

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FTMC CHEMIJOS INSTITUTAS

SIGITA VIŠNIAKOVA

**PIRAZOLO, 1,10-FENANTROLINO IR 1,8-NAFTIRIDINO
JUNGINIŲ, KONDENSUOTŲ SU BICIKLINIAIS FRAGMENTAIS,
SINTEZĖ IR FOTOFIZIKINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI**

**Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)**

Vilnius, 2014

Disertacija rengta 2009 – 2013 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

doc. dr. Albinas Žilinskas

(Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

Turinys

TURINYS	3
NAUDOJAMŲ SANTRUMPŲ SĄRAŠAS	4
ĮVADAS	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	10
1.1. <i>Organinių junginių, turinčių alifatinį fragmentą ir įvairius heterociklinius aromatinius komponentus, sintezė ir fotofizikinės savybės</i>	10
1.2. <i>Biciklinės struktūros</i>	27
2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	35
2.1. <i>Biciklinių α,β-nesočiųjų karbonilinių junginių sintezė</i>	36
2.2. <i>Biciklinių α,β-nesočiųjų karbonilinių junginių panaudojimas, sintetinant heterociklines sistemas</i>	39
2.3. <i>Tiokarbamido, 2-merkaptobenzimidazolo, 4-amino-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiono kondensacija su biciklo[3.3.1]nonano dariniais</i>	42
2.4. <i>Biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono kondensacijos reakcija su izatinu</i>	44
2.5. <i>Aminochinolinkarbaldehido darinių sintezė</i>	45
2.5.1. <i>8-amino-7-chinolinkarbaldehido sintezė</i>	46
2.5.2. <i>2-amino-7-chinolinkarbaldehido ir jo darinių sintezė</i>	47
2.6. <i>Biciklinių karbonilų darinių panaudojimas, sudarant 1,10-fenantrolino fragmentą</i>	53
2.7. <i>Biciklinių karbolinilių darinių panaudojimas, sudarant 1,8-naftiridino fragmentą</i>	59
2.8. <i>Fotofizikiniai tyrimai ir matavimų rezultatų apibendrinimas</i>	67
3. EKSPERIMENTINĖ DALIS	76
IŠVADOS IR REZULTATAI	124
LITERATŪROS SĄRAŠAS	127
DISERTACIJOS TEMA PASKELBTŲ PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS	139
PADĖKA	141

Naudojamų santrumpų sąrašas

OLED – organinis šviesą spinduliuojantis diodas (organic light-emitting diode)

HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitalė

LUMO – žemiausia užimta molekulinė orbitalė

ΔE_{opt} – optinis draustinių energijų tarpas

CPP – cikloparafenileno molekulės

dppf – 1,1'-bis(difenilfosfin)ferocenas

DCC - *N,N'*-dicikloheksilkarbodiimidis

DMAP – 4-dimetilaminopiridinas

ppy – 2,2'-bipiridinas

LDA – ličio diizopropilamidas

AIBN – azodiizobutironitrilas

p-TSR – *p*-toluensulfonrūgštis

MW – mikrobangos (microwave)

TBAI – tetrabutilamonio jodidas

DMFDMA – *N,N*-dimetilformamido dimetilacetalis

NBS – *N*-bromsukcinimidas

DDQ – 2,3-dichlor-5,6-dician-1,4-benzchinonas

DCM – dichlormetanas

DMSO – dimetilsulfoksidas

THF – tetrahidrofuranas

MsCl – mezilchloridas

TFA – trifluoracto rūgštis

ODs – kvantiniai taškai (Quantum dots)

PTA – $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 59\text{H}_2\text{O}$

ITO – indžio alavo oksidas (Indium Tin Oxide)

ĮVADAS

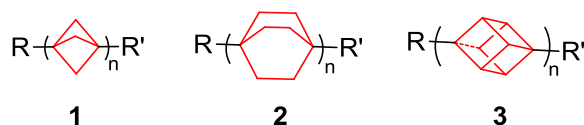
Organinių junginių molekulės gali būti įvairiausių geometrinių formų. Svarbią vietą toje įvairovėje užima junginiai, kurių formą lemia vienas ar kitas vidinis molekulės fragmentas. Atlikdami tyrimus ta kryptimi, mokslininkai jau, galima sakyti, nuo pat sintetinės organinės chemijos vystymosi pradžios domisi biciklinėmis, triciklinėmis ir apskritai karkasinėmis sistemomis bei jų pritaikymo galimybėmis.

Per paskutiniuosius 25 metus šios krypties tyrimų skaičius tik augo, ir tai atspindi mokslinių publikacijų, nagrinėjančių įvairių geometrinių formų molekules, skaičiaus didėjimas. Staipsniuose aprašomus panašios krypties mokslinius tyrimus galima būtų suskirstyti į dvi stambias grupes [1, 2]:

a) vienas nuo kito nutolusių fragmentų sąveikos tyrinėjimus, pavyzdžiui, elektronų ir energijos perdavimo procesų;

b) tokio tipo molekulių panaudojimas konstruojant mažesnes ar didesnes supramolekulinės savitvarkės struktūras.

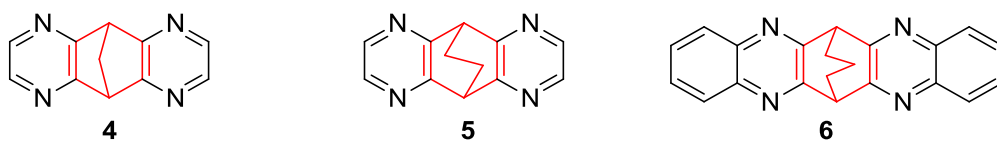
Polimerus tyrinėjantys chemikai 1986 metais susintetino taip vadinamos „sukietintos“ struktūros oligomerus, pavyzdžiui, [1.1.1]propelanus (**1**) [3], kumulenus ir oligofenilenus (1 schema). Minėtieji polimerai yra ypatingi tuo, kad į jų makromolekules yra įvesti struktūrą fiksuojantys biciklo[2.2.2]oktano (**2**) [4], karborano dimerų [5, 6] ir kitokie karkasiniai fragmentai.



1 schema

Sintetinant vis naujas karkasines struktūras bei komponuojant jas su įvairiais aromatiniais, heterocikliniais ir kitokiais fragmentais, gaunami nauji dariniai, kurių savybės yra lyginamos su esamais analogais, neturinčiais tokių karkasinių intarpų, ir stebima, kaip keičiasi įvairios jų savybės, savitvarka ir t.t. Pavyzdžiui, T. Kobajaši (T. Kobayashi) ir S. Kobajaši (S. Kobayashi) nagrinėjo biciklinio fragmento įtaką homokonjugacijai **4** – **6** junginiuose, kuriuose du pirazolo žiedai yra sukondensuoti su biciklinės struktūros

jungiamuoju elementu [7]. Iš gautų rezultatų autoriai nustatė, kad šiais atvejais stipri homokonjugacija atsiranda junginiuose su biciklo[2.2.2]oktano fragmentu (2 schema).



2 schema

Iš kitos pusės, kai kurie gamtoje randami biciklinės struktūros junginiai pasižymi vertingomis savybėmis kaip natūralios biologiškai aktyvios medžiagos. Kaip žinia, daugelio vaistų molekulių pagrindą sudaro heterocikliniai junginiai, įtakojantys jų atitinkamą aktyvumą, tačiau darinių, kuriuose tokių dviejų tipų fragmentai būtų susijungę į vieną molekulę, yra palyginus nedaug. Be to, mokslinėje spaudoje galima rasti tik vieną kitą literatūros šaltinį, kuriame būtų pateikti junginių, sudarytų iš kondensuotų heterociklinių ir biciklinių alifatinių fragmentų, sintezė ir taikomieji tyrimai.

Šiame darbe didžiausias dėmesys buvo skiriamas junginiams, į kurių sudėtį įeina biciklo[3.3.1]nonano fragmentas. Svarbu pabrėžti kai kurias specifines tokios dažniausiai fiksuotos geometrijos biciklinės struktūros savybes: pati biciklo[3.3.1]nonano molekulė yra achiralinė, tačiau pakeistuose jos dariniuose gali atsirasti vienas ar keli chiraliniai centrai. Todėl tokių biciklo[3.3.1]nonano karkasą turinčių junginių pagrindu, ypač pradinių C_2 simetrija pasižyminčių 2,6-dipakeistų junginių atveju galima sintetinti optiškai aktyvius darinius ir taikyti juos kaip modelius stereocheminiuose, spektroskopiniuose ar konformaciniuose tyrimuose. Tuo pat metu šie junginiai, kaip jau buvo minėta aukščiau, gali pasižymėti vienokiu ar kitokiu biologiniu aktyvumu, o biciklo[3.3.1]nonano dariniai, turintys kondensuotus aromatinius karbociklinius ar heterociklinius fragmentus, pasižymėti įdomiomis ir praktikoje panaudojamomis savybėmis. Taigi, alifatinė biciklinė struktūra, pasižyminti savita geometrija ir plačiomis sintetinėmis galimybėmis, yra perspektyvus pirmtakas, kurį kondensuojant su įvairiais heterocikliniais

fragmentais galima gauti junginius, pasižyminčius vertingomis specifinėmis savybėmis.

Šio darbo tikslas – susintetinti karkasinės struktūros biciklinius junginius, kondensuotus su azotą turinčiais aromatiniais heterocikliniais fragmentais, ir ištirti gautų kondensuotų policiklinių sistemų fotofizikines savybes, kas leistų tokius junginius panaudoti kaip šviesos spindulių OLED technologijose.

Darbo uždaviniai:

1. Susintetinti blokuotus 3-benziliden-biciklo[3.3.1]nonan-2-onus, 3,7-di-benzilidenbiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionus, 2-chlorochinolin-3-karbaldehidus, tetrazolo[1,5-*a*]chinolin-4-karbaldehidus, 2-(trifenilfosforaniliden)aminochinolin-4-karbaldehidus, 2-aminochinolin-3-karbaldehidus.
2. Nustatyti optimalias Frydlenderio (Friedländer) kondensacijos reakcijų tarp biciklinių ketonų ir aromatinių heterociklinių aminokarbaldehidų sąlygas, susidarant 1,10-fenantrolino ir 1,8-naftiridino fragmentus turintiems naujiems policikliniams junginiams.
3. Modifikuoti naujus susintetintus policiklinius junginius – biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]di-1,10-fenantroliną, biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]di-1,10-fenantrolino dihidrochloridą, 10,10-etilendioksi-biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,10-fenantroliną, biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,10-fenantrolin-10-oną, 10,10-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,8-naftiridiną – įvedant naujas funkcines grupes ir tuo būdu praplečiant tolimesnes sintetines galimybes, o taip pat keičiant junginių fizines (lydymosi temperatūrą, lakumą, tirpumą įvairiuose tirpikliuose) ir fotofizikines savybes.
4. Ištirti gautų kondensuotų junginių fotofizikines, puslaidininkines savybes – fluorescenciją, sugertį, HOMO/LUMO, ΔE_{opt} reikšmes krūvinikų judrį – ir nustatyti junginius, kurie potencialiai galėtų būti organiniais puslaidininkiais.

Darbo mokslinis naujumas ir praktinė reikšmė:

Šio darbo metu susintetinti ir charakterizuoti nauji daugiažiedžiai heteroaromatiniai junginiai. Patobulinti ir optimizuoti jų sintezės metodai. Parodyta, kad tais atvejais, kai reaguojant bicikliniam junginiui gali susidaryti keli heterocikliniai izomeriniai produktai, vienareikšmiškai susidaro vienas iš galimų izomerų, t.y., reaguojant 3,7-dibenzilidenbiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionui su fenilhidrazinu, gaunamas tik vieno tipo pirazolo izomeras, o kondensuojant *cis*-biciklo[3.3.0]oktan-3,7-dioną su aminochinolinkarbaldehido dariniais iš dviejų galimų izomerų susidaro tik vienas produktas. Biciklinių α,β -nesočiųjų karbonilinių junginių sintezei panaudotas greitas ir efektyvus mechaninis „žaliosios“ chemijos metodas be tirpiklio, t.y., tiesiog sutrinant pradinius junginius grūstuvėlyje.

Ištyrus susintetintų junginių fotoluminescencines savybes, nustatyta, kad kai kurie iš jų pasižymi balta elektroluminescencija ir gali būti perspektyvūs kaip baltos šviesos OLED šviestukai. Taip pat daugelis tirtų junginių yra fotojautrūs ultravioletinei, žaliai ar infraraudonai šviesai, o jų fotofizikines savybes galima gerinti toliau modifikuojant junginių chemines struktūras.

Pagrindiniai ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Reaguojant 3,7-dibenzilidenbiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionui ar Meerweino esterui su fenilhidrazinu bazinėmis sąlygomis susidaro tik vieno tipo kondensacijos reakcijos produktas.
2. Vidutinėmis išeigomis sintetinami neplokštuminiai daugiažiedžiai aromatiniai junginiai iš biciklo[3.3.1]nonan-2-ono ar biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono reaguojant šiems su tiokarbamidu, fenilhidrazinu, 2-merkaptobenzimidazolu, 4-amino-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-tionu ir įvairiais aminochinolinkarbaldehidais.
3. Sintetinant 1,8-naftiridino darinius priklausomai nuo parinktų reakcijos sąlygų kondensacijos reakcijose reaguoja viena arba abi ekvivalentiškos biciklinio diketono karbonilgrupės.

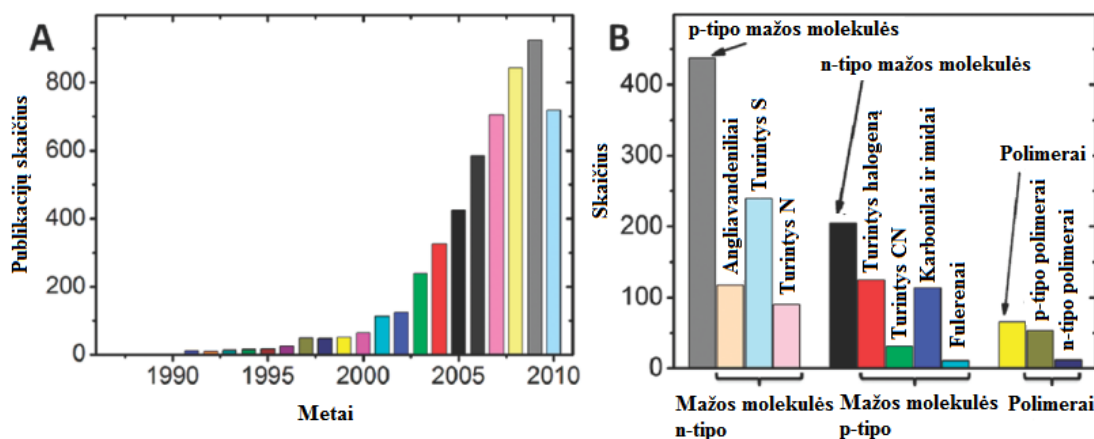
4. Reaguojant *cis*-biciklo[3.3.0]oktan-3,7-dionui su 8-aminochinolin-7-karbaldehidu, lengvai susidaro tik vieno tipo du 1,10-fenantrolino fragmentus turintis junginys, tuo tarpu šiam diketonui reaguojant įvairiomis sąlygomis su 2-aminochinolin-3-karbaldehidu, gaunamas tik vieną 1,8-naftiridino fragmentą turintis reakcijos produktas.
5. Susintetintų naujų heterociklinių chinolino eilės daugiažiedžių aromatinių junginių ir kondensuotų biciklinių struktūros junginių, turinčių 1,10-fenantrolino ir 1,8-naftiridino fragmentus, fotofizikinių tyrimų rezultatai rodo, kad kai kurios iš šių medžiagų gali būti toliau tiriamos kaip įvairios paskirties organiniai puslaidininkiai.

Disertacijos aprobavimas. Disertacijos tema yra paskelbti trys straipsniai ISI web of Science duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose. Rezultatai pristatyti trijose Lietuvos ir penkiose tarptautinėse mokslinėse konferencijose.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Organinių junginių, turinčių alifatinį fragmentą ir įvairius aromatinius komponentus, sintezė ir fotofizikinės savybės

Beveik kiekvieno šiuolaikinio elektroninio įrenginio sudėtyje yra puslaidininkių. Tokiais gali būti ir neorganinės, ir ypač organinės medžiagos, kurios vis plačiau naudojamos elektroninių įrenginių kūrimo. Neorganinių puslaidininkių gamyba iki šiol kelia didelius iššūkius, ypatingai tada, kai kalbame apie šių medžiagų tinkamą paskirstymą įrenginyje. Tuo tarpu tinkamų charakteristikų (storio, pločio, formos) organinių puslaidininkių sluoksnius galima gauti įvairiais pakankamai nesudėtingais metodais, kuriems nereikia aukštų temperatūrų ar sudėtingos įrangos. Be to, naudojant organinius puslaidininkius, galima kurti ir tirti įvairesnes įrenginių modifikacijas, ieškant ne blogesnių pagal charakteristikas, bet pigesnių variantų, lyginant su įrenginiais, kuriuose naudojami neorganiniai puslaidininkiai. Todėl šiuo metu visame pasaulyje atliekama daug mokslinių darbų organinių puslaidininkių sintezės ir gautų junginių savybių tyrimo srityse. Tą atspindi pastarųjų 10 metų mokslinės literatūros analizė (1 pav. A).



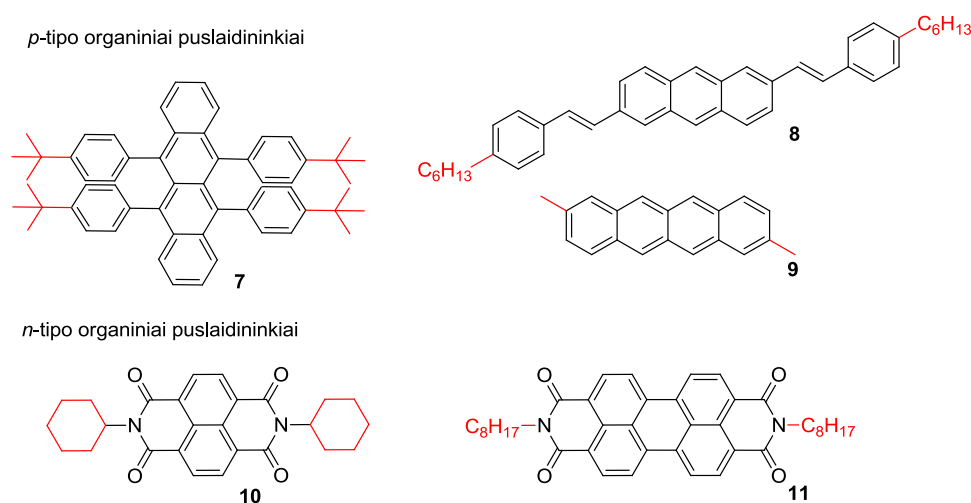
1 pav. Straipsnių per 10 metų skaičiaus didėjimas įvairaus tipo molekulėms

Organiniais puslaidininkiais gali būti įvairios struktūros organinės medžiagos, kurios sudaro plačią galimų junginių gamą. Kiekvienais metais sintetinami vis nauji junginiai, kuriuos pagal jų sudėtį ir struktūrą galima suskirstyti į kelias stambias grupes (1 pav. B). Šiuo metu organinės medžiagos,

kurios pasižymi puslaidininkinėmis savybėmis, skirstomos į *p*-tipo, *n*-tipo mažos molekulinės masės junginius ir polimerus [8].

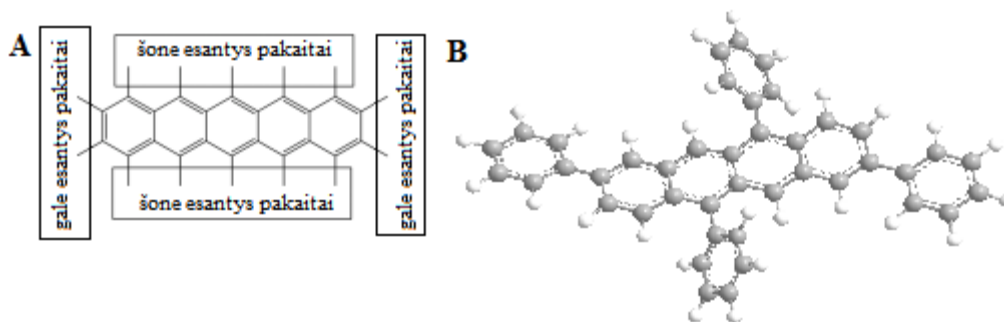
Iš visų esamų organinių junginių mums buvo įdomiausi mažos molekulinės masės junginiai, kuriuose yra tiek alifatinių, tiek aliciklinių fragmentų. Palyginus su polimerais, jie gali būti paprastai susintetinti, išgryninti ir iš jų gauti įvairaus storio sluoksniai. Šios priežastys lėmė tokį didelį mokslininkų susidomėjimą.

Svarbiausios savybės organiniams puslaidininkiams yra medžiagos HOMO/LUMO, ΔE_{opt} , sugerties maksimumų vertės, krūvininkų judrio reikšmės, terminis stabilumas ir t.t.. Pagal HOMO/LUMO reikšmes puslaidininkius galima suskirstyti: *p*-tipo (HOMO reikšmės yra -5.1 ± 0.3 eV) ir *n*-tipo (LUMO reikšmės yra ~ -4.0 eV) [8]. Mokslininkams jau yra žinomi **7 - 11** junginiai su alifatiniais komponentais struktūrose, kurių krūvininkų judrio reikšmės ≥ 1.0 cm²/V*s [8] (3 schema).



3 schema

Pateikti 3 schemeje pavyzdžiai savo struktūrose turi aciklinių ir ciklinių alifatinių komponentų. Šie komponentai gali būti išsidėstę tiek molekulės gale, tiek šone (2 pav.). Taigi, tokios organinės molekulės gali pasižymėti skirtingomis savybėmis ir duoti skirtingus rezultatus.

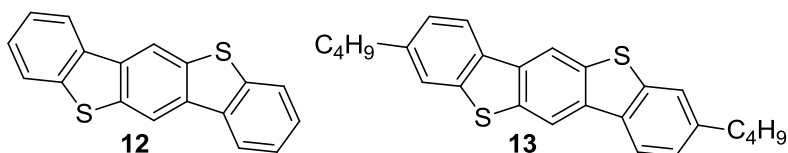


2 pav. Pakaito padėtis organinėje molekulėje

Kai į molekulę įvedamas papildomas arilpakaitas, prailginantis aromatinę sistemą, dažnai pagerėja naujo junginio puslaidininkinės savybės. Taip pat šis dėsniumas galioja tais atvejais, kai struktūroje papildomai atsiranda konjuguotas trigubasis ryšys. Tačiau neretai tokio tipo junginiai, iš jų paruošus tiriamąjį sluoksnį, kristalizuojasi. Tokia medžiagos savybė trukdo fotofizikinių savybių tyrimams, nes organiniai puslaidininkiai kaip tik turi pasižymėti geromis amorfinėmis savybėmis. Taigi, bendru atveju šios savybės ir junginio tirpumas organiniuose tirpikliuose pagerėja į molekulę įvedus alkilpakaitą (1 lentelė).

1 lentelė. Puslaidininkinėmis savybėmis pasižyminčių nedidelių molekulių savybės

Pakaitų padėtis molekulėje	Arilpakaito įtaka			Alkilpakaito įtaka
	π -sistemos ilginimas	sistemos plokštumas	kristalizacija	
Šone esantys pakaitai 2 pav. A	tinkamas, kai sistema turi \equiv ryšį	tinkamas, kai sistema turi \equiv ryšį	neplokščios sistemos kenkia sluoksniams;	padidina tirpumą ir stabilumą, sumažina π - π sąveiką
Gale esantys pakaitai 2 pav. A	tinkama	tinkama	plokščios sistemos gerina sluoksnius	padidina tirpumą, kai kuriais atvejais neakivaizdus poveikis π sąveikai [9, 10]

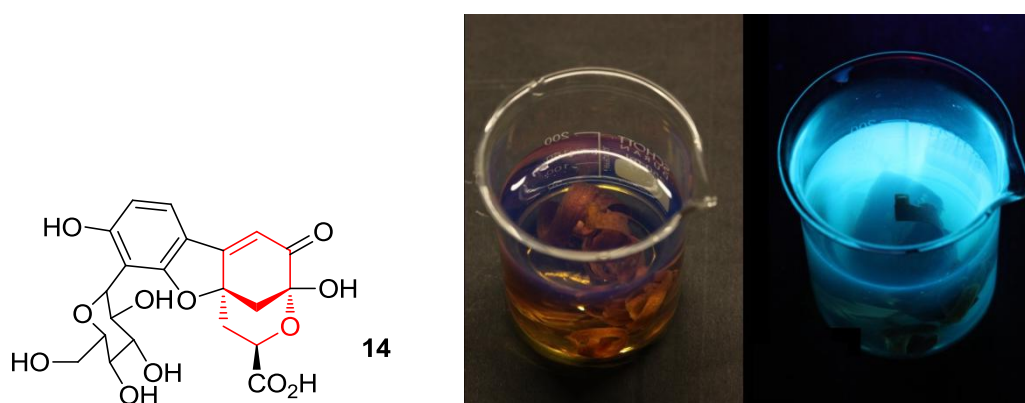


4 schema

Molekulės galuose esantys pakaitai gali tiek ir pakeisti, tiek ir nepakeisti molekulių išsidėstymo tvarkos kristaluose. Pavyzdžiui, benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[*b*]benzotiofeno (**12**) ir jo dibutildarinio (**13**) (4 schema) atveju stebima

tokia pati laminari molekulių išsidėstymo tvarka kristaliniame būvyje. Tačiau tokiais atvejais gali atsirasti kitokių pokyčių, kuriuos lemia į molekules įvesti didesni pakaitai. Tokie pokyčiai aprašomi straipsniuose [9, 10], kuriuose autoriai konstatuoja, jog krūvininkų judris, esant alkilpakaitams, sumažėja viena eile, tačiau nenurodo ir nekommentuoja šio reiškinio priežasčių

Iš vienos pusės žinoma, kad energijos perdavimas, absorbcijos, emisijos vertės ir kiti puslaidininkiams svarbūs parametrai priklauso nuo molekulių susigrupavimo kristaluose ar sluoksniuose būdo. Iš kitos pusės akivaizdu, kad tinkamomis puslaidininkinėmis savybėmis paprastai pasižymi aromatiniai karbocikliniai ir heterocikliniai junginiai, kurie pagal savo aromatinę struktūrą yra plokšti, išskyrus retas išimtis, kaip pavyzdžiui, fulerenus. Tačiau plokščia molekulės struktūra kai kuriais atvejais nėra būtina sąlyga atsirasti įdomioms medžiagų savybėms. Nuo XVI amžiaus vidurio pagal savo fluorescencines savybes yra žinomas junginys matlalinas (**14**). Neplokščią („non-planar“) šios molekulės karkasą sudaro kondensuoti tarpusavyje benzeno, dihidrofurano ir 2-oksabiciklo[3.3.1]noneno žiedai. Tyrimais nustatyta, kad matlalino (**14**) vandeninis tirpalas (pH=9) fluorescuoja žydroje spektro srityje, o jo kvantinė išeiga lygi $1,0 \pm 0,1$; fluorescencijos trukmė lygi $2,78 \pm 0,03$ ns. [11 - 14].



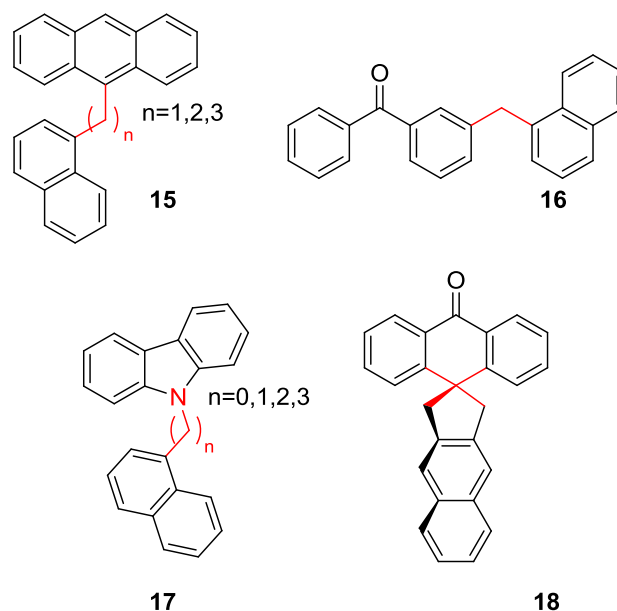
3 pav. Matlalino (**14**) tirpalo absorbcija ir fluorescencija

Taigi, galima teigti, kad alifatinių pakaitų ar neplokštuminių fragmentų įvedimas į molekulės struktūrą gali nulemti vienokias ar kitokias junginių fotofizikines savybes [15 - 17].

Šiuo pagrindu mums yra svarbu apžvelgti literatūros šaltinius, aprašančius tokių neplokščių struktūrų sintezes ir nagrinėjančius jų fotofizikinių tyrimų

rezultatus, kuriuos lemia neplokščią molekules struktūrą sąlygojantys fragmentai.

Pavyzdžiui, 5 schemoje pavaizduoti **15**, **16** ir **17** junginiai, kuriuose yra alifatiniai jungiamieji fragmentai, gali egzistuoti įvairiose konformacinėse formose.

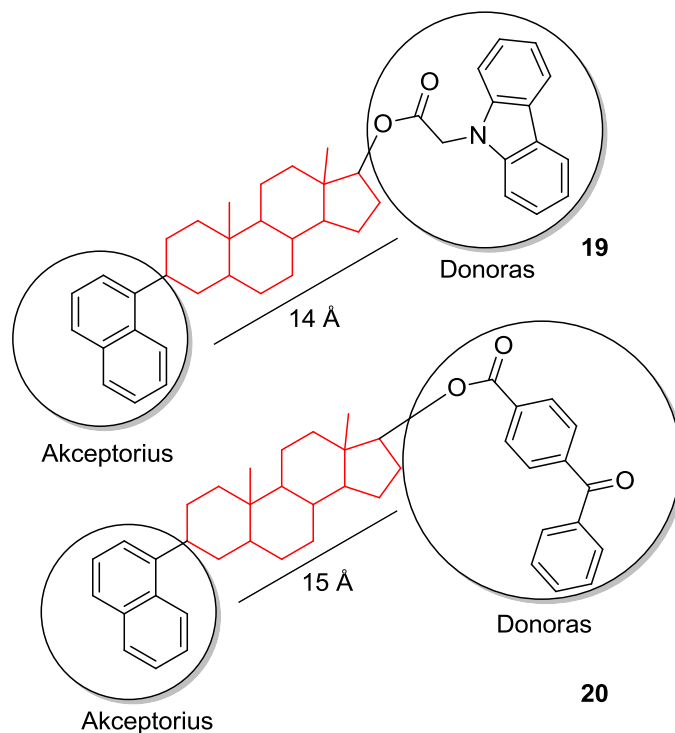


5 schema

Reikia pastebėti, kad šiuose junginiuose esantys elektronų donoro ir elektronų akceptorius fragmentai aukštesnėse temperatūrose tam tikru laiko momentu gali atsirasti vienas šalia kito ir tuo būdu įvykti tiesioginė krūvio pernaša tarp jų, o ne per alifatinį fragmentą. Siekiant išvengti to, autoriai visus matavimus atliko žemoje temperatūroje, kai konformaciniai kitimai labai sulėtėja, o donoro ir akceptorius fragmentai pakankamai nutolsta vienas nuo kito (77 K). Panašus pavyzdys yra ir **18** junginys, kuriame chromoforai išsidėstę vienas kito atžvilgiu 90° kampu dėl esančio molekulėje spirofragmento. Kaip parodė tyrimai, visais atvejais junginiuose vyksta energijos pernaša, kurioje dalyvauja ir tarp aromatinių molekules fragmentų įsiterpusi alifatinė grandis [18].

1963 metais JAV mokslininkų grupė ištyrė intramolekulinį energijos perdavimą tarp izoliuotų chromoforų toje pačioje molekulėje [19, 20]. Šių tyrimų tikslas buvo išsiaiškinti, koku didžiausiu atstumu vyksta energijos

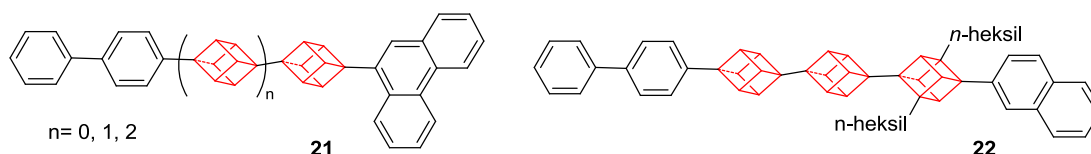
pernaša. Tuo tikslu buvo susintetinti **19**, **20** junginiai, turintys donorinius ir akceptorinius fragmentus, sujungtus sočiaja steroidine sistema (6 schema).



6 schema

Šis fragmentas eliminavo intermolekulinę energijos pernašos mechanizmą, tarp atskirtų chromoforų. Autoriai stebėjo **19** ir **20** junginiuose žymiai sumažėjusį pernašos greitį lyginant su trumpesniais junginiais [21 - 25].

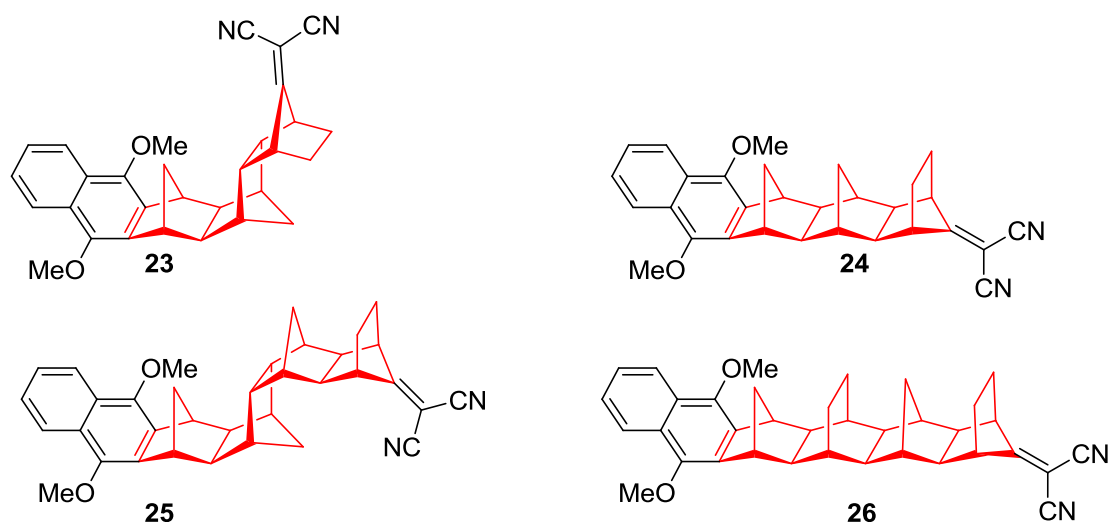
Prie panašios išvados priėjo ir kiti autoriai, kurie susintetino simetrinius ir nesimetrinius [n]oligokubaną su arilpakaitais junginius [26, 27] (7 schema).



7 schema

Šiuose **21**, **22** junginiuose pernašos greitis eksponentiškai mažėja, didėjant atstumui tarp donoro ir akceptoriaus.

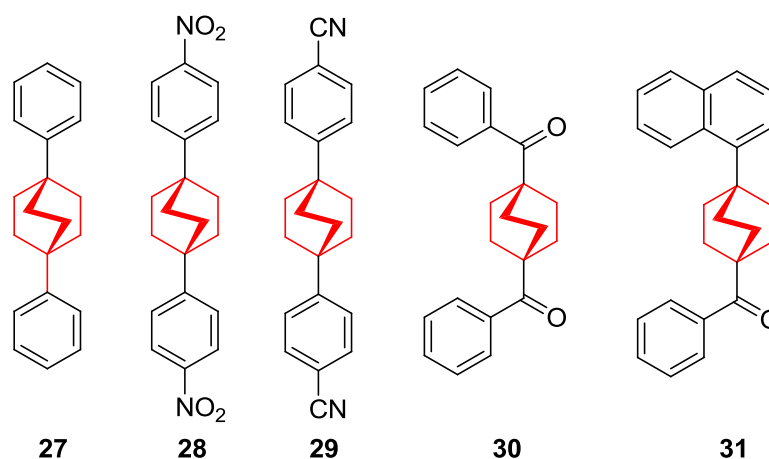
Gauti rezultatai ir toliau skatino mokslininkus tyrinėti, kaip temperatūra, tirpikliai ar medžiagos koncentracija įtakoja vykstančios energijos pernašos greičio konstantą [28 - 45]. Iš visų paskelbtų rezultatų reiktų išskirti karkasinės struktūros biciklinių fragmentų išsidėstymo svarbą pernašai (8 schema).



8 schema

8 schemoje pateiktuose pavyzdžiuose pernaša vyksta daug greičiau, kai visi esantys tilteliai yra vienoje pusėje, t.y., taip kaip **24** ir **26** junginiuose [46 - 48].

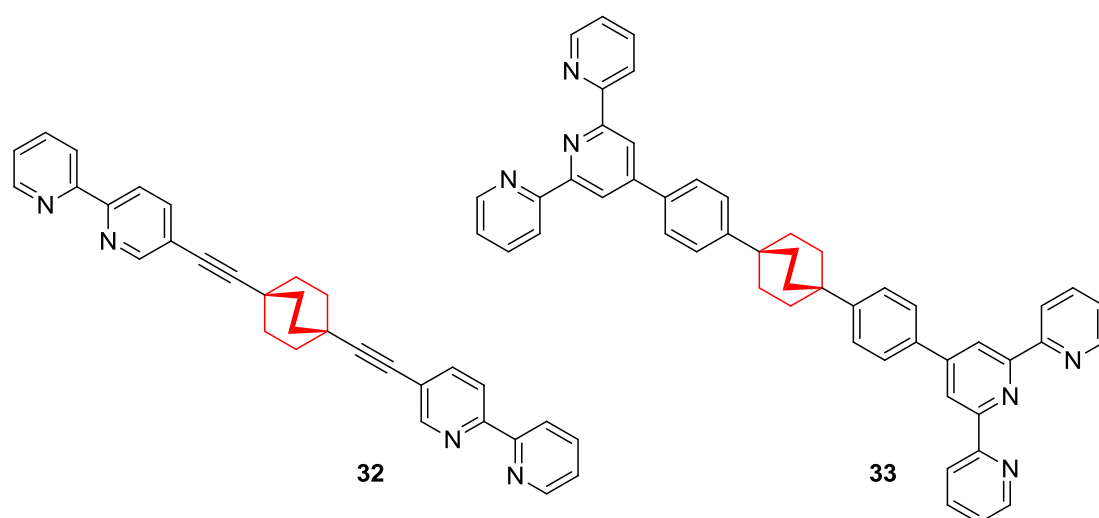
H. E. Cimermanas (H. E. Zimmerman) ir R. D. Mackelvei (R. D. McKelvey) susintetino biciklo[2.2.2]oktano **27** – **31** junginius (9 schema), kurie gauti iš įvairiai pakeistų arilacetono junginių, o biciklinis fragmentas buvo prijungtas rūgštinės intramolekulinės aldolinės kondensacijos reakcijos metu [49, 52].



9 schema

Gauti **27** – **31** junginiai, kuriuose aromatiniai fragmentai sujungti ortogonaliai vienas kito atžvilgiu, buvo panaudoti tyrinėjant elektronų ir energijos pernašas per sotų jungiamąjį elementą [22, 49, 53].

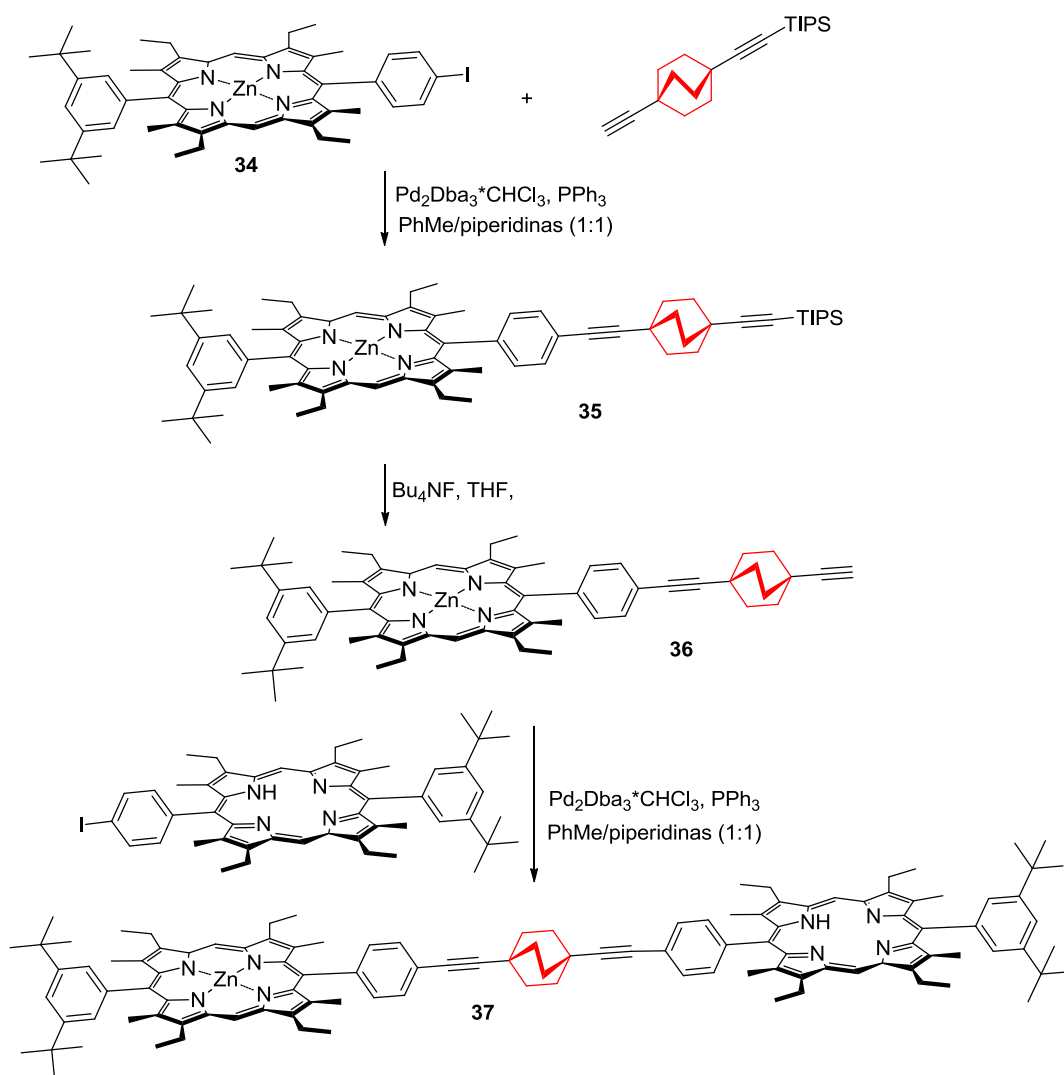
Literatūroje [54-56] taip pat aprašyti panašios struktūros sudėtingesni **32** ir **33** junginiai, kurie buvo susintetinti Suzuki reakcijos sąlygomis sujungiant dvi aromatinės sistemas per tokį patį biciklo[2.2.2]oktano fragmentą (10 schema). Šio tipo molekulės tuo pat metu gali dalyvauti energijos pernašos procesuose ir kartu sudaryti kompleksus su pereinamųjų metalų katijonais. Atstumas tarp metalo centrų kompleksiniuose [2.2']bipiridino junginiuose yra 17 Å, terpiridino – 24 Å.



10 schema

Tačiau buvo nustatyta, kad **27** - **33** junginiuose esantis biciklo[2.2.2]oktano fragmentas slopina elektronų pernašą tarp atskirų molekulės aromatinių sistemų nesužadintoje būsenoje.

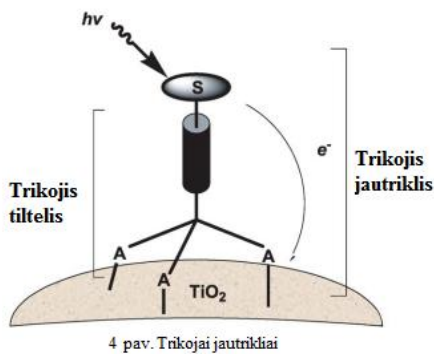
Literatūroje [57, 58] aprašyti ir tarpusavyje palyginti kompleksiniai junginiai - zinko porfirino kompleksai, kurie sintetinami Sonogaširos (Sonogashira) reakcijos sąlygomis [57, 58].



11 schema

Tokiuose junginiuose yra du porfirino žiedai, kurie gali būti sujungti skirtingais jungiančiaisiais fragmentais: biciklo[2.2.2]oktanu (**37**), 1,4-naftilenu ir 9,10-antrilenu (11 schema). Šiek tiek tumpesnės molekulės gaunamos, kai toks fragmentas yra biciklo[2.2.2]oktanas, be to dėl jo suyra bendra visos molekulės konjuguota sistema. Visų šių junginių UV ir matomos srities absorbcijos spektrų maksimumų vertės virš 400 nm, o fluorescencijos – virš 550 nm, bet karkasinis fragmentas nežymiai sumažina kitus parametrus.

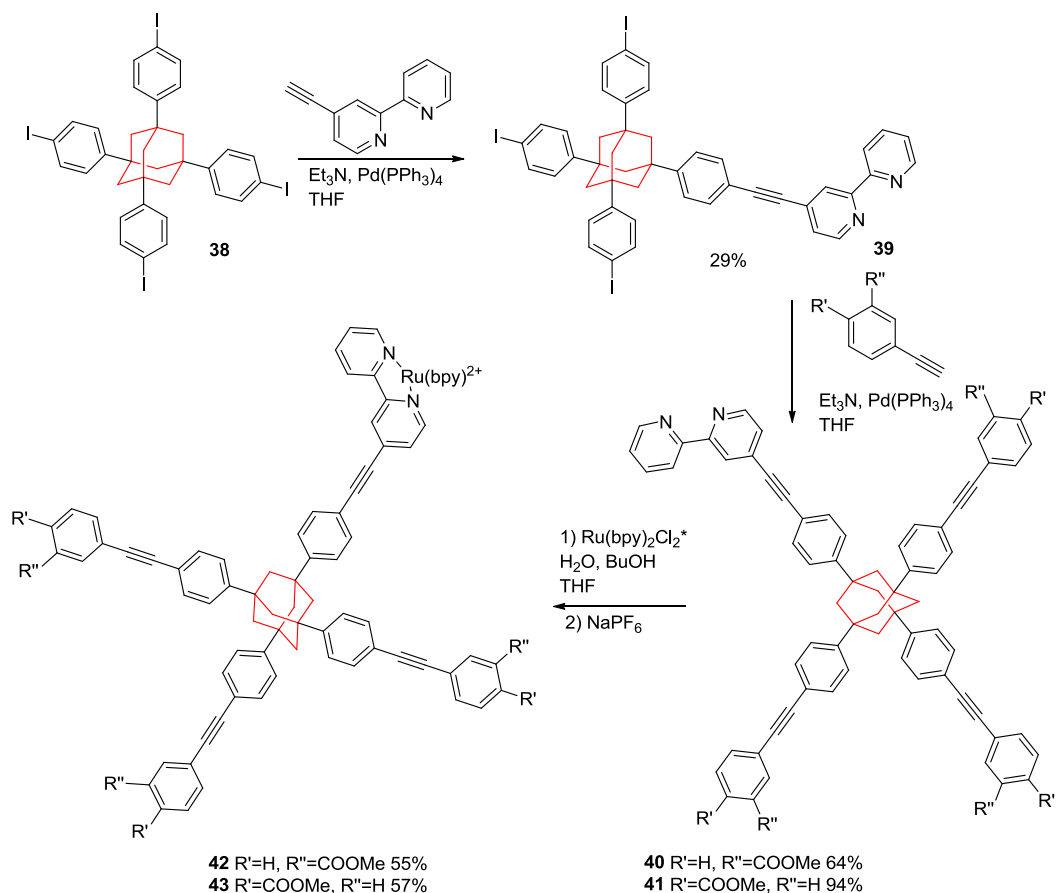
Gauti neigiami rezultatai nesutrukdė alifatinius fragmentus panaudoti kuriant Saulės energijos celes. Jose naudojami saulės spinduliuotei jautrūs dažai [59], iš kurių išskiriama grupė junginių, turinčių adamantano fragmentą. Tokio tipo junginių sintezei buvo panaudotos Sonogaširos (Sonogashira) reakcijos sąlygos (12 schema). Prie adamantano molekulės buvo prijungiamos



„keturios kojos“ (4 pav.), trys iš kurių toliau sujungiamos su atitinkamo metalo oksido (MO_n) paviršiumi.

