

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

INDĀNDIONA ATVASINĀJUMU SINTĒZE

BAKALaura DARBS

Autors: **Andrejs Savkins**

Studenta apliecības Nr.: as19237

Darba vadītājs: doc., *Dr. chem.* Igors Kļimenkovs

RĪGA

2022

ANOTĀCIJA

Indāndiona atvasinājumu sintēze. Savkins A., zinātniskais vadītājs Dr. ķīm. Kļimenkovs I. Bakalaura darbs, 86 lappuses, 39 attēli, 6 tabulas, 44 literatūras avoti, 38 pielikumi. Latviešu valodā.

Bakalaura darba ietvaros tika sintezēti indān-1,3-diona atvasinājumi, kas var tikt lietoti organiskajos saules elementos kā fullerēnu nesaturošie elektronu akceptori. Sintezēti indān-1,3-diona atvasinājumi, kas benzola gredzenā satur aizvietotājus ar alkoksi- un alkilsulfanilgrupām.

INDĀN-1,3-DIONS, ORGANISKIE SAULES ELEMENTI, FULLERĒNU NESATUROŠIE ELEKTRONU AKCEPTORI, TIOLI.

ABSTRACT

Synthesis of indandione derivatives. Savkins A., supervisor Dr. chem. Kļimenkovs I. Bachelor thesis, 86 pages, 39 figures, 6 tables, 44 literature references, 38 appendices. In Latvian.

Bachelor thesis is dedicated to the synthesis of indan-1,3-dione derivatives that can be used in organic solar cells as non-fullerene electron acceptors. Synthesised indan-1,3-dione derivatives contain alkoxy- and alkylsulfanyl groups as part of the substituents on the benzene ring.

INDAN-1,3-DIONE, ORGANIC SOLAR CELLS, NON-FULLERENE ELECTRON ACCEPTORS, THIOLS.

SATURA RĀDĪTĀJS

Apzīmējumu saraksts.....	4
Ievads	5
1. Literatūras apskats.....	6
1.1. Indān-1,3-diona atvasinājumu pielietojums organiskajos saules elementos	6
1.2. Izejvielu iegūšanas metodes indān-1,3-diona atvasinājumu sintēzei	7
1.3. Dažādi aizvietotu dimetilftalāta atvasinājumu iegūšanas metodes	10
1.3.1. Skābekli saturošu dimetilftalāta atvasinājumu iegūšanas metodes	10
1.3.2. Sēru saturošu dimetilftalāta atvasinājumu iegūšana	12
1.4. Benzola gredzenā aizvietotu indān-1,3-dionu iegūšana	15
1.5. Indān-1,3-diona atvasinājumu iegūšanas izmantošanai saules elementos	16
2. Rezultāti un to izvērtējums.....	18
2.1. Dimetil-4,5-bis(brommetil)ftalāta sintēze	18
2.2. 2-(Metiltio)etān-1-tiola sintēzes rezultāti	20
2.3. Dažādi benzola gredzenā aizvietotu dimetilftalāta atvasinājumu sintēzes.....	22
2.4. Aizvietotu indān-1,3-dionu sintēzes rezultāti.....	25
2.5. Indān-1,3-dionu un malononitrila reakciju rezultāti.....	28
3. Eksperimentālā daļa	32
3.1. Izmantotie reaģenti un aparatūra	32
3.2. Savienojumu sintēžu apraksti	32
Secinājumi.....	43
Literatūras saraksts.....	44
Pielikumi	49

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

Ac – acetil-
BPO – benzoilperoksīds
CDCl₃ – deitērēts hloroforms
DCM – dihlormetāns
DDQ - 2,3-dihlor-5,6-diciāno-1,4-benzohinons
DIPEA – *N,N*-diizopropiletilamīns
DMF – dimetilformamīds
DMSO-*d*₆ – deiterēts dimetilsulfoksīds
ESI – elektroizsmidzināšanas jonizācija
Et – etil-
EtOAc – etilacetāts
KMR – kodolmagnētiskā rezonanse
Me – metil-
MeCN – acetonitrils
Ms – metānsulfonil-
NBS – *N*-bromsukcinimīds
PEG – polietilēnglikols
Ph – fenil-
Py – piridīns
t-Bu – *terc*-butil-
TEA - trietilamīns
THF – tetrahidrofurāns
Ts – toluolsulfonil-

IEVADS

Organiskie (polimēru) saules elementi ir saules bateriju paveids, kas ģenerē elektrisko strāvu no saules gaismas. Indān-1,3-diona atvasinājumi pielieto organiskos saules elementos kā daļu no elektronu akceptoru molekulas, kas kopā ar elektronu donoru molekulām sastāda organiskās saules elementa aktīvo slāni. Šo saules elementu aktīvajā slāni, kas atrodas starp diviem elektrodiem, izmanto organiskās molekulas, kurām ir raksturīga salīdzinoši liela elektrovadītspēja.¹ Šādu saules elementu priekšrocības ir tās, ka var tikt izmantotas vielas, ko ir lēti ražot un kurām ir liels absorbcijas koeficients, tāpēc mazi materiāla daudzumi var absorbēt daudz gaismas, kā arī tas, ka tiek izmantoti ilgtspējīgi dabas resursi, proti, saules gaisma.²

Mūsdienās tiek pētīti indān-1,3-diona atvasinājumi, kas stipri ietekmē saules elementa spēju pārvērst pievadīto saules enerģiju elektriskajā strāvā. Šo parametru aizvietotāji pie benzola gredzena indān-1,3-diona molekulā ietekmē, mainot HOMO-LUMO orbitāļu enerģijas, kas savukārt ietekmē enerģijas pārneši starp elektronu akceptoru un donoru molekulām, kā arī šo vielu savstarpējo sajaukšanos aktīvajā slānī, kas maina lādiņa pārvietošanās efektivitāti elektrodu virzienā.³ Tādēļ ir mērķtiecīgi iegūt jaunus indān-1,3-diona atvasinājumus, paplašinot aizvietotāju klāstu benzola gredzenā, lai noskaidrotu, kā konkrēti šo aizvietotāju daba ietekmē saules elementu efektivitāti.

Darba mērķis:

Sintezēt indān-1,3-diona atvasinājumus, ko var izmantot organiskajos saules elementos.

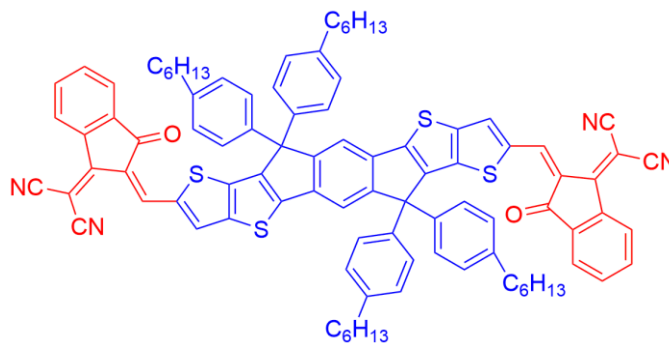
Darba uzdevumi:

1. Izstrādāt sintēzes metodes indān-1,3-dioniem ar dažādiem atvasinājumiem benzola gredzenā.
2. Pārvērst iegūtos indān-1,3-dionus par vielām, kas var tikt izmantotas organiskajos saules elementos.
3. Ar spektroskopiskajām metodēm pierādīt visu sintezētu vielu struktūras.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Indān-1,3-diona atvasinājumu pielietojums organiskajos saules elementos

Salīdzinot ar plašāk izmantotajiem silīcija saules elementiem, kur elektriskā strāva rodas elektronu-caurumu pārejās starp *p* un *n* pusvadītāju slāņiem, organiskajos saules elementos tas notiek starp elektronu donoriem un akseptoriem, kuri iekļaujas aktīvajā slānī starp katodu un anodu. Kā donori visbiežāk tiek lietoti polimēri, kuriem ir pusvadītāja īpašības. Kā akseptorus šobrīd izmanto dažādus fullerēna atvasinājumus, tomēr tiem ir atklāta limitēta salīdzinoši zema efektivitāte⁴, tāpēc tos aizstāj ar citām vielām, kurām ir salīdzinoši zemāka cena, augstāka stabilitāte un spektrālā caurlaidība.⁵ Fullerēna aizstājēji, ko pēdējos gados visvairāk pēta, ir molekulas, kas satur indān-1,3-dionu, kuram viens no skābekļiem ir aizvietots ar diciānometilidēngrupu (skatīt 1.1. att.).



