūroje pastebėta, kad nitrilo chromoforo  $\pi$  orbitalės yra konjuguotos su dvigubojo ryšio  $\pi$  orbitalėmis, todėl šiuo atveju orbitalių pasisukimo nėra. Tačiau taip pat stebimas neigiamo Cotton'o ženklų signalas apie 217 nm.

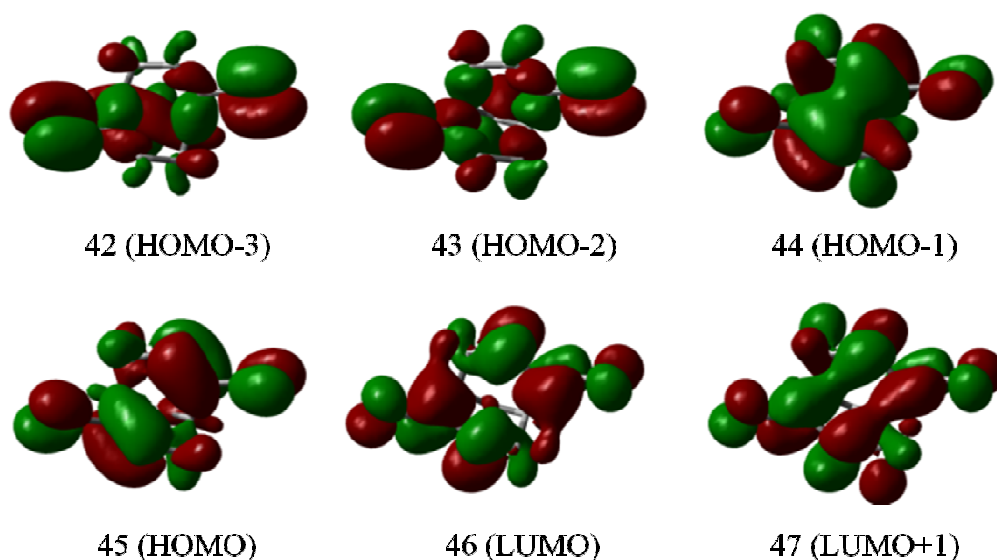
**Lentelė 7.** Nesočiųjų dinitrilo **20** ir dirūgšties **21** apskaičiuotų B3LYP/6-31G(dp) metodu AD duomenys palyginti su stebimomis AD eksperimentinėmis juostomis.

Jung.	Eksp. AD, $\lambda_{\max}$ , nm ( $\Delta\varepsilon$ , l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Apsk. AD šiuolio $\lambda$ , nm	Rotaci. jėga, cgs	Orb. sužaditimai ir jų pasiskirstymai
<b>20</b>	218 (-5,16)	232,4	-11,3	45-46 (57%), 44-47 (42%).
		210,5	-35,9	45-47 (57%), 44-46 (38%).
	202 (+8,46)	201,4	+177,7	44-47 (31%), 43-46 (26%), 45-46 (23%), 42-47 (12%).
<b>21</b>	229 (-6,4)	237,6	-4,5	54-57 (50%), 55-57 (47%).
		218,5	-30,6	54-57 (56%), 55-56 (29%), 52-56 (11%), 53-57 (2,4%).
	209 (+14,4)	206,6	+69,2	55-57 (46%), 54-56 (44%), 53-56 (2,4%), 50-57 (2,0%).

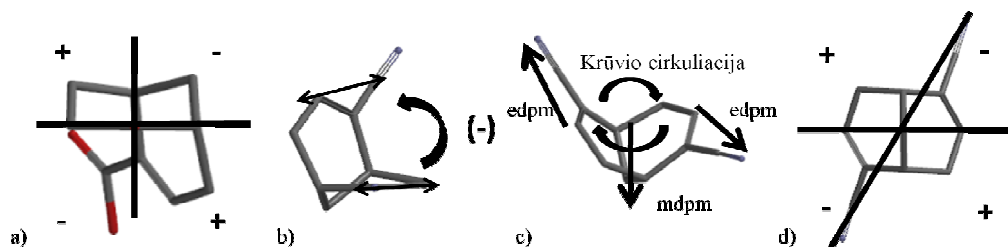
Siekiant palyginti AD spektrų prognozavimo metodus patogiu naudoti dinitrilo **20** struktūrą, nes ji konformaciškai stabili ir žinoma jos konfigūracija. Pasirinkti plačiausiai taikomi *ab initio* metodai (TD-DFT/B3LYP/6-31G(dp), B3LYP/6-311++G(dp) ir aug-cc-pVDZ) ir palyginimui pusiau empirinis ZINDO. Šiais metodais apskaičiuotos 10-ties mažiausios energijos šuolių rotacinės jėgos. Skaičiavimai parodė, kad šiuo atveju laiko ir signalų padėties

tikslumo, lyginant su eksperimentiniu spektru, požiūriu geriausias yra B3LYP/6-31G(dp) metodas. Deja, pats greičiausias ZINDO metodas (juo skaičiavimai trunka 5 s) duoda labai netikslius rezultatus (**Paveikslas 32**).

**Lentelėje 7** surašyti B3LYP/6-31G(dp) metodu apskaičiuoti duomenys junginiams **20** ir **21**, kurie atitinka eksperimentinių AD spektrinių juostų padėtį ir Cotton'o ženklą. Taigi, šie duomenys leidžia priskirti atskirą šuolį jį sukuriančioms rotacinėms jėgoms ir papildomai gauti informaciją, kokių orbitalių sužadėjimai sudaro šias jėgas (**Paveikslas 33**).



**Paveikslas 33.** Dinitrilo **20** molekulinės orbitalės.



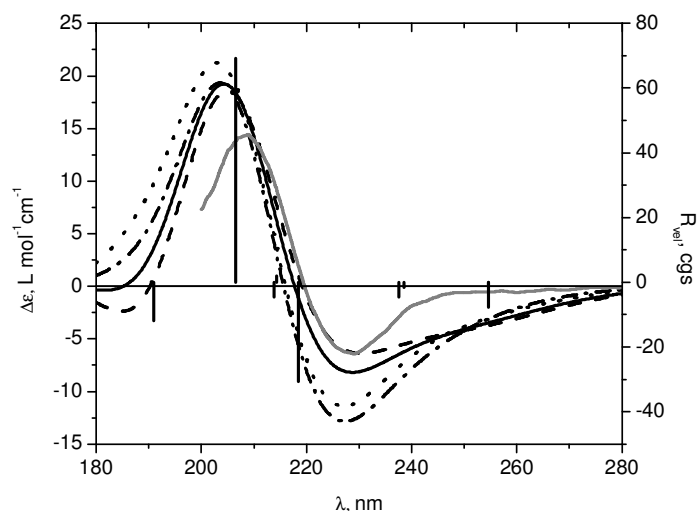
**Paveikslas 34.** Monorūgšties **23** stabiliausio konformero (*tk*) projekcija oktantuose (a); taisyklė alkenų tarpchromoforinei sąveikai (b); elektrinio dipolio momento (edpm) indukuota krūvio cirkuliacija ir jos sukurtas magnetinis momentas (mdpm) (c); dinitrilo **20** projekcija sektoriuose (d).

Taigi, galima sakyti, kad šią neigiamą juostą sukuria konjuguoto akrilonitrilo ( $C=C-C\equiv N$ )  $\pi \rightarrow \pi^*$  šuoliai arba kitaip – viduchromoforinė krūvio pernaša, tačiau  $\pi$  orbitalės esančios akrilnitrilo chromofore ant  $C=C$  ir  $C\equiv N$  ryšių yra lygiagrečios, todėl jos vienas kitai negali indukuoti edpm ir mdpm ir sukurti rotacinių jėgų. Šias jėgas gali sukurti sąveikaudamos  $\pi$  orbitalės esančios skirtinguose akrilnitrilo chromoforuose, nes kampas tarp jų yra apie  $28^\circ$ . Pritaikius *cis*-dienams skirtą taisyklę<sup>89</sup> galime numatyti, kad akrilatų tarpusavio sąveika sukuria neigiamą Cotton'o ženklą juostą, kuri ir stebima (**Paveikslas 34 b**).

Teigiamo Cotton'o ženklą juostą (apie 202 nm) sukuria 4-asis šuolis, kurio rotacinė jėga  $R_{vel} = 177,7$  cgs. Šią jėgą sukuria MO sužadainimai 44→47 (31%), 43→46 (26%), 45→46 (23%) ir 42→47 (12%). Jau minėti sužadainimai 44→47 ir 45→46 atspindi viduchromoforinę krūvio pernašą. Kiti šuoliai 43→46 ir 42→47 atspindi krūvio pernašą iš jungiančiosios  $\pi_x$  į skiriančiąsias  $\pi$  bendras akrilato orbitales. Šis šuolis rotacinėms jėgoms daro mažą poveikį, nes pagal simetriją yra uždraustas.

Taigi, teigiamas rotacines jėgas sukuria 44→47 MO, kurios sąveikauja tarp akrilato chromoforų. Viduchromoforinė krūvio pernaša sukuria indukuoto elektrinio dipolio momentą, kuris sukuria krūvio cirkuliaciją tarp akrilonitrilo fragmentų. Krūvio cirkuliacija, savo ruožtu, indukuoja papildomą magnetinį dipolį, kurio vektorius bus nukreiptas pagal dešinės rankos taisyklę (**Paveikslas 34 c**). Krūvio cirkuliacijai tarp akrilato chromoforų junginyje **20** didžiausią įtaką duoda arčiausiai esančios metileno grupės, kurios yra teigiamuose sektoriuose (**Paveikslas 34 d**).

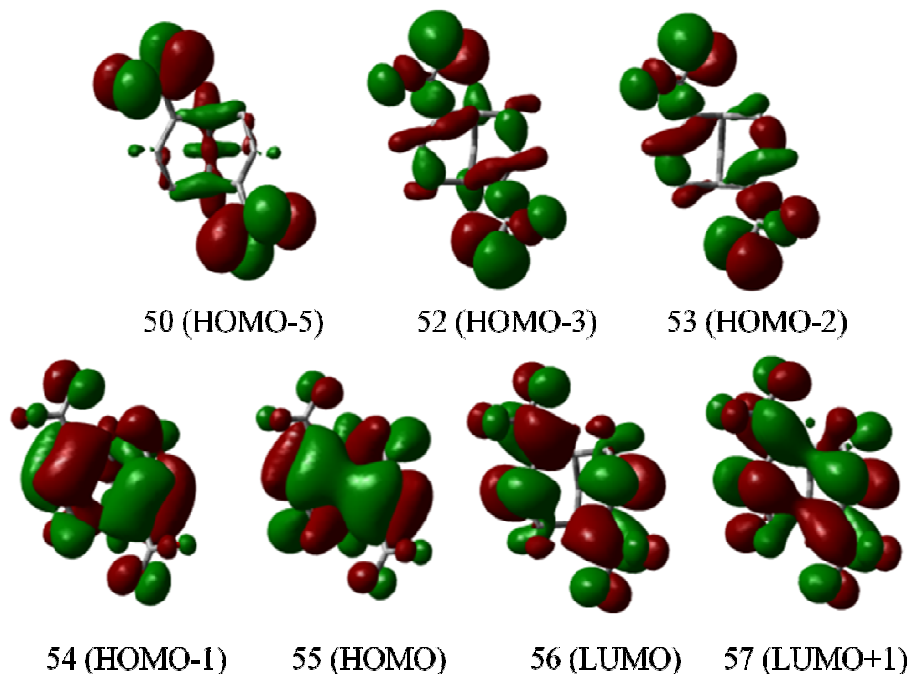
Dikarboksirūgšties **21** atveju buvo apskaičiuoti AD spektrai visų trijų stabiliausių konformerų. Skaičiavimai atlikti, kaip anksčiau nustatyta, optimaliausiu metodu TD-DFT/6-31G(dp). Gauti AD spektrai susumuoti atsižvelgiant į atskirų konformerų pasiskirstymą. Gautas spektras labai gerai atitinka eksperimentinį, tai rodo, kad šis metodas gerai aprašo ir dirūgšties AD spektro juostas ir jas sukuriančius šuolius. Pažymėtina, kad visų apskaičiuotų konformerų AD spektrų juostų padėtys ir ženklai sutampa (**Paveikslas 35**).



**Paveikslas 35.** Dirūgšties **21** konformerų apskaičiuoti TD-DFT/B3LYP/6-31G(dp) metodu AD spektrai (*tt*, – –; *st*, ····; *ss*, -·-·; susumuotas, —) ir palyginti su eksperimentiniu AD (pilka). Papildomai pateikta stabiliausio konformero (*tt*) rotacinės jėgos. Visų spektrų  $\sigma = 0,40$  eV.

Neigiamo Cotton'o ženklą juostą esančią apie 229 nm sudaro du intensyviausi neigiamos rotacinės jėgos šuoliai apie 238 nm ir 219 nm (atitinkamai  $R_{vel}$  yra -4,5 ir -30,6 cgs). Pirmojo šuolio (apie 238 nm) osciliatoriaus jėgą sukuria sužadainimai tarp orbitalių: 54→57 (50%), 55→57 (47%). Sužadainimas 54→57, tai viduchromoforinė krūvio pernaša tarp jungiančiosios C=C HOMO-1 ir skiriančiosios akrilato (C=C-COOH) chromoforo LUMO+1 orbitalių. O sužadainimas 55→57 taip pat priskiriamas, viduchromoforinei krūvio pernašai tarp C=C (priešingų ženklų MO) ir akrilato grupių. Šiuo atveju rotacines jėgas gali sukurti abu sužadainimai, tačiau kampas viduje C=C-C=O chromoforo yra labai mažas (apie 2-3°), todėl ši jėga labai maža. Kitą neigiamą šuolį sudaro sužadainimai tarp orbitalių: 54→57 (56%), 55→56 (29%), 52→56 (11%), 53→57 (2,4%) (**Paveikslas 36**). Šiuo atveju šį šuolį sudaro jau minėtas sužadainimas tarp orbitalių 54→57 ir naujas – 55→56, kuris atspindi akrilatų sąveiką, kuriai galima taikyti analogišką taisyklę kaip ir dinitrilui **20** (**Paveikslas 34 a**). Kiti mažo indėlio sužadainimai tarp orbitalių

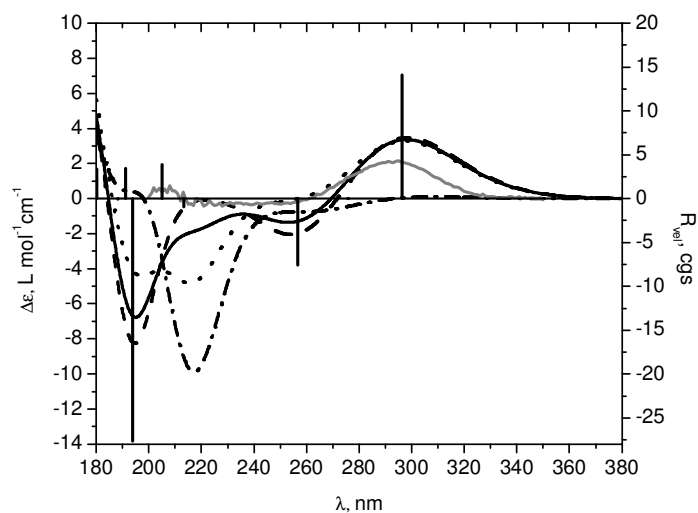
52→56 (11%) ir 53→57 (2,4%) priskirtini  $n\rightarrow\pi^*$  tarp karboksirūgšties laisvų elektronų porų ir skiriančiųjų akrilato  $\pi^*$  orbitalių. Šis šuolis yra uždraustas pagal simetriją, todėl rotacinėms jėgoms daro mažą poveikį.



**Paveikslas 36.** Dirūgšties **21** molekulinės orbitalės.

Apskaičiuoti (TD-DFT/B3LYP/6-31G(dp)) taip pat monorūgšties **23** konformerų AD spektrai ir susumuoti pagal pasiskirstymą, ir palyginti su eksperimentiniu spektru (**Paveikslas 37**). Apskaičiuoti AD spektrai gerai atitiko eksperimentinį. Kaip jau buvo minėta, teigiamo Cotton'o ženklų juosta apie 291 nm atitinka karbonilo chromoforo  $n\rightarrow\pi^*$  sužadimui. Ją atitinka apskaičiuota teigiama rotacinė jėga ( $R_{\text{vel}} = 14,1$  cgs) stabiliausiam konformerui (*tk*), kurios padėtis 297 nm. Kita neigiamo ženklų apskaičiuota rotacinė jėga ( $R_{\text{vel}} = -7,6$  cgs) apie 257 nm atitinka elektronų  $n\rightarrow\pi^*$  šuolį iš karboksirūgšties chromoforo  $n$  į skiriančiąsias akrilato orbitales. Šiuo atveju rotacinės jėgos sukurtos dėl atitinkamų orbitalių tarpusavio pasisukimo chiralinėje aplinkoje, tačiau ši juosta eksperimentiniame spektre nestebima, tai rodo, kad monorūgštyje **23** kampas C=C-C=O labai mažas (apie  $3^\circ$ ) ir be tarpchromoforinės sąveikos jokio AD aktyvaus signalo nesukuriama.





**Paveikslas 37.** Monorūgšties **23** konformerų apskaičiuoti TD-DFT/B3LYP/6-31G(dp) metodu AD spektrai (*tk*—; *sk*, ...; *tv*, -.-.-; susumuotas, —) ir palyginti su eksperimentiniu AD (pilka). Papildomai pateikta stabiliausio konformero (*tk*) rotacinės jėgos. Visų spektrų  $\sigma = 0,40$  eV.

Taigi, išnagrinėjus apskaičiuotus junginių **20** ir **21** AD spektrus galime teigti, kad stebime sąveiką tarp chromoforų, kai Kasha išvesta lygtis (1) negalioja. Šiuo atveju atstumai tarp chromoforų labai maži – 3,1 Å, todėl ir nestebima eksitoninė sąveika. Tačiau toks atstumas sukuria galimybę sąveikauti tarpchromoforinėms orbitalėms, kurios, savo ruožtu, sukuria krūvio cirkuliaciją tarp nesočiųjų biciklo ryšių. Šis atstumų intervalas ypač svarbus supramolekulinei sąveikai, nes tokiu atstumu galima ir tarpmolekulinė sąveika tarp aromatinių molekulių. Šios ir panašios sąveikos bus aptartos 2.1.1 skyriuje.

## 2 Chiralinių supramolekulinių policiklinių tektonų, turinčių

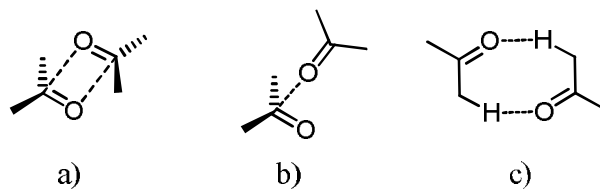
### biciklo[3.3.1]nonano fragmentą, sintezė ir tyrimas

#### 2.1 Supramolekulinė asociacija ir jos taikymas (literatūrinė dalis)

##### 2.1.1 Tarpmolekulinės sąveikos

Specifinė tarpmolekulinė sąveika veikiant palyginti silpnoms jėgoms, pavyzdžiui, vandeniliniams ryšiams, sudaro prielaidas susiformuoti supramolekulinėms struktūroms. Tarpmolekulinės sąveikos jėgos yra esminės supramolekulėms konstruoti. Toliau nagrinėjamos tarpmolekulines sąveikos jėgos (jos dar vadinamos nekovalentinėmis), kurios yra panašios eilės arba didesnės kaip  $kT_{NA}$  (kambario temperatūroje apie 0,6 kcal/mol). Dėl šių sąveikų susidaro asociatai, kurie kambario temperatūroje yra dinaminėje pusiausvyroje su monomeru. Asociatuose molekules tarpusavyje riša nekovalentinės sąveikos.

Dipolio – dipolio sąveika, kurios energija 0,5–10 kcal/mol, atsiranda sąveikaujant dviems vienodą arba skirtingą dipolio momentą turinčioms molekulėms<sup>90</sup>. Ši sąveika pasireiškia ir acetone. Jos energija priklauso nuo acetono molekulių tarpusavio susijungimo ir svyruoja apie 1–2 kcal/mol. Karbonilo grupės tarpusavyje gali sąveikauti antilygiagrečiai, statmenai ir sudarydamos vandenilius ryšius tarp karbonilo ir  $\alpha$ -vandenilio (**Paveikslas 38**). Gavazzoti'is ir kt. surinkęs duomenis iš ketonų rentgenostruktūrinės analizės *ab initio* metodais parodė, kad stipriausias ryšys yra karbonilo grupėms išsidėstant antilygiagrečiai. Tarpmolekulinės sąveikos energija yra apie 2 kcal/mol. O karbonilams išsidėstant statmenai – energija daug mažesnė apie 0,4 kcal/mol<sup>91</sup>. Amidinių ryšių statmeną išsidėstymą, remdamasis modeliniais junginiais, išnagrinėjo Diederich'as ir kt. Jis nustatė, kad deuteruotame benzene šio ryšio energija yra 0,64, o  $d_2$ -dichlormetane – 0,29 kcal/mol, ir atstumas tarp jų 3 Å<sup>92</sup>. Žinoma, kad vandeniliniai ryšiai tarp karbonilo ir  $\alpha$ -vandenilio būdingi  $\alpha,\beta$ -nesotiesiems karboniliniams junginiams. Tačiau mūsų laboratorijoje buvo iškristalintas enantiomeriškai grynas (S,S)-biciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas **1**, kurio rentgenostruktūrinė analizė parodė, kad molekulės kristale sąveikauja būtent per vandenilinį ryšį<sup>93</sup>.



**Paveikslas 38.** Acetono molekulių tarpmolekulinės sąveikos: a) antilygiagreti; b) statmena; c) vandenilinis ryšys tarp karbonilo ir  $\alpha$ -vandenilio.

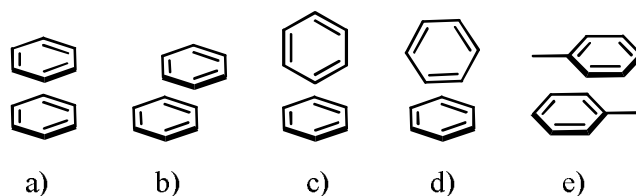
Tačiau dipolio – dipolio sąveika tarp karbonilų yra kiek silpnesnė nei vandenilinis ryšys ir acetono/vandens mišiniuose dominuoja pastarasis ryšys. Vandenilis ryšys, kurio energija 2–15 kcal/mol, yra priskiriamas dipolio – dipolio sąveikai, tačiau vienas iš dipolių – vandenilis yra prijungtas prie elektroneigiamo atomo, kuris atitraukia elektroninį tankį nuo vandenilio ir sukuria dipolio momentą. Taigi, šio ryšio stiprumas yra proporcingas atomo elektroneigiamumui (pagal Pauling'o skalę: C – 2,55, S – 2,58, N – 3,04, O – 3,44 ir F – 3,98). Vandenilinio ryšio ilgis apie 1,3–1,5 Å. Vandenilinis ryšys yra viena iš esminių sąveikų, kurios pasireiškia daugelyje biologinių sistemų: baltymų antrinės struktūros, DNR, fermento ir substrato sąveikos susidaryme. Jis taip pat kaip pagrindas naudojamas supramolekulių konstravimui<sup>94</sup>.

Van der Waals'o sąveika atsiranda, kai arti esantys fragmentai poliarizuoja vienas kito elektronų debesis ir sukuria daugiapolių (kvadrapiolius, oktapolių ir t.t.). Šiuo atveju didesnę sąveikos energiją turės molekulės, kurios yra labiau poliarizuojamos ir turi didelį sąveikos paviršių. Laikoma, kad šios sąveikos energija yra proporcinga molekulės paviršiaus plotui. Daugelis organinių molekulių kristalų, svečio – šeimininko kompleksų supramolekulinėse kapsulėse stabilumas ir susidarymas yra aiškinamas van der Waals'o sąveika. Savo ruožtu, ji susideda iš dviejų priešingų jėgų – dispersinės arba kitaip London'o ir pakaitinės stūmos. Dispersinė sąveika pasireiškia tarp jau minėtų sukuriamų daugiapolių ir ji sparčiai mažėja didėjant atstumui tarp molekulių (proporcinga  $r^{-6}$ ). Pakaitinės stūmos jėga pasireiškia esant labai mažiems atstumams tarp molekulių ir yra proporcinga  $r^{-12}$ . Van der Waals'o spinduliu yra laikomas atstumas, kuriame dispersinės ir stūmos jėgos yra

lygios ir viena kitą kompensuoja. Šis atstumas angliavandeniliams lygus 1,7 Å, alkoholiams ir ketonams – 1,4–1,5 Å.

Iki šiol diskutuojama, ar egzistuoja tarp aromatinių molekulių  $\pi - \pi$  sąveika, nes to, deja, nepatvirtina eksperimentiniai ir teoriniai duomenys<sup>95</sup>. Šis klausimas ypač svarbus, nes toliau bus nagrinėjama ši sąveika ir ji svarbi sudarant atitinkamus modelius.

Pirmieji aromatinių jungių  $\pi - \pi$  sąveikos modelį sukūrė Hunter'is ir Sanders'as<sup>96</sup>. Jie laikė, kad aromatiniam žiede sukuriama kvadrupolis, kurio dalinis neigiamas krūvis yra abiejuose aromatinio žiedo pusėse, o teigiamas – aplink žiedą. Šis modelis gerai paaiškina benzeno žiedo lygiagrečias pasislinkusias, T ir Y formų benzeno žiedų išsidėstymus, tačiau visiškai netiko lygiagrečiam centruotam išsidėstymui (**Paveikslas 39**). Pagal šį modelį lygiagretus centruotas išsidėstymas galimas tik esant skirtingoms donoro – akceptoriaus aromatinėms molekulėms. Šiuo atveju atskirų molekulių  $\pi$  orbitalės persikloja įtakojamos skirtingų akceptorinių ir donorinių pakaitų<sup>97</sup>.



**Paveikslas 39.** Galimi aromatinių žiedų išsidėstymai: (a) lygiagretus centruotas, (b) lygiagretus pasislinkęs, (c) statmenas T-formos, (d) statmenas Y-formos, (e) lygiagretus pasislinkęs tolueno molekulei.

Benzeno ir tolueno rentgenostruktūrinės analizės duomenys rodo, kad kristale benzeno molekulės išsidėsčiusios statmenai (T-forma), o tolueno – lygiagrečiai pasislinkę (**Paveikslas 39**). Neseniai atlikti tyrimai tirpale parodė, kad tolueno molekulės tirpale sąveikauja kaip ir kristalinėje fazėje, o benzeno atveju dominuoja lygiagreti pasislinkusi ir Y-formos sąveikos<sup>98</sup>. Šiuos eksperimentinius duomenis patvirtina ir atlikti *ab initio* skaičiavimai: benzeno atveju, lygiagretus centruotas išsidėstymas nėra stabiliausias, o stabiliausias yra lygiagrečios pasislinkę ir T-formos. Autoriai remdamiesi teoriniais

skaičiavimais teigia, kad benzeno poliarizaciniai efektai  $\pi$ -sąveikai nėra lemiantys<sup>99</sup>.

Wheeler'is ir Hauk'as parodė, kad sąveiką tarp aromatinių molekulių labiausiai lemia jų pakaitai, kurie poliarizuoja aromatinę sistemą arba sukuria erdvinius trukdžius, kurie leidžia molekulėms išdėstyti lygiagrečiai<sup>100</sup>.

Taigi, galima daryti išvadą, kad  $\pi - \pi$  sąveika yra neatsiejama nuo van der Waals'o sąveikos aromatinėms molekulėms, nes ji proporcinga molekulės plotui. Ši sąveika labiau išreikšta tik molekulėms, kurios turi aromatinis žiedus su donoriniais ir akceptoriniais pakaitais.

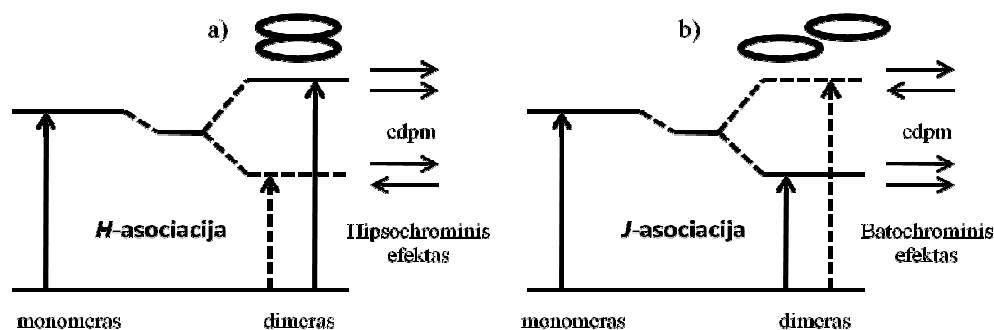
### 2.1.2 *J ir H asociacija ir jos taikymas*

Veikiant van der Waals'o ir kitoms jėgoms molekulės tirpale gali išsidėstyti tvarkingai. Jelley<sup>101</sup> ir Scheibe<sup>102</sup> tirdami dažo pseudoizocianino UV spektrus pastebėjo, kad keičiant dažo koncentraciją, temperatūrą ir tirpiklius ženkliai kinta ir spektrinės juostos padėtis: didinant koncentraciją juostos maksimumas pasislenka į ilgesnių bangų sritį (batochrominis efektas). Autoriai šį efektą paaiškino dažo molekulių polimerizacija (dabar vadinama supramolekuline asociacija). Šis molekulių išsidėstymas vadinamas *J*-asociacija (arba Jelley asociacija). Taip pat pastebėta, kad šioms supramolekulinėms struktūroms būdinga ir mažo Stokes'o poslinkio fluorescencija.

Dažų tirpalai, kuriuose didinant koncentraciją UV spektrinė juosta slenkasi į trumpesnes bangas (hipsochrominis efektas), yra vadinami atitinkamai *H*-asocijais. Šios supramolekulinės struktūroms nebūdinga fluorescencija arba ji labai silpna<sup>103</sup>.

Visus fiksuotus spektrinius efektus galima paaiškinti pritaikius Kasha pasiūlytą eksitoninės sąveikos teoriją. Sakykime, kad molekulės asocijuojasi į dimerą, kuriame sužadintos būsenos skyla į du atskirus lygmenis dėl indukuoto elektrinio dipolio momentų (edpm) krypčių skirtumo. Jei molekulės išsidėstę lygiagrečiai, tai galimi du variantai: lygiagretus centruotas (a) ir lygiagretus pasislinkęs (b) išsidėstymai. Sužadintos būsenos mažiausios energijos

lygmenys lygiagrečiame centruotame išsidėstyme bus, kai edpm vektoriai bus priešingų krypčių, o lygiagretaus pasislinkusio – vienodų krypčių. Didžiausios energijos lygmenyse – atvirkščiai. Jei edpm vektoriai bus priešingų krypčių, tai jie vienas kitą kompensuos ir gautas suminis edpm vektorius bus lygus nuliui. Šis lygmuo bus uždraustas. Vadinasi, (a) išsidėstymo atveju galimas šuolis tik į aukštesnės energijos lygmenį, tai sukuria hipsochrominį efektą ir tokią sąveiką vadiname *H*-asociacija. O (b) atveju galimas šuolis tik į žemesnį lygmenį – *J*-asociacija. Kadangi *H*-asociacijos žemiausios energijos lygmuo yra uždraustas, todėl negali iš jo vykti ir fluorescencinis gesimas į nesužadintą būseną (Paveikslas 40).



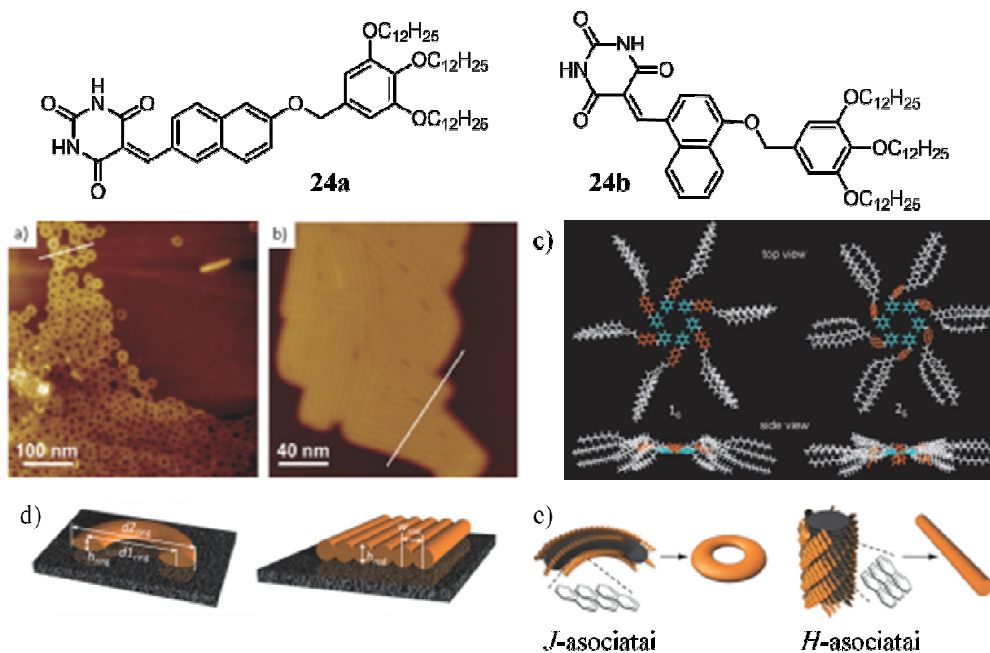
**Paveikslas 40.** Sužadintų būsenų Davidov'o (eksitoninis) skilimas: a) *H*, b) *J*-asocijuotiems dimerams.

Kampas tarp tiesių, kurios eina per molekulių centrus ir jų plokštumą, vadinamas šlyties kampu (*angl.* angle of slippage). Jei šis kampas yra mažas ( $\omega < 32^\circ$ ), tai *J*-asociacija, o jei didelis ( $\omega > 32^\circ$ ) – *H*-asociacija. Pagal Kasha teoriją sužadinto lygmens energiją vienodoms lygiagrečioms molekulėms galima paskaičiuoti pagal formulę (1)<sup>29</sup>. Tačiau spektrinių juostų ir fluorescencijos maksimumai naudojantis šia lygtimi suskaičiuoti labai apytiksliai, nes neįmanoma tiksliai kartu įvertinti monomero sužadinto lygmens ir van der Waals'o sąveikos energijų<sup>104</sup>. Reikia paminėti, kad ši teorija galioja tik tada, kai nėra tarpmolekulinio orbitalių persiklojimo.

Skirtumą tarp monomero ir asociatų UV spektrų detalčiau paaiškino Frenkel'io sužadinių teorija<sup>105</sup>. Jei laikysime, kad šviesą absorbuoja asociatas, sudarytas iš *N* vienodų molekulių, ir jei absorbavusi fotoną viena molekulė

asociate sužadina, tai dėl tarpmolekulinių sąveikų atsiranda eksitoninė sąveika (ES), kuri paskirsto eksitoną po visas molekules. Taigi, eksitonas pasiskirsto po visas  $N$  asociato molekules ir suskyla į  $N$  energetinių lygmenų. Dar Frenkel'io eksitoną galime įsivaizduoti kaip būseną, kai vienoje molekulėje elektronas yra žemiausiose užpildytose (LUMO) orbitalėse, o skylė – aukščiausiose neužpildytose (HOMO) orbitalėse. Palyginimui, Wannier-Mott'o eksitonas yra pasiskirstęs daug didesniu atstumu nei atstumas tarp molekulių. Šis eksitonas būdingas neorganinėms puslaidininkinėms medžiagoms, kuriose dielektrinės konstantos daug didesnės, nes čia pasireiškia kuloninės jėgos tarp kovalentiškai sujungtų fragmentų<sup>106</sup>. Taigi, organiniuose supramolekuliniuose asociatuose elektronas ir skylė yra atskirti daug mažesniu atstumu, nes ši pora dažniausiai yra toje pačioje molekulėje. Tačiau šios būsenos gali transportuoti eksitoną ir kartu energiją tarp asocijuotų molekulių. Jei asociato vienoje molekulėje sužadunami elektroniniai ir vibraciniai energijos lygmenys, tai susidarę Frenkel'io eksitono krūviai poliarizuoja gretimas molekules. Ši būseną vadinama eksitoniniu poliaronu. Šis poliaronas ir perneša energiją visame asociate<sup>107</sup>. Egzistuoja dar vienas svarbus eksitono tipas, tai krūvio pernašos eksitonas. Tokio eksitono spindulys (atstumas tarp skylės ir ją palikusio elektrono) yra keletą kartų didesnis už atstumą tarp molekulių. Šio tipo eksitonai labai svarbūs nagrinėjant krūvininkų fotogeneraciją organiniuose puslaidininkiuose.

Eksitono pernaša pasireiškia biologinėse sistemose – augalų fotosintetinėse sistemose. Viena iš šių sistemų dalių – antenos, kuriose absorbuojama šviesa ir sukurtas eksitonas labai efektyviai pernešamas į fotosintetinę reakcijos centrą<sup>108</sup>. Žinoma, kad fotosintetinėse sistemose energija pernešama dviem būdais: spinduliniu būdu tarp dviejų skirtingų donoro ir akceptorius fragmentų (FRET) ir eksitoninio poliarono pagalba. FRET būdu energija pernešama labai trumpu atstumu (1–10 nm)<sup>109</sup>, o eksitoninio poliarono – žymiai didesniu atstumu (apie 100 nm)<sup>110</sup>.



**Paveikslas 41.** Junginių **24a** ir **24b** struktūros ir asociacija ant paviršiaus: a) **24a** b) **24b** asociatų ant paviršiaus AJM nuotraukos, c) **24a** -  $1_6$  ir **24b** -  $2_6$  pirmo lygio rozetės formos asociatai, d) nanožiedų ir nanolazdelių vaizdai, e) antro lygio *J*- ir *H*-asociatų formuojamos nanostruktūros.

Yagai ir kt. susintezavo du izomerinius junginius turinčius 2,6- pakeistą **24a** ir 1,4-pakeistą **24b** naftaleno pakaitą. Šie junginiai metilcikloheksano tirpale gali sudaryti iš šešių atitinkamų molekulių vandenilniais ryšiais sujungtų pirmos eilės rozetės formos asociatus. Tirdami šių junginių tirpalus autoriai pastebėjo, kad junginiui **24a** būdinga *J*-, o **24b** – *H*-asociacija. Tai parodė UV titravimas skirtingose temperatūrose: junginio **24a** atveju mažinant temperatūrą UV signalų juostos slenkasi į ilgesnių bangų pusę (batochrominis efektas), o **24b** – trumpesnių (hipsochrominis efektas). Asociaciją taip pat patvirtina ir fluorescencijos emisijos spektrai tirpale: **24a** junginio tirpalo emisijos kvantinė išeiga yra  $\Phi_{FL} = 0,08$ , o **24b** – daug mažesnė –  $\Phi_{FL} = 0,0003$ . Šiuos darinius užnešus ant paviršiaus ir ištyrus atominės jėgos mikroskopu (AJM) paaiškėjo, kad jie formuoja skirtingas antros eilės supramolekulines struktūras. *J*-asocijuojantis **24a** junginys formuoja nanožiedus, o *H*-asocijuojantis **24b** – nanolazdeles. Autoriai ištyrė šių nanontruktūrų puslaidininkines savybes. Junginio **24a** *J*-asociatų maksimalus suminis skylių



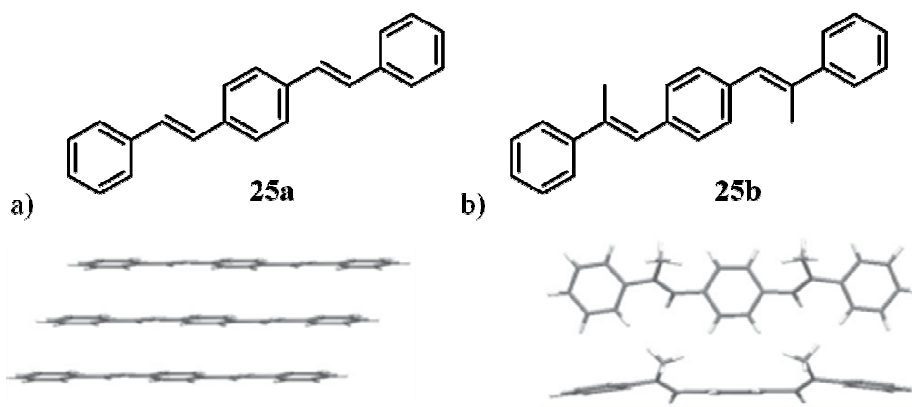
ir elektronų judris buvo  $\phi\Sigma\mu_{\max} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , o **24b** *H*-asociatų -  $\phi\Sigma\mu_{\max}=4,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , tai nanolazdelėse judris yra apie penkis kartus didesnis nei nanožieduose (**Paveikslas 41**)<sup>111</sup>.

Taigi, Yagai pavyzdys parodė, kad net maži pokyčiai molekulių struktūrose gali įtakoti skirtingą molekulių išsidėstymą. O jos savo ruožtu įtakoja skirtingas medžiagų fizikines savybes. Todėl eksitono pernaša supramolekulinėse struktūrose yra labai svarbi kuriant emituojančius šviesos diodus, naujas organines puslaidininkines medžiagas ir saulės elementus.

### 2.1.3 Asociacijos sukurta šviesos emisija

Daugumos liuminescencinių medžiagų didžiausia kvantinė išeiga stebima, kai junginiai yra labai praskiestuose tirpaluose. Didėjant tirpalų koncentracijai kvantinė išeiga labai sumažėja. Šis reiškinys vadinamas koncentracijos sukeltu gesinimu. Tačiau tai labai nepageidaujamas reiškinys kuriant organinius emituojančius šviesos diodus, nes jiems gaminti naudojami ploni organinių medžiagų sluoksniai<sup>112</sup>.