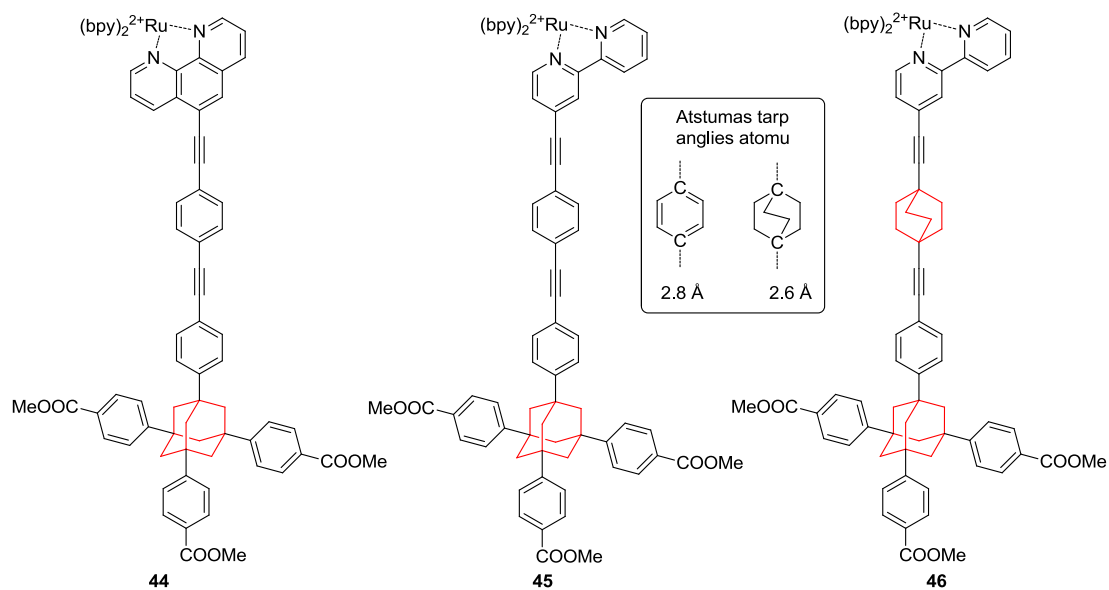
Geriausiai prisitvirtina kojos, turinčios karboksilato ($-\text{COOR}$) arba fosfonato ($\text{PO}(\text{OR})_2$) grupes. Likusi „ketvirtoji koja“ funkcionalizuojama molekule - jautrikiu,

galinčiu sudaryti kompleksus su pereinamųjų metalų jonais.



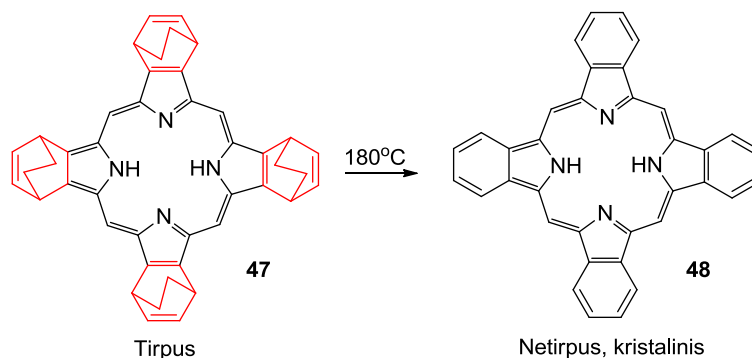
12 schema

Visų gautų kompleksinių **42** ir **43** junginių absorbcijos ir fluorescencijos maksimumų reikšmės yra regimojoje srityje, kas yra būdinga rutenio (II) bipyridino kompleksams [60, 61].



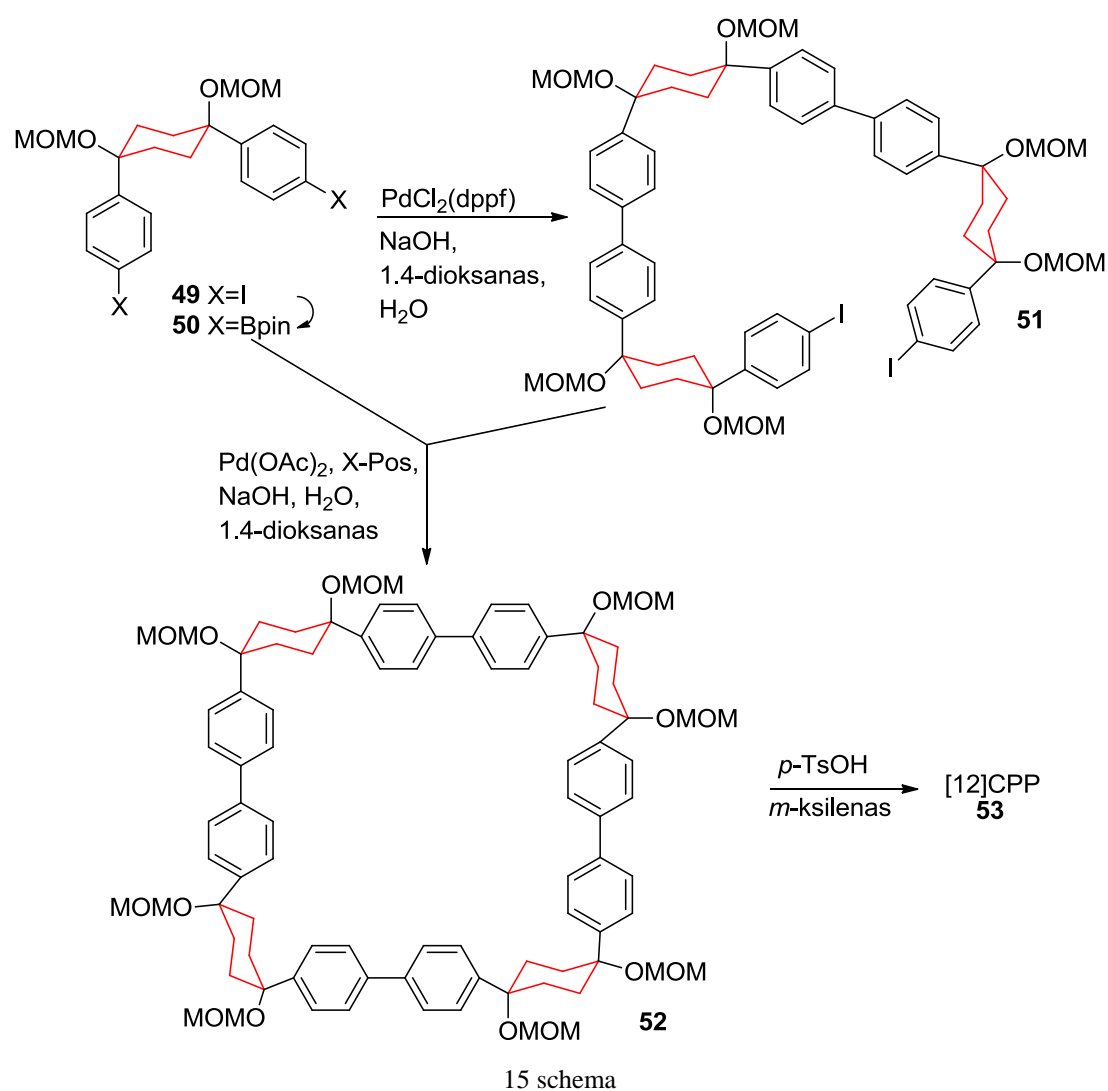
Taip pat nustatytas įdomus faktas, kad biciklo[2.2.2]oktano fragmentą turinčio **46** junginio kvantinė išėiga yra netgi šiek tiek didesnės lyginant su **45** junginiu. Be to parodyta, kad **45** ir **46** molekulių ilgiai yra beveik vienodi (13 schema) [62].

Atskirą junginių, naudojamų Saulės celių kūrime, grupę sudaro porfirino dariniai. Tetrabenzoporfirinas (**48**), dėl savo prasto tirpumo įvairiuose tirpikliuose, nebuvo naudojamas Saulės celėse. Susintetinus junginį (**47**), kuriame porfirinas žiedas yra kondensuotas su biciklo[2.2.2]oktadienu, pasirodė, kad iš jo galima gauti tinkamus fotofizikiniams tyrimams sluoksnius. Šiuos sluoksnius paveikus aukšta temperatūra, iš biciklo[2.2.2]oktadieno gaunamas benzeno žiedas ir susidaro **48** junginys (14 schema). Taip paruošti sluoksniai panaudoti Saulės celėje, pasižymi geru naudingumo koeficientu (5,2 %) ir gali būti pritaikomi praktikoje [63].



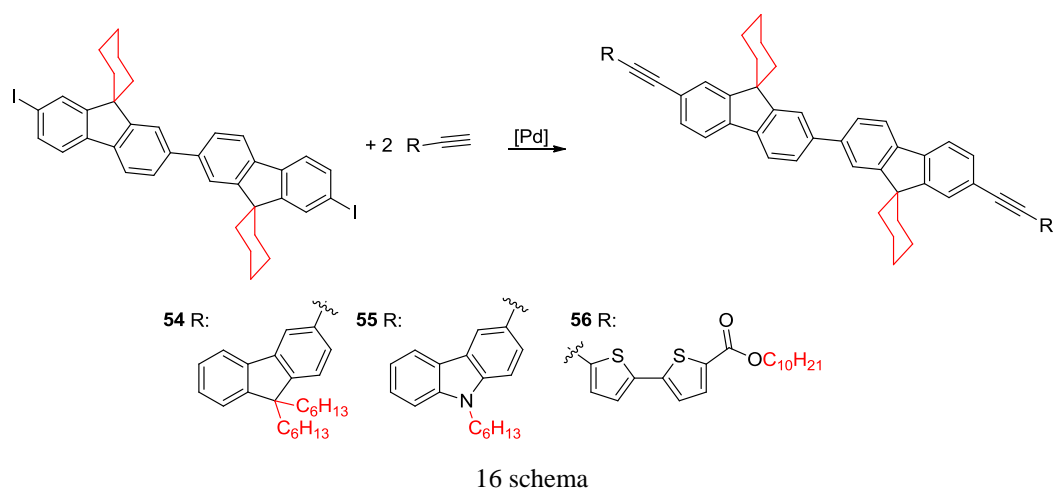
Dar viena svarbi alifatinių ciklinių fragmentų funkcija yra jų panaudojimas tarpinėse policiklinių aromatinių junginių sintezėse. Tokius ciklinius alifatinius fragmentus galima panaudoti sintetinant cikloparafenileno klasės molekules. Šios molekulės įdomios tuo, kad absorbcijos ir fluorescencijos maksimumų vertės priklauso nuo esamo žiedo dydžio. Pavyzdžiui, [12]cikloparafenileno (**53**) absorbcijos maksimumas yra ties 340 nm, o fluorescencijos maksimumas ties 450 nm [64]. Taip pat pastebėta, kad mažėjant žiedo spinduliui, fluorescencijos maksimumas didėja.

Šių molekulių sintezėje naudojamas cikloheksano **49** junginys, iš kurio sintetinamas ciklinis tetrameras, tada cikloheksano žiedai paskutinėje stadijoje paverčiami aromatiniais ciklais (15 schema). Pirmoji tokį sintezės kelią pasiūlė Itami mokslinė grupė [65 - 68].

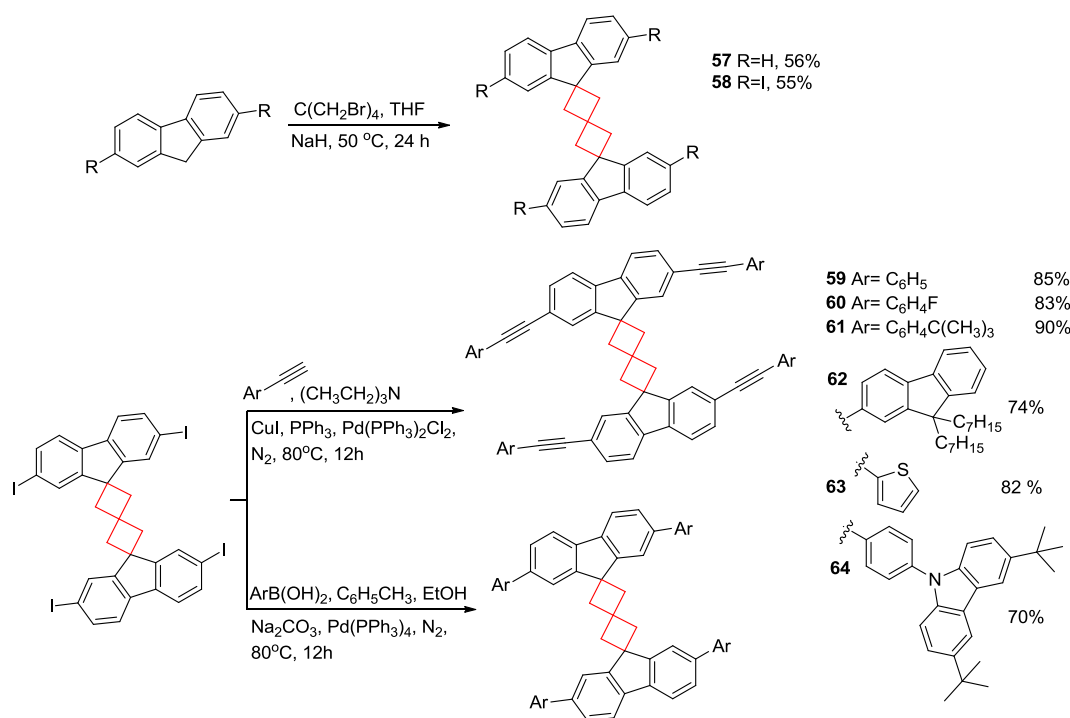


Cikloheksanas gali būti naudojamas ne tik kaip aromatinio fragmento pirmtakas, bet ir kaip komponentas, kuris keičia medžiagos savybes [69]. Taigi, tokiu būdu gauti cikloheksano spirodariniai, lyginant su necikliniais analogais, yra stabilesni ir pasižymi intensyvesne fluorescencija. Šis fragmentas pagerina junginių morfologiją, t.y. sumažina galimų skirtingų konformerų skaičių, $\pi - \pi$ savitvarkos susidarymą ir tarpmolekulinę sąveiką tarp chromoforų kietame būvyje [70, 71].

Panašia linkme dirbdama Italijos mokslininkų grupė susintetino ir ištyrė **54** – **56** junginius, kuriuose cikloheksano žiedas įeina į spiro-fragmentą. Reaguojant 7',7''-dijod-[2',2'']-bis[spiro(cikloheksan-1,9',1'',9''-fluoreni)] ir atitinkamam alkino dariniui Sonogashiros reakcijos sąlygomis buvo gauti prailgintos aromatinės sistemos junginiai (16 schema). Ištyrę **54** – **56** junginius, autoriai patvirtino, kad jie pasižymi aukštesnėmis stiklėjimo temperatūromis.

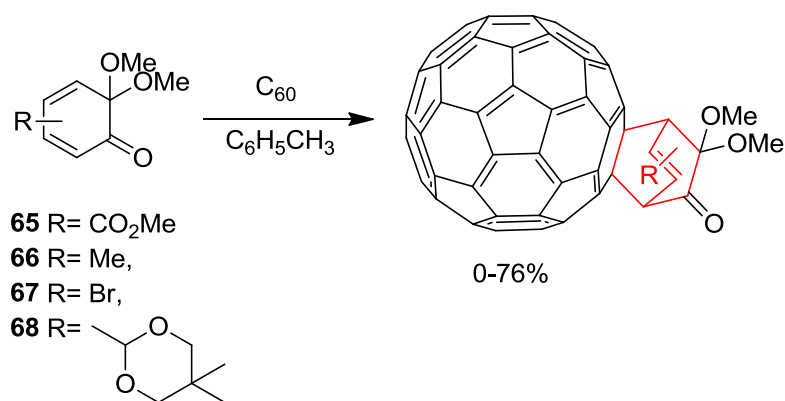


Ne mažiau įdomūs **57** – **64** policikliniai junginiai buvo gauti iš pradžių sujungiant du fluoreno darinius į vieną molekulę, turinčią net tris spiro-fragmentus (17 schema). Visi produktai pasižymėjo skirtingomis spalvomis (nuo ryškiai violetinės iki mėlynos) ir puikiomis kvantinėmis išieigomis (0,81 – 1,0) cikloheksano tirpale [72].



17 schema

Atskirą junginių grupę sudaro fulerenas ir jo dariniai, kurie pasižymi unikaliomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Mokslininkų grupės randa vis naujas jo pritaikymo sritis. Šiuos darbus apibendrina 2013 metais pasirodęs staipsnis, kuriame pateikiami fulereno sintezės būdai ir aprašomi įvairūs jo dariniai [73]. Įvairūs alkilpakaitai padidina fulereno žiedo elektroninį tankį, kartu pagerindami puslaidininkines tokių junginių savybes, todėl įdomūs yra ir junginiai, kuriuose fulerenas yra susijungęs su bicikliniais komponentais.



18 schema

Kaip žinia, HOMO/LUMO reikšmių nustatymas yra svarbus tyrimas preliminariai įvertinant tokias fotofizikines medžiagų savybes, kaip krūvininkų judriai ir jonizacijos potencialai. Taigi, straipsnyje [73] parodyta, kad fulerenas

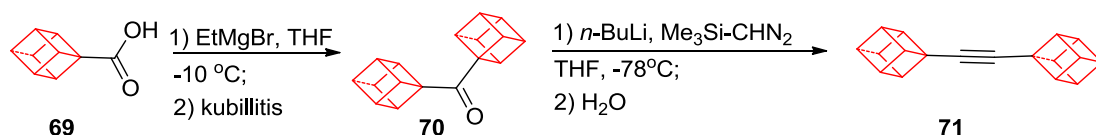
turi žemas LUMO reikšmes, todėl gali būti labai geras dienofilas ir sąveikauti su įvairiais dienais. Tuo pagrindu buvo atliktos Dielso-Alderio reakcijos su įvairiais *o*-benzochinonais (**65** – **68**). Susidariusių produktų išeigos siekė daugiau nei 75% (18 schema) [74 - 76].

Kiti bicikliniai komponentai, pavyzdžiui, biciklo[1.1.1]pentanas, ciklobutanas, cikloheksanas, kubanas, 1.10-dikarba-*closo*-dekarboranas, stelanas, adamantanas ir t.t., gali būti panaudoti oligomerų sintezėje [77 - 86]. Jie gaunami dviem būdais: a) tiksliniu (targeted synthesis) ir b) atsitiktiniu (random synthesis).

Tikslinėje sintezėje atliekami kontruolijuojami virsmai, kurių metu susidaro vienintelis tam tikro ilgio produktas. Dažnai tokio tipo sintezė atliekama keliomis stadijomis, bet taip gautas produktas daug lengviau gryninamas. Atsitiktinės sintezės atveju atliekama mažiau stadijų, bet jos metu susidaro įvairaus ilgio oligomerų mišinys.

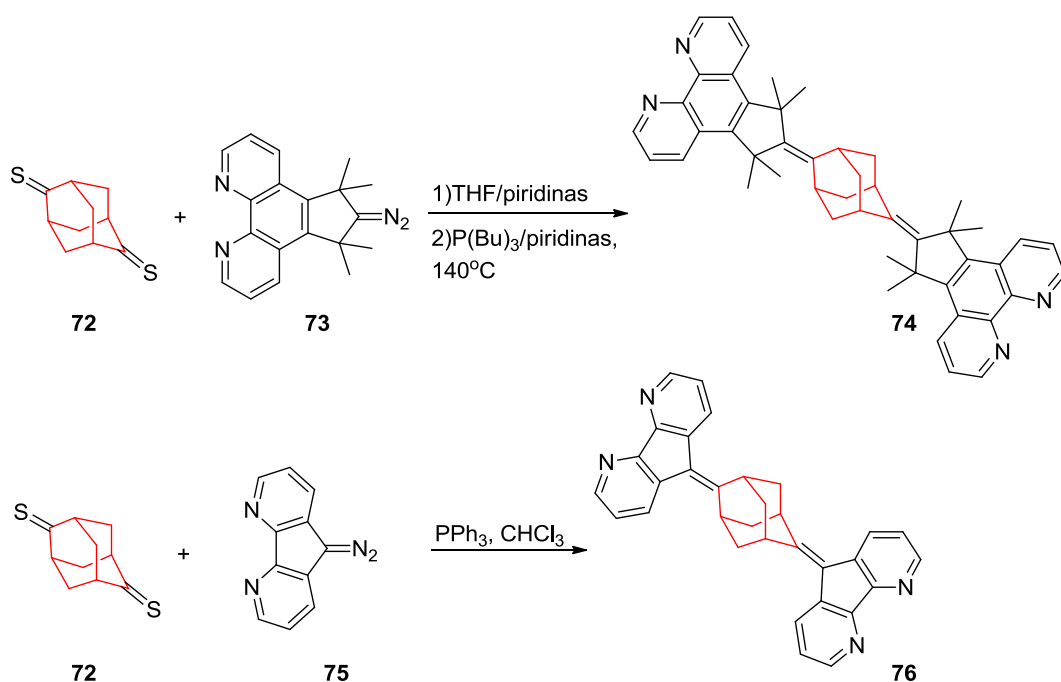
Tam tikro ilgio alifatinių grandinių įvedimas į junginių, ypač daugiažiedžių aromatinių, molekules padidina jų stabilumą ir/ar tirpumą įvairiuose tirpikliuose. Tačiau tokių fragmentų įvedimas dažnai būna sudėtingas, nes reikalauja specialių reakcijos sąlygų [87].

Pavyzdžiui, 19 schemoje pavaizduota acetileno su dviem kubano pakaitais (**71**) sintezės eiga. Toks junginys pasižymi specifinėmis savybėmis: iš vienos pusės jis yra mažai tirpus įprastuose organiniuose tirpikliuose, iš kitos - jis atsparus oksidacijai net laikomas saulės šviesoje arba kaitinamas [88].



19 schema

S. Bernhardas (S. Bernhard) ir P. Belseris (P. Belser) susintetino **74** ir **76** junginius, kuriuose jungiamasis elementas yra adamantano fragmentas (20 schema). Jie taip pat pasižymėjo stabilumu. Be to, tokio tipo struktūros gali būti panaudotos kaip ligandai koordinacinėje chemijoje [89, 90].

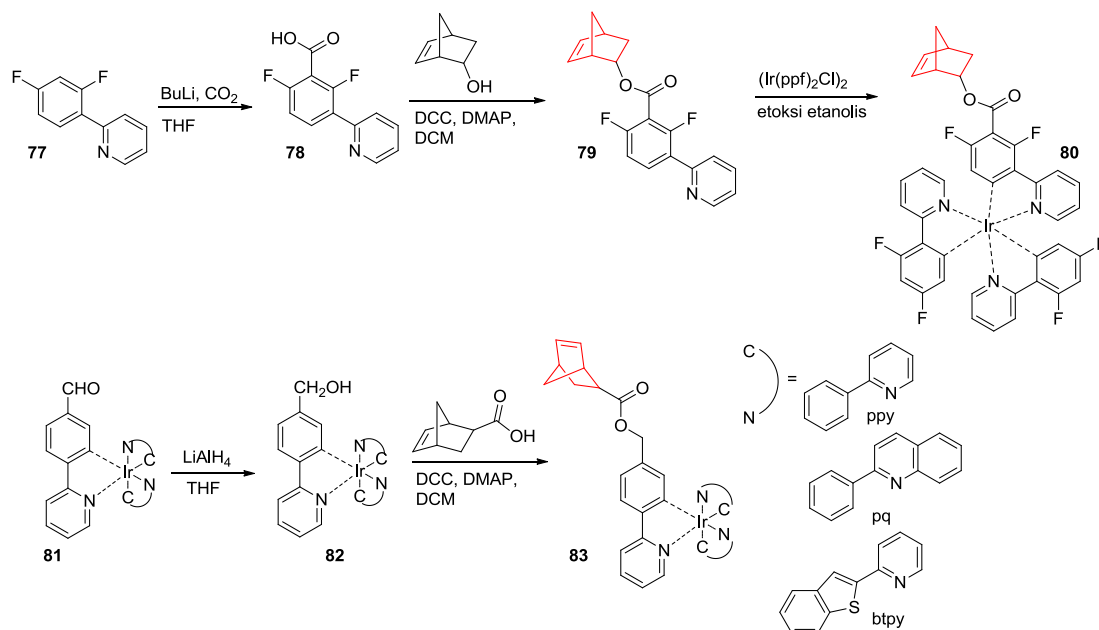


20 schema

Įdomų darbą atliko JAV mokslininkų grupė, sintetindama kompleksus ir tirdama jų polimerizacijos reakcijas [91, 92]. Šiai sintezei jie panaudojo norborneno fragmentą, kuris lengvai polimerizuojasi (20 schema). Lyginant tokių darinių skylinį laidumą su poliakrilato pagrindą turinčio polimero skyliniu laidumu, buvo nustatyta, kad pirmuoju atveju jis būna žymiai didesnis [93].

Monomeras, turintis norborneno fragmentą, leidžia reguliuoti polimero molekulinę masę. Be to tiriant šį polimerizacijos metodą, autoriai pastebėjo, kad jį naudojant įvairios reaktingos funkcinės grupės išlieka nepakitusios.

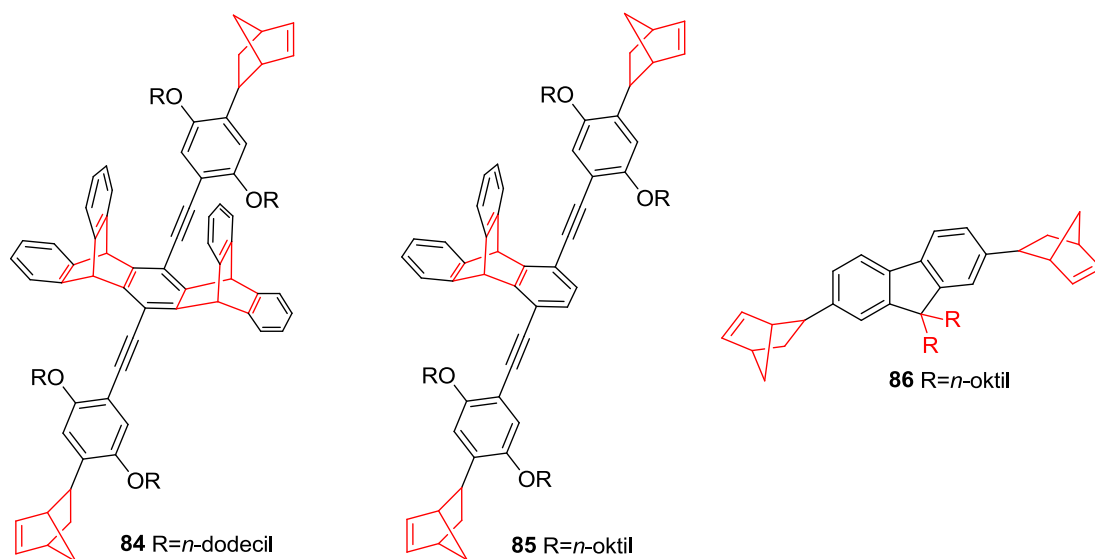
21 schemeje yra pateikti pavyzdžiai, kuriuose parodyta **80** ir **83** norborneno monomerų sintezės eiga [94]. Kaip matyti, kompleksinį junginį galima gauti tiek sintezės pradžioje, tiek paskutinėje stadijoje. Pagrindinė stadija šiose sintezėse yra esterinimo reakcija, kurios metu norborneno komponentas prijungiamas prie atitinkamo junginio.



21 schema

Taip pat reikėtų paminėti, kad nelanksčios struktūros savitvarkiai π – konjuguoti dariniai pasižymi įvairiomis mechaninėmis savybėmis [95]. Šių junginiai sintezė yra pakankamai sudėtinga. Plačiausiai iš jų pritaikomi ir geriausiai ištirti įvairūs politiofenai [96 - 99], greta jų žinomi ir biciklinį komponentą turintys kopolimerai [100].

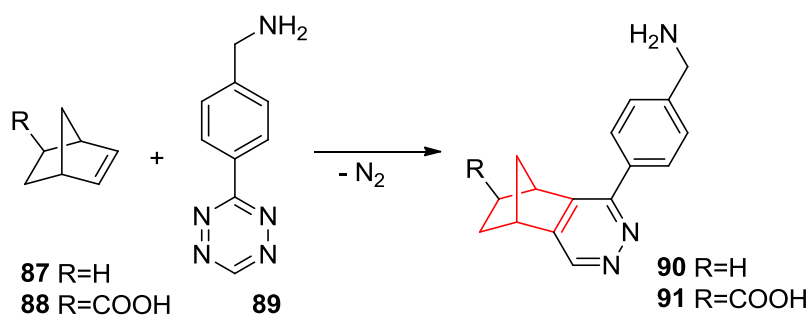
Įdomios struktūros junginių pavyzdžiai aprašyti straipsniuose [101 – 103]. Šiuose junginiuose bicikliniai fragmentai (biciklo[2.2.2]oktanai) jungia kelis aromatinčius žiedus, kurie yra skirtingose plokštumose (22 schema).



22 schema

Autoriai ištyrė, kad iš tokio tipo **84**, **85** junginių susintetinti polimerai pasižymi elastomerinėmis fluorescuojančiomis savybėmis.

Reikėtų išskirti seriją straipsnių, kuriuose autoriai aptaria vėžinių ląstelių *in situ* žymėjimą pasinaudojus organinių dažų ir biomolekulių sąveika. Straipsnio autoriai pritaikė puslaidininkinius nanokristalus, taip vadinamus kvantinius taškus (ODs), vėžinių ląstelių vizualizacijai. Kvantiniams taškams gauti naudojamos „Click“ tipo reakcijos [104 - 108], tačiau žinoma tik nedaug tokių reakcijų, kurioms nereikia katalizatoriaus, ypač vandeninėje terpėje [109, 110]. Šiuo atveju yra pritaikyta Dielso-Alderio reakcija (23 schema) tarp įvairiai pakeistų **87**, **88** norborneno darinių ir **89** tetrazino [104, 105, 111 - 113].

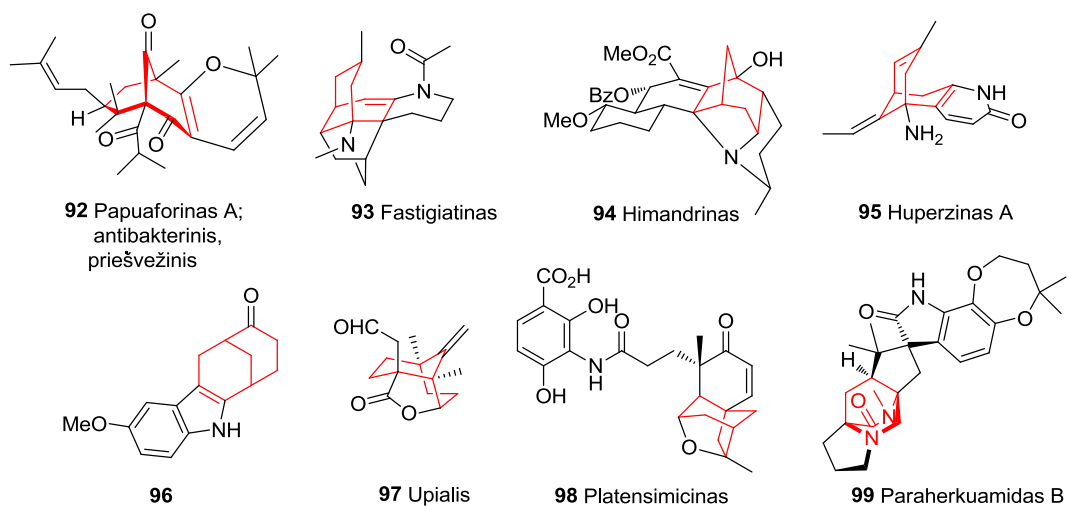


23 schema

Šios reakcijos pasižymi dideliu greičiu. Susidaręs 3-(4-benzilamino)-1,2,4,5-tetrazinas yra stabilus buferiniame tirpale. Jo reakcijos su *trans*-ciklooktenu greitis apytiksliai lygus $\sim 6000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o su norbornenu - $2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [114 - 121].

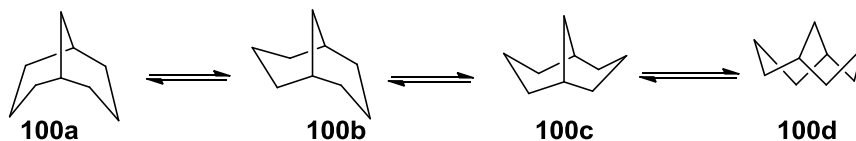
1.2. Biciklinės struktūros

Junginiai, turintys biciklinius fragmentus, yra įdomūs daugeliu aspektų, tačiau iš viso jų savybių spektro galima išskirti kelias svarbesnes. Visų pirma reikia pastebėti, kad tokie gamtiniai junginiai pasižymi įvairiu biologiniu aktyvumu, tame tarpe priešmikrobiniu, antioksidantiniu, priešvėžiniu, antidepresantiniu ir kt. poveikiu (24 schema) [123 - 132]. Didžioji dauguma šių junginių yra išskiriama iš augalų.



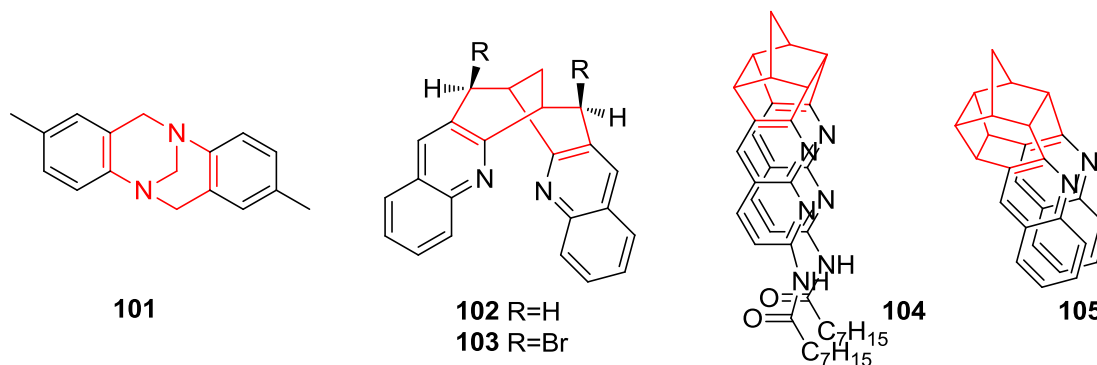
24 schema

Iš kitos pusės biciklinės alifatinės struktūros gali būti panaudotos įvairiems organinės chemijos tyrimams [133]. Taip pat reikia pabrėžti, kad biciklo[3.3.1]nonano žiedų sistema gali egzistuoti keliose konformacijose: dvigubos kėdės, vonios-kėdės, dvigubos vonios, *twist* – konformacijoje (25 schema).



25 schema

Stabiliausia iš šių konformacijų yra kėdės – kėdės konformacija, todėl daugelis biciklo[3.3.1]nonano darinių dažniausiai yra dvigubos kėdės konformacijoje [134, 135].



27 schema

Taigi, biciklo[3.3.1]nonano junginiai, pasižymintys įdomia geometrija ir specifinėmis savybėmis, yra naudojami konstruojant supramolekulinės struktūras (27 schema). Savo ruožtu tokios supramolekulinės struktūros yra

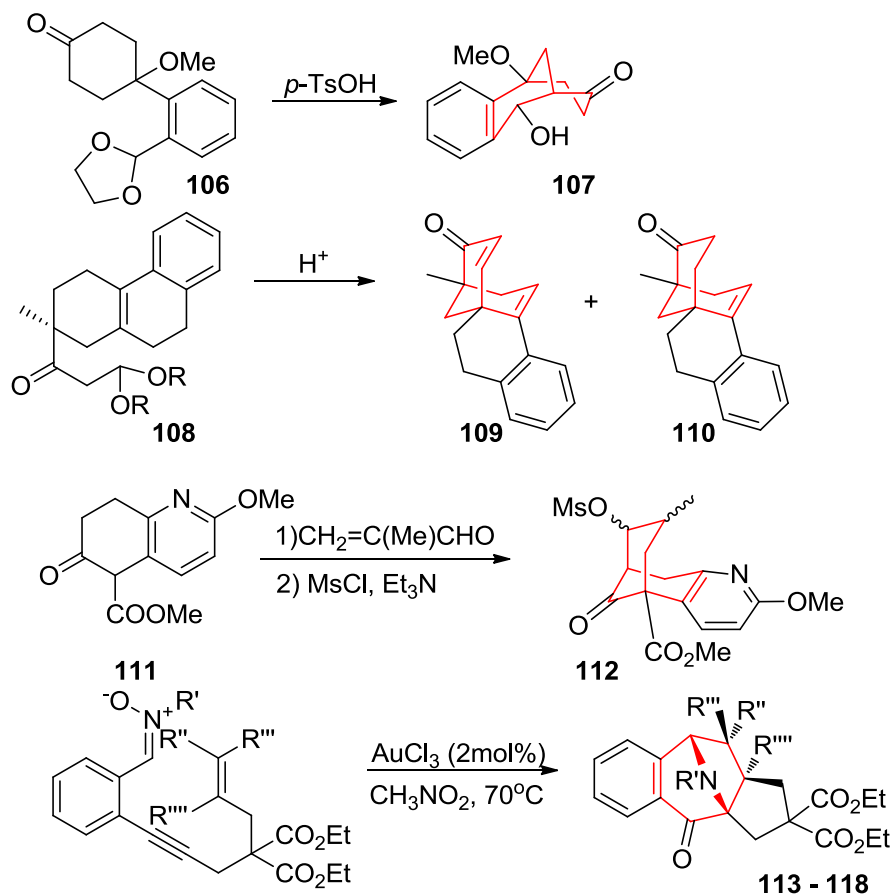
naudingos tyrinėjant susidarancias silpnasias sąveikas tarp molekulių, mokantis jas panaudoti ir kontroliuoti. Naujų nekovalentinių sąveikų indentifikavimas ir jų reikšmės išaiškinimas tvarkiųjų struktūrų sudaryme panaudojant tokio tipo junginius yra svarbi sritis, kurią plėtoja kelios mokslininkų grupės [136 - 138].

Kondensuotų su aromatiniais fragmentais biciklinių junginių sintezė

Alicikliniai, siauresne prasme bicikliniai alifatiniai junginiai yra įdomūs tyrinėtojams dėl jų suteikiamos galimybės juos pritaikyti sprendžiant įvairias problemas, pavyzdžiui, sintetinant vaistus [139 - 141] ar nagrinėjant specifines elektrociklizacijos, Vitigo (G. Wittig) ar Michaelio (A. M. Michael) prisijungimo reakcijas [142 - 150].

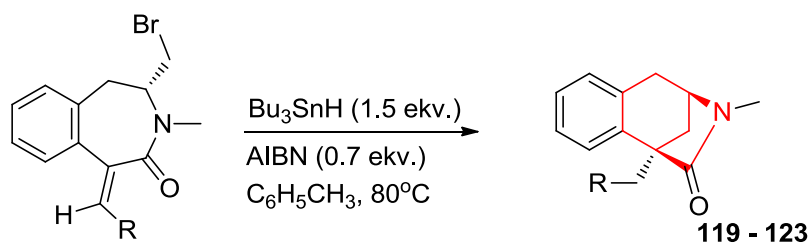
Biciklinių junginių intezės būdai gali būti suskirstyti į dvi grupes:

1. Biciklinio fragmento sudarymas iš pradinio junginio, turinčio tinkamas funkines grupes, dažniausiai karbonilines, hidroksi-, aminogrupes. Tokie pradiniai nebicikliniai junginiai veikiami įvairiais reagentais toliau ciklizuojasi susidarant antram ciklui. Tam tikslui pasiekti naudojamos įvairių tipų reakcijos, bet didžiausią dalį sudaro kondensacijos, nukleofilinio prisijungimo ir persigrupavimo (Šmidto (K. F. Schmidt), Prinso (H. J. Prins)) reakcijos, taip pat taikomas metalo katalizuojamas cikloprisijungimas, radikalinis cikloprisijungimas **119 - 123** ir t.t. (28 ir 29 schema) [142 - 150]. Radikalinio tipo reakcijos dažniausiai naudojamos, sintetinant gamtinius tiltelinius junginius. Taip pat šiam tikslui sėkmingai pritaikomos pereinamųjų metalų katalizuojamos reakcijos.



	R'	R''	R'''	R''''	Išeiņa, %
113	Bn	H	H	H	82
114	Bn	H	H	Me	59
115	Bn	Me(H)	H(Me)	H	80
		E/Z = 3:1			
116	Bn	Me	Me	H	67
117	Bn	CO ₂ Me	CO ₂ Me	H	83
118	Me	H	H	H	75

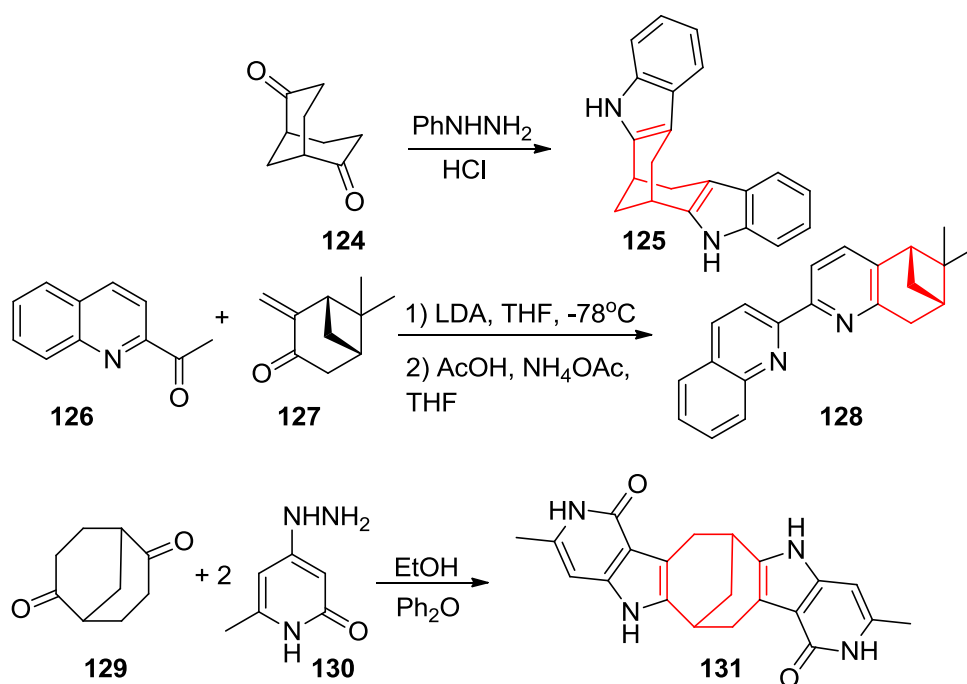
28 schema



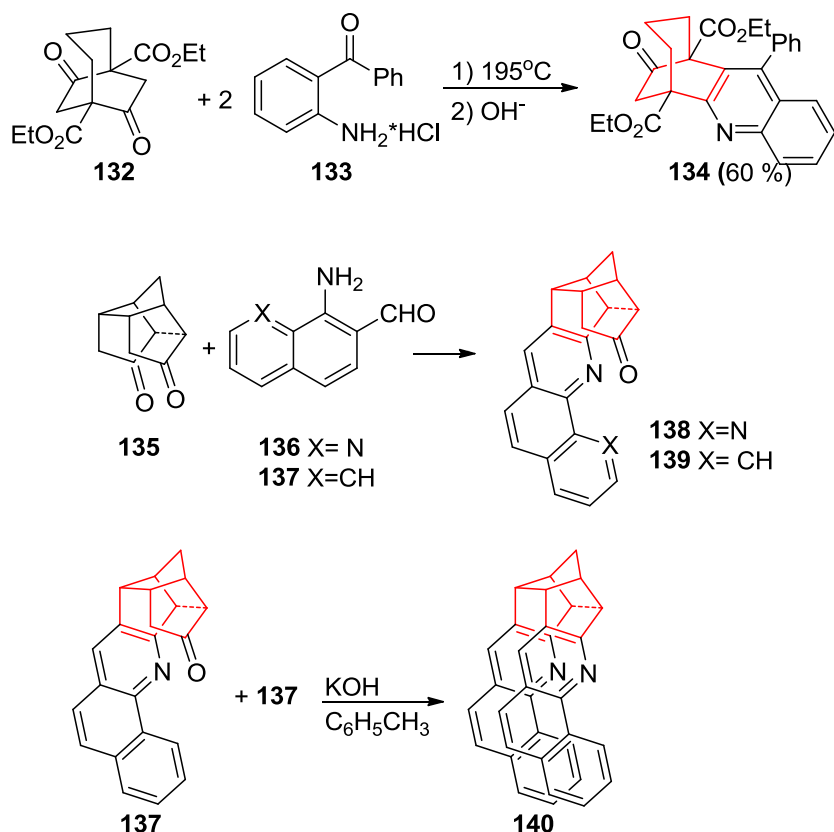
	R	Išeiņa, %
119	Ph	71
120	<i>i</i> Pr	81
121	Me	81
122	TIPS	55
123	H	45

29 schema

2. Jau esamo biciklinio fragmento, kaip pavyzdžiui **124**, **127**, **132**, **135** ar **139** junginių modifikavimas norimais pakaitais (11, 12, 30 ir 31 schema). Paprastai tokio tipo karbonilinių junginių reakcijose naudojamos bazės. Susidarę tarpiniai junginiai atskelia vandens molekules ir duoda pageidaujamą heterociklinę sistemą. Tokiu būdu gaunami **128**, **138**, **139** ar **140** kondensuoti heterocikliniai tilteliniai junginiai [151 - 157]. Kondensuojant rūgštinėje terpėje ar aukštoje temperatūroje taip pat susidaro **125**, **131** ar **134** junginiai.

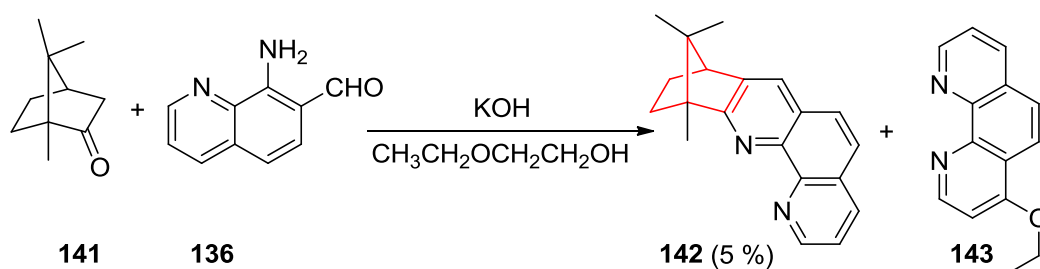


30 schema



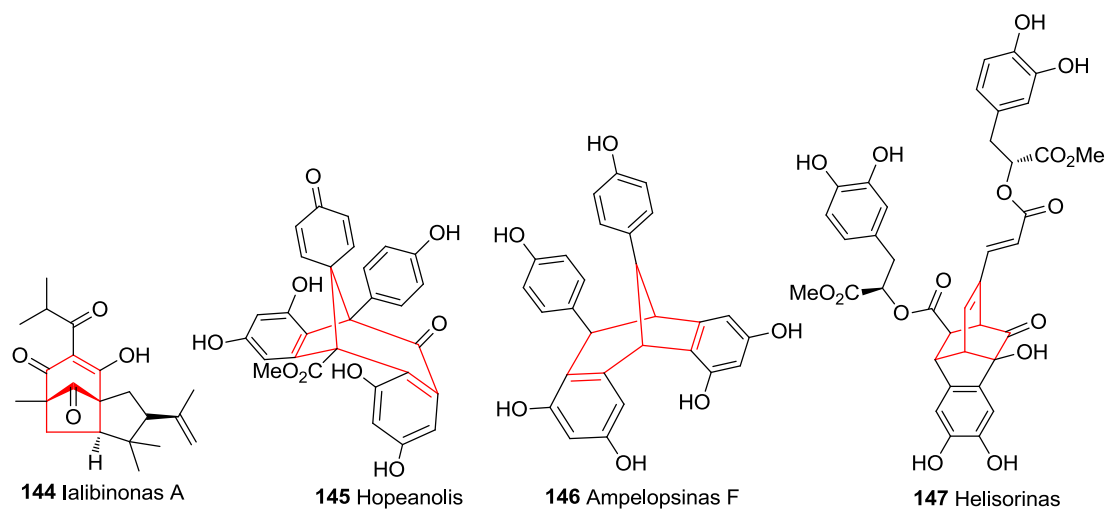
31 schema

Atskirai reikia paminėti kamparą (**141**), kuris Friedlianderio (Friedländer) kondensacijos metu turėtų sudaryti vienintelį reakcijos **142** produktą (32 schema). Atliekant tokią sintezę (+)(*1R,4R*)-kamparas (**144**) buvo veikiamas 8-amino-7-chinolinkarbaldehidu (**136**) šarminėje terpėje. Ši reakcija reikalauja aukštesnės temperatūros, kadangi karbonilinė anglis yra erdviškai ekranuota ketvirtiniu anglies atomu, dėl ko turėtų sumažėti reakcijos išeiga. Taigi buvo nustatyta, kad susidaro mažiau kaip 5% laukiamo (-)-1′,1′7′-trimetilbiciklo[2.2.1]heptan[2′,3′-b]-1,10-fenantrolino (**142**), o pagrindinis produktas yra 3-etoksi-1,10-fenantrolinas (**143**).