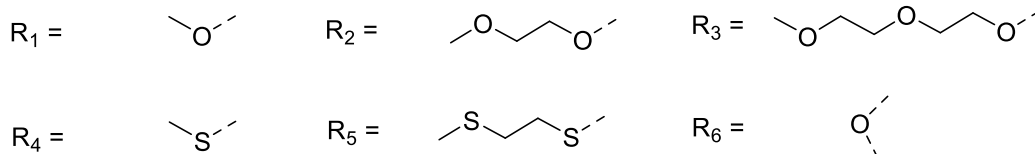
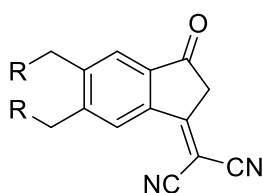
1.1. att. ITIC molekula, kas tiek izmantota kā elektronu akceptors

Šajā attēlā ar zilo krāsu apzīmēta elektronu donoru grupa, bet ar sarkano krānu - elektronu akceptoru grupas, kas būtībā ir indāndiona atvasinājumi. Šādas un cita tipa molekulas sauc par fullerēnu nesaturošiem elektronu akseptoriem. Indāndiona molekulai benzola gredzenā tiek pievienoti dažādi aizvietotāji, kuriem ir elektronus atvelkošas īpašības, lai izmainītu molekulas HOMO-LUMO orbitāļu enerģijas un morfoloģiju. Pēc šo aizvietotāju pievienošanas tiek pētīta enerģijas konversijas efektivitāte, kuras teorētiski iespējams maksimums ir 33%.⁶

Viena no idejām šo indāndiona atvasinājumu sintēzē ir izmantot alkoksigrupas kā aizvietotājus indāndiona benzola gredzenā. 2017. gadā Žu ar līdzautoriem⁷ pētīja, kā alkilķēdes garums ietekmē saules elementa efektivitāti, un atklāja, ka palielinot ķēdes garumu, efektivitāte samazinās, proti, vislielākā enerģijas konversijas efektivitāte tika sasniegta ar metoksigrupu kā aizvietotāju. Tomēr, attīstoties pētījumiem šajā virzienā, tika noskaidrots, ka izmaiņas pašā

alkilķēdē arī var ietekmēt rezultātus, piemēram, ievietojot tajās skābekļa vai sēra atomus, kas ietekmē strāvas vadīšanu organiskajos pusvadītājos.⁸

Kursa darbā⁹ tika aprakstīta tādu indān-1,3-diona atvasinājumu sintēze, kas satur dažāda garuma polietilēnglikola ķēdes benzola gredzenā, kā arī molekula, kas satur tikai metoksigrupas. Gatavojoties šim pētījumam, tika pieņemts lēmums pabeigt sintēzi vielai, kas satur divas polietilēnglikola ķēdes, kā arī iegūt vielas, kas ir līdzīgas iepriekš sintezētām vielām, bet satur sēra atomus skābekļa atomu vietā. Vēl viena molekula, kurai ir potenciāls izmantošanai organiskajos saules elementos, ir viela ar pieclocēļu ciklu un vienu skābekļa atomu tajā, kas ir kondensēts ar benzola gredzenu, jo tas ir strukturāli līdzīgs vielai ar metoksigrupām (skatīt 1.2. att.).

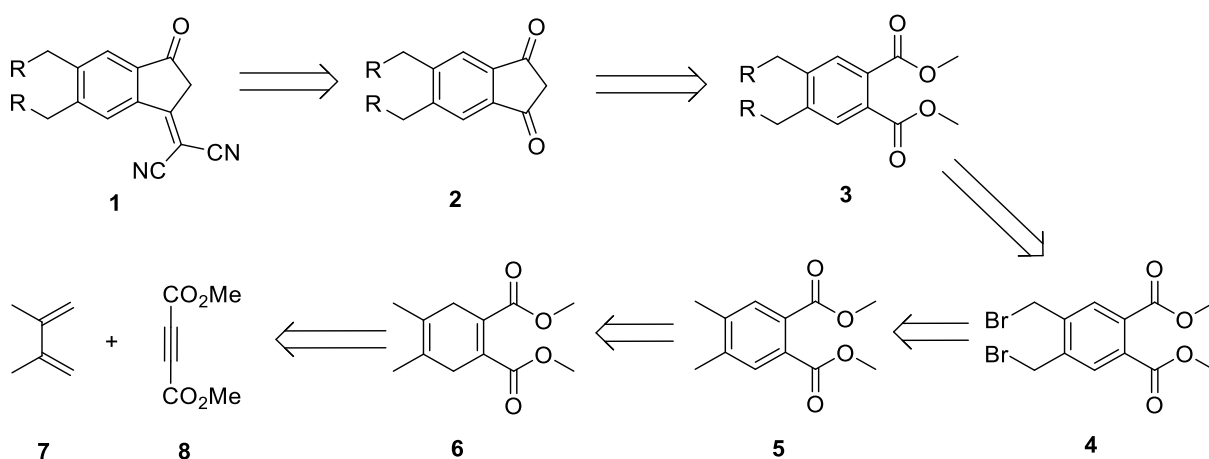


1.2. att. Plānotie indāndiona atvasinājumu sintēzes produkti

1.2. Izejvielu iegūšanas metodes indān-1,3-diona atvasinājumu sintēzei

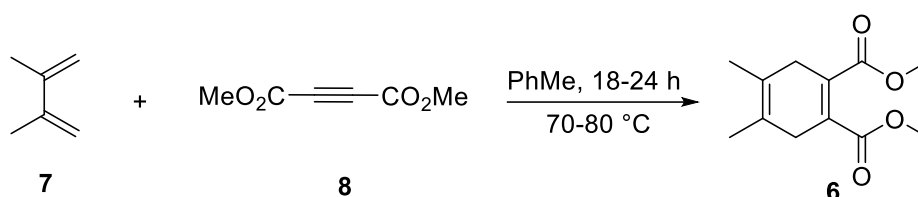
Mērķa savienojumu sintēzi tika nolemts veikt pēc retrosintēzes shēmas, kas ir redzama

1.3. att.:



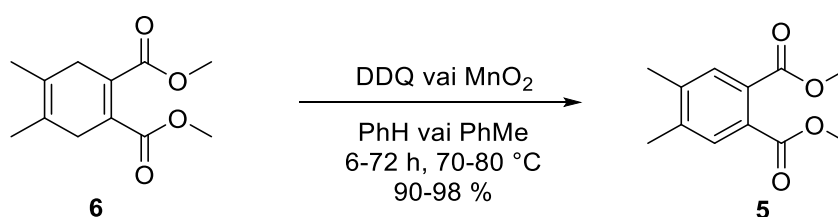
1.3. att. Indāndiona atvasinājumu retrosintētiskā analīze