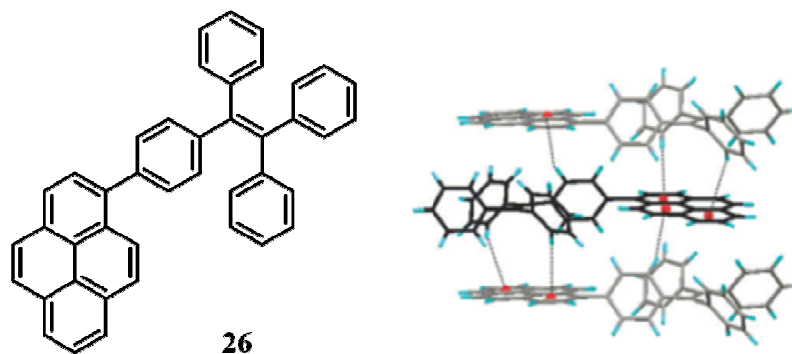
Žinoma, kad šį nepageidaujamą reiškinį sukuria didelėse koncentracijose pasireiškianti molekulių asociacija<sup>113</sup>. Galimas ir atvirkščias reiškinys, kai asociatai fluorescuoja daug geresne kvantine išeiga nei praskiestuose tirpaluose. Šis reiškinys vadinamas asociacijos sukurta emisija<sup>114</sup>.



**Paveikslas 42.** Asociacijos gesinamos ir sukuriamos emisijos pavydžiai: a) 1,4-di((*E*)-stilil)benzenas **25a** ir jo išsidėstymas kristale, b) ir jo  $\alpha$ -dimetilintas analogas **25b** ir išsidėstymas kristale.

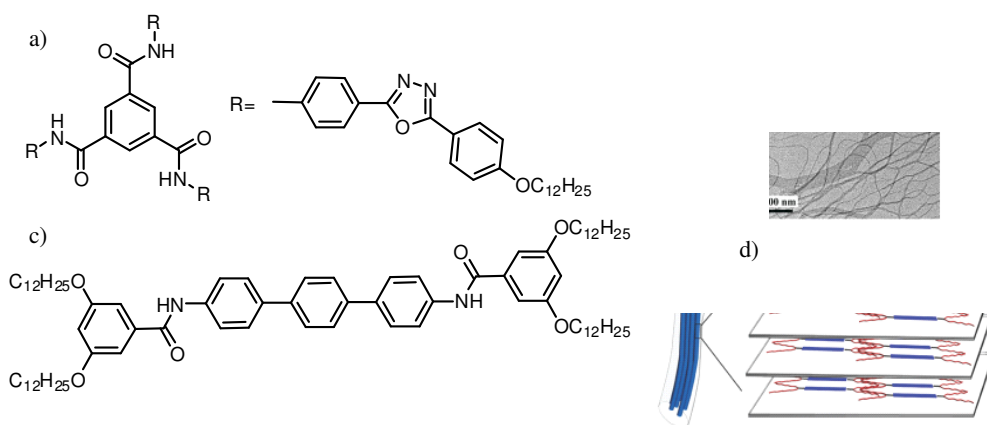
Buvo pastebėta, kad 1,4-di(*E*)-stiril)benzeno **25a** tirpalai gerai fluorescuoja, tačiau kietoje būsenoje kvantinė išėiga labai maža<sup>115</sup>. Pakeitus jo  $\alpha$ -olefininius vandenilius į metilgrupes (junginys **25b**), situacija kardinaliai pasikeičia – kietoje būsenoje fluorescuoja labai gera išėiga, o tirpale – labai prasta<sup>116</sup>. Šių junginių rentgenostruktūriniai duomenys parodė, kad molekulių išsidėstymas yra labai skirtingas. Sakykime, 1,4-di(*E*)-stiril)benzeno **25a** molekulių aromatiniai žiedai kristale yra vienas kitam lygiagretūs ir molekulės tarpusavyje sudaro *H*-asociatus, todėl mažina fluorescencijos išėiga. Dimetilpakeistame junginyje metilgrupės sukuria erdvinius trukdžius, kurie neleidžia molekulėms asocijuotis lygiagrečiai: čia *H*-asociatai nesusidaro, todėl kietoje būsenoje stebima intensyvi fluorescencija<sup>117</sup> (**Paveikslas 42**). Taigi, vienas iš būdų kaip panaikinti *H*-asociatų įtaką, tai įvesti erdviškai ekranuojančius pakaitus.

Šviesos arba elektrinio lauko sužadinta molekulė gali relaksuotis dviem būdais, tai išspinduliuodama šviesos kvantą, arba energija gali būti perduota nespinduliniu būdu ir virsti šiluma. Nespindulinis būdas pasireiškia molekulėse, kurios yra konformaciškai labilios: energija perduodama į vibracinius ir rotacinius lygmenis. Taigi, kitas būdas kaip padidinti kvantinę išėigą yra sumažinant molekulės konformacinį labilumą. Šiam tikslui pasiekti molekulėse labilūs aromatiniai chromoforai yra sujungiami kovalentiškai. Ši reiškinį akivaizdžiai iliustruoja bifenido ir fluoreno pavydžiai. Bifenido mažos koncentracijos tirpalas emituoja tik 18% kvantine išėiga, o fluoreno, kuriame fenilo žiedai sujungti kovalentiškai per papildomą metileno grupę, išėiga jau daug didesnė – 80%<sup>118</sup>. Šiuo atveju, bifenido molekulė daug savo sužadintos būsenos energijos praranda nespinduliniu būdu – dėl fenilo žiedų tarpusavio rotacijos.



**Paveikslas 43.** Junginio **26** struktūra ir dviejų molekulių tarpusavio išsidėstymas.

Žinoma, kad kondensuotoje būsenoje molekulės yra konformaciškai suvaržytos, nes jas veikia gretimų molekulių tarpmolekulinės jėgos. Dėl šios priežasties ir stebima asociacijos sukuriama emisija. Pavyzdžiui, Kitamura parodė, kad keičiant alkaną grandinę 1,4,7,10-tetrapakeistame tetracene galima ženkliai padidinti asocijuotos būsenos emisijos kvantinę išeigą iki 90%. Tam reikia naudoti šakotas alkilgrandines, kurios neleidžia susidaryti *H*-asociatams<sup>119</sup>.



**Paveikslas 44.** Vandenilinius ryšius sudarančios molekulės ir jų asociacijos sukuriama emisija: a ir c) junginių **27a** ir **27b** struktūros, b) gelio struktūra atvaizduota SEM nuotrauka, d) **27b** supramolekulinė gelio struktūra.

Tang'as ir kt. susintezavo junginį **26** turintį pireno chromoforą. Šio junginio tirpalo emisijos kvantinė išeiga labai maža ( $\Phi_{FL} = 0,34\%$ ), tačiau kietoje fazėje jis emituoja šviesą apie 300 kartų geriau ( $\Phi_{FL} = 100\%$ ). Autoriai

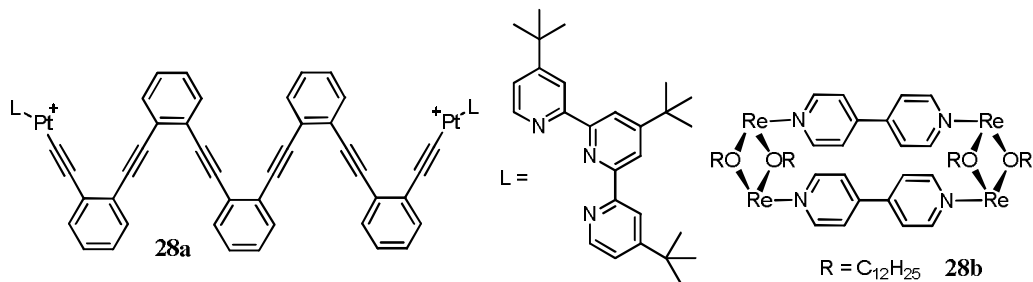
atliko šio junginio rentgenostruktūrinę analizę. Pasirodo, kristale pireno žiedo sukimasis yra suvaržytas, nes atsiranda tarpmolekuliniai C-H... $\pi$  ryšiai tarp pireno ir benzeno chromoforų. Šie ryšiai taip pat neleidžia molekulėms susidaryti *H*-asociatams (**Paveikslas 43**)<sup>120</sup>.

Tvarkias supramolekulines struktūras galima formuoti ir geliuose<sup>121</sup>. Park'as su kolegomis pastebėjo, kad benzeno 1,3,5-trikarboksiamidas **27a** tirpale fluorescencuoja labai silpnai, tačiau didelėse koncentracijose šis junginys sudaro gelį, kurio emisijos išeiga tampa apie 100 kartų didesnė nei labai skiestame tirpale<sup>122</sup>. Analogiški efektai stebimi ir junginio **27b** atveju.<sup>123</sup> Junginiuose **27a** ir **27b** amido fragmentai sudaro tarpmolekulinius vandenilinius ryšius su kita molekule, taip formuojami kolonos tipo supramolekuliniai asociatai. Šias kolonas tarpusavyje gelyje riša van der Waals'o jėgos tarp ilgų alkilgrandinių, kurios suvaržo molekulės fragmentų rotacijas. Molekulių **27a** asociate kolonų tipo asociatai, dėl šoninių aromatinių fragmentų pasisukimo vienas kito atžvilgiu, nesusidaro *H*-asociatų. Analogiškai, junginio **27b** gelyje fiksuojamos fenilo žiedų rotacijos.

Pereinamųjų elementų kompleksų asociatai svarbūs – jie pasižymi fosforescencija, nes dėl sunkiųjų atomų efekto sužadunami ir tripletiniai lygmenys<sup>124</sup>. Tripletinėse sužadintose būsenose elektronai būna skirtingose molekulinėse orbitalėse ir jų sukiniai vienodų kryptių, o singuletinėje – priešingi. Todėl tripletines būsenas dėl sukinių skirtumo negali gesinti singuletinės būsenos ir atvirkščiai. Šios būsenos sąveikauti gali tik per interkombinacinę konversiją. Šiam reiškiniai atsirasti reikalinga elektrono sukinių inversija, todėl šis vyksmas labai sulėtėja, lyginant su vidine inversija tarp vienodo sukinių būsenų. Praktiškai tripletinės būsenos energiją gali prarasti tik nespinduliniu būdu per rotacinius ir vibracinius lygmenis, todėl šiuo atveju ypač svarbu konformacijų suvaržymas asociate.

Platinos kompleksas **28a** acetonitrilo tirpale praktiškai nefosforescuoja ( $\Phi_{FO} = 0,4\%$ ), nes molekulė pasižymi dideliu konformaciniu labilumu, todėl sužadintos tripletinės būsenos energija gesinama nespinduliniu būdu. Tačiau į acetonitrilinį tirpalą pridėjus vandens, molekulės dėl hidrofobinės sąveikos

asocijuojasi į nanodaleles, kuriose molekulės suvaržytos. Šiuo atveju vyksta *J*-asociacija, todėl emisijos kvantinė išeiga padidėja apie 10 kartų<sup>125</sup>. Panašūs reiškiniai stebėti ir renio kompleksų **28b** atveju: keičiant organinį tirpiklį į vandenį molekulės agreguojasi į nanodaleles. Nors autoriai nemini, kokia tai asociacija, bet iš pateiktų UV duomenų galima teigti, kad tai *H*-asociacija, bet tai nesutrukdo fosforescencijos kvantinei išeigai padidėti apie 20 kartų<sup>126</sup>.



**Paveikslas 45.** Fosforescuojantys platinos **28a** ir renio **28b** kompleksai.

Taigi, asociacija labai svarbi kuriant efektyvius organinius šviestukus, tai patvirtina faktas, kad vienas iš efektyviausių organinių šviestukų buvo sukonstruotas remiantis asociacijos sukurtą emisija<sup>127</sup>. Daugelis autorių, kurdami šviesą emituojančias medžiagas, neatsižvelgia į molekulių asociaciją ir, deja, į jų sintezės kainą.

#### 2.1.4 Asociacija organiniuose puslaidininkiuose ir saulės elementuose

Puslaidininkiai pagal elektrinį laidumą užima tarpinę vietą tarp metalų ir dielektrikų. Jeigu metalų laidumas didėjant temperatūrai mažėja, nes didėjant temperatūrai laidininko dalelės virpa taip sklaidydamos elektronų dreifą, o puslaidininkių ir dielektrikų jis didėja, nes šilumos suteikta energija perkelia elektronus iš molekulių orbitalių, sakoma, kad elektronai pereina į laidumo juostą. Pasišalinęs iš molekulės elektronas toje vietoje kuria perteklinį teigiamą krūvį – susidaro skylė, kuri irgi pradeda judėti, o susidūrus su elektronu rekombinuoja. Elektronų laidumas vadinamas *n*, o skylių – *p* tipu. Veikiant išoriniam elektriniui laukui laisvieji elektronai juda prieš lauko kryptį, o skylės – lauko kryptimi.

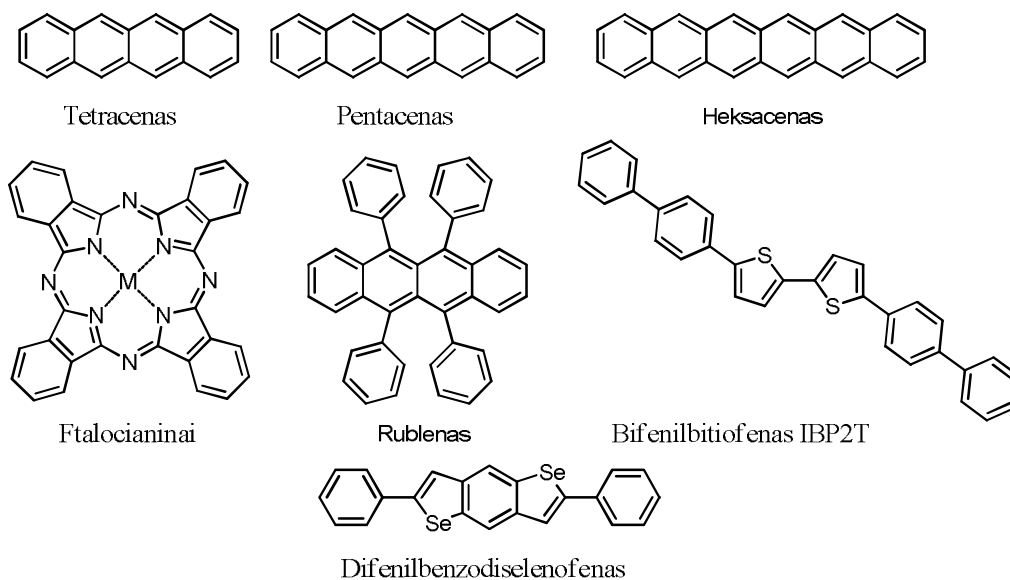
Klasikiniai puslaidininkiai yra elementų periodinės lentelės IV grupės elementai (Ge, Si, Sn ir t.t.). Šių elementų kristalinėse gardelėse tarp atomų dominuoja kovalentiniai ryšiai, tačiau organiniuose puslaidininkiuose – nekovalentinės jėgos. Organiniai puslaidininkiai, nors daugeliu atvejų nusileidžia savo laidumu, tačiau jie turi ir daug privalumų: maža gamybos kaina, jais paviršius galima dengti daug paprasčiau (net dažant jų tirpalais) nei neorganiniais, kuriems reikia aukštų temperatūrų ir gilaus vakuumo. Iš organinių puslaidininkių gauti produktai yra lengvi ir lankstūs. Kiti svarbūs privalumai, tai modifikuojant organines molekules įvairiais pakaitais, galime keisti jų spalvą arba jonizacijos potencialą<sup>128</sup>. Galime parinkti funkcines grupes, kurios įtakos kondensuotos būsenos supramolekulinę struktūrą ir jų fizikines savybes<sup>129</sup>.

Efektyviam organinių puslaidininkų darbui reikalinga, kad jie neprarastų energijos spinduliniu būdu (liuminescencija) tiek ne spinduliniu – susidarant šilumai (dėl vibracijų ir rotacijų), todėl jiems labai svarbi tvarki struktūra. Taigi, pati tinkamiausia yra *H*-asociacija, nes elektronų ir skylių migracijai svarbus  $\pi$  orbitalų persiklojimas<sup>130</sup>.

Dažniausiai tarp elektrinį lauką sukuriančių elektrodų atstumas yra apie keli šimtai nanometrų, todėl krūvio pernaša vyksta per daugelį molekulių. Dėl šios priežasties, efektyviausia krūviai gali keliauti per tvarkingai išdėstytas organines molekules. Tai pasiekama krūviams migruojant aromatinių junginių molekulinuose kristaluose. Kai kurių molekulių, sudarančių molekulinis kristalus ir naudojamų kaip puslaidininkiai, struktūros pavaizduotos **paveiksle 46**.

Oligocenai - tetracenas, pentacenas ir visai neseniai susintezuotas heksacenas pasižymi vienu iš geriausių tarp organinių molekulių krūvio judriu, atitinkamai 2,4, 35 ir 4,3  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ <sup>131</sup>. Rubleno kristalai taip pat pasižymi labai geru judriu (apie 20  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Kitų paveiksle pavaizduotų medžiagų judriai yra tarp 0,1–1  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Šios medžiagos dabar plačiai naudojamos puslaidininkiniuose įrenginiuose, tačiau dengiant jomis paviršius reikia aukštų temperatūrų ir gilaus vakuumo. Užnešant šias medžiagas ant paviršių iš tirpalų

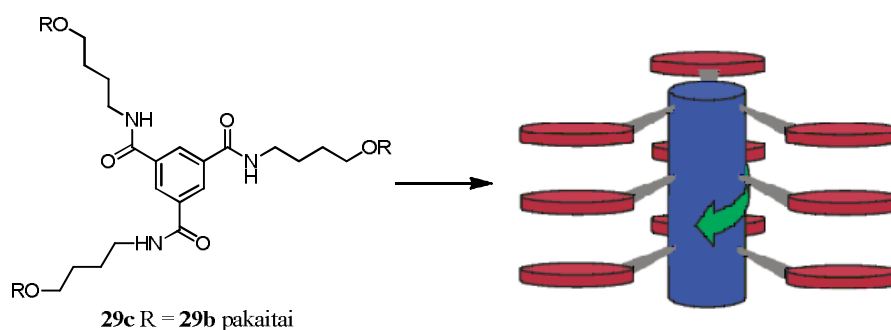
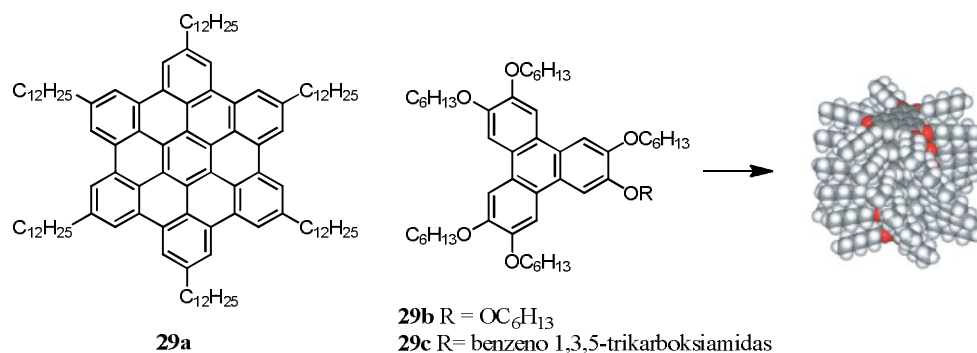
gauti daug mažesni judriai<sup>132</sup>, kurie labai priklauso nuo priemaišų, todėl geriausia naudoti kristalines medžiagas<sup>133</sup>, tačiau jas gauti ant paviršių yra gan sudėtinga. Čia minėti oligocenas neturi funkcinių grupių, kurios galėtų surišti molekules į tvarkingus asociatus. Taigi, krūvių laidumai labai priklauso nuo medžiagos agreguotos būsenos tvarkingumo ir asociatų dydžių. Šią problemą gali išspręsti supramolekulinė chemija.



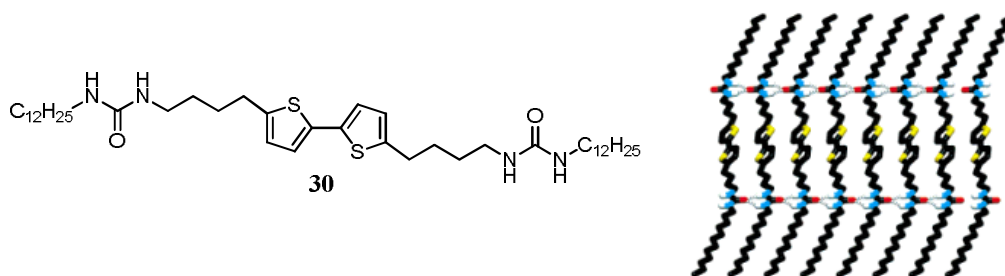
**Paveikslas 46.** Junginiai sudarantys molekulinis kristalus ir pasižymintys puslaidininkinėms savybėmis.

Warman'as ir kt. susintezavo disko formos heksobenzokoronę **29a**, kuris turi didelę aromatinę sistemą centre ir išorines ilgas alkilgrandines, kurios pagerina medžiagos tirpumą organiniuose tirpikliuose. Užnešus šį junginį ant paviršiaus jis formuoja skystus kristalus, kuriuose molekulės išsidėstę kolonomis. Išmatuotas krūvių judris parodė, kad ši medžiaga yra geras organinis puslaidininkis (laidumas apie  $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Šias molekules ir kolonas tarpusavyje riša tik silpnos van der Waals'o jėgos, todėl kontroliuoti supramolekulinę struktūrą aukštesnėse temperatūrose yra sudėtinga<sup>134</sup>. Šis reiškinys buvo pastebėtas ir trifenileno darinyje **29b**, tačiau jį modifikavus trisamido centriniu pakaitu padidėjo supramolekulinių struktūrų stabilumas junginyje **29c**, o laidumas - penkis kartus. Anksčiau jau buvo minėta, kad

benzeno 1,3,5-trikarboksiamido fragmentai gali sudaryti tarpmolekulinius vandenilinius ryšius, taip susidaro tvarkingi *H*-asociatai<sup>135</sup> (**Paveikslas 47**).



**Paveikslas 47.** Disko formos molekulės, kurios sudaro tvarkingus kolonos tipo asociatus.



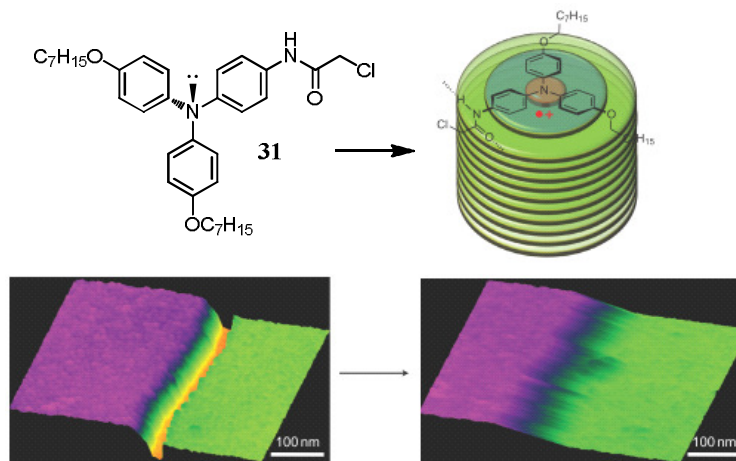
**Paveikslas 48.** Bitiofeno **30** junginys, turintis karbamido pakaitus, ir jo supramolekulinė asociacija.

Feringa ir kt. gavo bitiofeno darinį **30**, turintį stiprius vandenilinius ryšius sudarantį urėjos pakaitą. Urėjos pakaitai sudaro tarpmolekulinius vandenilinius ryšius fiksuodami bitiofeno pakaitus vienas šalia kito. Autoriai pastebėjo, kad gelio gauto iš junginio **30** krūvio judriai yra gan nedideli – apie  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$



<sup>1</sup>, tačiau apie dešimt kartų geresni nei bitiofeno junginyje turinčiame tik cikloheksilo pakaitus<sup>136</sup> (**Paveikslas 48**).

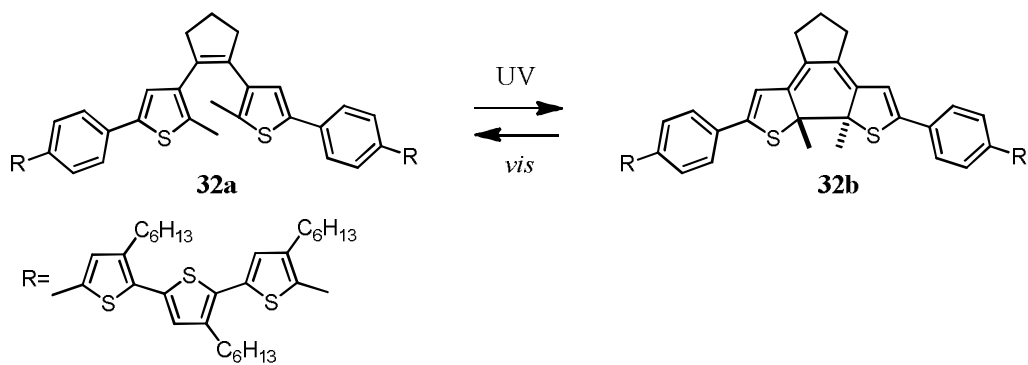
Giuseppone su kolegomis parodė, kad organinės molekulės gali būti ne tik puslaidininkiai, bet ir gan geri elektros laidininkai. Junginys **31**, turintis centrinį triarilamino, šoninius du alkin- ir vandenilinius ryšius sudarantį amidinį pakaitus, asocijuojasi į kolonas, kurios susirišamos van der Waals'o ir vandenilniais tarpmolekuliniais ryšiais. Žinoma, kad nerišančios elektronų poros yra didesnės energijos orbitalėse, nei molekulės HOMO, todėl molekulės turinčios šiuos elektronus geresni elektronų donoriai. Šie asociatai pasižymi geru elektroniniu laidumu ( $>5 \cdot 10^3 \text{ S m}^{-1}$ ) ir maža varža ( $<2 \cdot 10^3 \Omega \text{ m}$ ). Autoriai, parodė, kad užnešus šią medžiagą ant aukso paviršiaus, kuriame yra defektas neleidžiantis tekėti srovei, molekulės tvarkingai užpildo tą defektą – gali tekėti srovė<sup>137</sup> (**Paveikslas 49**). Taigi, šiuo būdu galima būtų taisyti įrenginių elektrinėse schemose atsiradusius įbrėžimus ir kitus defektus.



**Paveikslas 49.** Junginio **31** struktūra, supramolekulinė asociacija ir aukso paviršiaus defekto užtaisymo AJM nuotraukos.

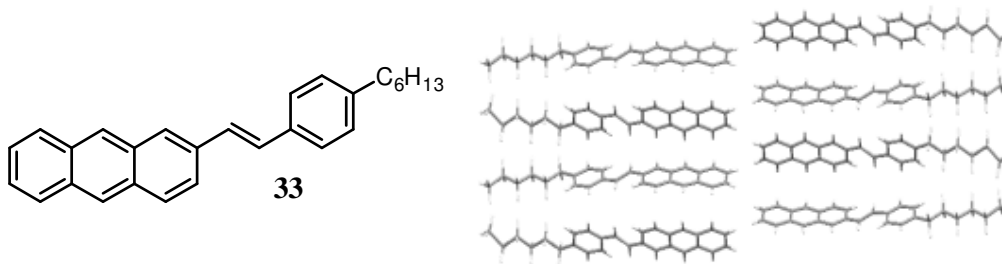
Įdomius rezultatus gavo Samori's ir kt. Jie susintezavo puslaidininkinėmis savybėmis pasižymintį junginį **32a**, kuriame yra oligotiofeno ir diariletano funkcinės grupės. Junginys **32a** veikiant UV spinduliuote, vykstant elektrociklinei reakcijai, izomerizuojasi į junginį **32b**. Ši reakcija yra grįžtama – reikalingas matomosios šviesos kvantas arba šiluminė relaksacija. Junginio

forma **32b** pasižymi daug geresniu skylių laidumu nei **32a**. Taigi, veikiant UV ir matomai šviesai, galime atitinkamai įjungti arba išjungti puslaidininkinį laidumą (**Paveikslas 50**)<sup>138</sup>.



**Paveikslas 50.** Junginio **32a** izomerizacija į **32b**.

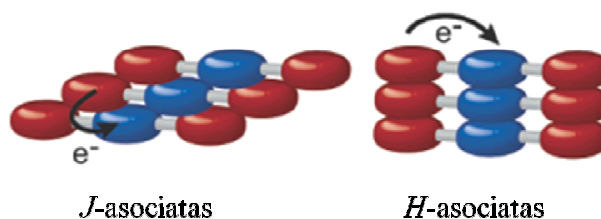
Perepichka ir kt. paskelbė publikaciją, kurioje parodė, kad jų susintezuotas junginys **33** pasižymi puikiu krūvių judriu ( $1,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Iš šio junginio pagamintas organinis šviesą emituojantis diodas pasižymėjo labai gera emisijos kvantine išeiga (apie 70%)<sup>139</sup>. Atrodytų, kad autoriai suderino nesuderinamus reiškinius – liuminescenciją ir krūvių laidumą. Ištyrus junginį rentgenostruktūrinės analizės metodu paaiškėjo, kad molekulės **33** aromatinės dalys išsidėsto viena šalia kitos, tai labai paranku tarpmolekulinei krūvio pernašai, nes galima  $\pi$  orbitalių sąveika, tačiau ne fluorescencijai. Autorių atlikti *ab initio* skaičiavimai parodė, kad šioje molekulėje galima ir tripletinė sužadinta būseną. Šių jau negali gesinti singuletinės būsenos. Tai parodo, kad vyksta fosforescencija (**Paveikslas 51**). Šis darbas atveria galimybes gauti organinius šviestukus tik iš vienos medžiagos, nes jiems reikalingi sluoksniai sudaryti iš krūvių pernešančių ir emituojančių molekulių.



**Paveikslas 51.** Junginio **33** struktūra ir jų tarpusavio išsidėstymas kristalinėje gardelėje.

Trumpai reikia aptarti ir supramolekulinės chemijos taikymą kuriant organinius saulės elementus. Kadangi Troshin'as, Sariciftci<sup>140</sup> ir Hasobe<sup>141</sup> apžvalgose plačiai aprašė supramolekulinių saulės elementų pavyzdžius, tai šioje dalyje bus paminėti svarbesni atvejai ir konstravimo principai.

Organiniai saulės elementai yra sudaryti iš šviesą sugeriančios molekulės (antenos), puslaidininkio, ant kurio šios molekulės prikabintos (dažniausiai  $\text{TiO}_2$ ), elektrolito, elektronus arba skyles transportuojančio puslaidininkio<sup>142</sup>. Taigi, organiniuose saulės elementuose reikia suderinti efektyvų puslaidininkinį  $p$  ir  $n$  laidumą, platų sugerties spektrą 400-800 nm bangų intervale, HOMO – LUMO orbitalių energijas, gerą sukibimą su  $\text{Ti(IV)}$  arba  $\text{Zn(II)}$  oksido nanodalelėmis<sup>143</sup>. Šiuo metu bandoma susintezuoti junginius, kuriuose būtų suderinti visi šie reikalavimai.

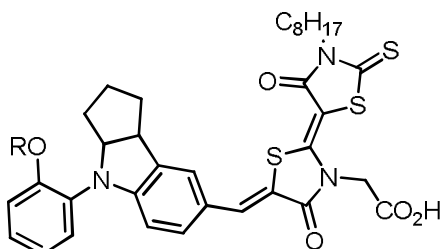


**Paveikslas 52.** Skirtingi krūvio pernašos mechanizmai  $J$  ir  $H$ - asociatuose.

Plačiu sugerties spektru ir puslaidininkinėmis savybėmis pasižymi molekulės, kuriose yra donorinės ir akceptorinės funkcinės grupės sujungtos per aromatinį jungtuką ( $\text{D}-\pi\text{-A}$ )<sup>144</sup>. Reikia paminėti, kad tokio tipo molekulių asociatuose krūvio pernaša vyksta kiek kitaip nei molekulėse turinčiose vienodus chromoforus. Janssen'as su kolegomis eksperimentiškai parodė, kad

molekulėse, turinčiose donoro ir akceptorius fragmentus, priklausomai nuo asociacijos tipo, vyksta skirtinga krūvio pernaša<sup>145</sup>. *J*-asociate krūvio pernaša vyksta iš donorinio į akceptorinį atskirų molekulių fragmentus, o *H*-asociato atveju, krūvio pernaša vyksta tarp fragmentų esančių toje pačioje molekulėje. Šį reiškinį autoriai aiškina skirtingu atstumu tarp donorinių ir akceptorinių fragmentų asociate (**Paveikslas 52**).

Taigi, pageidautina, kad D- $\pi$ -A molekulės ant nanodalelių paviršiaus vyktų *J*-asociacija, tačiau minimaliu šlyties kampu, kad galėtų tarp aromatinių chromoforų persikloti  $\pi$  orbitalės, tačiau privaloma, kad nepersiklotų orbitalės tarp skirtingų molekulių akceptorius fragmentų, kad nevyktų tarpmolekulinė energijos pernaša, bet pernašama į puslaidininkį<sup>146</sup>. Miura ir kt. susintezavo D- $\pi$ -A tipo junginį **34** ir pastebėjo, kad kai pakaitas R yra metilas, ant ZnO dalelių molekulės susipakuoja į *H*-asociatus. Ilgindami R grandinę jie užkirto kelią tokio tipo asociatų susidarymui. Šiuo būdu autoriams pavyko kiek padidinti ir saulės elemento efektyvumą<sup>147</sup> (**Paveikslas 53**).



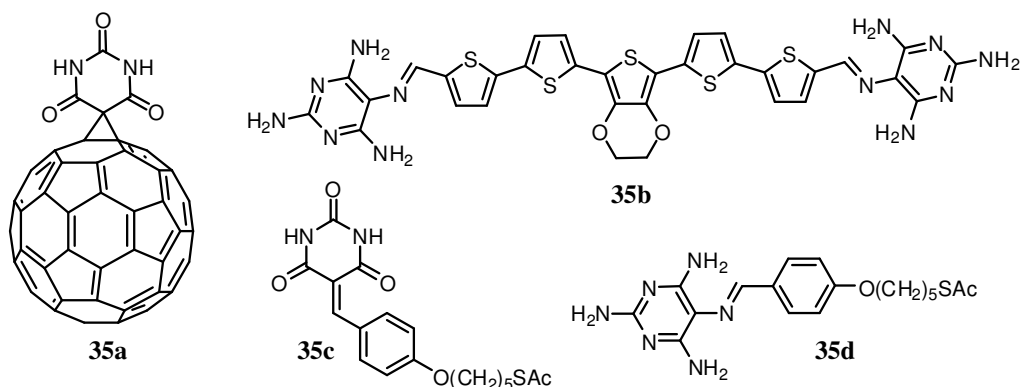
**34** R = Me, Bu, Okt, Dodec, Oktadec

**Paveikslas 53.** D- $\pi$ -A tipo junginio **34** struktūra ir alkanų R grandinės.

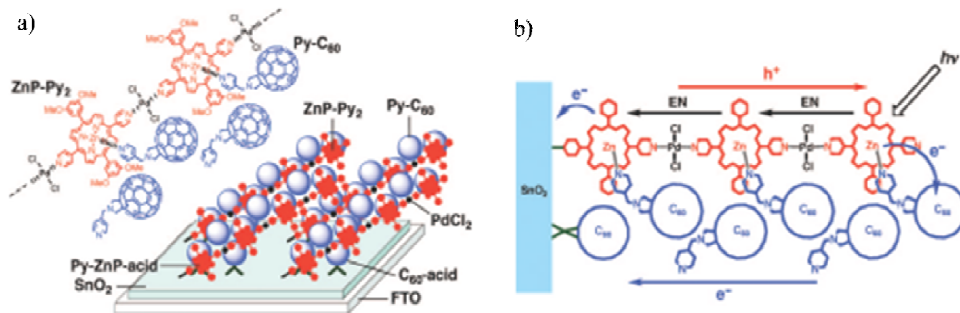
Bassani's ir kt. parodė, kad D ir A grupės galima sujungti ir nekovalentiniais ryšiais. Jie susintezavo atskirus junginius turinčius fullereno C<sub>60</sub> (akceptorius) **35a** ir oligotiofeno (donoras) **35b** grupes, ir sujungė jas vandeniliniiais ryšiais. O gautus asociatus prijungė prie elektrodo (auksas) naudodami susiorganizuojantį monosluoksnį pagamintą iš vandenilinius ryšius sudarančių junginių **35c** arba **35d**. Tokiu būdu pagaminto saulės elemento efektyvumas siekė 10% (**Paveikslas 54**)<sup>148</sup>. Panašius darbus atlieka Matile

grupė. Jie tikslingai konstruoja asociatus ant įvairių paviršių ir kuria įvairias fotosistemas<sup>149</sup>.

Elektronų donorinius ir akceptorinius junginius galima sujungti ir koordinaciniu ryšiu. Tai pabandė atlikti Imahori ir kt. Jie prie SnO<sub>2</sub> paviršiaus prijungė oligomerą pagamintą iš akceptorinių cinko porfirino žiedų sujungtų PdCl<sub>2</sub> jungtuku. O donorinius fullereno - piridino junginius prijungė koordinaciniu ryšiu prie porfirine esančio cinko. Tokiu būdu pagaminto saulės elemento šviesos į elektros srovę konversija siekė 21% (**Paveikslas 55**)<sup>150</sup>.



**Paveikslas 54.** Vandenilinius ryšius sudarančios akceptoriaus **35a**, donoro **35b** ir monosluoksnius – **35c** ir **35d** junginių struktūros.



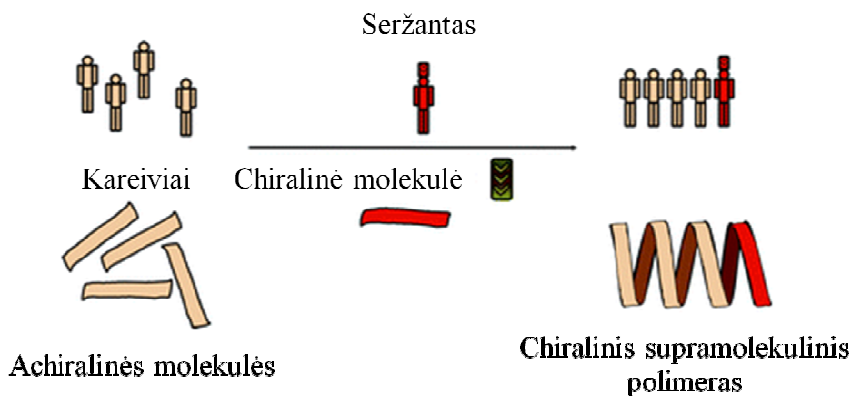
**Paveikslas 55.** Supramolekulinės porfirino ir fullereno žiedus turinčios struktūros ant SnO<sub>2</sub> paviršiaus (a) ir šioje sistemoje susidarančios fotosrovės schema (b).

Taigi, tinkamai parinkti reikia ne tik molekulių donorines ir akceptorines grupes, bet ir šoninius pakaitus, kurie ir lemia asociacijos tipą. Tirpumui padidinti dažnai naudojamos ilgos alkingrandinės, tačiau jos būna labai konformaciškai labilios ir taip prarandama daug sužadintos būsenos energijos.

Todėl tokių šoninių grupių, akceptorius ir donoro jungtukų ir gerai šviesą absorbuojančių antenų struktūrų paieška yra labai svarbus organinės chemijos iššūkis.

## 2.2 Trifunkcinių aromatinių biciklo[3.3.1]noneno darinių sintezė ir supramolekulinė asociacija (rezultatų aptarimas)

Įvairūs  $C_3$  simetrijos plokšti daugiafunkciniai junginiai sintetinami<sup>151</sup> ir tiriami dėl jų gebos sudaryti stiprius nekovalentinius asociatus. Wurthner'is su kolegomis savo apžvalgoje apibendrina šiuos junginius ir jų asociacijos konstantų nustatymo metodus<sup>152</sup>. O savo ruožtu, Meijer'is išstobulino „seržanto ir kareivio principą“, kai į achiralinių molekulių („kareivių“) tirpalą pridedama dalis komplementarių chiralinių „seržantų“, kurie inicijuoja chiralinių supramolekulių susidarymą (**Paveikslas 56**)<sup>8</sup>.



**Paveikslas 56.** „Seržanto ir kareivio principo“ schema.

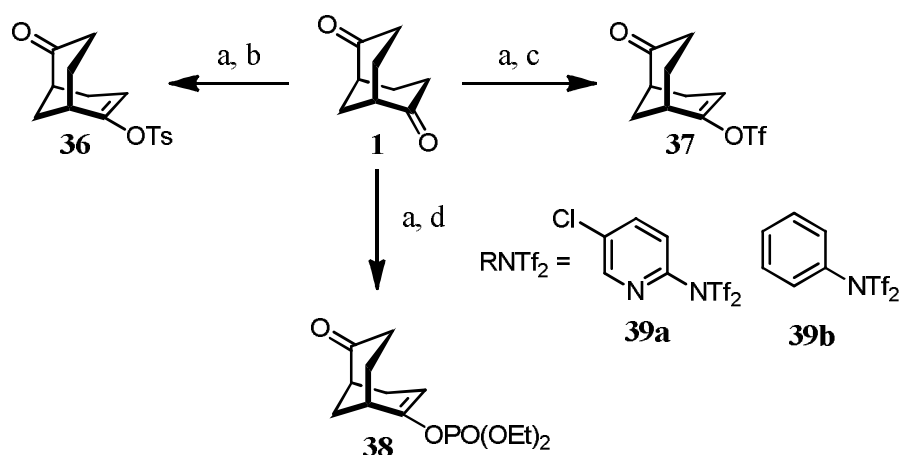
Taigi, mūsų tikslas susintezuoti įvairių dydžių aromatinius junginius, turinčius biciklo[3.3.1]noneno fragmento šonines grandines, ištirti jų asociaciją tirpale ir jų išsidėstymo tvarką.

### 2.2.1 Mono- ir trifunkcinių chralinių aromatinių biciklo[3.3.1]noneno darinių sintezė

Biciklo[3.3.1]non-2-eno fragmentas prie aromatinio pakaito prijungtas kryžminio jungimo metodais esant kataliziniam Pd(0) kiekiui. Optimizuojant šių reakcijų efektyvumą biciklo[3.3.1]noneno fragmento sintonais išbandyti

monoviniltozilatas **36**, monoviniltriflatas **37** ir monovinilfosfatas **38**. Į pradinio diketono **1** tirpalą  $-40^{\circ}\text{C}$  temperatūroje tetrahidrofurane sulašinus 120 mol% bazės – ličio heksametildisilazano tirpalo, selektyviai gautas diketono ličio monoenoliatas. Šį enoliatą veikiant žemoje temperatūroje elektrofilais gauti geromis išeigomis atitinkami biciklo[3.3.1]non-2-en- tozilatas **36**, triflatas **37** ir fosfatas **38**. Triflatas **37** buvo bandytas gauti naudojant du triflatinimo reagentus, Comins'o **39a**<sup>153</sup> ir *N,N*-fenilditriflimidą **39b**. Geresne išeiga gautas junginys **37** naudojant Comins'o reagentą (89%), o palyginimui reagentą **39b** – tik 51% (**Schema 4**).