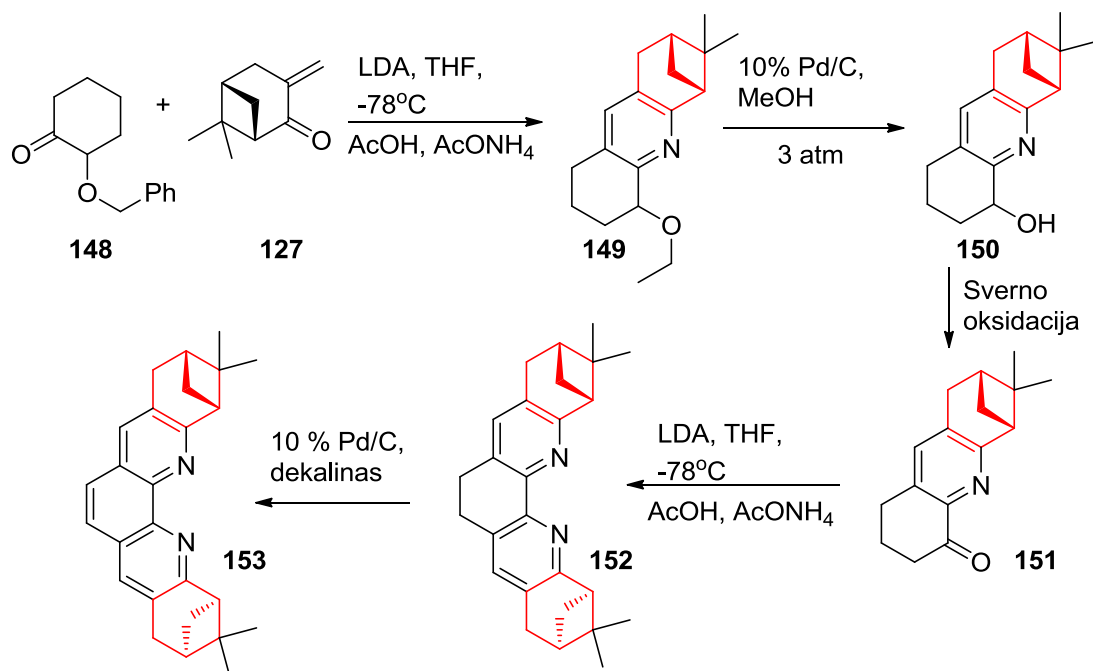
32 schema

Bicikliniai alifatiniai junginiai dėl savo suvaržytos struktūros gali būti pritaikyti sintetinant atitinkamus ligandus. Gamtoje aptinkami analogai **147** - **150** (33 schema).



33 schema

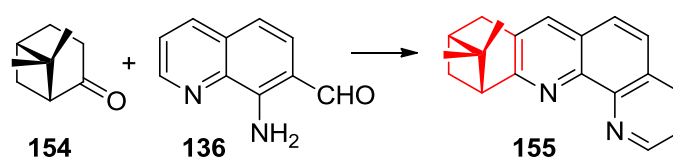
Yra žinomi ligandai, kuriuose biciklo[3.1.1]heptanas yra kondensuotas su 2,2'-bipiridinu arba 1,10-fenantrolinu. Tokio tipo ligandai su Cu(I) sudaro kompleksus, kurie katalizuoja alilinės padėties cikloalkenų oksidaciją [158 - 160]. **153** ligando sintezė pateikta 34 schemoje.



34 schema

2-Benziloksicikloheksanonas (**148**) veikiamas (*1R, 5R*)-3-metilenopinonu (**127**), esant LDA, žemoje temperatūroje. Susidaro benzilinis (**149**) junginys, kuris redukuojamas į karbinolį. Kitoje stadijoje karbinolio hidroksigrupė oksiduojama ir kartojama kondensacijos reakcija, susidarant **152** junginiui. Šis junginys dehidrinamas, naudojant katalitinį Pd/C kiekį dekaline.

1998 metais E. C. Riesgo (E. C. Riesgo) ir kolegų publikuotame straipsnyje buvo aptarta **155** ligando sintezė (35 schema) [161, 162].

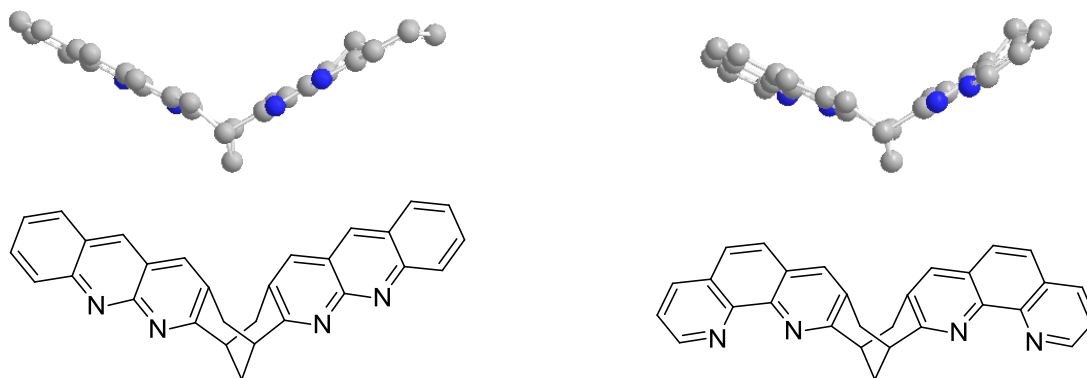


35 schema

Visi šie pavyzdžiai, pateikti literatūros apžvalgoje, rodo, kad karkasinės struktūros aromatiniai heterocikliniai junginiai yra sintetinami, tiriami ir pritaikomi įvairiose srityse. Taigi, tokių panašių naujų junginių, turinčių biciklinį fragmentą, sintezė ir įvairių fizikocheminių savybių tyrimas gali duoti naudingus praktikoje pritaikomus rezultatus.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Kaip jau buvo minėta, vienas iš šio darbo tikslų – susintetinti biciklinius neplokštuminius („non-planar“) tipo junginius, turinčius savo sudėtyje heterociklinius žiedus (5 pav.).



5 pav. Neplokštuminiai junginiai

Tokių junginių sintezei puikiai tinka kondensacijos reakcijos. Nors šio tipo reakcijos žinomos seniai, bet literatūros apie biciklinių alifatinių darinių sintezę tokiais metodais nėra gausu. Pati kondensacijos reakcija priklauso nuo daugelio faktorių (katalizatoriaus, substrato, tirpiklio, reakcijos laiko ir t.t.).

Modeliniais bicikliniais junginiais buvo pasirinkti biciklo[3.3.1]nonano ir biciklo[3.3.0]oktano dariniai. Pradiniai **I**, **IIIa**, **IIIb**, **IIIc**, **XIIa**, **XIIb**, **XXVa** ir **XXVb** bicikliniai karboniliniai junginiai buvo susintetinti pagal žinomas metodikas [163 - 169].

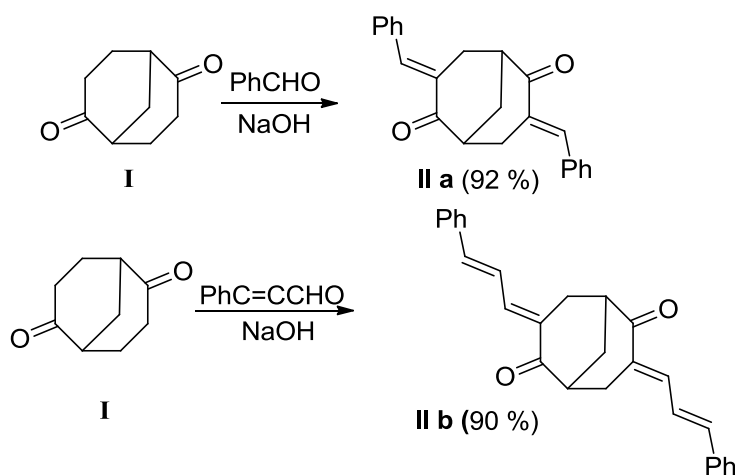
Priklausomai nuo jų žieduose esančių funkcinų grupių padėčių, jie gali būti toliau įvairiai funkcionalizuojami. Pavyzdžiui, naudojant biciklo[3.3.1]nonan-2,6-dioną (**I**), turintį molekulėje dvi karbonilgrupes, galima susintetinti ne tik di-1,10-fenantrolino ar 1,8-naftiridino darinius, bet ir junginius su skirtingais heterocikliniais fragmentais. Tokias molekules tiesiog būtų galima pavadinti „dviveidėmis“, nes tie skirtingi heterocikliniai fragmentai galėtų pasižymėti visiškai skirtingomis savybėmis.

Šiems junginiams susintetinti naudojamos kondensacijos reakcijos. Jose gali dalyvauti bicikliniai α,β -nesotieji karboniliniai junginiai, α -halogenketonai ar tiesiog patys ketonai.

2.1. Biciklinių α,β -nesočiųjų karbonilinių junginių sintezė

α,β -nesotieji karboniliniai junginiai taip pat gali būti sėkmingai panaudojami, sintetinant daugelį heterociklinių sistemų, pavyzdžiui, pirazolus ir chinolinas [170 - 172]. Tokie pirmtakai klasikiniu metodu gaunami ištirpinus ketoną ir aromatinį aldehydą poliniame tirpiklyje, esant šarmui. Šią reakciją mes atlikome kitokiomis sąlygomis: sutrinant ir tarpusavyje sumaišant karbonilinius junginius lygaus paviršiaus grustuvėlyje be tirpiklio, esant katalitiniam natrio hidroksido kiekiui. Tokias sąlygas galima apibūdinti kaip „žaliąją chemiją“ (green chemistry), nes nenaudojami tirpikliai, sutrumpėja reakcijos trukmė, gaunama mažiau pašalinių produktų ir palengvėja galutinio junginio gryninimas.

Pradžioje buvo sintetinami žinomi bicikliniai α,β -nesotieji karboniliniai junginiai, kad būtų patikrintas šios metodikos tinkamumas (36 schema). 3,7-dibenzilidenbiciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**IIa**) ir 3,7-dicinamilidenbiciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**IIb**) struktūros pirmą kartą buvo aprašytos dar 1913 metais vokiečių mokslininkų H. Mejerveino (H. Meerwein) ir V. Šiurmano (W. Schürmann) [173].



36 schema

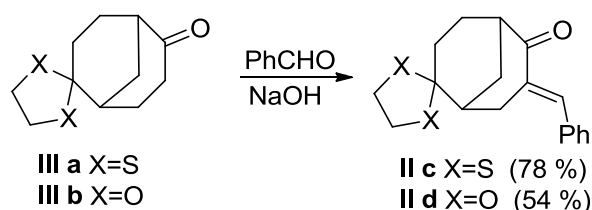
Pagal klasikinę metodiką į reakcijos mišinį, kuriame ištirpinti biciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas **I** ir atitinkamas aromatinis aldehydas, lašinamas sotus natrio hidroksido tirpalas. Gauti produktai paprastai išskiriami, filtruojant ir perkristalinant gautas nuosėdas. Daug vėliau rusų mokslininkų grupė taip pat

sintetino 3,7-dibenzilidenbiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dioną (**IIa**) naudojant kalio hidroksidą arba veikdami UV spinduliuote [174, 175].

Sintetinant pagal mūsų patobulintą metodiką buvo sutrumpinta reakcijos trukmė, produktų išeigos padidėjo virš 90 %. Susintetinto 3,7-dicinamilidenbiciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**IIb**) identifikavimą labai apsunkino jo mažas tirpumas įvairiuose organiniuose tirpikliuose, dėl ko nepavyko užrašyti šio junginio ^{13}C BMR spektro.

Taigi, tokia triboreakcija (triboreaction) kietoje fazėje gali būti naudojama biciklinių pirmtakų sintezėje.

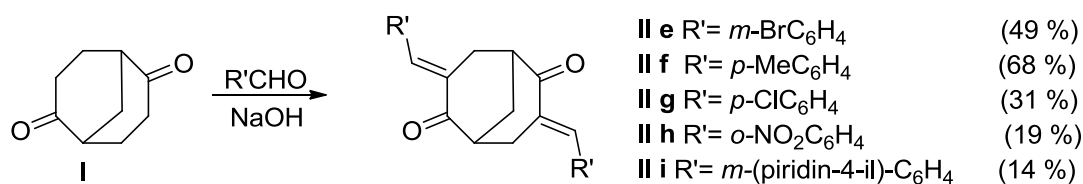
Naudojant tą pačią sintezės metodiką, toliau buvo tiriami faktoriai, įtakojantys šios kondensacijos pritaikymą. Iš pradžių tiriant **IIIa** ir **IIIb** monoblokuotų darinių kondensacijas buvo patikrintas blokuojančios grupės stabilumas aukščiau aprašytais reakcijos sąlygomis (37 schema).



37 schema

Kaip parodė rezultatai, šiais atvejais blokuojančios grupės išliko ir susidarė **IIc** ir **II d** produktai. Šių junginių ^1H BMR spektruose stebimi etilenditio- ir etilendioksigrupių protonų signalai ties 3,30 – 3,39 ir 3,94 – 4,06 m. d. Abiejų junginių IR spektre identifikuotos karbonilgrupių virpesių juostos ties 1674 cm^{-1} .

Šie rezultatai paskatino patikrinti skirtingų aldehydų tinkamumą tokiai metodikai. Iš pradžių buvo bandyta susintetinti žinomą biciklinį α,β -nesotųjį karbonilinį junginį, 3,7-di-*m*-brombenzilidenebiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dioną (**IIe**) (38 schema).

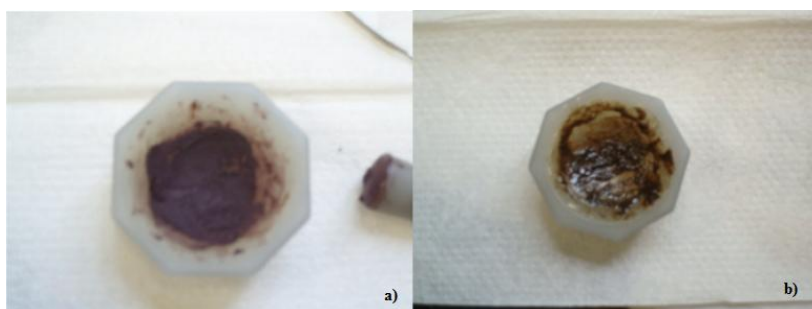


38 schema

Gautas biciklinis α,β -nesotusis karbonilinis junginys (**IIe**) 49 % išeiga [176]. Toliau tiriant šią reakciją, buvo naudojamas tas pats ketonas – biciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas (**I**) – ir skirtingi aromatiniai aldehidai.

Veikiant **I** diketoną aromatiniais aldehidais, turinčiais metil-, chlor-, nitrogrupės įvairiose žiedo padėtyse, reakcijos vyko analogiškai. Mažiausia išeiga buvo gautas kondensacijos produktas (**IIIi**), aromatinio žiedo *m*-padėtyje turintis piridino fragmentą. Visų **IIIf** – **IIIi** junginių struktūros buvo nustatytos IR, ^1H , ^{13}C BMR spektroskopijos duomenimis ir patvirtintos elementine analize.

Atliekant šią reakciją su nitrodariniais buvo pastebėtas dar vienas įdomus cheminis efektas, taip vadinamas cheminis degimas be sprogo (deflagracija, 6 pav. A). Tai patvirtino ir analogiška sintezė naudojant 8-nitrochinolin-7-karbaldehidą, kurios metu reakcijos mišinys taip pat staigiai patamsėjo, kaip ir *o*-nitrobenzaldehido atveju (6 pav. B).



6 pav.: a) reakcija su *o*-nitrobenzaldehydu; b) reakcija su 8-nitrochinolin-7-karbaldehydu

Šių reakcijų palyginimas pateikiamas 2 lentelėje. Kaip matyti iš lentelėje pateiktų duomenų reakcijų trukmė ir išeigos priklauso nuo pradinių medžiagų agregatinio būvio. Jei aldehidai yra skysti, reakcijos laikas žymiai sutrumpėja, o išeigos žymiai didesnės. Jei aldehidai kieti, reakcijos trunka ilgiau, o kondensacijos produktų išeigos mažesnės arba susidaro įvairūs pašaliniai produktai.

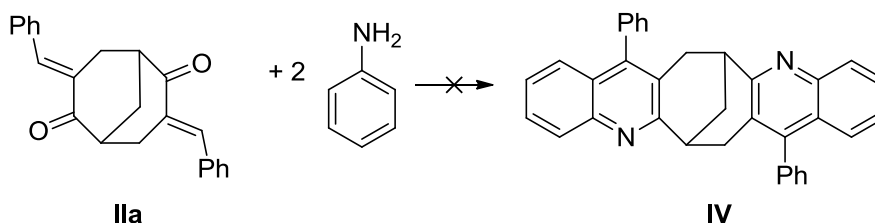
2 lentelė. Biciklinių ketonų **I**, **IIIa** ir **IIIb** ir aromatinių aldehidų reakcijos be tirpiklio esant NaOH

Produkto Nr./ lyd. temp. (°C)	Aldehidai/ lyd. temp. (°C)	Ketonas Nr	Laikas, min	Išieiga ^(a) , %
IIa /194-196 ^(b,c)	PhCHO /-26	I	5	92
IIb /245-246 ^(b,d)	PhCH=CHCHO/-7,5	I	5	90
IIc /156-158	PhCHO /-26	IIIa	6	78
IId /149-150	PhCHO /-26	IIIb	6	54
IIe /133-136 ^(c)	m-BrC ₆ H ₄ CHO/ 18-21	I	10	49
IIf /172-175	p-MeC ₆ H ₄ CHO/ -6	I	6	68
IIg /208-211	p-ClC ₆ H ₄ CHO/ 45-50	I	10	51
IIh /92-93	o-NO ₂ C ₆ H ₄ CHO/ 43	I	15	19
- /-	p-(Me) ₂ NC ₆ H ₄ CHO/74	I	20	-
- /-	PhC≡CCHO/ 75 ^(e)	I	20	-
IIIi /200-201	m-(piridin-4-il)C ₆ H ₄ CHO/ 163	I	15	14
- /-	8-nitrochinolin-7-karbaldehidai/168-171	I	20	-

(a) išieiga po gryninimo; (b) [173]; (c) [174]; (d) ¹H BMR spektrui buvo išskirtas analitinis kiekis; (e) vir. temp. (°C)/20mmHg

2.2. Biciklinių α,β -nesočiųjų karbonilinių junginių panaudojimas, sintetinant heterociklines sistemas

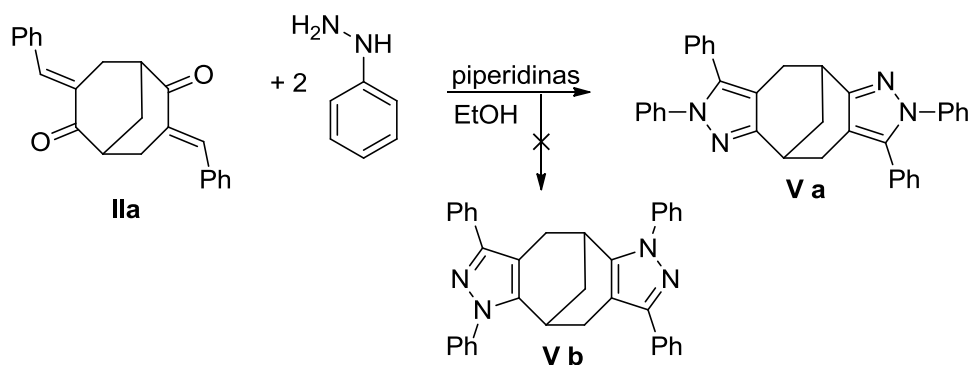
Veikiant 3,7-dibenzilidenbiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dioną (**IIa**) anilinu Diobnerio – Milerio (Döbner – Miller) (trifluoracto rūgštis, verdantis toluenas) arba Skraupo (Skraupe) reakcijos sąlygomis (H₂SO₄, 3-nitrobenzensulfonrūgšties natrio druska), kondensacijos reakcijos produktas **IV** nesusidarė (39 schema).



39 schema

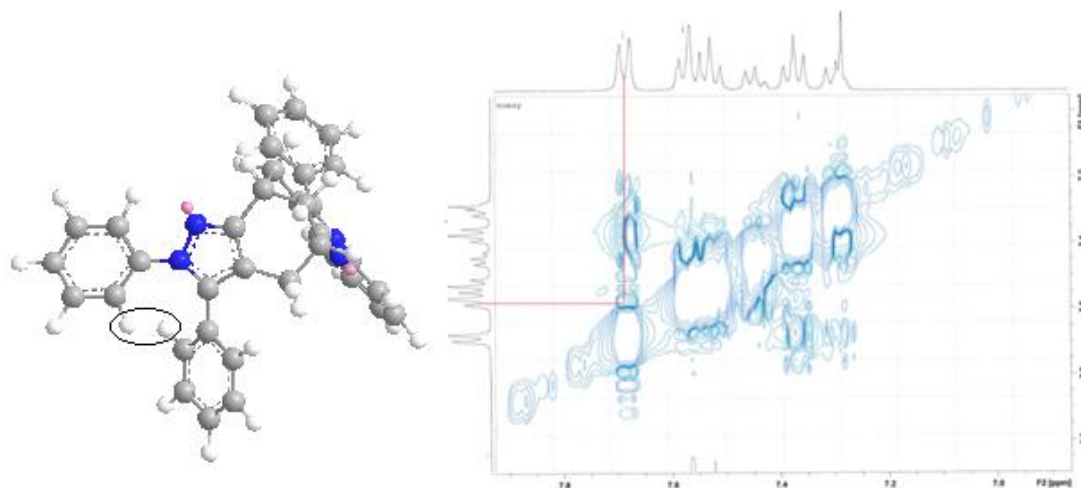
Griežtinant reakcijos sąlygas – naudojant 3H₂O*P₂O₅*24WO₃*59H₂O katalizatorių ar atliekant reakcijas mikrobangų krosnelėje – laukiama **IV** kondensacijos produkto taip pat nepavyko gauti.

Kaitinant fenilhidraziną su 3,7-dibenzilidenebicyklo[3.3.1]nonan-2,6-dionu (**IIa**) rūgštinėse (AcOH/HCl), neutraliose (etanolyje, 2-propanolyje) sąlygose susintetinti kondensacijos produkto nepavyko, bet panaudojus katalizatorių piperidiną reakcija įvyko. Jos metu galėjo susidaryti **Va** ir **Vb** produktai, bet buvo gautas 15 % išeiga vienintelis kondensacijos produktas (40 schema).



40 schema

Nedidelė išeiga gali būti paaiškinta biciklinės struktūros α,β -nesočiųjų karbonilinių junginių mažu reaktingumu, o pagal literatūrinius duomenis, egzocikliniai α,β -nesotieji karboniliniai junginiai sudaro vienintelį produktą [177].

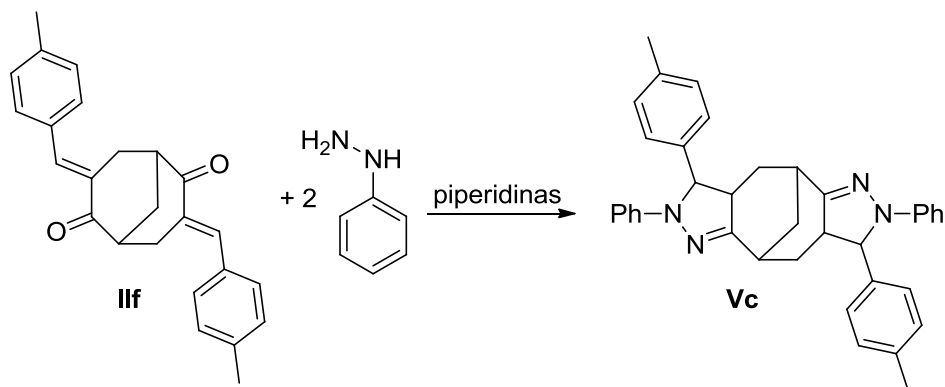


7 pav., **Va** junginio struktūra ir jo NOESY BMR spektras

Susidariusio ir išgryninto **Va** produkto struktūra nustatyta ^1H , ^{13}C BMR ir IR spektrų duomenimis. ^1H BMR spektre 4 fenilgrupių protonai stebimi 7,28 – 7,77 m.d. intervale. Šio junginio NOESY spektre stebimas silpnas aromatiųjų žiedų protonų tolimosios sąveikos (7 pav. Struktūra ChemBio3D Ultra 12.0, minimizuota pagal MM2). Kito **Vb** junginio atveju, tokia sąveika nebūtų

galima. Visiškai vienareikšmiškai **Va** junginio struktūrą patvirtintų jo rentgenostruktūrinė analizė, tačiau bandymai gauti tam tinkamus medžiagos kristalus davė tik smulkiadispersinį produktą.

Tomis pačiomis sąlygomis su fenilhidrazinu buvo kondensuotas ir **IIIf** α,β -nesotus biciklinis karbonilinis darinys (41 schema).



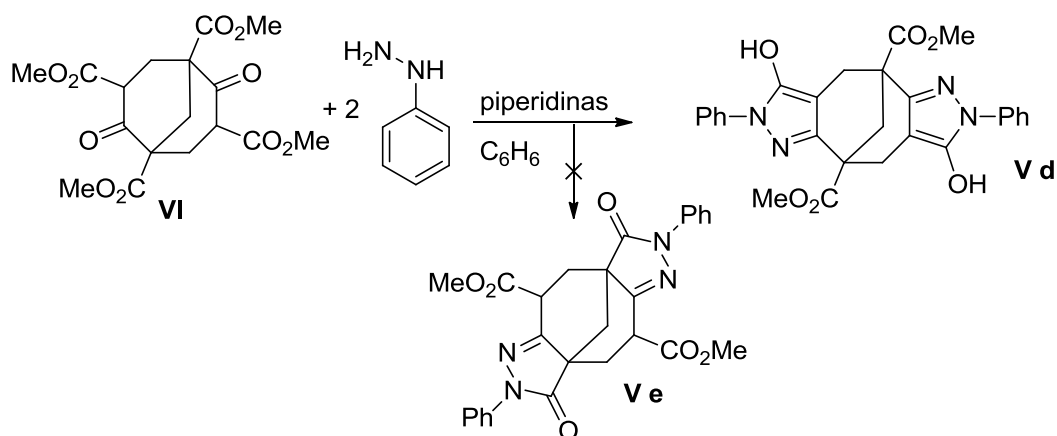
41 schema

Skirtingai negu aukščiau minėtu atveju, šios sintezės metu nevyko pirazolo žiedo aromatizacijos reakcija, t.y. 19 % išeiga susidarė **Vc** junginys. Lyginant di-(*N*,3-difenilpirazol)[2,3-*c*:6,7-*c'*]biciklo[3.3.1]nonano (**Va**) ^1H BMR spektrą su **Vc** junginio spektru nustatyta, kad 4,5-dihidropirazolo žiedo protonai prie C-3 ir C-4 duoda signalus ties 4,40 ir 3,21-3,29 m.d. atitinkamai. Tai patvirtino, kad reakcijos metu nevyko pirazolo žiedo aromatizacija.

Veikiant **Vc** junginį deguonimi, 2,3-dichlor-5,6-dician-1,4-benzchinonu 1,4-dioksane, pirazolo žiedo aromatizacija taip pat nevyko.

Analogiškomis sąlygomis atliekant reakcijas su **IIc** ir **IIId** blokuotais ir **IIe** - **IIi** kitais bicikliniais α,β -nesočiais karbonililiniiais dariniais, buvo išskirti tik nesureagavę pradiniai junginiai. Ilginant reakcijos trukmę, keičiant tirpiklį, veikiant reakcijos mišinius mikrobangomis ar naudojant slėgį, kondensacijos produktai taip pat nesusidarė.

Tačiau reaguojant **VI** 1,3-dikarboniliniam bicikliniam junginiui analogiškomis sąlygomis (esant piperidinui toluene) galėjo susidaryti **Vd** ir **Ve** produktai, bet buvo gautas 23 % išeiga vienintelis kondensacijos produktas (42 schema).



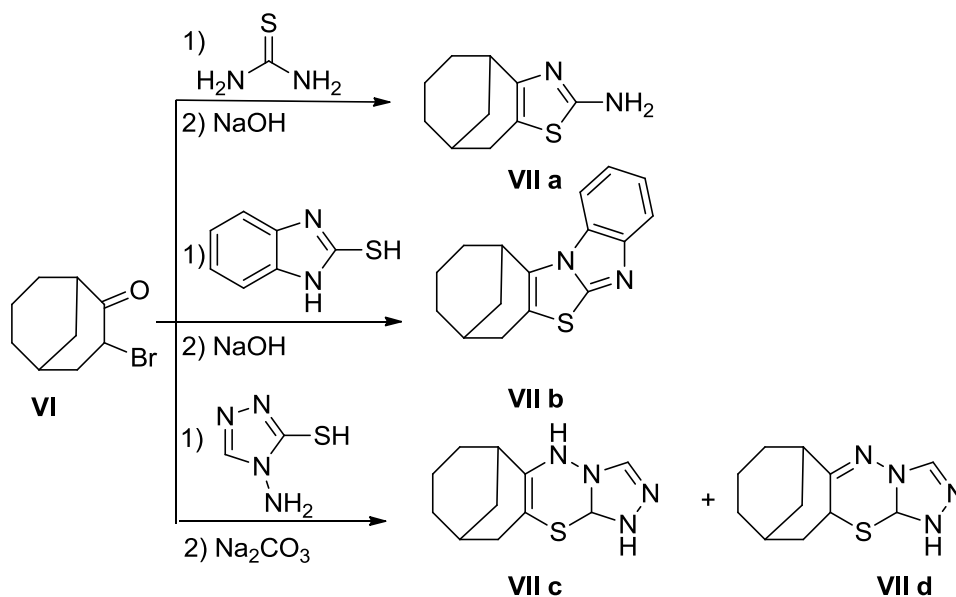
42 schema

Susidariusio ir išgryninto kondensacijos produkto **Vd** struktūra nustatyta ^1H , ^{13}C BMR, IR spektriniais duomenimis ir patvirtinta elementinės analizės duomenimis. ^1H BMR spektre matomas metoksigrupės protonų signalas ties 3,72 m. d. (singletas). ^{13}C BMR spektre stebimas tik vienos karbonilgrupės signalas ties 174,2 m.d.. Kito produkto **Ve** atveju būtų stebimos du signalai.

2.3. Tiokarbamido, 2-merkaptobenzimidazolo, 4-amino-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiono kondensacija su brombiciklo[3.3.1]nonano dariniais

Neplokštuminių junginių sintezei buvo pasirinktos kondensacijos reakcijos, kuriose panaudoti pagal žinomas metodikas susintetinti α -halogenkarboniliniai junginiai: 3-brombiciklo[3.3.1]nonan-2-onas (**VI**) ir 3,7-dibrombiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas (**VIII**). Pradžioje iš heterociklų printakų (tiokarbamido, 2-merkaptobenzimidazolo, 4-amino-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiono) buvo susintetinami monokondensuoti dariniai (44 schema).

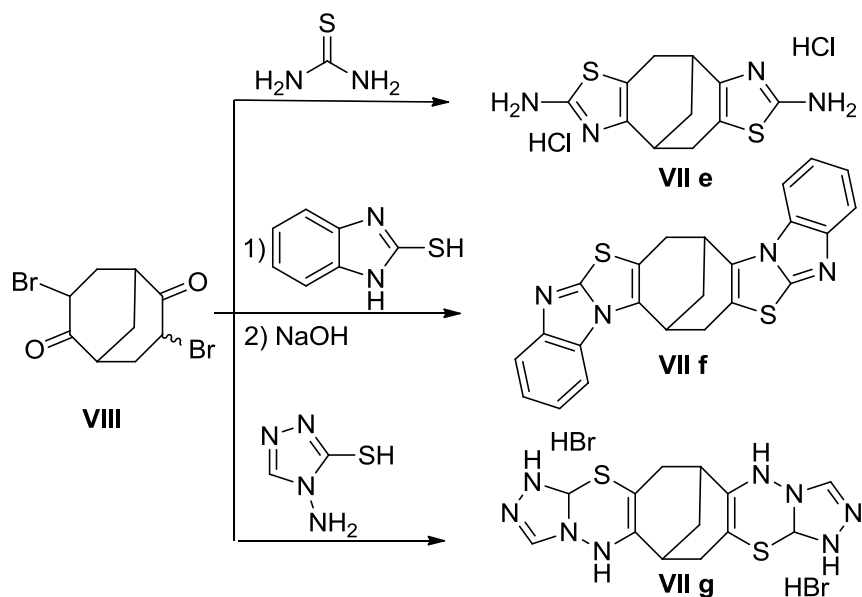
Pirmosios reakcijos atveju, 3-brombiciklo[3.3.1]nonan-2-onas (**VIa**) ir tiokarbamidas (molių santykis 1:1) ištirpinami etanolyje. Kaitinamas apie vieną valandą Vudo vonioje, kurios temperatūra 180-200°C. Veikiant kietą reakcijos mišinį 10 % natrio hidroksido tirpalu, 56 % išeiga susidarė produktas **VIIa** (43 schema).



43 schema

Kitais dviem atvejais kondensacijos reakcijos vyko etanolyje (43 schema). Kondensuojant **VI** junginį su 4-amino-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-tionu susidarė du produktai **VIIc** ir **VII d**, kurie buvo atskirti kolonėlinės chromatografijos metodu. Jų struktūros patvirtintos ^1H , ^{13}C BMR, IR spektrų ir elementinės analizės duomenimis. IR spektre išnyko karbonilgrupės būdingos intensyvios smailės. **VIIc** junginio ^{13}C BMR spektre atsirado – 3 nesočios anglis ties 141,1, 142,4 ir 166,3 m.d., o **VII d** junginio – 2 anglies atomai prie nesotaus ryšio stebimos ties 142,5 ir 164,6 m.d..

Analogiškomis sąlygomis veikiant 3,7-dibrombiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dioną (**VIII**) tiokarbamidu, 2-merkaptobenzimidazolu ar 4-amino-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-tionu (molių santykis 2:1), buvo gauti **VIIe – g** junginiai (44 schema).

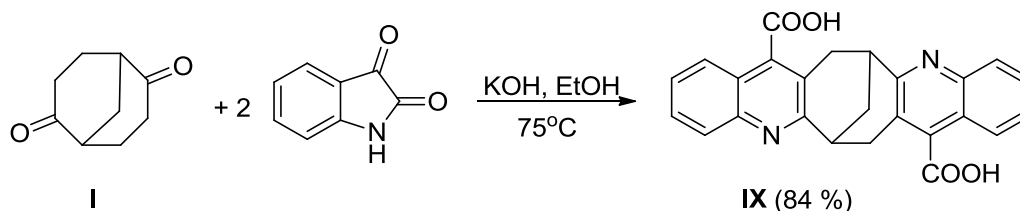


44 schema

Reikėtų atkreipti dėmesį, kad reaguojant 4-amino-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-ionui su 3,7-dibrombiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionu (**VIIb**) (molių santykis 2:1), susidarė tik **VIIg** junginys, kurio struktūra patvirtinta spektrų duomenimis. Pastebėta, kad šie junginiai, netgi laikant juos šaldiklyje, žymiai greičiau oksiduojasi, lyginant su jų hidrochloridais.

2.4. Biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono kondensacijos reakcija su izatinu

Pfitzingerio (Pfitzinger) reakcijos metu gaunami junginiai, turintys chinolino fragmentą ir pakaitą ketvirtojoje aromatinio žiedo padėtyje. Atlikus tokio tipo reakciją tarp biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**I**) ir izatino (molių santykis 1:2), esant KOH po 16 val. etanolinio tirpalo virinimo 84 % išeiga susidarė **IX** junginys (45 schema).



45 schema

Gautas **IX** junginys buvo netirpus nepoliniuose ir silpnai poliniuose organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip chloroformas, metileno chloridas,

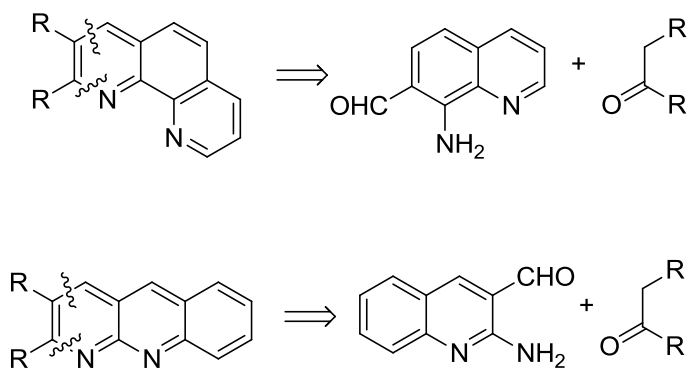
heksanas ir mažai tirpus poliniuose tirpikliuose: etanolyje, metanolyje ar dimetilsulfoksido. Taigi, ^1H ir ^{13}C BMR spektrams užrašyti naudojome deuteruoto chloroformo ir trifluoracto rūgšties mišinį, dėl ko rūgštinių protonų signalai stebimi kartu su trifluoracto rūgšties ties 10,25 m.d.. Elementinės analizės metu nustatyta, kad produktas savo sudėtyje turi dvi vandens molekules.

Vd, **VII e-g** ir **IX** junginiai pasižymėjo aukštomis lydymosi temperatūromis ir mažu tirpumu įvairiuose organiniuose tirpikliuose (chloroforme, etilacetate, metanolyje, toluene, acetone). Tai iš vienos pusės apribojo jų naudojimą tolimesnėse sintezėse, o iš kitos pusės dėl šių savybių buvo sunku ir kartais net neįmanoma paruošti tinkamus fotofizikiniam tyrimams medžiagų sluoksnius.

Reakcijoje tarp biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**I**) ir izatino buvo gauta didžiausia išeiga ir netoliomis griežtomis sąlygomis, lyginant su atliktomis kondensacijos reakcijomis, kai dalyvavo bicikliniai α,β -nesotieji karboniliniai junginiai ir α -halogenketonai. Taigi, tolimesnes kondensacijos reakcijos bus atliekamos su bicikliniais ketonais.

2.5. Aminochinolinkarbaldehido darinių sintezė

1,10-fenantrolino ar 1,8-naftiridino žiedus turintys junginiai gali būti panaudoti kaip ligandai [142], žymekliai bioorganiniuose junginiuose [178], supramolekuliniai fragmentai [179] ir dideli fragmentai, apsprendžiantys konformacinius pokyčius molekulėse [180]. Naftiridino dariniai pasižymi intensyvia fluorescencija žydrai žalioje srityje. Būtent jie dažnai laikomi fluorescencijos standartais šiame spektro intervale. Tokie junginiai, pasižymėdami fluorescencinėmis savybėmis, tuo pat metu gali būti ir priešvėžiniais preparatais [181]. Taigi, kondensuojant biciklinius ketonus su įvairiais aminochinolinkarbaldehidais galima būtų susintetinti naujas molekules.

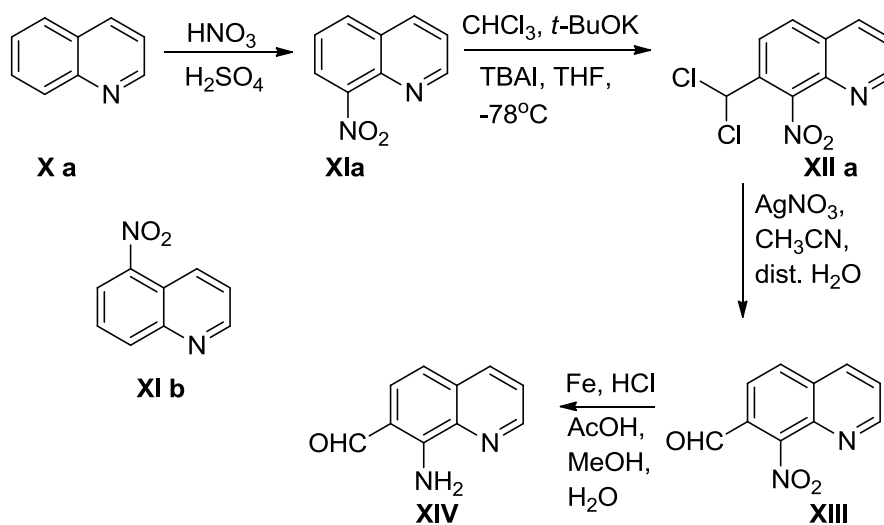


46 schema

Retrosintetinė analizė rodo (46 schema), kad tokių junginių sintezei yra reikalingi 2- arba 8-aminochinolin-3- arba 7-karbaldehidų dariniai, kurie be to yra naudingi pirmtakai, sintetinant įvairius heterociklinius junginius [161, 182, 183].

2.5.1. 8-amino-7-chinolinkarbaldehido sintezė

Žinomi du 8-amino-7-chinolinkarbaldehido (**XIV**) sintezės būdai iš chinolino apima 4 stadijų sekas, kurios atspindi 47 ir 48 schemose.



47 schema

Abiem sintezės būdais nitravimo metu susidaro produktų mišiniai, iš kurių reikalingi junginiai gali būti išskiriami pasinaudojus nevienodu jų tirpumu. 7-dichlormetilgrupę į **XIIa** junginio struktūrą įvedama nukleofilinio pakeitimo reakcijos metu, veikiant 8-nitrochinoliną chloroformu, esant kalio *tert*-butoksidui žemoje temperatūroje. **XIIa** junginio struktūra buvo patvirtinta ^1H

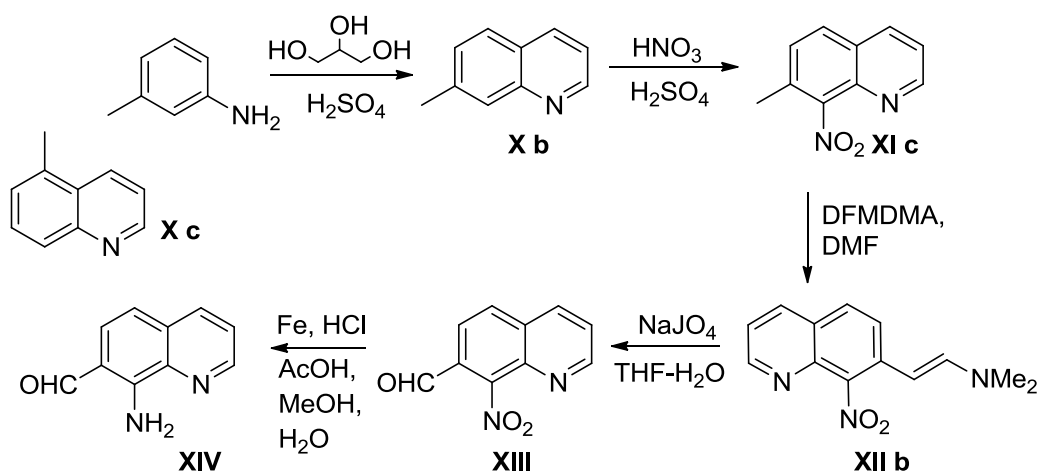
BMR spektro duomenimis, kuriame aiškiai išskiriamas CHCl_2 grupės protono singletas ties 6,94 m. d.

8-nitro-7-chinolinkarbaldehidas (**XIII**) gaunamas, oksiduojant ar hidrolizuojant **XIIa** junginį įvairiomis sąlygomis:

- veikiant dimetilsulfoksidu skirtingose temperatūrose;
- veikiant skruzdžių rūgštimi, esant deguoniui;
- virinant su sidabro nitratu acetonitrile azoto atmosferoje 3 paras.

Pirmais dviem atvejais **XIII** produkto išeigos buvo labai mažos (3 %), o trečiuoju produktas gautas 74 % išeiga. Tačiau trečiasis būdas geras tik tada, kai veikiama maži pradinio junginio **XIIa** kiekiai (daugiausiai iki 0,3 g), nes bandant naudoti didesnius pradinio junginio kiekius gali įvykti sproginimas (eksperimento sąlygomis tai buvo 1,0 g).

Kitas būdas [161] gauti **XIV** junginį prasideda klasikine Skraupo chinolinų sinteze (48 schema).



48 schema

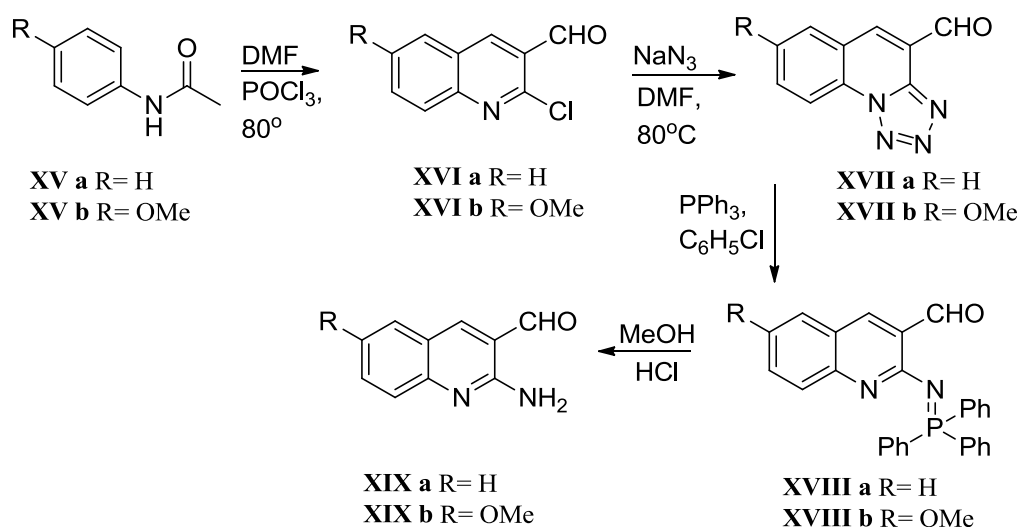
Tačiau *m*-toluidinas turintis dvi skirtingas *orto*-padėtis aminogrupės atžvilgiu sudaro izomerų mišinį 7-metilchinoliną (**Xb**) ir 5-metilchinoliną (**Xc**). Reikalingas **XIc** izomeras išskiriamas pasinaudojus skirtingu nitrojunginių tirpumu vandenyje.

Kitoje stadijoje metilgrupė funkcionalizuojama, panaudojant *N,N*-dimetilformamido dimetilacetalį *N,N*-dimetilformamide. Gautas 7-[*β*-trans(*N,N*-dimetilamino)etenil]-8-nitrochinolinas (**XIIb**) veikiamas natrio perjodatu tetrahidrofurano ir vandens tirpale kambario temperatūroje.

Abiem sintezės būdais paskutinėje stadijoje 8-nitro-7-chinolinkarbaldehidą (**XIII**) redukuojamas į 8-amino-7-chinolinkarbaldehidą (**XIV**), tačiau reikia pabrėžti, kad šis aminas laikomas netgi inertinėje atmosferoje dalyvauja autokondensacijos reakcijoje, todėl šį junginį reikia sintetinti prieš kiekvieną kondensacijos su bicikliniais ketonais reakciją.

2.5.2. 2-amino-3-chinolinkarbaldehido ir jo darinių sintezė

Literatūroje aprašytas 2-amino-3-chinolinkarbaldehido **XIXa** ir 2-amino-6-metoksi-3-chinolinkarbaldehido **XIXb** sintezės būdas pradiniais junginiais naudojant aromatinius acetilaminus (49 schema) [183, 184, 200 - 203].



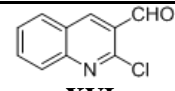
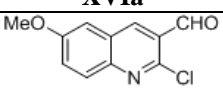
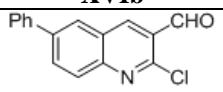
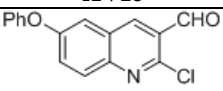
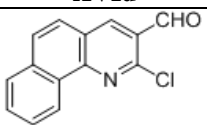
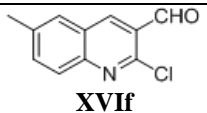
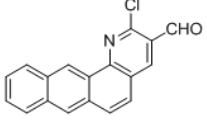
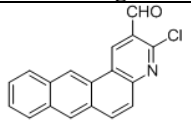
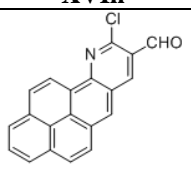
49 schema

Pagal šią metodiką Vilsmeierio-Haako reakcijos metu susidaro **XVIa** ir **XVIb** 2-chlorochinolino dariniai, kurie toliau veikiami natrio azidu dimetilformamide [185]. Kitoje stadijoje tetrazolo žiedas skaidomas trifenilfosfinu, o gauti **XVIIa** ir **XVIIb** iminofosforanai hidrolizuojami praskiestu druskos rūgšties tirpalu. Šitas sintezės būdas leidžia sintetinti 2-amino-3-chinolinkarbaldehidą (**XIXa**) ir 2-amino-6-metoksi-3-chinolinkarbaldehidą (**XIXb**) didesniais kiekiais (5-10 g).