Indān-1,3-diona atvasinājumus tika nolemts sintetēt no aizvietotas ftalskābes esteriem. Lai iegūtu šīs izejvielas, tika pieņemts lēmums sākt sintēzi no dimetilacetilēndikarboksilāta (**8**) un 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**7**). Šī reakcija noris pēc Dīlsa-Aldera mehānisma, kurš ir pazīstams kopš 1928. gada¹⁰. Visas atrastās literatūras metodes šai sintēzei atšķiras nebūtiski. Kotani un līdzautoru metodē¹¹ reaģenti ir ņemti attiecībā 1:1, kā šķīdinātājs ir izmantots benzols, reakcija veikta 18 stundas 70 °C temperatūrā, iegūtajam produktam nebija vajadzīga papildu attīrīšana. Kota un Čavana metode¹² atšķiras tikai ar to, ka reakcija notika nedaudz augstākā temperatūrā, t.i., 80 °C, un reakcijas laiks bija 24 stundas (skatīt 1.4. att.). Abos literatūras avotos reakcijas iznākums netika norādīts.



1.4. att. Dīlsa-Aldera reakcija cikloheksāndiēna atvasinājuma **6** iegūšanai

Vielas **6** tālākai pārvēršanai par produktu **5** bija nepieciešama cikloheksāndiēna gredzena oksidēšana par benzola gredzenu. Šim nolūkam var izmantot divus dažādus oksidētājus: DDQ un mangāna dioksīds. Izmantojot mangāna dioksīdu, reakcija notiek 72 stundas, bet, izmantojot DDQ, reakcijas laiks samazinās līdz 30 stundām benzola šķīdumā vai 6 stundām toluola šķīdumā. Izvēloties 3. metodi, reakcijas maisījumu silda 70 °C temperatūrā, kā arī šai metodei ir lielāks iznākums, respektīvi, 98%, salīdzinot ar 90% iznākumu citās metodēs (skatīt 1.5. att. un 1.1. tab.).



1.5. att. Cikloheksāndiēna cikla oksidēšanas reakcijas shēma

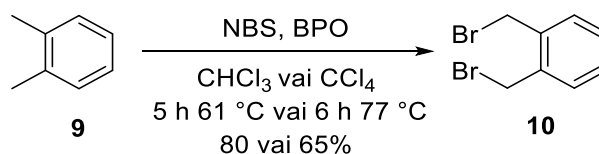
Nākamajā sintēzes posmā tika plānota aizvietošana metilgrupās pie benzola gredzena, kā literatūras piemērs tika ņemta *o*-ksilola bromēšana ar *N*-bromsukcīnimīdu. Veicot pieejamās literatūras analīzi, tika secināts, ka dažādās metodēs tiek izmantoti dažādi šķīdinātāji, bet visās izmanto benzoilperoksīdu (BPO, **13**), kas ir brīvo radikāļu iniciators. Par šķīdinātāju izmantojot tetrahloroglekli pēc Kurteja un līdzautoru¹³ metodes, pēc 6 stundām 77 °C temperatūrā tiek

panākts 65% iznākums, bet pēc Malamas un līdzautoru metodes¹⁴, kur izmanto hloroformu, reakcija ilgst 5 stundas 61 °C temperatūrā, un tiek panākts 80% iznākums (skatīt 1.6. att.).

1.1. tabula

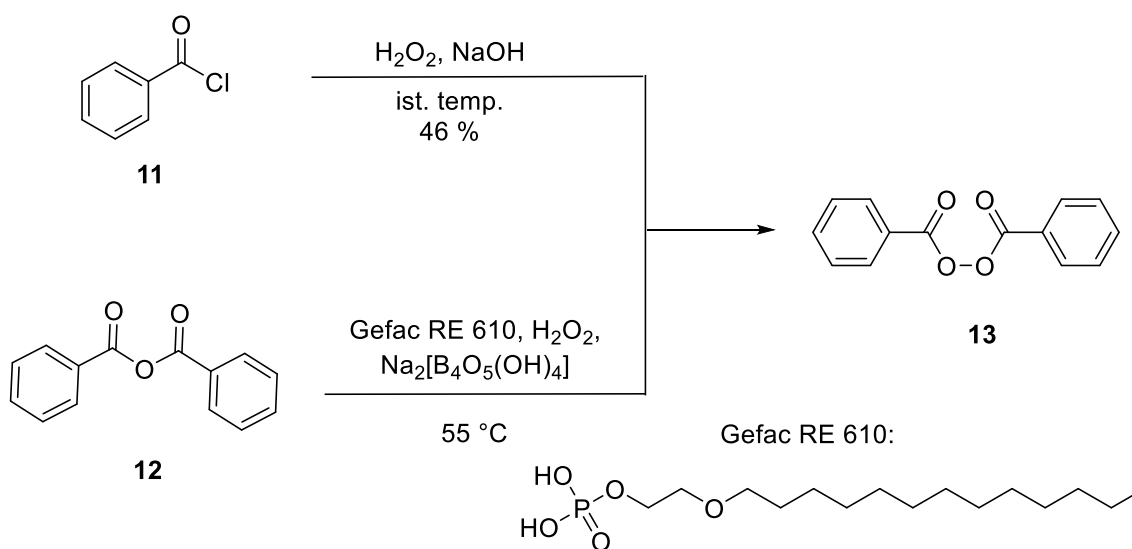
Cikloheksāndiēna atvasinājumu oksidēšanas apstākļi

Metode	Oksidētājs	Šķīdinātājs, apstākļi	Izn., %	Lit.
1.	DDQ	Benzols, 30 h, 80 °C	90	12
2.	MnO ₂	Benzols, 72 h, 80 °C	90	12
3.	DDQ	Toluols, 6 h, 70 °C	98	11



1.6. att. *o*-Ksilola (9) metilgrupu bromēšana

Tālāk bija nepieciešams sintezēt BPO (13), kurš 1.6. att. attēlotajā bromēšanas metodē tiek izmantots kā radikāļu iniciators. Kā izejvielu šīs vielas iegūšanai var izmantot benzoilhlorīdu (11) pēc Fogela metodes¹⁵, pievienojot tam ūdeņraža peroksīdu un nātrija hidroksīdu un reakcijas maisījumu dzesējot, iegūstot produktu ar 46% iznākumu. Pēc Bardžeja un Džonsona patentētas metodes¹⁶ par izejvielu tiek izmantots benzoscābes anhidrīds (12), tiek pievienota virsmaktīvā viela Gefac RE 610, kā arī nātrija tetraborāts (skatīt 1.7. att.). Iznākums šajā metodē netika norādīts. Izvēloties sintēzes metodi, priekšroka tika dota 1. metodei, jo tiek izmantoti laboratorijā pieejamie reaģenti.