Visų gautų junginių **36**, **37** ir **38**  $^1\text{H}$  BMR spektruose 5-6 m.d intervale stebimi dupletų dupletai būdingi viniliniams protonams, o  $^{13}\text{C}$  BMR spektruose karbonilgrupei būdingi signalai 212 – 214 m.d intervale. Triflato ir fosfato grupių buvimas junginiuose **37** ir **38** papildomai įrodytas  $^{19}\text{F}$  arba  $^{31}\text{P}$  BMR spektroskopija, nes stebimi triflato  $^{19}\text{F}$  signalai apie  $-74,5$  m.d. ir fosfato  $^{31}\text{P}$  apie  $-5,0$  m.d.

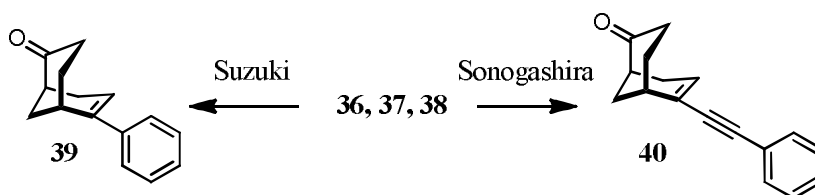


**Schema 4.** Reagentai ir sąlygos: a) HMDSL<sub>i</sub>, THF,  $-40^{\circ}\text{C}$ ; b) Ts<sub>2</sub>O, THF,  $-70^{\circ}\text{C} \rightarrow$  k.t.; c) RNTf<sub>2</sub> (**39a** arba **39b**), THF,  $-70^{\circ}\text{C} \rightarrow$  k.t.; d) ClPO(OEt)<sub>2</sub>, THF,  $-70^{\circ}\text{C} \rightarrow$  k.t.

Viniltozilatai,<sup>154</sup> triflatai<sup>155</sup> ir fosfatai<sup>156</sup> yra gerai žinomos aktyvavimo grupės, leidžiančios oksidacijos būdu įsiterpti Pd(0) į C-O ryšį. Šios grupės dar vadinamos pseudohalogenidais<sup>157</sup>. Tačiau tokios reakcijos esant biciklo[3.3.1]noneno fragmentui dar nebuvo išbandytos. Taigi, gauti junginiai

**36**, **37** ir **38** išbandyti Suzuki kryžminio jungimo sąlygomis (**Schema 5**). Šiai reakcijai kaip bazė dažniausiai naudojami vandeniniai natrio arba kalio karbonatų tirpalai. Karbonato anijonas nėra nukleofilinis, todėl reakcijoje kaip nukleofilas dalyvauja hidrolizės metu susidaręs hidroksido jonas. Tačiau gauti viniljunginiai nėra atsparūs neorganinių bazių vandeniniams tirpalams, todėl parinkta CsF bazė ir sausi poliniai tirpikliai (DMF ir THF). Katalizatoriaus paladžio(0) šaltiniu pasirinktas Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub> kompleksas. Šiomis sąlygomis reakcija vyko tik tarp fenilboronio rūgšties ir viniltriflato **37**, todėl kitiems pradiniais junginiais **36** ir **38** buvo bandyta panaudoti Fu ir kt. siūlomas sąlygas – Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> esant stabilizuotai [*t*-Bu<sub>3</sub>PH]BF<sub>4</sub> druskai santykiu 2:3<sup>158</sup>. Šiomis sąlygomis produktą **39** pavyko išskirti tik iš viniltozilato **36**. Deja, fosfatas **38** šiomis sąlygomis nereagavo (**Lentelė 8**).

Sonogashira kryžminio jungimo reakcija dažniausiai yra labai greita, nes šiuo atveju vyksta metalų apskaitimo reakcija tarp tarpinio PhPd(II)(L)<sub>2</sub>(OR) komplekso (čia OR triflatas, tozilatas arba fosfatas, o L – fosfino ligandas) ir Cu-C≡C-Ph. Todėl reakcijos greitį limituoja tik Pd(0) įsiterpimo į aktyvuotą C-O ryšį stadija. Metalų acetilenidai nėra stabilūs aukštesnėse temperatūrose, todėl rekomenduojama šią reakciją atlikti neaukštesnėse temperatūrose<sup>159</sup>.



**Schema 5.** Suzuki ir Sonogashira reakcijų produktų **39** ir **40** struktūros.

Pastebėta, kad Sonogashira reakcija vyksta tik tarp PhC≡CH ir viniltriflato **37** ir geromis išeigomis išskirtas produktas **40**. Naudojant pradiniais junginiais tozilata **36** ir fosfata **38** reakcija nevyko, chromatografiškai stebimi tik pradiniai junginiai ir produkto **40** pėdsakai. Literatūroje yra žinoma, kad kryžminis jungimas tarp viniltriflatų ir terminalinių alkinų gerai vyksta katalizuojant Pd(0) ir sidabro druskoms<sup>160</sup>. Todėl buvo CuI pakeistas į AgOTf. Pastebėta, kad reakcija pagreitėja ir



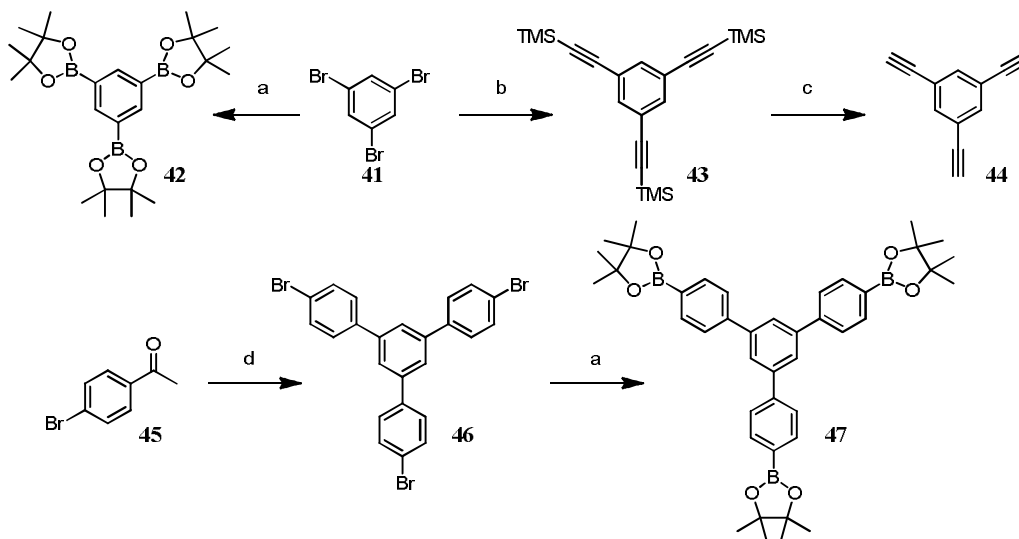
produktas **40** išskirtas geresne išeiga. Tai galima paaiškinti sidabro acetilenido didesniu reakingumu be to  $\text{Ag}^+$  nedisproporcionuoja kaip  $\text{Cu}^+$  į  $\text{Cu}^0$  ir  $\text{Cu}^{2+}$ , kurie, savo ruožtu, katalizuoja alkinų oksidacinę dimerizaciją<sup>161</sup>. Deja, vinilfosfatai nėra stabilūs esant  $\text{AgOTf}$ , net nesant  $\text{Pd}(0)$ , junginys **38** skyla į neidentifikuojamą produktų mišinį.

**Lentelė 8.** Suzuki ir Sonogashira reakcijų sąlygos ir atitinkamų **39** ir **40** produktų išeigos.

Pradinis junginys	Suzuki reakcijos sąlygos ( $\text{PhB}(\text{OH})_2$ (150 mol%))	<b>39</b> išeiga, %
<b>36</b>	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ (3 mol%), CsF, DMF, Ar, 80°C, 24 val.	pėdsakai
<b>36</b>	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3 mol%), [ <i>t</i> - $\text{Bu}_3\text{PH}$ ] $\text{BF}_4$ (9 mol%), CsF, DMF, Ar, 80°C, 24 val.	72
<b>37</b>	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ (3 mol%), CsF, DMF, Ar, k.t. 1 val.	80
<b>37</b>	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ (3 mol%), THF, Ar, 60°C, 5 val.	91
<b>38</b>	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3 mol%), [ <i>t</i> - $\text{Bu}_3\text{PH}$ ] $\text{BF}_4$ (9 mol%), CsF, DMF, Ar, 80°C, 24 val.	pėdsakai
<b>38</b>	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ (3 mol%), CsF, DMF, Ar, 80°C, 24 val.	pėdsakai
	Sonogashira reakcijos sąlygos ( $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (150 mol%))	<b>40</b> išeiga, %
<b>36</b>	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3 mol%), [ <i>t</i> - $\text{Bu}_3\text{PH}$ ] $\text{BF}_4$ (9 mol%), TEA (150 mol%), CuI (15 mol%), DMF, 60°C, 24 val.	pėdsakai
<b>37</b>	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ (3 mol%), CuI (15 mol%), TEA, THF, Ar, 60°C, 5 val.	82
<b>37</b>	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ (3 mol%), $\text{AgOTf}$ (15 mol%), TEA, THF, Ar, 60°C, 2 val.	88
<b>38</b>	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3 mol%), [ <i>t</i> - $\text{Bu}_3\text{PH}$ ] $\text{BF}_4$ (9 mol%), CuI (15 mol%), TEA, DMF, 80°C, 24 val.	pėdsakai

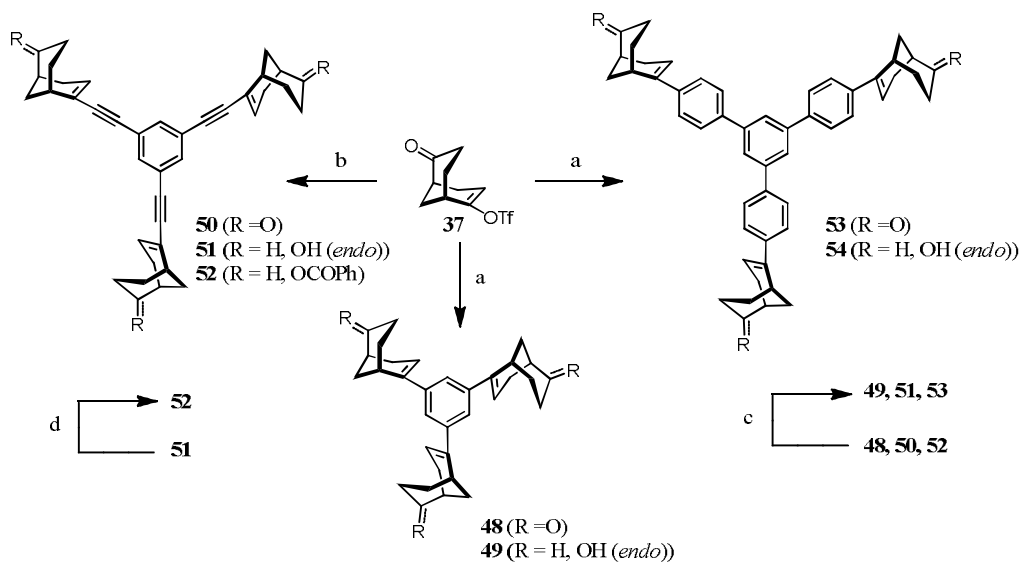
Pradiniai  $C_3$  simetrijos įvairių dydžių aromatiniai sintonai, turintys boronatų **42**, **47** ir terminalinį alkino **44** pakaitus, susintezuoti iš pradinių **41** ir **45** junginių. Iš pradinio 1,3,5-tribrombenzeno **41** standartinėmis Miyaura borilimo sąlygomis 67% išeiga susintezuotas junginys **42**<sup>162</sup>. Tribromidas **46** gautas trimerizuojant acetofenoną **45** rūgštinėmis sąlygomis (išeiga 79%). O

bromo pakaitai junginyje **46**, jau minėtomis sąlygomis, paversti į boronatus ir gautas 55% išeiga junginys **47**. Trialkinas **44** pagamintas iš pradinio 1,3,5-tribrombenzeno **41** Sonogashira reakcijos sąlygomis naudojant  $\text{TMSC}\equiv\text{CH}$ , o vėliau bazinėmis sąlygomis pašalinama apsauginės TMS grupės (Schema 6).



**Schema 6.** Reagentai ir sąlygos: a)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (kat.), KOAc,  $(\text{PinB})_2$ , THF, Ar,  $80^\circ\text{C}$ , 24 val.; b)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (kat.), CuI (kat.),  $\text{TMSC}\equiv\text{CH}$ , TEA, THF, Ar,  $80^\circ\text{C}$ , 24 val.; c)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF/MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (5:3:1), Ar, k.t. 12 val.; d)  $\text{SiCl}_4$ , MeOH,  $0^\circ\text{C} \rightarrow$  k.t., Ar, 24 val.

Gauti tripakeisti aromatiniai sintonai sujungti su chiraliniu viniltriflatu **37** anksčiau nustatytais optimaliomis Suzuki ir Sonogashira reakcijų sąlygomis (Lentelė 8). Gauti tripakeisti chiraliniai ketonai **48**, **50** ir **53** turintys biciklo[3.3.1]noneno fragmentus. Nors pastarosios reakcijos vyko iki visiškos konversijos, tačiau šie junginiai tirpūs tik THF ir chlorintuose tirpikliuose, tai labai apsunkino jų gryninimą sparčiosios chromatografijos metodu, nes nepavyko parinkti tinkamo poliškumo eliuento. Ši problema išspręsta – gatas medžiagas praplovus mažu šalto etilacetato kiekiu. Gauti ketonai **48**, **50** ir **53** selektyviai redukuoti natrio borhidridu iki atitinkamų *triendo*-alkoholių **49**, **51** ir **54**. O iš gauto trialkoholio **51** standartinėmis esterinimo sąlygomis susintezuotas tribenzoatas **52** (Schema 7).



**Schema 7.** Reagentai ir sąlygos: a) **37**, **42** arba **47**, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (kat.), CsF, THF, Ar, 80°C, 24 val.; b) **37**, **44**, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (kat.), AgOTf (kat.), TEA, THF, Ar, 60°C, 24 val.; c) NaBH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (2:1), 0°C → k.t, 2 val.; d) PhCOCl, DIPEA, DMAP (kat.), DCM, 0°C → 40 °C.

Taigi, nustatyti, šias atvejais, efektyviausi Suzuki ir Sonogashira kryžminio jungimo metodai. Naudojant juos susintezuoti chiraliniai C<sub>3</sub> simetriniai tripakeisti **48-54** ir palyginimui – monopakeisti **39**, **40** junginiai, turintys įvairaus dydžio centrinius aromatinis ir išorinius keto- ir hidroksibiciklo[3.3.1]non-2-eno pakaitus.

### 2.2.2 Mono- ir tripakeistų aromatinių biciklo[3.3.1]nonenil- junginių konformacinė analizė

Suzintezuotų junginių struktūra nustatyta <sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C BMR spektroskopijos metodais. Iš <sup>13</sup>C BMR spektrų galime daryti išvadą, kad visi **48-51** ir **53-54** junginiai yra C<sub>3</sub> simetrijos. Tačiau triesterio **52** <sup>13</sup>C BMR spektre yra vienas dvigubas signalas apie 30,7 (30,0) m.d., kurį galima priskirti vienam iš sočių biciklinio fragmento anglies atomų. Tai rodo, kad junginys **52** CDCl<sub>3</sub> tirpale egzistuoja mažiausiai dvejuose konformacijose. Tačiau atlikti *ab initio* skaičiavimai parodė kiek kitokią situaciją.

**Lentelė 9.** Mono **39**, **40** ir **48-54** tripakeistų junginių konformacinė analizė.

Junginys	Konf. (simetrija)	Opt. metodas	$\Delta E$ , kcal/mol	Pasis. , %	Posūcio kampas C=C- C=C <sub>Arom.</sub> (°)
Monoketonas <b>39</b>	<i>a</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )	B3LYP/6-	0,00	84,2	42,0
	<i>b</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )	311G(d)	0,99	15,8	-26,7
Monoalkinketonas <b>40</b>	<i>a</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )	B3LYP/6-	-	100	3,5
		311G(d)			
		MP2/6- 31G(d)			0,3
Triketonas <b>48</b>	<i>a</i> ( <i>C<sub>3</sub></i> )	B3LYP/6-	0,00	52,2	44,7
	<i>b</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )	311G(d)	0,05	47,8	41,7, 43.3, - 134,0
TriOH <b>49</b>	<i>a</i> ( <i>C<sub>3</sub></i> )	B3LYP/6-	0,00	56,5	42,7
	<i>b</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )	311G(d)	0,16	43,5	41,3, 45,8, - 132,0
Trialkinketonas <b>50</b>	<i>a</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )	B3LYP/6-	0,00	55,0	-1,7, 5,9, -
	<i>b</i> ( <i>C<sub>3</sub></i> )	311G(d)	0,12	45,0	174,5 -4,1
TrialkinOH <b>51</b>	<i>a</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )	B3LYP/6-	0,00	53,1	-5,9, 4,6,
	<i>b</i> ( <i>C<sub>3</sub></i> )	311G(d)	0,07	46,9	171,1-5,7
Triesteris <b>52</b>	<i>a</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )	PE/PM6	0,00	50,7	-0,7, -0,7, -
	<i>b</i> ( <i>C<sub>3</sub></i> )		0,56	19,4	177,8
	<i>c</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )		0,72	15,1	-2,0
	<i>d</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )		0,73	14,7	0,7, -2,4, 178,6 3,0, -5,5, -6,0
Trifenilketonas <b>53</b>	<i>a</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )	PE/PM6	0,00	50,2	71,1, 71,6, -
	<i>b</i> ( <i>C<sub>3</sub></i> )		0,01	49,8	110,4 71,2
TrifenilOH <b>54</b>	<i>a</i> ( <i>C<sub>3</sub></i> )	PE/PM6	0,00	51,0	71,2
	<i>b</i> ( <i>C<sub>1</sub></i> )		0,02	49,0	71,1, 71,1, - 56,2

Konformacinė analizė atlikta naudojantis Monte-Carlo metodu ir molekulinės mechanikos MMFF94 jėgos lauku. Gautos konformerų struktūros optimizuotos DFT/B3LYP/6-311G(d), o junginys **40** – MP2/6-31G(d) metodais vakuume. Konformacijų energijos lyginamos su stabiliausio konformero energija kambario temperatūroje. Supaprastinant trialkoholių **49**, **51** ir **54** konformacinę paiešką neatsižvelgta į hidroksigrupės vandenilio sukimąsi biciklinio žiedo atžvilgiu (**Lentelė 9**).

Skaičiavimai parodė, kad monoketonas **39** egzistuoja dviejuose konformeruose *a* ir *b*, kurie skiriasi fenilo žiedo pasisukimo kampu lyginant su biciklo žiede esančiu C=C ryšiu, ir šis kampas yra apie 40°. Tuo tarpu monoalkinetono **40** atveju molekulinės mechanikos metodu atlikta konformerų paieška prognozuoja du konformerus, kuriuose fenilo žiedas yra orientuotas apytiksliai lygiagrečiai ir statmenai C=C ryšiui. Tačiau optimizuojant šias struktūras B3LYP/6-311G(d) metodu, gautas vienas ir tas pats konformeras *a*, kuriame fenilo žiedas yra lygiagretus ir konjuguotas su C=C ryšiu per alkino funkcinį jungtuką.

Dėl molekulių dydžio trifeniljunginių **53** ir **54** konformacijų nepavyko optimizuoti DFT metodais, todėl skaičiavimai atlikti PE/PM6 metodu. Trifenilketonas **53** ir alkoholis **54** egzistuoja dviejuose panašių energijų konformeruose. Juose fenilo žiedai yra išsidėstę ne lygiagrečiai, o primena sraigatą. Kampai tarp centrinio ir išorinių fenilų yra lygūs apie 60°. O kampai tarp biciklo C=C ryšio ir išorinių fenilų yra didesni nei monoketono struktūroje ir lygūs apie 70°.

Pastebėtina, kad visi tripakeisti junginiai **48-51** ir **53-54** egzistuoja dviejuose panašių energijų konformacijose ir jų simetrija neįtakoja jų pasiskirstymo. Konformacijų energijų skirtumai yra mažesni nei  $kT_{N_A}$  (0,6 kcal/mol), tai rodo, kad kambario temperatūroje vakuume jie yra dinaminėje pusiausvyroje. Šiuos duomenis palyginus su duomenimis gautais iš <sup>13</sup>C BMR, galime daryti prielaidą, kad molekulės sudaro asociatus (skyrus 2.2.4), kuriuose jos yra C<sub>3</sub> simetrijos.

### 2.2.3 Mono- ir tripakeistų aromatinių biciklo[3.3.1]nonenil- junginių AD ir UV spektrų analizė

Siekiant ištirti mono **39**, **40** ir tripakeistų **48-54** junginių chiroptines savybes užrašyti panašių koncentracijų AD ir UV spektrai etanolio ir dichlormetano tirpaluose (**Lentelė 10**).

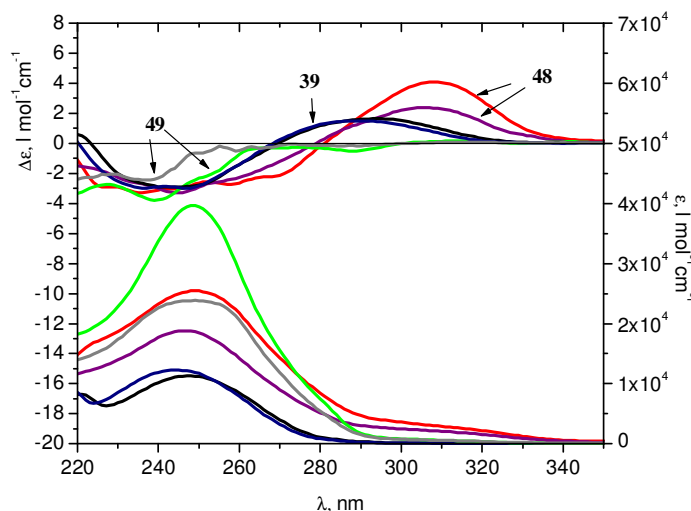
Monoketono **39** AD spektre stebime dvi mažo intensyvumo juostas: teigiamo Cotton'o ženklo apie 290 nm ir neigiamą suskilusią į smulkiąją struktūrą – apie 250 nm (**Paveikslas 57**). Teigiamą juostą galime priskirti karbonilo  $n \rightarrow \pi^*$  šuoliui. Junginio **39** stabiliausiam konformerui *a* pritaikyta oktantų taisyklė karbonilo chromoforui (**Paveikslas 58 a**). Arčiausiai esantis metileno chromoforas yra teigiamame oktante, todėl prognozuojamas teigiamas Cotton'o ženklas. Analogiškai ši taisyklė galioja ir triketonui **48**. Neigiamą Cotton'o efekto juostą apie 250 nm galime priskirti fenilo žiedo  ${}^1L_b$  šuoliui. Šio šuolio Cotton'o ženklo nustatymui galima taikyti benzeno žiedo sektorių taisyklę. Ši taisyklė rodo, kad juostai  ${}^1L_b$  junginio **39** konformerams *a* ir *b* prognozuojamos skirtingų Cotton'o ženklo juostos, nes biciklo žiedo nesotaus C=C ryšio metino grupė **7** yra teigiamame arba neigiamame sektoriuje, dominuojančiame konformere *a* – neigiamame. Tai rodo, kad teisingai prognozuotas stabiliausias junginio **39** konformeras (**Paveikslas 58**).

Palyginus triketono **48** ir monoketono **39** gautus AD spektrus matome, kad junginyje **48** juostos priskiriamos karbonilo  $n \rightarrow \pi^*$  šuoliui yra pasislinkę apie 20 nm į ilgesnių bangų pusę ir jų intensyvumas 2-3 kartus didesnis.

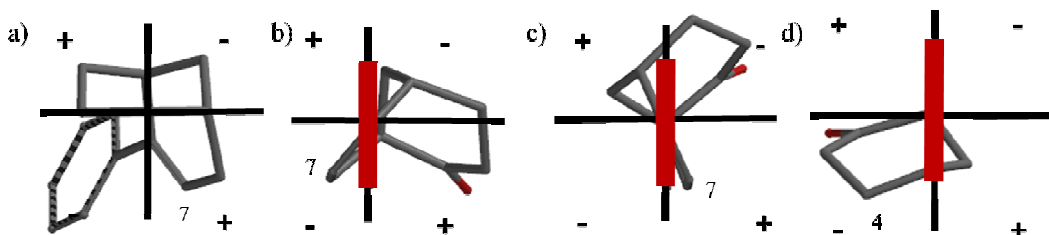
**Lentelė 10.** Mono **39**, **40** ir tripageistų **48-54** junginių AD ir UV spektrų duomenys.

Jung.	Tirpiklis (c, M)	AD, $\lambda_{\max}$ , nm ( $\Delta\epsilon$ , l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	UV, $\lambda_{\max}$ , nm (lg $\epsilon$ )
<b>39<sup>a</sup></b>	EtOH	289 (1,5), 247 (-3,0)	244 (4,09)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	294 (1,6), 242 (-2,9)	247 (4,04)
<b>40<sup>a</sup></b>	EtOH	294 (7,3), 267 (-2,2)	288 (3,93), 272 (4,04)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	299 (5,0), 270 (-0,50)	291 (3,90), 275 (3,99);
<b>48</b>	EtOH (1,1·10 <sup>-3</sup> )	306 (2,4), 245 (-3,3)	311 (3,30), 246 (4,27)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1,2·10 <sup>-3</sup> )	308 (4,1), 245 (-3,0)	314 (3,42), 249 (4,41)
<b>49</b>	EtOH (1,3·10 <sup>-3</sup> )	240 (-3,8)	249 (4,60)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1,2·10 <sup>-3</sup> )	242 (-4,4)	252 (4,65)
<b>50</b>	EtOH (6,5·10 <sup>-4</sup> )	300 (4,5), 272 (-1,3)	295 (3,44), 279 (4,00)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (6,5·10 <sup>-4</sup> )	303 (20,5), 274 (-4,4)	297 (4,63), 281 (4,63)
<b>51</b>	EtOH (3,7·10 <sup>-4</sup> )	-	299 (4,56), 283 (4,54), 267 (4,37)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3,5·10 <sup>-4</sup> )	-	298 (4,58), 282 (4,57), 266 (4,41)
<b>52</b>	EtOH (2,8·10 <sup>-4</sup> )	294 (5,9), 279 (6,2), 268 (5,5), 246 (5,5), 220 (-3,5);	297 (5,17), 281 (5,17), 227 (5,19)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3,0·10 <sup>-4</sup> )	295 (9,6), 281 (9,4), 271 (8,9), 245 (9,8), 222 (-5,5)	299 (4,67), 283 (4,66), 229 (4,63)
<b>53</b>	EtOH (1,4·10 <sup>-4</sup> )	311 (21,4), 281 (-22,1)	291 (4,89)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1,4·10 <sup>-4</sup> )	308 (18,9), 277 (-23,7)	287 (4,86)
<b>54</b>	EtOH (1,0·10 <sup>-4</sup> )	281 (-6,8)	294 (4,74)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1,1·10 <sup>-4</sup> )	280 (-4,3)	289 (4,73)

<sup>a</sup> – AD ir UV spektrai nepriklauso nuo koncentracijos, todėl koncentracija čia nepateikta.



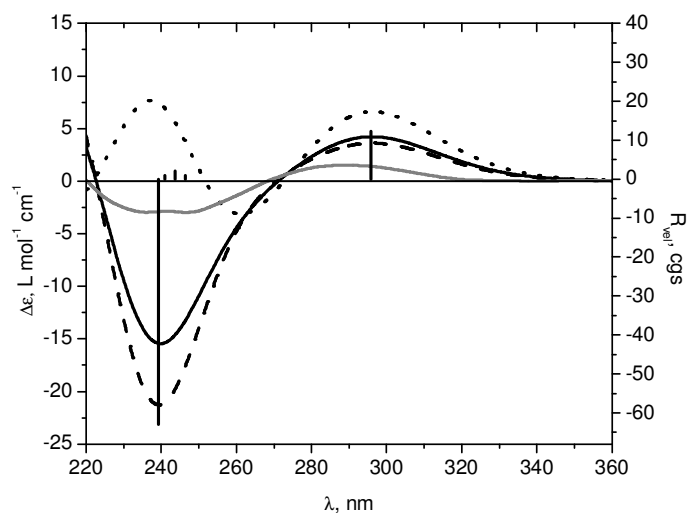
**Paveikslas 57.** Junginių **39**, **48** ir **49** AD ir UV spektrai EtOH ir CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tirpaluose: **39** (juoda) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ir (mėlyna) EtOH tirpale, **48** (raudona) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ir (purpurinė) EtOH tirpale, **49** (pilka) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ir (žalia) EtOH tirpale.



**Paveikslas 58.** Karbonilo oktantų (a) junginio **39** konformerui *a* ir benzeno sektorių taisyklė (b, c) atitinkamai konformerams *a* ir *b*. Sektorių taisyklė junginio **40** projekcijai (d) (Raudonas stačiakampis žymi fenilo (b, c) ir  $-C=C-C\equiv C-Ph$  (d) chromoforus).

Apskaičiuoti junginio **39** AD spektrai ir palyginti su eksperimentiniu. Skaičiavimai atlikti TD-DFT/B3LYP/6-31G(dp) metodu. Apskaičiuoti abu junginio **39** konformerų AD spektrai ir susumuoti priklausomai nuo konformerų pasiskirstymo. Teigiamo Cotton'o ženklų juostą apie 290 nm sukuria apskaičiuota teigiama rotacinė jėga apie 296 nm ( $R_{vel} = 12,3$  cgs). O neigiamą juostą labiausiai įtakoja rotacinė jėga apie 239 nm ( $R_{vel} = -63,0$  cgs) stabiliausiam konformerui *a* (**Paveikslas 59**).

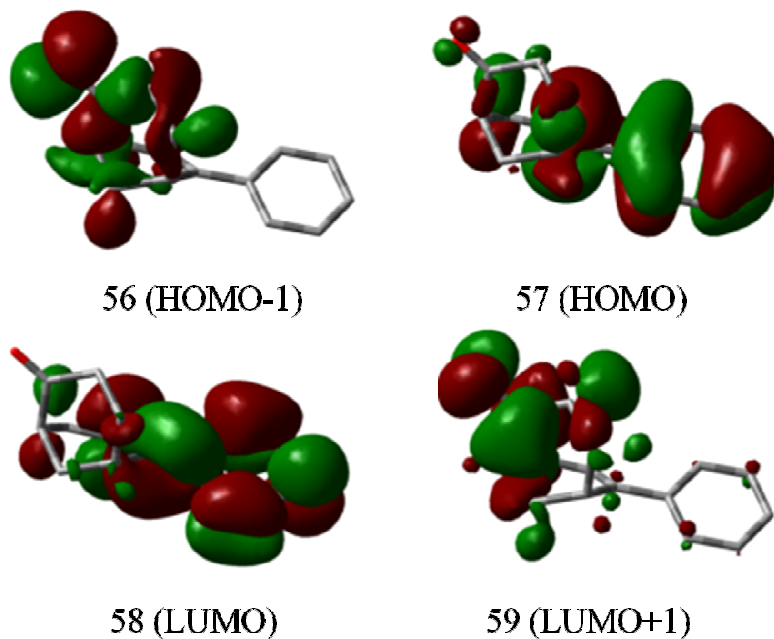




**Paveikslas 59.** Monoketono **39** konformerų apskaičiuoti TD-DFT/B3LYP/6-31G(dp) metodu AD spektrai (*a*, – –; *b*, ····; susumuotas, —) ir palyginti su eksperimentiniu AD (pilka). Papildomai pateikta stabiliausio konformero (*a*) rotacinės jėgos. Visų spektrų  $\sigma = 0,35$  eV.

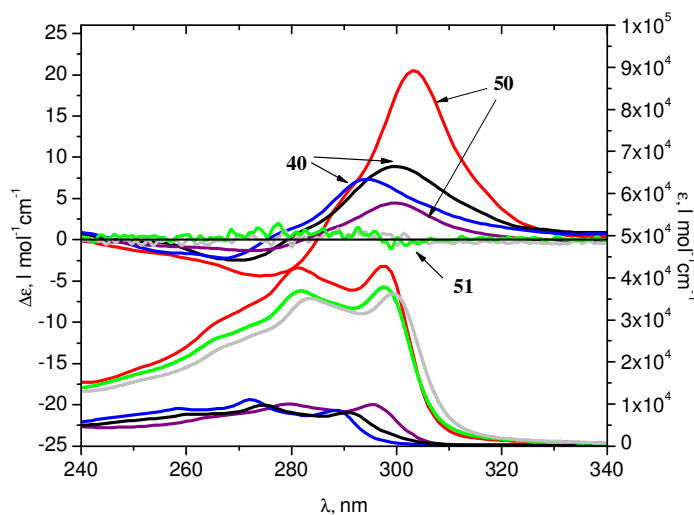
Orbitalių analizė parodė, kad teigiama rotacinė jėga apie 296 nm ( $R_{\text{vel}} = 12,3$  cgs) sudaryta iš elektrono šuolio tarp orbitalių 56→59 (96%) ir orbitalių 57→59 (1,4%). Šie šuoliai atitinkamai priskiriami karbonilo  $n \rightarrow \pi^*$  šuoliui ir krūvio pernašai iš rišančiosios fenilo  $\pi$  (57) į skiriančiąją karbonilo chromoforo  $\pi$  (59) orbitales. O neigiama rotacinė jėga apie 239 nm ( $R_{\text{vel}} = -63,0$  cgs) sudaryta iš šuolių tarp orbitalių 57→58 (70%) ir 56→58 (21%). Orbitalių sužadėjimas 57→58 atitinka šuolį iš rišančiosios (HOMO) į skiriančiąją (LUMO) fenilo ir biciklo C=C ryšio  $\pi$  orbitales, arba ją dar galima vadinti  ${}^1L_b$  šuoliu. Šiuo atveju rotacinės jėgos ženklą lemia fenilo ir biciklo C=C ryšio  $\pi$  orbitalių pasisukimas vienas kitų atžvilgiu ir jį galime nustatyti iš sektorių taisyklės fenilo žiedui. Sužadėjimas 56→58 yra krūvio pernaša iš karbonilo  $n$  orbitalių į skiriančiąsias fenilo ir C=C chromoforų orbitales. Anksčiau atlikti skaičiavimai parodė, kad krūvio pernašos juostas TD-DFT metodai prognozuoja labai nepatikimai, todėl neigiamos juostos apie 240 nm

intensyvumas daug didesnis už eksperimentinę reikšmę, bet prognozuojama juostos padėtis atitinka gana tiksliai (**Paveikslas 60**).



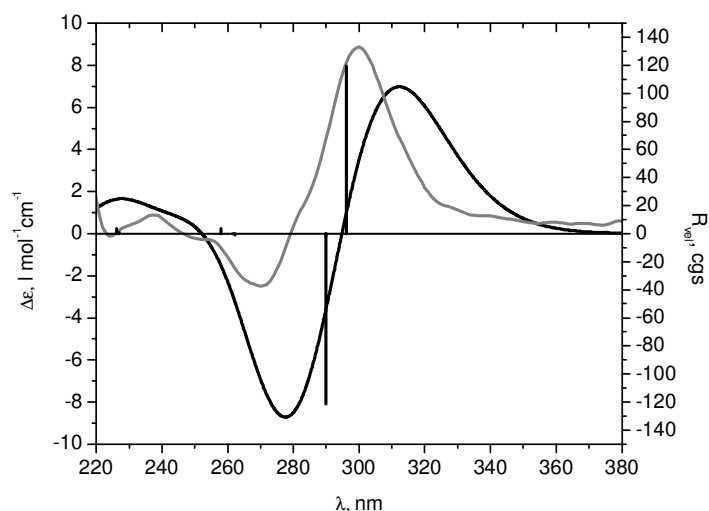
**Paveikslas 60.** Monoketono **39** molekulinės orbitalės.

Tokiu pačiu TD-DFT/B3LYP/6-31G(dp) metodu apskaičiuoti triketono **48** ir trialkoholio **49** AD spektrai. Junginyje **48** spektrinę juostą apie 310 nm sudaro rotacinė jėga ( $R_{\text{vel}} = 18,2$  cgs, 296 nm), kurią atitinka tuose pačiuose karboniluose vykstantys  $n \rightarrow \pi^*$  šuoliai. O neigiamą juostą – rotacinė jėga apie 242 nm ( $R_{\text{vel}} = -54,6$  cgs), kurią sudaro 89% šuoliai tarp fenilo ir C=C chromoforų orbitalėse ir 3% krūvio pernaša iš karbonilo n orbitalės į skiriančiąją fenilo ir C=C chromoforo orbitales. Tačiau trialkoholio **49** AD spektre stebime tik mažo intensyvumo neigiamą suskilusią į smulkiąją struktūrą juostą apie 240 nm ir jos intensyvumas labai panašus į junginio **48** AD spektro juostą. Taigi, šias juostas sukuria praktiškai tik elektronų šuoliai tarp fenilo ir C=C chromoforų orbitalių.



**Paveikslas 61.** Junginių **40**, **50** ir **51** AD ir UV spektrai EtOH ir CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tirpaluose: **40** (juoda) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ir (mėlyna) EtOH tirpale, **50** (raudona) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ir (purpurinė) EtOH tirpale, **51** (pilka) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ir (žalia) EtOH tirpale.

Monoalkinketono **40** AD spektre stebime plačią teigiamo Cotton'o ženklą juostą apie 300 nm ir neintensyvią neigiamą apie 270 nm (**Paveikslas 61**). AD spektrų skaičiavimai atlikti TD-DFT/B3LYP/6-31G(dp) metodu parodė, kad teigiamą juostą įtakoja rotacinė jėga apie 296 nm ( $R_{\text{vel}} = 119,4$  cgs). Savo ruožtu, ją sudaro šuolis iš  $n$  į skiriančiąją karbonilo chromoforo orbitales, tai atitinka  $n \rightarrow \pi^*$  šuolį. Neigiamo ženklą juosta apie 270 nm įtakoja rotacinės jėgos ( $R_{\text{vel}} = -121,2$  cgs, 289 nm) ir ( $R_{\text{vel}} = -1,8$  cgs, 270 nm) (**Paveikslas 62**). Pirmąją rotacinę jėgą sukuria šuolis tarp jungiančiųjų  $\pi$  visame C=C-C $\equiv$ C-Ph chromofore į skiriančiąsias  $\pi$  orbitales. O antrąją gerokai silpnesnę – krūvio pernaša iš karbonilo  $n$  į skiriamąsias C=C-C $\equiv$ C-Ph chromoforo  $\pi$  orbitales.

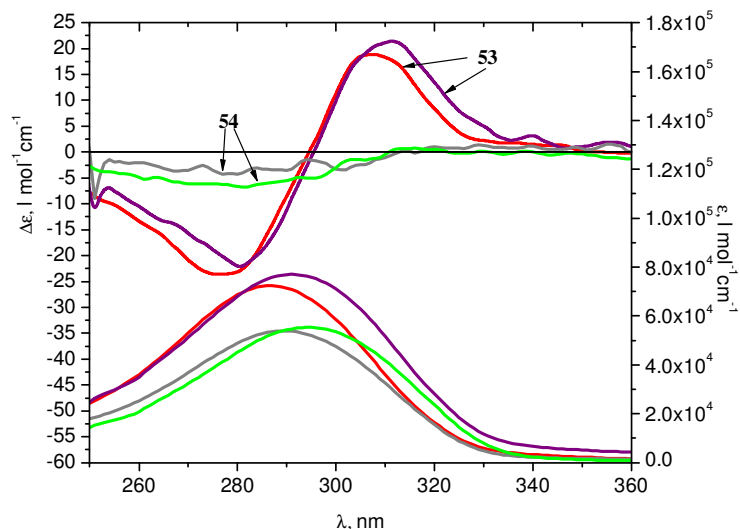


**Paveikslas 62.** Monoalkinnetono **40** apskaičiuotas TD-DFT/B3LYP/6-31G(dp) metodu AD spektras (—) ir rotacinės jėgos, palygintas su eksperimentiniu AD (pilka) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tirpale. Spektro  $\sigma = 0,35$  eV.

Šiuo atveju sukurti rotacinės jėgos fenilo ir biciklo C=C ryšio  $\pi$  orbitalių pasisukimas vienas kito atžvilgiu jau negali, nes šie chromoforai yra praktiškai lygiagretūs ir konjuguoti per alkino jungtuką. Optimizavus molekulę **40** MP2/6-31G(d) metodu kampas tarp fenilo ir biciklo C=C ryšio artimas 0°. Vadinasi, funkcinę grupę C=C-C $\equiv$ C-Ph galime laikyti vientisu chromoforu. Taigi, šiam chromoforui galime pritaikyti sektorių taisyklę, kuri parodė, kad neigiamas rotacinės jėgas sukuria 4-oje padėtyje esanti metileno grupė (**Paveikslas 58 d**). Ši taisyklė galioja ir trialkinnetono **50** atveju. Jo AD spektre stebime teigiamo Cotton'o ženklo juostą apie 300 nm, kurią galime priskirti karbonilo chromofore vykstančiam  $n \rightarrow \pi^*$  šuoliui, ir neigiamą juostą apie 270 nm sukuria analogiški šuoliai kaip ir monoalkinnetone **40**.

Junginio trialkinOH **51** AD spektre nestebime jokių aiškių juostų, nors turėtume stebėti neigiamą juostą apie 270 nm, kuri būdinga trialkinnetonui **50** (**Paveikslas 61**). Tai rodo, kad skaičiavimai atlikti DFT/B3LYP/6-31G(dp) metodu junginio **40** atveju prastai įvertina krūvio pernašos įtaką šiai juostai.

Manome, kad junginyje **50** krūvio pernaša vaidina svarbesnį vaidmenį, nei prognozuoja atlikti skaičiavimai.