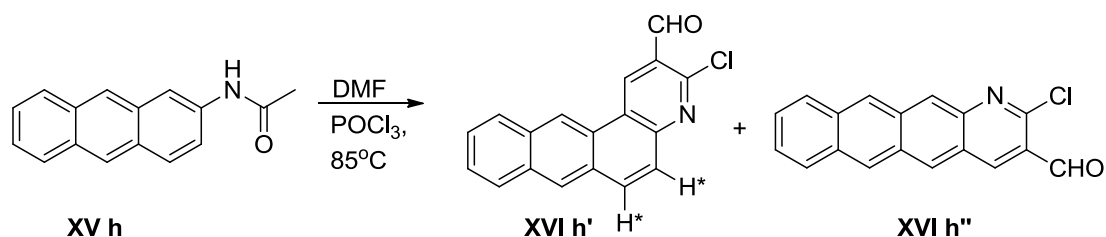
Literatūroje randamos kelios 2-amino-3-chinolinkarbaldehido darinių sintezės metodikos [186], bet mūsų atveju pasitvirtino tik ši metodika.

Vilsmeierio-Haako reakcija taip pat buvo atlikta ir su kitais **XVc – i** acetilaminais [187, 197, 198]. Šių reakcijų palyginimas pateikiamas 3 lentelėje.

3 lentelė. Vilsmeierio-Haako reakcijos **XVIa - i** produktai

Formulė/ Nr.	Išeiga, %	¹ H BMR spektre CHO signalo vieta, m.d.	Lyd. temp., °C
 XVIa	55	10,54	148 - 151
 XVIb	56	10,62	144 - 145
 XVIc	18	10,60	157
 XVIId	22	10,56	114 - 116
 XVIe	52	10,58	210 - 213
 XVIIf	56	10,35	123 - 124
 XVIIg	65	10,45	222 - 224
 XVIh'	64	10,49	264 - 266
 XVII	6	10,80	-

Reikėtų išskirti reakciją, kai dalyvauja *N*-acetil-2-aminoantracenas (**XVh**), kuris turi dvi skirtingas *orto* padėtis, galinčios dalyvauti ciklizacijos reakcijoje, susidarant dviejų produktų mišiniui (50 schema).



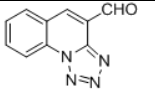
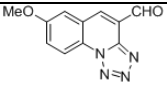
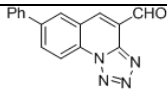
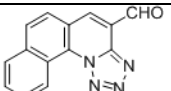
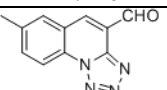
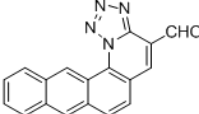
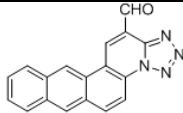
50 schema

Sekant reakcijos eigą plonasluoksnės chromatografijos metodu, buvo stebimas tik vieno produkto susidarymas. Junginio **XVIh'** ¹H BMR spektre stebima AB sistema – H* dviejų protonų dubletai ties 7,81 ir 8,42 m.d., kurių sąveikos konstantų vertė lygi 9,2 Hz. Junginio **XVIh''** atveju ¹H BMR spektre tokia sąveika nebūtų stebima.

Kitoje stadijoje **XVIc** - **XVIh'** 2-chlor-3-chinolinkarbaldehidai veikiami natrio azidu dimetilformamide. Ši reakcija trunka ilgiau nei atliekant reakciją su mažesnės molekulinės masės **XVIa** ir **XVIb** junginiais. Reikėtų atkreipti dėmesį į tai, kad tais atvejais, kai reakcijoje dalyvauja 2 – 3 g pradinių medžiagų **XVIg** ir **XVIh'**, susidaro santykinai didesnis kiekis pašalinių produktų. Šių priemaišų nepavyko pašalinti kristalinant medžiagas net ir iš didelio kiekio tirpiklio. Gryninimas kolonėlinės chromatografinis metodu taip pat reikalauja didelių laiko ir tirpiklių sąnaudų, nes junginiai **XVIIg** ir **XVIIh'** yra mažai ir labai mažai tirpūs organiniuose tirpikliuose (etilacetate, metileno chloride, chloroforme, acetone, acetonitrile, benzene), todėl tokiu metodu medžiagas tenka gryninti mažomis porcijomis po 10 – 15 mg.

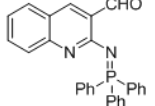
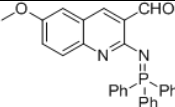
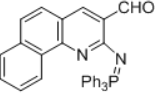
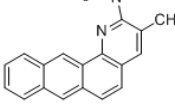
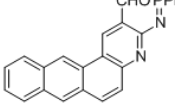
Šių reakcijų palyginimas pateikiamas 4 lentelėje. Gautų junginių struktūros nustatytos ^1H , ^{13}C BMR spektriniais duomenimis ir patvirtintos elementine analize. **XVIIa**, **XVIIb**, **XVIIc**, **XVIIe**, **XVIIf**, **XVIIg** ir **XVIIh'** junginių ^1H BMR spektre stebimas būdingas tokio tipo junginiams aldehydinės grupės protono signalas 10,35 – 10,81 m.d. intervale.

4 lentelė. **XVIIa**, **XVIIb**, **XVIIc**, **XVIIe**, **XVIIf**, **XVIIg** ir **XVIIh'** tetrazolo[1,5-*a*]chinolinkarbaldehydai

Formulė/Nr.	Išeiga, %	^1H BMR spektre CHO signalo vieta, m.d.	Lyd. temp., °C
 XVIIa	90	10,41	244 - 245
 XVIIb	81	10,35	231 - 232
 XVIIc	94	10,44	245 - 246
 XVIIe	94	10,56	230 - 232
 XVIIf	81	10,39	243 - 246
 XVIIg	91	10,81	207 - 209
 XVIIh'	82	10,57	252 - 256

Kitoje stadijoje tetrazolo[1,5-*a*]chinolinkarbaldehidai **XVIIa**, **XVIIb**, **XVIIc**, **XVIIe**, **XVIIIf**, **XVIIg** ir **XVIIh'** buvo veikiami trifenilfosfinu chlorbenzene. Šios reakcijos metu geromis išeigomis susidarė iminofosforanai (5 lentelė).

5 lentelė. **XVIIa**, **XVIIb**, **XVIIe**, **XVIIg** ir **XVIIh'** iminofosforanai

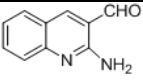
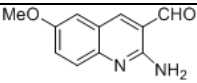
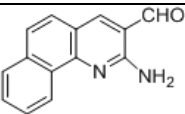
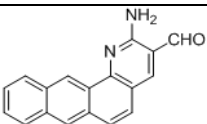
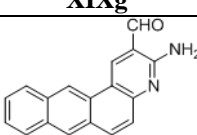
Formulė/Nr.	Išeiga, %	¹ H BMR spektre CHO signalo vieta, m.d.	Lyd. temp., °C
 XVIIa	85	11,00	233 - 235
 XVIIb	90	10,95	193 - 196
 XVIIe	68	11,03	203 - 204
 XVIIg	96	11,00	206 - 209
 XVIIh'	93	11,05	224 - 226

XVIIa, **XVIIb**, **XVIIe**, **XVIIg** ir **XVIIh'** junginių ¹H BMR spektre stebimas būdingas tokio tipo junginiams aldehydinės grupės protono signalas silpnėsiuose laukuose.

Nsureagavęs trifenilfosfinas ir kiti reakcijos metu gauti pašaliniai produktai buvo atskiriami gautą kietą likutį plaunant karštu cikloheksanu. **XVIIa**, **XVIIb**, **XVIIe**, **XVIIg** ir **XVIIh'** produktai taip pat gali būti gryninami kolonėlinės chromatografijos metodu, tačiau šiuo atveju būtina neutralizuoti silikagelio rūgštines grupes, nes atskyrimo metu vyksta gauto junginio dalinė hidrolizė. Kitais atvejais pastarasis gryninimo metodas netinkamas dėl mažo junginių tirpumo.

Paskutinėje stadijoje **XVIIIa**, **XVIIIb**, **XVIIIc**, **XVIIIg** ir **XVIIIh'** iminofosforanai buvo hidrolizuojami druskos rūgštis ir metanolio tirpalu. Analitiniai **XIXa**, **XIXb**, **XIXc**, **XIXg** ir **XIXh'** produktų kiekiai (500 mg) buvo išskirti kolonėlinės chromatografijos metodu, bet gryninant didesnius junginio **XIXa**, **XIXb**, **XIXc**, **XIXg** ir **XIXh'** kiekius (2-3 g) reikia daug silikagelio (1 g junginio 100 g silikagelio), todėl 2-amino-3-chinolinkarbaldehydai **XIXa**, **XIXb**, **XIXc**, **XIXg** ir **XIXh'** buvo gryninami tirpinant metileno chloride ir gautus tirpalus plaunant 10 % druskos rūgštis vandeniniu tirpalu (6 lentelė).

6 lentelė. **XIXa**, **XIXb**, **XIXc**, **XIXg** ir **XIXh'** 2-aminochinolin-3-karbaldehydai

Formulė/Nr.	Išeiaga, %	¹ H BMR spektre CHO signalo vieta, m.d.	Lyd. temp., °C
 XIXa	80	10,04	196- 198
 XIXb	81	9,94	166 - 168
 XIXc	84	10,09	115 - 117
 XIXg	64	10,09	217 - 221
 XIXh'	64	10,19	245 - 248

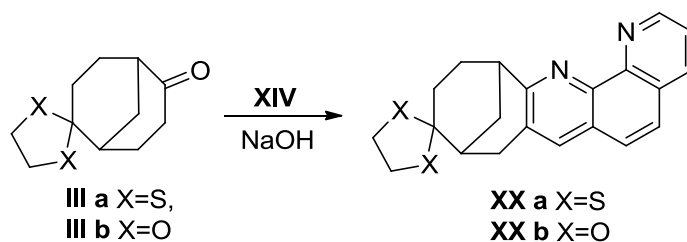
XIXa, **XIXb**, **XIXc**, **XIXg** ir **XIXh'** 2-amino-3-chinolinkarbaldehydai gauti vidutinėmis išeigomis (64 – 84%).

2.6. Biciklinių karbonilinių junginių panaudojimas sudarant 1,10-fenantrolino fragmentą

Karboniliniai junginiai **I**, **IIIa** ir **IIIb** buvo naudojami neplokščios formos junginių sintezei. Atliekant jų Friedlenderio (Friedländer) kondensacijos

reakcijas su atitinkamais aromatiniais aminoaldehidais buvo gauti 1,10-fenantrolino fragmentą turintys produktai.

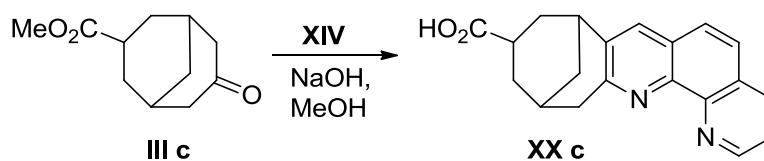
Reaguojant 6,6-etilenditiobiciklo[3.3.1]nonan-2-onui (**IIIa**) ar 6,6-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan-2-onui (**IIIb**) su 8-amino-7-chinolinkarbaldehidu (**XIV**) molių santykiu 1:1, esant bazei, susidarė **XXa** ir **XXb** naujos heterociklinės sistemos (51 schema).



51 schema

Kaitinant reakcijos mišinį metanolyje, esant natrio hidroksido ir stebint jos eigą plonasluoksnės chromatografijos metodu, pastebėta, kad po 2 val. (junginiui **XX b**) arba po 23 val. (junginiui **XXa**) reakcijos mišinyje pradinių medžiagų nebelieka. Kaip parodė rezultatai, parinktos sąlygos nepaveikė blokuojančių grupių ir susidarė **XXa** ir **XXb** junginiai. ¹H BMR spektre etilendioksi- ir etilenditiogrupių protonų signalai stebimi ties 3,99 – 4,02 ir 3,35 – 3,47 m.d.

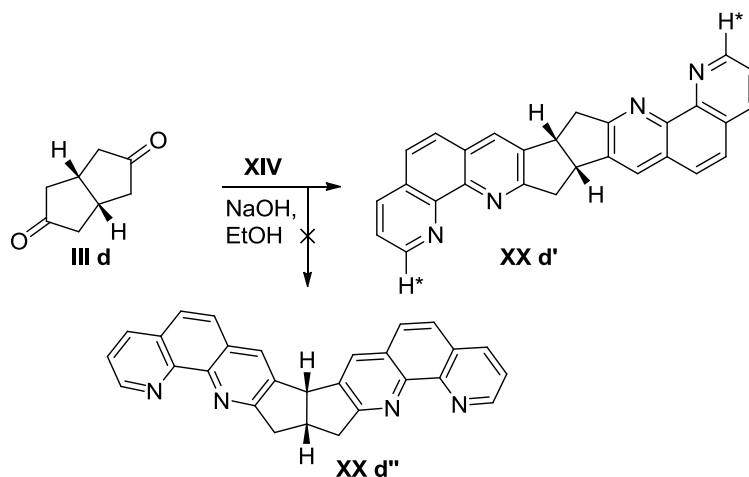
Kondensuojant 7-oksobiciklo[3.3.1]nonan-3-karboksirūgšties metiloesterį (**IIIc**) su 8-amino-7-chinolinkarbaldehidu **XIV** metanolyje, esant natrio hidroksidui, susidarė 22 % išeiga **XXc** junginys (52 schema).



52 schema

Naujo heterociklinio **XXc** junginio nedidelė išeiga gali būti paaiškinta pašalinės reakcijos (esterio hidrolizės) vyksmu.

Analogiškomis sąlygomis buvo gauti du 1,10-fenantrolino fragmentus turintys bicikliniai dariniai. Veikiant *cis*-biciklo[3.3.0]oktan-3,7-dioną (**IIIId**) 8-amino-7-chinolinkarbaldehidu (**XIV**) (molių santykis 1:2), galėjo susidaryti **XXd'** ir **XXd''** produktų mišinys (53 schema).

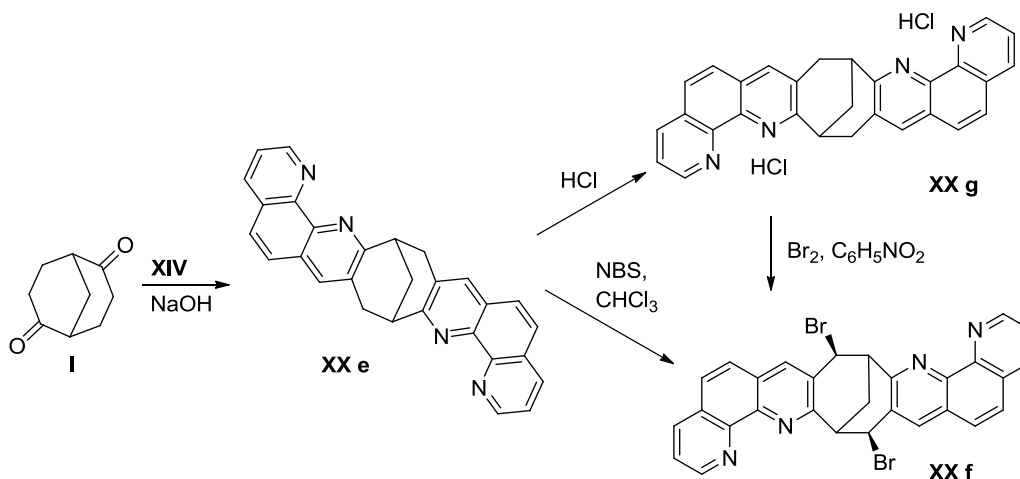


53 schema

Naudojant plonasluoksnės chromatografijos metodą, nustatyta, kad susidarė tik vienas reakcijos produktas. Remiantis šio produkto ^1H ir ^{13}C BMR spektriniais duomenimis galima teigti, kad buvo gautas *cis*-biciklo[3.3.0]oktano[3,2-*b*:7,6-*b'*]bis[1,10]fenantrolinas (**XXd'**), kurio išeiga yra 24 % .

Susidariusio junginio ^1H BMR spektre stebimas būdingas 1,10-fenantrolino H^* protonų signalas ties 9,15 m. d. su mažomis sąveikos konstantų vertėmis ($J = 1,6 \text{ Hz}$ ir $J = 4,4 \text{ Hz}$). Reikėtų pabrėžti, kad **XXd'** junginio ^{13}C BMR spektre stebimi tik 2 alifatinių anglių signalai, tuo tarpu **XXd''** junginio ^{13}C BMR spektre būtų stebimi 3 alifatinių anglies atomų signalai. Tai įrodo, kad susidarė **XXd'** produktas. Pusiau empiriniu AM1 metodu papildomai apskaičiuotos molekulių energetinės vertės (185,2 ir 189,3 kcal/mol) ir dipolio momentas (0,00 ir 2,55 D). Šie skaičiavimai patvirtino, kad susidaręs **XXd'** produktas yra energetiškai naudingesnis, nei junginys **XXd''**.

Veikiant biciklo[3.3.1]nonan-2.6-dioną (**I**) 8-amino-7-chinolinkarbaldehidu (**XIV**) Frydlenderio (Friedländer) kondensacijos reakcijos sąlygomis, 62 % išeiga susidarė **XXIVe** junginys (54 schema).



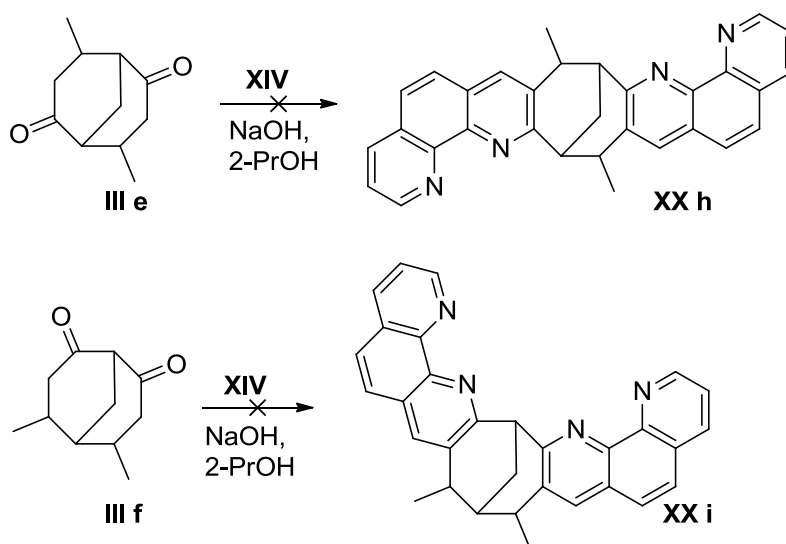
54 schema

Tas pats **XXe** produktas buvo gautas ir kondensuojant pradinius junginius rūgštinėje terpėje, tačiau jo išeiga buvo gerokai mažesnė (12 %). Biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]bis[1,10]fenantrolinas (**XXe**) tirpus chloroforme, metileno chloride, metanolyje, mažiau etilacetate. Gautas **XXe** produktas buvo higroskopiškas, todėl jis buvo džiovinamas Abderhaldeno džiovinimo pistolete. Simetriško **XXe** junginio susidarymą patvirtino jo ¹³C BMR spektras, kuriame užfiksuota tik 15 anglies atomų signalų.

Vienas iš galimų junginio **XXIVe** funkcionalizavimo būdų, tinkančių tokio tipo struktūroms, yra halogeninimas. Todėl buvo nuspręsta funkcionalizuoti šį junginį, įvedant į molekulės struktūrą du bromo atomus biciklinio žiedo 4 ir 8 padėtyse. Iš pradžių, veikiant **XXe** junginį sausomis vandenilio chlorido dujomis, buvo gauta balta **XXg** druska, kurią veikiant bromu nitrobenzene 17 % išeiga susidarė **XXf** dibromintas produktas (54 schema). Pakankamai žema produkto išeiga parodė, kad toks tiesioginio brominimo metodas yra netinkamas. Kitas būdas, kuriuo galima gauti **XXf** junginį yra Volio–Cyglerio (Wohl-Ziegler) brominimo reakcija (54 schema), brominimo reagentu naudojant *N*-bromosukcinimidą. Atlikus reakciją su šiuo reagentu, dibromintas produktas **XXf** buvo išskirtas žymiai didesne išeiga (89 %). Gauto junginio struktūrą patvirtina ¹H BMR spektre stebimas būdingas protono (CHBr) signalas ties 5,93 m.d.

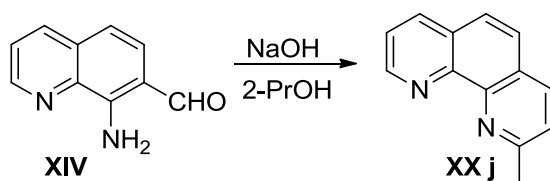
Pavykus biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**I**) kondensacijos reakcijai su 8-amino-7-chinolinkarbaldehidu (**XIV**), buvo nutarta atlikti tokias pat reakcijas ir

su kitais panašiais **IIIe** ir **III f** bicikliniais diketonais, tačiau buvo nustatyta, kad papildomos metilgrupės biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono molekulėje ir kitoks karbonilinių grupių išsidėstymas neleidžia analogiškomis reakcijų sąlygomis susiformuoti 1,10-fenantrolino žiedams (55 schema).



55 schema

Keičiant reakcijų trukmę ir naudojant įvairius tirpiklius, šie kondensacijos produktai taip pat nebuvo išskirti, tačiau reaguojant **XIV** aldehidui ir esant natrio hidroksidui 2-propanolyje buvo išskirtas 2-metil-1,10-fenantrolinas (**XXj**), kurio išeiga siekė 57 % (56 schema).

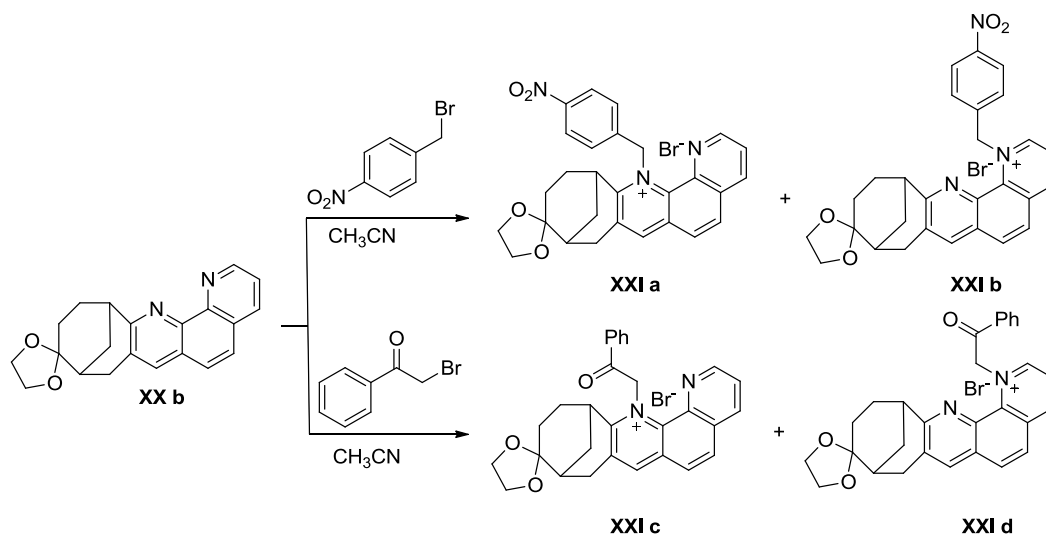


56 schema

Pastarojo susidarymas gali būti paaiškinamas tuo, kad ilgą laiką kaitinant 2-propanolį stipriai šarminėje terpėje, vyksta jo oksidacijos reakcija, kurios metu susidaro acetonas. Tada jau acetonas kondensuojasi su 8-amino-7-chinolinkarbaldehidu (**XIV**) susidarant 2-metil-1,10-fenantrolinui (**XXj**).

Dar vieną gautų kondensuotų junginių modifikavimo kryptį nulėmė tai, kad 1,10-fenantrolino fragmentą turinčioms organinėms druskoms yra būdingos stipriai išreikštos n-tipo organinių puslaidininkinių savybės [188]. Tuo tikslu alkilinant 6,6-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,10-fenantroliną

(**XXb**) *p*-nitrobenzilbromidu arba bromacetofenonu sausame acetonitrile kambario temperatūroje buvo gauti ir išskirti druskų **XXIa**, **XXIb** ir **XXIc**, **XXId** mišiniai (57 schema).



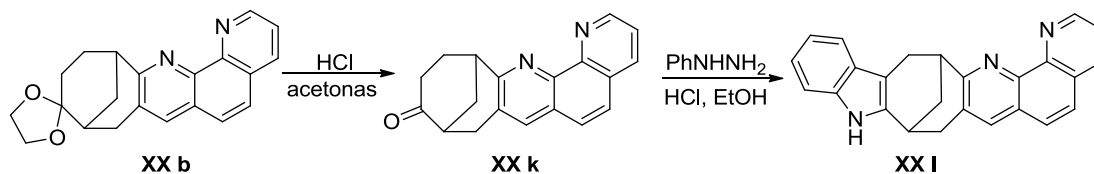
57 schema

„Dvideidės“ molekulės sintezė

Dažnai molekulės, kuriose tuo pat metu vienokiu ar kitokiu būdu tarpusavyje sujungiami skirtingi heterocikliniai fragmentai, įgyja naujų vertingų ir praktikoje pritaikomų savybių.

Tuo tikslu mes nutarėme pasinaudodami tarpiniais junginiais susintetinti molekulę, kurioje biciklo[3.3.1]nonano (**I**) žiedas būtų kondensuotas su 1,10-fenantrolino ir indolo fragmentais.

Sintezė atlikta iš pradžių bandant deblokuoti 6,6-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,10-fenantroliną (**XXb**) acetone kambario temperatūroje, esant *p*-toluensulfonrūgščiai, tačiau tokiomis sąlygomis biciklo[3.3.1]nonan-2-on-[2,3-*b*]-1,10-fenantrolinas (**XXk**) nesusidarė. **XXk** junginys buvo gautas griežtesnėmis reakcijos sąlygomis, t.y., naudojant druskos rūgštį ir aukštesnę temperatūrą (58 schema).



58 schema

XXk reakcijos produktas gautas po 5 val. virinimo ir išskirtas kolonėlinės chromatografijos metodu. Šio junginio ^{13}C BMR spektre užfiksuota 19 anglies atomų signalų, tame tarpe karbonilinės anglies signalas ties 213,9 m. d. IR spektre taip pat identifikuotas karbonilgrupės signalas ties 1703 cm^{-1} .

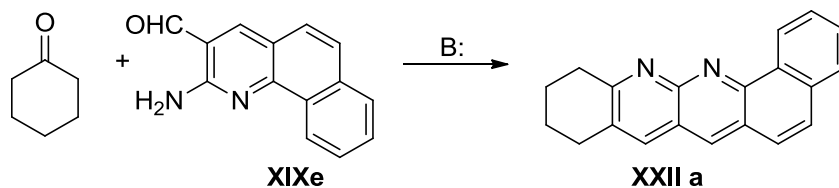
XXk biciklinis ketonas, į kurio struktūrą jau įeina 1,10-fenantrolino fragmentas, yra tinkamas pirmtakas taip vadinamos "dviveidės" molekulės sintezei, kuriose skirtingi heterocikliniai fragmentai būtų sujungti biciklo[3.3.1]nonano grandimi.

Ankstesniuose darbuose [152] buvo parodyta, kad pats biciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas, biciklo[3.3.1]nonan-2-onas ir jų dariniai dalyvauja Fišerio (Fischer) indolų sintezės reakcijoje ir su geromis išeigomis duoda atitinkamus indolus.

Tuo remdamiesi mes pabandėme atlikti analogišką reakciją su [2,3-*b*]-1,10-fenantrolinobiciklo[3.3.1]nonan-2-onu (**XXk**). Veikdami jį fenilhidrazinu rūgštinėje terpėje, 48 % išeiga susidarė 9,10,15,16-tetrahidro-8*H*-9,16-metanindolo[2',3':5,6]ciklookta[1,2-*b*]-1,10-fenantrolinas (**XXI**) (58 schema).

2.7. Biciklinių karbonilinių junginių panaudojimas sudarant 1,8-naftiridino fragmentą

Neplokštuminės molekulės taip pat gali būti susintetintos veikiant biciklo[3.3.1]nonan-2,6-dioną (**I**) 2-aminochinolin-3-karbaldehydais **XIXa**, **XIXb**, **XIXe**, **XIXg** ir **XIXh'**. Tokią sintezę galima atlikti skirtingose terpėse, todėl ieškant tinkamiausių reakcijos sąlygų iš pradžių buvo išbandytos įvairios cikloheksanono ir junginio **XIXe** kondensacijos sąlygos (60 schema).



60 schema

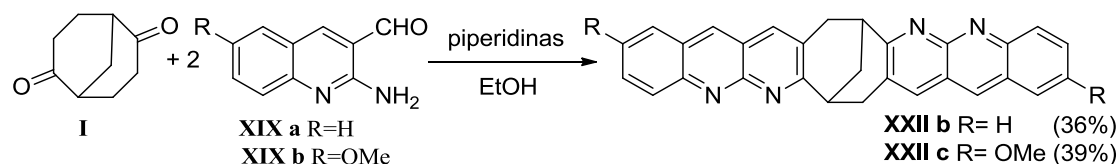
Atliekant tokio tipo reakciją neutralioje ir rūgštinėje terpėse, susidarė produktų mišinys iš kurio kolonėlinės chromatografijos metodu buvo išskirtas 9,10,11,12-tetrahidrobenzo[b]nafto[2,1-g]-1,8-naftiridinas (**XXIIa**) (išeiga 7%). Atliekant reakciją bazinėje aplinkoje (tirpale esant natrio hidroksidui ar piperidinui), po 55 val. etanolinio tirpalo virinimo, sekant jos eigą plonasluoksnės chromatografijos metodu, buvo pastebėta, kad reakcijos mišinio sudėtis daugiau nebekinta. Šiomis sąlygomis susintetintas produktas **XXIIa** buvo kelis kartus gryninamas sparčiosios chromatografijos metodu. Produkto išeiga 27 %.

Žinoma, kad ilgai virinant reakcijos mišinį yra įmanoma dviejų 2-aminobenzo[*h*]chinolin-3-karbaldehido (**XIXe**) molekulių autokondensacijos reakcija. Norint išvengti tokios pašalinės reakcijos ir tuo pačiu palengvinti galutinio produkto gryninimą, šis komponentas buvo iš lėto lašinamas į reakcijos mišinį. Tačiau pastebimo skirtumo tarp vienu ir kitu metodu atliktų reakcijų nepavyko nustatyti, be to, lašinant 2-aminobenzo[*h*]chinolin-3-karbaldehido (**XIXe**) tirpalą, pailgėjo reakcijos trukmė.

Norint padidinti produkto išeigą, sutrumpinti reakcijos trukmę ir sumažinti pašalinių produktų susidarymą, buvo bandomi įvairūs tirpikliai (benzenas, toluenas, ksilenas), gerai tirpinantys pradines medžiagas ir žymiai besiskiriantys savo virimo temperatūromis. Reakcijos benzene trukmė buvo 64 val., o produkto išeiga siekė tik 12 %. Trumpiausiai reakcija vyko (24 val.) ir didžiausia produkto išeiga (72 %) buvo pasiekta, tirpikliu naudojant tolueną. Atliekant reakciją ksilene, reakcijos mišinys greitai pajuodavo ir iš reakcijos mišinio nepavyko išskirti **XXIIa** 1,8-naftiridino darinio. Toks rezultatas gautas dėl šiuo atveju per aukštos *p*-ksileno virimo temperatūros (146 °C), kurioje, susidaręs reakcijos produktas linkęs oksiduotis ir skilti.

Taigi, cikloheksanono ir 2-aminobenzo[*h*]chinolin-3-karbaldehido (**XIXe**) kondensacijos reakcijų rezultatai parodė, kad tinkamiausias tirpiklis joms atlikti yra toluenas, kuriame, be to, reakcija įvyksta greičiausiai. Taip pat pastebėta, kad **XIXg** – **XIXh'** 2-aminochinolin-3-karbaldehido dariniai yra mažai tirpūs toluene. Sekančiame etape, jau remiantis pastebėtais

dėsningumais, buvo atlikta reakcija tarp 2-amino-3-chinolinkarbaldehido (**XIXa**) ir biciklo[3.3.1]nonan-2.6-diono (**I**) (molių santykis 2:1). Nors reakcija ir įvyko, policiklinis kondensuotas darinys **XXIIb** susidarė, bet jo išeiga buvo labai maža ir siekė tik 5 %. Šiuo atveju įtakos išeigai turėjo dar tas faktas, kad reakcijoje dalyvavo abi diketono karbonilgrupės.



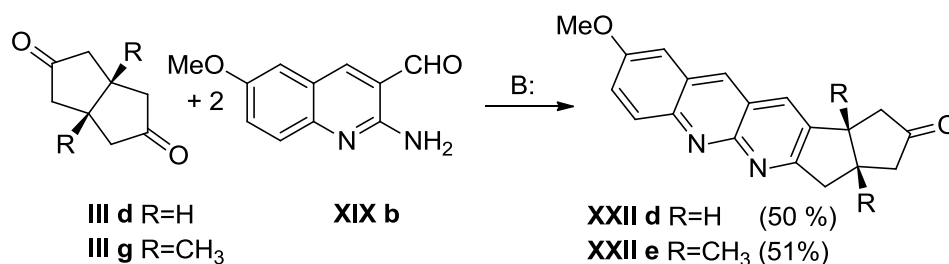
61 schema

Kai reakcijos mišinys buvo virinamas etanolyje 36 val. esant piperidinui, **XXIIb** junginio susidarė 36 % (61 schema). Vietoj piperidino naudojant natrio hidroksidą, reakcijos trukmė sutrumpėjo iki 24 val., tačiau produkto išeiga nepadidėjo.

XXIIb produkto tirpumas įprastuose organiniuose tirpikliuose (chloroforme, metileno chloride, metanolyje, dimetilsulfoksido) buvo mažas, o tai apriboja net ir galimybes užrašyti sintetintų junginių ^{13}C BMR spektrus ir vienareikšmiškai nustatyti junginių struktūras. Žinoma, kad alkil- arba alkoksigrupių įvedimas į molekules padidina jų tirpumą organiniuose tirpikliuose. Be to geresnis junginių tirpumas leidžia suformuoti tinkamus medžiagų sluoksnius, ruošiant jas fotofizikiniams tyrimams, todėl mes susintetinome tirpesnį kondensacijos produktą **XXIIc**, panaudodami tam 6-metoksi-2-amino-3-chinolinkarbaldehidą (**XIXb**).

Gautų **XXIIb** ir **XXIIc** junginių ^1H BMR spektrų signalus galima priskirti dviem junginį sudarantiems fragmentams: 1,75 – 4,14 m. d. – biciklo[3.3.1]nonano ir 7,09 – 9,68 m. d. – 1,8-naftiridino.

Analogiškomis sąlygomis kondensuojant *cis*-biciklo[3.3.0]oktan-3,7-dioną (**III d**) arba 1,5-dimetil-*cis*-biciklo[3.3.0]oktan-3,7-dioną (**III g**) ir 6-metoksi-2-amino-3-chinolinkarbaldehidą (**XIX b**), susidarė **XXII d** ir **XXII e** junginiai (62 schema).

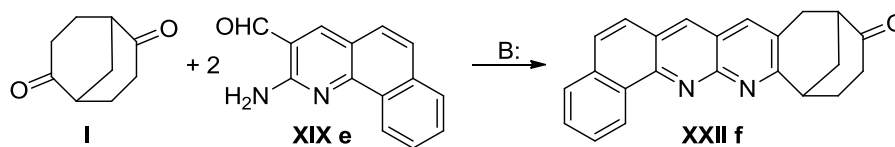


62 schema

Siekiant gauti atitinkamus di-1,8-naftiridinų, buvo keičiamos reakcijų sąlygos, t.y. ilginama reakcijos trukmė, naudojamos įvairios bazės, tirpikliai, tačiau tokių darinių nepavyko susintetinti.

Be to buvo pastebėta, kad **XXIId** ir **XXIIe** mono-1,8-naftiridiniai per trumpą laiką (viena diena) oksiduojasi ir/ar skyla. Plonasluoksnės chromatografijos metodu nustatyta, kad susidaro pagrindinio junginio ir dar mažiausiai 3-4 naujų darinių mišiniai. Todėl tokių naftiridinų sintezė, gryninimas ir identifikavimas yra gana sudėtingas. Išgrynintų **XXIId** ir **XXIIe** junginių ¹³C BMR spektruose stebimi karbonilinės anglies signalai ties 217,4 m.d. (**XXIId**) ir ties 216,0 m.d. (**XXIIe**).

Analogiškai di-1,8-naftiridino darinių sintezei mes pabandėme atlikti reakcijas tarp biciklo[3.3.1]nonano-2,6-diono (**I**) ir **XIXe** chinolino darinio (molių santykis 1:2). Gana netikėtai paaiškėjo, kad tokia kondensacija vyksta, dalyvaujant tik vienai biciklo[3.3.1]nonano karbonilgrupei (63 schema), t.y., konkrečiomis sąlygomis ši reakcija yra regioselektyvi, kas iš tikrųjų nebūdinga simetriškiems junginiams, turintiems dvi vienodas ir ekvivalentiškas funkcines grupes.

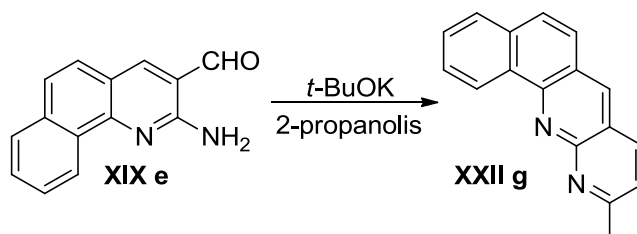


63 schema

Atliekant reakciją toluene, esant piperidino, susidarė 16 % **XXIIIf** junginio. Pakeitus reakcijos tirpiklį į 1,4-dioksaną ir pasirinkus natrio hidroksidą kaip bazę buvo sutrumpinta reakcijos trukmė (24 val.) ir pagerinta reakcijos išeiga (57 %).

Gauto **XXII f** junginio ^{13}C BMR spektre stebimi atitinkami karbonilgrupės ir karbonilinės anglies atomo signalai ties 213,0 m. d..

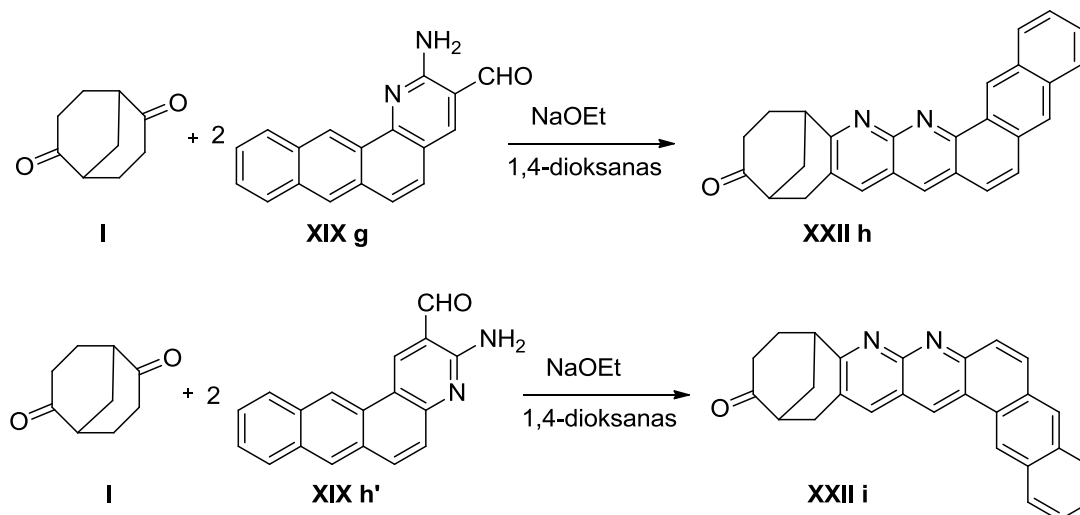
Atlikus šias reakcijas 2-propanolyje, esant kalio *tert*-butoksidui, taip pat buvo išskirtas ir identifikuotas dar vienas junginys – nafto[*b*]2-metilnaftiridinas (**XXII g**) (64 schema).



64 schema

Šio pašalinio produkto susidarymas gali būti paaiškintas aukščiau minėtu 2-metil-1,10-fenantrolino pavyzdžiu (57 psl).

Su produktų tirpumo problema buvo susidurta, kai buvo sintetamos dar didesnės aromatinės heterociklinės sistemos. Atitinkami **XIX g** ir **XIX h'** aminoaldehydai buvo kondensuojami su biciklo[3.3.1]nonano-2,6-dionu (**I**) (molių santykis 2:1) virinant 1,4-dioksane, esant natrio etoksidui (65 schema).



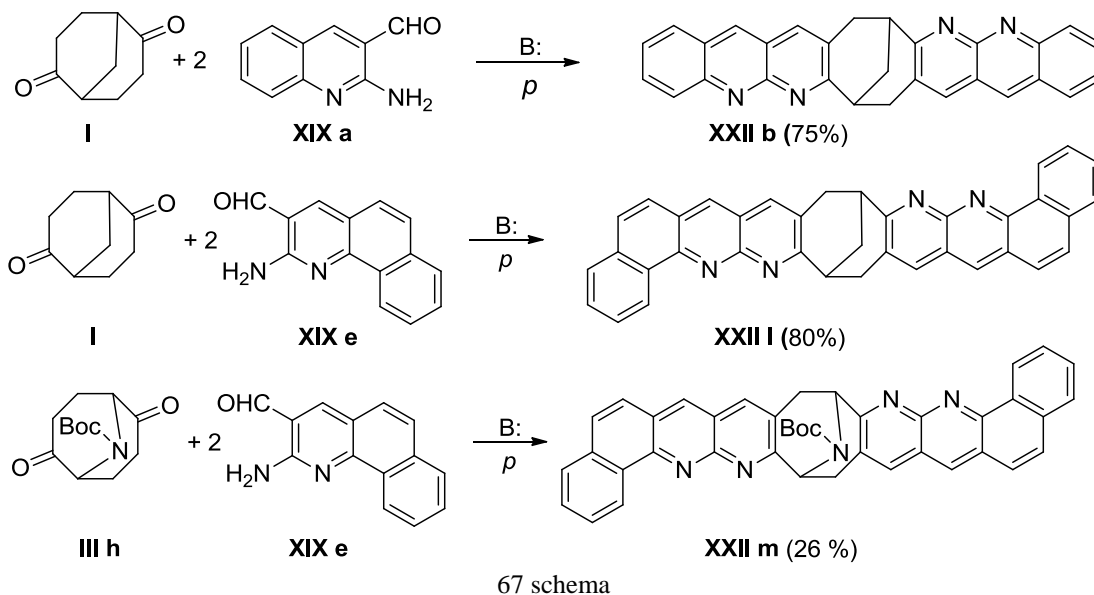
65 schema

XXII h ir **XXII i** produktai pasirodė esantys mažai tirpūs metanolyje, metileno chloride, chloroforme, etilacetate, ir geriau tirpūs *N,N*-dimetilformamide ir dimetilsulfokside. Išnagrinėjus gautų darinių IR, ^1H ir ^{13}C BMR spektrus, nustatyta, kad reakcijos metu susidarė mono-1,8-naftiridino

dariniai **XXIIh** ir **XXIII**. ^{13}C BMR spektruose stebimi karbonilinės anglies signalai ties 212,5 (**XXIIh**) ir 212,6 m.d. (**XXIII**).

Keičiant bazes, tirpiklius ir ilginant reakcijos trukmę abiejų karbonilinių grupių kondensacijos produktai nesusidarė. Veikiant reakcijos mišinį mikrobangomis, susidarė sudėtingas ir neišskirtomas kolonėlinės chromatografijos metodu produktų mišinys.

Toliau ieškant tinkamų reakcijos sąlygų tam, kad kondensacijos reakcijose dalyvautų abi biciklo[3.3.1]nonano karbonilgrupės (**I**), buvo nustatyta, kad reakcijas reikia atlikti padidintame slėgyje, naudojant specialius mėgintuvėlius su hermetišku dangteliu (67 schema).



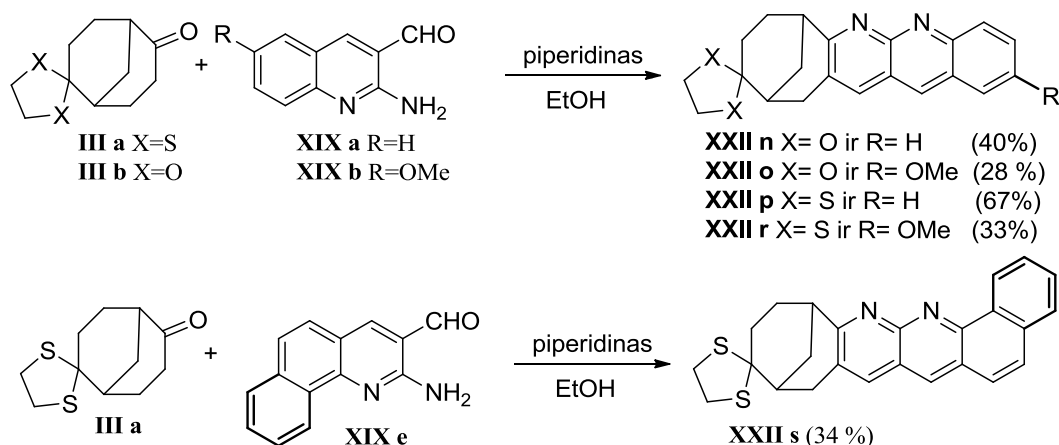
Trumpiausias reakcijos laikas ir didžiausia išeiga buvo pasiekta, kai reakcija buvo atlikta slėginiame indelyje. Tokiomis sąlygomis dibenzo[*g*]biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]-1,8-naftiridinas **XXIIb** susidarė 75 % išeiga.

Žymiai mažesnė di-1,8-naftiridino darinio **XXII m** išeiga yra tada, kai naudojamas **III h** junginys. Tai gali būti paaiškinama heteroatomo bicikliniame fragmente ir steriškai didelės Boc-grupės įtaka reakcijos eigai.

Užrašyti **XXIIb**, **XXIII**, **XXII m** junginių ^1H , ^{13}C BMR spektrai, patvirtino, kad visais atvejais susidarė simetrinės molekulės. **XXII m** junginio IR spektre yra stebimas karbonilgrupės smailė ties 1697 cm^{-1} , o ^{13}C BMR

spektre – karbonilgrupės anglies signalas ties 184,5 m.d.. Tuo tarpu **XXIIb** ir **XXIII** spektruose nebestebimi karbonilgrupei būdingi signalai.

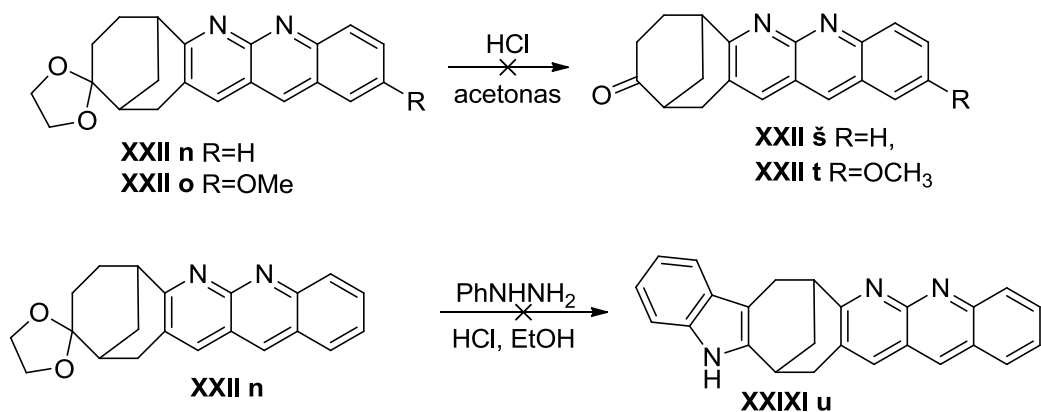
Atsižvelgiant į tai, kad reaguojant abiemis karbonilinių junginių funkcinėms grupėms gaunamų produktų išeigos yra nedidelės buvo nutarta susintetinti atitinkamai monoblokuotus darinius ir vėliau juos deblokavus gauti geresnėmis išeigomis mononaftiridinų darinius. Tokie junginiai, turintys laisvą karbonilgrupę, galėtų būti naudojami jau anksčiau paminėtų „dvideidžių“ molekulių sintezėje. Kondensuojant blokuotus biciklinius junginius, t. y. 6,6-etilenditiobiciklo[3.3.1]nonan-2-oną (**IIIa**) arba 6,6-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan-2-oną (**IIIb**) su **XIXa**, **XIXb** ar **XIXe** chinolino dariniais (molių santykiu 1:1), susidarė **XXII n – s** kondensacijos produktai (68 schema).