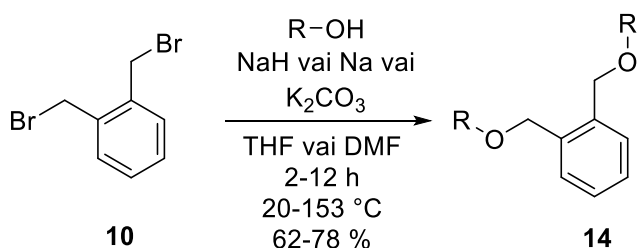


1.7. att. BPO (13) iegūšanas metodes

1.3. Dažādi aizvietotu dimetilftalāta atvasinājumu iegūšanas metodes

1.3.1. Skābekli saturošu dimetilftalāta atvasinājumu iegūšanas metodes

Tālākai sintēzei, lai bromu atomus molekulā **10** aizvietotu ar nepieciešamajām alkoksigrupām, literatūrā tika atrasti vairāki apstākļi šīs reakcijas veikšanai, kas apkopoti 1.2. tabulā un 1.8. att.



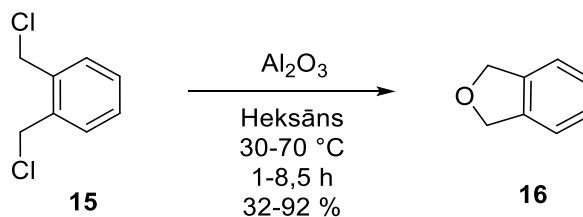
1.8. att. Bis(alkoksimetil)benzola atvasinājumu **10** iegūšana

Veicot šo reakciju, par šķīdinātāju var izvēlēties THF vai DMF, bet par bāzi var izvēlēties nātrija hidrīdu, metālisku nātriju vai kālija karbonātu. Reakcija pēc 1. un 2. metodes notiek ap 12 stundām, bet pēc 3. metodes 153 °C temperatūrā tā notiek pa divām stundām. Vislielākais iznākums ir metodēm, kur par šķīdinātāju izmanto THF. Ja izmantotā bāze ir NaH, var iegūt 78% iznākumu.

Bis(alkoksimetil)benzola atvasinājumu iegūšanas apstākļi

Metode	R	Reāģents	Šķīdinātājs, apstākļi	Izn., %	Lit.
1.	Etilfenil-	NaH	THF, 0 °C 30 min, 12 h ist. temp.	78	17
2.	Pentīn-3-il-	Na	THF, 2 h ist. temp., 12 h 65 °C	68	18
3.	2-Nitrofenil-	K ₂ CO ₃	DMF, 2 h 153 °C	62	19

Literatūrā tika atrasts arī tādas reakcijas piemērs, kurā iegūts ar benzola gredzenu kondensēts furāna cikls²⁰. Reakcijas shēma ir apskatāma 1.9. att., un visnozīmīgākie dati ir apkopoti 1.3. tabulā.



1.9. att. Benzofurāna atvasinājuma 16 iegūšana

Benzofurāna atvasinājuma 12 iegūšanas apstākļi

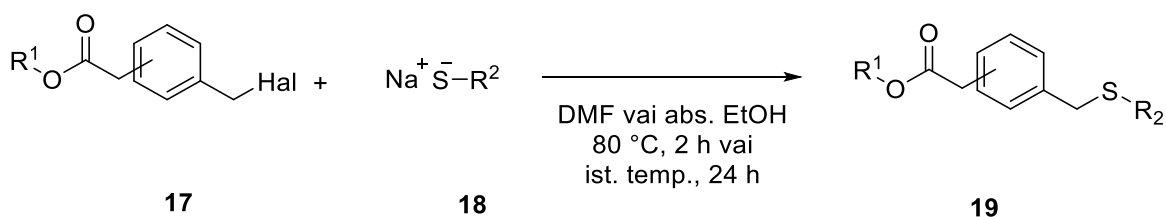
Metodes Nr.	Al ₂ O ₃ masa, g/mmol	Heksāna tilpums, mL	Reakcijas temperatūra un laiks	Izn., %
1.	10	20	70 °C, 1 h	91
2.	5	10	70 °C, 3,5 h	89
3.	2	4	70 °C, 8,5 h	32
4.	10	20	30 °C, 2 h	92

Veicot šo reakciju, vislabākais iznākums ir metodēm, kurās izmanto 10 g Al₂O₃ uz 1 mmol izejvielas un vislielāko šķīdinātāja tilpumu (20 mL uz 1 mmol izejvielas). Izvēloties

70 °C kā reakcijas temperatūru, reakciju turpina 1 stundu, tomēr, veicot reakciju 30 °C, reakcijas laiks ir divas stundas.

1.3.2. Sēru saturošu dimetilftalāta atvasinājumu iegūšana

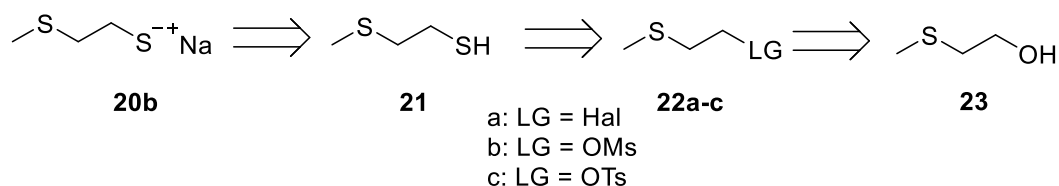
Lai bromā atomus aizvietotu ar sēru saturošām grupām, tika atrasti divi literatūras avoti, kuros ir apskatīta nātrija tiolāta reakcija ar aralkilhalogenīdu **17** pēc nukleofilās aizvietošanas mehānisma (skatīt 1.10. att.).



1.10. att. Aralkilhalogenīdu **17** reakcija ar nātrija tiolātu **18**

Pēc El-Bardana un līdzautoru aprakstītās metodes²¹ nātrija tiolāts satur benzola gredzenu, reakcijā kā šķīdinātāju izmanto absolūto etanolu, reakcija notiek 2 stundas 80 °C temperatūrā. Šajā metodē netika norādīts iznākums. Piča un līdzautoru aprakstītajā metodē²² tiek izmantots nātrija metāntiolāts (**20a**), kā šķīdinātāju izmanto sausu DMF, reakcija notiek istabas temperatūrā 24 stundas, ar iznākumu 72%.

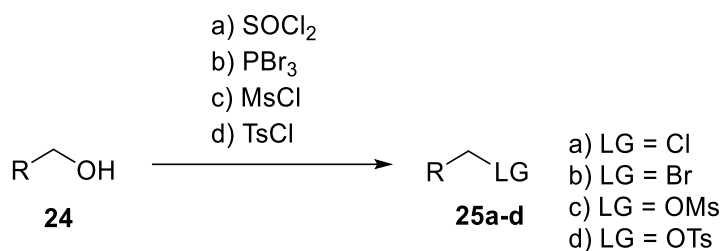
Tā kā nātrija metāntiolāts (**20a**) ir komerciāli pieejams, indān-1,3-diona atvasinājuma iegūšanas reakcijai ar tiometilaizvietotājiem benzola gredzenā nav nepieciešamas papildu izejvielu sintēzes. Iegūstot aizvietotājus ar diviem sēra atomiem alkilķēdē, bija nepieciešams veikt retrosintētisko analīzi, kas attēlota 1.11. att.



1.11.att. Molekulas **20b** sintēzes retrosintētiskā analīze

Vielā **23** ir komerciāli pieejama, tāpēc ar to tika nolemts sākt sintēzi.

Hidroksilgrupas pārvēršana par labu aizejošu grupu, kuru pēc tam varētu aizvietot ar tiolgrupu, attēlota 1.12. att. Šai reakcijai tika atrasti vairāki literatūras avoti, kuru apkopojums ir atrodams 1.4. tabulā.