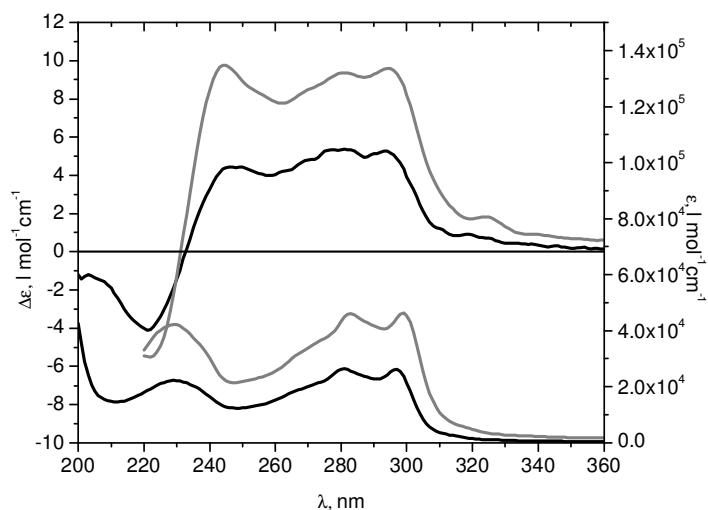


**Paveikslas 63.** Junginių **53** ir **54** AD ir UV spektrai EtOH ir CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tirpaluose: **53** (raudona) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ir (purpurinė) EtOH tirpale, **54** (pilka) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ir (žalia) EtOH tirpale.

Trifenilketono **53** AD spektro kreivės forma labai panaši į eksitoninės sąveikos sukurtas juostas. Stebime dvi panašaus intensyvumo - teigiamą apie 310 nm ir neigiamą apie 280 nm juostas (**Paveikslas 63**). Tačiau tai nėra eksitoninė sąveika, nes UV juostos maksimumas yra trumpesnėse bangose nei taškas, kuriame AD juosta keičia savo ženklą. Taigi, šias juostas sukuria krūvio pernaša iš karbonilo n orbitalių į trifenilbenzeno chromoforo skiriančias  $\pi$  MO ir atvirkščiai. Tai patvirtina tai, kad trifenilOH **54** AD spektre stebime tik mažo intensyvumo neigiamą suskilusią į smulkiąją struktūrą juostą apie 280 nm. Šią juostą sukuria, kaip ir junginiuose **39** ir **49**, biciklo C=C ryšio orbitalių pasisukimas fenilo  $\pi$  orbitalių atžvilgiu.

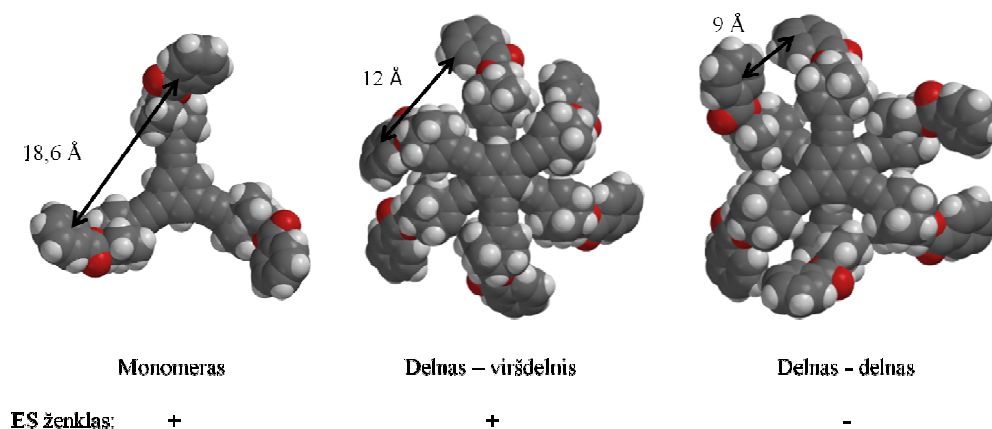
Įdomūs rezultatai buvo gauti iš triesterio **52** AD ir UV spektrų (**Paveikslas 64**). AD spektre 200-240 nm intervale stebime dvi panašaus intensyvumo juostas: neigiamą apie 220 nm ir teigiamą apie 246 nm. Tokių juostų pobūdį galime priskirti eksitoninei sąveikai, kuri stebėta dibenzoatų **12**,

**13** ir **17** atvejais (skyrius 1.3.3). Tačiau optimizuotoje PE/PM6 metodu molekulės **52** konformero *b* struktūroje tarp benzoato chromoforų atstumas yra 18,6 Å. Anksčiau parodyta, kad tarp benzoato chromoforų ES galima tik esant atstumui apie 12Å.



**Paveikslas 64.** Triesterio **52** AD ir UV spektrai: EtOH tirpale (**juoda**), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tirpale (**pilka**).

Žinoma, ES gali atsirasti ir tarp benzoato chromoforo leistino <sup>1</sup>L<sub>a</sub> šuolio ir analogiško šuolio C=C-C≡C-Ph chromofore. Harada ir kt. parodė, kad tarp 4-metoksibenzoatu funkcionalizuotų 4-metoksifenilacetenalkoholių chromoforų yra ES, nes tarp atitinkamų šuolių yra labai mažas energijos skirtumas, atitinkamai 252 ir 257 nm<sup>163</sup>. Tačiau mūsų atveju benzoato <sup>1</sup>L<sub>a</sub> šuolis yra apie 230 nm, o C=C-C≡C-Ph – 280 nm. Tai gerokai per didelis energijų skirtumas, kad galėtų atsirasti ES. Taigi, ES atsiranda tik sąveikaujant benzoato chromoforams tarp dviejų **52** molekulių supramolekuliniame asociate.



**Paveikslas 65.** Molekulės **52** monomero ir du galimi asociacijos tipai, atstumai tarp benzoatų ir numatomas ES ženklas.

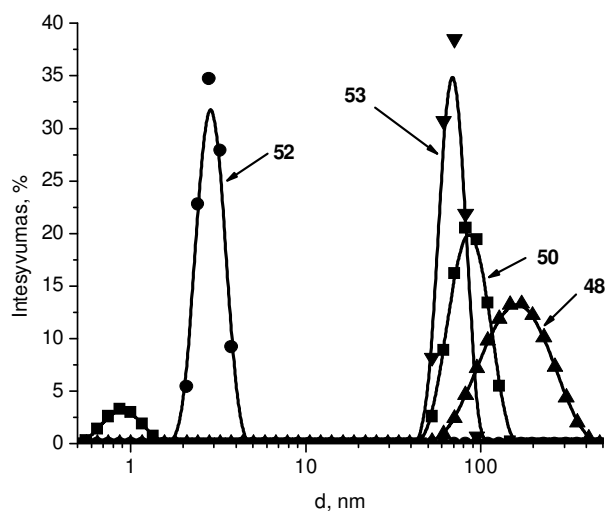
Sumodeliuotos molekulės **52** konformero *b* dimerų struktūros Spartan programa. Laikyta, kad atstumas tarp centrinių aromatinių pakaitų yra 3 Å, o kampas tarp acetileno pakaitų – 60°. Galimi du asociacijos tipai: „delnas – viršdelnis“, kai molekulės sąveikauja priešingais aromatiniais paviršiais ir atvirkščiai – „delnas – delnas“. Išmatuota gautose struktūrose atstumai tarp benzoato chromoforų (**Paveikslas 65**). Parodyta, kad išmatuotą AD spektrą geriausiai atitinka „delnas – viršdelnis“ asociacijos tipas, nes apskaičiuoti atstumai tarp sąveikaujančių chromoforų apie 12 Å ir gerai atitinka numatomą ES ženklą.

Palyginus triketono **48** ir trialkinetono **50** labai panašią koncentracijų AD spektrus užrašytus etanolyje ir dichlormetane matome, kad juostų apie 300 nm intensyvumai gerokai skiriasi. Tačiau jokio intensyvumų pokyčio nestebime monoketono **39** ir monoalkinetono **40** atvejais. Ypač tai akivaizdu stebint junginio **50** AD spektrus: čia juostos apie 300 nm intensyvumas CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tirpale didesnis daugiau kaip 4 kartus, o junginiui **48** – apie 2 kartus. Analogiški efektai stebimi šių junginių UV spektruose. Žinoma, kad priklausomai nuo tirpiklių poliškumo jie gali stabilizuoti molekulių sužadintas būsenas, tačiau šis efektas gali įtakoti tik juostų padėtį: turėtų būti stebimas hipsochrominis arba bathochrominis efektas<sup>164</sup>. Kaip jau minėta, AD ir UV spektruose juostų intensyvumas proporcingas atitinkamų šuolių tikimybei, o ji

labai padidėja sužadintos būsenos eksitonui pasiskirstant supramolekuliniame asociate. Taigi, junginių **48** ir **50** AD spektrinių juostų apie 300 nm intensyvumų padidėjimas ir triesterio **52** AD juostų pobūdis signalizuoja apie jų supramolekulinę asociaciją.

#### 2.2.4 Tripakeistų aromatinių biciklo[3.3.1]nonenil- junginių asociacijos tyrimas

Vienas iš paprasčiausių būdų nustatyti asociatų dydžius tirpaluose yra dinaminis šviesos išbarstymas<sup>165</sup>. Šis metodas remiasi tuo, kad praeinant koherentinei šviesai (lazerio spinduliui) per tirpale judančias daleles šviesa priklausomai nuo dalelių dydžių atsispindi nuo jų ir keičia dažnį.

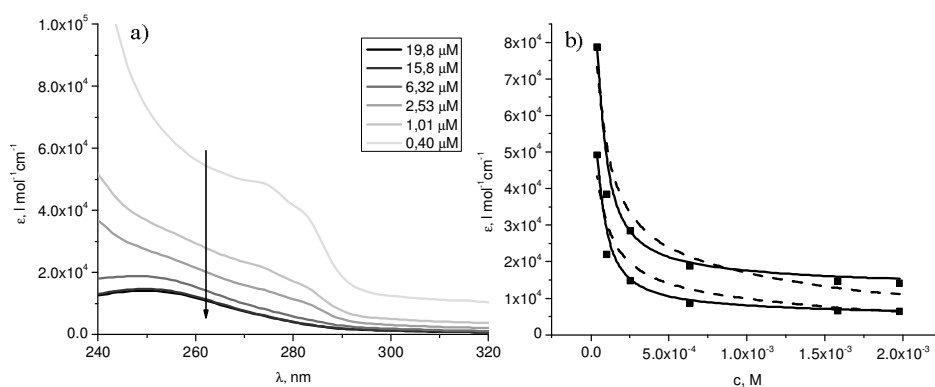


**Paveikslas 66.** Junginių **48**, **50**, **52** ir **53** dalelių dydžiai išmatuoti dinaminio šviesos išbarstymo metodu dichlormetane 20°C: triketono **48** (c 20 μM) (-▲-), trialkinketono **50** (c 4,0·μM) (-■-), triesterio **52** (c 6,6·μM) (-●-), ir trifenilketno **53** (c 2,0·μM) (-▼-).

Tirpalų šviesos išbarstymo matavimai rodo, kad triketono **48**, trialkinketono **50** ir trifenilketono **53** tirpaluose yra nanodalelės, kurių hidrodinaminiai diametrai atitinkamai apie 160, 90 nm ir 70 nm. Dar papildomai junginio **50** tirpale fiksuojamos 0,9 nm dalelės, kurių dydis yra labai panašus į apskaičiuotą molekulos **50** diametrą (0,88 nm). Triesterio **52**

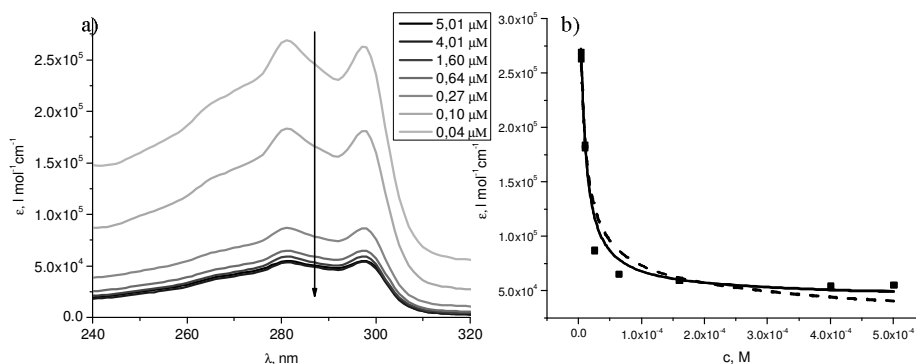


atveju fiksuojamos daug mažesnės apie 4 nm dalelės. Deja, dalelių dydžių trialkoholių **49**, **51** ir **54** tirpaluose patikimai išmatuoti nepavyko, nes šių junginių tirpumas dichlormetane yra nepakankamas šiems matavimas atlikti. O ištirpinus TriOH **49** ( $c\ 2,0 \cdot 10^{-3}$  M) DMSO matavimai parodė, kad šiame tirpale nanodalelių nėra. Monopakeistų junginių **39** ir **40** tirpaluose dalelių taip pat nebuvo fiksuojama. Taigi, tai akivaizdžiai rodo, kad tripakeisti junginiai **48**, **50** ir **53** asocijuojasi į nanodaleles, tačiau šiuo metodu negaunama informacijos apie dalelių struktūrą ir formą.



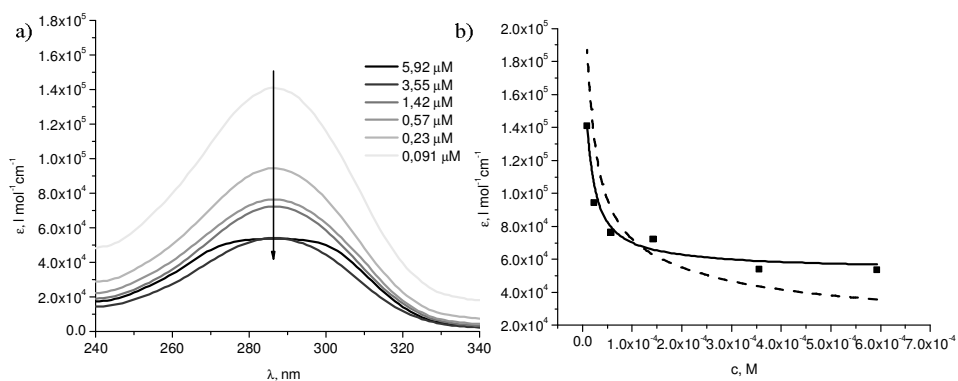
**Paveikslas 67.** Triketono **48** tirpalų dichlormetane 20°C titravimo UV grafikai ir spektrinių juostų maksimumų  $\epsilon$  priklausomybė nuo koncentracijos (juodi taškai), duomenys gauti iš dimerizacijos (- -) ir izodesminio modelių (-). Rodykle nurodyta junginio koncentracijos didėjimas.

Žinoma, kad susintezuoti tripakeisti junginiai asocijuojasi į nanodaleles, todėl pabandyta nustatyti asociacijos konstantas. Iš pradžių bandyta atlikti titravimą skiedžiant trialkinetono **50**  $\text{CDCl}_3$  tirpalus ir signalus registruojant  $^1\text{H}$  BMR spektroskopijos metodu. Titravimas atliktas  $2,8 \cdot 10^{-2}$ – $2,9 \cdot 10^{-4}$  M koncentracijų intervale, tačiau aromatinio žiedo protonų signalo apie 7,4 m.d pokytis buvo labai mažas. Vadinasi, šiose koncentracijose asociatai yra stabilūs, nes asociacijos konstanta yra didesnė nei mažiausios koncentracijos  $c^{-1} (>10^4 \text{ M}^{-1})$ .



**Paveikslas 68.** Trialkinetono **50** dichlormetane 20°C tirpalų titravimo UV grafikai (a) ir spektrinių juostų maksimumų  $\epsilon$  priklausomybė nuo koncentracijos (juodi taškai), duomenys gauti iš dimerizacijos (---) ir izodesminio modelių (-) (b). Rodykle nurodyta junginio koncentracijos didėjimas.

Vadinasi, reikia parinkti jautresnį signalų registravimo metodą, kuriuo galima būtų fiksuoti signalus mažesnių koncentracijų tirpaluose. Šios konstantos nustatytos iš UV ir lygiagrečiai užrašytų AD spektrų duomenų. Šiais metodais galima atlikti titravimus daug mažesnių koncentracijų intervale ( $10^{-3}$ – $10^{-6}$  M). Didžiausia koncentracija buvo parinkta tokia, kuriai esant galiojūtų Beer-Lambert'o dėsnis (optinis tankis –  $A \leq 1$ ). Medžiagų tirpalai skiedžiami iki tokios koncentracijos, kuriuose dar stebimas signalas. Buvo parinkti skirtingo poliškumo tirpikliai ir tokie, kuriuose medžiagos gerai tirptų:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\epsilon_r = 9,1$ ) ir DMSO ( $\epsilon_r = 48$ ). Dimetilsulfoksidas sudaro stiprius nekovalentinius ryšius su molekulėmis, kuriuose yra vandenilinio ryšio donorai, todėl šis tirpiklis konkuruoja ir neleidžia susidaryti tarpmolekulinius vandenilinius ryšius. Titravimų metu palaikyta pastovi 20°C temperatūra. Iš gautų AD/UV spektrų atitinkamose koncentracijose paimti juostų maksimumų sugerties koeficientai ir iš šių duomenų apskaičiuotos asociacijos konstantos. Skaičiavimams naudoti tik duomenys gauti iš UV titravimo spektrų, nes šie spektrai yra jautresni lyginant su AD. Pažymėtina, kad visi susintezuoti tripakeisti junginiai asocijuojasi į *H*-asociatus, nes palyginus mažiausios ir didžiausios koncentracijos UV juostų padėtis stebimas poslinkis į trumpesnių bangos ilgių pusę (hipsochrominis efektas).



**Paveikslas 69.** Trifenilketono **53** dichlormetane 20°C tirpalų titravimo UV grafikai (a) ir spektrinių juostų maksimumų priklausomybė nuo koncentracijos (juodi taškai), duomenys gauti iš dimerizacijos (- -) ir izodesminio modelių ( - ) (b). Rodykle nurodyta junginio koncentracijos didėjimas.

Supramolekulinės asociacijos modeliavimai buvo atlikti MS Excel programos priedėliu Solver<sup>166</sup>. Skaičiavimai buvo atlikti naudojant 6-7 titravimo taškus ir naudoti dimerizacijos ir izodesminis modeliai. Dimerizacijos asociacijos modeliui pusiausvyros konstanta apskaičiuota pagal formulę (4):

$$\varepsilon(c) = \frac{1}{2} \varepsilon_d + (\varepsilon_m - \frac{1}{2} \varepsilon_d) \cdot \frac{\sqrt{8Kc+1}-1}{4Kc} \quad (4)$$

čia  $\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_d$  – monomero ir dimero sugerties koeficientai,  $K$  – pusiausvyros konstanta ( $K = [D]/[M]^2$  čia  $[D]$  ir  $[M]$  dimero ir monomero pusiausvyrinės koncentracijos),  $c$  – matavimams naudota junginio koncentracija.

Izodesminis (polimerizacijos) modelis buvo naudotas taikant prielaidą, kad dimerizacijos, trimerizacijos ir t.t. konstantos lygios polimerizacijos pusiausvyros konstantai ( $K_2 = K_3 = \dots = K_p$ ). Ši pusiausvyros konstanta apskaičiuota pagal formulę (5):

$$\varepsilon(c) = \varepsilon_p + (\varepsilon_m - \varepsilon_p) \cdot \frac{2Kc+1-\sqrt{4Kc+1}}{2K^2c^2} \quad (5)$$

čia  $\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_p$  – monomero ir polimero sugerties koeficientai,  $K$  – pusiausvyros konstanta ( $K = [P]/[M]$  čia  $[P]$  ir  $[M]$  polimero ir monomero pusiausvyrinės koncentracijos),  $c$  – matavimams naudota junginio koncentracija.

**Lentelė 11.** Apskaičiuotos tripakeistų junginių asociacijos konstantos.

Junginys	Tirpiklis	Konstanta, $M^{-1}$	Korel. koef., $r^2$
Triketonas <b>48</b>	$CH_2Cl_2$	$1,3 \cdot 10^4$	0,995
Triketonas <b>48</b>	DMSO	$1,1 \cdot 10^4$	0,988
TriOH <b>49</b>	$CH_2Cl_2$	$4,9 \cdot 10^4$	0,997
TriOH <b>49</b>	DMSO	$1,4 \cdot 10^3$	0,968
Trialkinketonas <b>50</b>	$CH_2Cl_2$	$2,3 \cdot 10^5$	0,983
Trialkinketonas <b>50</b>	DMSO	$5,0 \cdot 10^4$	0,997
TrialkinOH <b>51</b>	$CH_2Cl_2$	$2,1 \cdot 10^6$	0,991
TrialkinOH <b>51</b>	DMSO	$5,9 \cdot 10^3$	0,984
Triesteris <b>52</b>	$CH_2Cl_2$	$1,9 \cdot 10^4$	0,999
Triesteris <b>52</b>	DMSO	$3,5 \cdot 10^4$	0,994
Trifenilketonas <b>53</b>	$CH_2Cl_2$	$1,5 \cdot 10^6$	0,977
Trifenilketonas <b>53</b>	DMSO	$1,3 \cdot 10^6$	0,981
TrifenilOH <b>54</b>	$CH_2Cl_2$	$1,9 \cdot 10^6$	0,995
TrifenilOH <b>54</b>	DMSO	$1,7 \cdot 10^5$	0,990

Gautiems duomenims buvo taikyti abu modeliai ir konstantų reikšmės pateikiamos to modelio, kurio skaičiavimo metu gauta koreliacijos koeficiento kvadrato reikšmė ( $r^2$ ) yra didžiausia ir artima 1. Visais atvejais izodesminiu modeliu apskaičiuoti rezultatai geriausiai atitiko eksperimentinius duomenis. Triketono **48**, trialkinketono **50** ir trifenilketono **53** UV/AD titravimo duomenys ir gautų spektrinių juostų maksimumų priklausomybės, taip pat pritaikytų dimerizacijos ir polimerizacijos modelių gauti skaičiavimų rezultatai pavaizduoti atitinkamuose **paveiksluose 67-69**. Šių ir kitų junginių asociacijos konstantos ir apskaičiuotų sugerties koeficientų reikšmių su eksperimentiniais koreliacijos koeficiento kvadrato reikšmėmis pateiktos **lentelėje 11**. Taigi, šie duomenys rodo, kad trialkinketono **50** koncentracijų  $2,8 \cdot 10^{-2}$ – $2,9 \cdot 10^{-4}$  M intervale, kuriame buvo registruoti  $^1H$  BMR spektroskopijos metodu, nevyksta

praktiškai jokių sugerties koeficientų pokyčių. Akivaizdu, kad jokių pokyčių  $^1\text{H}$  BMR spektruose ir neturėtume matyti.

Išanalizavus gautas konstantas, galime pamatyti keletą tendencijų. Trialkoholių asociacijos konstantos yra keliomis eilėmis mažesnės DMSO tirpaluose nei  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Triketonuose ši tendencija mažiau pastebima. Be to, trialkoholių konstantos dichlormetane yra didesnės nei atitinkamų triketonų, o dimetilsulfoksido atvirkščiai – mažesnės. Tai rodo, kad asociacijai turi įtakos vandenilinis ryšys tarp alkoholių funkcinių grupių (**Lentelė 11**). Taigi, galime daryti prielaidą, kad šios plokščios molekulės asocijuojasi į kolonas, kuriose molekulės surištos tarpmolekulinėmis Van der Waals'o ir  $\pi - \pi$  sąveikos jėgomis. Savo ruožtu, šios kolonos jungiasi tarpusavyje per šonines alkoholio arba ketono funkcines grupes.

Žinoma, kad nustatytos asociacijos konstantos yra gautos vienodomis sąlygomis, tai galima atlikti tripakeistų junginių struktūros ir konstantų sąsajos analizę. Laikydami, kad van der Waals'o ir  $\pi - \pi$  sąveikos jėgos yra proporcingos molekulės atitinkamų dalių plotui, o vandenilinio ir ryšio tarp karbonilo proporcinga šių ryšių energijoms<sup>167</sup>, galime užrašyti tokią sąsajos formulę (6):

$$\lg K = a \cdot S_{\pi} + b \cdot S_{\text{biciklo}} + c \cdot E \quad (6)$$

čia  $\lg K$  asociacijos konstantos logaritmas,  $a$ ,  $b$  ir  $c$  – deskriptoriai,  $S_{\pi}$  ir  $S_{\text{biciklo}}$  – aromatinės sistemos ir atitinkamai biciklo plotai,  $E$  – dipolio – dipolio ( $\text{OH} \cdots \text{O}$ ) ir ( $\text{CO} \cdots \text{CO}$ ) ryšių energijos.

Skaičiavimams naudoti aromatinės sistemos plotai  $S_{\pi}$ , gauti DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu optimizavus benzeno, 1,3,5-trialkinbenzeno ir 1,3,5-trifenilbenzeno struktūras (atitinkami plotai 115, 208 ir 355 Å<sup>2</sup>). Analogišku metodu optimizuoti biciklo[3.3.1]non-6-en-2-onas ir biciklo[3.3.1]non-6-en-2-olis, kurių plotai atitinkamai 163 ir 169 Å<sup>2</sup>.

Literatūroje žinoma, kad apskaičiuota vandenilinio ryšio energija alkoholiuose yra apie 5 kcal/mol<sup>168</sup>. Iš atliktų modeliavimų, naudojant optimizuotą trialkinketono **50** struktūrą Spartan programa, pastebėta, kad

tvarkinga asociacija galima tik molekulos karbonilo grupėms sąveikaujant antilygiagrečiai. Kaip buvo minėta, Gavazzoti'is ir kt. surinkęs duominis iš ketonų rentgenostruktūrinės analizės apskaičiavo, kad antilygiagrečiai išsidėstant karbonilo grupėms šio ryšio energija yra apie 2 kcal/mol<sup>91</sup>. Šią energiją galima apytiksliai įvertinti, nes žinomos eksperimentinės garavimo energijos: 2-propanolio 1,8 kcal/mol ir acetono 0,83 kcal/mol, kurios yra proporcingos tarpmolekulinių sąveikų energijoms. Iš šių duomenų galime apskaičiuoti, kad C=O...C=O ryšių energija acetone yra apytiksliai lygi 2 kcal/mol.

Gautos tiesinių lygčių sistemos spręstos Solver programa. Galima laikyti, kad sumos dalis ( $a \cdot S_{\pi}$ ) atitinka menamam aromatinės dalies asociacijos konstantos logaritmui, ( $b \cdot S_{\text{biciklo}}$ ) – biciklinės dalies, o ( $c \cdot E$ ) – vandenilinio (OH...O) ir (C=O...C=O) ryšių. Taigi, galime teigti, kad deskriptoriai a yra lygūs junginiams turintiems vienodas aromatinės grupes, t.y.:  $a(48) = a(49)$ ,  $a(50) = a(51)$  ir  $a(53) = a(54)$ . Atitinkamai, deskriptoriai b – turintiems vienodus bicikloketono arba alkoholio pakaitus:  $b(48) = b(50) = b(53)$ ,  $b(49) = b(51) = b(54)$ . Deskriptoriai c – vienodas išorines ketono arba alkoholio grupes:  $c(48) = c(50) = c(53)$  ir  $c(49) = c(51) = c(54)$ . Duomenų optimizavimas atliktas naudojantis sąlyga, kad visų apskaičiuotų ir eksperimentinių konstantų logaritmų skirtumų kvadratų suma turi būti minimali.

Visų pirma atlikta tripakeistų junginių **48-51** ir **53, 54** struktūros ir konstantų sąsajos analizė naudojantis duomenis gautais iš junginių UV spektrų DMSO tirpaluose (**Lentelė 12**). Šiuo atveju neatsižvelgta į ( $c \cdot E$ ) – vandenilinio (OH...O) ir (C=O...C=O) ryšių įtaką, nes DMSO tirpiklis sudaro stiprius dipolio - dipolio ryšius su OH ir C=O grupėmis. Gautos konstantų reikšmės labai gerai atitiko eksperimentines ( $r^2 = 0,999$ ). Iš gautų duomenų galime paskaičiuoti ir aromatinės dalies indėlį atitinkamų junginių asociacijai. Sakykime, triketonui **48** ir trialkinOH **49** šis indėlis lygus 9 ir 11%, trialkinketonui **50** ir trilkinOH **51** – 21 ir 26%, o trifenilketonui **53** ir trifenilOH **54** – 40 ir 46%. Didėjant  $\pi$  sistemos dydžiui didėja ir jos įtaka asociacijos

konstantai, tačiau visais atvejais DMSO tirpaluose didžiausią įtaką daro šoniniai bicikliai pakaitai.

**Lentelė 12.** Tripakeistų junginių **48-51** ir **53, 54** struktūrų ir konstantų sąsajų analizė DMSO tirpaluose.

Junginys	lgK <sub>eksp</sub>	a, Å <sup>-2</sup>	b, Å <sup>-2</sup>	a·S <sub>π</sub>	b·S <sub>biciklo</sub>	lgK <sub>apšk</sub>
<b>48</b>	4,04	0,00475	0,0227	0,346	3,70	4,04
<b>49</b>	3,15	0,00475	0,0165	0,346	2,80	3,14
<b>50</b>	4,70	0,00301	0,0227	0,988	3,70	4,69
<b>51</b>	3,77	0,00301	0,0165	0,988	2,80	3,78
<b>53</b>	6,11	0,00683	0,0227	2,42	3,70	6,12
<b>54</b>	5,23	0,00683	0,0165	2,42	2,80	5,22

K<sub>eksp</sub>, K<sub>apšk</sub> – eksperimentinės ir apskaičiuotos asociacijos konstantos.

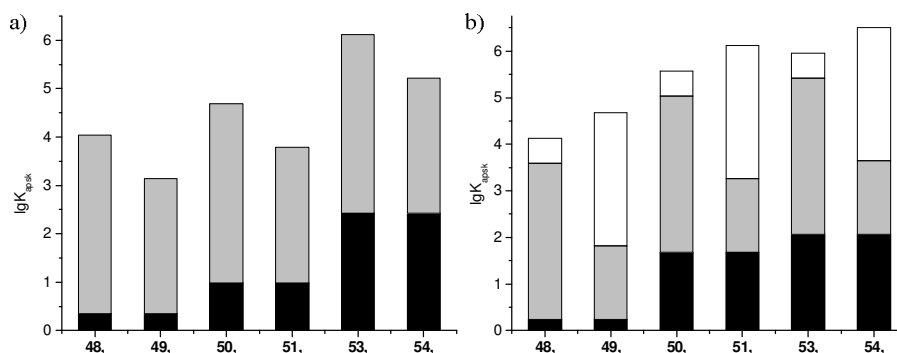
Atliekant struktūros – konstantų sąsajos analizę dichlormetane, pradinėmis deskriptorių a ir b reikšmėmis naudoti duomenys gauti iš sąsajų analizės DMSO tirpaluose (**Lentelė 12**). Šiuo atveju, pridėtas deskriptorius c, kuris parodo kaip sąveikauja šoninės ketonų ir alkoholių grupės. Laikyta, kad vandenilinio (OH···O) ryšio energija yra 5 kcal/mol, o ryšio (CO···CO) – 2 kcal/mol. Atliktas sąsajų skaičiavimas parodė, kad gautos konstantų reikšmės prasčiau atitiko eksperimentines ( $r^2 = 0,957$ ). Šiuo atveju asociacijos konstantos  $\pi$  sistemos dalis junginiuose **48** ir **59** sudaro po 6 ir 5%, junginiuose **50** ir **51** – 27 ir 30%, junginiuose **53** ir **54** – 35 ir 32%. Asociaciją ketonų atveju CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tirpaluose lemia bicikliai pakaitai, o alkoholių – vandenilinis ryšys (**Paveikslas 78**). Taigi teigti, kad visų gautų tripakeistų junginių **48-51** ir **53, 54** asociaciją lemia  $\pi - \pi$  sąveika, negalima.

Kaip žinome iš šviesos išbarstymo eksperimento, trialkinketonas **50** dichlormetano tirpale egzistuoja 90 nm diametro asociatų pavidale. Todėl šio junginio tirpalo dichlormetane lašas išgarintas ant Si(100) paviršiaus ir gautas

vaizdas naudojantis skenuojančių elektronų mikroskopija (SEM) (**Paveikslas 71**).

**Lentelė 13.** Tripakeistų junginių **48-51** ir **53, 54** struktūrų ir konstantų sąsajų analizė CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tirpaluose.

Jung.	lgK <sub>eksp</sub>	a, Å <sup>-2</sup>	b, Å <sup>-2</sup>	c, mol/kcal	a·S <sub>π</sub>	b·S <sub>bicik</sub> lo	c·E	lgK <sub>aps</sub> k
<b>48</b>	4,11	0,00207	0,0206	0,266	0,168	3,36	0,532	4,13
<b>49</b>	4,69	0,00207	0,00938	0,570	0,168	1,59	2,85	4,68
<b>50</b>	5,36	0,00807	0,0206	0,266	1,68	3,36	0,532	5,57
<b>51</b>	6,32	0,00807	0,00938	0,570	1,68	1,59	2,85	6,12
<b>53</b>	6,18	0,00581	0,0206	0,266	2,06	3,36	0,532	5,95
<b>54</b>	6,28	0,00581	0,00938	0,570	2,06	1,59	2,85	6,50

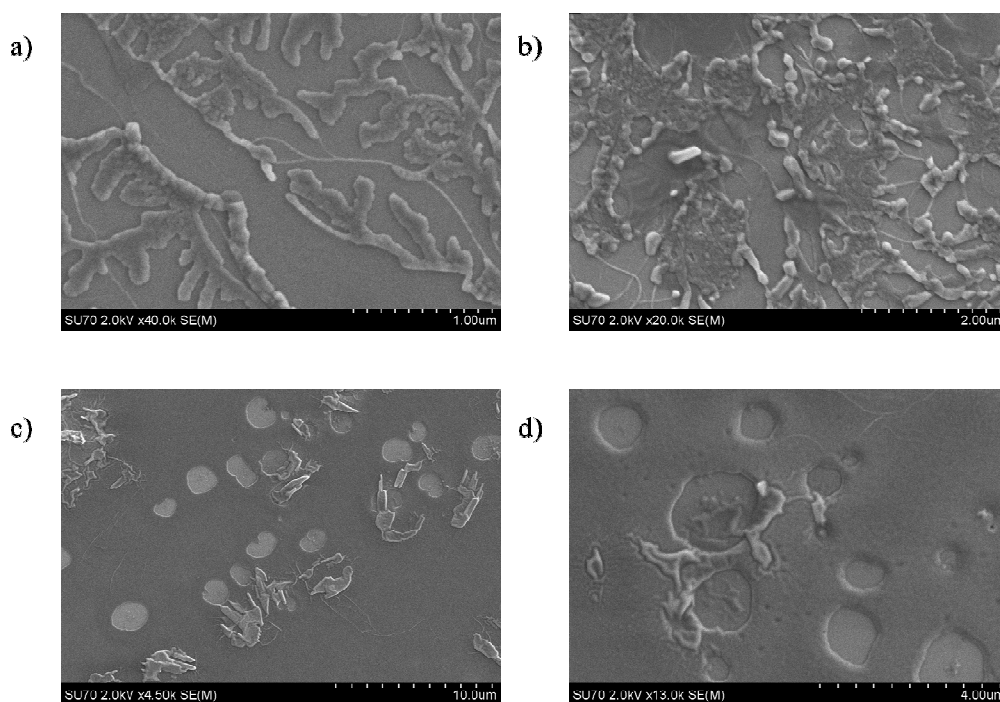


**Paveikslas 70.** Tripakeistų junginių **48-51** ir **53, 54** struktūrų ir konstantų sąsajų analizės rezultatai: a) aromatinės sistemos indėlis (**juoda**) ir biciklo indėlis (**pilka**) DMSO tirpaluose; b) aromatinės sistemos indėlis (**juoda**), biciklo indėlis (**pilka**) ir šoninių karbonilo arba hidroksigrupų (**balta**) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tirpaluose.

Kaip matome **paveikslo 71** a ir b nuotraukose, junginio **50** dalelės ant paviršiaus sulimpa į mikrodendritus. Tai rodo, kad dalelių paviršiaus energija yra didelė, todėl jos sulimpa į didesnius agregatus, siekdamos sumažinti savo



plotą arba kitaip paviršiaus energiją<sup>169</sup>. O junginio **48** dalelės tolygiai dengia paviršių, matyt dėl to, kad šis junginys tirpale egzistuoja 160 nm dydžio nanoplokštelių formoje. Šio junginio struktūros – konstantos sąsajos analizė parodė, kad asociacijai lemiamą vaidmenį atlieka biciklo pakaitų van der Waals'o jėgų dalis, o  $\pi - \pi$  ir karbonilo grupės dipolio - dipolio sąveikų indėliai yra labai maži. Panašius rezultatus yra gavę Saito ir kt. Jie pastebėjo, jei dėl erdviųjų trukdžių molekulės negali asocijuotis į kolonas, tai jos paviršių dengia tolygiai<sup>170</sup>. **Paveikslo 71** c ir d nuotraukose matome susidariusias apie 1-2  $\mu\text{m}$  ertmes. Šios ertmės susiformuoja garuojant dichlormetanui ir iš aplinkos ant paviršiaus kondensuojantis vandens lašeliams ir vėliau jiems nugaruojant. Šį reiškinį nusodindami ant paviršiaus nanoplokšteles pastebėjo Avinash'as ir kt<sup>171</sup>.



**Paveikslas 71.** Junginių **50** ir **48** ant Si(100) paviršiaus SEM nuotraukos: (a ir b) iš  $4,0 \cdot 10^{-4}$  M junginio **50**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tirpalo, mastelis 1 ir 2  $\mu\text{m}$ ; (c ir d) iš  $2,0 \cdot 10^{-3}$  M junginio **48**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tirpalo, mastelis 10 ir 4  $\mu\text{m}$ .

Rentgenostruktūrinė analizė plačiai taikoma paviršių mikrostruktūroms tirti<sup>172</sup>. Buvo atlikta junginio **50** tirpalu dengtų paviršių rentgenostruktūrinė

analizė. Stiklo paviršius dengtas mažais  $10 \mu\text{l } 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  koncentracijos tirpalo lašais. Po kiekvieno  $10 \mu\text{l}$  tirpalo porcijos leista tirpikliui nugaruoti. Bragg – Bretan'o metodu stebime rentgeno spindulių difrakciją. Gauti mažo intensyvumo ir platūs signalai rodo, kad ant paviršiaus formuojasi tvarkingos struktūros dalelės – kristalitai. Šių kristalitų dydį apytiksliai galime įvertinti naudojantis Sherer'io formule (6):

$$D(2\Theta) = \frac{K\lambda}{L \cos\Theta} \quad (6)$$

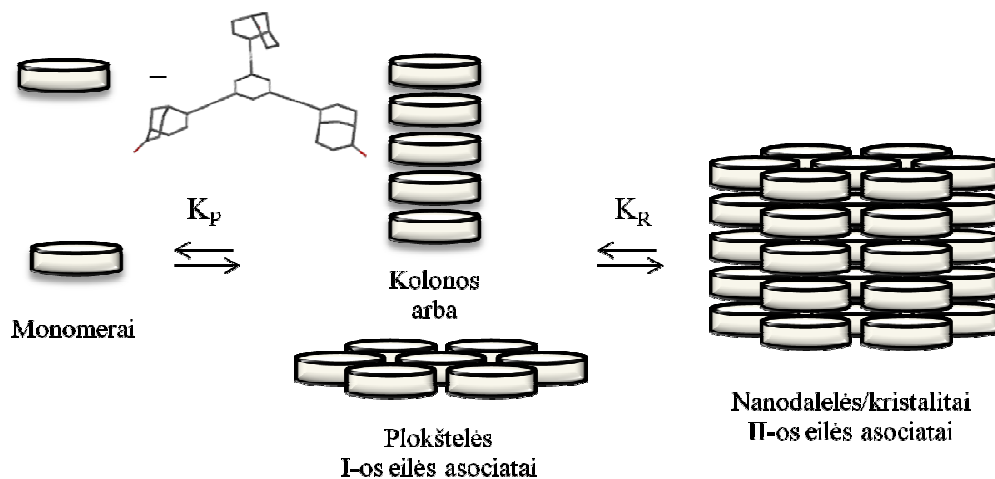
čia  $K$  – konstanta, dažniausiai lygi 0,9,  $\lambda$  - rentgeno spindulių šaltinio bangos ilgis,  $L$  – pasirinkto signalo, kurio padėtis  $2\Theta$ , pusplotis,  $\Theta$  – Bragg'o kampas.

**Lentelė 14.** Junginio **50** tirpalo užnešto ant stiklo rentgenoanalizės rezultatai.

Milerio indeksai (hkl)	$2\Theta_{\text{eksp}}, ^\circ$	$d_{\text{eksp}}, \text{Å}$	$d_{\text{apksk}}, \text{Å}$ (heksagon.) ( $r^2 = 0,991$ )	$d_{\text{apksk}}, \text{Å}$ (mod. heksagon.) ( $r^2 = 0,999$ )
(100)	4,23	20,89	21,74	20,88
(110)	6,37	13,87	12,55	13,98
(001)	7,26	12,17	12,17	12,16
(300)	12,57	7,03	7,25	6,96
(002)	14,54	6,09	6,08	6,08
(400)	17,52	5,06	5,44	5,22
(420)	19,51	4,55	4,11	4,47
(430)	21,62	4,11	3,57	3,96
(440)	23,97	3,71	3,14	3,50
(004)	29,45	3,03	3,04	3,04
(114)	30,33	2,94	2,96	2,97
(124)	31,70	2,82	2,85	3,09
		Apskaičiuoti gardelės parametrai	$a = 25,10 \text{ Å}$ $c = 12,17 \text{ Å}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = 27,97 \text{ Å}$ $c = 18,78 \text{ Å}$ $\alpha = 48,7^\circ$ $\beta = 131,3^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Apskaičiuotas dalelių – kristalų diametras apie 100 nm, tai gerai dera su duomenimis gautais iš šviesos išbarstymo eksperimento, kur buvo nustatytas 90 nm dalelių dydis tirpale.

Gauti atspindžio kampai  $2\theta$  perskaičiuoti į atstumus tarp plokštumų naudojantis Bragg'o dėsnio (9). Atliekant kristalinės gardelės parametru modeliavimą remtasi sąryšiu tarp gardelės parametru ir tarpplokštuminių atstumų triklinei gardelei (11). Milerio indeksai buvo parinkti panašūs į anksčiau publikuotų tripakeistų ir panašių molekulių rentgenoanalizės rezultatus<sup>173</sup>. Pradiniais gardelės parametrais  $a$ ,  $b$  naudoti atstumai panašūs į molekulės **50** diametrą (apie 20 Å) ir laikyta, kad  $a = b$ . Parametras  $c$  parinktas literatūroje dažniausiai nurodomas atstumas tarp asocijuojančių aromatinių sistemų apie 3,5 Å arba jo kartotinis. Duomenų optimizavimas atliktas naudojantis sąlyga, kad visų apskaičiuotų ir eksperimentinių tarpplokštuminių atstumų skirtumų kvadratų suma turi būti minimali.