68 schema

Visais atvejais taip pat vyko pašalinės reakcijos, kurių metu susidarę produktai apsunkino junginių gryninimą, nes tam reikėjo daugkartinio (2-3 kartų) jų išskyrimo kolonėlinės chromatografijos metodu. Gautų junginių ¹H BMR spektruose keturių blokuojančiose grupėse esančių vandenilių signalai stebimi 3,99 – 4,08 m.d (OCH₂CH₂O) ir 3,32 – 3,57 m.d. (SCH₂CH₂S) intervaluose.

Etilendioksigrupės deblokavimas dažniausiai ir paprasčiausiai atliekamas rūgštinėse sąlygose. Pabandžius atlikti tokią reakciją, pasirodė, kad net ir naudojant praskiestus rūgšties tirpalus kambario temperatūroje kartu su deblokavimo reakcija vyksta ir naftiridino žiedo pokyčiai (66 schema).



66 schema

Reakcijos metu susidaro įvairių produktų mišinys, kuris yra sunkiai išskirstomas kolonėlinės chromatografijos metodu.

Bandant išvengti atskiros **XXII n** junginio deblokavimo stadijos, buvo pabandyta atlikti Fišerio (Fischer) indolų susidarymo reakcija švelniai rūgščioje terpėje, veikiant ją tiesiogiai fenilhidrazinu, tačiau ir šiuo atveju susidarė sudėtingas produktų mišinys, iš kurio nepavyko išskirti grynų junginių.

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad biciklinių fragmentų jungimas su įvairiais heterocikliniais junginiais naudojant kondensacijos reakcijas dažnai vyksta nevienareikšmiškai. Pati mūsų panaudotų biciklinių ketonų geometrija apriboja reaguojančių medžiagų sąveikos galimybes kartais net ir sąlygodama kai kurių reakcijų regioselektyvumą arba konkretaus reaktingumo praradimą. Tačiau kaip tik tokie atvejai leidžia praplėsti mūsų žinias apie tiriamų junginių savybes ir planuoti ateities sintezes.

2.8. Fotofizikiniai tyrimai* ir matavimų rezultatų apibendrinimas

**(Tyrimus atliko Vilniaus universiteto taikomųjų mokslų institut kieto kūno elektronikos katedros magistrantė Indrė Urbanavičiūtė, vadovaujant prof. K. Arlauskui,).*

Žinoma, kad junginiai, turintys 1,10-fenantrolino, 1,8-naftiridino ir kitus panašius heterociklinius aromatinius fragmentus, gali būti panaudojami kaip organiniai puslaidininkiai, pasižymintys praktikoje pritaikomomis fotofizikinėmis savybėmis [8]. Tirdami mūsų susintetintus junginius, mes užrašėme ir charakterizavome jų UV spektrus, taip pat atlikome kai kurių junginių fotoluminescijos tyrimus: tiesiogiai nustatėme jų HOMO ir ΔE_{opt} reikšmes, kurias naudodami, apskaičiavome junginių LUMO reikšmes. Keliais praktiniais metodais išmatavome krūvininkų judrių reikšmes (ToF metodu [189], Foto-CELIV metodu [190]).

Tiriant gautąsias medžiagas buvo pastebėta, jog daugelis jų yra mažai ar viduniškai tirpios įvairiuose tirpikliuose: toluene, tetrahidrofurane, chlorbenzene, dichlormetane, metanolyje, izopropanolyje bei chloroforme. Jų tirpumas mažai kinta net aukštesnėse temperatūrose (35 - 50 °C priklausomai nuo tirpiklio) ir paveikus ultragarsu (10 min.). Kai kurioms medžiagoms dėl jų riboto tirpumo kokybiško sluoksnio kūrimui reikalingų tirpalo koncentracijų pasiekti nepavyko. Be to, ruošiant bandinius tokiais metodais - liejant sukimo būdu; formuojant sluoksnį; merkiant į tirpalą ir džiovinant; purškiant tirpalą tiesiai ant padėklo ir kt. – galimas liekamasis tiriamos medžiagos užteršimas tirpikliu, o taip pat tiriamų junginių oksidacija oro deguonimi atliekant tokias procedūras ore.

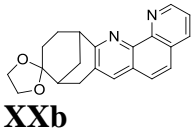
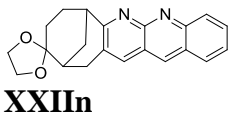
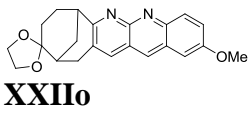
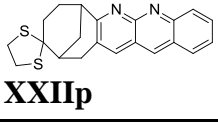
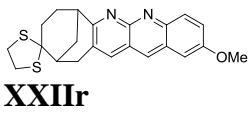
Norint išvengti aukščiau minėtų efektų, buvo pasirinktas medžiagos terminio garinimo vakuume metodas. Šio metodo specifika yra tokia, kad medžiagos sluoksnio sudarymo procesas vyksta vakuume ($p \approx 10^{-5}$ torr), termiškai garinant pačią medžiagą (be tirpiklių). Tokia technologija užtikrina amorfinę organinių sluoksnių prigimtį. Tiesa, toks metodas naudojamas tik mažamolekulinėms medžiagoms (iki 1500 g/mol), nes dėl aukštos

temperatūros didelės ar specifinės struktūros molekulės gali polimerizuotis arba skilti.

Vakuuminiam garinimui paprastai naudojama temperatūra, artima medžiagos lydymosi temperatūrai. Taip pat žinoma, kad nemažai organinių medžiagų gali sublimuotis žemesnėje temperatūroje nei lydymosi temperatūra normaliame slėgyje. Mūsų atveju tokia savybė buvo nustatyta šiems junginiams: **XXb**, **XXIn** – **r**, **XVIIe**, **XVIIIe** ir **XIXe**.

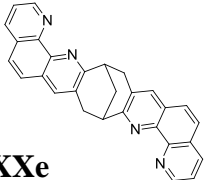
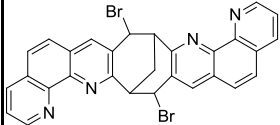
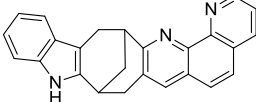
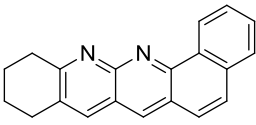
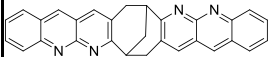
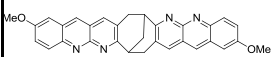
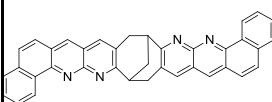
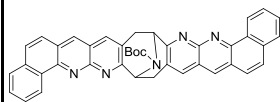
Pradedant fotofizikinių savybių tyrimus, buvo užrašyti visų tiriamųjų medžiagų UV ir matomos srities spektrai (200 – 600 nm). Mūsų atveju kondensuotų biciklinių darinių UV absorbcija buvo tiriama etanolio tirpaluose (7 ir 8 lentelės). Daliai junginių taip pat buvo atlikti jų fotoluminescencijos tyrimai kietame būvyje ir tirpaluose (CH₂Cl₂).

7 Lentelė. Junginių **XXb**, **XXIn**, **XXIo**, **XXIp**, **XXIr** UV spektrų ir kitų charakteristikų apibendrinimas (etanolio tirpale $c=1 \times 10^{-5} \text{M}$).

Junginys Nr.	λ_{abs} , nm	ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$	λ_{em} , nm sluoksnio ^a	λ_{em} , nm kristalų	HOMO eV	LUMO eV	ΔE_{opt} , eV
 XXb	233	2.63×10^4			5,5	2	3,5
	272	2.05×10^4					
	294	0.94×10^4					
	328	0.14×10^4					
 XXIn	251	2.38×10^4	491	489 ^b	5,5	2,8	2,7
	346	0.46×10^4		478 ^c			
	363	0.61×10^4					
 XXIo	240	2.04×10^4	486	498 ^b	5,5	2,8	2,7
	259	3.08×10^4		502 ^c			
	342	0.46×10^4					
	359	0.70×10^4					
 XXIp	256	0.96×10^4		488 ^b			
	347	0.20×10^4		487 ^c			
	364	0.30×10^4					
 XXIr	240	2.08×10^4		503 ^b			
	258	3.02×10^4		534 ^c			
	342	0.47×10^4					
	360	0.72×10^4					
	382	0.40×10^4					
	403	0.25×10^4					

1) ^a Sužadinta prie 400 nm; 2) ^b Sužadinta prie 254 nm; 3) ^c Sužadinta prie 366 nm

8 Lentelė. Junginių **XXe**, **XXg**, **XXI**, **XXIIa**, **XXIIb**, **XXIIc**, **XXIII** ir **XXIIIm** UV spektrų ir kitų charakteristikų apibendrinimas (etanolio tirpale $c=1 \times 10^{-5} \text{M}$).

Junginys Nr.	λ_{abs} , nm	ϵ , $l \times \text{mol}^{-1}$ $\times \text{cm}^{-1}$	λ_{em} , nm sluoksniu ^a	λ_{em} , nm kristalų	HOMO eV	LUMO eV	ΔE_{opt} , eV
 XXe	235	4.06×10^4					
	272	3.24×10^4					
	294	2.03×10^4					
	329	0.25×10^4					
 XXg	235	2.20×10^4					
	279	1.86×10^4					
	299	1.40×10^4					
	337	0.22×10^4					
 XXI	230	2.23×10^4					
	272	1.34×10^4					
	292	0.74×10^4					
	329	0.15×10^4					
 XXIIa	278	0.73×10^4			5,6	2,8	2,8
	289	0.93×10^4					
	359	0.41×10^4					
	394	0.26×10^4					
 XXIIb	251	2.54×10^4		501 ^b			
	346	0.64×10^4		509 ^c			
	363	0.87×10^4					
 XXIIc	267	1.05×10^4	451	537 ^b	5,7	2,9	2,8
	359	0.69×10^4		533 ^c			
	383	0.39×10^4					
	403	0.26×10^4					
 XXIII	278	1.75×10^4					
	296	1.67×10^4					
	289	1.76×10^4					
	359	0.44×10^4					
	375	0.52×10^4					
	395	0.48×10^4					
 XXIIIm	281	1.70×10^4					
	297	2.13×10^4					
	379	0.57×10^4					
	399	0.50×10^4					

1)^a Sužadinta prie 400 nm; 2)^b Sužadinta prie 254 nm; 3)^c Sužadinta prie 366 nm

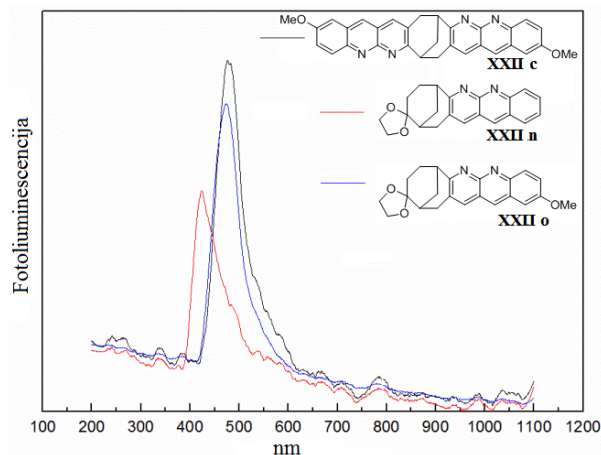
Lyginant 1,10-fenantrolino **XXb**, **XXe**, **XXg**, **XXI** junginių ir 1,8-naftiridino **XXIIa**, **XXIIb**, **XXIIc**, **XXIII**, **XXIIIm** junginių UV spektrus, matyti, kad junginiams, turinties naftiridino fragmentą, yra būdingas absorbcijos maksimumo poslinkis į ilgesnių bangų pusę, lyginant su fenantrolino junginiais. Be to, tai galima pastebėti ir vizualiai lyginant pačių junginių spalvas kietame būvyje ir tirpaluose.

Vykdamas detalesnius susintetintų junginių fotofizikinius tyrimus, kai kuriems iš jų buvo nustatytos HOMO, LUMO, ΔE_{opt} ir fotoluminescencijos maksimumų reikšmės.

Atlikus [2,3-*b*:6,7-*b'*]-di-1,10-fenantrolinobiciklo[3.3.1]nonano (**XXe**) puslaidininkinių savybių tyrimus nustatyta, kad šis junginys pasižymi skyliniu laidumu, o jo jonizacijos potencialo reikšmė lygi 5,28 eV. Tokia reikšmė rodo, kad ši medžiaga lengvai jonizuojasi ir patenka į praktikoje pritaikomų puslaidininkinių medžiagų grupę, kuriai yra būdingos jonizacijos potencialų reikšmės nuo 4,8 iki 5,8 eV.

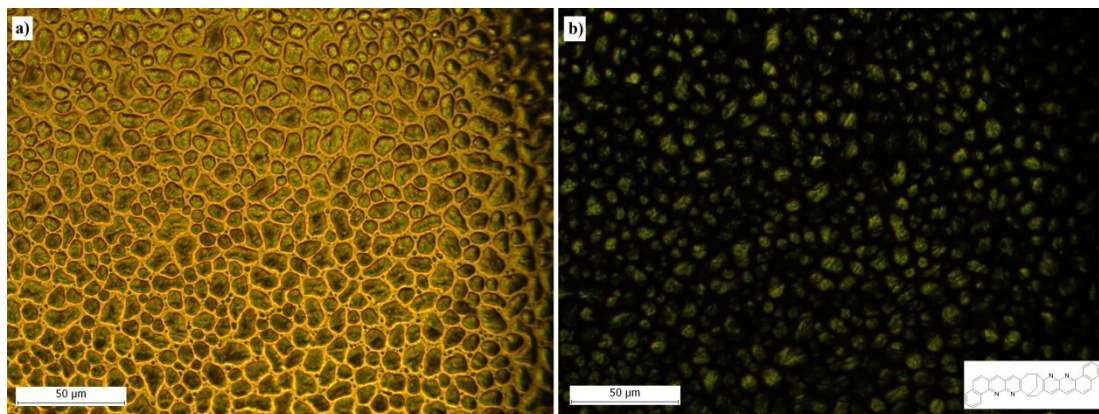
Įdomias savybes parodė kitas fenantrolino fragmentą turintis junginys - 10,10-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,10-fenantrolinas (**XXb**). Būtent šį junginį galima priskirti tipiniams neplokštuminams („non-planar“ tipo) junginiams. Tokio tipo junginiai dėl savo erdvinės struktūros yra linkę žymiai mažiau kristalizuotis sluoksniuose, todėl gali būti perspektyviomis medžiagomis ieškant organinių puslaidininkiu. Elektronų fotoemisijos ore metodu gauti rezultatai patvirtino, kad **XXb** junginys gali būti priskiriamas *p*-tipo organiniams puslaidininkiams pagal HOMO (5,5 eV), ΔE_{opt} (3,5 eV) ir apskaičiuotos LUMO (2,0 eV) reikšmes.

Palyginus **XXIIc**, **XXIIIn** ir **XXIIo** junginių fotoluminescencijos spektrus pastebėta, kad metoksigrupę turinčių **XXIIc** ir **XXIIo** junginių fotoluminescencijos maksimumai yra šiek tiek pasislinkę į ilgesnių bangų pusę (8 pav.).



8 pav. **XXIIc**, **XXII n** ir **XXII o** junginių fotoluminescencijos spektrų palyginimas (medžiagų tirpalai metileno chloride, $c = 1 \times 10^{-3}$ M)

Tiriant **XXIII** junginį, gautos kelios skirtingos judrio verčių reikšmės. To priežastis galėjo būti sluoksniuose esančių organinių junginių kristalizacija, vykstanti paties matavimo metu. Tai iliustruoja žemiau patekiamos nuotraukos, kuriose matyti, kaip kristalizacijos centrai, iš pradžių sudarantys tik dalį sluoksnio, vėliau išplinta visame sluoksnio tūryje (9 pav.).



9 pav. Junginio **XXIII** apšviestas a) sluoksnis nepolarizuota ir b) poliarizuota šviesa

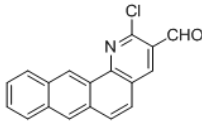
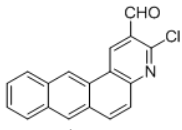
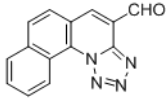
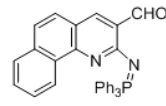
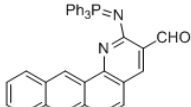
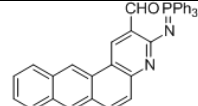
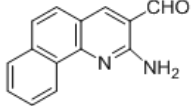
Atskirą tyrimo dalį sudarė naujai susintetintų heterociklinių aromatinių junginių **XVIg**, **XVIh'**, **XVIIe**, **XVIIIe**, **XVIIIg**, **XXIIIh'** ir **XIXe** fotofizikinių savybių tyrimai (9 lentelė). Lyginant darinių, kuriuose biciklinis fragmentas yra kondensuotas su vienu ar dviem heterocikliniais fragmentais, ir pačių pradinių heterociklinių aromatinių junginių savybes, buvo pastebėta, kad antrieji žymiai stabilesni, atliekant vakuuminio terminio garinimo procedūras (vacuum thermal evaporation). Remiantis literatūros duomenimis [8, 183] galima teigti, kad panašūs mažos molekulinės masės junginiai irgi gali pasižymėti tinkamomis puslaidininkinėmis savybėmis.

Pirminis eksperimentas, demonstruojantis tokių junginių fluorescencines savybes, buvo atliktas apšviečiant susintetintų pradinių darinių alkoholinius tirpalus UV spinduliais ($\lambda = 366$ nm). Paaiškėjo, kad 2-(trifenilfosforaniliden)aminobenzo[*h*]chinolin-3-karbaldehidus (**XVIIIe**) ir 2-aminobenzo[*h*]chinolin-3-karbaldehidus (**XIXe**) intensyviai fluorescuoja regimojoje srityje, todėl buvo tiriami susintetinti **XVIg**, **XVIh'**, **XVIIe**, **XVIIIe**, **XVIIIg**, **XXIIIh'** ir **XIXe** junginiai (9 lentelė).

Elektronų fotoemisijos ore metodu buvo išmatuotos benzo[*h*]tetrazolo[1.5-*a*]chinolin-3-karbaldehido (**XIXe**) HOMO (5,8 eV), LUMO (3,6 eV) ir ΔE_{opt} (2,2 eV) energijos vertės. Vakuume termiškai garinant ($V_{gen} = 17$ V) šio junginio sluoksnį (43 nm storio), nustatyta, kad medžiaga baltai elektroluminescuoja. Sluoksniu, paruošto termiškai garinant vakuume, sugertis stebima regimojoje spektro srityje. Apšvietus šios medžiagos metileno chlorido tirpalą ($c_{mol} = 1$ mmol/l) 400 nm bangos ilgio šviesa, paaiškėjo, kad **XIXe** junginys fotoluminescuoja. Taip pat ToF metodu [189] buvo išmatuotas šio junginio krūvininkų judris, kuris lygus $\mu = 8,25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Reikia pastebėti ir pabrėžti, kad baltos spalvos elektroluminescencija pasižymi tik labai mažas praktikoje pritaikomų organinių junginių skaičius [191], todėl tokių junginių sintezė ir tyrimas šiuo metu yra svarbus.

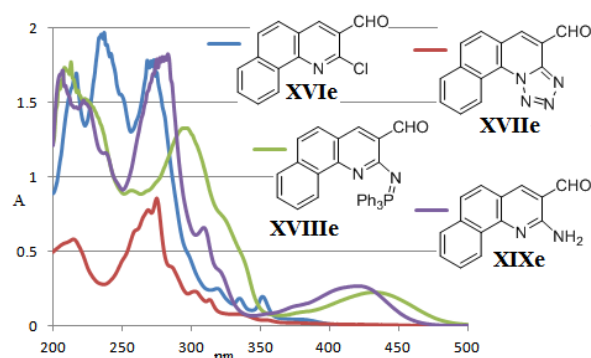
9 Lentelė. Junginių **XVIg**, **XVIh'**, **XVIIe**, **XVIIIe**, **XVIIIg**, **XXIIIh'** ir **XIXe** UV spektrų ir kitos charakteristikos (etanolio tirpale $c=1 \times 10^{-5} \text{M}$).

Junginys Nr.	λ_{abs} , nm	ϵ , $l \times \text{mol}^{-1}$ $\times \text{cm}^{-1}$	λ_{em} , nm Sluoksniu ^a	HOMO eV	LUMO eV	ΔE_{opt} , eV
 XVIg	306	2.07×10^4		5,8	3,3	2,5
	318	2.59×10^4				
	346	0.55×10^4				
	425	0.19×10^4				
 XVIh'	315	0.72×10^4		5,7	3,8	1,9
	330	0.70×10^4				
	352	0.37×10^4				
	370	0.38×10^4				
 XVIIe	215	0.72×10^4	498	5,8	4,4	1,4
	269	0.96×10^4				
	275	1.06×10^4				
	286	0.49×10^4				
	302	0.29×10^4				
	313	0.22×10^4				
 XVIIIe	213	3.77×10^4	507	5,6	3	2,6
	258	1.93×10^4				
	297	2.83×10^4				
	432	0.48×10^4				
 XVIIIg	324	1.55×10^4				
	360	0.65×10^4				
	381	0.69×10^4				
	468	0.30×10^4				
 XVIIIh'	334	1.36×10^4		5,5	3,2	2,3
	346	1.37×10^4				
	355	0.29×10^4				
 XIXe	207	1.24×10^4	503	5,6	3,6	2
	223	1.08×10^4				
	240	0.81×10^4				
	283	1.32×10^4				
	422	0.19×10^4				

^a Sužadinta prie 400 nm;

Išmatavus 2-aminobenzo[h]chinolin-3-karbaldehido (**XIXe**) HOMO, LUMO ir ΔE_{opt} vertes ir gautas reikšmes lyginant su tokiais pačiais **XVIIe** tetrazolo parametrais, matomi panašūs rezultatai. Apšvitinus **XIXe** junginio tirpalą metileno chloride ($c_{mol} = 1 \text{ mmol/l}$, $\lambda = 400 \text{ nm}$), paaiškėjo kad tirpalas fotoluminescuoja regimojoje spektro dalyje. Jis taip pat pasižymi balta elektroluminescencija, kai bandinys ruošiamas su švino selenidu PbSe ($V_{gen} = 10 \text{ V}$; $d = 16,5 \text{ nm}$, susidaro kvantinis taškas). Foto-CELIV metodu [190] buvo išmatuotas **XXIIIe** junginio krūvinkų judris, kurio reikšmė $\mu = 1,46 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Ištirpinus **XVIe**, **XVIIe**, **XVIIIe** ir **XIXe** junginius etanolyje, buvo užrašyti ir tarpusavyje palyginti UV absorbcijos spektrai (10 pav.). Didžiausią batochrominį poslinkį turi 2-(trifenilfosforaniliden)aminobenzo[h]chinolin-3-karbaldehidas (**XVIIIe**) ir 2-aminobenzo[h]chinolin-3-karbaldehidas (**XIXe**). Taip pat šie du junginiai turi absorbcijos juostą ties 400-460 nm, kurios neturi **XVIe** ir **XVIIe** junginiai.

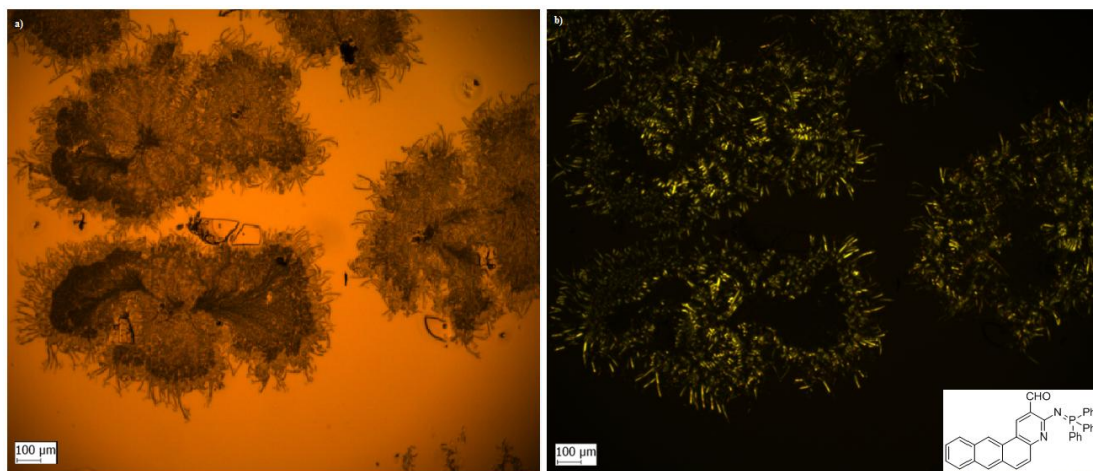


10 pav. **XVIe**, **XVIIe**, **XVIIIe** ir **XIXe** etanolinių tirpalų UV sugerties palyginimas

Apšvitinus UV spinduliuote 2-(trifenilfosforaniliden)aminobenzo[h]chinolin-3-karbaldehido (**XXIIe**) ir 2-aminobenzo[h]chinolin-3-karbaldehido **XIXe** tirpalus metileno chloride ($c_{mol} = 1 \text{ mmol/l}$, $\lambda = 400 \text{ nm}$), paaiškėjo, kad fotoluminescencijos maksimumų vertės yra panašios.

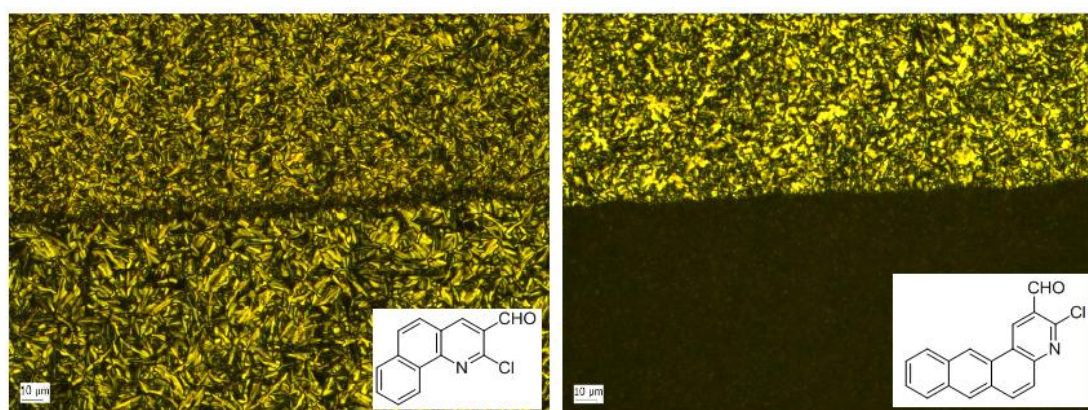
Tiriant **XVIIIg** ir **XVIIIh'** junginius, kurių molekulės turi ilgesnes π -konjuguotas sistemas, buvo gautos skirtingos judrio verčių reikšmės. To priežastis tai pat galėjo būti sluoksniuose esančių organinių junginių kristalizacija. Šį faktą iliustruoja žemiau pateikiamos nuotraukos, kuriose

matyti, kaip kristalizacijos centrai, iš pradžių sudarantys tik dalį sluoksnio, vėliau išplinta visame sluoksnio tūryje (11 pav.).



11 pav. Junginio **XVIIIh**' sluoksnis apšviestas: a) sluoksnis nepolarizuota ir b) poliarizuota šviesa.

Taip pat pastebėta, kad dengiant ta pačia medžiaga skirtingus paviršius (stiklas, ITO), ji pasiskirsto skirtingai (12 pav.). Kairėje nuotraukoje matyti, kad padengtoji **XVIe** medžiaga kristalizuojasi skirtingo dydžio, bet vienodos formos kristalais: viršuje ant ITO smulkesni kristalai, apačioje ant stiklo didesni. **XVIIh**' junginio atveju iš dešinės nuotraukos galima sakyti, kad ant stiklo paviršiaus (viršuje) medžiaga kristalizuojasi žymiai didesniu laipsniu, lyginant su tos pačios medžiagos sluoksniu ant ITO (apačioje). Todėl akivaizdu, kad ši medžiagų savybė taip pat turi didelės įtakos fotofizikinių matavimų rezultatams.



12 pav. Junginių **XVIe** ir **XVIIh**' kristalizacija ant stiklo ir ITO

3. EKSPERIMENTINĖ DALIS

^1H ir ^{13}C BMR spektrai užrašyti Varian Unity Inova 300 MHz (300 MHz dažniu ^1H BMR ir 75 MHz dažniu ^{13}C BMR) ir Bruker Ascend 400 MHz (400 MHz dažniu ^1H BMR ir 100 MHz dažniu ^{13}C BMR) dažnio spektrometrais, vidiniu standartu naudojant likutines deuteruotų tirpiklių signalų reikšmes. Cheminių poslinkių reikšmės pateiktos skalėje m. d. ^1H BMR spektrų aprašymuose naudojami šie sutrumpinimai: s – singletas, pl. s. - išplitęs singletas, d – dubletas, t - tripletas, m – multipletas.

IR spektrai registruoti spektrometru Perkin-Elmer Spectrum BX II nujole ar sauso KBr tabletėje. UV spektrai užrašyti UV/VIS Lambda 20 spektrometru etanolio tirpaluose. Masių spektrai užrašyti spektrometru Dual – Esi Q – TOF 6520 (Agilent Technologies). Elementinės analizės atliktos Vilniaus universiteto Organinės chemijos katedros elementinės analizės laboratorijoje.

Reakcijų eiga ir susintetintų medžiagų grynumas buvo kontroliuojamas plonasluoksne chromatografija (TLC), naudojant Kieselgel 60 F254 („Merck“) plokšteles, gryninama sparčiąja chromatografija (Kieselgel 60 (0.043- 0.07 mm, „Merck“). Naudoti eliuantai – metileno chlorido, chloroformo, etilacetato, dietileterio, heksano, petrolio eterio, metanolio ir acetonitrilo mišiniai. Ryškinta anyžių aldehidu, baziniu kalio permanganatu, ninhidrinu, vanilino tirpalais, UV spinduliais ar tiesiog pakaitinus virš karštos elektrinės viryklės.

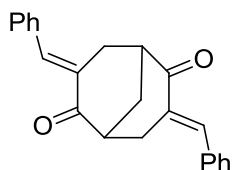
Junginių lydymosi temperatūros nustatytos atviruose kapiliaruose prietaisu "GALLENKAMP".

Komerciniai reagentai ir medžiagos: *N,N*-dimetilformamido dimetilacetalis 97% (Alfa Aesar), 2-nitrobenzaldehydas 98% (Aldrich), *cis*-biciklo[3.3.0]oktan-3.7-dionas 99% (Aldrich) (**III d**), 1,5-dimetil-*cis*-biciklo[3.3.0]oktan-3.7-dionas \geq 98% (Aldrich) (**III g**), 1-aminoantrachinonas 97% (Alfa Aesar), 2-aminoantrachinonas 90% (Alfa Aesar), trifenilfosfinas \geq 98,5 % (Fluka), 4-fenoksianilinas 97% (Acros organic), 2-aminobifenilas 98% (Acros organic), 4-aminobifenilas \geq 98% (Aldrich), 2-aminopirenas 97% (Aldrich).

Bendra benzilidenbicyklo[3.3.1]nonanonų IIa - III sintezės metodika

Porcelianiniame lygaus paviršiaus grūstuvėlyje kambario temperatūroje intensyviai trinamas atitinkamo bicyklinio ketono (1 mmol), aldehido (2,5 mmol) ir kieto NaOH (2 mmol) mišinys tol, kol gaunami homogeniniai gelsvos spalvos milteliai (apie 10-12 min.) (1 lentelė, 39 psl). Gauti milteliai suberiami į 10 ml 5 % HCl tirpalą ir mišinys intensyviai maišomas magnetine maišykle 15 min.. Po to organinės medžiagos ekstrahuojamos benzenu (3×20 ml) ir gautas ekstraktas plaunamas distiliuotu vandeniu iki neutralios plovimo vandens reakcijos. Benzeno tirpalas džiovinamas bevandeniu CaCl₂, tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu ir iš gautos liekanos sparčiosios chromatografijos metodu išskiriamas reakcijos produktas, naudojant konkrečiai medžiagai tinkantį eliuentą.

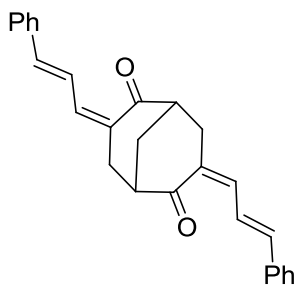
3,7-dibenzilidenbicyklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas (IIa)



Eliuentas perdistiliuotas nuo P₂O₅ CH₂Cl₂, R_f 0,28.
Gauta 0,30 g baltos spalvos kristalų, išeiga 92 %. Lyd. temp. 194-196 °C.

Literatūriniai duomenys [173, 174]: lyd. temp. 193 – 197 °C.

3,7-dicinamilidenbicyklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas (IIb)



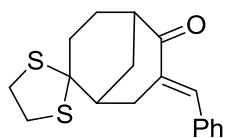
Produktas kristalinamas iš didelio kiekio etanolio (1 g medžiagos 200 ml etanolio). Gauta 0,26 g geltonos spalvos kristalų, išeiga 90 %. Lyd. temp. 244-245 °C.

Literatūriniai duomenys [173]: lyd. temp. 245 - 245°C.

IR (KBr) cm⁻¹: 2925 (C-H), 1667 (C=O), 1575 (C=C), 974 (*trans* CH=CH), 752 (ArH).

¹H BMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ, m.d.: 2,31-2,36 (m, 2H, CH₂), 2,88 – 2,90 (m, 4H, CH₂), 3,10 – 3,15 (m, 2H, CH), 7,10 – 7,16 (m, 6H, ArH), 7,31 – 7,41 (m, 8H, ArH), 7,64 (d, *J* = 6,6 Hz, 2H).

3-benziliden-6,6-etileneditiobiciklo[3.3.1]nonan-2-onas (IIc)



Eliuentas toluenas, R_f 0,22. Gauta 0,24 g baltos spalvos kristalų, išeiga - 78%. Lyd. temp. 156-158 °C.

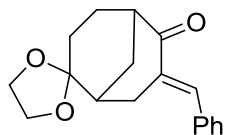
IR (KBr) cm^{-1} : 2910 (C-H), 1674 (C=O), 1585 (C=C), 708 (ArH).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m.d.: 1,96-2,23 (m, 6H, CH_2), 2,37 (dd, $J = 14,0$ Hz, $J = 2,9$ Hz, 1H, CH_2), 2,51-2,55 (m, 1H, CH_2), 2,70-2,71 (m, 1H, CH), 3,09 (ddd, $J = 18,4$ Hz, $J = 7,5$ Hz, $J = 3,1$ Hz, 1H, CH-C=O), 3,30-3,39 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 7,36-7,55 (m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7,59-7,61 (m, 1H, $=\text{CHC}_6\text{H}_5$).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m.d.: 30,6; 30,9; 34,1; 36,6; 38,7; 39,7; 42,0 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 42,4 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 74,2; 128,7; 129,2; 131,1; 134,6; 135,7; 136,6; 204,5 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{OS}_2$ (316,48): C – 68,31%; H – 6,37%; S – 20,26 %. Rasta: C – 68,15%; H – 6,42%; S – 20,32%.

3-benziliden-6,6-etilenedioksbiciklo[3.3.1]nonan-2-onas (IIId)



Eliuentas perdistiliuotas nuo P_2O_5 CH_2Cl_2 , R_f 0,17. Gauta 0,11 g baltos spalvos kristalų, išeiga 54 %. Lyd. temp. 149-150 °C.

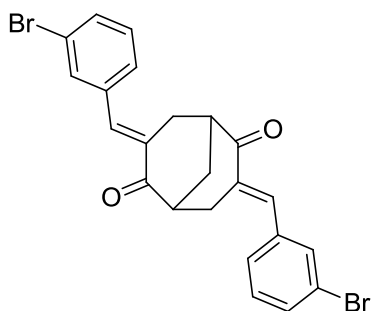
IR (KBr) cm^{-1} : 2947 (C-H), 1675 (C=O), 1587 (C=C), 1102 (C-O-C), 694 (ArH).

^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m.d.: 1,65-1,77 (m, 2H, CH_2), 1,93-1,98 (m, 2H, CH_2), 2,09-2,32 (m, 4H, CH_2), 2,63-3,27 (m, 2H, CH-C=O , CH), 3,97-4,04 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 7,57-7,31 (m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7,63-7,68 (m, 1H, $=\text{CHC}_6\text{H}_5$).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m.d.: 28,5; 28,6; 29,7; 36,3; 42,7; 64,5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 64,6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 110,0 (O-CRR'-O); 128,5; 128,9; 130,9; 134,4; 135,6; 136,7; 204,6 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (284,35): C – 76,03%; H – 7,09%. Rasta: C – 76,00%; H – 7,45%.

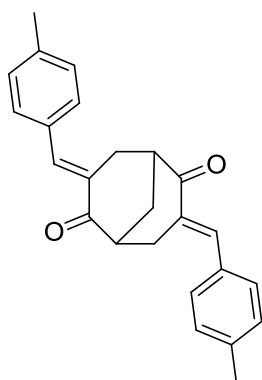
3,7-di-*m*-brombenzilidenbiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas (IIe)



Elientas toluenas, R_f 0,15. Gauta 0,24 g geltonos spalvos kristalų, išeiga 49 %. Lyd. temp. 133-136 °C.

Literatūriniai duomenys [174]: lyd. temp. 133 -135 °C.

3,7-di-*p*-metilbenzilidenbiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas (IIf)



Elientas toluenas, R_f 0,30. Gauta 0,24 g baltos spalvos kristalų, išeiga 68 %. Lyd. temp. 172-175°C.

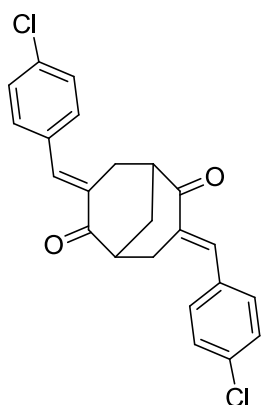
IR (KBr) cm^{-1} : 2920 (C-H), 1676 (C=O), 1584 (C=C), 789 (ArH).

^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m.d.: 2,39 (s, 6H, CH_3), 2,45 – 4,47 (m, 2H, CH_2), 3,05 – 3,15 (m, 4H, CH_2), 3,25 – 3,36 (m, 2H, CH), 7,19 – 7,24 (m, 4H, ArH), 7,30 – 7,35 (m, 4H, ArH), 7,54 – 7,57 (m, 2H, $=\text{CHC}_6\text{H}_5$).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m.d.: 29,1; 34,7; 42,8; 64,8; 128,5; 129,1; 132,1; 132,5; 135,6; 137,8; 202,7 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (356,46): C – 84,24%; H – 6,79%. Rasta: C – 84,11%; H – 6,51%.

3,7-di-*p*-chlorbenzilidenbiciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas (IIg)



Elientas toluenas, R_f 0,26. Gauta 0,12 g baltos spalvos kristalų, išeiga 31%. Lyd. temp. 172-175°C.

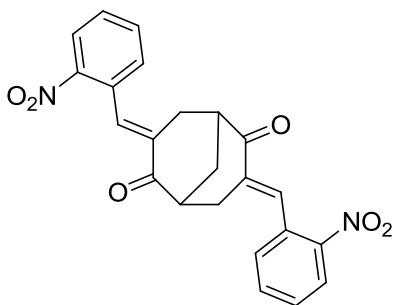
IR (KBr) cm^{-1} : 2927 (C-H), 1682 (C=O), 1592 (C=C), 1093 (*p*-fenil-Cl).

^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m.d.: 2,47 – 2,48 (m, 2H, CH_2), 3,03-3,11 (m, 4H, CH_2), 3,23 – 3,28 (m, 2H, CH), 7,30 – 7,41 (m, 8H, ArH), 7,56 (d, $J = 6,1$ Hz, 2H, $=\text{CHC}_6\text{H}_5$).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m.d.: 21,3; 34,6; 35,1; 127,9; 129,1; 134,6; 136,2; 137,3; 142,1; 202,3 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (397,29): C – 69,53%; H – 4,57%; Cl – 17,85%. Rasta: C – 69,39 %; H – 4,69%; Cl – 17,80%.

3,7-di-*o*-nitrobenzilidenbicyklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas (IIh)



Eliuentas perdistiliuotas nuo P_2O_5 CH_2Cl_2 , R_f 0,17. Gauta 0,056 g švelniai geltonos spalvos kristalų, išeiga 19 %. Lyd. temp. 92-93 °C.

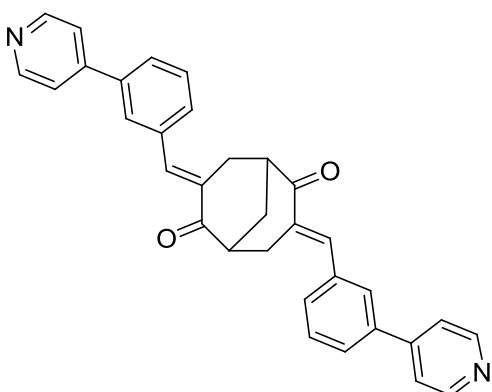
IR (KBr) cm^{-1} : 2922 (C-H), 1673 (C=O), 1583 (C=C), 1515 (C-NO₂), 1345 (C-NO₂), 741 (ArH).

^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m.d.: 2,07 – 2,26 (m, 2H, CH₂), 2,40 – 2,80 (m, 4H, CH₂), 2,95 – 3,07 (m, 2H, CH), 7,33 – 7,36 (m, 2H, ArH), 7,52 – 7,58 (m, 2H, ArH), 7,68 – 7,74 (m, 4H), 7,78 (d, $J = 2,8$ Hz, 2H, =CHC₆H₅).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m.d.: 26,9; 30,1; 31,8; 125,3; 129,7; 130,9; 131,1; 131,4; 132,6; 133,9; 135,9; 201,9 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (418,39): C – 66,02%; H – 4,34%; N – 6,70 %. Rasta: C – 66,12%; H – 4,61%; N – 6,54%.

3,7-di-[*m*-(piridin-4-il)benziliden]bicyklo[3.3.1]nonan-2,6-dionas (IIi)



Eliuentas $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} = 4:1$, R_f 0,15. Gauta 0,067 g švelniai geltonos spalvos kristalų, išeiga 14 %. Lyd. temp. 200-201 °C.

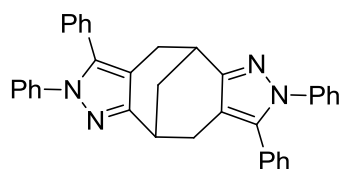
IR (KBr) cm^{-1} : 2919 (C-H), 1661 (C=O), 1594 (C=C), 1589 (C=N), 766 (ArH).

^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m.d.: 2,53 (s, 2H, CH₂), 3,13 – 3,19 (m, 4H, CH₂), 3,31 – 3,39 (m, 2H, CH), 7,46 – 7,58 (m, 10H, ArH), 7,63 (m, 2H, ArH), 8,72 (d, $J = 4,5$ Hz, 2H, =CHC₆H₅).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m.d.: 29,1; 34,7; 42,9; 121,9; 128,1; 129,4; 129,7; 131,1; 132,9; 136,0; 138,4; 138,9; 147,9; 150,6; 202,7 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (482,57): C – 82,13%; H – 5,43%; N – 5,81%. Rasta: C – 82,05 %; H – 5,60%; N – 5,90%.

Di-(*N*,3-difenilpirazol)[2,3-*c*:6,7-*c'*]biciklo[3.3.1]nonanas (Va)



0,33 g (1 mmol) 3,7-dibenzilidenbicyklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (IIa) ištirpinama 15 ml etanolio, pridedama 0,22 ml (2,2 mmol) fenilhidrazino ir 1 lašas piperidino. Gautas

tirpalas virinamas 20 val. ir paliekamas ataušti iki kambario temperatūros. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos šaltu etanolium (2×5 ml) ir perkristalinamos iš 20 ml etanolio. Gauta 0,076 g baltos spalvos kristalų, išeiga 15 %. Lyd. temp. 304-305°C.

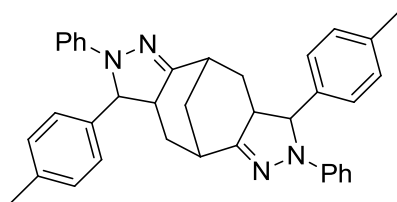
IR (KBr) cm^{-1} : 2910 (C-H), 1503 (C=N), 772 (ArH), 694 (ArH).

^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m.d.: 2,25 (t, $J = 2,7$, 2H, CH_2), 2,76 (d, $J = 15,6$ Hz, 2H, CH_2), 3,07 (dd, $J = 15,6$ Hz, $J = 5,4$ Hz, 2H, CH_2), 3,76 (d, $J = 2,7$, 2H, CH), 7,23 – 7,75 (m, 20H, ArH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m.d.: 26,7; 28,8; 29,7; 112,6; 125,3; 127,0; 127,7; 128,1; 128,7; 129,6; 133,9; 140,1; 142,8; 149,3 (C=N).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_4$ (504,62): C – 83,30%; H – 5,59%; N – 11,10%. Rasta: C – 83,40%; H – 5,71%; N – 11,23%.

Di-(3-di-*p*-metilfenil-*N*-fenil-3,4-dihidropirazol[2,3-*c*:6,7-*c'*]bicyklo[3.3.1]nonanas (Vc)



0,36 g (1 mmol) 3,7-di-(*p*-metilbenziliden)bicyklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (IIb) ištirpinama 15 ml etanolio, pridedama 0,22 ml (2,2 mmol) fenilhidrazino ir 1 lašas

piperidino. Gautas tirpalas virinamas 8 val. ir paliekamas ataušti iki kambario temperatūros. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, plaunamos šaltu etanolium

(2×5 ml) ir kristalinamos iš 20 ml etanolio. Gauta 0,050 g baltos spalvos kristalų, išeiga 14 %. Lyd. temp. 308-309°C.

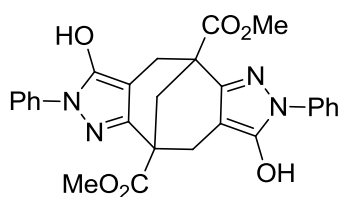
IR (KBr) cm^{-1} : 2926 (C-H), 1598 (C=N), 1498 (ArH), 750 (ArH).

^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m.d.: 1,93 (dd, $J = 16,9$ Hz, $J = 7,9$ Hz, 2H, CH_2), 2,07 (m, 2H, CH_2), 2,38 (s, 6H, CH_3), 2,42 – 2,54 (m, 2H, CH), 3,02 (td, $J = 11,6$ Hz, $J = 8,0$ Hz, 2H), 3,29-3,21 (m, 2H, $\text{PhCHCHC}=\text{N}$), 4,40 (d, $J = 12,5$ Hz, 2H, PhCH-N), 6,85 (t, $J = 7,7$ Hz, 4H, ArH), 6,97 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, ArH), 7,12 – 7,22 (m, 10H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7,27 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H, ArH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m.d.: 21,4; 32,7; 35,7; 36,1; 54,7; 75,5; 115,4; 120,5; 126,2; 128,9; 130,1; 137,7; 138,3; 147,3; 156,1 (PhCH-N).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_4$ (536,71): C - 82,80%; H - 6,76%; N - 10,44%. Rasta: C - 82,65%; H - 6,70 %; N - 10,32%.

Dimetil-di(3-hidroksi-*N*-fenil)pirazol[2,3-*c*:6,7-*c'*]biciklo[3.3.1]nonan-1,5-karboksilatas (Vd)



0,38 g (1 mmol) Meerweino esterio (VI) ištirpinama 30 ml tolueno. Į šį tirpalą sulašinama 0,20 ml (2 mmol) fenilhidrazino. Gautas tirpalas virinamas 16 val., naudojant Deano-Starko perėjimą

ir surenkant 0,036 ml išsiskyrusio vandens. Tada reakcijos mišinys atšaldomas iki kambario temperatūros. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos ir praplaunamos toluenu (2×10 ml). Gautas likutis gryninamas sparčiosios chromatografijos metodu (eliuentas EtOAc, R_f 0,35). Gauta 0,12 g baltos spalvos kristalų, išeiga 23 %. Lyd. temp. 312-315°C.

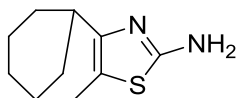
IR (nujolas) cm^{-1} : 3402 (plati juosta OH), 2924 (C-H), 1736 (C=O), 1262 (C-O), 767 (ArH).

^1H BMR (DMSO-d_6 , 300 MHz) δ , m.d.: 2,48 (s, 2H, CH_2), 3,00 (s, 4H, CH_2), 3,72 (s, 6H, CH_3), 7,24 – 7,64 (m, 10H, fenil), 11,2 (s, 2H, OH).

^{13}C BMR (DMSO-d_6 , 75 MHz) δ , m.d.: 31,1; 37,7; 44,7; 52,9; 96,2; 121,7; 126,2; 129,5; 139,5; 149,3; 149,9; 174,2 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $C_{27}H_{24}N_4O_6$ (500,50): C – 64,79%; H – 4,83%; N – 11,19%. Rasta: C – 64,60%; H – 4,99%; N – 11,27%.