1.12. att. Hidroksilgrupas pārvēršana par labu aizejošo grupu

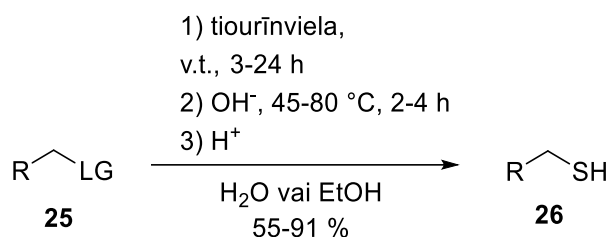
1.4. tabula

Reakcijas apstākļi hidroksilgrupas pārvēršanai par labu aizejošo grupu

Metode	R	Ievadītā grupa	Reaģents	Šķīdinātājs; reakcijas apstākļi	Izn., %	Lit.
1.	Metiltio- metil-	-Cl	SOCl ₂	Hloroforms, 65 °C 4 h	83	23
2.	Metiltio- metil-	-Cl	SOCl ₂	Hloroforms, v.t. 1-2 h	88	24
3	Metiltio- metil-	-Br	PBr ₃	Bez šķīdinātāja, 1 h 40 °C	23	25
4.	2,5-Dioksa- heksil-	-Br	PBr ₃	Bez šķīdinātāja, -15 - -20 °C, pēc tam 3 h 0 °C	19	26
6.	2,5-Dioksa- heksil-	-OTs	TsCl	THF, NaOH, 3 °C, pēc tam 4 h 0 °C	86	26
7.	Propil-	-OMs	MsCl	DCM, TEA, 1 h 0 °C	100	27

Tā kā hidroksilgrupas pārvēršana par labu aizejošu grupu ir plaši lietota reakcija, literatūras avoti tika piemeklēti tādām vielām, kas ir līdzīgas iegūstamai vielai. Apkopojot 1.4. tabulas datus, var secināt, ka izmantojamās metodes ir daudzveidīgas: par reaģentu var izmantot gan tionilhlorīdu, gan fosfora halogenīdus, gan sulfonskābju hlorīdus, var tikt izmantoti dažādi šķīdinātāji, dažos literatūras avotos šķīdinātāji netiek izmantoti (reakcijās ar PBr₃). Pārsvārā visās metodēs reaģenta pievienošana, kā arī visa reakcija tiek veikta pazeminātā temperatūrā vai istabas temperatūrā. Lielākā daļa aplūkoto metožu dod iespēju iegūt pietiekami augstu iznākumu, tikai PBr₃ izmantošanas gadījumā iznākums ir zemāks. No literatūrā aprakstītajām metodēm, kur tiek iegūta tieši vajadzīgā viela, vislielāko iznākumu dod SOCl₂ izmantošana.

Lai aizejošu grupu aizstātu ar tiolgrupu, tika atrasti vairāki literatūras avoti, kas apskata šo reakciju (skatīt 1.13. att.). Informācijas apkopojums ir atrodams 1.5. tabulā.



1.13. att. Aizejošās grupas aizstāšana ar tiolgrupu

1.5. tabula

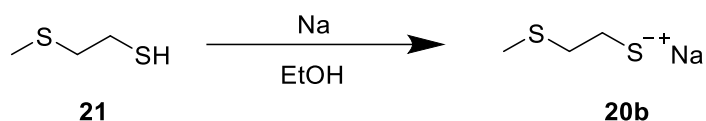
Reakcijas apstākļi aizejošās grupas aizstāšanai ar tiolgrupu

Metode	R	Aizejošā grupa	Šķīdinātājs, reakcijas apstākļi	Izn., %	Lit.
1.	2,5-Dioksaheksil-	-OTs vai -Br	Etanols; vāra 3 h, pievieno NaOH un vāra 3,75 h	91	26
2.	Metoksi-metil-	-Cl	Etanols; vāra 24 h, pievieno NaOH un vāra 2 h	-	28
3.	Ciānometil-	-Cl	Ūdens; karsē 1 h 70 °C un 2 h vāra. Izdalītam izotiuronija sālim pievieno NaOH ūdens šķ. un karsē 2 h 45 °C	55	29

Apkopojot informāciju no literatūras, var secināt, ka gandrīz vienmēr par šķīdinātāju šajā reakcijā tiek izmantots etanols un reakcijas maisījumu vāra no 2 līdz 24 h. Lielākoties pirms nātrija hidroksīda šķīduma pievienošanas reakcijas maisījumu atdzesē, bāzes šķīdumu pievieno pa pilienam, tad vāra vēl 2-3,5 h un reakcijas maisījumu paskābina, lai no tiolāta veidotos brīvs tiols. Pēc pēdējās metodes, kas ir aprakstīta Gerbera un līdzautoru darbā²⁹, tiek iegūts starpprodukts pēc izejvielas reakcijas ar tiourīnvielu – izotiuronija sāls. Taču mūsu gadījumā starpprodukta iegūšana un attīrīšana nav nepieciešama. Šai reakcijai iznākums mainās robežās no 55 līdz 91%.

Iegūstot nātrija tiolātu, kā šķīdinātāju ir paredzēts izmantot etanolu. Pievienojot tiola **21** šķīdumam etanolā argona atmosfērā vienu ekvivalentu metāliska nātrija var iegūt vēlamo produktu **20b** (skatīt 1.14. att.). Šī reakcija ir iespējama tāpēc, ka 1-butāntiolam pK_A ir 11,51³⁰

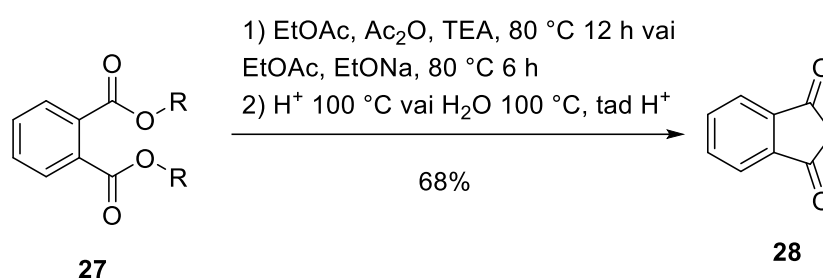
un līdzīgs pK_A ir gaidāms arī tiolam **21**, bet etanolam pK_A ir 15,9³¹, tāpēc sākumā ar nātriju reaģēs stiprākā skābe, kas ir tiols **21**, un veidosies vēlamais produkts.



1.14. att. Nātrija tiolāta **20b** iegūšana no tiola **21**

1.4. Benzola gredzenā aizvietotu indān-1,3-dionu iegūšana

Lai iepriekšējās sintēzēs iegūtos dimetilftalāta atvasinājumus pārvērstu par indān-1,3-diona atvasinājumiem, pieejamajā literatūrā tika atrastas trīs metodes, kurus var apskatīt 1.15. att.