**Paveikslas 72.** Tripakeistų junginių asociacijos schema.

Literatūroje žinoma, kad tokio tipo junginiai dažniausiai ant paviršiaus asocijuojasi į heksagonines kolonų mezofazes<sup>174</sup>, todėl pradžioje buvo pabandyta tarpplokštuminius atstumus optimizuoti naudojantis heksagoninės gardelės parametru apribojimais:  $a = b$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  ir  $\gamma = 120^\circ$ . Atlikti skaičiavimai parodė, kad eksperimentinių ir apskaičiuotų  $d$  koreliacijos koeficiento kvadratas buvo lygus 0,991. Pašalinus apribojimą  $\alpha = \beta = 90^\circ$

gautos reikšmės atitiko daug geriau ( $r^2 = 0,999$ ) (**Lentelė 14**). Gauti kampai  $\alpha = 48,7^\circ$   $\beta = 131,3^\circ$  gerai dera su Spartan programa sumodeliuotu junginio **50**  $C_3$  simetrinio konformero *b* dimeru (kai karbonilgrupės sujungiamos lygiagrečiai bei atstumais būdingais dipolio – dipolio sąveikai, tai kampai tarp aromatinių chromoforų plokštumų yra lygūs apie  $130^\circ$ ).

Iš kristalinės gardelės parametro *c* matome, kad gardelės vienas kraštas sudarytas iš keturių lygiagrečiai asocijavusių molekulių **50**. Atstumas tarp plokštumų (004), kuris parodo atstumą tarp molekulių plokštumų, yra lygus 3,03 Å. Taigi, mūsų gauta modifikuota heksagoninė, o tiksliau – triklininė elementarioji gardelė.

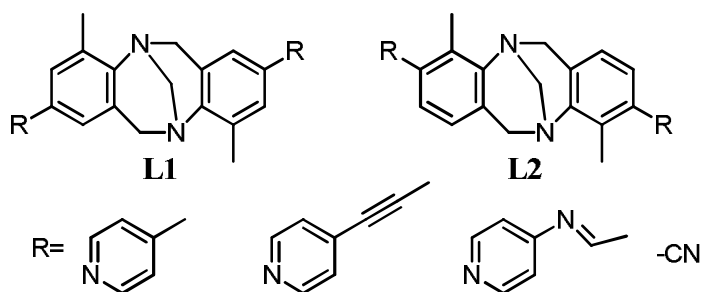
Iš gautų duomenų galime daryti išvadą, kad, visų pirma, tripakeisti junginiai **48-54** asocijuojasi į pirmos eilės asociatus. Jei asociacijos konstantai didelę įtaką daro aromatinių žiedų sąveika, tai molekulės asocijuojasi į kolonas (**Paveikslas 72**). Jei yra stiprios sąveikos tarp molekulės šoninių grandinių – susidaro plokštelių tipo asociatai. Šios sąveikos nustatytos atliekant struktūros ir asociacijos konstantų sąryšio analizę. Kadangi visų gautų tripakeistų junginių asociacijos konstantoms didžiausią įtaką daro šoninės, bet ne centrinės aromatinės grupės, tai I-os eilės asociatai yra nanoplokštelės, kurias užnešus ant paviršiaus stebimas tolygus paviršiaus dengimas. Parinkdami aromatinių sistemų dydžius ir šonines funkcines grupes, galime gauti įvairių formų ir dydžių asociatus, kurie galėtų pasižymėti puslaidininkinėmis ir kitomis naudingomis savybėmis. Tai svarbu kuriant naujas medžiagas, kuriomis galima dengti lanksčius paviršius jas tiesiog spausdinant iš tirpalų<sup>175</sup>.

### 2.3 Supramolekulinių chiralinių paladžio kompleksų sintezė ir asociacijos tyrimas

Metalo – ligando koordinacinio ryšio energija (15-50 kcal/mol) yra tarpinė tarp organinių molekulių kovalentinio ryšio (apie 60 – 120 kcal/mol) ir silpnųjų sąveikų (0,5 – 10 kcal/mol). Todėl šio ryšio pagalba, parinkdami metalo katijonus ir suvaržytus ligandus, galime suprojektuoti įvairių formų, dydžių supramolekulinius kompleksus<sup>176</sup>.

Supramolekuliniai koordinaciniai kompleksai yra naudojami kaip reakcijų nanoindai, kurie gali selektyviai katalizuoti [2+2] ir [4+2] elektrociklines<sup>177</sup>, kondensacijos<sup>178</sup>, nukleofilinio pakeitimo<sup>179</sup> ir acilinimo<sup>180</sup> reakcijas. Šiuos kompleksus galime naudoti kaip kapsules vaistų arba žymeklių pernašai į ląstelės vidų<sup>181</sup>, kaip azoto(II) oksido sensorius ląstelėse<sup>182</sup>. Dėl didelių šių junginių pritaikymo galimybių, šiuo metu kompleksinių junginių chemija yra viena iš sparčiausiai besivystančių supramolekulinės chemijos sričių.

Literatūroje yra žinoma keletas metalociklų, turinčių ligandų **L1** ir **L2** struktūroje biciklo[3.3.1]nonano ir koordinuojančius piridino arba nitrilo fragmentus (**Paveikslas 73**)<sup>183</sup>.



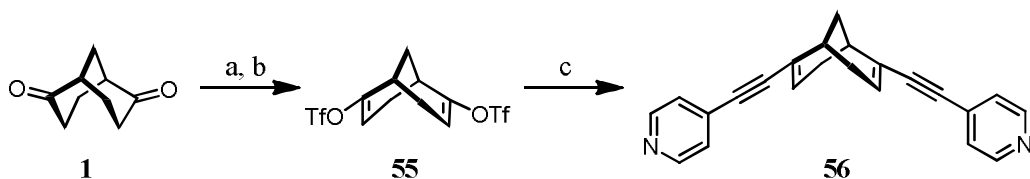
**Paveikslas 73.** Ligandų **L1** ir **L2** struktūros turintys struktūroje 1,5-diazabicyklo[3.3.1]nonano fragmentą.

Tačiau visų šių ligandų struktūroje yra Troger'io bazė (1,5-diazabicyklo[3.3.1]nonanas), kuris dėl greitos racemizacijos egzistuoja tik raceminėje formoje. Autoriai teigia, kad jų gauti ligandai **L1** ir **L2**, esant kompleksuojančių metalų katijonų (paladžio arba platinos), sudaro rombinius

kompleksus, kuriuose abu ligandai yra skirtingi enantiomerai. Taigi lieka neatsakytas klausimas, kokie kompleksai susidaro naudojant enantiomeriškai grynus ligandus. Siekiant atsakyti į šį klausimą buvo susintezuoti chiraliniai ligandai.

### 2.3.1 Chiralinių piridino ligandų ir paladžiociklų sintezė

Ligandas **56** susintezuotas iš raceminio ir (*1S,5S*)-biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono **1**. Enolizuojant diketoną **1** ličio heksametildisilazanu  $-40^{\circ}\text{C}$  temperatūroje buvo pastebėta, kad susidaro netirpus ličio dienoliatas. Veikiant susidariusį dienoliatą Comins'o **39b** triflatinimo reagentu  $-70^{\circ}\text{C}$  temperatūroje diviniltriflatas **55** buvo išskirtas vidutine 40% išeiga. Siekiant padidinti dienoliato tirpumą į reakcijos mišinį sulašinta 800 mol% tetrametiletilendiamino (TMEDA). Žinoma, kad TMEDA gerai kompleksuoja ličio jonus<sup>184</sup>. Mūsų atveju TMEDA išardo susidariusius polimerinius ličio dienoliato agregatus ir padidina dienoliato tirpumą THF tirpale žemoje temperatūroje. Pakeitus reakcijos sąlygas ditriflatas **55** išskirtas daug geresne 72 % išeiga.

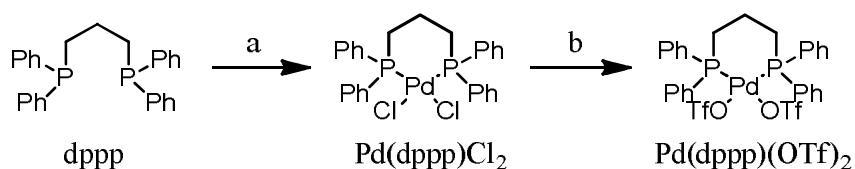


**Schema 8.** Reagentai ir sąlygos: a) HMDSLi, TMEDA, THF,  $-40^{\circ}\text{C}$ ; b) RNTf<sub>2</sub> (**39b**), THF,  $-70^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{k.t.}$ ; c) 4-PyC $\equiv$ CH·HCl, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (kat.), AgOTf (cat.), TEA, THF, Ar,  $50^{\circ}\text{C}$ , 24 val.

Ligandas **56** susintezuotas standartinėmis Sonogashira reakcijos sąlygomis iš ditriflato **55**, esant kataliziniams Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ir CuI kiekiams. Tačiau šiomis sąlygomis dialkinpiridinas **56** buvo gautas vidutine 55% išeiga. Papildomai išskirtas alkino 4-PyC $\equiv$ CH dimeras, kuris labai apsunkina produkto **56** gryninimą chromatografiškai. Kaip jau minėta, Cu<sup>+</sup> druskos disproporcionuoja į Cu<sup>0</sup> ir Cu<sup>2+</sup>, o Cu<sup>2+</sup> jonai katalizuoja alkinų dimerizaciją.

Todėl vietoj CuI naudotas AgOTf. Šiomis sąlygomis pavyko produkto išeią padidinti iki 67%, o chromatografiškai alkino dimerizacijos produkto nebuvo pastebėta (**Schema 8**).

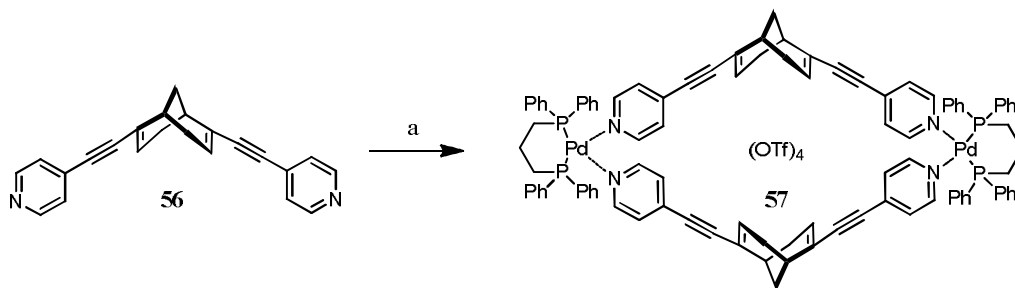
Dialkinpiridino **56** struktūra įrodyta  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektroskopijos metodais. Iš šių spektrų nustatyta, kad ligando **56** struktūra yra  $C_2$  simetrijos.  $^1\text{H}$  BMR spektre stebime piridino pakaitui būdingus dubletų dubletus apie 8,53 ir 7,25 m.d, taip pat nesočiajam metinui (CH) – apie 6,26 m.d. Alkino jungtųjų buvimą patvirtina du  $^{13}\text{C}$  BMR signalai apie 95,2 ir 85,1 m.d. Deja, ligandas **56** nėra stabilus ir esant deguonies skyla.



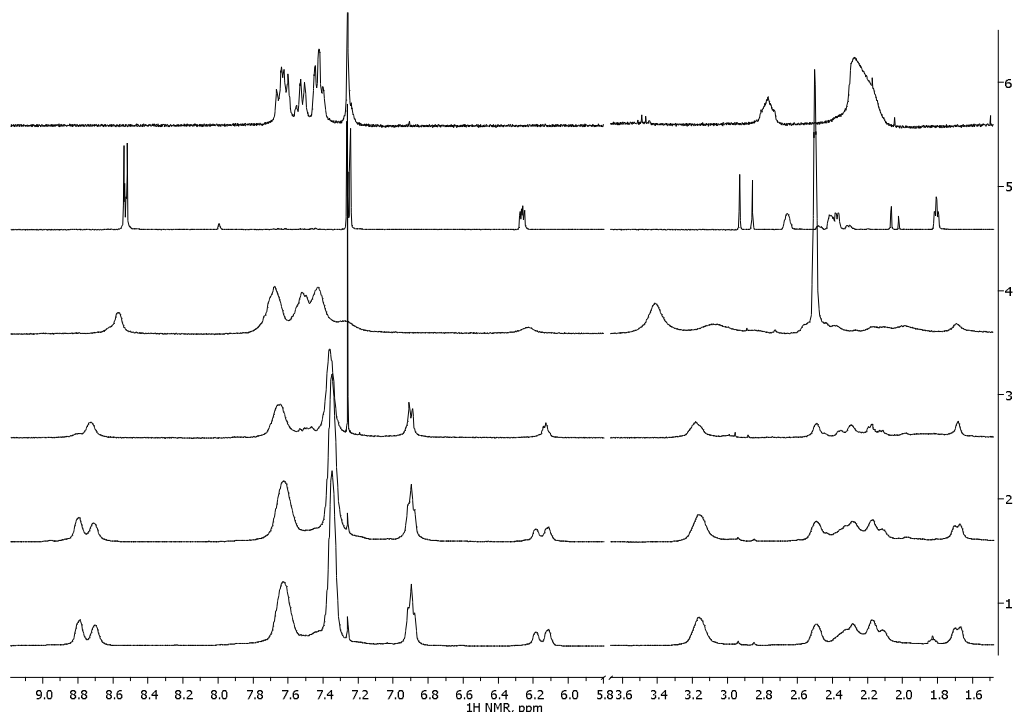
**Schema 9.** Reagentai ir sąlygos: a)  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Ar,  $\Delta$ , 3 val.; b) AgOTf,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , k.t., 24 val.

Gerai žinoma, kad  $\text{Pd}^{2+}$  sudaro plokščius kvadratinius kompleksus<sup>185</sup>. Taigi, paladį koordinuojant vienu bidentatiniu ligandu galime gauti jungtuką, kuriame ligandai bus orientuoti  $90^\circ$  kampu. Šiuo bidentatiniu ligandu pasirinktas 1,3-bis(difenilfosfino)propanas (dppp). Virinant ekvivalentinius  $\text{PdCl}_2$  ir ligando dppp kiekius chloroforme gautas kompleksas  $\text{Pd(dppp)Cl}_2$ . Šiame komplekse naudojant AgOTf chloridai buvo pakeisti triflato jonais ir gautas  $\text{Pd(dppp)(OTf)}_2$  kompleksas. Pastarasis kompleksas gerai tirpus chlorintuose tirpikliuose ir triflato jonai gerai pakeičiami piridiniais ar panašiais ligandais (**Schema 9**).

Gautą kompleksą  $\text{Pd(dppp)(OTf)}_2$  ekvivalentiniais kiekiais sumaišius su raceminiu arba enantiomeriškai grynu ligandu **56**  $\text{CDCl}_3$  tirpale kiekybiškai gautas kompleksas **57**, tai patvirtina užrašyti ir palyginti ligandų **56**, pradinio komplekso  $\text{Pd(dppp)(OTf)}_2$  ir gautų kompleksų  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  BMR spektrai (**Paveiksluose 74 ir 75**).



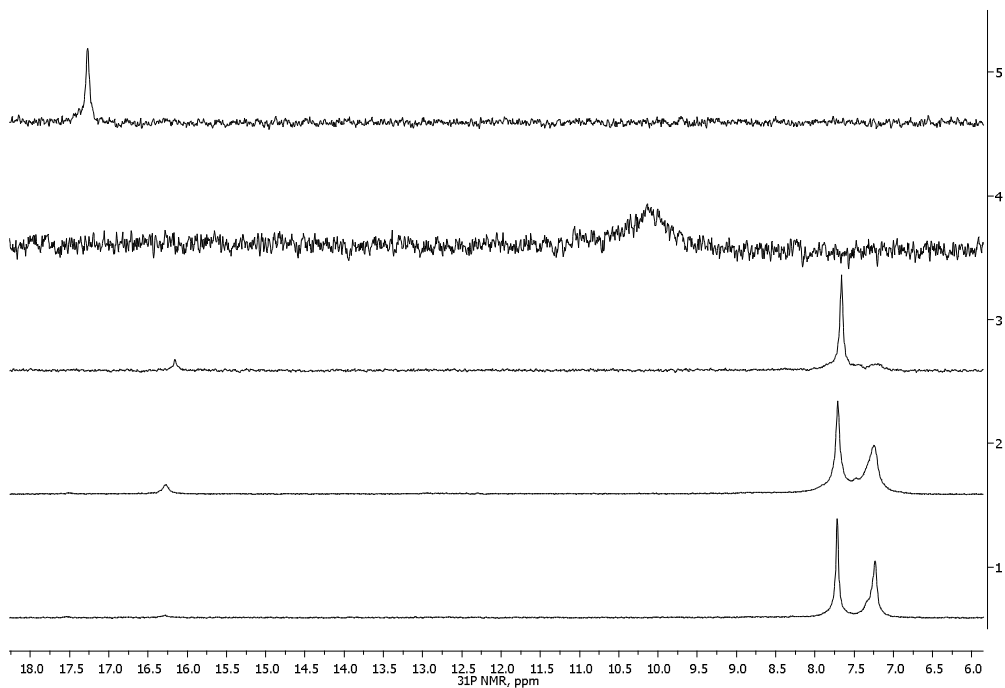
**Schema 10.** Reagentai ir sąlygos: a) Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>, k.t. 12 val.



**Paveikslas 74.** <sup>1</sup>H BMR spektrai: 1) (*S,S*)-**57** kompleksas (c 23 mM); 2) *rac*-**57** kompleksas (c 30 mM); 3) *rac*- ir (*S,S*)-**57** kompleksai (1:1) (c1.8 mM); 4) *rac*-**57** d<sub>6</sub>-DMSO tirpale (c 4.4 mM); 5) ligandas **56**, 6) Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>. Visi spektrai išskyrus (4) užrašyti CDCl<sub>3</sub> tirpale kambario temperatūroje.

Palyginus ligando **56** ir komplekso **57** <sup>1</sup>H BMR spektrus, matome, kad ligande **56** signalai, priskiriami piridino 2-vandeniliams, komplekse **57** pasislinkę į silpnesnius laukus. Šį efektą sukuria akceptorinio paladžio koordinacija prie piridino ligandų. Dar akivaizdžiau kompleksų susidarymą rodo Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub> ir **57** užrašyti <sup>31</sup>P BMR spektrai: signalai komplekse **57** yra apie 7,7 ir 7,2, o pradinio komplekso – apie 17,6 m.d (**Paveikslas 75**).





**Paveikslas 75.**  $^{31}\text{P}$  BMR spektrai: 1) (*S,S*)-**57** kompleksas (c 23 mM); 2) (*rac*)-**57** (c 30 mM); 3) (*rac*)- ir (*S,S*)-**57** kompleksai santykiu (1:1) (c1.8 mM); 4) (*rac*)-**57**  $d_6$ -DMSO tirpale (c 4.4 mM); 5) Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>. Visi spektrai išskyrus (4) užrašyti CDCl<sub>3</sub> tirpale kambario temperatūroje.

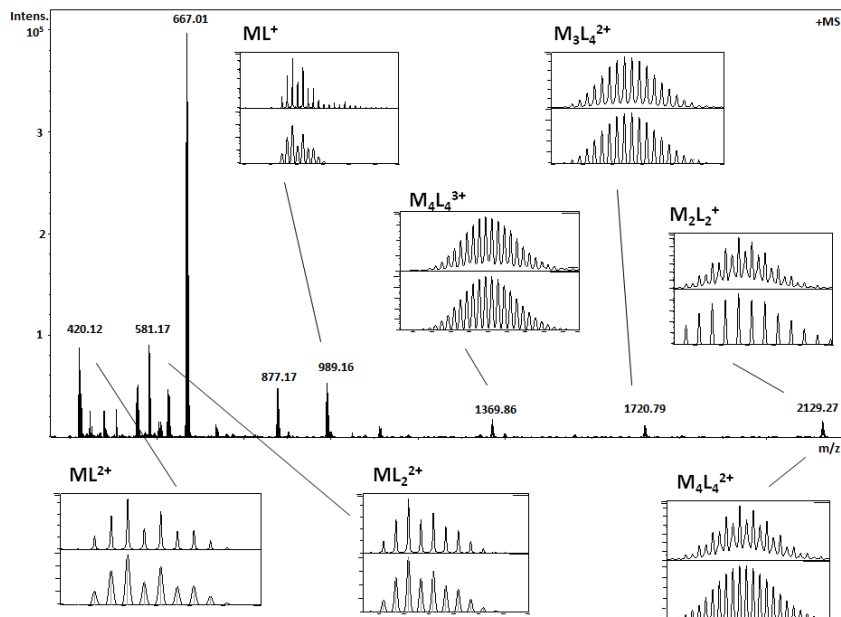
Tiek raceminio, tiek ir enantiomeriškai gryno **57**  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  BMR spektrai yra labai panašūs, tam patvirtinti vienodais kiekiais sumaišyti (*rac*)- ir (*S,S*)-**57** kompleksai. Iš gautų spektrų galime daryti išvadą, kad raceminis ir enantiomeriškai grynas kompleksai savo sandara yra identiški (**Paveikslai 74** ir **75**). Reikia atkreipti dėmesį, kad komplekso  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  BMR spektrai labai priklauso nuo koncentracijos (skyrius 2.3.2). Į (*rac*)-**57** tirpalą *d*-chloroforme įdėjus ekvivalentinį chiralinio BMR poslinkio reagento europio(III) tris[*d*-3-trifluoracetilkamforato] (Eu(TFC)<sub>3</sub>) kiekį nepastebėta signalų atsiskyrimo, tai parodo, kad raceminiame rombiniame komplekse ligandų **56** konfigūracijos yra priešingos vienas kitai. Tačiau šie kompleksai gali susidaryti ir iš enantiomeriškai gryno (*S,S*)-**57**.

Šiuos pastebėjimus patvirtina ir atlikti (*rac*)- ir (*S,S*)-**57** struktūrų skaičiavimai. Optimizavus šių izomerinių kompleksų struktūras molekulinės

mechanikos metodu naudojant MMFF94 jėgos lauką, gauta, kad raceminio komplekso energija yra 1,9 kcal/mol mažesnė už (S,S)-**57** energiją. Taigi, sumaišius raceminį ligandą **56** su Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub> gauti kompleksai, kuriuose ligandų konfigūracija bus (S,S)- ir (R,R).

Pastebėta, kad (*rac*)- ir (S,S)-**57** kompleksai chloroforme egzistuoja dviuose formose, nes <sup>1</sup>H ir <sup>31</sup>P BMR spektruose stebime labai panašių poslinkių signalus būdingus ligando piridino 2,6-, biciklo C=C-H vandenilių ir dppp fosforo branduoliams. Komplekso **57** <sup>1</sup>H ir <sup>31</sup>P BMR spektruose *d*<sub>6</sub>-DMSO tirpale stebime plačius signalus (**Paveikslas 75**). Manome, kad šiame tirpiklyje susidaro polimeriniai kompleksai. Iš DMSO tirpalo išsodinus kompleksą naudojant Et<sub>2</sub>O ir užrašius jo <sup>1</sup>H ir <sup>31</sup>P BMR spektrus CDCl<sub>3</sub> tirpale, pasirodė, kad visiškai atitinka anksčiau užrašytiems spektrams CDCl<sub>3</sub> tirpale. Vadinas, vykstanti polimerizacija yra grįžtama.

Daugiau informacijos apie supramolekulinio komplekso **57** stochiometriją galima gauti iš jonų masių spektrometrijos. Raceminio ir enantiomeriškai gryno kompleksų skiestų tirpalų acetonitrile jonizuojančio elektronų srauto masės spektrometrija (ESI MS) parodė, kad spektrai taip pat buvo identiški. Masės spektre fiksuojami molekuliniai katijonai, kurių masės 2129, 1720, 1369, 989, 667, 581 ir 420 m/z. Atitinkamai, šias mases galime priskirti jonams M<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>+</sup>, M<sub>4</sub>L<sub>4</sub><sup>2+</sup>, M<sub>3</sub>L<sub>4</sub><sup>2+</sup>, M<sub>4</sub>L<sub>4</sub><sup>3+</sup>, ML<sup>+</sup>, M<sup>2+</sup>, ML<sub>2</sub><sup>2+</sup> ir ML<sup>2+</sup>, kur M yra Pd(dppp) ir L – ligandas **56**. Apskaičiuoti atitinkamų jonų masės ir spektro pobūdis gerai atitiko eksperimentiškai gautus duomenis. Vadinas, kompleksas **57** egzistuoja dviuose dominuojančiose formose, kuriose L ir M santykis yra 1:1 (M<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>+</sup>) ir 2:2 (M<sub>4</sub>L<sub>4</sub><sup>2+</sup> ir M<sub>4</sub>L<sub>4</sub><sup>3+</sup>). Visi kiti MS signalai rodo tolimesnį junginio **57** skilimą į smulkesnius jonus (**Paveikslas 76**).

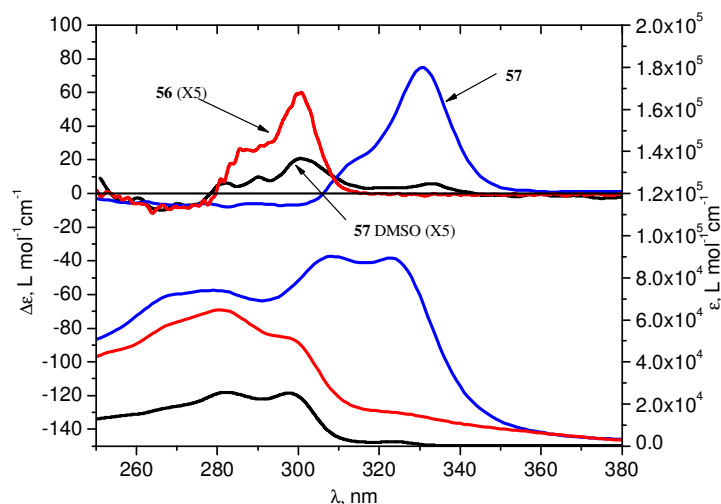


**Paveikslas 76.** Komplexo **57** ESI MS spektrai. Mažesni išdidinti ir apskaičiuoti (apatinis) signalų spektrai.

Tuo būdu, gana nesudėtingai atlikta metalo kompleksų **57** sintezė. Šie kompleksai gerai tirpūs ir stabilūs chlorintuose tirpikliuose, tiek stabilūs ir kietame būvyje. Iš MS ir BMR spektrų paaiškėjo, kad kompleksas **57** egzistuoja dvejuose dominuojančiose formose ir raceminis bei enantiomeriškai grynas **57** savo sandara yra identiški.

### 2.3.2 Supramolekulinių chiralinių paladžio kompleksų chiroptinės savybės

Ligando **56** struktūra optimizuota MP2/6-31G(d) metodu Gaussian programa. Šis skaičiavimas parodė, kad molekulė **56** yra  $C_2$  simetrijos. Tarp piridino ir C=C ryšio kampas yra  $1,1^\circ$ , tai rodo, kad dvigubas biciklo ryšys yra konjuguotas per alkino jungtuką su 4-piridino chromoforu. Taigi, fragmentą C=C-C $\equiv$ C-Py galime laikyti vientisu chromoforu. Kampas tarp C $\equiv$ C-Py chromoforų plokštumų ligande yra  $139^\circ$ , toks kampas tinkamas sujungiant ligandus su plokščiu kvadratinio Pd(dppp) jungtuku.



**Paveikslas 77.** Ligando **56** ir komplekso  $(S,S)$ -**57** AD ir UV spektrai: **56**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tirpale (**raudona**, intensyvumas padidintas 5 kartus),  $(S,S)$ -**57**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tirpale (**mėlyna**) ir  $(S,S)$ -**57** DMSO tirpale (**juoda**, intensyvumas padidintas 5 kartus).

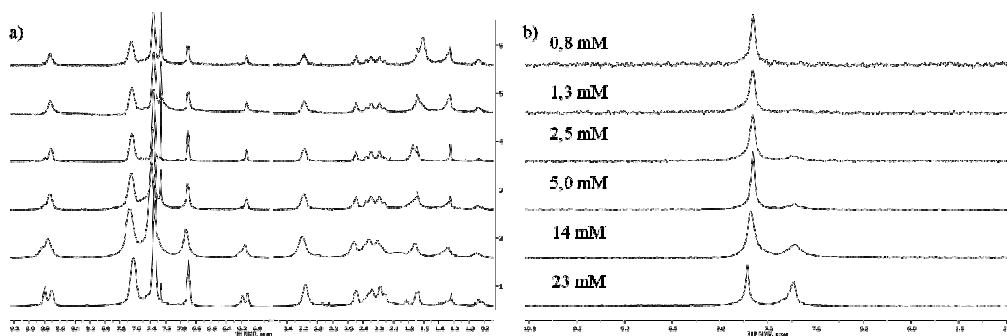
Gautas ligandas **56** ir kompleksas  $(S,S)$ -**57** ištirti AD ir UV spektroskopijos metodais (**Paveikslas 77**). Eksperimentiniame ligando AD spektre stebime teigiamo Cotton'o ženklų juostas apie 300 ir 286 nm ir mažo intensyvumo neigiamą juostą apie 270 nm. Pirmąją ir antrąją juostą apie 300 ir 286 nm galime priskirti  $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Py}$  chromofore vykstančiam  $\pi \rightarrow \pi^*$  arba kitaip viduchromoforiniui krūvio pernašos šuoliui, o mažo intensyvumo suskilusią į smulkiąją struktūrą neigiamą juostą apie 270 nm  ${}^1\text{L}_b$  šuoliui. Čia neigiamas rotacines jėgas sukuria bicikle esanti  $\text{CH}_2$  grupė. Juostą apie 300 nm galime priskirti piridino chromofore vykstančiam  $n \rightarrow \pi^*$  šuoliui, tačiau AD spektre šios juostos nematome, nes šuolio centras yra toli nuo chiralinio biciklo pakaito ir rotacinių jėgų nesukuria.

Komplekso **57** AD spektro pobūdis labai panašus, tik stebimos juostos yra apie 5-6 kartus intensyvesnės, nes paladžiocikle piridino pakaitai yra konformaciškai suvaržyti, ir pasislinkę apie 30 nm į ilgesnių bangų pusę, dėl paladžio elektroninės įtakos. Juostų poslinkis dar kartą patvirtina, kad susidaro paladžio ir dialkinpiridino **56** kompleksas<sup>186</sup>. Gautų komplekso **57** AD ir UV

spektrų pobūdis labai panašus į anksčiau publikuotus rombinių kompleksų spektrus<sup>187</sup>.

### 2.3.3 Paladžio kompleksų supramolekulinės asociacijos tyrimas

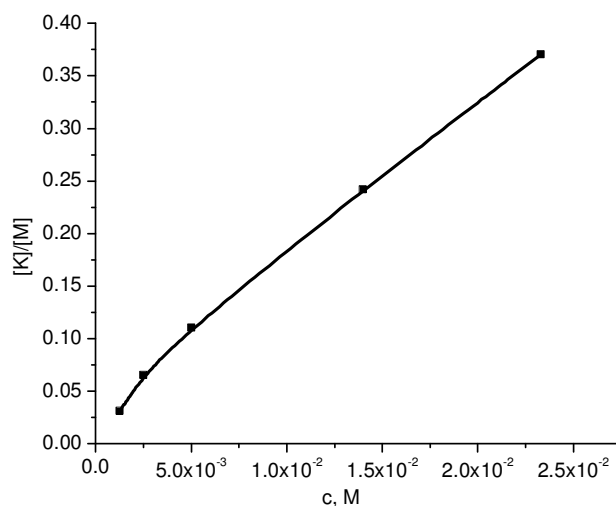
Kaip jau minėta, kompleksas **57** egzistuoja dviejuose formose. Užrašius <sup>1</sup>H ir <sup>31</sup>P BMR spektrus skiedžiant komplekso **57** tirpalą CDCl<sub>3</sub>, pastebėta, kad mažėjant koncentracijai mažėja vienos iš formų dalis (**Paveikslas 78**). Mažos koncentracijos (0,8 mM) tirpaluose fiksuojama praktiškai viena komplekso forma. Tai rodo, kad tarp šių formų egzistuoja dinaminė pusiausvyra.



**Paveikslas 78.** Komplekso **57** titravimo koncentracijų 23–0,8 mM intervale <sup>1</sup>H ir <sup>31</sup>P BMR spektrai.

Fujita ir kt. pirmieji parodė, kad paladžiociklinių kompleksų koncentracijai didėjant šie kompleksai virsta į [2]katenanus<sup>188</sup>. Kiti autoriai taip pat parodė, kad egzistuoja ši pusiausvyra ir tarp kitokių kompleksų<sup>189</sup>. Šį eksperimentinį faktą autoriai aiškina tuo, kad Pd–ligandas ryšys nėra labai stiprus, todėl kompleksai gali atsidaryti, o didesnėse koncentracijose didėja tikimybė paladžiociklams susidurti ir, veikiant tarpmolekulinei van der Waals'o jėgai, susinerti į katenanus. [2]Katenanų susidarymą taip pat skatina poliniai tirpikliai, nes didėja van der Waals'o sąveika tarp ligandų.

Manome, kad šie efektai stebimi ir šiuo atveju, tai patvirtina atlikta MS analizė: fiksuojami molekuliniai jonai, kuriose L ir M santykis yra 1:1 (M<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>+</sup>) ir 2:2 (M<sub>4</sub>L<sub>4</sub><sup>2+</sup> ir M<sub>4</sub>L<sub>4</sub><sup>3+</sup>).



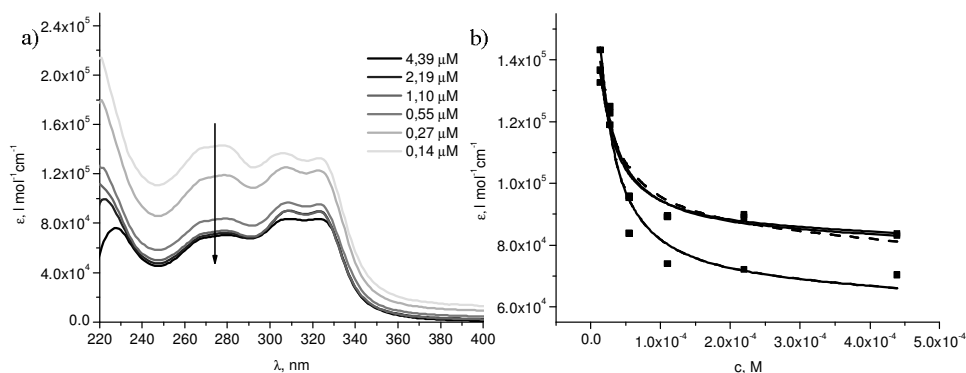
**Paveikslas 79.** Komplekso **57** [2]katenano ir monomero santykio priklausomybė nuo koncentracijos apskaičiuota iš <sup>31</sup>P BMR signalų apie 7,7 ir 7,2 m.d integralų santykių.

Taigi, <sup>1</sup>H BMR signalus esančius silpnesniuose magnetiniuose laukuose, o <sup>31</sup>P BMR spektruose – stipresniuose laukuose apie 7,2 m.d galima priskirti komplekso **57** [2]katenanui. Kadangi fosforo atomai priklauso tokioms pačioms funkcinėms grupėms, tai galime laikyti, kad šių fosforo atomų branduolių relaksacijos laikai bus labai panašūs. Vadinasi, gauti <sup>31</sup>P BMR signalų integralai atspindės atitinkamų formų santykį. Suintegravus komplekso **57** <sup>31</sup>P BMR spektrų signalus apie 7,7 ir 7,2 m.d gauti integralų santykiai. Įvertinus, kad [2]katenane yra dvigubai daugiau fosforo atomų, iš to galime paskaičiuoti [2]katenano ir monomero santykį ( $[K]/[M]$ ), čia  $[K]$  – pusiausvyroji [2]katenano, o  $[M]$  monomero koncentracijos (**Paveikslas 79**). Iš gautų duomenų galime paskaičiuoti pusiausvyros konstantą pagal formulę (7). Gauta šio proceso pusiausvyros konstanta  $K_{\text{kat}} = 27 \text{ M}^{-1}$ .

$$K_{\text{kat}} = \frac{\frac{[K]}{[M]} (2 \frac{[K]}{[M]} + 1)}{c} \quad (7)$$

Dinaminiu šviesos išbarstymo metodu išmatuoti komplekso **57** dalelių dydžiai CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ir DMSO tirpaluose. Matavimai parodė, kad didesnės

koncentracijos komplekso (*S,S*)-**57** tirpaluose yra kiek didesnės dalelės apie 2 nm. Jas galime priskirti laisvam monomerui. Deja, šiose koncentracijose [2]katenano molekulių praktiškai nėra, o šviesos išbarstymo eksperimentas esant didesnėms koncentracijoms nepavyko, greičiausiai dėl fluorescencijos, trukdančios išmatuoti atspindėjusią šviesą. Ypač nustebino, kad CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tirpale egzistuoja ir didelės apie 90 nm diametro nanodalelės, kurių dydžiai nuo koncentracijos nekinta. Panašių dydžių dalelės fiksuotos ir raceminio **57** komplekso atveju. O DMSO tirpale nefiksuojamos monomero dydžio, o tik kiek didesnės dalelės apie 120 nm.

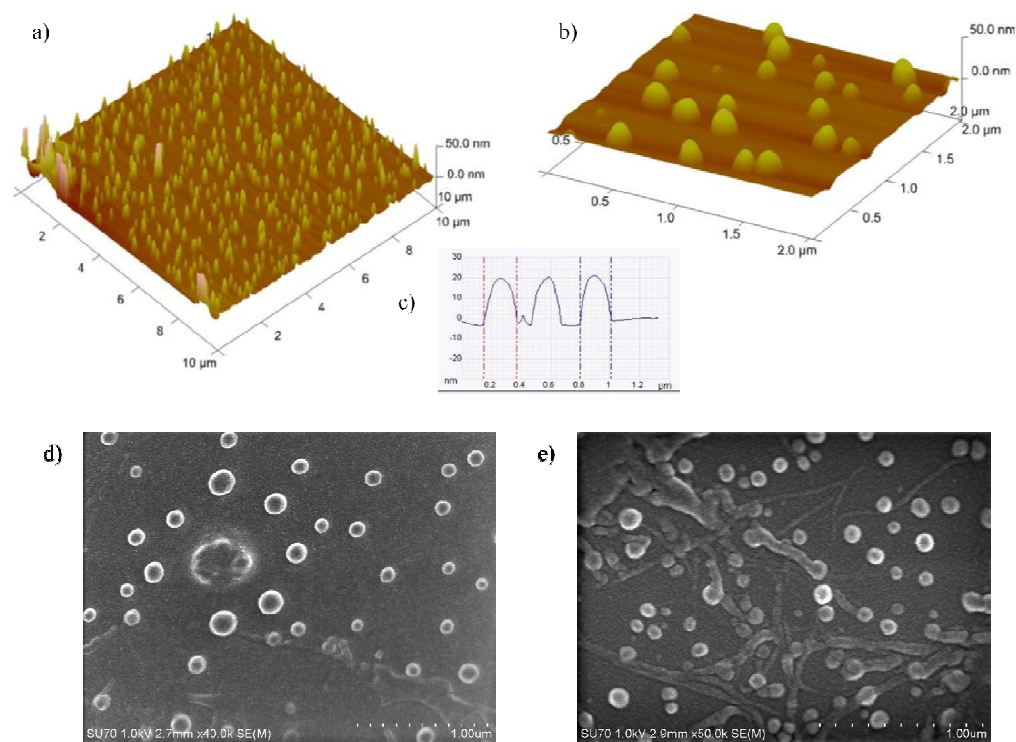


**Paveikslas 80.** Komplekso (*S,S*)-**57** tirpalų CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 20°C titravimo UV grafikai (a) ir spektrinių juostų maksimumų priklausomybė nuo koncentracijos (juodi taškai), duomenys gauti iš dimerizacijos (– –) ir izodesminio modelių (–) (b). Rodykle nurodyta junginio koncentracijos didėjimas.

Dinaminis šviesos išbarstymo eksperimentas parodė, kad egzistuoja apie 90 nm dalelės, todėl atliktas AD/UV titravimas mažinant komplekso koncentraciją. Tai parodė, kad ryškus UV spektrinių juostų apie sugerties koeficientų apie 323, 306 ir 278 nm pokytis vyksta apie  $10^{-5}$  M komplekso (*S,S*)-**57** koncentracijos riba (**Paveikslas 80**). Asociacijos konstantos paskaičiuotos naudojant dimerizacijos (4) ir izodesminį modelį (5). Eksperimentinius duomenis geriausiai atitiko izodesminis modelis ( $r^2 = 0,970$ ) ir apskaičiuota asociacijos pusiausvyros konstanta kompleksui (*S,S*)-**57** yra  $1,2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ . Tokos pačios eilės pusiausvyros konstanta gauta atlikus

komplekso (*rac*)-**57** tirpalų titravimus ( $1,0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ ), kas rodo, kad kompleksų asociacijai į nanodaleles chiraliskumas neįtakoja.

Pastebėta, kad didėjant komplekso **57** koncentracijai juostų maksimumai pasislenka į ilgesnes bangas (batochrominis efektas) apie 5-6 nm. Taigi, kompleksas **57** asocijuojasi į *J*-asociatus. Vadinasi, kompleksui **57** chlorintuose tirpikliuose priklausomai nuo koncentracijos būdingi pirmos eilės asociatai – [2]katenanai, ir antros eilės – *J*-asociatai, kurie yra 90 nm nanodalelės.



**Paveikslas 81.** Komplekso **57** darinių ant Si(100) paviršiaus SEM ir AJM nuotraukos: a) ir b) AJM nuotraukos; c) dalelių dydžiai ir parametrai; d) **57** SEM; e) **57** išsodinto iš DMSO tirpalo SEM nuotrauka.