5-tio-3-azatriciklo[6.3.1.0^{2,6}]dodeka-2(6),3-dien-4-aminas (VIIa)



0,038 g (0,051 mmol) tiokarbamido ištirpinama 10 ml etanolio. Į gautą tirpalą supilamas 0,109 g (0,046 mmol) 3-brombicitlo[3.3.1]nonan-2-ono (VI) tirpalas 10 ml etanolio. Tada etanolis nugarinamas rotaciniu garintuvu, o liekana kaitinama Vudo vonioje 180-200 °C temperatūroje 1 val. Atšaldžius reakcijos mišinį iki kambario temperatūros, sukietėjusi masė ištirpinama $CHCl_3$. Gautas tirpalas plaunamas 10 % NaOH tirpalu (2×10 ml), vandeniu (2×10ml) džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 ir tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu. Gauta medžiaga gryninama sparčiosios chromatografijos metodu (eliuentas EtOAc; R_f 0,15). Išskirta 0,05 g VIIa junginio, išeiga 56%. Lyd. temp. 278-279 °C.

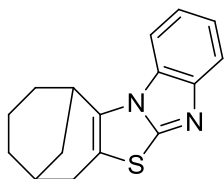
IR (KBr) cm^{-1} : 3135, 3140 (NH_2), 2997 (CH), 1642 (C=C), 1578 (C=N).

1H BMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ , m. d.: 0,98 – 1,40 (m, 6H, CH_2), 1,69 – 1,82 (m, 2H, CH_2), 2,25 – 2,38 (m, 2H, CH_2), 2,41 – 2,52 (m, 1H, CH), 2,97 – 3,05 (m, 1H, CH), 5,21 (pl. s, 2H, NH_2).

^{13}C BMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ , m. d.: 22,9; 26,2; 33,2; 33,3; 33,5; 38,7; 39,8; 119,9 (S-C=C); 152,0 (N-C=C); 168,2 (NH_2 -C).

Elementinė analizė, apsk. $C_{10}H_{14}N_2S$ (194,30): C – 61,82%; H – 7,26%; N – 14,42%. Rasta: C – 62,03%; H – 7,31%; N – 14,28%.

12-tio-3,10-diazapentaciklo[13.3.1.0^{2,13}.0^{3,11}.0^{4,9}]nonadeka-2(13),4,6,8,10-pentaenas (VIIb)



0,17 g (0,11 mmol) 2-tiobenzimidazolo ištirpinama 10 ml etanolio. Į gautą tirpalą supilamas 0,22 g (0,1 mmol) 3-brombicitlo[3.3.1]nonan-2-ono (VI) tirpalas 10 ml etanolio. Reakcijos mišinys virinamas 4 val., po to etanolis nugarinamas rotaciniu garintuvu. Liekana ištirpinama $CHCl_3$, gautas tirpalas plaunamas 10 % NaOH tirpalu (2×10 ml), po to vandeniu (2×10 ml) ir

džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Tirpiklis nudistilijuojamas, gauta medžiaga gryninama sparčiosios chromatografijos būdu (eliuentas CHCl₃:CH₃OH = 9:1; R_f 0,27). Išskirta 0,175 g, išeiga 65%. Lyd.temp. > 300 °C.

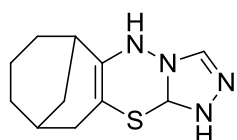
IR (KBr) cm⁻¹: 2998 (CH), 1630 (C=C), 1468 (C=N).

¹H BMR (CDCl₃, 300 MHz) δ, m. d.: 1,44 – 1,49 (m, 2H, CH₂), 1,74 – 1,78 (m, 2H, CH₂), 1,79 – 1,83 (m, 2H, CH₂), 1,97 – 2,04 (m, 2H, CH₂), 2,40 – 2,49 (1H, m, CH), 2,58 (d, *J* = 16,0 Hz, 1H, CH₂), 3,08 (dd, *J* = 16,0 Hz, *J* = 5,0 Hz, 1H, CH₂), 3,62 – 3,66 (m, 1H, CH), 7,08 – 7,18 (m, 2H, ArH), 7,64 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H, ArH), 7,82 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H, ArH).

¹³C BMR (CDCl₃, 75 MHz) δ, m. d.: 27,1; 27,7; 27,8; 29,5; 30,9; 32,1; 33,1; 110,6; 120,5 (S-C=C); 121,05; 122,1; 123,1; 129,8; 130,2 (N-C=C-S); 147,8; 156,5 (S-CH=N).

Elementinė analizė, apsk. C₁₆H₁₆N₂S (268,38): C – 71,61%; H – 6,01%; N – 10,44%. Rasta: C – 50,16%; H – 4,34%; N – 20,97%.

9-tio-3,4,6,7-tetraazatetraciklo[10.3.1.0^{2,10}.0^{4,8}]heksadeka-2(10),5-dienas (VIIc)



0,13 g (1,1 mmol) 4-amino-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-tiono ištirpinama 10 ml etanolio. Į gautą tirpalą supilamas 0,22 g (1 mmol) 3-brombiciklo[3.3.1]nonan-2-ono (VI) tirpalas 10 ml etanolio. Reakcijos mišinys virinamas 10 val., tada atšaldomas iki kambario temperatūros ir neutralizuojamas sočiu vandeniniu Na₂CO₃ tirpalu. Tirpikliai nugarinami rotaciniu garintuvu, liekana tirpinama CHCl₃, gautas tirpalas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Nugarinus tirpiklį, gauta medžiaga gryninama sparčiosios chromatografijos metodu (eliuentas CHCl₃, R_f 0,3). Gauta 0,11 g VIIc junginio, išeiga 48%. Lyd. temp. 235-238 °C.

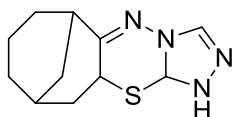
IR (KBr) cm⁻¹: 3449 (N-H), 2997 (CH), 1638 (C=C), 1483 (C=N).

¹H BMR (CDCl₃, 300 MHz) δ, m. d.: 1,87 – 2,07 (m, 6H, CH₂), 2,36 (d, *J* = 5 Hz, 2H, CH₂), 2,67- 2,79 (m, 3H, CH₂, NH), 2,98 – 3,12 (m, 1H, CH), 4,05- 4,08 (m, 2H, CH, S-CH), 7,30 (s, 1H, NH), 8,48 (s, 1H, N-CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m. d.: 18,7; 21,8; 26,0; 31,2; 31,4; 33,3; 36,3; 76,7 (S-CH); 142,1 (N-CH); 142,4 (S-C=C); 166,3 (NH-C=C).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$ (236,34): C – 55,90%; H – 6,82%; N – 23,71%. Rasta: C – 56,02%; H – 7,01%; N – 23,69%.

9-tio-3,4,6,7-tetraazatetraciklo[10.3.1.0^{2,10}.0^{4,8}]heksadeka-2,5-dienas (VIId)



Šis produktas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą VIIC junginio sintezės nuorodytą metodiką ir išskirtas sparčiosios chromatografijos metodu (eliuentas CHCl_3 , R_f 0,25). Gauta 0,051g, išeiga 22 %. Lyd. temp. 243 - 245°C.

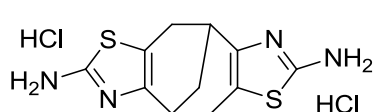
IR (KBr) cm^{-1} : 3449 (N-H), 2997 (CH), 1638 (C=C), 1483 (C=N).

^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m. d.: 1,31 – 1,68 (m, 2H, CH_2), 1,70 – 1,84 (m, 8H, CH_2), 2,19 – 2,23 (m, 1H, CH), 2,45 – 2,49 (m, 1H, CH-C=N), 3,49 – 3,52 (m, 1H, NH-CH-S), 7,30 (s, 1H, N=CH), 8,48 (NH, 1H, s).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m. d.: 28,3; 29,9; 33,1; 33,7; 34,1; 36,1; 37,2; 38,4 (N=C-CH-S); 77,5 (S-CH); 142,5 (N=CH-); 164,6 (C=N).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$ (236,34): C – 55,90%; H – 6,82%; N – 23,71%. Rasta: C – 55,74%; H – 6,63%; N – 23,55%.

5,12-ditio-3,10-diazatetraciklo[6.6.1.0^{2,6}.0^{9,13}]pentadeka-2(6),3,9(13),10-tetraen-4,11-diamino dihidrochloridas (VIIe)



0,18 g (0,24 mmol) tiokarbamido ištirpinama 10 ml etanolio. Šis gautas mišinys sumaišomas su tirpalu, kuriame 0,31 g (0,1 mmol) 5,7-dibrombicyklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (VIII) ištirpinta 20 ml etanolio. Tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu, likutis kaitinamas Vudo vonioje esant 180-200 °C apie 1 val.. Susidariusi dihidrochlorido druska kristalinama iš etanolio. Gauta 0,25 g (75%). Lyd.temp. 300 - 303 °C.

IR (KBr) cm^{-1} : 3180 (plati NH_2 juosta), 2997 (CH), 1632 (C=C), 1483 (C=N).

^1H BMR (CD_3OD , 300 MHz) δ , m. d.: 2,51 – 2,56 (m, 2H, CH_2), 2,62 (d, $J = 16,0$ Hz, 2H, CH_2), 2,84 (dd, $J = 16,0$ Hz, $J = 4,0$ Hz, 2H, CH_2), 3,26 – 3,36 (m, 2H, CH).

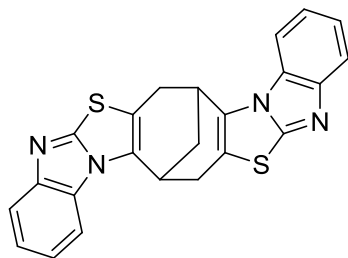
^{13}C BMR (CD_3OD , 75 MHz) δ , m. d.: 19,5; 20,5; 28,6; 136,9 ($\text{C}=\underline{\text{C}}-\text{S}$); 170,8 ($=\text{N}-\underline{\text{C}}=\text{C}$); 177,9 ($=\underline{\text{C}}-\text{NH}_2$).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_2$ (337,29): C – 39,17%; H – 4,18%; Cl – 21,02%; N – 16,61%; S – 19,01%. Rasta: C – 39,06%; H – 4,34%; N – 16,37%.

12,26-ditio-3,10,17,24-

tetraazaciklo[13.13.1.0^{2,13}.0^{3,11}.0^{4,9}.0^{16,27}.0^{17,25}.0^{18,23}]nonakoza-

2(13),4,6,8,10,16(27),18,20,22,24-dekaenas (VIIf)



0,33 g (0,22 mmol) 2-merkaptobenzimidazolo ištirpinama 10 ml etanolio. Į gautą tirpalą supilamas 0,31 g (0,1 mmol) 3,7-dibrombicyklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**VIII**) tirpalas 10 ml etanolio. Reakcijos mišinys virinamas 3 val., po to etanolis nugarinamas rotaciniu garintuvu, kieta liekana ištirpinama 20 ml CHCl_3 ir gautas tirpalas džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 . Nugarinus tirpiklį, gauta liekana gryninama sparčiosios chromatografijos metodu (eliuentas EtOAc, R_f 0,15). Gauta 0,20 g produkto, išeiga 48 %. Lyd.temp. > 300 °C.

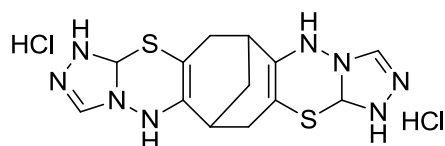
IR (KBr) cm^{-1} : 2998 (CH), 1632 (C=C), 1444 (C=N).

^1H BMR (CD_3COOD , 300 MHz) δ , m. d.: 1,92 – 1,95 (m, 2H, CH_2), 2,02 – 2,06 (m, 2H, CH_2), 3,14 – 3,19 (m, 2H, CH_2), 3,61 – 3,66 (m, 2H, CH), 7,43 – 7,46 (m, 4H, ArH), 7,73 – 7,76 (m, 4H, ArH).

^{13}C BMR (CD_3COOD , 75 MHz) δ , m.d.: 37,1; 37,8; 48,3; 112,1; 118,9; 123,1; 123,3; 128,2 ($=\text{N}-\underline{\text{C}}=$); 128,4 ($\text{S}-\underline{\text{C}}=\text{C}$); 135,1 ($-\text{N}-\underline{\text{C}}=$); 141,5 ($\text{S}-\underline{\text{C}}=\text{N}$); 151,1 ($-\text{N}-\underline{\text{C}}=\text{C}$).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2$ (412,52): C – 66,96%; H – 3,91%; N – 13,58%. Rasta: C – 67,14%; H – 4,08%; N – 13,66%.

**9,20-ditio-3,4,6,7,14,15,17,18-
oktaazaheksaciklo[10.10.10^{2,10}.0^{4,8}.0^{13,21}.0^{15,19}]trikoza-2(10),5,13(21),16-
tetraeno dichloridas (VIIg)**



0,23 g (0,2 mmol) 4-amino-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-tiono ištirpinama 10 ml etanolio. Į gautą tirpalą supilamas 0,31 g (0,1 mmol) 3,7-dibrombicyklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**VIII**) tirpalas 15 ml etanolio. Reakcijos mišinys virinamas 2 val., tada paliekamas ataušti iki kambario temperatūros. Susidarę kristalai nufiltruojami, praplaunami nedideliu kiekiu šalto tirpiklio ir džiovinami ore. Gauta 0,28 g **VIIg** junginio, išeiga 67 %. Lyd.temp. > 300 °C.

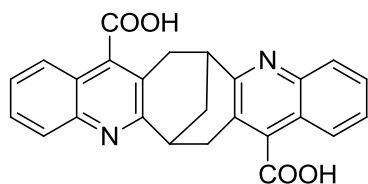
IR (KBr) cm^{-1} : 3429 (palti N-H smailė), 2995 (CH), 1615 (C=C), 1480 (C=N).

^1H BMR (CD_3COOD , 300 MHz) δ , m. d.: 2,21 – 2,43 (m, 6H, CH_2), 2,57 – 2,65 (m, 2H, CH), 3,40 (pl. s, 2H, NH), 3,49 (pl. s, 4H, NH ir S-CH), 8,82 (s, 2H, N=C-H).

^{13}C BMR (CD_3COOD , 75 MHz) δ , m.d.: 30,3; 31,5; 31,7; 83,0 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}$); 122,7 (S- $\underline{\text{C}}=\text{C}$); 135,2 (C= $\underline{\text{C}}$ -NH); 141,6 (N=C-H).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{S}_2$ (421,37): C – 37,05%; H – 4,31%; N – 26,59%. Rasta: C – 36,87%; H – 4,47%; N – 26,85%.

6,14-bicyklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]dichinolino dikarboksirūgštis (IX)



0,31 g (2,1 mmol) izatino ištirpinama 10 ml 20 % KOH tirpalo etanolyje, tada sudedama 0,16 g (1,05 mmol) bicyklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**I**). Reakcijos mišinys maišomas ir kaitinamas glicerolio vonelėje 75 °C temperatūroje 12 val., sekant reakcijos pabaigą plonasluoksnės chromatografijos metodu. Tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu, likusi sausa liekana ištirpinama vandenyje. Tirpalas ekstrahuojamas dietileteriu (3×5 ml). Vandeningis sluoksnis parūgštinamas acto rūgštimi,

susidariusios nuosėdos nufiltruojamos ir išdžiovinamos ore. Gauta 0,36 g, išeiga 84 %, lyd. temp. > 300 °C.

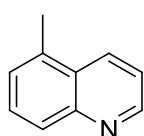
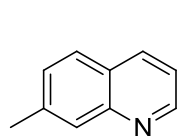
IR (KBr) cm^{-1} : 2928 (CH), 1650 (C=O).

^1H BMR ($\text{CDCl}_3+\text{CF}_3\text{COOH}$, 300 MHz) δ , m. d.: 2,69 – 2,74 (m, 2H, CH_2), 3,91 – 3,95 (m, 4H, CH_2), 4,49 – 4,50 (m, 2H, CH), 7,30 – 7,77 (2H, m), 8,12 – 8,23 (m, 6H).

^{13}C BMR ($\text{CDCl}_3+\text{CF}_3\text{COOH}$, 75 MHz) m.d.: 31,5; 34,1; 35,8; 120,5; 124,7; 125,2; 126,4; 131,5; 136,3; 138,3; 149,5; 157,0; 167,0 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (446,45): C – 67,26%; H – 4,97%. Rasta: C – 67,18%; H – 4,82 %.

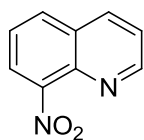
7- (Xb) ir 5-metilchinolino (Xc) mišinys



30,0 g *m*-toluidino (0,28 mol), 50,0 g (0,54 mol) glicerolio, 80,0 g (0,36 mol) natrio *m*-nitrobenzensulfinato ir 167 g (1,70 mol) H_2SO_4 mišinys kaitinamas 1 val. Praskiedžiamas 200 ml H_2O , po to pridedama 25,0 g NaNO_2 , mišinys vėl kaitinamas apie 1,5 val. Mišinys pašarminamas NaOH 105 g ir distiliuojamas vandens garais. Gautas distiliatas ekstrahuojamas eteriu (3×200 ml) ir džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 . Eteris nugarinamas rotaciniu garintuvu. Gauta 26,03 g geltonos spalvos alyvos, išeiga 65 %.

Literatūriniai duomenys [192, 193]: lyd. temp. 35 – 37 °C, $d^{20} = 1,061$ g/cm^3 , $n_D^{21} = 1,6149$.

8-nitrochinolinas (XIa)



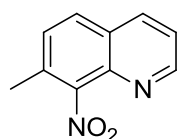
Į 12,92 g (0,1 mol) chinolino ir 33,35 ml (0,6 mol) konc. sieros rūgšties mišinio sulašinama 4,88 ml (0,12 mol) rūkstančios HNO_3 . Gautas reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje 15 min. ir išpilamas į ~1 l H_2O . Iškrenta geltonos spalvos nuosėdos, kurias nufiltruojamos ir praplaunamos H_2O . Gauta mišinio 14,63 g, išeiga 84 %. 8-Nitrochinolinas gryninimas dviem būdais:

A) Susidaręs produktų mišinys ištirpinamas EtOAc. Į gautą tirpalą leidžiamos sausos HCl dujos. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos ir džiovinamos ore. Druskų mišinys tirpinamas perdistiliuotame nuo CaO DMF ir vandens mišinyje (99 ml DMF + 1 ml H₂O). Procedūra kelis kartus pakartojama su neištirpusiu likučiu. Gauta druska nufiltruojama ir džiovinama ore, o po to tirpinama dist. H₂O ir pašarminama NaOH iki pH 9. Gauta 5,15 g geltonų kristalų, kurie kristalinami iš etanolio. Produkto **XVb** išeiga 27 %. Lyd. temp. 186 - 188 °C.

b) Susidaręs produktų mišinys gryninamas sparčiosios kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas EtOAc:heksanas 1:2, R_f 0,32). Gauta 0,280 g, išeiga 28 %.

Literatūriniai duomenys [194]: lyd. temp. 189 °C.

7-metil-8-nitrochinolinas (**XIc**)



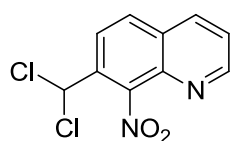
Į 17,93 g (0,13 mol) atšaldytą 7-metilchinoliną sulašinta 45,82 ml (0,84 mol) konc. H₂SO₄, po to 7,1 ml (0,17 mol) rūkstančios HNO₃. Maišoma 10 min. kambario temperatūroje. Gautas mišinys išpilamas į ~1 l H₂O. Iškrenta geltonos spalvos nuosėdos, kurios nufiltruojamos ir praplaunamos H₂O. Gauta 13,36 g geltonos spalvos kristalų. 7-Metil-8-nitrochinolinas **XVc** gryninimas dviem būdais:

A) atskiriamas sparčiosios kolonėlinės chromatografijos metodu (eliuentas EtOAc:heksanas=1:2, R_f 0,22).

B) **XIc** produktas kristalinamas iš vandens. Gauta 10,73 g, išeiga 44 %. Lyd. temp. 184 - 185 °C.

Literatūriniai duomenys [194, 195]: lyd. temp. 183 - 184 °C.

7-dichlormetil-8-nitrochinolinas **XVIa**

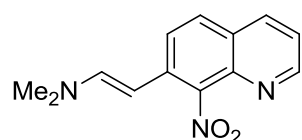


1,44 g (1,2 mmol) *t*-BuOK ir 4,4 g (1,1 mmol) tetrabutilamonio jodido ištirpinami perdistiliuotame nuo LiAlH₄ 5 ml THF. Gautas tirpalas atšaldomas iki -73 °C. Į jį lašinamas atšaldytas 0,52 g (3 mmol) 8-nitrochinolino 0,27 ml (3,3 mmol)

perdistiliuotame nuo P_2O_5 $CHCl_3$ ir perdistiliuotame nuo $LiAlH_4$ 0.25 ml THF tirpalas. Reakcijos mišinys maišomas -73 °C temperatūroje dar 30 min, į jį sulašinama 1,5 ml acto rūgšties. Atšildytas reakcijos mišinys ekstrahuojamas petrolio eteriu (3×25 ml), džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 , tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu. Likutis gryninamas sparčiosios kolonėlinės chromatografijos būdu. Eliuentas EtOAc:heksanas=1:4, R_f 0,28. Gauta 0,19 g, išeiga 25 %. Lyd. temp. 137 - 138 °C.

Literatūriniai duomenys [196]: lyd. temp. 137 - 138 °C.

7- $[\beta$ -trans(*N,N*-dimetilamino)etenil]-8-nitrochinolinas (XIIb)

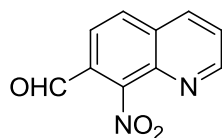


10,0 g (53,14 mmol) 7-metil-8-nitrochinolino, 8,4 g (70,50 mmol) DMFDMA ir 5 ml DMF mišinys kaitinamas 135 °C temperatūroje argono atmosferoje 16

val. Tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu. Susidarę raudonos spalvos kristalai plaunami heksanu (2×20 ml), kristalinami iš etanolio. Gauta 12,28 g, išeiga 95 %. Lyd. temp. 180 - 181 °C.

Literatūriniai duomenys [156]: lyd. temp. 181 – 183°C.

8-nitro-7-chinolinkarbaldehidas (XIII)



Šis junginys gali būti gautas dviem būdais:

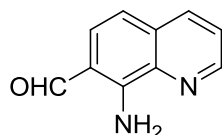
A) Į kolbutę sudedama 11,02 g (43,5 mmol) 7- $[\beta$ -trans(*N,N*-dimetilamino)etenil]-8-nitrochinolino (XIIb), 14,60 g (68,3 mmol) $NaIO_4$, pilama 255 ml 50 % THF ir maišoma 3 val. kambario temperatūroje. Susidariusi netirpi medžiaga filtruojama ir praplaunama 110 ml EtOAc. Organinis sluoksnius praplaunamas sočiu $NaHCO_3$ tirpalu (2×150 ml) ir džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 . Tirpiklinis nugarinamas rotaciniu garintuvu, likutis gryninamas sparčiosios chromatografijos metodu (eliuentas CH_2Cl_2 :heksanas=1:1, R_f 0,28). Gauta 7,78 g, išeiga 85 %, lyd. temp. 171 - 172 °C.

B) 78 mg (0,30 mmol) 7-dichlormetil-8-nitrochinolinas (XVIa) ir 129 mg (0,76 mmol) $AgNO_3$ ištirpinami 10 ml CH_3CN ir 4 ml dist. H_2O . Reakcijos

mišinys virinamas N₂ atmosferoje 98 val.. Tirpiklinis nugarinamas rotaciniu garintuvu, likutis gryninamas sparčiosios chromatografijos metodu (eliuentas CH₂Cl₂:heksanas=1:1, R_f 0,28). Gauta 45 mg, išeiga 74 %.

Literatūriniai duomenys [156]: lyd. temp. 174 – 175 °C.

8-amino-7-chinolinkarbaldehidas (XIV)



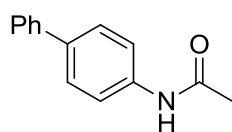
Į 1,09 g (5,39 mmol) 8-nitro-7-chinolinkarbaldehidą sudėdama 2,26 g (40,3 mmol) geležies miltelių, sulašinama 3 lašai koncentruotos HCl ir supilama 55 ml EtOH, AcOH ir H₂O (2:2:1) mišinio. Reakcijos mišinys virinamas 20 min., ataušinamas iki kambario temperatūros ir maišoma dar 25 min. Nuosėdos filtruojamas, filtratas skiedžiamas dist. H₂O ir ekstrahuojamas 3×100 ml EtOAc. Organinis sluoksnis praplaunamas sočiu NaHCO₃ tirpalu (2×100 ml) ir dist. H₂O (2×100 ml) ir džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Tirpiklis garinamas, liekana išgryninama sparčiosios chromatografijos metodu, eliuentas CH₂Cl₂, R_f 0,22. Gauta 0,83 g, išeiga 76 %. Lyd. temp. 81-82°C.

Literatūriniai duomenys [156]: lyd. temp. 84 - 86 °C.

Bendra N-acetilamino XVa - i darinių sintezės metodika

0,05 mol amino ištirpinama 20 ml benzeno ir maišant tirpalą magnetine maišykle į jį sulašinama 5,19 ml (0,055 mol) acetanhidrido. Reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje dar apie 1 val., nustatant reakcijos pabaigą plonasluoksnės chromatografijos metodu. Tada reakcijos mišinys atšaldomas, susidariusios nuosėdos nufiltruojamas, praplaunamos švariu benzeno (3 × 15 ml) ir perkristalinamos iš atitinkamo tirpiklio.

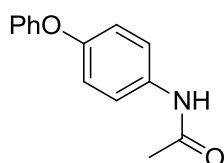
N-(4-fenil)-acetamidas (XVc)



Produktas kristalinamas iš etanolio. Gauta 10,14 g baltų kristalų. Išeiga 96 %. Lyd. temp. 166 - 168 °C.

Literatūriniai duomenys [199]: lyd. temp. 165 - 167 °C.

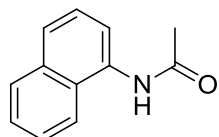
***N*-(4-fenoksifenil)-acetamidas (XVd)**



Produktas kristalinamas iš metanolio. Gauta 10,34 g baltų kristalų. Išeiga 91 %. Lyd. temp. 126 -127 °C.

Literatūriniai duomenys [200]: lyd. temp. 125 - 127 °C.

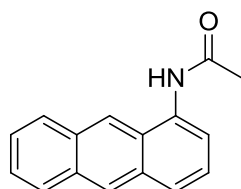
***N*-acetil-1-aminonaftalenas (XVe)**



Produktas kristalinamas iš 2-propanolio. Gauta 7,41 g baltų kristalų. Išeiga 80 %. Lyd. temp. 159 – 161 °C.

Literatūriniai duomenys [201]: lyd. temp. 158 – 160 °C.

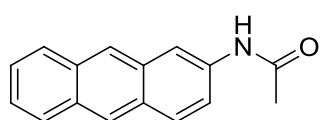
***N*-acetil-1-aminoantracenas (XVg)**



Produktas kristalinamas iš 2-propanolio. Gauta 8,47 g pilkos spalvos kristalų. Išeiga 72 %. Lyd. temp. 208 – 211 °C.

Literatūriniai duomenys [187, 202]: lyd. temp. 207 – 209 °C.

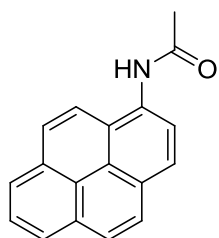
***N*-acetil-2-aminoantracenas (XVh)**



Produktas kristalinamas iš 2-propanolio. Gauta 7,17 g pilkos spalvos kristalų. Išeiga 61%. Lyd. temp. 229 – 233 °C.

Literatūriniai duomenys [187]: lyd. temp. 229 – 232 °C.

***N*-(piren-1-il)acetamidas (XVi)**



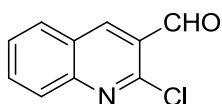
Iš 1 g (5 mmol) aminopireno ir 5,5 mmol acetanhidrido susidarė baltų kristalų, kurie kristalinami iš acetono. Gauta 0,11 g, išeiga 88 %. Skilimo temp. 264 – 266 °C.

Literatūriniai duomenys [203]: skilimo temp. 264 – 266 °C.

Bendra 2-chlorchinolin-3-karbaldehidų XVI a - i sintezės metodika

Į 12,65 ml (164 mmol) šviežiai perdistiliuotą ir atšaldytą iki 0 °C DMF, maišant magnetiniu maišikliu, lėtai sulašinama 35,67 ml (328 mmol) fosforo oksichlorido taip, kad reakcijos mišinio temperatūra nepakiltų virš 5 °C. Į gautą tirpalą suberiamas atitinkamas gerai išdžiovintas acetilintas darinys **XIXa - XIXi** (55 mmol) ir reakcijos mišinys šildomas 75 - 85 °C temperatūroje 8-28 val., reakcijos eigą sekant plonasluoksnės chromatografijos metodu. Pilnai sureagavus pradiniam acetilintam dariniui, reakcijos mišinys išpilamas į ledo (250 g) ir vandens (200 g) mišinį, tada gauta masė maišoma 30 min.. Iškritusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos dideliu kiekiu dist. H₂O, džiovinamos ore ir perkristalinamos iš atitinkamo tirpiklio.

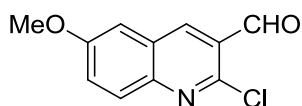
2-chlorchinolin-3-karbaldehidus (XVIa)



Produktas kristalinamas iš etilacetato. Gauta 5,76 g geltonų kristalų. Išeiga 55 %. Lyd. temp. 148 – 151 °C.

Literatūriniai duomenys [183, 205, 206]: lyd. temp. 148 – 151 °C.

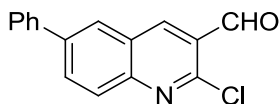
2-chlor-6-metoksichinolin-3-karbaldehidus (XVIb)



Produktas kristalinamas iš etilacetato. Gauta 6,45 g geltonų kristalų. Išeiga 56 %. Lyd. temp. 144 – 145 °C.

Literatūriniai duomenys [183]: lyd. temp. 143 -144 °C.

2-chlor-6-fenilchinolin-3-karbaldehidus (XVIc)



Susidariusios nuosėdos filtruojamos, ištirpinamos CH₂Cl₂. Organinis tirpalas neutralizuojamas 5% NaOH tirpalu, praplaunamas dist. H₂O ir džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu. Gauta 2,65 g. Reakcijos išeiga 18 %. Rudai gelsvos spalvos produkto lyd. temp. 157 °C.

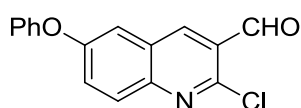
IR (KBr) cm⁻¹: 2942 (CH), 1689 (C=O), 756 (C-Cl).

^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ , m. d.: 7,45 – 7,49 (m, 1H, CH), 7,52 – 7,57 (m, 2H, CH), 7,70 – 7,73 (m, 2H, CH), 8,16 (s, 3H, CH), 8,82 (s, 1H, CH), 10,60 (s, 1H, CHO).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ , m. d.: 126,5; 127,6; 128,0; 128,2; 129,3; 129,4; 129,4; 133,1; 140,5; 141,6; 143,4; 144,9; 151,0; 189,4 (CHO).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClNO}$ (267,71): C – 71,78%; H – 3,77%; Cl – 13,24%; N – 5,23%. Rasta: C – 71,53%; H – 3,89%; Cl – 13,30%; N – 5,59%.

2-chlor-6-fenoksichinolin-3-karbaldehidas (XVIId)



Produktas kristalinamas iš tolueno. Gauta 3,24 g geltonai-žalsvų kristalų. Išeiga 22 %, lyd. temp. 114-116 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 268 (2.35×10^4), 325 (1.36×10^4).

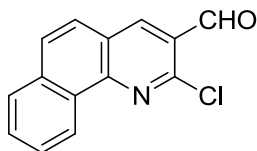
IR (KBr) cm^{-1} : 2923 (CH), 1688 (C=O), 1058 (C-O-C), 753 (C-Cl).

^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ m. d.: 7,13-7,46 (m, 6H, fenil, CH), 7,67 (d, $J_{\text{AB}} = 8,0$ Hz, CH), 8,07 (d, $J_{\text{AB}} = 8,0$ Hz, CH), 8,59 (s, 1H, CH), 10,56 (s, 1H, CHO).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ , m. d.: 113,3; 120,1; 125,0; 135,6; 136,9; 127,6; 130,3; 130,4; 139,1; 146,2; 148,5; 155,5; 157,3; 189,2 (CHO).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$ (283,71): C – 67,74%; H – 3,55%; Cl – 12,50%; N – 4,94%. Rasta: C – 67,53%; H – 3,87%; Cl – 12,30%; N – 4,89%.

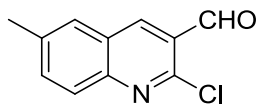
2-chlorbenzo[h]chinolin-3-karbaldehidas (XVIe)



Produktas kristalinamas iš EtOAc:petrolio eterio=1:1 mišinio. Gaunamos geltonos adatos. Gauta 3,14 g, išeiga 52 %, lyd. temp. 210-212 °C.

Literatūriniai duomenys [206]: lyd. temp. 210 -213 °C.

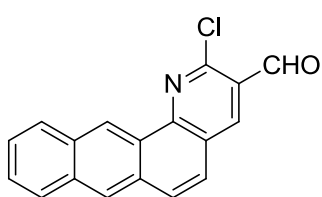
2-chlor-6-metilchinolin-3-karbaldehydas (XVI f)



Produktas kristalinamas iš etilacetato. Gauta 6,33 g.
Išėiga 56 %. Lyd. temp. 123 – 124 °C.

Literatūriniai duomenys [185, 205]: lyd. temp. 123 -
124 °C.

2-chlornafto[2,3- h]chinolin-3-karbaldehydas (XVI g)



Iš 0,23 g (1 mmol) *N*-acetil-1-aminoantraceno (XV g), 0,23 ml (3 mmol) DMF ir 0,65 ml (7 mmol) POCl₃. Produktas kristalinamas iš acetonitrilo. Gauta 0,19 g auksu blizgančios plokštelės, išėiga 65 %. Lyd. temp. 222 - 224 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , l \times mol⁻¹ \times cm⁻¹): 306 (2.07 \times 10⁴), 318 (2.59 \times 10⁴), 346 (0.55 \times 10⁴), 425 (0.19 \times 10⁴).

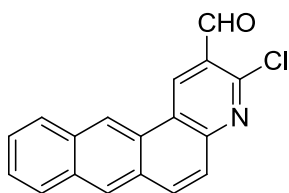
IR (KBr) cm⁻¹: 2984 (CH), 1690 (C=O), 740 (C-Cl).

¹H BMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ , m. d.: 7,68-7,76 (m, 2H, CH), 7,96 (d, J_{AB} = 9,0 Hz, 1H, CH), 8,13 (d, J_{AB} = 9,0 Hz, 1H, CH), 8,22 (d, J = 8,6 Hz, 1H, CH), 8,43 (d, J = 8,6 Hz, 1H, CH), 8,68 (s, 1H, CH), 8,89 (s, 1H, CH), 9,65 (s, 1H, CH), 10,45 (s, 1H, CHO).

¹³C BMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ , m. d.: 125,2; 125,5; 127,3; 127,55; 127,56; 127,6; 128,2; 128,4; 129,8; 130,0; 132,1; 132,2; 133,8; 149,7; 149,9; 189,90 (CHO).

Elementinė analizė, apsk. C₁₈H₁₀ClNO (291,73): C – 74,11%; H – 3,46%; Cl – 12,15%; N - 4,80%. Rasta: C – 74,23%; H – 3,87%; Cl – 12,33%; N - 4,88%.

2-chlornafto[2,3- f]chinolin-3-karbaldehydas (XVI h')



Iš 1,40 g (6 mmol) *N*-acetil-2-aminoantraceno (XV h), 1,39 ml (18 mmol) DMF ir 3,91 ml (42 mmol) POCl₃. Produktas kristalinamas iš etilacetato. Gauta

1,11 g oranžinės spalvos kristalų, išeiga 64 %. Lyd. temp 264 - 266 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 315 (0.72×10^4), 330 (0.70×10^4), 352 (0.37×10^4), 370 (0.38×10^4), 310 (0.33×10^4).

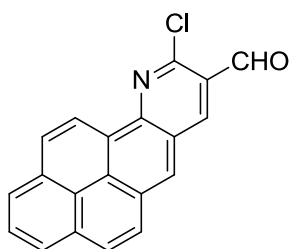
IR (KBr) cm^{-1} : 2984 (CH), 1690 (C=O), 748 (C-Cl).

^1H BMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ , m. d.: 7,68 – 7,76 (m, 2H, CH), 7,83 (d, $J_{AB} = 9,2$ Hz, 1H, CH), 8,21 – 8,23 (m, 1H, CH), 8,34 – 8,36 (m, 1H, CH), 8,43 (d, $J_{AB} = 9,2$ Hz, 1H, CH), 8,73 (s, 1H, CH), 9,66 (s, 1H, CH), 9,73 (s, 1H, CH), 10,49 (s, 1H, CHO).

^{13}C BMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ , m. d.: 124,0; 125,3; 126,4; 126,7; 127,0; 127,55; 127,58; 128,5; 129,0; 129,6; 132,6; 132,8; 135,4; 136,8; 150,1; 150,4; 151,4; 189,9 (CHO).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ClNO}$ (291,73): C – 74,11%; H – 3,46%; Cl – 12,15%; N – 4,80%. Rasta: C – 74,21%; H – 3,58%; Cl – 12,17; N – 4,94%.

2-Chlorfenalen[*g,h*]chinolin-3-karbaldehydas (XVII)



Iš 0,71 g (2,9 mmol) *N*-(piren-1-il)acetamido (XVI), 0,67 ml (8,7 mmol) DMF ir 1,89 ml (20,1 mmol) POCl_3 . Gautas vandeninis tirpalas maišant magnetine maišykle neutralizuojamas kietu NaOH ir ekstrahuojamas CH_2Cl_2 (3×25 ml). Ekstraktas praplaunamas dist. H_2O (3×15 ml) ir džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 . Tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu ir liekana tris kartus gryninama sparčiosios chromatografijos metodu (eliuentas CH_2Cl_2 , R_f 0,21). Gauta 53 mg. Išeiga 6 %.

IR (KBr) cm^{-1} : 2955 (CH), 1683 (C=O), 1577 (heterociklinis žiedas), 1054 (C-Cl).

^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ m. d.: 8,01 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, CH), 8,18 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, CH), 8,23 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, CH), 8,29 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, CH), 8,45 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, CH), 8,72 – 8,74 (m, 2H, CH), 8,98 – 9,01 (m, 1H, CH), 9,48 (d, $J = 9,6$ Hz, 1H, CH), 10,8 (s, 1H, CHO).

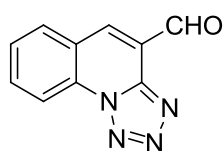
^{13}C BMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ , m. d.: 119,1; 120,9; 121,1; 122,9; 124,3; 124,5; 125,0; 125,5; 125,7; 126,9; 128,9; 129,2; 130,8; 131,1; 131,4; 131,6; 136,1; 140,1; 192,7 (CHO).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{ClNO}$ (315,75): C – 76,08%; H – 3,19%; Cl – 11,23%; N – 4,44%. Rasta: C – 76,23%; H – 3,17%; Cl – 11,34%; N – 4,32%.

Bendra pakeistų tetrazolo[1,5-*a*]chinolinkarbaldehidų XVIIa - h' sintezės metodika

0,005 mol 2-chlorchinolin-3-karbaldehido ir 0,005 mol (0,35 g) natrio azido ištirpinami 15 ml perdistliuoto nuo CaO DMF. Reakcijos mišinys šildomas 55 °C temperatūroje, sekant reakcijos pabaigą plonasluoksnės chromatografijos metodu. Reakcijai pasibaigus, mišinys išpilamas ant ledo ir dist. vandens mišinį (100 g + 100 ml) ir maišomas 30 min kambario temperatūroje. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos dist. vandeniu (3×50 ml), džiovinamos ore ir kristalinamos iš atitinkamo tirpiklio.

Tetrazolo[1,5-*a*]chinolin-4-karbaldehidas (XVIIa)



Produktas kristalinamas iš etanolio ir DMF mišinio (2:3).

Gauta 0,89 g, išeiga 90 %, lyd. temp. 244 – 245 °C.

Literatūriniai duomenys [183]: lyd. temp. 244 – 245 °C.

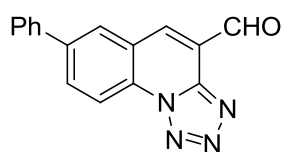
7-metoksitetrazolo[1,5-*a*]chinolin-4-karbaldehidas (XVIIb)



Produktas kristalinamas iš etanolio ir DMF mišinio (1:4). Gauta 0,93 g, išeiga 81 %, lyd. temp. 231 -232 °C.

Literatūriniai duomenys [183]: lyd. temp. 231 -232 °C.

7-feniltetrazolo[1,5-*a*]chinolin-4-karbaldehydas (XVIIc)



Produktas kristalinamas iš etanolio ir DMF mišinio (1:1). Gauta 1,29 g, išeiga 94 %. Lyd. temp. 245 – 246 °C.

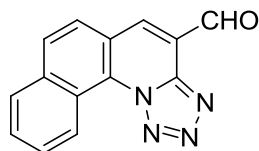
IR (KBr) cm^{-1} : 2943 (CH), 1669 (C=O).

^1H BMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ , m. d.: 7,48 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H, CH), 7,56–7,59 (m, 2H, CH), 7,86 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, CH), 8,43 (dd, $J = 8,7$ Hz, $J = 2,0$ Hz, 1H, CH), 8,72 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, CH), 8,77 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, CH), 9,00 (s, 1H, CH), 10,44 (s, 1H, CHO).

^{13}C BMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ , m. d.: 117,6; 122,1; 123,9; 127,6; 129,0; 129,6; 129,8; 131,2; 133,3; 138,4; 140,1; 140,7; 145,6 (N- $\underline{\text{C}}=\text{N}$); 188,0 (CHO).

Elementinė analizė apsk. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (274,28): C – 70,06%; H – 3,67%; N – 20,43%. Rasta: C – 70,99%; H – 3,66%; N – 20,54%.

Benzo[*h*]tetrazolo[1,5-*a*]chinolin-4-karbaldehydas (XVIIe)



Produktas kristalinamas iš DMF. Gauta 1,17 g, išeiga 94 %. Lyd. temp. 230-232 °C.

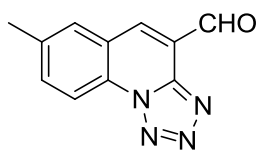
IR (KBr) cm^{-1} : 2848 (CH), 1700 (C=O).

^1H BMR (CDCl_3 +TFA, 400 MHz) δ , m. d.: 7,99 – 8,10 (m, 2H, CH), 8,13 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, CH), 8,20 – 8,24 (m, 1H, CH), 8,28 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, CH), 8,95 (s, 1H, CH), 10,24 (m, 1H), 10,56 (s, 1H, CHO).

^{13}C BMR (CDCl_3 +TFA, 100 MHz) δ , m. d.: 120,1; 122,5; 122,9; 125,7; 128,1; 129,6; 130,2; 130,9; 131,5; 131,6; 136,6; 141,7; 145,1 (N- $\underline{\text{C}}=\text{N}$); 187,6 (CHO).

Elementinė analizė apsk. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (248,24): C – 67,74%; H – 3,25%; N – 22,57%. Rasta: C – 67,99%; H – 3,88%; N – 22,98%.

7-metiltetrazolo[1,5-*a*]chinolin-4-karbaldehydas (XVIIIf)



Produktas kristalinamas iš etanolio ir DMF mišinio (1:1). Gauta 0,89 g, išeiga 81 %. Lyd. temp. 243-246 °C.

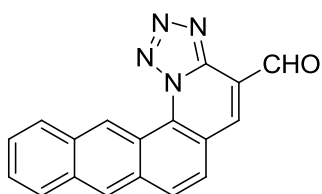
IR (KBr) cm^{-1} : 2966 (CH), 1671 (C=O).

^1H BMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ , m. d.: 2,65 (s, 3H, CH_3), 7,69 – 7,72 (m, 1H, CH), 8,26 – 8,39 (m, 1H, CH), 8,46 (s, 1H, CH), 8,91 (s, 1H, CH), 10,39 (s, 1H, CHO).

^{13}C BMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ , m. d.: 22,3; 116,6; 120,8; 121,1; 130,6; 131,8; 132,0; 140,1; 145,6; 146,6 (N-C=N); 187,9 (CHO).

Elementinė analizė apsk. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (212,21): C – 62,26%; H – 3,80%; N – 26,40%. Rasta: C – 62,22%; H – 3,99%; N – 26,54%.

Nafto[2,3-*h*]tetrazolo[1,5-*a*]chinolin-4-karbaldehydas (XVIIIf)



Produktas kristalinamas iš DMF. Gauta 1,36 g, išeiga 91 %. Lyd. temp. 207-209 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 323 ($1,94 \times 10^4$), 361 ($0,58 \times 10^4$), 377 ($0,34 \times 10^4$), 440 ($0,19 \times 10^4$).

IR (KBr) cm^{-1} : 2984 (CH), 1670 (C=O).

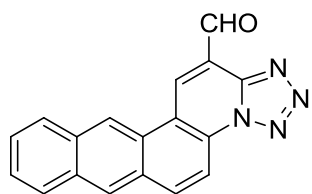
^1H BMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ , m. d.: 7,75 – 7,81 (m, 2H, CH), 8,27 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, CH), 8,42 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, CH), 8,48 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, CH), 8,89 (d, $J = 5,8$ Hz, 1H, CH), 9,12 (s, 1H, CH), 10,63 (s, 1H, CH), 10,81 (s, 1H, CHO).

^{13}C BMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ , m. d.: 120,8; 121,5; 122,9; 125,6; 127,9; 128,3; 128,49; 128,54; 128,9; 130,1; 130,7; 131,1; 132,4; 132,6; 133,1; 138,3; 147,0 (N-C=N); 187,9 (CHO).

ESI-HRMS: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ apskaičiuota $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$: 299,0927; nustatyta: 299,0938.

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (298,30): C – 72,48%; H – 3,38%; N – 18,78%. Rasta: C – 72,99%; H – 3,66%; N – 18,98%.

Nafto[2,3-*f*]tetrazolo[1,5-*a*]chinolin-2-karbaldehydas (XVIIIh')



Produktas kristalinamas iš DMF. Gauta 1,22 g, išeiga 82% Lyd. temp. 252-256 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 295 ($1,89 \times 10^4$), 356 ($0,43 \times 10^4$), 375 ($0,47 \times 10^4$), 426 ($0,72 \times 10^4$).

IR (KBr) cm^{-1} : 2978 (CH), 1670 (C=O).

^1H BMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ , m. d.: 7,74 - 7,66 (m, 2H, CH), 8,19 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, CH), 8,27 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, CH), 8,62 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H, CH), 8,71 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H, CH), 8,85 (s, 1H, CH), 9,63 (s, 1H, CH), 9,90 (s, 1H, CH), 10,57 (s, 1H, CHO).

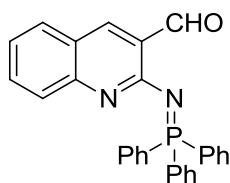
^{13}C BMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ , m. d.: 115,1; 119,6; 123,8; 127,7; 128,1; 128,6; 128,75; 128,77; 129,5; 129,4; 132,2; 133,2; 135,1; 137,9; 145,5; 162,8; 165,8; 188,1 (CHO).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (298,30): C – 72,48%; H – 3,38%; N – 18,78%. Rasta: C – 72,87%; H – 3,54%; N – 18,54%.

Bendra pakeistų 2-[(trifenilfosforaniliden)amino]chinolin-3-karbaldehydų XVIIIa - h' sintezės metodika

0,001 mol tetrazolochinolinkarbaldehido XVIIIa - h', 0,0015 mol (0,39 g) trifenilfosfino ir 15 ml chlorbenzeno mišinys virinamas, sekant reakcijos pabaigą plonasluoksnės chromatografijos metodu. Tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu, į gautą kietą likutį supilamas 20 ml cikloheksanas. Gautas mišinys maišomas kambario temperatūroje mažiausiai 24 val. Nuosėdos nufiltruojamos ir kelis kartus praplaunamos karštu cikloheksanu (3×50 ml). Produktas džiovinamas ore ir kristalinamas iš atitinkamo tirpiklio.

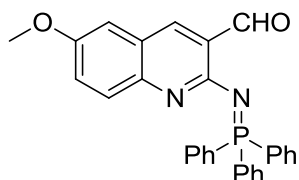
3-formil-2-(trifenilfosforanilidenamino)chinolinas (XVIIIa)



Produktas kristalinamas iš DMF. Gauta 0,39 g, išeiga 85 %.

Produktas lyd. temp. 233 – 235 °C.
Literatūriniai duomenys [183]: lyd. temp. 233 - 235°C.