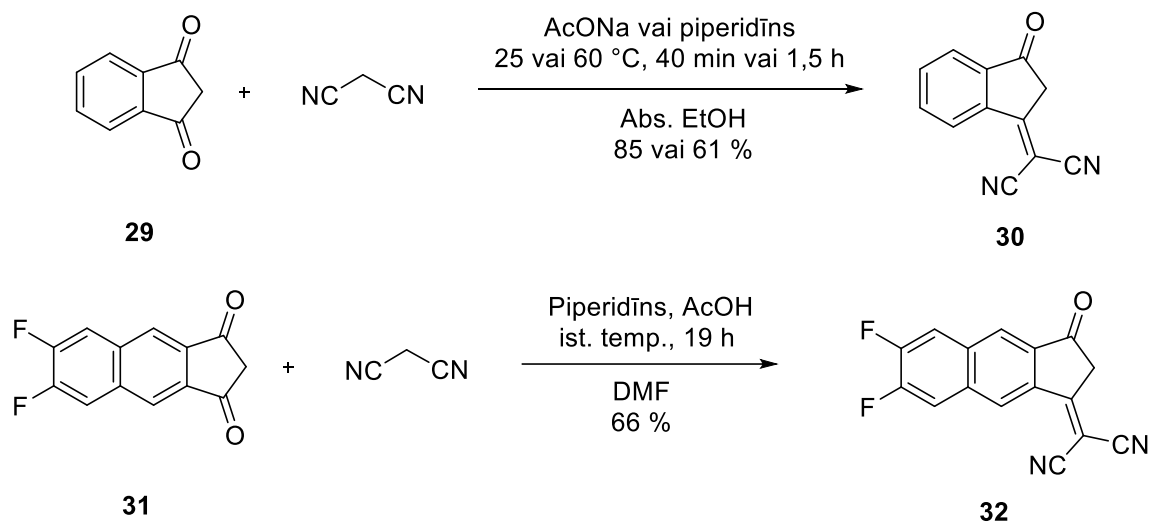


1.15. att. Indān-1,3-diona iegūšana

Pēc Guo un līdzautoru aprakstītās metodes¹⁹, dimetilftalātam argona atmosfērā pievieno etiķskābes anhidrīdu, trietilamīnu un etilacetātu. Reakcija notiek istabas temperatūrā 12 stundas, tad reakcijas maisījumam pievieno karstu atšķaidītu sālsskābi, veidojoties cietam produktam. Atšķirībā no šīs metodes Patela un līdzautoru³² metodē kā bāze tiek izmantots nātrija etoksīds, kuru iegūst no metāliskā nātrija un absolūtā etanola. Šo reaģentu pakāpeniski pievieno dietilftalātam 90 minūšu laikā. Reakcijas maisījumu vāra 6 stundas, suspendē dietilēterī, atdala nātrija sāli, ko pārnes karstā atšķaidītā sērskābē. Iegūto cieto masu pārkristalizē no dioksāna-benzola maisījuma, iegūstot tīru produktu. Pēc trešās metodes, kas aprakstīta Aihera (*Aicher*) un Tices (*Titze*) grāmatā³³, kā bāzi arī izmanto nātrija etoksīdu, un reakcijas maisījumu karsē 6 stundas, tomēr pēc reakcijas starpproduktu atdalīšanas no piemaisījumiem, pievienojot reakcijas maisījumam dietilēteri, starpproduktu ievieto virstošā ūdenī, līdz beidzas ogļskābās gāzes izdalīšanās, un tikai pēc tam reakcijas produkta šķīdumu ūdenī paskābina ar atšķaidītu sērskābi, lai pārvērstu iegūtā produkta nātrija sāli par vēlamo produktu. Reakcijas iznākums ir atrodams tikai Aihera un Tices grāmatā, un tas ir 68%³³.

1.5. Indān-1,3-diona atvasinājumu iegūšanas izmantošanai saules elementos

Lai pārvērstu indāndiona vienu karbonilgrupu par diciānometilidēngrupu, kas ir pēdējais posms mūsu vēlamā produkta iegūšanai, tika atrastas vairākas literatūrā aprakstītas metodes (skatīt 1.16 att.), un visās kā izejvielu izmanto malononitrilu. Šo metožu apkopojums ir atrodams 1.5. tabulā.



1.16. att. Indān-1,3-diona vienas karbonilgrupas kondensācija ar malononitrilu

1.5. tabula

Apstākļi indāndiona atvasinājumu 29 reakcijai ar malononitrilu

Metode	Izejvielas Nr.	Šķīdinātājs, reaģenti	Reakcijas apstākļi	Izn., %	Lit.
1.	29.	Abs. EtOH, AcONa	40 min ist. temp., reakcijas maisījumu izlej ūdenī, paskābina, filtrē	85	34
2.	31.	DMF, AcOH, piperidīns	19 h ist. temp.	66	35
3.	29.	Abs. EtOH, piperidīns	1,5 h 60 °C	61	36

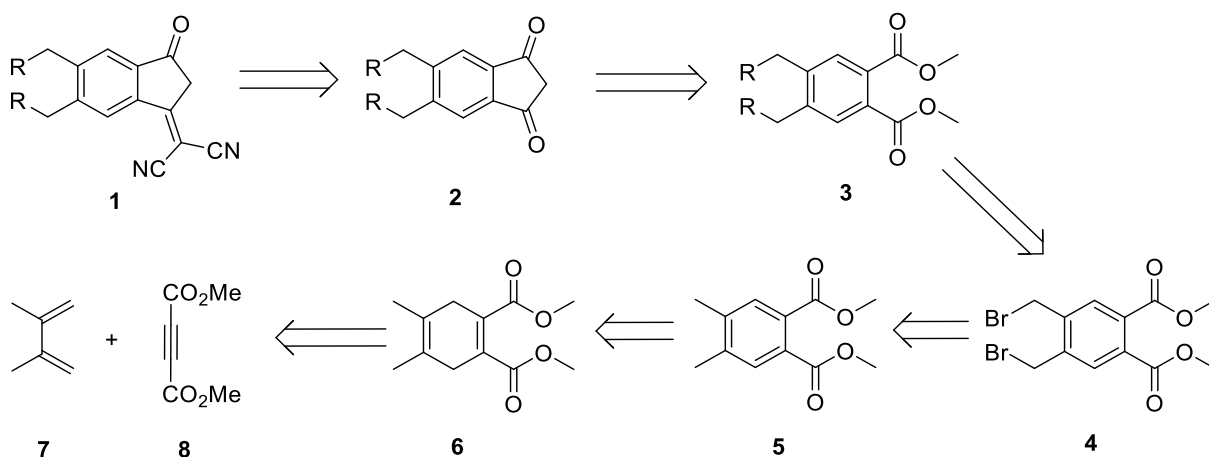
Gandrīz visās metodēs kā šķīdinātājs tiek izmantots absolūtais etanols, kā bāze var tikt izmantots sauss nātrija acetāts vai piperidīns, bet pēc Švika un līdzautoru metodes³⁵ reakcijas maisījumam pievieno gan vāju skābi, gan vāju bāzi – piperidīnu un etiķskābi. Reakciju parasti

veic istabas temperatūrā, taču Tirelli un līdzautori reakciju veic 60 °C temperatūrā³⁶. Pēc reakcijas šķīdumu izlej ūdenī, paskābina un nofiltrē vai ekstrahē. Iegūto produktu attīra, izmantojot *flash* hromatogrāfiju, vai pārkristalizē no etiķskābes. Vislielākais reakcijas iznākums tiek panākts, izmantojot absolūtu EtOH un nātrija acetātu – šādā gadījumā tas ir 85%.