Užlašinus optiškai aktyvaus komplekso **57** tirpalo dichlormetane ( $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) 5  $\mu\text{l}$  lašą ant Si(100) paviršiaus ir išgarinus tirpiklį, padarytos šio paviršiaus SEM ir AJM nuotraukos (**Paveikslas 81**). Šios nuotraukos patvirtino, kad kompleksas **57** egzistuoja nanodalelių pavidale. Iš AJM matavimų matome, kad visos šios nanodalelės yra labai panašių dydžių ant paviršiaus, nesulipę viena su kita. Jų parametrai tokie: diametras yra apie 200



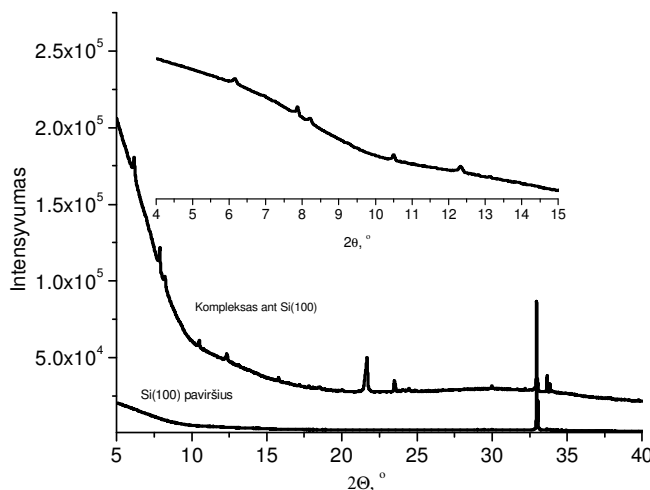
nm, o aukštis – 20 nm. Komplexo **57** išsodinto iš DMSO tirpalo dichlormetane padarytos paviršiaus SEM nuotraukose matome, kad šiuo atveju ant paviršiaus egzistuoja nanodalelės ir polimeriniai agregatai, tai patvirtina spėjimus, padarytus analizuojant komplekso  $d_6$ -DMSO tirpalo  $^1\text{H}$  ir  $^{31}\text{P}$  BMR spektrus.

Žinoma, kad nanodalelių formą ir dydžius galima kontroliuoti naudojant paviršiaus aktyvias medžiagas, nes jos prisijungę prie nanodalelių mažina jų paviršiaus energiją ir neleidžia joms sukibti į didesnius agregatus<sup>190</sup>. Taigi, išmatuota junginio **57** tirpalų  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ir DMSO paviršiaus įtempties koeficientai ir palyginti su išmatuotais grynų tirpiklių koeficientais. Paviršiaus įtemptis matuota dviem metodais: standartiniu ištraukimo metodu (*angl.* Tear Off), kai lėtai ištraukiamas platininis žiedas ir vibruojančio žiedo (*angl.* Ring Method) – kai į tirpalą prie pat paviršiaus panardinamas platininis žiedas ir įtemptis matuojama jam vibruojant prie pat skysčio paviršiaus. Šiais metodais išmatuoto gryno  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tirpiklio paviršiaus įtempties koeficientai buvo atitinkamai 27,24 ir 27,49 mN/m, o DMSO – 42,70 ir 42,52 mN/m. Pagaminto komplekso **57** (c  $1,8 \cdot 10^{-4}$  M)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tirpalo: 27,10 ir 26,93 mN/m, ir tirpalo DMSO (c  $1,7 \cdot 10^{-4}$  M): 41,85 ir 41,68 mN/m. Taigi, šie rezultatai rodo, kad kompleksas **57**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ir DMSO tirpaluose yra paviršiaus aktyvi medžiaga, nes abiem metodais išmatuoti tirpalų paviršiaus įtempties koeficientai yra apie 2% mažesni nei grynų tirpiklių. Tirpalui dichlormetane kambario temperatūroje leista lėtai nugaruoti, taip didinant komplekso **57** koncentraciją, ir kas 5 min matuojamas paviršiaus įtempties koeficientas. Šis eksperimentas parodė, kad didėjant medžiagos koncentracijai (garuojant lakiam tirpikliui) mažėja ir įtempties koeficientas, tai dar kartą parodė, kad medžiaga pasižymi paviršiaus aktyvumu. Vadinas, šis reiškinys mažina šio komplekso nanodalelių paviršiaus energiją, taip neleidamas dalelėms sulipti į didesnius agregatus.

Atlikta ir šio komplekso plonu sluoksniu padengto silicio (100) paviršiaus rentgenostruktūrinė analizė. Užnešus komplekso (*S,S*)-**57** skiesto tirpalo dichlormetane daug 10  $\mu\text{l}$  lašų ant paviršiaus suformuotas šio junginio plonas

sluoksnis. Gauti mažo intensyvumo ir platūs signalai (**Paveikslas 82**) rodo, kad ant paviršiaus formuojasi tvarkingos struktūros – kristalitai. Naudojantis Sherer'io formule (6) apskaičiuoti kristalitų dydžiai (apie 100 nm). Nustatytas dalelių dydis gerai atitinka mūsų anksčiau išmatuotų nanodalelių parametrams. Taigi galime teigti, kad nanodalelėse komplekso **57** molekulės išsidėstę tvarkingai.

Gauti atspindžio kampai naudojantis Bragg'o dėsnio apskaičiuoti tarpplokštuminiai atstumai  $d$ . Žinoma, kad panašių kompleksų kristalams būdinga triklininė gardelė<sup>183b,c</sup>. Atliekant kristalinės gardelės parametru modeliavimą naudotasi sąryšiu tarp gardelės parametru ir tarpplokštuminių atstumų  $d$  triklinei gardelei (11). Remiantis šiais literatūriniais duomenimis parinkti Miller'io indeksai ir pradiniai gardelės parametrai. Duomenų optimizavimas atliktas naudojantis sąlyga, kad visų apskaičiuotų ir eksperimentinių tarpplokštuminių atstumų skirtumų kvadratų suma turi būti minimali (**Lentelė 15**).



**Paveikslas 82.** Komplekso **57**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tirpalo užnešto ant švaraus Si(100) paviršiaus rentgenostruktūrinė analizė. Mažesnis grafikas – padidintas 4–15° intervalas.

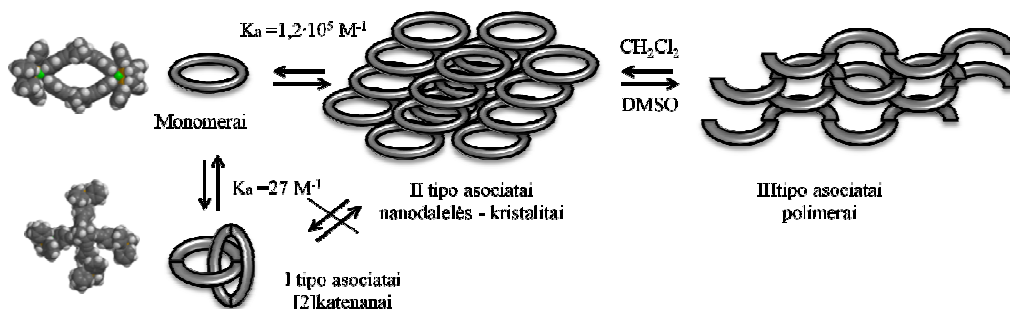
**Lentelė 15.** Komplexo **57** tirpalo užnešto ant Si(100) paviršiaus rentgenostruktūrinės analizės rezultatai.

Milero indeksai (hkl)	$2\Theta_{\text{eksp}}, ^\circ$	$d_{\text{eksp}}, \text{Å}$	$d_{\text{apksk}}, \text{Å}$ (triklininė) ( $r^2 = 0,999$ )
(100)	6,10	14,49	14,50
(110)	7,79	11,34	11,34
(001)	8,12	10,88	10,93
(110)	10,45	8,46	8,47
(111)	12,30	7,19	7,08
(210)	15,75	5,62	5,81
(201)	17,78	4,98	4,94
(211)	18,47	4,80	4,83
(310)	20,02	4,43	4,27
(221)	21,63	4,11	4,07
(301)	23,51	3,78	3,74
(003)	24,08	3,64	3,64
(410)	24,45	3,18	3,34
(401)	29,42	3,03	2,99
(004)	32,97	2,71	2,73
		Apskaičiuoti gardelės parametrai	$a = 20,95 \text{ Å}$ , $b = 16,38 \text{ Å}$ $c = 18,61 \text{ Å}$ $\alpha = 44,2^\circ$ $\beta = 135,8^\circ$ $\gamma = 124,8^\circ$

Apskaičiuoti tarpplokštuminiai atstumai labai gerai atitiko eksperimentinius ( $r^2 = 0,999$ ). Gauti gardelės parametrai:  $a = 20,95 \text{ Å}$ ,  $b = 16,38 \text{ Å}$ ,  $c = 18,61 \text{ Å}$ ,  $\alpha = 44,2^\circ$ ,  $\beta = 135,8^\circ$  ir  $\gamma = 124,8^\circ$ . Šiuose kristalituose atstumas tarp **57** molekulių, kurį atitinka atstumas tarp (004) plokštumų, yra  $2,71 \text{ Å}$ .

Literatūroje yra labai nedaug pavyzdžių, kada metalų kompleksai sudaro stabilias nanostruktūras. Dažniausiai šios struktūros gaunamos įvedant į polimerų šonines grandines joninius metalų turinčius pakaitus<sup>191</sup>. Arba polimeriniams kompleksams agreguojantis į nanosferas, tačiau šios dalelės yra

amorfinės<sup>192</sup>. Tiesa, veikiant  $\text{Pd}^{2+} - \text{Pd}^{2+}$  tarpmolekulinei sąveikai<sup>193</sup>, kompleksai gali asocijuotis į tvarkingas struktūras<sup>194</sup>. Taigi, mūsų atveju kompleksas **57**, veikiant šiai tarpmolekulinei sąveikai, asocijuojasi į tvarkingos struktūros nanodaleles – kristalitus.



**Paveikslas 83.** Bendras komplekso **57** asociacijos į [2]katenanus ir nanodaleles mechanizmas.

Apibendrinant galime teigti, kad mūsų gautas kompleksas **57** asocijuojasi į tvarkingos struktūros apie 100 nm diametro nanodaleles, o didesnėse koncentracijose rombo formos monomeras sudaro [2]katenanus, kurie į nanodaleles negali asocijuotis. Tačiau dėl didelių pusiausvyros konstantų skirtumo, dominuoja asociacija į nanodaleles (**Paveikslas 83**). Chiralinis biciklo fragmentas ligande **56** buvo parinktas tam, kad ištirti chiralizmo įtaką rombinių kompleksų susidarymui. Patvirtinome, kad naudojant tiek enantiomeriškai gryną, tiek ir raceminį ligandą susidaro tokios pat stochiometrijos ir struktūros kompleksai. Manome, kad parinkus paprastesnės struktūros arba reikiamų savybių ligandus, turinčius piridino arba nitrilo funkcines grupes ir juos sujungus paladžio jungtuku, galime susintezuoti tvarkias nanodaleles arba [2]katenanus.

### 3 Eksperimentinė dalis

#### 3.1 Naudotos cheminės medžiagos ir eksperimentinė technika

BMR spektrai rašyti Varian Inova 300 (300 MHz) spektrometru. Spektriniai duomenys pateikti m.d. skalėje,  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektruose – likutinius nedeuteruoto tirpiklio signalus naudojant kaip vidinį standartą (7,26 ir 77,16  $\text{CDCl}_3$ , 3,33 ir 39,52  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 3,31 ir 49,00  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 4,79  $\text{D}_2\text{O}$ , 2,05 ir 29,84 m.d  $\text{d}_6\text{-acetone}$ ),  $^{31}\text{P}$  BMR – kapiliaras su  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) kaip vidinis standartas. Spektrų aprašyme naudoti sutrumpinimai: d- dubletas, dd- dubleto dubletas, dt - dubleto tripletas, ddd - dubleto dubleto dubletas, dddd - dubleto dubleto dubleto dubletas, kd - kvadrupletų dubletas, t - tripletas, k - kvadrupletas, m - multipletas, s - singletas, ps - platus singletas.

IR spektrai rašyti Perkin Elmer Spectrum BX prietaisu sausame kalio bromide.

Sukimo kampas matuotas KRÜSS P3001RS prietaisu, bangos ilgis 546 nm (D natrio linija). Sukimo kampas  $[\alpha]_D^{20}$  pateiktas  $10^{-1} \text{ deg cm}^2 \text{ g}^{-1}$  vienetais, koncentracija - g/100 ml, kiuvetės ilgis – 5 cm.

Lydimosi temperatūros (lyd. t.) nustatytos Gallenkamp prietaisu ir papildomai nekoreguotos.

Elementinė analizė atlikta naudojantis automatiniu junginių elementinės sudėties analizatoriumi Thermo Fischer Scientific Flash 2000 series CHNS-O.

AD ir UV spektrai užrašyti naudojantis JASCO J-815 spektrometru. Skenavimo greitis 100 nm/min ir esant 3-5 ml/s azoto srovei. Naudoti tirpikliai skirti UV spektroskopijai. Matavimai atlikti kambario temperatūroje. Mėginiai paruošti analitinėmis svarstyklėmis sveriant medžiagas į 2,00 arba 5,00 ml matavimo kolbutes. Matavimams naudota  $l = 0,100$  cm kiuvetė. Papildomai užrašyti tirpiklių spektrai ir gauti duomenys minusuojami iš atitinkamų tirpalų AD/UV spektrinių duomenų. AD spektrų rezultatai gauti mililaipsniais  $\theta$  ir perskaičiuoti į  $\Delta\varepsilon$  ( $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) pagal formulę (8):

$$\Delta\varepsilon = \frac{\theta}{c \cdot l \cdot 329,8} \quad (8)$$

čia  $\theta$  – eksperimentinis eliptiškumas (mdeg),  $c$  – junginio koncentracija (mol/l),  $l$  – kiuvetės ilgis (cm).

Dalelių dydžiai (hidrodinaminiai diametrai) nustatyti Malvern Nano ZS prietaisu 20,0°C temperatūroje stiklinėje 1,00 cm kiuvetėje. Mėginiai paruošti matavimo kolbutėse ir atskiedžiant tirpikliais, skirtais UV matavimams. Tirpalai papildomai nufiltruoti per politetrafluoretileno (PTFE) Whatman 0,45  $\mu\text{m}$  filtrą.

Atominės jėgos mikroskopijos nuotraukos darytos Veeco Bioscope Catalyst prietaisu. Paviršius, ant kurio užnešama medžiaga – Ex Stock Si(100), 0,5×0,5 cm.

Skenuojančių elektronų mikroskopijos nuotraukos darytos FE-SEM Hitachi SU-70 prietaisu. Prieš bandymą mėginiai padengti plonu chromo sluoksniu.

Miltelių rentgenostruktūrinė analizė daryta Bruker D8 Advanced prietaisu. Difrakcija stebėta Bregg – Bretan'o metodu. Gauti atspindžio kampai  $2\theta$  perskaičiuoti į atstumus tarp plokštumų naudojantis Bragg'o dėsnium:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (9)$$

čia  $n$  – daugiklis ( $n = 1, 2$  ir t.t.),  $\lambda$  – rentgeno spindulių šaltinio bangos ilgis (1,54056 Å),  $d$  – tarpplokštuminis atstumas,  $\Theta$  – atspindžio kampas.

Paviršiaus įtemptis matuota dviem metodais: standartiniu ištraukimo metodu (*angl* Tear OFF), kai lėtai ištraukiamas platininis žiedas, kurio spindulys 4,85 mm ir vielos storis 0,3 mm, ir vibruojančio žiedo (*angl* Ring Method)- kai į tirpalą prie pat paviršiaus panardinamas platininis žiedas ir įtemptis matuojama jam vibruojant prie pat skysčio paviršiaus. Matavimai atlikti KRÜSS GmbH BP100 ir K100/MK2 tenziometrais.

Masių spektrometrija atlikta MicrOTOF-Q II, Bruker Daltonik GmbH prietaisu. Matavimams naudoti labai skiesti junginių tirpalai acetonitrile. Teoriškai izotopų pasiskirstymai paskaičiuoti DataAnalysis 4.0 programa.

Sparčiąjai chromatografijai naudotas Silica gel 60 (0,043-0,070 mm., „Merck“), plonasluoksnei chromatografijai – plokštelės Kieselgel 60 F<sub>254</sub>

(„Merck“). Chromatogramos ryškintos 4-metoksibenzaldehido parūgštintu tirpalu etanolyje, Seebach'o reagentu (Ce(IV) sulfato ir  $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$  tirpalas vandenyje), Ce(IV) sulfato tirpalu, ninhidrino tirpalu etanolyje,  $KMnO_4$  bei  $K_2CO_3$  mišinio vandeniniu tirpalu.

Tetrahidrofuranas ir dioksanas nudistiliuotas nuo natrio esant benzofenono argono atmosferoje, dichlormetanas, acetonitrilas, trietilaminas laikytas ant  $CaH_2$ , toluenas ir benzenas laikyti ant natrio ir nudistiliuoti argono atmosferoje. Sausas metanolis gautas į jį įdėjus natrio ir nudistiliuotas. Nudistiliuoti tirpikliai (išskyrus tetrahidrofuraną ir dioksaną) laikyti ant 3 arba 4 Å molekulinį sietų.

BuLi titruotas deprotonizuojant *N*-benzilbenzamidą<sup>195</sup>. HMDSL<sub>i</sub> ir LDA titruotas pagal modifikuotą metodiką<sup>196</sup>:

Į kolbą sudedama 50 mg fenilbenzoinės rūgšties, 2 mg 4,7-dimetil-1,10-fenantrolino ir ištirpinama 2 ml sauso THF. Į gautą tirpalą maišydami argono atmosferoje 0°C temperatūroje lašinama bazės tirpalo. Neutralizavus visą fenilbenzoinę rūgštį tirpalas tampa mėlynas. Titravimas kartotas 2-3 kartus ir apskaičiuotas rezultatų vidurkis.

Medžiagos grynintos, jei nenurodyta atskirai, pagal<sup>197</sup>. Enantiomeriškai grynas (+)-(1*S*,5*S*)-biciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas **1** gautas fermentuojant kepimo mielėmis esant gliukozės<sup>198</sup>.

### 3.2 Skaičiavimų ir modeliavimų metodai

Skaičiavimams naudojamos junginių struktūros buvo surinktos Spartan'10 programiniu paketu<sup>199</sup> ir gautos struktūros koordinatės naudotos sudarant Gaussian 03<sup>200</sup> bylas. Konformacinė analizė atlikta Spartan'10 naudojant Monte Carlo metodą ir MMFF94 jėgos lauką. Konformerų pasiskirstymas paskaičiuotas Spartan programa ir įvertintas Boltzmann'o statistikos metodu  $T = 298,15$  K temperatūroje, energijų skirtumas  $\Delta E$  pateiktas kcal/mol vienetais. Gautos minimalios energijos struktūros optimizuotos DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu Gaussian arba Spartan

programomis. Atliekant papildomus skaičiavimus naudojant Gaussian programa struktūros optimizuotos papildomai šia programa tuo pačiu metodu.

Elektroniniai AD spektrai skaičiuoti naudojant optimizuotų junginių koordinates ir atliktas Gaussian programa TD-DFT metodu. Naudoti funkcionalai (B3LYP arba CAM-B3LYP<sup>1</sup> ir bazės (6–31G(dp), 6–31G+(dp), 6–311G+(dp), 6–311G++(2df 2pd), arba aug-cc-pVDZ) nurodytos rezultatų aptarime. Rotacinės jėgos pateiktos cgs ( $1 \text{ cm}\cdot\text{g}\cdot\text{s} = 10^{-40} \text{ erg}\cdot\text{esu}\cdot\text{cm}/\text{Gauss}$ ) vienetais. Rotacinių jėgų skaičiavimų patikimui taikyta papildoma sąlyga: pasirinktam šuoliui suskaičiuotos greičio (*angl* velocity  $R_{\text{vel}}$ ) ir atstumo (*angl* length  $R_{\text{len}}$ ) rotacinės jėgos turėtų būti apytiksliai lygios. Kiekvieno gauto konformero suskaičiuoti AD spektrai sumuojami priklausomai nuo jų gauto Boltzmann'o pasiskirstymo. Suskaičiuoti AD spektrai atvaizduoti iš LOG Gaussian bylos naudojantis SpecDis<sup>201</sup> programa. Atvaizdavimui naudotos greičio rotacinės jėgos ( $R_{\text{vel}}$ ), o juostos maksimumo 1/e dalies pusplotis parinktas artimas eksperimentiniui AD spektrui  $\sigma = 0,2\text{--}0,4 \text{ eV}$  intervale. Kai kurias atvejais (nurodoma tekste) junginių struktūros optimizuotos ir AD spektrai skaičiuoti papildomai taikant apgaubiančią tirpiklio poliarizacinę įtaką atspindinčius modelius (PCM)<sup>202</sup>. Molekulinės orbitalės atvaizduotos iš CHK Gaussian bylos naudojantis GaussView 5.0.8 programa ir sugeneruotos tuo pačiu metodu kaip ir skaičiuoti atitinkami AD spektrai.

Supramolekulinės asociacijos modeliavimai atlikti Microsoft Excel programos priedėliu Solver. Duomenys gauti skiedžiant didžiausios spektrometriui leistinos koncentracijos tirpalus, t.y. parenkant koncentraciją, kurioje galiotų Beer-Lambert'o dėsnis (optinis tankis –  $A \leq 1$ ). Dimerizacijos asociacijos modeliui pusiausvyros konstanta buvo apskaičiuota pagal formulę (4):

$$\varepsilon(c) = \frac{1}{2} \varepsilon_d + \left( \varepsilon_m - \frac{1}{2} \varepsilon_d \right) \cdot \frac{\sqrt{8Kc+1}-1}{4Kc} \quad (4)$$

---

<sup>1</sup> CAM-B3LYP skaičiavimus atliko dr. L. Vilčiauskas Gaussian 09 programa.



čia  $\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_d$  – atitinkamai monomero ir dimero sugerties koeficientai,  $K$  – pusiausvyros konstanta ( $K = [D]/[M]^2$  čia  $[D]$  ir  $[M]$  dimero ir monomero pusiausvyrinės koncentracijos, mol/l),  $c$  – junginio koncentracija.

Izodesminis (polimerizacijos) modelis naudotas taikant prielaidą, kad dimerizacijos, trimerizacijos ir t.t. konstantos lygios polimerizacijos pusiausvyros konstantai ( $K_2 = K_3 = \dots = K_p$ ), kuri apskaičiuota pagal formulę (5):

$$\varepsilon(c) = \varepsilon_p + (\varepsilon_m - \varepsilon_p) \cdot \frac{2Kc + 1 - \sqrt{4Kc + 1}}{2K^2c^2} \quad (5)$$

čia  $\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_p$  – atitinkamai monomero ir polimero sugerties koeficientai,  $K$  – pusiausvyros konstanta ( $K = [P]/[M]$  čia  $[P]$  ir  $[M]$  polimero ir monomero pusiausvyrinės koncentracijos),  $c$  – junginio koncentracija. Šie modeliai išvesti ir naudoti pagal pateiktas rekomendacijas<sup>152</sup>.

Optimalios  $K$  reikšmės parinktos naudojantis sąlyga, kai visų taškų apskaičiuoto ( $\varepsilon_{\text{apsk}}$ ) ir eksperimentinio ( $\varepsilon_{\text{eksp}}$ ) sugerties koeficientų skirtumo kvadratų suma  $U$  būtų minimali:

$$U = \sum (\varepsilon_{\text{apsk}} - \varepsilon_{\text{eksp}})^2 \quad (10)$$

Parentant pusiausvyros konstantų reikšmes programoje Solver įvesti papildomi reikalavimai:  $K$ ,  $\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_p$  arba  $\varepsilon_d$  reikšmės turi būti teigiamos,  $\varepsilon_p$  arba  $\varepsilon_d$  – panašios eilės, kaip didžiausios koncentracijos eksperimentinis sugertiems koeficientas, o  $\varepsilon_m$  turi būti didesnis arba lygus mažiausios koncentracijos eksperimentiniam  $\varepsilon$ .  $K$  – panašios eilės kaip koncentracija, kurios intervale pasibaigia staigus  $\varepsilon_{\text{eksp}}$  reikšmių mažėjimas arba tiesių išvestų nuo didėjimo ir nusistovėjusių  $\varepsilon_{\text{eksp}}$  reikšmių susikirtimo  $c^{-1}$  taško.

Gautiems duomenims buvo taikomi abu modeliai ir konstantų reikšmės pateikiamos to modelio, kurio skaičiavimo metu gauta koreliacijos koeficiento kvadrato reikšmė ( $r^2$ ) yra didžiausia.

Gardelės parametrai gauti iš rentgeno spindulių difrakcijos ir tarpplokštuminiai atstumai optimizuoti Solver programa pagal formulę (11) triklininei elementariajai gardelei:

$$d = \left[ \frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \gamma \cos \beta - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \right]^{-1/2}$$

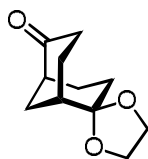
(11)

čia  $h, k$  ir  $l$  – Miller'io indeksai,  $a, b, c$  ir  $\alpha, \beta, \gamma$  – gardelės parametrai.

Duomenų optimizavimas atliktas naudojant sąlygą, kad apskaičiuotų ir eksperimentinių tarpplotštuminių atstumų skirtumų kvadratų suma turi būti minimali.

### 3.3 Junginių sintezės metodikos

#### (+)-(S,S)-6,6-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan-2-onas (5)

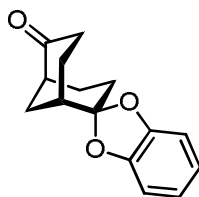


Gautas iš diketono **1** pagal aprašytą metodiką<sup>203</sup>.

$[\alpha]_D = +49$  (c 0,083, EtOH); IR,  $\nu_{\max}$ : 1112, 1102 (C-O)  $\text{cm}^{-1}$ . UV,  $\lambda_{\max}$  (lg $\epsilon$ , EtOH): 289 (1,36), 194 (2,96); AD,  $\lambda_{\max}$  ( $\Delta\epsilon$ , EtOH): 288 (0,32);  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4,01-3,90 (m, 4H), 2,54-2,43 (m, 2H), 2,4-2,32 (m, 2H), 2,16-2,11 (kd,  $J = 2,4$  ir 13,4 Hz, 1H), 2,08-1,93 (m, 4H), 1,89-1,77 (m, 2H), 1,74-1,60 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  216,2, 110,2, 64,5, 64,4, 43,7, 37,4, 35,4, 30,2, 29,2, 27,2, 22,4.

#### (+)-(1'S,5'S)-spiro[1,3-benzodioksol-2,6'-biciklo[3.3.1]nonan]-2'-onas

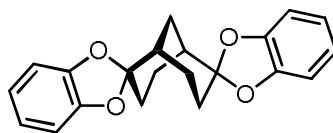
(3)



Į kolbą sudedama P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,7 g, 5,0 mmol), (+)-(*S,S*)-biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono **1** (300 mg, 1,97 mmol) ir ištirpinama sausame toluene. Į verdantį tirpalą mažomis porcijomis pridedamas benzen-1,2-diolis (217 mg, 1,97 mmol). Reakcijos mišinys virinamas 2 val. Į atvėsintą mišinį pripilama dist. vandens, vandeninė fazė ekstrahuojama (3×10 ml) benzeno. Organinė fazė plaunama sočiu NaHCO<sub>3</sub>, džiovinama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir tirpikliai nugarinami. Gryninama chromatografiškai (heptanas-EtOAc 4:1), gauta 380 mg (79%) bespalvės kietos medžiagos, lyd. t. 149-151°C.

[α]<sub>D</sub>= +73 (c 0,052, EtOH); IR ν<sub>max</sub>: 1702, 1483, 1240, 1097, 737 cm<sup>-1</sup>; UV, λ<sub>max</sub> (lgε, EtOH): 289 (sh, 3,55), 284 (3,68), 232 (3,47), 198 (4,74); AD, λ<sub>max</sub> (Δε, EtOH): 222 (0,51), 242 (-0,53) 291 (0,97); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,81-6,75 (m, 4H), 2,63-2,53 (m, 2H), 2,47-2,39 (m, 2H), 2,32-2,27 (kd, *J*= 2,5 ir 13,7 Hz, 1H), 2,21-1,96 (m, 6H), 1,91-1,83 (dt, *J*= 6,6 ir 13,2 Hz, 1H). <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 215,2, 147,0, 147,1, 121,3, 121,2, 118,9, 108,7, 108,6, 43,2, 37,1, 35,4, 30,2, 28,6, 26,4, 21,6. Elem. anal. apskaičiuota (C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>): C 73,75; H 6,60. Rasta: C 74,03; H 6,64.

**(+)-(*1S,5S*)-dispiro[benzo-1,3-dioksolane-2,2',6'-biciklo[3.3.1]nonanas] (2)**

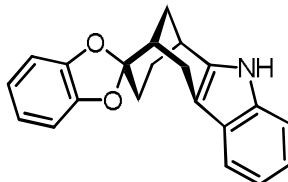


Į kolbą sudedama (+)-(*1S,5S*)-diono **1** (50 mg, 0,30 mmol), 1,2-katecholio (350 mg, 3,17 mmol), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (270 mg, 1,90 mmol) ir ištirpinama sausame toluene. Reakcijos mišinys virinamas 3,5 val., atvėsinamas ir pripilama dist. vandens. Vandeninė fazė ekstrahuojama (3×5 ml) benzeno, sujungtos organinės fazės plaunamos sočiu NaHCO<sub>3</sub> ir džiovinamos Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tirpikliai nugarinami, liekana gryninama chromatografiškai (heptanas-EtOAc 5:2). Gauta 80 mg (73%) bespalvės kietos medžiagos, lyd. t. 208-210°C.

[α]<sub>D</sub>= +103 (c 0,053, EtOH); IR ν<sub>max</sub>: 1482, 1235, 1069, 735 cm<sup>-1</sup>; UV, λ<sub>max</sub> (lgε, EtOH): 289 (p, 3,89), 284 (3,99), 232 (3,79), 200 (4,97); AD, λ<sub>max</sub>

( $\Delta\epsilon$ , EtOH): 236 (0,64), 280 (0,79);  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,80-6,75 (m, 8H), 2,28-2,10 (m, 10H), 1,94-1,84 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  147,2, 147,0, 121,1, 121,0, 119,2, 108,6, 108,5, 35,7, 31,3, 28,1, 22,3. Elem. anal. apskaičiuota ( $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$ ): C 74,98; H 5,99. Rasta: C 75,11; H 6,23.

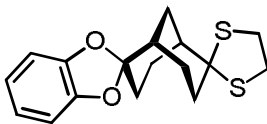
**(+)-(6'S,10'R)-1'H-spiro[1,3-benzodioksolan-2,9'-  
[6',10']metanciklookt[b]indolas] (4)**



Į kolbą sudedama monokatecholio **3** (90 mg, 0,37 mmol), fenilhidrazino (50 mg, 0,46 mmol) ir ištirpinama 5 ml etanolio. Į reakcijos mišinį pridedama konc. HCl (0,05 ml) ir virinama 3,5 val. Mišinys atvėsinaamas, maišomas su celiutu, po to sausai nugarinamas ir gryninamas chromatografiškai (heptanas-EtOAc 5:2). Gauta 100 mg (86 %) baltų miltelių, lyd. t. 170-172°C.

$[\alpha]_{\text{D}} = +74$  (c 0,05, EtOH); IR  $\nu_{\text{max}}$ : 3449, 1488, 1245, 1086, 737  $\text{cm}^{-1}$ ; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ ): 289 (p, 4,02), 283 (4,09), 228 (4,62), 199 (4,82); AD,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\Delta\epsilon$ , EtOH): 227 (22), 267 (-1,8);  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,67 (s, 1H, NH), 7,53-7,51 (m, 1H), 7,33-7,31 (m, 1H), 7,18-7,10 (m, 2H), 6,81-6,77 (m, 4H), 3,15-3,11 (d,  $^2J = 17$  Hz, 1H), 3,11-3,08 (m, 1H), 2,97-2,91 (dd,  $^2J = 17$ ,  $^3J = 6,9$  Hz), 2,71-2,64 (m, 1H), 2,39-2,34 (dt,  $^2J = 12,8$ ,  $^3J = 3,0$  Hz), 2,18-2,08 (td,  $J = 3,7$ , 13 Hz), 2,07-2,02 (kd,  $J = 2,9$ , 12,8 Hz, 1H), 1,91-1,79 (m, 2H), 1,73-1,65 (dt,  $J = 5,0$  ir 13,5 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  147,3, 147,3, 135,7, 135,7, 127,4, 121,3, 121,0, 121,0, 120,2, 119,3, 118,0, 110,6, 108,9, 108,5, 108,5, 36,6, 29,9, 29,0, 28,9, 28,0, 21,9. Elem. anal. apskaičiuota ( $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ ): C 79,47; H 6,03; N 4,41. Rasta: C 79,65; H 6,31; N 4,56.

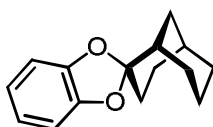
**(+)-(1'S,5'S)-spiro[1,3-dithiolan-2,6'-biciklo[3.3.1]nonan]-2'-onas (6)**



Junginys **3** ištirpinamas 3 ml ledinėje acto rūgštyje argono atmosferoje ir sulašinami etanditolio (0,060 ml, 0,72 mmol) ir  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0,055 ml) reagentai. Reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje 18 val. Pasibaigus reakcijai į mišinį pridedama 3 g ledo ir 20 ml 10% NaOH tirpalo ir ekstrahuojama  $\text{Et}_2\text{O}$  (5x10 ml). Organinės fazės sujungiamamos, plaunamos sočiu  $\text{NaHCO}_3$  ir džiovinama  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tirpikliai nugarinami, mišinys gryninamas chromatografiškai (heptanas-EtOAc 4:1). Gauta 128 mg (98%) bespalvės medžiagos, lyd. t. 165-166°C.

$[\alpha]_D = +59$  (c 0,014,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2,0-2,3 (8 H, m), 2,4 (1H, m), 3,3-3,4 (4H, m), 6,75-6,80 (4H, m);  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  25,0, 27,8, 31,5, 32,3, 36,0, 39,1, 39,2, 39,4, 41,4, 73,6, 108,7, 108,8, 119,8, 121,3, 147,3, 147,6. Elem. anal. apskaičiuota ( $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$ ): C 63,71; H 6,29; S 20,01. Rasta: C 63,65; H 6,36; S 20,07.

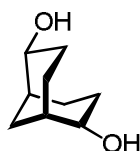
**(+)-(1'S,5'S)-spiro-1,3-benzodioksol-2,6'-biciklo[3.3.1]nonanas (7)**



Monotioketalis **6** (120 mg, 0,37 mmol) tirpinamas sausame etanolyje (12 ml) ir pridedama šviežiai pagaminto Renėjaus nikelio (0,50 g). Reakcijos mišinys virinamas 6 val., atvėsinus papildomai paliekamas maišytis kambario temperatūroje vandenilio atmosferoje (1 atm) 6 val. Pasibaigus reakcijai mišinys filtruojamas per celito sluoksnį, tirpiklius nugarinus gryninama chromatografiškai (heptanas-EtOAc 100:1). Gauta 50 mg (60%) bespalvės medžiagos, lyd. t. 45-46°C.

$[\alpha]_D = +40$  (c 0,012,  $\text{CHCl}_3$ ); IR  $\nu_{\text{max}}$ : 1236  $\text{cm}^{-1}$ ; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ , EtOH): 293 (2,32), 286 (2,52), 233 (2,36), 208 (2,56); AD,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\Delta \epsilon$ , EtOH): 280 (0,35), 304 (0,16), 322 (0,12);  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,45-2,10 (10H, m), 2,20-2,30 (2H, m), 6,80-6,85 (4H, m);  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  20,7, 25,5, 26,7, 28,9, 31,3, 31,9, 33,6, 37,3, 108,5, 121,0, 121,1, 147,5, 147,8. Elem. anal. apskaičiuota ( $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ): C 78,23; H 7,88. Rasta: C 78,59; H 7,89.

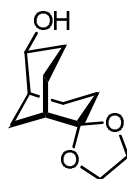
***Endo,endo-(+)-(1S,2R,5S,6R)-biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diolis (11)***



Į kolbą sudedama diketono **1** (500 mg, 3,29 mmol) ir ištirpinama 20 ml sauso metanolio. Į atšaldytą  $0^\circ\text{C}$  tirpalą mažomis porcijomis dedamas  $\text{NaBH}_4$  ir maišoma tokioje pat temperatūroje dar 2 val. Į reakcijos mišinį dedama celito ir sausai nugarinama ir gryninama chromatografiškai (EtOAc). Gauta 470 mg (92%) bespalvės kietos medžiagos.

$[\alpha]_D = +59$  (1,0, EtOH) (lit  $[\alpha]_D = +55$  (1,0, EtOH)<sup>204</sup> ir  $[\alpha]_D = +59,0$  (0,77, EtOH)<sup>205</sup>);  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  3,81 (ddd,  $J = 12,3, 6,0, 4,8$  Hz, 2H), 2,09 (dd,  $J = 12,3, 6,0$  Hz, 2H), 1,88–1,73 (m, 4H), 1,72–1,39 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  73,1, 32,9, 32,1, 30,2, 22,5.

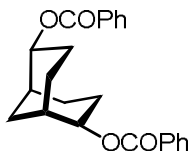
***Endo-(+)-(1S,2R,5S)-6,6-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan-2-olis (14)***



Junginys **14** gautas tomis pačiomis sąlygomis kaip ir diolis **11**. Produktas grynintas chromatografiškai (EtOAc-PE 1:2). Gauta (89%) bespalvės kietos medžiagos, lyd. t.  $75-77^\circ\text{C}$ .

$[\alpha]_D = +42,1$  (1,40,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3,97–3,81 (m, 5H), 2,06–1,47 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  111,1, 72,9, 64,4, 64,3, 36,0, 34,0, 33,0, 31,1, 30,1, 24,7, 22,0.<sup>206</sup>

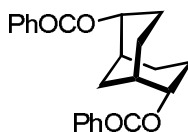
***Endo,endo (+)-(1S,2R,5S,6R)-biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diildibenzoatas (12)***



Į kolbą sudedama diolio **11** (100 mg, 0,641 mmol), DMAP (10 mg, 0,082 mmol) ir ištirpinama 5 ml sauso  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Mišinys atvėsinaamas ( $0^\circ\text{C}$ ) ir argono atmosferoje sulašinama DIPEA (0,45 ml, 2,56 mmol) ir  $\text{PhCOCl}$  (0,30 ml, 2,56 mmol). Reakcijos mišinys maišomas 1 val kambario temperatūroje, po to  $40^\circ\text{C}$  uždarame inde 12 val. Mišinys skiedžiamas  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ir plaunamas sočiais  $\text{NaHCO}_3$  ir  $\text{NaCl}$  tirpalais. Džiovinama  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nufiltravus dedama celito, tirpikliai nugarinami ir mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 20:1). Gauta 128 mg (55%) bespalvės kietos medžiagos, lyd. t.  $60\text{--}61^\circ\text{C}$ .

$[\alpha]_D = +89,8$  (1,28,  $\text{CHCl}_3$ ); IR  $\nu_{\text{max}}$ : 2920, 1711, 1451, 1277, 711  $\text{cm}^{-1}$ ; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ , EtOH): 230 (4,35), 272 (3,21), 280 (3,12); AD,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\Delta\epsilon$ , EtOH): 221 (-5,7), 237 (14,2);  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,01–7,98 (m, 4H), 7,51–7,49 (m, 2H), 7,48–7,34 (m, 4H), 5,20 (ddd,  $J = 11,2, 6,4, 4,9$  Hz, 2H), 2,20–1,57 (m, 8H), 1,77 (s, 2H), 1,62–1,57 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  166,0, 133,0, 130,9, 129,7, 128,5, 75,7, 32,3, 31,0, 27,9, 23,8; Elem. anal. apskaičiuota ( $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ): C 75,80; H 6,64. Rasta: C 75,67; H 6,73.

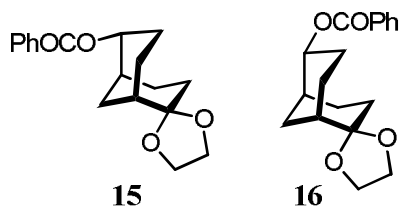
***Egzo,egzo (+)-(1S,2S,5S,6S)-biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diildibenzoatas (13)***



Į kolbą sudedama diolio **11** (100 mg, 0,641 mmol), PhCO<sub>2</sub>H (626 mg, 5,13 mmol) ir Ph<sub>3</sub>P (1,34 g, 5,13 mmol) ir ištirpinama 10 ml sauso THF. Mišinys atvėsinamas (0°C) ir argono atmosferoje sulašinama DIAD (1,0 ml, 5,13 mmol). Reakcijos mišinys maišomas 1 val kambario temperatūroje, po to 60°C uždaramė inde 48 val. Mišinys atvėsinamas, pridedama celito ir tirpiklis nugarinamas. Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 20:1). Gauta 105 mg (45%) bespalvės kietos medžiagos, lyd. t. 114-115°C.

$[\alpha]_D = +70,2$  (0,57, CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}$ : 2927, 1708, 1450, 1277, 714 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lgε, EtOH): 230 (4,33), 273 (3,19), 280 (3,09); AD,  $\lambda_{\max}$  (Δε, EtOH): 221 (-4,4), 236 (12,8); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8,06–7,98 (m, 4H), 7,52–7,49 (m, 2H), 7,47–7,19 (m, 4H), 5,22–5,16 (m, 2H), 2,17–1,75 (m, 10H), 1,74–1,45 (m, 2H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 165,9, 132,9, 131,1, 129,7, 128,5, 74,3, 35,5, 31,8, 26,4, 23,8; Elem. anal. apskaičiuota (C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>): C 75,80; H 6,64. Rasta: C 75,79; H 6,69.

***Endo-(+)-(16) ir egzo-(+)-(1S,2S,5S)- 6,6-  
etilendioksobiciklo[3.3.1]nonan-2-ilbenzoatas (15)***



Monoesteriai **15** ir **16** susintezuoti iš monoalkolio **14** naudojantis diesterių sintezės metodikomis. Reakcijos mišinys maišomas su celitu, tirpikliai nugarinami ir gryninama chromatografiškai (PE-EtOAc 10:1). Gauta atitinkamai 74% ir 78% baltų monoesterių **15** ir **16** kristalų.

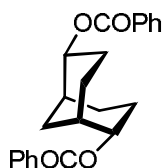
**15**:  $[\alpha]_D = +34,6$  (1,3, CHCl<sub>3</sub>); lyd. t. 81-83°C; IR  $\nu_{\max}$ : 2942, 1710, 1451, 1280, 1103, 721 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lgε, EtOH): 230 (4,05), 273 (3,00), 280 (2,91); AD,  $\lambda_{\max}$  (Δε, EtOH): 246 (-1,3); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8,08–8,05 (m, 2H), 7,59–7,53 (m, 1H), 7,47–7,42 (m, 2H), 5,16 (m, 1H), 4,02–3,87 (m, 4H), 2,11–1,78 (m, 13H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 165,9, 132,9, 129,7, 128,5, 110,9,



74,2, 64,5, 64,4, 36,5, 31,8, 31,5, 26,4, 26,2, 25,6, 22,1; Elem. anal. apskaičiuota (C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>): C 71,50; H 7,33. Rasta: C 71,57; H 7,29.