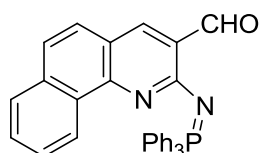
6-metoksi-3-formil-2-(trifenilfosforanilidenamino)chinolinas (XVIIIb)



Produktas kristalinamas iš DMF. Gauta 0,40 g, išeiga 90 %.

Produktas lyd. temp. 193 – 196 °C.
Literatūriniai duomenys [183]: lyd. temp. 193 – 195°C.

2-(trifenilfosforanilidenamino)benzo[h]chinolin-3-karbaldehydas (XVIIIc)



Produktas kristalinamas iš DMF. Gauta 0,33 g, išeiga 68 %.

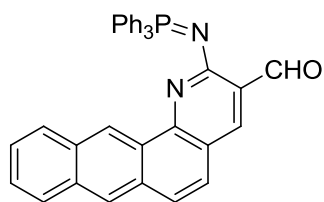
Produktas lyd. temp. 203-204 °C.
IR (KBr) cm^{-1} : 2967 (CH), 1666 (C=O), 1405 (P=N).

^1H BMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ , m. d.: 7,30- 7,43 (m, 2H, CH), 7,50 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, CH), 7,52 – 7,66 (m, 12H, Ph), 7,71 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, CH), 7,82 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, CH), 7,90-7,97 (m, 5H, CH), 11,03 (s, 1H, CHO).

^{13}C BMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ , m. d.: 119,6; 123,4; 123,7; 124,0; 125,3; 126,5; 127,2; 128,3; 129,26; 129,32; 129,5; 129,7; 130,0; 130,6; 135,3; 137,3; 149,3; 193,6 (CHO).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{OP}$ (482,51): C – 79,65%; H – 4,80%; N – 5,81%. Rasta: C – 80,01 %; H – 5,14%; N – 5,99 %.

2-[(trifenilfosforanilidenamino)nafto[2,3-*h*]chinolin-3-karbaldehydas (XVIIIg)



Produktas kristalinamas iš DMF. Gauta 0,51 g, išeiga 96 %.

Produktas lyd. temp. 206-209 °C.
UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 324 ($1,55 \times 10^4$), 360 ($0,65 \times 10^4$), 381 ($0,69 \times 10^4$), 442 ($0,28 \times 10^4$), 468 ($0,30 \times 10^4$).

IR (KBr) cm^{-1} : 2967 (CH), 1673 (C=O), 1406 (P=N).

^1H BMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ , m. d.: 7,51 – 7,68 (m, 15H, fenil), 7,72 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H, CH), 7,93 – 8,02 (m, 6H, CH), 8,06 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H, CH), 8,36 (d, $J = 2,9$ Hz, 1H, CH), 8,37 (s, 1H, CH), 11,00 (s, 1H, CHO).

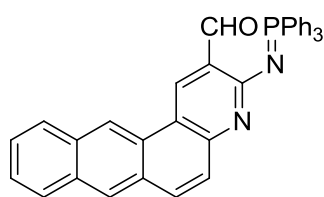
^{13}C BMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ , m. d.: 118,3; 123,0; 124,2; 125,6; 125,9; 126,1; 126,7; 127,8; 128,4; 128,7; 128,9; 129,0; 129,7; 132,1; 132,3; 132,4; 132,5; 132,7; 149,6; 162,7; 162,7; 192,5 (CHO).

ESI-HRMS: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ apskaičiuota $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OP}$: 533.1777; nustatyta: 533.1789.

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OP}$ (532,52): C – 81,19%; H – 4,73%; N – 5,26%. Rasta: C – 81,01%; H – 5,15%; N – 5,97%.

2-[(trifenilfosforaniliden)amino]nafto[2,3-*f*]chinolin-3-karbaldehidai

(XVIIIh')



Produktas kristalinamas iš DMF. Gauta 0,49 g, išeiga 93 %. Produkto lyd. temp. 224-226 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 334 ($1,36 \times 10^4$), 346 ($1,37 \times 10^4$), 355 ($0,29 \times 10^4$).

IR (KBr) cm^{-1} : 2987 (CH), 1670 (C=O), 1405 (P=N).

^1H BMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ , m. d.: 7,48 – 7,68 (m, 15H, fenil), 7,93–8,00 (m, 6H, CH), 8,05 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H, CH), 8,22 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H, CH), 8,43 (s, 1H, CH), 9,17 (s, 1H, CH), 11,05 (s, 1H, CHO).

^{13}C BMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ , m. d.: 117,0; 121,8; 125,6; 126,3; 126,4; 127,3; 127,8; 128,2; 128,3; 128,5; 128,7; 128,8; 129,2; 132,2; 132,2; 132,9; 133,0; 133,7; 151,5; 163,5; 163,6; 192,6 (CHO).

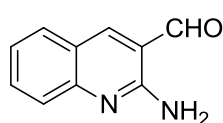
ESI-HRMS: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ apskaičiuota $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OP}$: 533.1777; nustatyta: 533.1780.

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OP}$ (532,52): C – 81,19%; H – 4,73%; N – 5,26%. Rasta: C – 81,56%; H – 5,67%; N – 6,00%.

Bendra 2-aminochinolin-3-karbaldehidų XIXa - h' sintezės metodika

0,001 mol 2-(trifenilfosforanilidenamino)chinolin-3-karbaldehido ištirpinama druskos rūgštis ir metanolio (tūrių santykis 1:1) tirpale. Gautas reakcijos mišinys virinamas, sekant reakcijos pabaigą plonasluoksnės chromatografijos metodu. Reakcijos mišinys šarminamas 0,5 M NaOH tirpalu iki pH 11. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos dist. vandeniu (3×50 ml), džiovinamos ore ir kristalinamos iš atitinkamo tirpiklio.

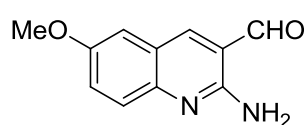
2-aminochinolin-3-karbaldehidus (XIXa)



Produktas kristalinamas iš etanolio. Gauta 0,14 g, išeiga 80 %. Produkto lyd. temp. 196 – 198 °C.

Literatūriniai duomenys [183]: lyd. temp. 195 – 198 °C.

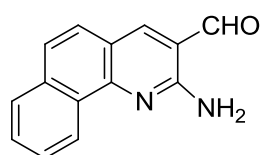
2-amino-6-metoksichinolin-3-karbaldehidus (XIXb)



Produktas kristalinamas iš etanolio. Gauta 0,16 g, išeiga 81 %. Produkto lyd. temp. 166 – 168 °C.

Literatūriniai duomenys [183]: lyd. temp. 166 – 168 °C.

2-aminobenzo[h]chinolin-3-karbaldehidus (XIXe)



Produktas kristalinamas iš etanolio. Gauta 0,19 g, išeiga 84 %. Produkto lyd. temp. 115-117 °C.

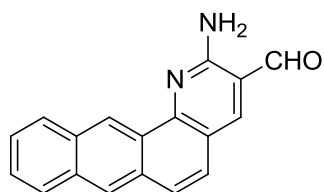
IR (KBr) cm^{-1} : 3353 (NH₂), 2998 (CH), 1664 (C=O).

¹H BMR (CDCl₃, 400 MHz) δ , m. d.: 6,81 (s, 2H, NH₂), 7,55 – 7,60 (m, 2H, CH), 7,65 – 7,74 (m, 2H, CH), 7,84 – 7,86 (m, 1H, CH), 8,32 (s, 1H, CH), 9,11 – 9,13 (m, 1H, CH), 10,09 (s, 1H, CHO).

¹³C BMR (CDCl₃, 100 MHz) δ , m. d.: 115,6; 119,5; 124,0; 125,4; 125,5; 126,6; 127,8; 129,6; 129,7; 137,8; 146,3; 150,1; 155,7; 192,6 (CHO).

Elementinė analizė, apsk. C₁₄H₁₀N₂O (222,24): C – 75,66%; H – 4,54%; N – 12,60%. Rasta: C – 75,56%; H – 4,67%; N – 13,00%.

2-amino(nafto[2,3-*h*]chinolin)-3-karbaldehydas (XIXg)



Produktas kristalinamas iš DMF. Gauta 0,17 g, išeiga 64%. Produkto lyd. temp. 217-221 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 317 ($0,97 \times 10^4$), 334 ($0,47 \times 10^4$), 348 ($0,32 \times 10^4$), 368 ($0,24 \times 10^4$), 435 ($0,15 \times 10^4$), 460 ($0,16 \times 10^4$).

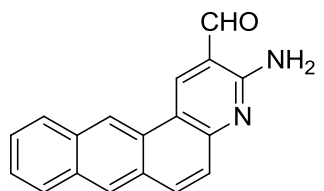
IR (KBr) cm^{-1} : 3461 (NH_2), 2968 (CH), 1671 (C=O).

^1H BMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ , m. d.: 7,60 – 7,71 (m, 4H, CH), 7,77 (s, 2H, NH_2), 8,15 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, CH), 8,22 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, CH), 8,50 (s, 1H, CH), 8,65 (s, 1H, CH), 9,58 (s, 1H, CH), 10,09 (s, 1H, CHO).

^{13}C BMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ , m. d.: 114,8; 118,1; 123,1; 124,8; 125,6; 126,08; 126,1; 127,1; 127,8; 127,8; 129,0; 131,1; 132,6; 133,2; 146,1; 150,5; 156,3; 193,5 (CHO).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (272,30): C – 79,39%; H – 4,44%; N – 10,29%. Rasta: C – 79,56%; H – 4,67%; N – 6,00%.

2-amino(nafto[2,3-*f*]chinolin)-3-karbaldehydas (XIXh')



Produktas kristalinamas iš DMF. Gauta 0,17 g, išeiga 64%. Produkto lyd. temp. 245-248 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 322 ($0,82 \times 10^4$), 337 ($0,95 \times 10^4$), 352 ($0,78 \times 10^4$), 423 ($0,28 \times 10^4$), 443 ($0,32 \times 10^4$).

IR (KBr) cm^{-1} : 3410 (NH_2), 2976 (CH), 1676 (C=O).

^1H BMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ , m. d.: 7,47 (d, $J = 9,3$ Hz, 1H, CH), 7,61 (dt, $J = 14,3$ Hz, $J = 6,8$ Hz, 2 H, CH), 7,69 (s, 2H, NH_2), 8,08 – 8,23 (m, 3H, CH), 8,53 (s, 1H, CH), 9,21 (s, 1H, CH), 9,61 (s, 1H, CH), 10,19 (s, 1H, CHO).

^{13}C BMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ , m. d.: 114,2; 116,8; 120,07; 120,10; 125,4; 126,58; 126,63; 127,5; 127,8; 128,0; 128,2; 130,8; 132,2; 135,3; 141,8; 152,1; 156,9; 193,6 (CHO).

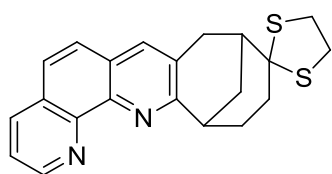
ESI-HRMS: m/z $[M+H]^+$ apskaičiuota $C_{18}H_{12}N_2O$: 273.1022; nustatyta: 273.1027.

Elementinė analizė, apsk. $C_{18}H_{12}N_2O$ (272,30): C – 79,39%; H – 4,44%; N – 10,29%. Rasta: C – 79,88%; H – 4,54%; N – 6,06%.

Bendra 8-amino-7-chinolinkarbaldehido XVIII ir biciklinių ketonų I, IIIa, IIIb, IIIc ir IIId kondensacijos reakcijų metodika

25 ml metanolio ištirpinamas atitinkamas biciklinis ketonas (1,02 mmol) ir 0,176 g (1,02 mmol) 8-amino-7-chinolinkarbaldehido (toks kiekis naudojamas, kai ketono ir 8-amino-7-chinolinkarbaldehido molinių santykis 1:1, arba 0,35 g (2,04 mmol) 8-amino-7-chinolinkarbaldehido, kai molinių santykis yra 1:2). Į gautą tirpalą, maišant magnetine maišykle, per 5 min. sulašinama 0,5 ml metanolinio 2M NaOH tirpalo. Reakcijos mišinys virinamas ir maišomas 3 - 48 val., stebint reakcijos eigą chromatografiškai. Tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu, liekana gryninama sparčiosios chromatografijos metodu arba perkristalinant iš atitinkamo tirpiklio.

10,10-etilenditioksibiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,10-fenantrolinas (XXa)



25 ml metanolio ištirpinamas **IIIa** ketonas (1,02 mmol) ir 0,18 g (1,02 mmol) 8-amino-7-chinolinkarbaldehido (**XIV**). Reakcijos trukmė 23 val.. Gryninama chromatografiškai, eliuentas heksanas:EtOAc=1:1, R_f 0,1. Gauta 0,86 g, išeiga 23 %. Lyd. temp. 256–257°C

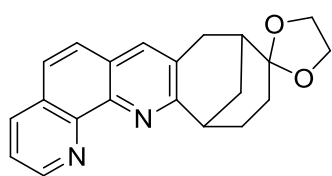
IR (KBr) cm^{-1} : 2899 (CH), 1412–1487 (C=C, C=N), 1429 (S-CH₂).

¹H BMR (CDCl₃, 300 MHz) δ , m. d.: 1,69 – 1,96 (m, 2H, CH₂), 2,08 – 2,29 (m, 4H, CH₂), 2,51 – 2,64 (m, 2H, CH), 3,35 – 3,47 (m, 6H, SCH₂CH₂S, CH₂), 7,61 (dd, $J = 8,1$ Hz, $J = 4,4$ Hz, 1H, CH), 7,72- 7,74 (m, 2H, CH), 7,98 (s, 1H, CH), 8,84 (dd, $J = 8,1$ Hz, $J = 1,8$ Hz, 1H, CH) 9,23 (dd, $J = 4,4$ Hz, $J = 1,8$. Hz, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m. d.: 31,3; 33,4; 34,3; 35,8; 36,5; 38,7; 39,5; 42,0; 60,7 (CH-C=N); 75,2 (S-C-S); 122,7; 125,9; 126,5; 127,9; 128,7; 132,4; 134,9; 136,2; 144,7; 146,5; 150,5; 162,0.

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ (364,53): C – 69,19%; H – 5,53%; N – 7,68%; S – 17,59%. Rasta: C – 69,01%; H – 5,72%; N – 7,99%; S – 17,88%.

10,10-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,10-fenantrolinas (XXb)



25 ml metanolio ištirpinamas **IIIb** ketonas (1,02 mmol) ir 0,18 g (1,02 mmol) 8-amino-7-chinolinokarbaldhido (**XIV**). Reakcijos trukmė 2 val..

Produktas kristalintas iš etanolio. Gauta 0,12 g, išeiga 34%. Lyd. temp. 219–220°C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 233 ($2,63 \times 10^4$), 272 ($2,05 \times 10^4$), 294 ($0,94 \times 10^4$), 328 ($0,14 \times 10^4$).

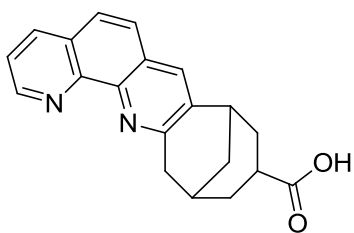
IR (KBr) cm^{-1} : 2888 (CH), 1414–1489 (C=C, C=N), 1108 (C–O–C).

^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m. d.: 1,55 (d, $J = 12,1$ Hz, 1H, CH_2), 2,08 – 2,46 (m, 6H, CH_2), 3,17 – 3,39 (m, 2H, CH_2), 3,72 (t, $J = 3,1$ Hz, 1H, CH), 3,99 – 4,02 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 7,61 (dd, $J = 8,0$ Hz, $J = 4,4$ Hz, 1H, CH), 7,72 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H, CH), 7,75 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H, CH), 7,92 (s, 1H, CH), 8,24 (dd, $J = 8,0$ Hz, $J = 1,6$ Hz, 1H, CH), 9,23 (dd, $J = 4,4$ Hz, $J = 1,6$ Hz, 1H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m. d.: 28,6; 29,1; 30,2; 31,6; 36,6; 36,9; 64,6 – 64,8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 111,2; 122,6; 125,8; 126,6; 127,9; 128,6; 132,4; 135,2; 136,2; 144,6; 146,5; 150,4; 162,1.

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (332,40): C – 75,88%; H – 6,06%; N – 8,43%. Rasta: C – 76,08%; H – 6,11%; N – 8,08%.

[3,2-*b*]-1,10-fenantrolinobiciklo[3.3.1]nonan-11-karboksirūgštis (XXc)



25 ml metanolio ištirpinamas **IIIc** ketonas (1,02 mmol) ir 0,18 g (1,02 mmol) 8-amino-7-chinolinkarbaldehido (**XIV**). Reakcijos trukmė 24 val. Gryninama chromatografiškai, eliuentas 2-propanolis, R_f 0,13. Gauta 0,071 g, išeiga 22 %.

Lyd. temp. >300 °C

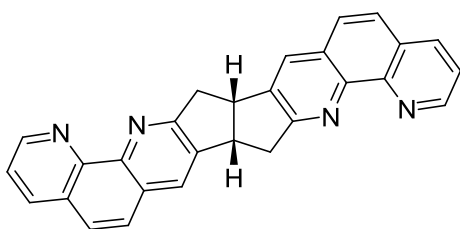
IR (KBr) cm^{-1} : 3432 (plati juosta OH), 2854 (CH), 1723 (C=O), 1495 (C=N).

^1H BMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ m.d.: 1,80 - 2,00 (m, 7 H, CH_2), 3,09 - 3,23 (m, 1 H, CH), 3,37 - 3,44 (m, 3 H, CH_2 , CH), 7,72 - 7,76 (m, 1 H, CH), 7,88 (s, 2 H, CH), 8,14 (s, 1 H, CH), 8,44 - 8,47 (m, 1 H, CH), 9,07 (s, 1 H, CH), 10,56 (s, 1H, COOH).

^{13}C BMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ m.d.: 27,7; 30,7; 34,1; 35,7; 36,4; 37,6; 49,3; 123,6; 126,2; 127,1; 127,8; 128,9; 135,3; 136,9; 137,2; 144,4; 146,0; 150,3; 159,8; 177,5 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (318,37): C – 75,45%; H – 5,70%; N – 8,80%. Rasta: C – 75,98%; H – 5,65%; N – 8,87%.

***cis*-Biciklo[3.3.0]oktan[3,2-*b*:7,6-*b'*]di-1,10-fenantrolinas (XXd')**



25 ml metanolio ištirpinamas **IIIId** diketonas (1,02 mmol) ir 0,35 g (2,04 mmol) 8-amino-7-chinolinkarbaldehido (**XIV**). Reakcijos trukmė 3 val., produktas kristalinamas iš 2-propanolio. Gauta 0,098 g, išeiga 24 %.

Lyd. temp. > 300 °C.

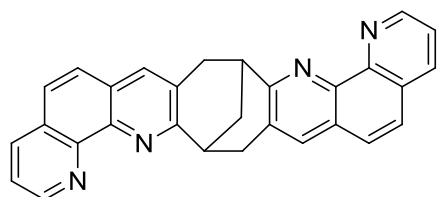
IR (KBr) cm^{-1} : 2921 (CH), 1491 (C=N).

^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m. d.: 3,93 - 4,05 (m, 4H, CH_2), 4,47 - 4,49 (m, 2H, CH), 7,58 (dd, $J = 8,0$ Hz, $J = 4,4$ Hz, 2H, CH), 7,72 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, CH), 7,78 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, CH), 8,19 - 8,23 (m, 4H, CH), 9,15 (dd, $J = 4,4$ Hz, $J = 1,6$ Hz, 2H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m. d.: 41,3; 45,9; 122,9; 125,9; 126,9; 128,1; 128,6; 132,5; 136,2; 139,5; 146,2; 146,3; 150,4; 166,0.

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (410,47): C – 81,93%; H – 4,42%; N – 13,65 %. Rasta: C – 82,01%; H – 4,65%; N – 13,87%.

Biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]di-1,10-fenantrolinas (XXe)



25 ml metanolio ištirpinamas biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (I) (1,02 mmol) ir 0,35 g (2,04 mmol) 8-amino-7-chinolinkarbaldehido (XIV). Reakcijos

trukmė 2 val. Gryninama chromatografiškai, eliuentas EtOAc:MeOH=4:1, R_f 0,32. Gauta 0,26 g, išeiga 62 %. Lyd. temp. > 300 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 235 ($4,06 \times 10^4$), 275 ($3,24 \times 10^4$), 294 ($2,03 \times 10^4$), 329 ($0,25 \times 10^4$).

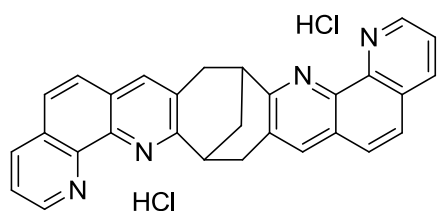
IR (KBr) cm^{-1} : 2923 (CH), 1491 (C=N).

^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ , m. d.: 2,66 (t, $J = 2,9$ Hz, 2H, CH_2), 3,70 – 3,74 (m, 4H, CH_2), 4,26 (t, $J = 2,9$ Hz, 2H, CH), 7,59 – 7,64 (m, 6H, CH), 7,82 (s, 2H, CH), 8,21 (dd, $J = 8,3$ Hz, $J = 1,8$ Hz, 2H, CH), 9,28 (dd, $J = 4,5$ Hz, $J = 1,8$ Hz, 2H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ , m. d.: 29,2; 36,4; 38,8; 122,8; 125,9; 126,5; 127,9; 128,8; 131,0; 136,3; 136,8; 145,1; 146,5; 150,5; 161,8.

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_4$ (424,50): C – 82,05%; H – 4,75%; N – 13,20%. Rasta: C – 82,12 %; H – 5,09%; N – 12,82%.

Biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]di-1,10-fenantrolino dihidrochloridas (XXf)



0,71 g (1,67 mmol) biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]di-1,10-fenantrolino (XXe) ištirpinama 20 ml CHCl_3 ir pro gautą tirpalą leidžiama sausas dujinis

HCl. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos eteriu (3×20 ml) ir

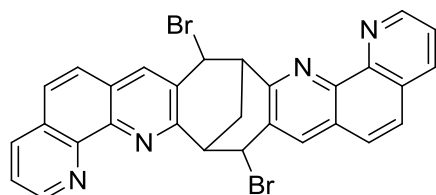
džiovinamos vakuuminiam eksikatoriuje virš P₂O₅. Gauta 0,67 g, išeiga 81 %.
Lyd. temp. > 300 °C.

IR (KBr) cm⁻¹: 2923 (CH), 1535 (C=N).

¹H BMR (D₂O, 300 MHz) δ m. d.: 2,40 (s, 2H, CH₂), 3,22 – 3,55 (m, 4H, CH₂), 3,78 – 3,84 (m, 2H, CH₂), 3,81 (m, 2H, CH), 7,50 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, CH), 7,59 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, CH), 7,84 (s, 2H, CH), 7,91 (dd, *J* = 8,3 Hz, *J* = 5,3 Hz, 2H, CH), 8,61 (dd, *J* = 8,3 Hz, *J* = 1,2 Hz, 2H, CH), 8,96 (dd, *J* = 5,3 Hz, *J* = 1,2 Hz, 2H, CH).

Elementinė analizė, apsk. C₂₉H₂₂N₄Cl₂ (497,42): C – 70,02%; H – 4,46%, N – 11,26%. Rasta: C – 70,15%; H – 4,66%; N – 11,53%.

8,18-dibrombiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]di-1,10-fenantrolinas (XXg)



A) 0,61 g (1,22 mmol)

biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]di-1,10-fenantrolino dihidrochlorido (XXf) tirpalas 10 ml nitrobenzeno pašildomas iki 140–145°C

temperatūros ir į jį per 2 valandas, toje pačioje temperatūroje bei maišant magnetine maišykle sulašinamas 0,55 g (3,44 mmol) bromo tirpalas 10 ml nitrobenzeno. Reakcijos mišinys kaitinamas 6 val. toje pačioje temperatūroje, aušinamas iki kambario temperatūros, praplaunamas 20 % amoniakiniu vandeniu (30 ml) ir ekstahuojamas dichlormetanu (3 × 15 ml). Gautas ekstraktas plaunamas dist. H₂O (2 × 20 ml), džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas ir tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu. Iš kietos liekanos sparčiosios chromatografijos metodu išskiriamas produktas (eliuentas pradžioje CH₂Cl₂, po to CH₂Cl₂:MeOH=9:1, R_f 0,25). Gauta 0,12 g, išeiga 17 %. Lyd temp. > 300 °C.

B) 0,15 g (0,35 mmol) biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]di-1,10-fenantrolino (XXe), 0,16 g (0,89 mmol) NBS, 0,023 g (0,088 mmol) benzoilperoksido ir 10 ml sauso CHCl₃ mišinys maišomas kambario temperatūroje 1 val.. Nuosėdos filtruojamos, likusi ant filtro kietą liekaną praplaunama perdistiliuotu nuo P₂O₅ CHCl₃. Filtratas džiovinamas bevandeniu

Na₂SO₄, tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu. Iš kietos liekanos sparčiosios chromatografijos metodu išskiriamas produktas (eliuentas CH₂Cl₂:MeOH=9:1, R_f 0.25). Gauta 0,18 g, išeiga 89 %. Lyd temp. > 300 °C.

UV-vis (etanolis), λ, nm (ε, l×mol⁻¹×cm⁻¹): 235 (2,20×10⁴), 279 (1,86×10⁴), 299 (1,40×10⁴), 337 (0,22×10⁴).

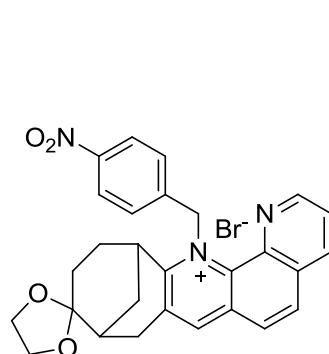
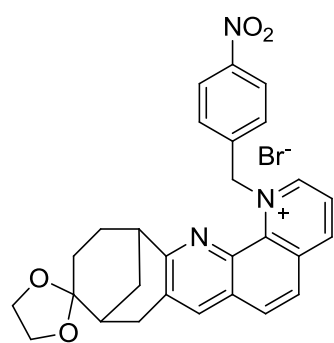
IR (KBr) cm⁻¹: 2945 (CH), 1490 (C=N), 686 (C-Br).

¹H BMR (CDCl₃, 300 MHz) δ, m. d.: 3,29 (t, J = 3,0 Hz, 2H, CH₂), 4,40 – 4,49 (m, 2H, CH₂), 5,93 (d, J = 2,2 Hz, 2H, CHBr), 7,60 – 7,73 (m, 6H, CH), 7,94 (s, 2H, CH), 8,24 (dd, J = 8,2 Hz, J = 1,8 Hz, 2H, CH), 9,31 (dd, J = 4,5 Hz, J = 1,8 Hz, 2H, CH).

¹³C BMR (CDCl₃, 75 MHz) δ, m. d.: 20,9; 44,2; 52,8; 123,7; 126,5; 127,2; 128,6; 129,5; 131,8; 136,7; 139,2; 145,9; 146,5; 150,9; 155,8.

Elementinė analizė, apsk. C₂₉H₁₈Br₄N₄ (742,10): C – 46,94%; H – 2,44; N – 8,21. Rasta %: C – 47,13%; H – 2,65%; N – 7,75%.

6,6-etilendioksi-[[1-(4-nitrobenzil)fenantrolinio][2,3-*b*]]biciklo[3.3.1]non-2-eno ir 6,6-etilendioksi-[[10-(4-nitrobenzil)fenantrolinio][2,3-*b*]]biciklo[3.3.1]non-2-eno bromidai (XXIa ir XXIb)



0,062 g (0,186 mmol) 10,10-ethylendioksibiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,10-fenantrolino (XXb) ir 0,041 g (0,186 mmol) *p*-nitrobenzilbromido ištirpinama 5 ml acetonitrilo. Gautas tirpalas virinamas 36

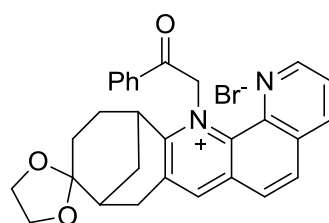
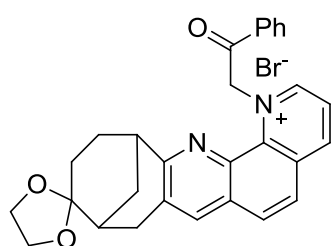
val.. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos ir praplaunamos švairiu CH₃CN (3×10 ml). Gauta 0,030 g druskų mišinio. Bendra išeiga - 29 %.

IR (KBr) cm⁻¹: 2943 (CH), 1519 (C-NO₂), 1346 (C-NO₂), 1108 (O-C-O).

¹H BMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ, m. d.: 0,88 – 1,52 (m, 4H, CH₂), 1,86 – 2,28 (m, 4H, CH₂), 2,89 – 3,39 (m, 4H, CH₂), 3,67 – 4,02 (m, 14H, OCH₂CH₂O, CH₂), 6,98 – 7,16 (m, 1H, CH), 7,36 – 7,46 (m, 1H, CH), 7,57 –

7,75 (m, 1H, CH), 8,03 – 8,21 (m, 4H, CH), 8,37 – 8,63 (m, 4H, CH), 8,84 – 9,22 (m, 2H, CH), 9,57 – 9,76 (m, 1H, CH).

6,6-Etilendioksi-[[1-(2-okso-2-feniletil)fenantrolinio][2,3-*b*]}biciklo[3.3.1]non-2-eno ir 6,6-etilendioksi-[[10-(2-okso-2-feniletil)fenantrolinio][2,3-*b*]}biciklo[3.3.1]non-2-eno bromidai (XXIc ir XXIId)



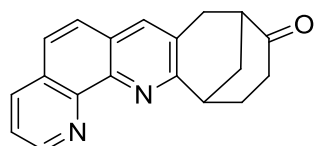
0,064 g (0,193 mmol) 10,10-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonano[2,3-*b*]-1,10-fenantrolino (XXb) ir

0,038 g (0,193 mmol) α -bromacetofenono ištirpinama 5 ml acetonitrilo. Gautas tirpalas virinamas 38 val. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos ir praplaunamos švarių CH₃CN (3×10 ml). Gauta 0,035 g druskų mišinio. Bendra išeiga - 34 %.

IR (KBr) cm⁻¹: 2940 (CH), 1701 (C=O), 1108 (O-C-O).

¹H BMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ , m. d.: 0,81 – 0,86 (m, 2H), 1,21- 1,32 (m, 4H), 1,70 – 2,23 (m, 6H), 3,10 – 3,20 (m, 3H), 3,83 – 3,93 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 6,97 – 7,57 (m, 4H, CH), 7,72 – 7,77 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, CH), 7,87 – 7,93 (m, 1H, CH), 8,27 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H, CH), 8,34 – 8,44 (m, 2H, CH), 8,50 (s, 1H, CH), 8,56 (dd, *J* = 8,1 Hz, *J* = 6,0 Hz, 1 H, CH), 9,53 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, CH).

Biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,10-fenantrolin-10-onas (XXk)



0,11 g (0,33 mmol) 10,10-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,10-

fenantrolino (XXb) ištirpinama 15 ml acetono ir 1 ml

18 % druskos rūgštis mišinyje. Gautas tirpalas virinamas 6 val. Po to reakcijos mišinys atšaldomas, neutralizuojamas kietu NaHCO₃ ir ekstrahuojamas CH₂Cl₂ (3 × 15 ml). Ekstraktas plaunamas dist. H₂O (2 × 20 ml) ir džiovinamas

bevandeniu Na₂SO₄. Tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu, gauta kieta liekana kristalizuojama iš tolueno. Gauta 0,07 g produkto, išeiga 77%. Lyd. temp. 215°C.

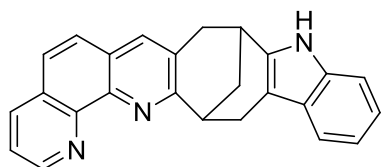
IR (KBr) cm⁻¹: 2861 (CH), 1703 (C=O), 1411–1491 (C=C, C=N).

¹H BMR (CDCl₃, 300 MHz) δ, m. d.: 1,85–2,13 (m, 2H, CH₂), 2,18 – 2,58 (m, 4H, CH₂), 3,07 – 3,14 (m, 2H, CH₂), 3,41 – 3,53 (m, 1H, CH), 3,90 – 3,99 (m, 1H, CH), 7,66 (dd, *J* = 8,0 Hz, *J* = 4,5 Hz, 1H, CH), 7,78 (s, 2H, CH), 8,03 (s, 1H, CH), 8,27 (dd, *J* = 8,0 Hz, *J* = 1,8 Hz, 1H, CH), 9,25 (dd, *J* = 4,5 Hz, *J* = 1,8 Hz, 1H, CH).

¹³C BMR (CDCl₃, 300 MHz) δ, m. d.: 31,6; 32,1; 34,2; 36,6; 36,9; 44,8; 123,1; 126,4; 126,4; 128,1; 128,9; 130,5; 135,8; 136,4; 145,2; 146,4; 150,7; 160,4; 213,9 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. C₁₉H₁₆N₂O (288,34): C – 79,14%; H – 5,59%; N – 9,72%. Rasta: C – 79,59%; H – 5,61%; N – 10,16%.

9,10,15,16-tetrahidro-8*H*-9,16-metanindolo[2',3':5,6]ciklookta[1,2-*b*]-1,10-fenantrolinas (XXI)



0,1 g (0,346 mmol) biciklo[3.3.1]nonano[2,3-*b*]-1,10-fenantrolin-10-ono (XXk) ištirpinama 10 ml acto rūgšties. Į gautą tirpalą sulašinama 37,5 μl (0,381 mmol) fenilhidrazino ir 2 ml konc. HCl mišinys. Reakcijos mišinys virinamas 3 val., atšaldomas ir supilamas į grūsto ledo ir vandens (~15 g) mišinį. Susidariusios nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos dist. H₂O (3 × 10 ml) ir kristalinamos iš etanolio. Gauta 0,06 g produkto. Išeiga – 48 %. Lyd. temp. >300 °C

UV-vis (etanolis), λ, nm (ε, l×mol⁻¹×cm⁻¹): 230 (2,23×10⁴), 272 (1,34×10⁴), 292 (0,74×10⁴), 329 (0,15×10⁴).

IR (KBr) cm⁻¹: 2914 (CH), 1411–1489 (C=C, C=N), 1138 (C–NH–C).

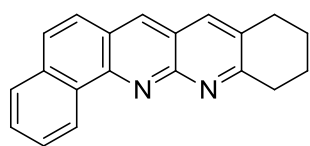
¹H BMR (CDCl₃, 300 MHz) δ, m. d.: 2,37 – 2,66 (m, 2H, CH₂), 3,03 – 3,33 (m, 5H, CH₂, CH), 4,11 – 4,19 (m, 1H, CH), 6,98 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H, CH), 7,07 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H, CH), 7,30 – 7,35 (m, 2H, CH), 7,60 – 7,68 (m, 3H,

CH), 7,75 (s, 1H, CH), 7,95 (s, 1H, NH), 8,19 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, CH), 9,25 (d, $J = 3,3$ Hz, 1H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ m. d.: 27,6; 30,0; 30,8; 36,6; 36,8; 106,5; 111,5; 118,0; 118,8; 121,1; 123,6; 126,3; 126,9; 127,6; 127,9; 128,8; 131,8; 136,6; 136,9; 137,1; 137,9; 144,0; 145,7; 150,1; 162,6.

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (361,44): C – 83,08%; H – 5,30%; N – 11,63%. Rasta: C – 83,42%; H – 5,74 %; N – 11,84 %.

9,10,11,12-tetrahidrobenzo[*b*]nafto[1,2-*g*]-1,8-naftiridinas (XXIIa)



0,047 ml (0,45 mmol) cikloheksanono ir 0,1 g (0,45 mmol) 2-aminobenzo[*h*]chinolin-3-karbaldehido (XIXe) ištirpinama 10 ml tolueno, kuriame yra 3 lašai

piperidino. Gautas tirpalas virinamas 24 val.. Tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu ir liekana gryninamas sparčiosios chromatografijos metodu (eliuentas EtOAc:heksanas=3:2, R_f 0,25). Gauta 0,92 g, išeiga 72 %. Lyd. temp. 119-120 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 278 ($0,73 \times 10^4$), 289 ($0,93 \times 10^4$), 359 ($0,41 \times 10^4$), 394 ($0,26 \times 10^4$).

IR (KBr) cm^{-1} : 2926 (CH), 752 (ArH).

^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ , m. d.: 1,92 – 1,98 (m, 2H, CH_2), 2,03 – 2,09 (m, 2H, CH_2), 3,03 – 3,06 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, CH_2), 3,32 – 3,36 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, CH_2), 7,70 (s, 2H, CH), 7,73 – 7,80 (m, 2H, CH), 7,85 – 7,88 (m, 1H, CH), 7,95 (s, 1H, CH), 8,48 (s, 1H, CH), 9,68 – 9,70 (m, 1H, CH).

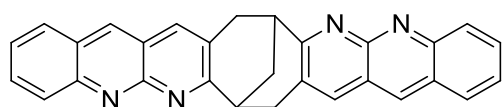
^{13}C BMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ , m. d.: 22,8; 23,0; 29,3; 34,4; 120,4; 125,2; 125,3; 126,2; 127,2; 127,8; 127,9; 129,3; 131,4; 131,9; 134,0; 135,1; 135,2; 149,4; 153,0; 164,9.

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (284,35): C – 84,48%; H – 5,67%; N – 9,85 %. Rasta: C – 84,56%; H – 5,87%; N – 9,90%.

Bendra 2-aminochinolin-3-karbaldehidu XXIIa - XXIIh' ir biciklinių ketonų I, IIIa, IIIb, IIIc ir IIIg kondensacijos metodika

Ketonas I, IIIa, IIIb, IIIc ir IIIg (1,02 mmol) ir 1,02 mmol 2-amino-3-chinolinkarbaldehido junginio XIXa – h' (toks kiekis naudojamas, kai ketono ir 2-amino-3-chinolinkarbaldehido molinių santykis 1:1, arba 2,04 mmol 2-amino-3-chinolinkarbaldehido, kai molinių santykis yra 1:2) ištirpinama etanolio, 2-propanolio, tolueno arba 1,4-dioksano, esant katalitiniam natrio hidroksido, kalio hidroksido, natrio etoksido arba piperidino kiekiui. Reakcijos eiga stebima chromatografiškai. Susidaręs produktas gryninamas dviem būdais: jei produktas išsikristalina, gautos nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos kelis kartus atitinkamu tirpikliu, džiovinamos ore. Jei produktas lieka tirpale: tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu, liekana gryninama sparčiosios chromatografijos metodu pasirinkus atitinkamą eliuentą.

Dibenzo[g]biciklo[3.3.1]nonan[2,3-b:6,7-b']-1,8-naftiridinas (XXIIb)



0,15 g (1,02 mmol)

biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (I) ir 0,34

g (2,04 mmol) 2-amino-3-chinolinkarbaldehido (XIXa) ištirpinama 25 ml 2-propanolio, esant 10 mg *t*-BuOK. Reakcijos mišinys virinamas padidintame slėgyje, naudojant specialų mėgintuvėlį su hermetišku dangteliu. Gauta 0,32 g, išeiga 75 %. Produkto XXIIb skilimo temp. 330 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 251 ($2,54 \times 10^4$), 346 ($0,64 \times 10^4$), 363 ($0,87 \times 10^4$).

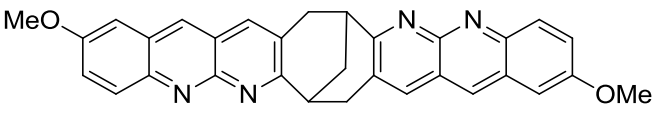
IR (KBr) cm^{-1} : 2932 (CH), 1403 (C=C).

^1H BMR (DMSO- d_6 + CDCl_3 +TFA, 400 MHz) δ , m. d.: 2,73 (s, 2H, CH_2), 3,54 (d, $J = 17,9$ Hz, 2H, CH_2), 3,84 (dd, $J = 17,2$ Hz, $J = 6,0$ Hz, 2H, CH_2), 4,09 – 4,14 (m, 2H, CH), 7,79 – 7,86 (m, 2H, CH), 8,16 – 8,23 (m, 2H, CH), 8,34 – 8,39 (m, 4H, CH), 8,57 (s, 2H, CH), 9,68 (s, 2H, CH).

^{13}C BMR (DMSO- d_6 + CDCl_3 +TFA, 100 MHz) δ , m. d.: 27,2; 36,7; 38,0; 121,0; 123,2; 127,1; 128,4; 130,2; 131,1; 137,3; 140,3; 144,3; 146,9; 147,7; 172,4.

Elementinė analizė, apsk. C₂₉H₂₀N₄ (424,50): C – 82,05%; H – 4,75%; N – 13,20%. Rasta: C – 82,56 %; H – 5,07%; N – 13,66%.

Dibenzo[*g*]-5,15-dimetoksibiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]-1,8-naftiridinas (XXIIc)

 0,15 g (1,02 mmol) biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (I) ir 0,404 g (2,04 mmol) 2-amino-6-metoksi-3-chinolinkarbaldehido (XIXb) ištirpinama 25 ml etanolio, esant vienam lašui piperidino. Reakcijos tirpiklis etanolis, esant 20 mg NaOH. Gauta 0,18 g, išeiga 37 %. XXIIc produkto lyd. temp. 289 - 291°C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , l \times mol⁻¹ \times cm⁻¹): 267 (1,05 \times 10⁴), 359 (0,69 \times 10⁴), 383(0,39 \times 10⁴), 403 (0,26 \times 10⁴).

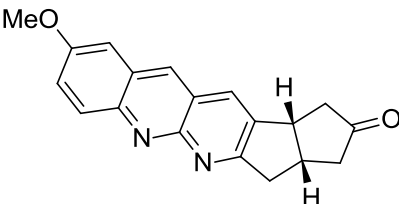
IR (KBr) cm⁻¹: 2933 (CH), 1413 (C=C), 1021 (C-O-CH₃).

¹H BMR (CDCl₃, 400 MHz) δ , m. d.: 1,75 – 1,79 (m, 2H, CH₂), 2,67 (t, J = 2,7 Hz, 2H, CH₂), 3,64 -3,68 (m, 2H, CH), 3,95 (s, 6H, CH₃), 4,02 – 4,06 (m, 2H, CH), 7,09 (d, J = 2,7 Hz, 2H, CH), 7,48 (dd, J = 9,5 Hz, J = 2,7 Hz, 2H, CH), 7,85 (s, 2H, CH), 8,20 (d, J = 9,5 Hz, 2H, CH), 8,41 (s, 2H, CH).

¹³C BMR (CDCl₃, 100 MHz) δ , m. d.: 29,0; 37,3; 38,7; 55,8; 120,9; 126,4; 128,0; 129,6; 131,7; 134,1; 136,2; 147,8; 152,8; 157,6; 165,3; 166,8.

Elementinė analizė, apsk. C₃₁H₂₄N₄O₂ (484,55): C – 76,84%; H – 4,99%; N - 11,56%. Rasta: C – 77,09%; H – 5,53%; N – 11,84%.

5-metoksi-*cis*-biciklo[3.3.0]oktan[3,2-*b*]naftiridin-11-onas (XXIIId)

 0,14 g (1,02 mmol) *cis*-biciklo[3.3.0]oktan-3,7-diono (IIId) ir 0,40 g (2,04 mmol) 2-amino-6-metoksi-3-chinolinkarbaldehido (XIXb) ištirpinama 25 ml 2-propanolio, esant 20 mg KOH. Gauta 0,15 g, išeiga 50 %.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , l \times mol⁻¹ \times cm⁻¹): 274 (0,43 \times 10⁴), 354 (0,41 \times 10⁴), 378 (0,26 \times 10⁴).

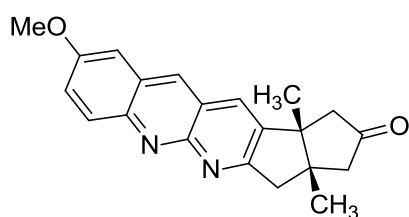
IR (KBr) cm^{-1} : 2941 (CH), 1736 (C=O), 1122 (C-O-CH₃).

¹H BMR (CDCl₃, 400 MHz) δ , m. d.: 2,05 (dd, $J = 18,9$ Hz, $J = 8,0$ Hz, 1H, CH), 2,65 – 2,72 (m, 2H, CH₂), 2,88 (ddd, $J = 18,9$ Hz, $J = 9,2$ Hz, $J = 1,6$ Hz, 1H, CH), 3,22 (dd, $J = 17,8$ Hz, $J = 2,7$ Hz, 1H), 3,34 – 3,40 (m, 1H), 3,59 (dd, $J = 17,8$ Hz, $J = 7,6$ Hz, 1H), 3,99 (s, 3H, OCH₃), 4,07 – 4,11 (m, 2H, CH₂), 7,17 (d, $J = 2,8$ Hz, 1H, CH), 7,51 (dd, $J = 9,4$ Hz, $J = 2,8$ Hz, 1H, CH), 8,02 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H, CH), 8,21 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H, CH), 8,55 (s, 1H, CH).

¹³C BMR (CDCl₃, 100 MHz) δ , m. d.: 37,9; 40,5; 43,4; 43,6; 43,7; 55,6; 102,8; 120,4; 126,0; 127,6; 131,5; 131,6; 134,6; 137,4; 147,2; 153,7; 157,6; 171,4; 217,4 (C=O).

ESI-HRMS: m/z [M+H]⁺ apskaičiuota C₁₉H₁₇N₂O₂: 305.1279; nustatyta: 305.1287.

9,13-dimetil-5-metoksi-*cis*-biciklo[3.3.0]oktan[3,2-*b*]naftiridin-11-onas (XXIIe)



0,17 g (1,02 mmol) 1,5-dimetil-*cis*-biciklo[3.3.0]oktan-3,7-diono **IIIg** ir 0,40 g (2,04 mmol) 2-amino-6-metoksi-3-chinolinkarbaldehido (**XIXb**) ištirpinama 2-

propanolis, esant 20 mg KOH. Gauta 0,21 g, išeiga 51 %.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 266 ($0,40 \times 10^4$), 357 ($0,19 \times 10^4$).

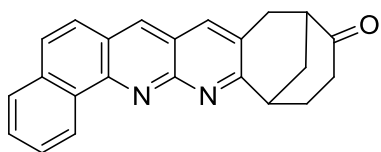
IR (KBr) cm^{-1} : 2926 (CH), 1737 (C=O), 1110 (C-O-CH₃).

¹H BMR (CDCl₃, 400 MHz) δ , m. d.: 1,35 (s, 3H, CH₃), 1,46 (s, 3H, CH₃), 2,36 – 2,39 (m, 2H), 2,85 (d, $J = 16,3$ Hz, 2H), 3,32 (s, 2H), 4,00 (s, 3H, OCH₃), 7,18 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H, CH), 7,52 (dd, $J = 9,4$ Hz, $J = 2,7$ Hz, 1H, CH), 7,98 (s, 1H, CH), 8,22 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H, CH), 8,56 (s, 1H, CH).

¹³C BMR (CDCl₃, 100 MHz) δ , m. d.: 21,4; 22,5; 46,0; 48,0; 50,3; 51,5; 51,7; 55,6; 102,8; 120,7; 126,0; 127,7; 130,4; 131,5; 131,6; 134,7; 147,1; 153,6; 157,6; 170,1; 216,0 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. C₂₁H₂₀N₂O₂ (332,40): C - 75,88%; H - 6,06%; N - 8,43%. Rasta: C - 75,89%; H - 6,17%; N - 8,48%.

Biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]nafto[*g*]-1,8-naftiridin-11-onas (XXII*f*)



0,15 g (1,02 mmol) biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**I**) ir 0,44 g (2,04 mmol) 2-aminobenzo[*h*]-3-chinolinkarbaldehido (**XIXe**) ištirpinama 25 ml šviežiai perdistiliuotas 1,4-dioksano, esant 10 mg NaOH. Produktas gryninamas sparčiosios chromatografijos metodu (eliuentas EtOAc:heksanas=1:1, R_f 0.15). Gauta 0,24 g, išeiga 57 %. Lyd. temp. 113-115 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 279 ($1,07 \times 10^4$), 290 ($1,32 \times 10^4$), 360 ($0,43 \times 10^4$), 376 ($0,49 \times 10^4$), 397 ($0,42 \times 10^4$).

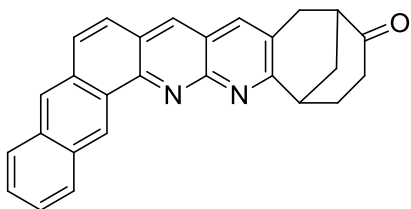
IR (KBr) cm^{-1} : 2933 (CH), 1707 (C=O), 752 (ArH).