2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

2.1. Dimetil-4,5-bis(brommetil)ftalāta sintēze

Mērķa savienojumu sintēzi tika nolemts veikt pēc literatūras apskatā analizētās retrosintēzes shēmas:

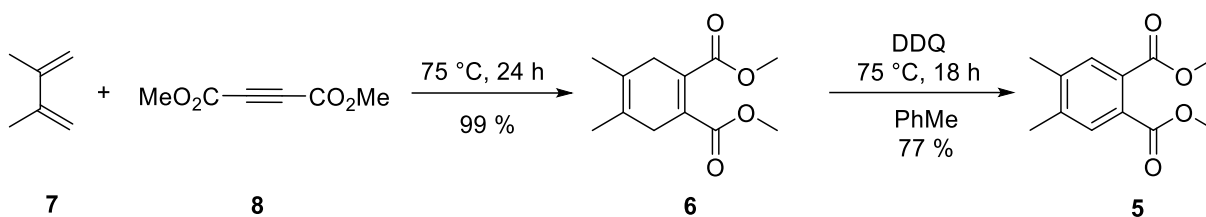


2.1. att. Indāndiona atvasinājumu retrosintētiskā analīze

Dimetil-4,5-dimetilcikloheksa-1,4-diēn-1,2-dikarboksilātu (**6**) sintezējām pēc Kota un Čavana aprakstītās metodes¹² Dīlsa-Aldera reakcijā (skatīt 2.2. att.). Palielinot katra reaģenta daudzumu līdz ~20 mL tika konstatēts, ka reakcija ir eksotermiska. Tādēļ pēc reakcijas sākšanās sildīšana ir jāpārtrauc, lai izvairītos no pārāk straujas reakcijas norises. Reakcijas straujākais posms, kad reakcijas maisījums vārās bez sildīšanas, ilgst vismaz vienu stundu. Pēc tam, lai panāktu reakcijas pilnīgu norisi, šķīdums ir no jauna jāsilda. Iegūto vielu attīrīt nav nedz iespējams, nedz nepieciešams, un tā ir pietiekami tīra reakcijas nākošās stadijas veikšanai, ko pierāda vielas ¹H-KMR spektrs (skat. 1. pielikumā). Iznākums ir kvantitatīvs.

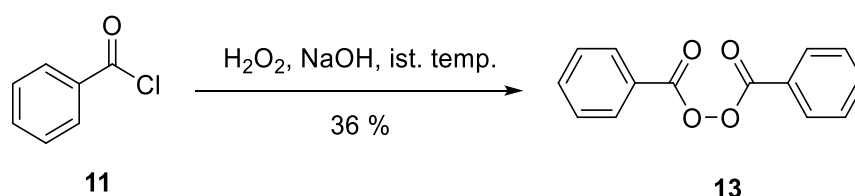
Dimetil-4,5-dimetilftalāts (**5**) tika veiksmīgi sintezēts pēc Kota un Čavana aprakstītās metodes¹², tomēr tika veiktas noteiktas izmaiņas (skatīt 2.2. att.). Veicot otro reakcijas posmu, iegūtā viela tika papildus tika attīrīta, veicot cietās fāzes filtrēšanu, izmantojot aktivētu Al₂O₃. Kā eluentu šajā gadījumā tika izmantots petrolētera un dihlormetāna maisījums attiecībā 1:1, jo šo šķīdinātāju maisījuma polaritāte bija piemērota, lai atdalītu vēlamo vielu no piemaisījumiem. Ar Al₂O₃ šajā gadījumā saistās visas krāsainās vielas, kas ir reakcijas maisījumā, pirmkārt, neizreagējušais DDQ. Reakcija tika veikta ar 77% iznākumu, kas ir salīdzinoši mazāks nekā literatūrā minētie 98%¹², ko var izskaidrot ar to, ka tika veikta papildu attīrīšana, līdz ar to iegūtā

viela ir pietiekami tīra nākošās stadijas veikšanai, ko pierāda vielas $^1\text{H-KMR}$ spektrs (skat. 2. pielikumā).



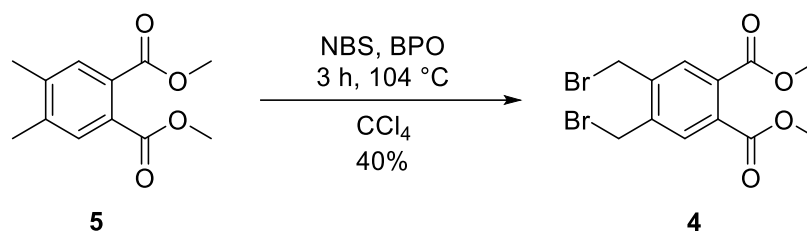
2.2. att. Dimetil-4,5-dimetilftalāta sintēze

Dimetil-4,5-bis(brommetil)ftalāta sintēzei (**4**) tika nolemts izmantot Malamas un līdzautoru metodi¹⁴. Šai reakcijai kā katalizators nepieciešams BPO (**13**). Lai to sintezētu, tika izmantota Fogela metode¹⁵, kas tika modificēta: lai attīrītu iegūto produktu no izejvielām, reakcijas maisījums tika izšķīdināts hlroformā, un šķīdumam tika pievienots metanols, lai tīrais produkts kristalizētos (skatīt 2.3. att.). Svarīgi ir pieminēt to, ka ūdeņraža peroksīda un benzoilhlorīda (**11**) maisījumam NaOH šķīdums jāpievieno pa pilienam, dzesējot kolbu ledus vannā un pārbaudot vides pH. Reakcija ir stipri eksotermiska, un, ja bāzi pievieno pārāk strauji, BPO (**13**) var sadalīties ar sprādzienu. Iznākums ir 36%, kas ir salīdzināms ar 45% literatūras avotā¹⁵. Domājams, daļa benzoilhlorīda reaģē ar sintēzē izmantot nātrija hidroksīdu, veidojot benzoskābi. Iznākumu varētu palielināt vēl vairāk, piemeklējot piemērotākus šķīdinātājus vielas attīrīšanai, tomēr šīs reaģents ir izmantojams kā katalizators nākamajai reakcijai nelielos daudzumos, tāpēc šīs iznākums tika uzskatīts par apmierinošu.



2.3. att. Benzoilperoksīda sintēze

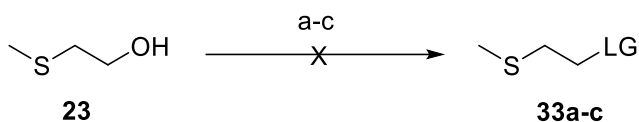
Kad tika mēģināts veikt dimetil-4,5-dimetilftalāta (**4**) bromēšanas reakciju ar šajā metodē izmantoto šķīdinātāju hlroformu, reakcija pēc $^1\text{H-KMR}$ datiem nenotika līdz galam, pat palielinot reakcijas ilgumu, tāpēc tika pieņemts lēmums izmantot tetrahloroglekli kā šķīdinātāju, kā arī veikt šo reakciju spiediena ampulā virs šķīdinātāja viršanas temperatūras, kas varētu palielināt reakcijas ātrumu (skatīt 2.4. att.). Lai iegūtu pilnīgi tīru vielu, produkts tika divas reizes pārkristalizēts no izopropilspirta, kas samazināja iznākumu līdz 40%, kas ir mazāks par literatūrā¹⁹ norādīto 62%, tomēr šī viela tiek izmantota kā izejviela sekojošām reakcijām, tāpēc to bija svarīgi iegūt pietiekami attīrītu. Iegūtās vielas $^1\text{H-KMR}$ spektru skat. 4. pielikumā.