**16:**  $[\alpha]_D = +32,5$  (2,0, CHCl<sub>3</sub>); lyd. t. 62-64°C; IR  $\nu_{\max}$ : 2938, 1716, 1452, 1279, 1114, 713 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lgε, EtOH): 230 (4,05), 273 (3,00), 280 (2,91); AD,  $\lambda_{\max}$  (Δε, EtOH): 245 (3,0); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8,07–8,04 (m, 2H), 7,58–7,52 (m, 1H), 7,46–7,41 (m, 2H), 5,20 (ddd, *J* = 10,5, 6,5, 4,8 Hz, 1H), 4,02–3,87 (m, 4H), 2,12–1,61 (m, 13H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 166,0, 132,9, 130,9, 129,7, 128,4, 110,9, 75,8, 64,5, 64,4, 35,9, 33,0, 31,1, 30,9, 26,5, 24,5, 23,2; Elem. anal. apskaičiuota (C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>): C 71,50; H 7,33. Rasta: C 71,54; H 7,45.

***Egzo,endo-(+)-(1S,2S,5S,6R)-biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diildibenzoatas (17)***



Į kolbą sudedama *endo*-monobenzoato **16** (53 mg, 0,175 mmol), *p*-toluensulfonrūgšties monohidrato (10 mg, 0,053 mmol) ir ištirpinama 5 ml acetono. Reakcijos mišinys maišomas 40°C 1 val. Mišinys nugarinamas sausai, ištirpinamas CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ir plaunamas sočiais NaHCO<sub>3</sub> ir NaCl tirpalais. Džiovinama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nufiltruojama ir tirpiklis nugarinamas. Pagal jau aprašytą metodiką dioliui **11** gauta medžiaga be papildomo gryninimo redukuojama NaBH<sub>4</sub>. Gryninama chromatografiškai (PE-EtOAc 2:1), gauta 39 mg (86 %) biciko[3.3.1]nonan-2,6-diolio monobenzoato.

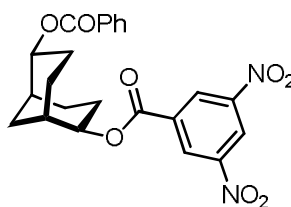
<sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8,07–8,04 (m, 2H), 7,58–7,53 (m, 1H), 7,45–7,41 (m, 2H), 5,22 (ddd, *J* = 11,7, 6,8, 5,0 Hz, 1H), 3,93 (ddd, *J* = 16,0, 6,0, 5,0 Hz, 1H), 2,18–1,53 (m, 12H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 166,1, 132,9, 130,9, 129,7, 128,4, 76,0, 72,9, 33,8, 32,5, 31,4, 31,0, 27,9, 23,9, 22,6.

*Egzo,endo*-diesteris **17** iš tarpinio biciko[3.3.1]nonan-2,6-diolio monobenzoato pagamintas pagal jau aprašytą metodiką junginiui **13**. Gautą

mišinį gryniname chromatografiškai (PE-EtOAc 20:1). Gauta 30 mg (47%) bespalvės kietos medžiagos, lyd. t. 118-119°C.

$[\alpha]_D = +3,7$  (1,35, CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}$ : 2934, 1712, 1452, 1276, 1110, 718 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lgε, EtOH): 230 (4,33), 273 (3,28), 280 (3,20); AD,  $\lambda_{\max}$  (Δε, EtOH): 221 (5,7), 237 (-11); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8,14–8,09 (m, 4H), 7,63–7,57 (m, 2H), 7,52–7,45 (m, 4H), 5,33–5,28 (m, 2H), 2,32–1,45 (m, 12H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 166,0, 165,9, 133,0, 132,9, 131,0, 130,8, 129,7, 129,0, 128,5, 75,7, 74,3, 31,3, 31,3, 27,8, 27,4, 26,7, 26,3, 21,3; Elem. anal. apskaičiuota (C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>): C 75,80; H 6,64. Rasta: C 75,89; H 6,76.

**(+)-(1*S*,2*S*,5*S*,6*R*)-6-(benziloksi)biciklo[3.3.1]nonan-2-il-3,5-dinitrobenzoatas (18)**

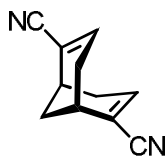


Į kolbą sudedama biciko[3.3.1]nonan-2,6-diolio monobenzoato (41 mg, 0,16 mmol), 3,5-dinitrobenzoilchloranhidrido (73 mg, 0,32 mmol), DMAP (4 mg, 0,032 mmol) ir ištirpinama 3 ml sauso CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Į reakcijos mišinį sulašinama DIPEA (69 μl, 0,39 mmol) ir maišome uždame inde 40 °C temperatūroje 12 val. Pasibaigus reakcijai pripilama sotaus NaHCO<sub>3</sub> trpalo ir maišoma dar 20 min. Mišinys skiedžiamas CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ir plaunamas sočiais NaHCO<sub>3</sub> ir NaCl tirpalais. Džiovinama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nufiltruojama, dedama celito ir tirpiklis nugarinamas. Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 5:1). Gauta 42 mg (59%) gelsvos kietos medžiagos, lyd. t. 60-61°C.

$[\alpha]_D = +67,8$  (1,28, CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}$ : 1716, 1629, 1547, 1344, 1276, 1169, 714 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lgε, EtOH): 229 (4,41); AD,  $\lambda_{\max}$  (Δε, EtOH): 233 (9,0); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 9,23 (t, *J* = 2,1 Hz, 1H), 9,16 (d, *J* = 2,1 Hz, 2H), 8,11–8,02 (m, 2H), 7,62–7,40 (m, 3H), 5,43–5,22 (m, 2H), 2,32–1,66 (m,

14H);  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  166,0, 162,0, 148,8, 134,5, 133,1, 130,7, 129,7, 129,5, 128,5, 122,5, 108,1, 78,6, 75,3, 32,2, 30,8, 30,7, 29,3, 27,8, 27,7, 23,7.

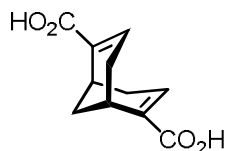
**(+)-(1*S*,5*S*)-biciklo[3.3.1]nona-2,6-dien-2,6-dikarbonilnitrilas (20)**



Į kolbą sudedama diketono **1** (234 mg, 1,54 mmol),  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (56 mg, 0,154 mmol) ir ištirpinama 5 ml sauso  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Į reakcijos mišinį argono atmosferoje sulašinamas  $\text{TMSCN}$  (0,82 ml, 6,16 mmol). Mišinys maišomas uždarame inde  $80^\circ\text{C}$  temperatūroje 3 paras. Mišinys nugarinamas sausai, ištirpinamas  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ir plaunamas dist. vandeniu ir  $\text{NaCl}$  tirpalu. Džiovinama  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nufiltravus tirpikliai nugarinami. Gauta 480 mg gelsvos alyvos (89% be papildomo gryninimo), kuri (480 mg, 1,37 mmol) ištirpinama (1,1 ml, 13,7 mmol) piridino ir argono atmosferoje lėtai sulašinama  $\text{POCl}_3$  (0,76 ml, 8,21 mmol). Mišinys virinamas 4 val. Atvėsinama ir pridedama vandens su ledu. Gautas mišinys filtruojamas per celito sluoksnį ir estrahuojamas  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Sluoksniai atskiriami ir vandeninis sluoksnis papildomai ekstrahuojamas  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×20 ml). Ekstraktai sujungiami ir plaunami 0,1 M  $\text{HCl}$  tirpalu, po to sočiu  $\text{NaHCO}_3$ . Džiovinama  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nufiltravus tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 3:1). Gauta 186 mg (71 %) baltų kristalų, lyd. t.  $147\text{-}149^\circ\text{C}$  (*rac*-**20**  $185\text{-}187^\circ\text{C}$ ).

$[\alpha]_D = +15,5$  (0,71,  $\text{CHCl}_3$ ); IR  $\nu_{\text{max}}$ : 2919, 2208, 1628, 1433  $\text{cm}^{-1}$ ; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 201 (4,24); AD,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\Delta\epsilon$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 202 (8,5), 217 (-5,0);  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,62 (dd,  $J = 5,0, 2,5$  Hz, 2H), 2,84–2,67 (m, 2H), 2,55–2,26 (m, 4H), 1,80 (t,  $J = 3,2$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142,6, 118,6, 116,2, 31,0, 29,0, 26,6. Elem. anal. Apskaičiuota ( $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2$ ): C 77,62; H 5,92; N 16,46. Rasta: C 77,69; H 5,94; N 16,15.

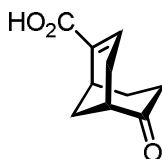
**(+)-(1*S*,5*S*)-biciklo[3.3.1]nona-2,6-dien-2,6-dikarboksirūgštis (21)**



Dinitrilo **20** (150 mg, 0,88 mmol) ištirpinama 4 ml koncentruotos HCl ir 3 ml ledinės acto rūgšties. Reakcijos mišinys virinamas 6 val. Pasibaigus reakcijai tirpalas laikomas dvi paras šaldytuve (-15 °C). Susidarę kristalai filtruojami ir plaunami šaltu Et<sub>2</sub>O. Gauta 140 mg (76%) baltų kristalų, skyla >220 °C.

$[\alpha]_D = +28$  (0,25, CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}$ : 3074, 2931, 1677, 1636, 1417, 1254, 1243 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lgε, EtOH): 210 (4,22); AD,  $\lambda_{\max}$  (Δε, EtOH): 209 (14,4), 229 (-6,4), 261 (-0,56); <sup>1</sup>H BMR (CD<sub>3</sub>OD): δ 6,98 (dd, *J* = 5,0, 2,3 Hz, 2H), 2,97 (s, 2H), 2,36 (ddd, *J* = 72,4, 19,5, 5,0 Hz, 4H), 1,74 (t, *J* = 3,0 Hz, 2H). <sup>13</sup>C BMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 170,1, 139,8, 33,4, 30,7, 29,2, 27,8. Elem. anal. Apskaičiuota (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>): C 63,45; H 5,81. Rasta: C 63,64; H 5,91.

**(+)-(1*S*,5*S*)-6-oksobiciklo[3.3.1]nona-2-en-2-karboksirūgštis (23)**



Į kolbą sudedama diketono **1** (170 mg, 1,12 mmol) ir TEBA (51 mg, 0,224 mmol), ištirpinama 5 ml *t*-BuOH. Į reakcijos mišinį supilama LiOH·H<sub>2</sub>O (1,88 g, 44,8 mmol) ištirpinto 5 ml H<sub>2</sub>O ir argono atmosferoje sulašinama CHBr<sub>3</sub> (0,98 ml, 11,2 mmol). Reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje 2 paras. Mišinys plaunamas toluenu. Vandėnis sluoksnis parūgštinamas 0.1 M HCl ir maišomas 1 val, po to ekstrahuojamas CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 ml). Džiovinama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nufiltruojama ir tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 2:1). Gauta 120 mg (60 %) baltų kristalų, lyd. t. 95-97 °C.

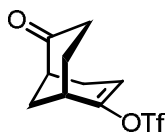
$[\alpha]_D = +166$  (0,307,  $\text{CHCl}_3$ ); IR  $\nu_{\text{max}}$ : 2939, 1704, 1678, 1636, 1420, 1222  $\text{cm}^{-1}$ ; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ , EtOH): 214 (3,89); AD,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\Delta\epsilon$ , EtOH): 291 (2,1);  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,14 (d,  $J = 2,7$  Hz, 1H), 3,05 (s, 1H), 2,77 (s, 1H), 2,62 (ddd,  $J = 20,9, 6,9, 2,7$  Hz, 1H), 2,42–1,79 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  213,8, 171,4, 141,6, 132,5, 43,6, 35,8, 31,2, 30,9, 20,0, 27,6. Elem. anal. Apskaičiuota ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ): C 66,65; H 6,71. Rasta: C 66,46; H 6,54.

### Bendra 6-oksobiciklo[3.3.1]nona-2-en-2-iltriflato **37** tozilatato **36** ir dietoksifosfato **38** sintezė

Bendra sintezės metodika:

Į kolbą sudedama 100 mg (0,658 mmol) diketono **1** ir argono atmosferoje ištirpinama 5 ml sauso THF. Reakcijos mišinys atvėsinaamas iki  $-40^\circ\text{C}$  ir sulašinama 0,79 ml (0,79 mmol, 1,0 M) HMDSL<sub>i</sub> tirpalo toluene. Mišinys maišomas  $-40^\circ\text{C}$  temperatūroje 1 val., po to atvėsinaamas iki  $-70^\circ\text{C}$  ir sulašinami atitinkami reagentais ištirpinti 2-3 ml THF: triflatui **37** – *N*-(5-chlor-2-piridil)triflimidas **39a** (271 mg, 0,691 mmol), tozilatui **36** – *p*-toluensulfurūgšties anhidridas (226 mg, 0,691 mmol), dietoksifosfatui **38** – dietoksichlorfosfatas (0,10 ml, 0,691 mmol). Reakcijos mišinys maišomas  $-70^\circ\text{C}$  temperatūroje 1 val., lėtai atšildomas iki kambario temperatūros ir maišomas dar 12-14 val. Į reakcijos mišinį pripilama sotaus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ir ekstrahuojama  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×15 ml). Džiovinama  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nufiltruojama, dedama celito ir tirpiklis nugarinamas.

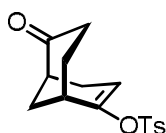
#### (+)-(1*S*,5*S*)-6-oksobiciklo[3.3.1]nona-2-en-2-iltriflatas (**37**)



Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 5:1). Gauta 166 mg (89 %) gelsvos alyvos.

$[\alpha]_D = +48,1$  (1,04,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5,91 (dd,  $J = 4,8, 2,8$  Hz, 1H), 2,73 (dd,  $J = 6,7, 3,4$  Hz, 2H), 2,57 (ddd,  $J = 19,2, 7,0, 2,8$  Hz, 1H), 2,47–2,35 (m, 2H), 2,07 (m, 5H);  $^{19}\text{F}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -74,49;  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  212,1, 149,5, 118,6 (k,  $J = 320$  Hz), 117,5, 43,0, 35,9, 32,7, 31,6, 28,4, 27,8. HRMS (EI) apskaičiuota ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_4\text{S}$ ) 284,2521 rasta: 284,2532 m/z.

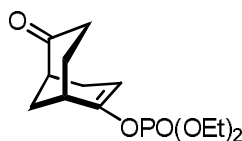
**(+)-(1S,5S)-6-oksobiciklo[3.3.1]nona-2-en-2-tozilatas (36)**



Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 5:1). Gauta 163 mg (81 %) bespalvės alyvos.

$[\alpha]_D = +52$  (1,0,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,88–7,71 (m, 2H), 7,42 – 7,30 (m, 2H), 5,53 (dd,  $J = 4,8, 2,7$  Hz, 1H), 2,70–2,57 (m, 1H), 2,56 – 2,48 (m, 1H), 2,45 (s, 3H), 2,41 – 1,61 (m, 8H);  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  213,3, 148,9, 145,6, 133,5, 130,1, 128,5, 115,2, 43,4, 36,2, 32,4, 31,7, 28,7, 27,8, 22,0. HRMS (EI) apskaičiuota ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ ): 306,3767 rasta: 306,3768 m/z.

**(+)-(1S,5S)-6-oksobiciklo[3.3.1]nona-2-en-2-dietoksifosfatas (38)**

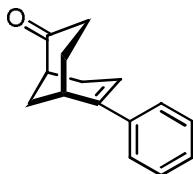


Gautas mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 1:1) ir laikomas vakuume. Gauta 131 mg (69 %) gelsvos alyvos.

$[\alpha]_D = +45,2$  (0,840,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5,67 – 5,53 (m, 1H), 4,16 (kd,  $J = 14,2, 7,1$  Hz, 4H), 2,66 (m, 1H), 2,57 (m, 1H), 2,53 – 1,73 (m, 8H), 1,44 – 1,26 (m, 6H);  $^{31}\text{P}$  BMR ( $\text{ADCl}_3$ )  $\delta$  -5,00;  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  213,9, 148,5, 109,0 (d,  $J = 3,7$  Hz), 64,6 (d,  $J = 6,1$  Hz), 43,7, 36,5, 32,6 (d,  $J$

= 4,9 Hz), 31,6, 28,9, 27,5, 16,4 (d,  $J = 6,1$  Hz). HRMS (EI) apskaičiuota ( $C_{13}H_{21}O_5P$ ): 288,2766 rasta: 288,2770 m/z.

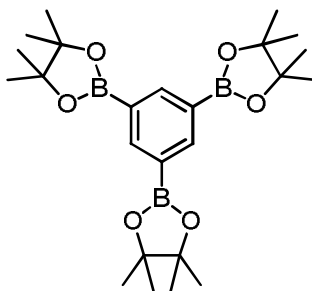
(+)-(1*S*,5*S*)-6-fenilbiciklo[3.3.1]nona-6-en-2-onas (**39**)



Į Shlenk'o kolbą sudedama 53 mg (0,19 mmol) monotriflato **37**,  $Pd(PPh_3)_4$  (6,4 mg, 0,0056 mmol),  $PhB(OH)_2$  (34 mg, 0,28 mmol) ir CsF (57 mg, 0,37 mmol), ir ištirpinama 2 ml THF. Reakcijos mišinys maišomas argono atmosferoje 2 val kambario temperatūroje (tozilas **36** (išeiga 72%) ir fosfatas **38** (reakcija nevyksta) Suzuki jungimo reakcijos sąlygomis:  $Pd_2(dba)_3$  (3 mol%),  $[t-Bu_3PH]BF_4$  (9 mol%), CsF (200 mol%), DMF (2 ml) maišomi 80°C Shlenk'o kolboje argono atmosferoje). Pasibaigus reakcijai pripilama dist. vandens ir ekstrahuojama  $CH_2Cl_2$  (3×10 ml). Džiovinama  $Na_2SO_4$ , nufiltravus pridedama celito ir tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 10:1). Gauta 36 mg (91 %) baltų kristalų, lyd. t. 37-38 °C (*rac*-**39** aprašytas<sup>207</sup>).

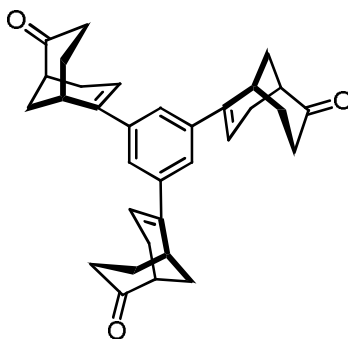
$[\alpha]_D = +29,4$  (1,09,  $CHCl_3$ ); IR  $\nu_{max}$ : 2932, 1708, 1446, 761, 735, 699  $cm^{-1}$ ; UV,  $\lambda_{max}$  (lgε, EtOH): 244 (4,09); AD,  $\lambda_{max}$  ( $\Delta\epsilon$ , EtOH): 247 (-3,0), 289 (1,5);  $^1H$  BMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  7,52 – 7,21 (m, 5H), 6,19 (dd,  $J = 4,5, 2,9$  Hz, 1H), 3,07 (m, 1H), 2,78 (m, 1H), 2,71–2,04 (m, 6H), 2,04–1,84 (m, 2H);  $^{13}C$  BMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  215,0, 141,0, 140,0, 128,8, 127,5, 125,9, 123,5, 44,2, 36,4, 32,2, 31,0, 30,9, 30,1.

**1,3,5-Tris(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzenas (42)**



Shlenk'o kolboje ištirpinama 72 mg (0,23 mmol) 1,3,5-tribrombenzeno, 192 mg (0,76 mmol) bis(pinakol)diborano, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 16 mg (0,014 mmol) ir KOAc 135 mg (1,37 mmol) 4 ml THF ir maišoma 24 val argono atmosferoje 80°C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai pripilama dist. vandens ir ekstrahuojama CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×15 ml). Džiovinama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nufiltravus pridedama celito ir tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 10:1). Gauta 70 mg (67 %) baltų kristalų<sup>208</sup>.

**(+)-(1*S*,1'*S*,1''*S*,5*S*,5'*S*,5''*S*)-6,6',6''-(benzen-1,3,5 triil)tris(biciklo[3.3.1]nona-6-en-2-onas) (48)**



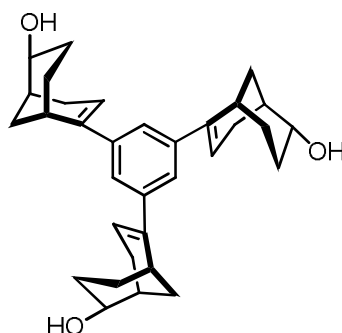
Į Shlenk'o kolbą sudedama 78 mg (0,275 mmol) monotriflato **37**, 1,3,5-tris(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzeno **42** 38 mg (0,10 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 13 mg (0,011 mmol) ir CsF 250 mg (1,64 mmol) ir argono atmosferoje ištirpinama 4 ml THF. Mišinys maišomas 24 val 80°C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai pripilama dist. vandens ir ekstrahuojama CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 ml). Džiovinama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nufiltravus pridedama celito ir



tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 2:1). Gauta 34 mg (70 %) baltų kristalų, lyd. t. >200 °C.

$[\alpha]_D = +18,7$  (1,07, CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}$ : 3406, 1707, 1589, 1447, 1186, 1106, 1066 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lgε, 1,2·10<sup>-3</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 249 (4,41), 314 (3,42); AD,  $\lambda_{\max}$  (Δε, 1,2·10<sup>-3</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 245 (-3,0), 308 (4,1); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,36 (s, 3H), 6,22 (dd, *J* = 4,3, 2,8 Hz, 3H), 3,10 (m, 3H), 2,80 (m, 3H), 2,72 – 2,07 (m, 18H), 1,98 (m, 6H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 214,6, 141,4, 140,0, 124,1, 122,4, 77,6, 77,2, 76,7, 44,1, 36,2, 32,1, 31,2, 30,8, 30,0. HRMS (EI) apskaičiuota (C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>): 480,2664 rasta: 480,2668 m/z.

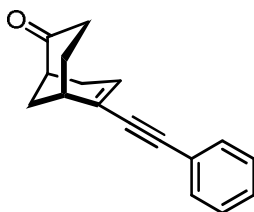
**(+)-(1*S*,1'*S*,1''*S*,2*R*,2'*R*,2''*R*,5*S*,5'*S*,5''*S*)-6,6',6''-(benzen-1,3,5-triil)tris(biciklo[3.3.1]nona-6-en-2-olis) (49)**



Į kolbą sudedama 20 mg (0,042 mmol) triketono **48**, NaBH<sub>4</sub> 32 mg (0,84 mmol) bei ištirpinama 2 ml MeOH ir 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mišinio. Reakcijos mišinys maišomas 2 val 0°C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai pridedama celito ir tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (CHCl<sub>3</sub> – MeOH 40:1 po to 10:1). Gauta 16 mg (78 %) baltų kristalų, lyd. t. >200°C.

$[\alpha]_D = +14,2$  (0,57, CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}$ : 3331, 1732, 1582, 1450, 1061 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lgε, 1,3·10<sup>-3</sup> M, EtOH): 249 (4,60); AD,  $\lambda_{\max}$  (Δε, 1,3·10<sup>-3</sup> M, EtOH): 240 (-3,8), 288 (-0,51); <sup>1</sup>H BMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 7,15 (s, 3H), 6,10 (t, *J* = 3,7 Hz, 3H), 3,69 (dd, *J* = 10,2, 5,8 Hz, 3H), 3,27 (dd, *J* = 3,2, 1,6 Hz, 3H), 2,73 (ps, 3H), 2,43 (dd, *J* = 19,5, 4,1 Hz, 3H), 2,28–1,50 (m, 8H); <sup>13</sup>C BMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 142,9, 141,1, 127,1, 122,4, 74,4, 34,9, 32,5, 32,2, 29,9, 27,7, 26,4. HRMS (EI) apskaičiuota (C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub>): 486,3134 rasta: 486,3134 m/z.

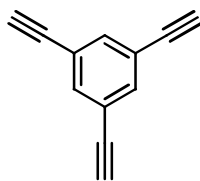
**(+)-(1*S*,5*S*)-6-(feniletinil)biciko[3.3.1]nona-6-en-2-onas (40)**



Į Shlenk'o kolbą sudedama 59 mg (0,21 mmol) monotriflato **37**, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 7,2 mg (0,0062 mmol), Ag(OTf) 3,2 mg (0,0125 mmol) ir ištirpinama 2 ml THF argono atmosferoje. Sulašinami 46 μl (0,415 mmol) etinilbenzeno, 0,14 ml (1,04 mmol) TEA reagentai. Reakcijos mišinys maišomas 50°C temperatūroje 12 val. Pasibaigus reakcijai pripilama dist. vandens ir ekstrahuojama CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×10 ml). Ekstraktas plaunamas 0,1 M HCl ir sočiu NaCl tirpalu. Džiovinama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nufiltravus tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 10:1) ir laikomas vakuume. Gauta 43 mg (88 %) gelsvos alyvos.

[α]<sub>D</sub> = +28,9 (1,14, CHCl<sub>3</sub>); UV, λ<sub>max</sub> (lgε, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 291 (3,90), 275 (3,99); AD, λ<sub>max</sub> (Δε, EtOH): 299 (5,0), 270 (-0,50); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,55–7,28 (m, 5H), 6,31 (dd, *J* = 4,6, 3,0 Hz, 1H), 2,79–2,71 (m, 1H), 2,71–2,63 (m, 1H), 2,62–1,85 (m, 8H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 214,1, 133,2, 131,6, 128,4, 128,2, 124,1, 123,4, 89,6, 88,5, 43,7, 36,0, 33,4, 30,9, 30,4, 29,8. HRMS (EI) apskaičiuota (C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O): 236,1201 rasta: 236,1224 m/z.

**1,3,5-Trietinilbenzenas (44)**

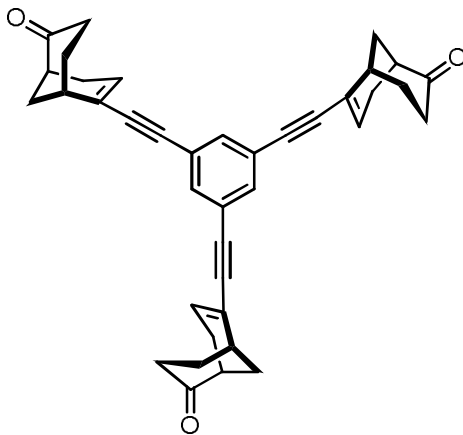


Į Shlenk'o kolbą sudedama 1,08 g (3,43 mmol) 1,3,5-tribrombenzeno **41**, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 72 mg (0,103 mmol), CuI 20 mg (0,103 mmol) ir argono atmosferoje ištirpinama 10 ml THF. Į reakcijos mišinį sulašinama 1,9 ml (13,7

mmol) etiniltrimetilsilano ir TEA 2,9 ml (20,6 mmol). Reakcijos mišinys maišomas 24 val 80°C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai pilama dist. vandens ir ekstrahuojama Et<sub>2</sub>O (3×20 ml). Ekstraktas plaunamas 0,1 M HCl ir sočiu NaCl tirpalu. Džiovinama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nufiltravus tirpikis nugarinamas. Mišinys gryninamas chromatografiškai (heksanas). Gauta 1,30 g (98 %) gelsvai baltų 1,3,5-tris((trimetilsilil)etiril)benzeno **43** kristalų.

Gauto **43** (1,25 g, 3,40 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,470 g (3,40 mmol) ištirpinama 10 ml THF, 6 ml MeOH ir 2 ml vandens. Reakcijos mišinys argono atmosferoje maišomas 12 val. Pasibaigus reakcijai pripilama dist. vandens ir ekstrahuojama Et<sub>2</sub>O (3×20 ml). Džioviname Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nufiltravus tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (heksanas). Gauta 460 mg (90 %) baltų kristalų<sup>209</sup>.

(+)-(1*S*,1'*S*,1''*S*,5*S*,5'*S*,5''*S*)-6,6',6''-(benzen-1,3,5-triiltris(etin-1,2-diil))tris(biciklo[3.3.1]nona-6-en-2-onas) (**50**)

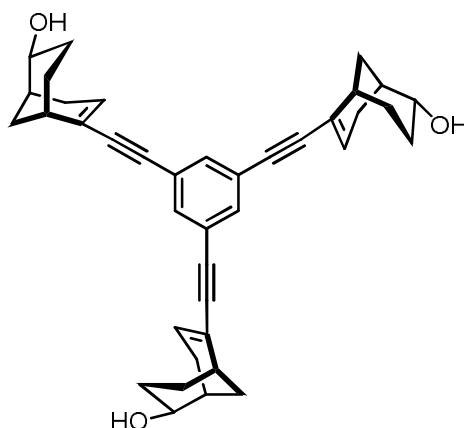


Į Shlenk'o kolbą sudedama monotriflato **37** (175 mg, 0,615 mmol), 1,3,5-trietinilbenzeno **44** (31 mg, 0,205 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (28 mg, 0,0246 mmol), AgOTf (6,3 mg, 0,0246 mmol) ir ištirpinama 5 ml THF argono atmosferoje. Į reakcijos mišinį sulašinama 0,34 ml (2,46 mmol) TEA. Mišinys maišomas 24 val 60°C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai pripilama dist. vandens ir ekstrahuojama CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×15 ml). Ekstraktas plaunamas 0,1 M HCl ir sočiu NaCl tirpalu. Džioviname Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nufiltravus pridedama celito ir

tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1:1). Gauta 97 mg (86 %) baltų kristalų, lyd. t. >200 °C.

$[\alpha]_D = +145$  (1,23, CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}$ : 2200, 1709, 1576, 1104 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lgε, 6,5·10<sup>-4</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 297 (4,63), 281 (4,63), 268 (p 4,49); AD,  $\lambda_{\max}$  (Δε, 6,5·10<sup>-4</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 303 (20,5), 274 (-4,4); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,43 (s, 3H), 6,32 (dd, *J* = 4,3, 3,1 Hz, 3H), 2,81–2,70 (m, 3H), 2,69–1,87 (m, 18H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 213,6, 134,2, 133,8, 124,1, 123,8, 86,9, 43,6, 36,0, 33,3, 30,8, 30,3, 29,9. HRMS (EI) apskaičiuota (C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>): 552,2664 rasta: 552,2659 m/z.

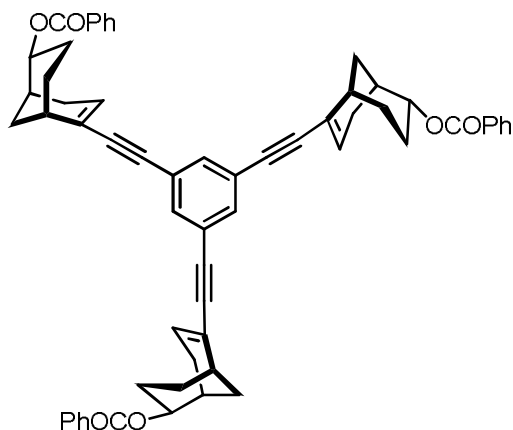
**(+)-(1*S*,1'*S*,1''*S*,2*R*,2'*R*,2''*R*,5*S*,5'*S*,5''*S*)-6,6',6''-(benzen-1,3,5-triiltris(etin-1,2-diil))tris(biciklo[3.3.1]nona-6-en-2-olis) (51)**



Redukcijos sąlygos analogiškos kaip ir junginiui **49**. Pasibaigus reakcijai dedama celito ir tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (CHCl<sub>3</sub>-MeOH 10:1). Gauta (80 %) baltų kristalų, lyd. t. >200°C.

$[\alpha]_D = +20$  (0,80, MeOH); IR  $\nu_{\max}$ : 3384, 2200, 1577, 1059, 981 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lgε, 3,5·10<sup>-4</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 298 (4,58), 282 (4,57), 266 (4,41); AD,  $\lambda_{\max}$  (Δε, 3,5·10<sup>-4</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 293 (0,9); <sup>1</sup>H BMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 7,26 (s, 3H), 6,32 (t, *J* = 3,8 Hz, 3H), 3,71 (d, *J* = 11,9 Hz, 3H), 2,39 (dd, *J* = 9,0, 3,5 Hz, 3H), 2,27–1,97 (m, 6H), 1,83–1,57 (m, 21H); <sup>13</sup>C BMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 138,5, 134,0, 125,9, 124,6, 92,4, 86,5, 73,9, 34,6, 31,0, 30,8, 29,6, 27,4, 26,3. HRMS (EI) apskaičiuota (C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub>): 558,3134 rasta: 558,3137 m/z.

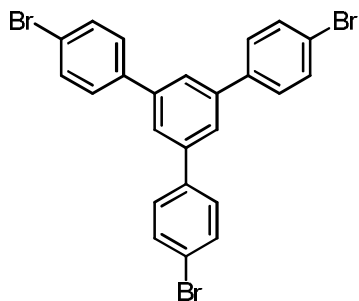
(+)-(1*S*,1'*S*,1''*S*,2*R*,2'*R*,2''*R*,5*S*,5'*S*,5''*S*)-(Benzen-1,3,5-triiltris(etin-1,2-diil))tris(biciklo[3.3.1]nona-6-en-6,2-diil) tribenzoatas (**52**)



Į kolbą sudedama 11 mg (0,020 mmol) trialkinalkoholio **51**, 2 mg (0,016 mmol) DMAP ir ištirpinama 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> argono atmosferoje. Į reakcijos mišinį sulašinama 23 μl (0,20 mmol) PhCOCl ir 38 μl (0,22 mmol) DPEA. Mišinys maišomas uždarame inde 24 val 50°C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai pilamas sotas NaHCO<sub>3</sub> ir ekstrahuojama CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×10 ml). Džiovinama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nufiltravus tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 10:1). Gauta 11 mg (64 %) gelsvos alyvos.

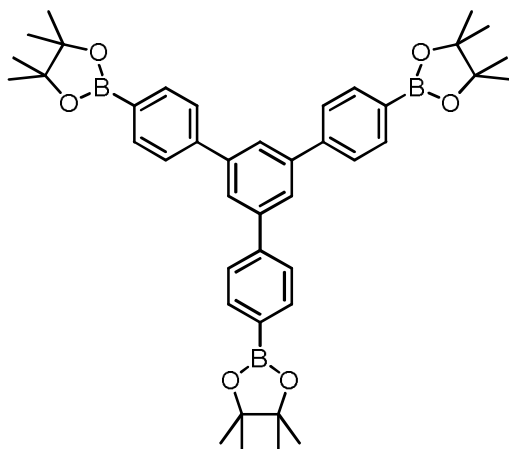
[α]<sub>D</sub> = +102 (1,10, CHCl<sub>3</sub>); IR ν<sub>max</sub>: 2201, 1716, 1577, 1451, 1273, 1116, 1104, 711 cm<sup>-1</sup>; UV, λ<sub>max</sub> (lgε, 2,8·10<sup>-4</sup> M, EtOH): 297 (5,17), 281 (5,17), 227 (5,19); AD, λ<sub>max</sub> (Δε, 2,8·10<sup>-4</sup> M, EtOH): 294 (5,9), 279 (6,2), 268 (5,5), 246 (5,5), 220 (-3,5); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 8,04 (dd, *J* = 5,2, 3,2 Hz, 6H), 7,59-7,39 (m, 9H), 7,39 (s, 3H), 6,37 (t, *J* = 3,8 Hz, 3H), 5,20-5,00 (m, 3H), 2,62 - 2,22 (m, 12H), 2,00 - 1,55 (m, 18H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 165,9, 136,9, 133,5, 133,0, 130,8, 129,7, 128,5, 124,3, 123,6, 91,4, 86,3, 76,3, 33,2, 30,7 (30,0), 29,9, 28,6, 26,5, 23,7. HRMS (EI) apskaičiuota (C<sub>60</sub>H<sub>54</sub>O<sub>6</sub>): 870,3920 rasta: 870,4003 m/z.

### 1,3,5-Tris(*p*-bromfenil)benzenas (46)



Į kolbą sudedama 666 mg (3,35 mmol) 1-(*p*-bromfenil)etanono **45** ir ištirpinama 5 ml sauso MeOH. Į reakcijos mišinį 0°C temperatūroje argono atmosferoje lėtai sulašinama 0,81 ml (7,03 mmol) SiCl<sub>4</sub> ir maišoma kambario temperatūroje 24 val. Pripilama ledinio vandens ir išsėdusi medžiaga filtruojama, po to kristalinama iš THF ir heksano mišinio. Gauta 480 mg (79%) gelsvų kristalų<sup>210</sup>.

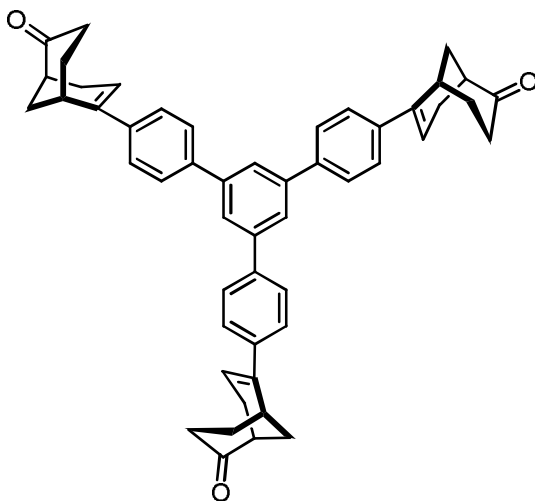
### 1,3,5-Tris((4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2-fenil)benzenas (47)



Reakcijos sąlygos analogiškos kaip ir junginiui **42**. Gautas mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 10:1), po to plaunamas MeOH. Iš 81 mg (0,149 mmol) pradinio gauta 56 mg (55 %) baltų kristalų.

<sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,85 (s, 7,84 (dd, 12H), 1,41 (s, 36H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 144,0, 142,5, 135,6, 126,9, 125,8, 84,1, 25,2.

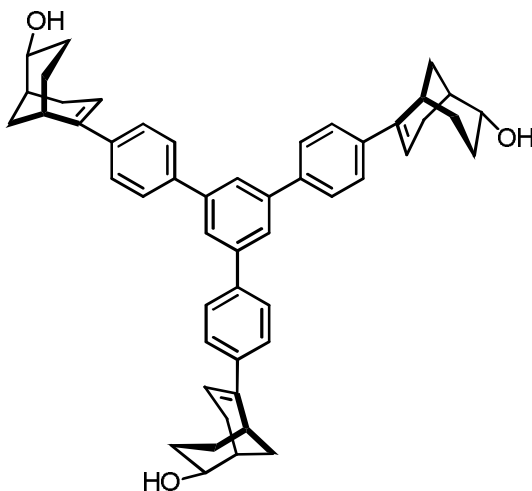
(+)-(1*S*,1'*S*,1''*S*,5*S*,5'*S*,5''*S*)-6,6',6''-(benzen-1,3,5-triiltris(fenil-1,4-diil))tris(biciklo[3.3.1]nona-6-en-2-onas) (53)



Reakcijos sąlygos analogiškos kaip triketonui **48**. Gautas mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1:1). Iš 55 mg (0.19 mmol) monotriflato **37** ir **47** (40 mg, 0,059 mmol) gauta 20 mg (49 %) gelsvų kristalų, lyd. t. >200 °C.

$[\alpha]_D = +81,8$  (1,98, CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}$ : 1708, 1512, 813 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lgε, 1,4·10<sup>-4</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 287 (4,86); AD,  $\lambda_{\max}$  (Δε, 1,4·10<sup>-4</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 308 (18,9), 277 (-23,7); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7,80 (s, 3H), 7,63 (dd, *J* = 41,7, 8,5 Hz, 12H), 6,30 (dd, *J* = 4,4, 2,9 Hz, 3H), 3,21–3,08 (m, 3H), 2,88–2,77 (m, 3H), 2,68 (dd, *J* = 18,1, 5,7 Hz, 3H), 2,58–2,18 (m, 15H), 2,14 (s, 6H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 214,8, 142,0, 140,0, 139,9, 139,3, 127,5, 126,2, 124,9, 123,7, 44,1, 36,2, 32,1, 30,8, 30,8, 30,1. HRMS (EI) apskaičiuota (C<sub>51</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>): 708,3603 rasta: 708,3605 m/z.

**(-)-(1*S*,1'*S*,1''*S*,2*R*,2'*R*,2''*R*,5*S*,5'*S*,5''*S*)-6,6',6''-(benzen-1,3,5-triiltris(fenil-1,4-diil))tris(biciklo[3.3.1]nona-6-en-2-olis) (54)**



Redukcijos sąlygos analogiškos kaip triketonui **48**. Pasibaigus reakcijai dedama celito ir tirpikliai nugarinami. Gautas mišinys gryninamas chromatografiškai (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH 20:1). Iš 8 mg (0,011 mmol) **53** gauta 7 mg 90 % baltų kristalų, lyd. t. >200 °C.

$[\alpha]_D = -230$  (0,060, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH 1:1); IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  3380, 1519, 815; UV,  $\lambda_{\max}$  (lg $\epsilon$ , 1,1·10<sup>-4</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 289 (4,73); AD,  $\lambda_{\max}$  ( $\Delta\epsilon$ , 1,1·10<sup>-4</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 280 (-4,3); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub> ir CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  7,73 (s, 3H), 7,54 (dd,  $J = 43,9, 8,5$  Hz, 12H), 6,28 (t,  $J = 3,7$  Hz, 3H), 3,76 (dt,  $J = 11,2, 4,3$  Hz, 3H), 2,90–2,80 (m, 3H), 2,49 (dd,  $J = 19,6, 4,1$  Hz, 3H), 2,26 (ddd,  $J = 19,6, 6,5, 3,4$  Hz, 3H), 2,13 (dd,  $J = 6,6, 3,4$  Hz, 3H), 1,99–1,55 (m, 18H); <sup>13</sup>C BMR (CDCl<sub>3</sub> ir CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  141,5, 140,0, 138,7, 138,3, 126,5, 125,8, 125,2, 123,7, 72,7, 32,9, 30,5, 30,1, 28,3, 26,0, 24,8. HRMS (EI) apskaičiuota (C<sub>51</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>): 714,4073 rasta: 714,4097 m/z.