^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ , m. d.: 1,95 – 2,04 (m, 1H), 2,28 – 2,42 (m, 4H, CH_2), 2,53 – 2,54 (m, 1H), 3,07 – 3,17 (m, 2H, CH_2), 3,41 – 3,48 (m, 1H), 3,81 (s, 1H), 7,74 (m, 4H, CH), 7,87 – 7,90 (m, 1H, CH), 8,10 (s, 1H, CH), 8,57 (s, 1H, CH), 9,69 – 9,71 (m, 1H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ , m. d.: 31,1; 31,8; 33,8; 36,6; 37,3; 44,5; 120,7; 125,0; 125,8; 126,3; 127,4; 127,9; 128,5; 129,0; 129,7; 131,3; 134,1; 135,5; 135,8; 150,1; 153,2; 165,5; 213,0 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (416,51): C – 81,63%; H – 5,81%; N – 6,73%. Rasta: C – 82,07%; H – 5,75%; N – 8,48%.

Antracen[1,2-*g*]biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,8-naftiridin-12-onas (XXII*h*)



0,15 g (1,02 mmol) biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**I**) ir 0,54 g (2,04 mmol) 2-amino(nafto[2,3-*h*]chinolin)-3-karbaldehido (**XIXg**) ištirpinama 25 ml šviežiai perdistiliuotas 1,4-dioksanas, esant 10 mg NaOEt. Gauta 0,011 g, išeiga 3 %. Produkto lyd. temp. > 300 °C.

IR (KBr) cm^{-1} : 2945 (CH), 1703 (C=O), 735 (ArH).

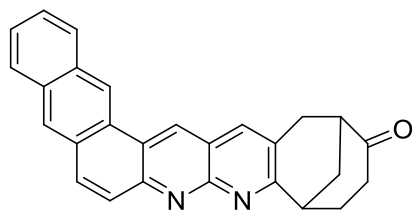
^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ , m. d.: 2,22 – 2,26 (m, 4H, CH_2), 2,77 – 2,88 (m, 1H), 3,04 (d, $J = 18,1$ Hz, 1H), 3,31 – 3,44 (m, 3H), 3,52 (s, 1H), 7,62

– 7,72 (m, 3H), 7,79 – 7,88 (m, 1H, CH), 8,15 (d, $J = 5,7$ Hz, 1H, CH), 8,23 (s, 1H, CH), 8,32 – 8,41 (d, $J = 5,4$ Hz, 1H, CH), 8,55 (s, 1H, CH), 8,79 (s, 1H, CH), 9,87 (s, 1H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ , m. d.: 30,6; 31,2; 33,7; 36,5; 37,3; 44,5; 121,3; 125,4; 125,6; 125,9; 126,9; 127,2; 127,7; 128,3; 128,6; 129,4; 129,7; 129,9; 131,8; 132,2; 133,6; 136,0; 136,3; 150,1; 153,1; 165,1; 212,5 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (388,46): C – 83,48%; H – 5,19%; N – 7,21%. Rasta: C – 83,69%; H – 5,54%; N – 7,86%.

Antracen[2,1-*g*]biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,8-naftiridin-13-onas (XXIIIi)



0,15 g (1,02 mmol) biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (I) ir 0,54 g (2,04 mmol) 2-amino(nafto[2,3-*f*]chinolin)-3-karbaldehido (XIXh') ištirpinama 25 ml šviežiai

perdistiliuotas 1,4-dioksano, esant 10 mg NaOEt. Gauta 0,151 g (39 %) oranžinės spalvos nuosėdų. Produktas perkristalintas iš DMF. Lyd. temp. >300 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 306 ($0,93 \times 10^4$), 331 ($1,57 \times 10^4$), 384 ($0,21 \times 10^4$), 406 ($0,48 \times 10^4$), 430 ($0,42 \times 10^4$).

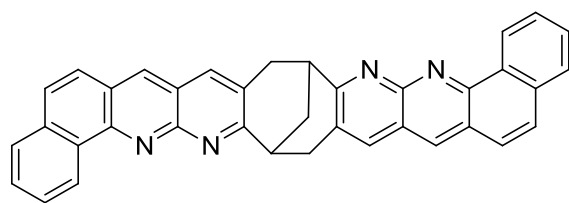
IR (KBr) cm^{-1} : 2965 (CH), 1700 (C=O), 763 (ArH).

^1H BMR (DMSO-d_6 , 400 MHz) δ , m. d.: 2,07 – 2,32 (m, 4H), 2,92 (s, 1H), 3,14 (d, $J = 18,1$ Hz, 1H), 3,41 – 3,49 (m, 4H), 7,63 – 7,75 (m, 2H, CH), 7,78 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H, CH), 8,17 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H, CH), 8,24 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, CH), 8,36 (s, 1H, CH), 9,48 (s, 1H, CH), 8,55 (s, 1H, CH), 9,86 (s, 1H, CH).

^{13}C BMR (DMSO-d_6 , 100 MHz) δ , m. d.: 30,3; 31,3; 33,7; 36,5; 37,3; 40,0; 44,5; 120,7; 123,5; 124,9; 127,3; 127,9; 128,1; 128,4; 128,8; 129,5; 130,1; 132,2; 132,4; 132,5; 134,5; 136,7; 136,7; 151,6; 151,7; 153,8; 165,7; 212,6 (C=O).

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (388,46): C – 83,48%; H – 5,19%; N – 7,21%. Rasta: C – 83,77%; H – 5,36%; N – 7,45 %.

Dinafto[g]biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]-1,8-naftiridinas (XXIII)



0,15 g (1,02 mmol)

biciklo[3.3.1]nonan-2,6-diono (**I**) ir

0,44 g (2,04 mmol) 2-

aminobenzo[*h*]-3-

chinolinkarbaldehido (**XIXe**) ištirpinama 25 ml 2-propanolio, esant 10 mg *t*-BuOK. Reakcijos mišinys virinamas padidintame slėgyje, naudojant specialų mėgintuvėlį su hermetišku dangteliu. Gauta 0,42 g, išeiga 80 %. Produkto lyd. temp. > 300°C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 278 ($1,75 \times 10^4$), 296 ($1,67 \times 10^4$), 289 ($1,76 \times 10^4$), 359 ($0,44 \times 10^4$), 375 ($0,52 \times 10^4$), 395 ($0,48 \times 10^4$).

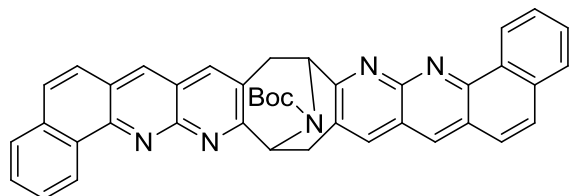
IR (KBr) cm^{-1} : 2927 (CH), 1463 (C=C).

^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ , m. d.: 1,60 – 1,64 (m, 2H, CH_2), 2,68 – 2,71 (m, 2H, CH_2), 3,58 – 3,71 (m, 2H, CH_2), 4,04 – 4,08 (m, 2H, CH), 7,52 – 7,56 (m, 2H, CH), 7,76 – 7,83 (m, 2H, CH), 7,91 – 7,94 (m, 4H, CH), 7,96 (s, 2H, CH), 8,32 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, CH), 8,60 (s, 2H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ , m. d.: 37,3; 38,3; 42,1; 120,4; 122,9; 126,1; 126,7; 128,9; 129,2; 130,1; 130,7; 132,1; 136,4; 139,5; 139,8; 143,6; 147,6; 153,9; 168,0.

Elementinė analizė, apsk. $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (524,61): C – 84,71%; H – 4,61%; N – 10,68%. Rasta: C – 84,88%; H – 4,73%; N – 10,67 %.

tret-Butildinafto[g]-9-azabiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*:6,7-*b'*]-1,8-naftiridin-23-karboksilatas (XXIIIm)



0,25 g (1,02 mmol) *tret*-butil-

2,6-dikso-9-azabiciklo[3.3.1]nonan-

9-karboksilato (**IIIh**) ir 0,44 g (2,04

mmol) 2-aminobenzo[*h*]-3-

chinolinkarbaldehido (**XIXe**) ištirpinama 25 ml 2-propanolio, esant 10 mg *t*-BuOK. Reakcijos mišinys virinamas padidintame slėgyje, naudojant specialų

mėgintuvėlį su hermetišku dangteliu. Gauta 0,16 g, išeiga 26 %. Produkto lyd. temp. > 300°C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 281 ($1,70 \times 10^4$), 297 ($2,13 \times 10^4$), 379 ($0,57 \times 10^4$), 399 ($0,50 \times 10^4$).

IR (KBr) cm^{-1} : 2974 (CH), 1697 (C=O), 1404 (C=C).

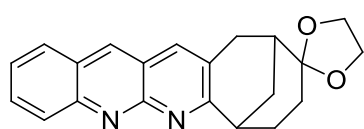
^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ , m. d.: 1,23 (d, $J = 6,1$ Hz, 2H, CH_2), 1,58 (s, 9H, CH_3), 3,89 (d, $J = 17,5$ Hz, 2H, CH_2), 6,29 (d, $J = 34,1$ Hz, 2H, CH), 7,69 – 7,88 (m, 10H), 8,06 (d, $J = 15,8$ Hz, 2H, CH), 8,51 (d, $J = 5,2$ Hz, 2H, CH), 9,69 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ , m. d.: 25,3; 28,5; 44,9; 63,6; 124,4; 125,0; 127,5; 128,1; 128,8; 129,8; 135,4; 148,0; 150,2; 153,4; 184,5 (C=O).

ESI-HRMS: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ apskaičiuota $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_2$: 626.2545; nustatyta: 626.2551.

Benzo[*g*]-11,11-etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,8-naftiridinas

(XXII n)



0,20 g (1,02 mmol) 6,6-
etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan-2-ono (III b) ir
0,17 g (1,04 mmol) 2-amino-3-

chinolinkarbaldehido (XIX a) ištirpinama 25 ml etanolio, esant 20 mg NaOH. Gauta 0,16 g, išeiga 39 %. Produkto lyd. temp. 277 – 278 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 251 ($2,38 \times 10^4$), 346 ($0,46 \times 10^4$), 363 ($0,61 \times 10^4$).

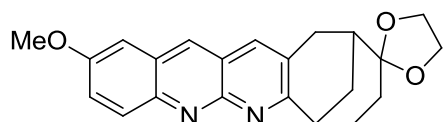
IR (KBr) cm^{-1} : 2949 (CH), 1405 (C=C), 1119 (C-O-C).

^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ , m. d.: 1,23 – 1,34 (m, 1H), 1,56 – 1,61 (m, 1H), 2,07 – 2,16 (m, 3H), 2,31 – 2,44 (m, 2H), 3,19 – 3,42 (m, 2H), 3,52 – 3,54 (m, 1H), 4,01 – 4,08 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 7,55 – 7,60 (m, 2H, CH), 7,78 – 7,85 (m, 1H, CH), 8,00 – 8,05 (m, 2H, CH), 8,70 (s, 1H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 100 Mhz) δ , m. d.: 28,0; 28,8; 29,0; 30,1; 31,5; 36,6; 38,0; 64,7 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 64,9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 110,9; 120,8; 126,2; 127,1; 128,0; 130,3; 130,8; 131,3; 135,0; 136,5; 150,5; 169,3.

Elementinė analizė, apsk. $C_{21}H_{20}N_2O_2$ (410,51): C - 79,00%; H - 6,38%; N - 6,82%. Rasta: C - 79,59%; H - 6,57%; N - 6,88%.

Benzo[g]-11,11-etilendioksi-5-metoksibiciklo[3.3.1]nonan[2,3-b]-1,8-naftiridinas (XXIIo)



0,20 g (1,02 mmol) 6,6-
etilendioksibiciklo[3.3.1]nonan-2-ono (**IIIb**)

ir 0,22 g (1,04 mmol) 2-amino-6-metoksi-3-chinolinkarbaldehido (**XIXb**) ištirpinama 25 ml etanolio, esant 20 mg NaOH. Gauta 0,12 g, išeiga 28 %. Lyd. temp. 263 - 266 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 240 ($2,04 \times 10^4$), 259 ($3,08 \times 10^4$), 342 ($0,46 \times 10^4$), 359 ($0,70 \times 10^4$).

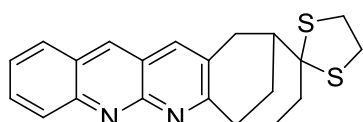
IR (KBr) cm^{-1} : 2939 (CH), 1412 (C=C), 1083 (C-O-CH₃).

¹H BMR (CDCl₃, 400 MHz) δ , m. d.: 1,55 - 1,59 (m, 1H), 1,90 (m, 2H), 2,08 - 2,17 (m, 3H), 2,28 - 2,41 (m, 2H), 3,17 - 3,39 (m, 3H), 3,99 - 4,04 (m, 7H, OCH₂CH₂O, CH₃), 7,16 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H, CH), 7,49 (dd, $J = 9,5$ Hz, $J = 2,7$ Hz, 2H, CH), 7,99 (s, 1H, CH).

¹³C BMR (CDCl₃, 100 MHz) δ , m. d.: 18,3; 28,9; 29,0; 30,1; 31,5; 36,6; 37,8; 55,8 (OCH₃); 64,7 (OCH₂CH₂O); 64,9 (OCH₂CH₂O); 103,0; 110,9; 121,0; 126,1; 127,9; 131,3; 131,7; 134,0; 134,5; 147,6; 152,6; 167,6.

Elementinė analizė, apsk. $C_{22}H_{22}N_2O_3$ (440,53): C - 76,34%; H - 6,41%; N - 6,36%. Rasta: C - 76,31%; H - 6,57%; N - 6,93%.

Benzo[g]-11,11-etilenditiobiciklo[3.3.1]nonan[2,3-b]-1,8-naftiridinas (XXIIp)



0,23 g (1,02 mmol) 6,6-
etilenditioksibiciklo[3.3.1]nonan-2-ono (**IIIa**) ir
0,17 g (1,04 mmol) 2-amino-3-

chinolinkarbaldehido (**XIXa**) ištirpinama 25 ml etanolio, esant vienam lašui piperidino. Gauta 0,29 g, išeiga 67 %. Lyd. temp. 277 - 280 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 256 ($0,96 \times 10^4$), 347 ($0,20 \times 10^4$), 364 ($0,30 \times 10^4$).

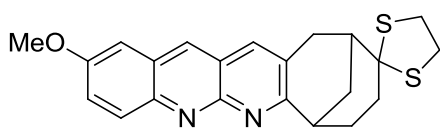
IR (KBr) cm^{-1} : 2918 (CH), 1405 (C=C).

^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ , m. d.: 1,70 – 1,79 (m, 2H), 1,95 (d, $J = 14,0$ Hz, 2H), 2,13 – 2,31 (m, 4H), 2,48 – 2,65 (m, 2H), 3,34 – 3,57 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 7,57 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, CH), 7,78 – 7,83 (m, 1H, CH), 8,00 – 8,05 (m, 2H, CH), 8,70 (s, 1H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ , m. d.: 30,9; 33,5; 34,2; 36,0; 37,5; 38,8; 39,5; 42,0; 74,8; 120,7; 126,3; 127,1; 128,1; 130,3; 130,9; 131,1; 134,7; 136,5; 150,6; 153,9; 169,1.

Elementinè analizè, apsk. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ (442,64): C – 73,26%; H – 5,92%; N – 6,33%; S – 14,49%. Rasta: C – 73,59%; H – 5,97%; N – 7,22%; S – 14,77%.

Benzo[*g*]-11,11-etilenditio-5-metoksi-biciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,8-naftiridinas (XXIIr)



0,20 g (1,02 mmol) 6,6-

etilenditioksibiciklo[3.3.1]nonan-2-ono

(IIIa) ir 0,22 g (1,04 mmol) 2-amino-6-

metoksi-3-chinolinkarbaldhido (XIXb) ištirpinama 25 ml etanolio, esant lašui piperidino. Gauta 0,15 g, išeiga 33 %. Produkto lyd. temp. 245 – 247 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 240 ($2,08 \times 10^4$), 258 ($3,02 \times 10^4$), 342 ($0,47 \times 10^4$), 360 ($0,72 \times 10^4$), 382 ($0,40 \times 10^4$), 403 ($0,25 \times 10^4$).

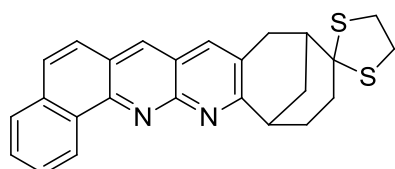
IR (KBr) cm^{-1} : 2921 (CH), 1408 (C=C), 1018 (C-O-CH₃).

^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ , m. d.: 1,68 – 1,79 (m, 3H), 1,91 – 1,99 (m, 1H), 2,09 – 2,30 (m, 4H, CH₂), 2,49 – 2,65 (m, 2H, CH₂), 3,32 – 3,54 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 4,00 (s, 3H, CH₃), 7,17 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H, CH), 7,49 (dd, $J = 9,4$ Hz, $J = 2,7$ Hz, 1H, CH), 8,01 (s, 1H, CH), 8,21 (d, $J = 9,5$ Hz, 1H, CH), 8,53 (s, 1H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ , m. d.: 31,0; 33,4; 34,2; 36,0; 37,4; 38,8; 39,5; 42,0; 55,8; 103,0; 118,7; 120,9; 126,1; 128,0; 131,1; 131,8; 133,9; 134,1; 147,7; 152,7; 157,6; 167,4.

Elementinė analizė, apsk. $C_{28}H_{28}N_2OS_2$ (472,66): C – 71,15%; H – 5,97%; N – 5,93%; S – 13,57%. Rasta: C – 71,33%; H – 5,87%; N – 7,99%; S – 13,76%.

Nafto[1,2-g]-11,11-etilenditiobiciklo[3.3.1]nonan[2,3-b]-1,8-naftiridinas (XXIIs)



0,20 g (1,02 mmol) 6,6-etilenditioksibiciklo[3.3.1]nonan-2-ono (**IIIa**) ir 0,22 g (1,04 mmol) 2-aminobenzo[*h*]-3-chinolinkarbaldehido (**XIXe**) ištirpinama 25 ml

2-propanolio, esant 10 mg *t*-BuOK. Gauta 0,17 g, išeiga 34 %. Produkto lyd. temp. 289 – 293 °C.

UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 297 ($0,79 \times 10^4$), 360 ($0,39 \times 10^4$), 375 ($0,46 \times 10^4$), 395 ($0,42 \times 10^4$).

IR (KBr) cm^{-1} : 2924 (CH), 1463 (C=C).

^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ , m. d.: 1,65 (s, 1H), 1,77 (m, 1H), 1,97 (d, $J = 12,6$ Hz, 1H), 2,16 – 2,31 (m, 3H), 2,53 – 2,57 (m, 1H), 2,65 (d, $J = 6,8$ Hz, 1H), 3,34 – 3,46 (m, 4H), 3,55 (d, $J = 19,2$ Hz, 1H), 3,64 – 3,65 (m, 1H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 7,73 – 7,80 (m, 4H, CH), 7,88 – 7,90 (m, 1H, CH), 8,10 (s, 1H, CH), 8,60 (s, 1H, CH), 9,69 – 9,72 (m, 1H, CH).

^{13}C BMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ , m. d.: 30,8; 33,2; 34,0; 35,7; 37,0; 38,5; 41,7; 64,4; 74,6; 120,7; 125,6; 126,3; 127,3; 127,8; 128,1; 129,5; 129,5; 131,0; 131,4; 134,0; 134,6; 135,3; 149,7; 153,2; 167,3.

ESI-HRMS: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ apskaičiuota $C_{25}H_{23}N_5S_2$: 415.1292; nustatyta: 415.1295.

Elementinė analizė, apsk. $C_{25}H_{22}N_2S_2$ (414,69): C – 72,43%; H – 5,35%; N – 6,76%; S – 15,47%. Rasta: C – 72,58%; H – 5,71%; N – 6,67%; S – 15,57%.

IŠVADOS IR REZULTATAI

1. Optimizuotos didesniems medžiagų kiekiams (5 – 10 g) 2-aminobenzo[*h*]chinolin-3-karbaldehido, 2-amino(nafto[2,3-*h*]chinolin)-3-karbaldehido ir 2-amino(nafto[2,3-*f*]chinolin)-3-karbaldehido sintezės iš atitinkamų acetilaminų parenkant tirpiklius, reakcijų trukmes, išskyrimo ir gryninimo metodus.
2. Biciklinių **IIa – i** α,β -nesočiųjų karbonilinių junginių sintezei pritaikyta „žaliosios“ chemijos metodika, nenaudojant tirpiklio, tuo pačiu sutrumpinant reakcijos laiką ir padidinant produktų išeigą. Sintetinant biciklinius α,β -nesočiuosius karbonilinius junginius, nustatyta, kad nitrogrupę turintys aldehidai sukelia trinamo reakcijos mišinio deflagraciją. Tiriant saveiką tarp biciklinių **IIa – i** α,β -nesočiųjų karbonilinių junginių ir fenilhidrazino, nustatyta, kad tokio tipo reakcijas, susidarant pirazolo žiedui, geriausiai katalizuoja piperidinas. Kai α,β -nesočiojo karbonilinio junginio aromatinio žiedo *para*-padėtyje yra metilgrupė, susidaro junginys, turintis dihidropirazolo žiedą.
3. Nustatytos optimalios Frydlenderio (Friedländer) kondensacijos reakcijos sąlygos tarp biciklinių ir heterociklinių komponentų, naudojant stiprią bazę (natrio hidroksidą, natrio metoksidą ar *tert*-butoksidą) virinant metanolyje, etanolyje, 1,4-dioksane.
4. Biciklo[3.3.0]oktano ar biciklo[3.3.1]nonano ketonams reaguojant su heterocikliniais komponentais susidaro neplokščios formos („non-planar“ tipo) junginiai. Produktai su biciklo[3.3.1]nonano fragmentu (**XXe**, **XXIb** ir **XXIII**) gaunami ne mažiau 62 % išeiga, o su biciklo[3.3.0]oktano fragmentu (**XXd'**, **XXIId** ir **XXIIe**) ne didesne kaip 50% išeiga.
5. Gauti 1,10-fenantrolino darinių (**XXe**, **XXg**, **XXf**, **XXk**, **XXI**) ir benzo[*g*]-11,11-etilenditiobiciklo[3.3.1]nonan[2,3-*b*]-1,8-naftiridinas ir (**XXIIo**) modifikuoti nauji daugiažiedžiai heteroaromatiniai junginiai vidutinėmis išeigomis (39 – 89 %). Nustatyta, kad 1,10-fenantrolino fragmentus turintys junginiai yra stabilūs rūgštinėje, šarminėje ir

- neutralioje terpėse, tuo tarpu **XXIIo** 1,8-naftiridino fragmentą turintis junginys rūgštinėse sąlygose skyla ir sudaro dervų pavidalo produktus.
- Nustatyta, kad sąveikaujant *cis*-biciklo[3.3.0]oktan-3,7-dionui (**IIIId**) ar biciklo[3.3.1]nonan-2,6-dionui (**I**) su 8-amino-7-chinolinkarbaldehidu molių santykiu 1:2, susidaro junginys, turintis du 1,10-fenantrolino fragmentus toje pačioje molekulėje, o analogiškomis sąlygomis (esant bazei poliniame tirpiklyje) reaguojant **IIIId** junginiui su 2-amino-3-chinolinkarbaldehido dariniais, susidaro produktai tik su vienu 1,8-naftiridino fragmentu.
 - Tiriant gautuosius 1,10-fenantrolino (**XXe**, **XXg**, **XXI**, **XXn**), 1,8-naftiridino (**XXIIa**, **XXIIb**, **XXIIc**, **XXIII**, **XXIIIm**, **XXIIo**, **XXIIp**, **XXIIr**) ir chinolino (**XVIg**, **XVIh'**, **XVIIe**, **XVIIIe**, **XVIIIg**, **XXIIIh'** ir **XIXe**) junginius buvo nustatyta, jog **XVIg**, **XVIh'**, **XXIIa**, **XXIII** ir **XXIIIh'** junginiai yra mažai ar vidutiniškai tirpūs įvairiuose tirpikliuose, kurie naudojami sluoksnių gavimui (toluenas, tetrahidrofuranas, metileno chloridas, 2-propanolis, chlorbenzenas, chloroformas). Todėl kokybiško sluoksnio sukūrimui reikalingų medžiagų tirpalų koncentracijų kai kuriais atvejais pasiekti nepavyko. Tokiais atvejais buvo pasirinktas medžiagos terminio garinimo vakuume metodas. Tiriant sluoksnius, gautus šiuo metodu, pastebėta, kad medžiagos iš amorfinio būvio lėtai kristalizuojasi, o susidarę sluoksnyje kristalai trukdo gauti patikimus fotofizikinių tyrimų rezultatus.
 - Nustatyti naujų 1,10-fenantrolino (**XXe**, **XXg**, **XXI**, **XXn**) ir 1,8-naftiridino (**XXIIa**, **XXIIb**, **XXIIc**, **XXIII**, **XXIIIm**, **XXIIo**, **XXIIp**, **XXIIr**) junginių sugerties maksimumai (λ_{abs} , 233 – 297 nm) su didžiausiomis ekstinkcijos koeficiento reikšmėmis (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1}$, $0,93 - 4 \times 10^4$). Kai kuriems iš šių junginių nustatytos fluorescencijos vertės, kurios yra regimojoje elektromagnetinio spektro srityje, o taip pati išmatuotos jų HOMO ir ΔE_{opt} reikšmės. Pagal HOMO reikšmes gauti

junginiai priskiriami *p*-tipo puslaidininkiams. LUMO reikšmės apskaičiuotos iš gautų HOMO ir ΔE_{opt} duomenų.

9. Nustatyta, kad benzo[*h*]tetrazolo[1,5-*a*]chinolin-3-karbaldehidas (**XVIIe**) ir 2-aminobenzo[*h*]chinolin-3-karbaldehidas (**XIXe**) pasižymi baltos spalvos elektroluminescencija, o šių junginių krūvininkų judriai $\mu = 8,25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\mu = 1,46 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. J.-M. Lehn, Ed. Chair; J. L. Atwood, J. E. D. Davis, D. D. MacNicol, , F. VoÈgtle, Exec. Eds.; Pergamon Press: Oxford, U.K., **1996**; Vols. 1-11.
2. P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 502.
3. P. Kaszynski, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 5225.
4. H. E. Zimmerman, T. D. Goldman, T. K. Hirzel, S. P. Schmidt, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 3933.
5. L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, *Zh. Obshch. Khim.*, **1974**, 44, 1840.
6. L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1973**, 1428.
7. T. Kobayashi ir S. Kobayashi, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 2066.
8. C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 2208.
9. H. Ebata, E. Miyazaki, T. Yamamoto, K. Takimiya, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 4499.
10. P. Gao, D. Beckmann, H. N. Tsao, X. L. Feng, V. Enkelmann, W. Pisula, K. Mullen, *Chem. Commun.*, **2008**, 1548.
11. A. U. Acuña, F. Amat-Guerri, P. Morcillo, M. Liras, B. Rodríguez, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 3020.
12. J.-P. Sauvage, J. - P. Collin, J. C. Chambron, S., Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigellitti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 993.
13. S. Speiser, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 1953.
14. W. Renatus Sinkeldam, J. Greco Nicholas, Yitzhak Tor, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2679.
15. D. E. Breen, R. A. Keller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1935.
16. R. A. Keller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1940.
17. Y. Zhu, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2190.
18. M. A. El- Sayed, R. G. Brewer, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 1625.

19. P. A. Leermakers, G. W. Byers, A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2670.
20. A. A. Lamola, P. A. Leermakers, G. W. Byers, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 2322.
21. A. Keller, L. J. Dolby, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 2768.
22. T. Förster, *Discussions Faraday Soc.*, **1959**, 27, 7.
23. S. A. Latt, H. T. Cheung, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 995.
24. L. Stryer, R. Haugland, *Proc. Natl. Acad. Sci U. S.*, **1967**, 58, 719.
25. R. A. Keller, L. J. Dolby, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 1293.
26. B. Paulson, K. Pramod, P. E. Eaton, G. Closs, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 13042.
27. P. E. Eaton, K. Pramod, T. Emrick, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4111.
28. M. D. Newton, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 767.
29. G. L. Closs, M. Johnson, D. Miller, P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3751.
30. M. N. Paddon – Row, *Acc. Chem. Soc.*, **1982**, 27, 18.
31. G. L. Closs, P. Piotrowiak, J. M. MacInnis, G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2652.
32. C. A. Stein, N. A. Lewis, G. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2596.
33. L. T. Calcaterra, G. L. Closs, J. R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 670.
34. J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3047.
35. A. Otsuka, I. Yamada, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, M. Ohkouchi, T. Okada, I. Yanazaki, Y. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9439.
36. J. Seth, V. Palaniappan, R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11194.

37. K. K. Jensen, S. B. Van Berlekom, J. Kajanus, J. Mårtensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 2218.
38. J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3047.
39. J. R. Miller, G. L. Closs, *Science*, **1988**, 240, 440.
40. G. L. Closs, P. Piotrowiak, J. M. MacInnis, G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2652.
41. G. L. Closs, M. D. Johnson, J. R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3751.
42. N. Liang, J. R. Miller, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8740.
43. M. E. Sigman, G. L. Closs, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5012.
44. H. Oevering, J. W. Verhoeven, M. N. Paddon – Row, E. Cotsaris, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 143, 488.
45. J. Kroon, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4868 .
46. J. Kroon, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 150, 366.
47. M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, D. G. Johnson, W. A. Minsek, *Tetrahedron*, **1989**, 45, 4785.
48. Y. Zeng, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5107.
49. H. E. Zimmerman, R. D. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 3638.
50. A. M. Oliver, D. C. Craig, M. N. Paddon-Row, J. Kroon, J. W. Verhoeven, *Chem. Phys. Letters*, **1988**, 150, 366.
51. J. Kroon, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4868.
52. N. B. Chapman, S. Sotheeswaran, K. J. Toyne, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 1970.
53. H. E. Zimmerman, T. D. Goldman, T. K. Hirzel, S. P. Schmidt, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 3933.
54. J.-P. Collin, P. Gaviña, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1.

55. F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, P. Belser, A. von Zelewsky, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1643.
56. F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, *New J. Chem.*, **1995**, 19, 793.
57. K. K. Jensen, S. B. Van Beriekom, J. Kajanus, J. Mårtensson, B. Albinson, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 2218.
58. K. Kilså, J. Kajanus, J. Mårtensson, B. Albinson, *J. Phys. Chem. B*, 103, 7329.
59. M.-W. Lee, S.-B. Cha, S.-J. Yang, S. W. Park, K. Kim, N.-G. Park, D. H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2009**, 30, 2269.
60. C.-H. Lee, Y. Zhang, A. Romayanantakit, E. Galoppini, *Tetrahedron*, **2010**, 3897.
61. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 90, 5048.
62. Q. Wei, E. Galoppini, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 8497.
63. Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16048.
64. R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17646.
65. H. Takaba, H. Omachi, Y. Yamamoto, J. Bouffard, K. Itami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 6112.
66. H. Omachi, S. Matsuura, K. Itami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 10202.
67. Y. Segawa, S. Miyamoto, H. Omachi, S. Matsuura, P. Senel, T. Sasamori, N. Tokitoh, K. Itami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 3244.
68. Y. Segawa, P. Senel, S. Matsuura, H. Omachi, K. Itami, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 423.
69. T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhmann-Lieker, J. Salbeck, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1011.
70. J. Salbeck, F. Weissortel, J. Bauer, *Macromol. Symp.*, **1997**, 125, 121.

71. R. Grisorio, C. Piliego, P. Cosma, P. Fini, P. Mastrolli, G. Gigli, G. P. Suranna, C. F. Nobile, *Tetrahedron*, **2008**, 8738.
72. S. Yu, H. Lin, Z. Zhao, Z. Wang, P. Lu, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 9112.
73. M. D. Tzirakis, M. Orfanopoulos, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 5262.
74. C.-F. Yen, R. K. Peddinti, C.-C. Liao, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2909.
75. T.-X. Liu, F.-B. Li, G.-W. Wang, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 6130.
76. K. Komatsu, T. Nishinaga, Y. Murata, A. Matsuura, Y. Izukawa, N. Kato, *ICR Annual Report*, **2000**, 7, 32.
77. J. R. Carlise, X.-Y. Wang, M. Weck, *Macromolecules*, **2005**, 38, 9000.
78. X.-Y. Wang, R. N. Prabhu, R. H. Schmehl, M. Weck, *Macromolecules*, **2006**, 39, 3140.
79. X.-Y. Wang, A. Kimyonok, M. Weck, *Chem. Commun.*, **2006**, 3933.
80. A. Kimyonok, M. Weck, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 152.
81. A. Kimyonok, X.-Y. Wang, M. Weck, *Polym. Rev.*, **2006**, 46, 47.
82. A. Meyers, M. Weck, *Macromolecules*, **2003**, 36, 1766.
83. A. Meyers, C. South, M. Weck, *Chem. Commun.*, **2004**, 1176.
84. A. Meyers, M. Weck, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 1183.
85. X.-Y. Wang, M. Weck, *Macromolecules*, **2005**, 38, 7219.
86. A. Meyers, A. Kimyonok, M. Weck, *Macromolecules*, **2005**, 38, 8671.
87. J. M. Tour, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 537.
88. P. E. Eaton, E. Galoppini, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7588.
89. S. Bernhard, P. Belsler, *Synthesis*, **1996**, 192.
90. V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 759.
91. A. FuÈrstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3013.
92. T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 18.
93. R. D. Hreha, A. Haldi, B. Domercq, S. Barlow, B. Kippelen, S. R. Marder, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7169.

94. A. Kimyonok, B. Domercq, A. Haldi, J.-Y. Cho, J. R. Carlise, X.-Y. Wang, L.E. Hayden, S. C. Jones, S. Barlow, S. R. Marder, B. Kippelen, M. Weck, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 5602.
95. M. H. Rahman, S.-C. Liao, H.-L. Chen, J.-H. Chen, V. A. Ivanov, P. P. J. Chu, S.-A. Chen, *Langmuir*, **2009**, 25, 1667.
96. C. Brochon, G. Hadziioannou, *ACS Symp. Ser.*, **2009**, 1023, 243.
97. J. S. Liu, E. Sheina, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 329.
98. M. C. Iovu, M. Jeffries-EL, E. E. Sheina, J. R. Cooper, R. D. McCullough, *Polymer*, **2005**, 46, 8582.
99. M. C. Iovu, C. R. Craley, M. Jeffries-EL, A. B. Krankowski, R. Zhang, T. Kowalewski,; R. D. McCullough, *Macromolecules*, **2007**, 40, 4733.
100. J. R. Cox, H. A. Kang, T. Igarashi, T. M. Swager, *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1, 334.
101. A. Arcadi, F. Marinelli, E. Bernocchi, S. Cacchi, G. J. Ortar, *Organomet. Chem.*, **1989**, 368, 249.
102. R. C. Larock, P. L. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 1368.
103. J. C. Namyslo, J. Storsberg, J. Klinge, C. Gärtner, M.-L. Yao, N. Ocal, D. E. Kaufmann, *Molecules*, **2010**, 15, 3402.
104. I. Medintz, H. Uyeda, E. Goldman, H. Mattoussi, *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 435.
105. P. M. Allen, W. Liu, V. P. Chauhan, J. Lee, A. Y. Ting, D. Fukumura, R. K. Jain, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 132, 470.
106. C. K. Hartmuth, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004.
107. J. L. Brennan, N. S. Hatzakis, T. R. Tshikhudo, V. Razumas, S. Patkar, J. Vind, A. Svendsen, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, M. Brust, *Bioconjugate Chem.*, **2006**, 17, 1373.

108. E. Boisselier, L. Salmon, J. Ruiz, D. Astruc, *Chem. Commun.*, **2008**, 5788.
109. J. M. Baskin, J. A. Prescher, S. T. Laughlin, N. J. Agard, P. V. Chang, I. A. Miller, A. Lo, J. A. Codelli, C. R. Bertozzi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2007**, 104, 16793.
110. J. A. Codelli, J. M. Baskin, N. J. Agard, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11486.
111. J. Sołoducho, J. Doskocz, J. Cabaj, S. Roszak, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 4761.
112. T. Kämpchen, W. Massa, W. Overheu, R. Schmidt, G. Seitz, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 683.
113. M. L. Blackman, M. Royzen, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13518.
114. N. K. Devaraj, R. Weissleder, S. A. Hilderbrand, *Bioconjugate Chem.*, **2008**, 19, 2297.
115. N. K. Devaraj, R. Upadhyay, J. B. Haun, S. A. Hilderbrand, R. Weissleder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 7013.
116. U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1991**, 12, 489.
117. A. D. Schlüter, M. Löffler, V. Enkelmann, *Nature*, **1994**, 368, 331.
118. H. Brisset, C. Thobie-Gautier, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1305.
119. H. Brisset, C. Thobie-Gautier, M. Jubault, A. Gorgues, J. Roncali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1765.
120. J. Roncali, C. Thobie-Gautier, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 846;
121. H. Brisset, P. Blanchard, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 569.
122. P. Blanchard, H. Brisset, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 2401.
123. J.-A. Richard, R. H. Powner, D. Y.-K. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 4536.

124. M.-H. Filippini, J. Rodriguez, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 27.
125. E. V. Nurieva, I. S. Semenova, V. N. Nuriev, D. V. Shishov, I. I. Baskin, O. N. Zefirova, N. S. Zefirov, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2010**, 46, 1892.
126. D. P. Walker, D. G. Wishka, D. W. Piotrowski, S. Jia, S. C. Reitz, K. M. Yates, *Bioorg. Med. Chem.*, **2006**, 14, 8219.
127. M. J. Taschner, A. Shahripour, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5570.
128. R. M. Williams, J. Cao, H. Tsujishima, R. J. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12172.
129. J. Wang, S. M. Soisson, K. Young, W. Shoop, S. Kodali, A. Galgoci, *Nature*, **2006**, 441, 358.
130. D. T. Manallack, I. T. Crosby, Y. Khakham, B. Capuano, *Curr. Med. Chem.*, **2008**, 15, 705.
131. K. A. Miller, R. M. Williams, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 3160.
132. T. Yamamoto, N. Izumi, H. Ui, A. Sueki, R. Masuma, K. Nonaka, T. Hirose, T. Sunazuka, T. Nagai, H. Yamada, S. Omura, K. Shiomi, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 9267.
133. J. M. McEuen, R. P. Nelson, R. G. Lawton, *J. Org. Chem.*, **1979**, 35, 690.
134. W. A. C. Brown, J. Martin, G. A. Sim, *J. Org. Chem.*, **1965**, 1844.
135. M. Dobler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **1964**, 47, 695.
136. C. E. Marjo, M. L. Scudder, D. C. Craig, R. Bishop, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1997**, 2099.
137. E. E. Fenlon, T. J. Murray, M. H. Baloga, S. C. Zimmerman, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 6625.
138. A. P. Marchan, P. Annapurna, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 6681.
139. W. Zhao, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1706.
140. M. Ruiz, P. López-Alvarado, G. Giorgi, J. C. Menéndez, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3445.

141. J. P. Schaefer, J. C. Lark, C. A. Flegal, L. M. Honig, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 1372.
142. R. J. K. Taylor, S. M. Turner, D. C. Horwell, O. L. Howarth, M. F. Mahon, K. C. Molly, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, **1990**, 2145.
143. R. J. K. Taylor, S. M. Turner, D. C. Horwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 406.
144. R. Chakraborti, B. C. Ranu, U. R. Ghatak, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 5268.
145. A. P. Kozikowski, W. Tuckmantel, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 641.
146. F. Buono, A. Tenaglia, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3869.
147. P. A. Donets, J. L. Goeman, J. Van der Eycken, K. Robeyns, L. Van Meervelt, E. V. Van der Eycken, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 793.
148. W. Zhao, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 1706.
149. K. J. Shea, E. Wada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5715.
150. B. R. Bear, S. M. Sparks, K. Shea, *J. Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 820.
151. C. E. Marjo, M. L. Scudder, D. C. Craig, R. Bishop, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1997**, 2, 2099.
152. E. Butkus, U. Berg, J. Malinaukienė, J. Sanström, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 1353.
153. G. Chelucci, A. Saba, G. Sanna, F. Soccolini, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2000**, 11, 3427.
154. S. Stončius, E. Butkus, A. Žilinskas, K. Larsson, L. Öhrström, U. Berg, K. Wärnmark, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 5196.
155. P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1882**, 15, 2572.
156. E. C. Riesgo, X. Jin, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 3017.
157. S. Gladiali, G. Chelucci, M. S. Mudadu, M.-A. Gastaut, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 400.
158. G. Chelucci, *Tetrahedron asymmetry*, **1998**, 9, 2575.

159. G. Chelucci, *Tetrahedron asymmetry*, **2000**, 11, 3427.
160. G. Chelucci, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 3601.
161. G. Chelucci, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3129.
162. E. C. Riesgo, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2145.
163. S. Stončius, G. Bagdžiūnas, J. Malinauskienė, E. Butkus, *Chirality*, **2008**, 20, 337.
164. T. Doerner, R. Gleiter, T. A. Robbins, P. Chayangkoon, D. A. Lightner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3235.
165. J. M. Mellor, R. N. Pathirana, M. F. Rawlins, and J. H. A. Stibbard, *J. Chem. Res., Miniprint*, **1982**, 3, 834.
166. G. A. Olah, *Synthesis*, **1991**, 739.
167. Renzini G. E., *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 5231-5236.
168. A. Furstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3582.
169. C. Dogo-Isonagie, T. Bekele, S. France, J. Wolfer, A. Weatherwax, A. E. Taggi, T. Lectka, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 8946.
170. G. A. Nishiguchi, A. L. Rodriguez, J. A. Katzenellenbogen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2002**, 12, 947.
171. I. K. Moiseev, V. P. Konovalova, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **1982**, 4, 528.
172. T. K. Shkineva, I. L. Dalinger, S. A. Shevelev, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **1995**, 31, 509.
173. H. Meerwein, W. Schürmann, *Ann. Chem.*, **1913**, 398, 196.
174. N. V. Averina, A. A. Semioschkin, G. S. Borisova, N. S. Zefirov, *Zh. Org. Khim.*, **1997**, 33, 550.
175. N. V. Averina, G. S. Borisova, A. A. Borisenco, N. S. Zefirov, *Zh. Org. Khim.*, **2001**, 37, 1010.
176. H. Stetter, A. Reischl, *Chem. Ber.*, **1960**, 93, 1253.
177. A. Levai, *J. Heterocyclic. Chem.*, **2004**, 41, 294.
178. Y. Yang, Q. Zhao, W. Feng, F. Li, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 192.
179. E. E. Feldon, T. J. Murray, M. H. Baloga, S. C. Zimmerman, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 6625.

180. R. P. Thummel, Y. Jahng, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2407.
181. G. M. Cragg, D. J. Newman, *J. Ethnopharmacol.*, **2005**, 100, 72.
182. A. Godard, G. Ouèguiner, *J. Heterocyclic. Chem.*, **1980**, 17, 465.
183. D. P. Shelar, D. R. Birari, R. V. Rote, S. R. Patil, R. B. Toche, M. N. Jachak, *J. Phys. Org. Chem.*, **2011**, 24, 203.
184. A. S. Osborne, *Tetrahedron*, **1983**, 39, 2831.
185. O. Meth-Cohn, B. Narine, B. Tarnowski, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1981**, 1520.
186. G. A. Prakash, N. S. Kumar, S. P. Rajendran, *Asian. J. Chem.*, **2002**, 14, 1303.
187. S. M. Verma, M. D. Singh, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 23, 3736.
188. L. Leontie, R. Danac, N. Apetroaei, G. I. Rusu, *Materials Chemistry and Physics*, **2011**, 127, 471.
189. A. Pivrikas, N. S. Sariciftci, G. Juška, R. Osterbacka, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2007**, 15, 677.
190. G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, *Physical review letters*, **2000**, 84, 4946.
191. N. Nagarajan, Asit. Prakash, G. Velmurugan, Nanda Shakti, Monica Katiyar, Venuvanalingam, R. Renganathan, *Dyes and Pigments*, **2014**, 102, 180.
192. Durce, *Chem. News. J. Ind. Sci.*, **1919**, 119, 272.
193. C. S. Cho, B. H. Sik, S. C. Shim, *J. Heterocycl. Chem.*, **1999**, 36, 1175.
194. M. Ikeda, M. Yamagishi, S. M. M. Said, Y. Miki, Y. Sumida, Y. Tamura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1983**, 349.
195. M. Achmatowicz, C. Affouard, C. Golstein, G. Gorins, R. Jensen, R. D. Larsen, O. R. Thiel, C. Affouard, C. Goldstein, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 6793.
196. M. Makosza, Z. Owczarczyk, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 5094.
197. D. Friez, Blangey, Streiff, *Helv. Chim. Acta*, **1946**, 29, 1718.

198. S. Mahanti, H. Maurya, S. M. Verma, *J. Ind. Chem. Soc.*, **1984**, 61, 1034.
199. Owsley, Bloomfield, *Synthesis*, **1977**, 46, 118.
200. T. E. Barder, S. L. Buchwald, C. H. Burgos, X. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2006**, 45, 4321.
201. W. P. Hong, A. V. Iosub, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 13664.
202. N. J. Leonard, Neelima, D. E. Pereira, N. J. Leonard, *Tetrahedron*, **1990**, 46, 5895.
203. C. J. Schields, D. E. Falvey, G. B. Schuster, O. Buchardt, P. E. Nielsen, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 3501.

DISERTACIJOS TEMA PASKELBTŲ PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Straipsniai ISI sąrašo žurnaluose:

1. S. Višniakova, A. Žilinskas, J. Sūdžius, L. Labanauskas, Interaction between fixed geometry α,β -unsaturated ketones with phenylhydrazine, *CHEMIJA*, **2014**, 1, 39.
2. S. Višniakova, A. Žilinskas, S. Tumkevičius, Synthesis of 1,10-phenanthrolines fused with bicyclo[3.3.0]octane and bicyclo[3.3.1]nonane frameworks, *Chem. Heterocycl. Compound.*, **2012**, 48, 6, 943.
3. L. Labanauskas, A. Zilinskas, S. Visniakova, G. Urbelis, O. Gedrimaite, R. Rozenbergas, A. Podgursky, Synthesis of bicyclo[3.3.1]nonane derivatives containing fused heterocyclic rings, *ARKIVOC*, **2008**, (xv), 256.

Tarptautinių ir Lietuvos konferencijų tezės:

1. L. Adamonytė, S. Višniakova, A. Bandalevič, A. Žilinskas, Chinolino fragmentą turinčių biciklinių junginių sintezės tyrimas, *Organinė chemija mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga*, Kaunas, Technologija, **2010**, 48.
2. S. Višniakova, A. Žilinskas, Phenanthrolines fused with bicyclo[3.3.1]nonane: synthesis and reactions, *BOS International conference on organic synthesis*, **2010**, 207.
3. S. Višniakova, A. Žilinskas, Junginių, turinčių pirazino[2,3-f]-fenantrolino ir biciklo[3.3.1]nonano fragmentus, sintezė ir kai kurių fizikinių savybių tyrimas, *Organinė chemija mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga*, Kaunas, Technologija, **2011**, 60.

4. S. Višniakova, A. Žilinskas, The synthesis of purposive phenanthroline salts. In: *10th International Conference of Lithuanian Chemists „CHEMISTRY 2011“*, Vilnius, Lithuania, **2011**, 119.
5. S. Višniakova, A. Žilinskas, The synthesis and investigation of pyrazoles fused with bicyclo[3.3.1]nonane moieties, *Balticum Organicum Syntheticum*, International conference on organic synthesis, **2012**, 196.
6. S. Višniakova, L. Daukšaitė, M. Janulevičius, A. Žilinskas, Įvairiai pakeistų naftiridinų, kondensuotų su biciklo[3.3.1]nonanu, sintezė ir tyrimai. Mokslinės konferencijos *ORGANINĖ CHEMIJA* pranešimų medžiaga. Kaunas, Technologija, **2013**, 58.
7. S. Višniakova, L. Daukšaitė, M. Janulevičius, A. Žilinskas, Synthesis and investigation of naphthyridines fused with bicyclo[3.3.1]nonane moieties. In: *Conference “Next-Generation Organic Photovoltaics”* Groningen, The Netherlands, **2013**, 23.
8. S. Višniakova, L. Daukšaitė, M. Janulevičius, A. Žilinskas, Synthesis and investigation of naphthyridines fused with bicyclo[3.3.1]nonane moieties, In: *11th International conference of Lithuania’s chemists*, **2013**, 97.

PADEKA

Dėkoju:

doc. dr. Albinui Žilinskui už pagalbą, kantrybę ir vadovavimą šiam darbui.

dr. E. Orentui už pagalbą ir konsultacijas;

M. Krenevičienei ir A. Karosienei už BMR, UV ir IR spektrų užrašymą;

Indrei Urbanavičiūtei (fizikos fakultetas) už atliktus optinius matavimus;

visiems Chemijos fakulteto kolegoms už jų pagalbą;

studentams J. Dirsytei, L. Daukšaitei, M. Janulevičiui, už kai kurių junginių sintezę bei gryninimą;

labiausiai esu dėkinga savo šeimai už meilę, palaikymą ir supratimą.

Dėkoju Lietuvos valstybiniam mokslo ir studijų fondui už stipendiją (2010-2011 m.) ir Lietuvos mokslo tarybai už stipendiją (2012 -2013 m.). Disertacijos rengimas iš dalies finansuotas Europos sąjungos lėšomis pagal projektą Nr. VP1-3.1-ŠMM-08-K-01-004/KS-120000-1756.