**(-)-(1*S*,5*S*)-2,6-bis(trifluormetansulfoniloksi)biciklo[3.3.1]nona-2,6-dienas (55)**

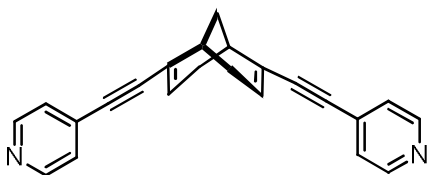




Į kolbą sudedama 61 mg (0,40 mmol) diketono **1** ir ištirpinama 4 ml THF argono atmosferoje. Į reakcijos mišinį sulašinama šviežiai distiliuoto 0,48ml (3,20 mmol) TMEDA. Mišinys atvėsinaamas iki  $-40^{\circ}\text{C}$ , sulašinama 0,88 ml (0,88 mmol, 1,0 M) HMDSLi tirpalo toluene ir maišomas žemoje temperatūroje 1 val. Atvėsinus iki  $-70^{\circ}\text{C}$  lėtai sulašinama 330 mg (0,84 mmol) *N*-(5-chlor-2-piridil)triflimido **39b** ištirpinto 3 ml THF. Reakcijos mišinys 1 val. maišomas  $70^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, lėtai atšildomas iki kambario temperatūros ir maišoma dar 24 val. Pripilama sotaus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ir ekstrahuojama  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 10$  ml). Džiovinama  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nufiltravus pridedama celito ir tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai (PE-EtOAc 30:1). Gauta 120 mg (72 %) gelsvos alyvos<sup>211</sup>.

$[\alpha]_{\text{D}} = -21,7$  (2,40,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5,77 (dd,  $J = 5,0, 2,8$  Hz, 2H), 2,76 (d,  $J = 3,2$  Hz, 2H), 2,56–2,29 (m, 4H), 1,99 (t,  $J = 3,2$  Hz, 2H);  $^{19}\text{F}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -74,40;  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150,0, 118,6 (dd,  $J = 320$  Hz), 116,3, 31,0, 29,4, 28,2.

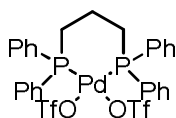
(+)-(*1S,5S*)-2,6-bis(piridin-4-iletinil)biciklo[3.3.1]nona-2,6-dienas  
(56)



Į Shlenk'o kolbą sudedama 117 mg (0,281 mmol) ditriflato **55**, 9,7 mg (0,084 mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 4,3 mg (0,017 mmol)  $\text{AgOTf}$  ir 86 mg (0,62 mmol) 4-etinilpiridino hidrohlorido ir ištirpinama 3 ml THF argono atmosferoje. Į reakcijos mišinį sulašinama 0,39 ml (2,81 mmol) TEA. Mišinys maišomas 5 val  $50^{\circ}\text{C}$  temperatūroje. Pasibaigus reakcijai pripilama dist. vandens ir ekstrahuojama  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 15$  ml). Džiovinama  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nufiltravus pridedama celito ir tirpikliai nugarinami. Mišinys gryninamas chromatografiškai ( $\text{CHCl}_3$ ) ir laikomas vakuume. Gauta 60 mg (67 %) gelsvos alyvos.

$[\alpha]_D = +215$  (1,0,  $\text{CHCl}_3$ ); UV,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 324 (3,32), 298 (4,40), 282 (4,41), 266 (4,25); AD,  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\Delta \epsilon$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 299 (12,2), 286 (5,8), 267 (-1,9);  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,53 (dd,  $J = 4,5, 1,6$  Hz, 4H), 7,25 (dd,  $J = 4,5, 1,6$  Hz, 4H), 6,26 (dd,  $J = 4,9, 2,8$  Hz, 2H), 2,66 (m, 2H), 2,49 – 2,30 (m, 4H), 1,81 (t,  $J = 3,1$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149,6, 135,2, 131,9, 125,6, 124,1, 95,2, 85,1, 31,7, 31,4, 27,8. HRMS (EI) apskaičiuota ( $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2$ ): 323,1543 rasta: 323,1569 m/z.

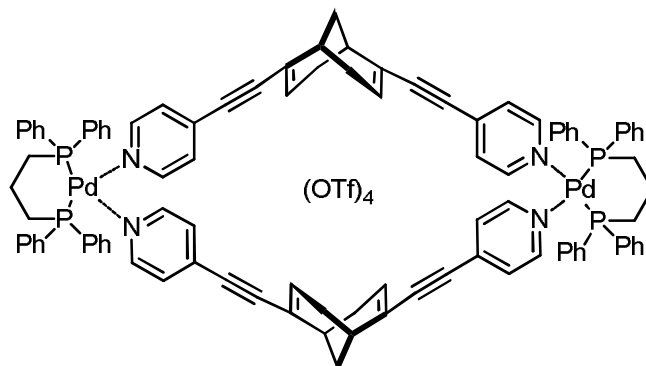
### ***Cis*-((difenilfosfino)propan)paladžio(II) ditriflatas**



Į kolbą sudedama 86 mg (0,485 mmol)  $\text{PdCl}_2$ , 200 mg (0,485 mmol) 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp) ir įpilama 20 ml  $\text{CHCl}_3$ . Reakcijos mišinys virinamas 3 val, po to atvėsinaamas. Nuosėdos nufiltruojamos. Filtratas sukonzentruojamas ir komplekso likutis išsodinamas heksanu. Gautos nuosėdos sujungiamos, plaunamos heksanu ir laikomos vakuume 8 val.  $80^\circ\text{C}$  temperatūroje. Gauta 230 mg (80%) baltų  $\text{Pd}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  komplekso miltelių<sup>212</sup>.

Į kolbą sudedama 120 mg (0,203 mmol) gauto tarpinio  $\text{Pd}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ , 130 mg (0,507 mmol)  $\text{AgOTf}$  ir įpilama 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje tamsoje 24 val. Filtruojama per celitą ir plaunama papildomu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kiekiu. Nugarinama iki 5 ml ir išsodinama heksanu. Filtruojama, plaunama heksanu. Gauta 160 mg (96%) baltų miltelių<sup>213</sup>.

**(+)-Di- $\mu$ -((1*S*,5*S*)-2,6-bis(piridin-4-iletinil)biciklo[3.3.1]nona-2,6-dien)bis[(difenilfosfino)propanpaladžio(II)] tetratriflatas (57)**



Į kolbą sudedama (22 mg, 0,068 mmol) (*S,S*) arba (*rac*)-**56** ligando ir (56 mg, 0,068 mmol) Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub> ir ištirpinama 1,0 ml CDCl<sub>3</sub>. Reakcijos mišinys maišomas 12 val. Tirpikliai nugarinami, kiekybiškai gauta 78 mg geltonos medžiagos **57**, (*S,S*)- ir (*rac*)-**57** skyla >190°C.

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +276 (1,90, CHCl<sub>3</sub>); IR  $\nu_{\max}$ : 2198, 1605, 1438, 1279, 1255, 1158, 1030, 693, 638 cm<sup>-1</sup>; UV,  $\lambda_{\max}$  (lg $\epsilon$ , 1,1·10<sup>-4</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 323 (4,95), 308 (4,96), 279 (4,90), 268 (4,86); AD,  $\lambda_{\max}$  ( $\Delta\epsilon$ , 1,1·10<sup>-4</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 331 (75), 295 (-6,9); <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8,72 (s, 2H), 7,73–7,55 (m, 6H), 7,36 (s, 8H), 6,90 (d, *J* = 6,3 Hz, 2H), 6,13 (dd, *J* = 4,8, 1,9 Hz, 2H), 3,18 (s, 4H), 2,49 (s, 2H), 2,24 (ddd, *J* = 24,9, 19,3, 6,3 Hz, 5H), 1,71 (d, *J* = 18,1 Hz, 5H); <sup>31</sup>P BMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,65. HRMS (EI) apskaičiuota [2]katenano (C<sub>206</sub>H<sub>176</sub>P<sub>8</sub>N<sub>8</sub>Pd<sub>4</sub>F<sub>18</sub>S<sub>6</sub>O<sub>18</sub><sup>2+</sup> arba [Pd<sub>4</sub>L<sub>4</sub>(OTf)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>): 2129,7807 rasta: 2129,7782 m/z ir rombo (C<sub>13</sub>H<sub>88</sub>P<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>N<sub>4</sub>F<sub>9</sub>S<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>+</sup> arba [Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(OTf)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>): 2129,2623 rasta: 2129,2754 m/z.

## IŠVADOS

1) Nustatyta, kad chiralinių biciklo[3.3.1]nonano darinių, turinčių karbonilo ir 1,2-metilendioksibenzono chromoforus, apskritiminio dichrozmo spektruose stebimą teigiamo Cotton'o ženklo juostą 270-300 nm bangų intervale nulemia karbonilo  $n \rightarrow \pi^*$ , bet ne 1,2-metilendioksibenzono  ${}^1L_b$  šuolis; junginių, turinčių 1,2-metilendioksibenzono ir indolo chromoforus – krūvio pernaša.

2) Eksperimentiškai ir teoriškai įrodyta, kad tarp susintezuotų chiralinių *diendo*-, *diegzo*- ir *egzo,endo*-biciklo[3.3.1]nonandiolio dibenzoatų chromoforų yra eksitoninė sąveika. Apskaičiuota, kad tarp benzoatų ši sąveika galima tik esant atstumui nedidesniam nei 12Å. Pakeitus vieną benzoato chromoforą į 3,5-dinitrobenzoatą eksitoninė sąveika nestebima, tai rodo, kad ši sąveika yra rezonansinio pobūdžio.

3) Susintezuotose chiralinėse biciklo[3.3.1]nonano  $\alpha,\beta$ -nesočiojoje rūgštyje ir nitrile chromoforai erdvėje yra arti vienas kito ir tarp jų galima orbitalių sąveika.

4) Nustatytos optimalios sąlygos Suzuki kryžminio jungimo reakcijai tarp 6-oksobiciklo[3.3.1]nona-2-en-2-iltriflato ir fenilboronio rūgšties naudojant katalizinį  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$  ir CsF tetrahidrofurane. Parodyta, kad Sonogashira kryžminio jungimo reakcijoje tarp šio viniltriflato ir terminalinių alkinų, išvengiant jų dimerizacijos, vietoj Cu(I) katalizatoriaus reikia naudoti Ag(I) druskas. Šiomis sąlygomis gauti nauji chiraliniai  $C_3$  simetrijos tripakeisti biciklo[3.3.1]nonenilketonai ir alkoholiai, turintys įvairius centrinius aromatinius pakaitus.

5)  $C_3$  simetrijos trifenilbiciklo[3.3.1]noneniltribenzoate tarp chromoforų stebima eksitoninė sąveika tik susidarant asociatams, nes monomere tarp chromoforų yra daug didesni atstumai nei 12Å, todėl eksitoninė sąveika negalima.

6) Parodyta, kad tripakeisti aromatiniai biciklo[3.3.1]nonenilketonai ir alkoholiai tirpale asocijuojasi į nanodaleles ir nustatytos asociacijos

konstantos. Struktūros – asociacijos konstantų sąsajos analizė parodė, kad asociaciją lemia tarp biciklo fragmentų esanti van der Waals'o sąveika ir vandenilinis ryšys tarp alkoholių, o  $\pi$  sistemos įtaka yra maža. Rentgeno spindulių difrakcijos metodu nustatyta, kad aromatinis biciklo[3.3.1]nonenilketonas asocijuojasi į tvarkingus nanokristalitus.

7) Susintezuoti V formos chiralinis ir raceminis dialkinbiciklo[3.3.1]nonenil- ligandai, turintys koordinuojantį piridino pakaitą, sudaro rombo formos kompleksus, kurių stochiometrija patvirtinta masių spektrometrijos metodu. Komplexas gali egzistuoti [2]katenanų ir apie 100 nm diametro nanodalelių pavidalu. Nustatytos komplekso asociacijos konstantos į [2]katenanus ( $27 \text{ M}^{-1}$ ) ir nanodaleles ( $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ ). Rentgeno spindulių difrakcijos metodu parodyta, kad nanodalelės yra tvarkios struktūros.

## PADĖKA

Visų pirma noriu padėkoti savo darbo vadovui prof. dr. Eugenijui Butkui už galimybę atlikti mokslinius tyrimus, už pasitikėjimą ir galimybę savarankiškai siekti iškeltų tikslų.

Už galimybę pasinaudoti AD spektrometru dėkingas dr. V. Šikšniui ir jo grupės nariams už pagalbą atliekant AD matavimus (Biotechnologijos Institutas, Vilniaus Universitetas).

Už AJM nuotraukas dėkingas L. Mikoliūnaitei, už SEM – dr. S. Šakirzanovui, dr. V. Plaušinaitienei dėkingas už vertingas rekomendacijas ir atliktus rentgenostruktūrinius tyrimus, L. Taujieniui – už masės spektrometrijos tyrimus, Č. Višnevskij – už dinaminio šviesos išbarstymo eksperimentą, dr. A. Vareikiui – už tirpalų paviršiaus įtempio matavimus (Chemijos fakultetas, Vilniaus Universitetas).

Taip pat esu dėkingas dr. L. Riaubai, dr. S. Stončiui ir dr. L. Vilčiauskui už vertingas rekomendacijas ir atliktus kai kuriuos kvantmechaninius skaičiavimus. Dr. V. Lapienei ir dr. L. Zakriui už atsiųstas mokslines publikacijas.

Dar kartą norėčiau padėkoti visam mūsų laboratorijos kolektyvui už įdomias ir vertingas diskusijas ir kantrybę.

## LITERATŪROS SARAŠAS

1. (a) Burton, A. S.; Stern, J. C.; Elsil, J. E.; Glavin, D. P.; Dworkin, J. P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5459. (b) Pizzarello, S.; Zolensky, M.; Turk, K. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 1589.
2. (a) Fletcher, S.P.; Jagt, R.B.; Feringa, B.L. *Chem. Commun.* **2007**, 2578. (b) Viedma, C.; Ortiz, J. E.; Torres, T. de; Cintas, P. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3623–3625.
3. Pizzarello, S.; Weber, A-L. *Science* **2004**, *303*, 1151-
4. Gilbert, W. *Nature* **1986**, *319*, 618–618.
5. Evans, A. C.; Meinert, C.; Giri, C.; Goesmann, F.; Meierhenrich, U. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5447-5458.
6. (a) Joyce, G. F.; Visser, G. M.; van Boeckel, C. A. A.; van Boom, J. H.; Orgel, L. E.; van Westrenen, J. *Nature* **1984**, *310*, 602–604. (b) Joyce, G. F.; Schwartz, A. W.; Miller, S. L.; Orgel, L. E. *PNAS* **1987**, *84*, 4398–4402. (b) Avetisov, V. A.; Kuz'min, V. V.; Goldanskii, V. I. *Phys. Today* **1991**, *44*, 33–41.
7. Brenner, V.; Piuze, F.; Dimicoli, I.; Tardivel, B.; Mons, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2463–2466.
8. (a) Aida, T.; Meijer, E. W.; Stupp, S. I. *Science* **2012**, *335*, 813–817. (b) Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8948–8968.
9. Stončius, S.; Orentas, E.; Butkus, E.; Öhrström, L.; Wendt, O. F.; Wärnmark, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8272–8285.
10. Orentas, E.; Wallentin, C.-J.; Bergquist, K.-E.; Lund, M.; Butkus, E.; Wärnmark, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2071–2074.
11. Maxwell, J.C. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1865**, *155*, 459-512.
12. Polavarapu, P. L. *Chirality* **2002**, *14*, 768–781.
13. Rudolph, M.; Autschbach, J. *Chirality* **2008**, *20*, 995–1008.
14. Platt, J. R. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484–495.
15. Moffitt, W.; Woodward, A.; Moscovitz, A.; Klyne, W.; Djerassi, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4013-4018.
16. Bouman, T. D.; Lightner, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3145–3154.
17. Kirk, D. N.; Klyne, W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1076–1103.
18. Kirk, D. N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 2122–2148.
19. Berova, N.; Bari, L. D.; Pescitelli, G. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914–931.
20. Ripperger, H. *ZChemie* **1966**, *6*, 161–171.
21. Butkus, E.; Berg, U.; Žilinskas, A.; Kubilius, R.; Stončius, S. *Tetrahedron: Asymm.* **2000**, *11*, 3053–3057.
22. Žilinskas, A.; Stončius, S.; Butkus, E. *Chirality* **2005**, *17*, S70–S73.

23. Butkus, E.; Stončius, S.; Žilinskas, A. *Chirality* **2001**, *13*, 694–698.
24. Harada, N.; Ohashi, M.; Nakanishi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7349–7351.
25. Kovganko, N. V.; Ananich, S. K.; Garbuz, N. I.; Yankovskaya, G. S. *Chem. Nat. Comp.* **2004**, *40*, 241–246.
26. Fontana, L. P.; Smith, H. E. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3386–3389.
27. Smith, H. E. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1709–1740.
28. Davydov, A. S. *Zhur. Eksptl. Teoret. Fiz.* **1948**, *18*, 210–218.
29. Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
30. Orentas, E.; Bagdžiūnas, G.; Berg, U.; Žilinskas, A.; Butkus, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4251–4256.
31. (a) Boiadjiev, S. E.; Lightner, D. A. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, *65*, 477–489. (b) Hug, W.; Kuhn, J.; Seibold, K. J.; Labhart, H.; Wagnière, G. *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1451–1466. (c) Moscovitz A. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1967**, *297*, 40–42.
32. Taniguchi, T.; Monde, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3695–3698.
33. Ko, J.; Morinaka, B. I.; Molinski, T. F. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 894–901.
34. Pescitelli, G.; Bari, L. D.; Berova, N. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4603–4625.
35. (a) Hembury, G. A.; Borovkov, V. V.; Inoue, Y. *Chem. Rev.* **2007**, *108*, 1–73. (b) Simonyi, M.; Bikádi, Z.; Zsila, F.; Deli, J. *Chirality* **2003**, *15*, 680–698. (c) Jong, J. J. D. D.; Lucas, L. N.; Kellogg, R. M.; Esch, J. H. V.; Feringa, B. L. *Science* **2004**, *304*, 278–281.
36. Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009–4037.
37. Fabian, J.; Diaz, L. A.; Seifert, G.; Niehaus, T. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2002**, *594*, 41–53.
38. Telfer, S. G.; Tajima, N.; Kuroda, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1408–1418.
39. Adamo, C.; Jacquemin, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, DOI: 10.1039/C2CS35394F.
40. Sham, L. J.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1966**, *145*, 561–567.
41. (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
42. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
43. Diedrich, C.; Grimme, S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2524–2539.
44. Rosenfeld, L. *Z. Phys.* **1928**, *52*, 161–174.
45. Crawford, T. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 227–245.



46. Vorlíčková, M.; Kejnovská, I.; Bednářová, K.; Renčiuk, D.; Kypr, J. *Chirality* **2012**, *24*, 691–698.
47. Whitmore, L.; Wallace, B. A. *Biopolymers* **2008**, *89*, 392–400.
48. Taniguchi, T.; Usuki, T. *Circular Dichroism Spectroscopy*. Knygoje: *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*; John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.
49. Finefield, J. M.; Sherman, D. H.; Kreitman, M.; Williams, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4802–4836.
50. Finefield, J. M.; Frisvad, J. C.; Sherman, D. H.; Williams, R. M. *J. Nat. Prod.* **2012**, *75*, 812–833.
51. Fu, X.; Cook, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6910–6912.
52. Chen, G. L.; Yang, L.; Rowe, T. C.; Halligan, B. D.; Tewey, K. M.; Liu, L. *F. J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 13560–13566.
53. Morita, H.; Eko Nugroho, A. *Heterocycles* **2012**, *84*, 101–113.
54. Butkus, E.; Berg, U.; Stončius, A.; Rimkus, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 2547–2552.
55. Butkus, E.; Malinauskienė, J.; Stončius, S. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 391–394.
56. Butkus, E.; Berg, U.; Malinauskienė, J.; Sandström, J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1353–1358.
57. Ziegler, M.; von Zelewsky, A. *Coordin. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 257–300.
58. Tozer, D. J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12697–12699.
59. Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425–8433.
60. Kuriyama, K.; Iwata, T.; Moriyama, M.; Kotera, K.; Hamada, Y.; Mitsui, R.; Takeda, K. *J. Chem. Soc. B* **1967**, 46–53.
61. (a) Strickland, E. H.; Horwitz, J.; Billups, C. *Biochemistry* **1969**, *8*, 3205–3213. (b) Strickland, E. H.; Horwitz, J.; Billups, C. *Biochemistry* **1970**, *9*, 4914–4921. (c) Strickland, E. H.; Billups, C.; Kay, E. *Biochemistry* **1972**, *11*, 3657–3662.
62. Zhao, S.-D.; Shen, L.; Luo, D.-Q.; Zhu, H.-J. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1843–1862.
63. Cysewski, R.; Kwit, M.; Warzajtis, B.; Rychlewska, U.; Gawroński, J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4573–4583.
64. Mori, Y.; Furukawa, H. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6725–6738.
65. Harada, N.; Nakanishi, K.; Tatsuoka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5896–5898.
66. Harada, N.; Nakanishi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3989–3991.

67. Butkus, E.; Malinauskiene, J.; Kadziauskas, P. *Z Chemie* **1980**, *20*, 103.
68. Grajewski, J.; Gawronska, K.; Gawronski, J. *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 447–459.
69. Kirk, D. N.; Klyne, W.; Wallis, S. R. *J. Chem. Soc. C* **1970**, 350–360.
70. Rabczenko, A.; Jankowski, K.; Zakrzewska, K. *Biochim. Biophys. Acta* **1974**, *353*, 1–15.
71. Grochowski, J.; Rys, B.; Serda, P.; Wagner, U. *Tetrahedron: Asymm.* **1995**, *6*, 2059–2066.
72. Harada, N.; Chen, S.-M. L.; Nakanishi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5345–5352.
73. McCann, D. M.; Stephens, P. J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6074–6098.
74. Gallivan, J. P.; Schuster, G. B. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2423–2429.
75. Cordes, M.; Köttgen, A.; Jasper, C.; Jacques, O.; Boudebous, H.; Giese, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3461–3463.
76. (a) Snatzke, G. *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 769–785. (b) Aimi, N.; Yamanaka, E.; Shinma, N.; Fujiu, M.; Kurita, J.; Sakai, S.; Haginiwa, J. *Chem. Pharm. Bull.* **1977**, *25*, 2067–2071.
77. Rapoport, H.; Windgassen, R. J.; Hughes, N. A.; Onak, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4404–4414.
78. Finch, N.; Taylor, W. I.; Emerson, T. R.; Klyne, W.; Swan, R. J. *Tetrahedron* **1966**, *22*, 1327–1333.
79. Campbell, M. M.; Sainsbury, M.; Searle, P. A. *Synthesis* **1993**, *1993*, 179–193.
80. Fonteneau, L.; Rosa, S.; Buisson, D. *Tetrahedron: Asymm.* **2002**, *13*, 579–585.
81. Denis, J. N.; Dumont, W.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 453–456.
82. (a) Cacchi, S.; Lupi, A. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3939–3942. (b) Marchal, J.; Bodiguel, J.; Fort, Y.; Caubere, P. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8336–8340.
83. Vitnik, V. D.; Ivanović, M. D.; Vitnik, Ž. J.; Đorđević, J. B.; Žižak, Ž. S.; Juranić, Z. D.; Juranić, I. O. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 1457–1471.
84. Quast, H.; Görlach, Y.; Stawitz, J.; Peters, E.-M.; Peters, K.; Schnering, H. G. V. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2745–2760.
85. Saravanan, P.; Anand, R. V.; Singh, V. K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3823–3824.
86. Quast, H.; Becker, C.; Witzel, M.; Peters, E.-M.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Lieb. Ann.* **1996**, *1996*, 985–997.

87. Wakai, A.; Fukasawa, H.; Yang, C.; Mori, T.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4990–4997.
88. Vlahov, I. R.; Bazin, H. G.; Linhardt, R. J. *Chem. Commun.* **1998**, 1819–1820.
89. Snatzke, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 363–377.
90. Paulini, R.; Müller, K.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1788–1805.
91. Gavezzotti, A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4319–4325.
92. Fischer, F. R.; Wood, P. A.; Allen, F. H.; Diederich, F. *PNAS* **2008**, *105*, 17290–17294.
93. Wallentin, C.-J.; Orentas, E.; Johnson, M. T.; Báthori, N. B.; Butkus, E.; Wendt, O. F.; Wärnmark, K.; Öhrström, L. *CrystEngComm*. **2012**, *14*, 178–187.
94. Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304–1319.
95. (a) Grimme, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430–3434. (b) Martinez, C. R.; Iverson, B. L. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
96. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
97. Williams, J. H.; Cockcroft, J. K.; Fitch, A. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1655–1657.
98. Headen, T. F.; Howard, C. A.; Skipper, N. T.; Wilkinson, M. A.; Bowron, D. T.; Soper, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5735–5742.
99. Sinnokrot, M. O.; Sherrill, C. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10656–10668.
100. (a) Wheeler, S. E.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10854–10855. (b) Wheeler, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10262–10274.
101. (a) Jelley, E. E. *Nature* **1936**, *138*, 1009–1010. (b) Jelley, E. E. *Nature* **1937**, *139*, 631–632.
102. (a) Scheibe, G. *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 51. (b) Scheibe, G.; Kandler, K.; Ecker, H. *Naturwissenschaften* **1937**, *25*, 75. (c) Scheibe, G. *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 212–219.
103. Herz, A. H. *Adv. Coll. Int. Sci.* **1977**, *8*, 237–298.
104. Kirstein, S.; Möhwald, H. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 460–463.
105. Frenkel, J. *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 17–44.
106. D’Andrea, A.; Sole, R. D. *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 3714–3730.
107. Spano, F. C. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429–439.
108. Frischmann, P. D.; Mahata, K.; Würthner, F. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, DOI: 10.1039/C2CS35223K

109. Sapsford, K. E.; Berti, L.; Medintz, I. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4562–4589.
110. Marciniak, H.; Li, X.-Q.; Wurthner, F.; Lochbrunner, S. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 648–654.
111. Yagai, S.; Goto, Y.; Lin, X.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Kuzuhara, D.; Yamada, H.; Kikkawa, Y.; Saeki, A.; Seki, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6643–6647.
112. Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–916.
113. Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, London, **1970**.
114. Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361–5388.
115. Kim, K.; Zheng, Q.; He, G.; Bharali, D. J.; Pudavar, H. E.; Baev, A.; Prasad, P. N. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2317–2323.
116. Bhongale, C. J.; Chang, C. W.; Lee, C. S.; Diao, E. W.; Hsu, G. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13472–13482.
117. Grimme, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430.
118. Nijegorodov, N. I.; Downey, W. S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5639.
119. Kitamura, C. *Chem. Rec.* **2012**, *12*, 506–514.
120. Zhao, Z.; Lu, P.; Lam, J. W. Y.; Wang, Z.; Chan, C. Y. K.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Ma, Y.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 672–675.
121. (a) Sangeetha, N. M.; Maitra, U. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 821. (b) Hirst, A. R.; Escuder, B.; Miravet, J. F.; Smith, D. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8002–8018.
122. Ryu, S. Y.; Kim, S.; Seo, J.; Kim, Y.-W.; Kwon, O.-H.; Jang, D.-J.; Park, S. Y. *Chem. Commun.* **2004**, 70–71.
123. Chen, Y.; Lv, Y.; Han, Y.; Zhu, B.; Zhang, F.; Bo, Z.; Liu, C.-Y. *Langmuir* **2009**, *25*, 8548–8555.
124. Tam, A. Y. Y.; Wong, K. M. C.; Yam, V. W. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6253–6260.
125. Zhu, M.-X.; Lu, W.; Zhu, N.; Che, C.-M. *Chem.–Eur. J.* **2008**, *14*, 9736–9746.
126. Manimaran, B.; Thanasekaran, P.; Rajendran, T.; Lin, R.-J.; Chang, I.-J.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Rajagopal, S.; Lu, K.-L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5323–5325.
127. Zhao, Z.; Chen, S.; Lam, J. W. Y.; Lu, P.; Zhong, Y.; Wong, K. S.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2221–2223.
128. Van Hutten, P. F.; Krasnikov, V. V.; Hadziioannou, G. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 257.

129. (a) Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747. (b) Grozema, F. C.; Siebbeles, L. D. A. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *27*, 87–138. (c) Sergeev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.
130. Kim, S.; An, T. K.; Chen, J.; Kang, I.; Kang, S. H.; Chung, D. S.; Park, C. E.; Kim, Y.-H.; Kwon, S.-K. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1616–1623.
131. Watanabe, M.; Chang, Y. J.; Liu, S.-W.; Chao, T.-H.; Goto, K.; Islam, M. M.; Yuan, C.-H.; Tao, Y.-T.; Shinmyozu, T.; Chow, T. J. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574–578.
132. Reese, C.; Bao, Z. *Mater. Today* **2007**, *10*, 20–27.
133. Jurchescu, O. D.; Baas, J.; Palstra, T. T. M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061–3063.
134. Craats, A. M. van de; Warman, J. M.; Fechtenkötter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469–1472.
135. Paraschiv, I.; Giesbers, M.; van Lagen, B.; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 968–974.
136. Schoonbeek, F. S.; van Esch, J. H.; Wegewijs, B.; Rep, D. B. A.; de Haas, M. P.; Klapwijk, T. M.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1393–1397.
137. Faramarzi, V.; Niess, F.; Moulin, E.; Maaloum, M.; Dayen, J. F.; Beaufrand, J. B.; Zanettini, S.; Doudin, B.; Giuseppone, N. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 485–490.
138. Orgiu, E.; Crivillers, N.; Herder, M.; Grubert, L.; Pätzel, M.; Frisch, J.; Pavlica, E.; Duong, D. T.; Bratina, G.; Salleo, A.; Koch, N.; Hecht, S.; Samorì, P. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 675–679.
139. Dadvand, A.; Moiseev, A. G.; Sawabe, K.; Sun, W.-H.; Djukic, B.; Chung, I.; Takenobu, T.; Rosei, F.; Perepichka, D. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3837–3841.
140. Troshin, P. A.; Sariciftci, N. S. *Supramolecular Chemistry for Organic Photovoltaics*; Knygoje: *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.
141. Hasobe, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 44–57.
142. Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269–277.
143. Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Func. Mater.* **2001**, *11*, 15–26.

144. (a) Ooyama, Y.; Harima, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 2903–2934. (b) Kanaparthi, R. K.; Kandhadi, J.; Giribabu, L. *Tetrahedron* **2012**, 68, 8383–8393.
145. Beckers, E. H. A.; Meskers, S. C. J.; Schenning, A. P. H. J.; Chen, Z.; Würthner, F.; Marsal, P.; Beljonne, D.; Cornil, J.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 649–657.
146. Ooyama, Y.; Ohshita, J.; Harima, Y. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 1384–1396.
147. Matsui, M.; Shiota, T.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Jin, J.; Yoshida, T.; Higashijima, S.; Miura, H. *Tetrahedron* **2012**, 68, 4286–4291.
148. Huang, C.-H.; McClenaghan, N. D.; Kuhn, A.; Bravic, G.; Bassani, D. M. *Tetrahedron* **2006**, 62, 2050–2059.
149. Sakai, N.; Matile, S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 897–904.
150. Kira, A.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Park, J. K.; Kim, D.; Imahori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3198–3200.
151. Zhang, H.; Wu, D.; Hua Liu, S.; Yin, J. *Curr. Org. Chem.* **2012**, 16, 2124–2158.
152. Chen, Z.; Lohr, A.; Saha-Möller, C. R.; Würthner, F. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 564–584.
153. Comins, D. L.; Dehghani, A. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6299–6302.
154. Steinhuebel, D.; Baxter, J. M.; Palucki, M.; Davies, I. W. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10124–10127.
155. Ritter, K. *Synthesis* **1993**, 735–762.
156. (a) Protti, S.; Fagnoni, M. *Chem. Commun.* **2008**, 3611–3621. (b) Sellars, J. D.; Steel, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5170.
157. Li, B.-J.; Yu, D.-G.; Sun, C.-L.; Shi, Z.-J. *Chem.–Eur. J.* **2011**, 17, 1728–1759.
158. (a) Netherton, M. R.; Fu, G. C. *Org. Lett.* **2001**, 3, 4295–4298. (b) Fu, G. C. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1555–1564.
159. (a) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874–922. (b) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5084.
160. (a) Bertus, P.; Pale, P. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 173–180. (b) Halbes-Létinois, U.; Vasiliev, A.; Pale, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 13, 2828–2834.
161. Li, J.; Jiang, H. *Chem. Commun.* **1999**, 2369–2370.
162. Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Chem. Rec.* **2004**, 3, 271–280.
163. Naito, J.; Yamamoto, Y.; Akagi, M.; Sekiguchi, S.; Watanabe, M.; Harada, N. *Monatsh. Chem.* **2005**, 136, 411–445.
164. Kohler, G.; Rechthaler, K. *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 1647–1652.

165. Liu, Y.; Wang, Z.; Zhang, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5922–5932.
166. Kemmer, G.; Keller, S. *Nat. Protoc.* **2010**, *5*, 267–281.
167. (a) Eisenberg, D.; McLachlan, A. D. *Nature* **1986**, *319*, 199–203. (b) Ooi, T.; Oobatake, M.; Némethy, G.; Scheraga, H. A. *PNAS* **1987**, *84*, 3086–3090. (c) Still, W. C.; Tempczyk, A.; Hawley, R. C.; Hendrickson, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6127–6129.
168. (a) Fileti, E. E.; Chaudhuri, P.; Canuto, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 494–499. (b) Bondesson, L.; Mikkelsen, K. V.; Luo, Y.; Garberg, P.; Ågren, H. *J. Mol. Struct.* **2006**, *776*, 61–68.
169. Lee, K.; Kim, M.; Ngoc Phan, V. *CrystEngComm.* **2012**, *14*, 7535–7548.
170. Haino, T.; Saito, H. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 640–645.
171. Avinash, M. B.; Verheggen, E.; Schmuck, C.; Govindaraju, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10324–10328.
172. Rivnay, J.; Mannsfeld, S. C. B.; Miller, C. E.; Salleo, A.; Toney, M. F. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5488–5519.
173. (a) Kim, H.-J.; Liu, F.; Ryu, J.-H.; Kang, S.-K.; Zeng, X.; Ungar, G.; Lee, J.-K.; Zin, W.-C.; Lee, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13871–13880. (b) Grolík, J.; Dudek, Ł.; Eilmès, J.; Eilmès, A.; Górecki, M.; Frelek, J.; Heinrich, B.; Donnio, B. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3875–3884.
174. Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832–4887.
175. Moonen, P. F.; Yakimets, I.; Huskens, J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5526–5541.
- 176 (a) Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918. (b) Yoshizawa, M.; Fujita, M. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2010**, *83*, 609–618.
177. (a) Nishioka, Y.; Yamaguchi, T.; Yoshizawa, M.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7000–7001. (b) Ikemoto, K.; Inokuma, Y.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16806–16808. (c) Samanta, D.; Mukherjee, S.; Patil, Y. P.; Mukherjee, P. S. *Chem.–Eur. J.* **2012**, *18*, 12322–12329.
178. Murase, T.; Nishijima, Y.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 162–164.
179. Kohyama, Y.; Murase, T.; Fujita, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7811–7813.
180. Inokuma, Y.; Kojima, N.; Arai, T.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19691–19693.

181. (a) Therrien, B. *Chemistry of Nanocontainers*; Knygoje: Albrecht, M.; Hahn, E. *Topics in Current Chemistry*; Springer Berlin/Heidelberg, **2012**, 319, 35–55. (b) Schmitt, F.; Freudenreich, J.; Barry, N. P. E.; Juillerat-Jeanneret, L.; Süß-Fink, G.; Therrien, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 754–757. (c) Barry, N. P. E.; Zava, O.; Dyson, P. J.; Therrien, B. *Chem.–Eur. J.* **2011**, 17, 9669–9677.
182. Wang, J.; He, C.; Wu, P.; Wang, J.; Duan, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12402–12405.
183. (a) Weilandt, T.; Kiehne, U.; Schnakenburg, G.; Lützen, A. *Chem. Commun.* **2009**, 2320–2322. (b) Weilandt, T.; Kiehne, U.; Bunzen, J.; Schnakenburg, G.; Lützen, A. *Chem.–Eur. J.* **2010**, 16, 2418–2426. (c) Arribas, C. S.; Wendt, O. F.; Sundin, A. P.; Carling, C.-J.; Wang, R.; Lemieux, R. P.; Wärnmark, K. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4381–4383.
184. Chadwick, S. T.; Rennels, R. A.; Rutherford, J. L.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8640–8647.
185. Albéniz, A. C.; Espinet, P. *Palladium: Inorganic & Coordination Chemistry*; Knygoje: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**, 1–20.
186. Kleindienst, P.; Belser, P.; Wagnière, G. H. *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 950–965.
187. (a) Müller, C.; Whiteford, J. A.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9827–9837. (b) Jeong, K. S.; Kim, S. Y.; Shin, U.-S.; Kogej, M.; Hai, N. T. M.; Broekmann, P.; Jeong, N.; Kirchner, B.; Reiher, M.; Schalley, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17672–17685. (c) Pollock, J. B.; Cook, T. R.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10607–10620.
188. (a) Fujita, M.; Ogura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 1471–1482. (b) Fujita, M.; Ibukuro, F.; Hagihara, H.; Ogura, K. *Nature* **1994**, 367, 720–723. (c) Fujita, M.; Fujita, N.; Ogura, K.; Yamaguchi, K. *Nature* **1999**, 400, 52–55. (d) Fujita, M.; Aoyagi, M.; Ibukuro, F.; Ogura, K.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 611–612. (e) Fujita, M.; Ibukuro, F.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4175–4176. (f) Hori, A.; Kataoka, H.; Okano, T.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Fujita, M. *Chem. Commun.* **2003**, 182–183.
189. (a) Burchell, T. J.; Eisler, D. J.; Puddephatt, R. J. *Dalton Trans.* **2005**, 268–272. (b) Lu, J.; Turner, D. R.; Harding, L. P.; Byrne, L. T.; Baker, M. V.; Batten, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10372–10373. (c) Vajpayee, V.; Song, Y. H.; Cook, T. R.; Kim, H.; Lee, Y.; Stang, P. J.; Chi, K.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19646–19649. (d) Alvarino, C.; Terenzi, A.; Blanco, V.;



- García, M. D.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11992–11998. (e) Lim, C. W.; Kim, T. W. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 70–72. (f) Blanco, V.; García, M. D.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2407–2416.
190. (a) Meier, W. *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.* **1999**, 4, 6–14. (b) Jing, S.; Xing, S.; Wu, Y.; Wang, Y.; Zhao, B.; Zhao, C. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 2281–2283. (c) Tian, G. R.; Sun, S. X.; Song, X. Y.; Zhao, W.; You, T. *Mater. Technol.* **2009**, 24, 92–96. (d) Kowalczyk, B.; Bishop, K. J. M.; Lagzi, I.; Wang, D.; Wei, Y.; Han, S.; Grzybowski, B. A. *Nature Mater.* **2012**, 11, 227–232.
191. (a) Yin, P.; Jin, L.; Li, D.; Cheng, P.; Vezenov, D. V.; Bitterlich, E.; Wu, X.; Peng, Z.; Liu, T. *Chem.–Eur. J.* **2012**, 18, 6754–6758. (b) Freire, F.; Seco, J. M.; Quiñoá, E.; Riguera, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, DOI: 10.1021/ja3061112.
192. (a) Baytekin, H. T.; Baytekin, B.; Schulz, A.; Springer, A.; Gross, T.; Unger, W.; Artamonova, M.; Schlecht, S.; Lentz, D.; Schalley, C. A. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2980–2992. (b) Baytekin, H. T.; Baytekin, B.; Schulz, A.; Schalley, C. A. *Small* **2009**, 5, 194–197. (c) Kaminker, R.; Popovitz-Biro, R.; van der Boom, M. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3224–3226.
193. (a) Penavic', M.; Soptrajanova, L.; Jovanovski, G.; Soptrajanov, B. *Acta Crystallogr.* **1986**, C42, 1283–1284. (b) Miller, K. J.; Baag, J. H.; Abu-Omar, M. M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4510–4514. (c) Kumari, N.; Prajapati, R.; Mishra, L. *Polyhedron* **2008**, 27, 241–248. (d) Yue, C.; Jiang, F.; Xu, Y.; Yuan, D.; Chen, L.; Yan, C.; Hong, M. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 2721–2728.
194. (a) Barberá, J.; Iglesias, R.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; de la Fuente, M. R.; Palacios, B.; Pérez-Jubindo, M. A.; Vázquez, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2908–2918. (b) Tenchiu, A. C.; Iliş, M.; Dumitraşcu, F.; Whitwood, A. C.; Cîrcu, V. *Polyhedron* **2008**, 27, 3537–3544. (c) Akine, S.; Nagumo, H.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5506–5508.
195. Burchat, A. F.; Chong, J. M.; Nielsen, N. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 281–283.
196. Ireland, R. E.; Meissner, R. S. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4566–4568.
197. Armarego, W. L.; Chai, Ch. L. *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworth-Heinemann, 5ed, **2003**.
198. Wallentin, C. J.; Orentas, E.; Butkus, E.; Warnmark, K. *Synthesis* **2009**, 864–867.
199. Spartan'10 for Windows Version 1.0.1. 1840 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612: Wavefunction, Inc.; **2010**.
200. Gaussian 03, Revision C.02. Wallingford CT: Gaussian, Inc.; **2004**.

201. Bruhn, T.; Hemberger, Y.; Schaumlöffel, A.; Bringmann, G. SpecDisv, Version 1.51. Germany: University of Wuerzburg; **2011**.
202. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
203. Momose, T.; Yoshizawa, E.; Muraoka, O. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 17–25.
204. Naemura, K.; Matsumura, T.; Komatsu, M.; Hirose, Y.; Chikamatsu, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3523–3530.
205. Gerlach, H. *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2773–2776.
206. Bishop, R.; Parker, W.; Stevenson, J.R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1981**, 565–573.
207. Quast, H.; Knoll, K.; Peters, E.-M.; Peters, K.; Schnering, V.; Georg, H. *Lieb. Ann. Chem.* **1993**, 777–784.
208. Bao, B.; Yuwen, L.; Zhan, X.; Wang, L. *J. Polym. Sci. A* **2010**, *48*, 3431–3439.
209. Kobayashi, N.; Kijima, M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1037.
210. Kotha, S.; Kashinath, D.; Lahiri, K.; Sunoj, R. B. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *19*, 4003–4013.
211. Otomaru, Y.; Kina, A.; Shintani, R.; Hayashi, T. *Tetrahedron: Asymm.* **2005**, *16*, 1673–1679.
212. Parshall, G. W. *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 27–28.
213. Stang, P. J.; Cao, D. H.; Saito, S.; Arif, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273–6283.