2.4. att. Dimetil-4,5-bis(brommetil)ftalāta sintēze

2.2. 2-(Metiltio)etān-1-tiola sintēzes rezultāti

Tālākajām sintēzēm nepieciešamo tiolu **21** nolēmām sintezēt no komerciāli pieejamā spirta **23**, tā hidroksilgrupu sākumā pārvēršot labā aizejošā grupā un pēc tam aizstājot ar tiola grupu. Vairāki mēģinājumi hidroksilgrupu spirtā **23** pārvērst par labu aizejošo grupu nebija veiksmīgi (skatīt 2.5. att.):



- a: TEA vai DIPEA, MsCl,
DCM vai Et₂O, -15 °C, 1,5 h, LG = OMs
b: Py, TsCl, Et₂O,
ist. temp., 1 ned., LG = OTs
c: DIPEA, Tf₂O, Et₂O,
-15 °C, 1,5 h, LG = OTf

2.5. att. Neveiksmīgie sēru saturošo savienojumu 33a-c sintēzes apstākļi

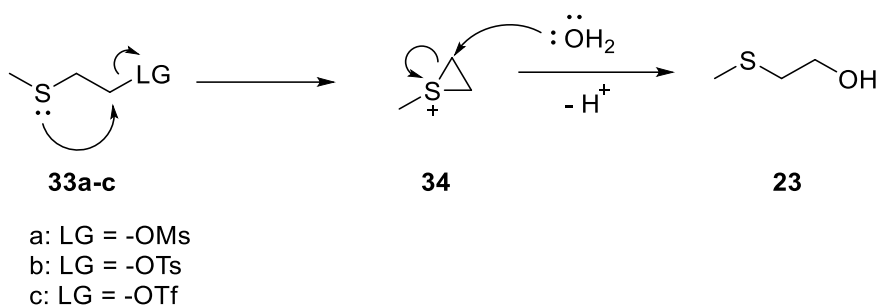
Mēģinot iegūt vēlamo produktu pēc Albrehta un līdzautoru metodes²⁷ un kā reaģentu izmantojot mezilhlorīdu, kā šķīdinātāju sauso DCM un kā bāzi trietilamīnu, tika novērota konversija, tomēr attīrīt iegūto produktu nebija iespējams. Domājams, daļa reakcijas produkta sadalījās, veicot reakcijas maisījuma mazgāšanu ar ūdeni, lai atdalītu trietilamonija hlorīdu, kas ir reakcijas blakusprodukts. Arī telpiski vairāk traucēta bāze - *N,N*-diizopropiletilamīns – nedeva iespēju sasniegt vēlamo rezultātu, pat kā šķīdinātāju izmantojot dietilēteri, kur amonija sāļi šķīst ļoti slikti, kas ļāva izvairīties no ekstrakcijas. Dietilētera izmantošana par šķīdinātāju papildus novērsa iespējamo reakciju starp radušos mezilātu un hlorīdjonu, kur kā reakcijas blakusprodukts varētu rasties 2-hloretil(metil)sulfāns (**35**), jo hlorīdjonu tika aizvadīti no šķīduma, veidojot nogulsnes *N,N*-diizopropiletilamonija hlorīda veidā. Tomēr arī šādos apstākļos vēlamo savienojumu iegūt neizdevās.

Tālāk, vadoties pēc Snova (*Snow*) un līdzautoru metodes²⁶, tika veikta neveiksmīga spirta **23** tozīlēšana, izmantojot tozilhlorīdu kā reaģentu un pīridīnu kā bāzi. Konversija šajā reakcijā

pēc nedēļas bija tikai ap 50% (^1H -KMR dati), un arī šajā gadījumā nebija iespējams attīrīt iegūto vielu.

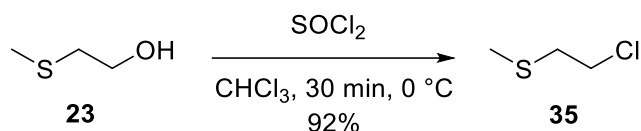
Piemeklējot labāku par -OMs un -OTs aizejošu grupu, tika noteikts³⁷, ka var izmantot trifluormetānsulfonskābes anhidrīdu, lai aizvietotu spirta **23** hidroksilgrupu par trifluormetānsulfonilgrupu, kurai ir labākas aizejošās grupas īpašības par iepriekš izmantotām. Veicot šo reakciju līdzīgos apstākļos mezilēšanas reakcijai, izmantojot DIPEA un dietilēteri, vēlamais produkts netika iegūts.

Radās aizdomas par to, ka izmantoto reaģentu struktūrā ir pārāk labas aizejošās grupas, tāpēc iegūstāmās vielas molekulas viena daļa spēja reaģēt ar otru daļu, izveidojot nevēlamu produktu vai arī pārvēršoties par izejvielu. Līdzīgs piemērs ir atrodams literatūrā³⁸ (skatīt 2.6. att.). Tiirānija jona **34** veidošanās stipri atvieglo savienojumu **33a-c** reakcijas ar ūdeni. Tas jāņem vērā, veicot savienojumu **33a-c** attīrīšanu, jo ūdens šķīdumu izmantošana ekstrakcijai var novest pie šo savienojumu hidrolīzes. Tāpat nevar izslēgt, ka iegūtā viela ir tik labs alkilējošs reaģents, ka tā reaģēja pat ar *N,N*-diizopropiletilamīnu, veidojot ceturto amonija sāli.



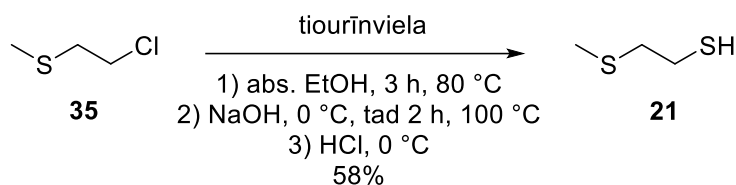
2.6. att. Nevēlāmā blakusprodukta iespējamais izveidošanās mehānisms

Vadoties pēc šīs teorijas, tika nolemts iegūt vielu, kuras struktūrā ir sliktāka aizejošā grupa, salīdzinot ar iepriekšējām. Tāpēc pēc Morisas metodes²⁴ tika sāta sintēze vielai, kurai aizejošā grupa būtu hlorīdjons, šai pārvērtībai piemērots reaģents ir tionilhlorīds, jo tā izmantošana dod iespēju iegūt vēlamu vielu bez piemaisījumiem, kas varētu rasties no citiem reaģentiem. Pēc šīs metodes iegūtam savienojumam arī nav nepieciešama ekstrakcija, lai to attīrītu no reakcijas blakusproduktiem, kas varētu sabojāt iegūto vielu. Pēc šīs metodes galā ieguvām vajadzīgo vielu ar iznākumu 92% (skatīt 2.7. att.). Iegūtais iznākums ir lielāks par literatūrā norādīto 88%²⁴, un ^1H un ^{13}C KMR spektri (5. un 6. pielikumā) pierāda, ka iegūtā viela ir pilnīgi tīra.



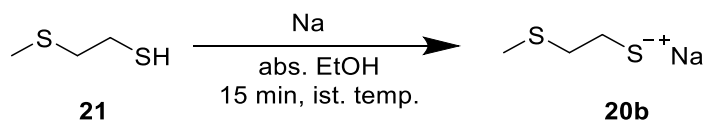
2.7. att. 2-Hloretil(metil)sulfāna (35) sintēze

Halogenīds **35a** tika pārvērsts par tiolu, izmantojot metodi, kas aprakstīta Snova un Fūsa²⁶ darbā: pievienojot izejvielai tiourīnvielu un izmantojot absolūto etanolu kā šķīdinātāju, reakcijas maisījumu vāra 3 stundas. Iegūto izotiuronija sāli hidrolizē, vārot ar nātrija hidroksīda šķīdumu. Produktu attīra, ekstrahējot ar dietilēteri argona atmosfērā, jo tioli ir ļoti jutīgi pret gaisa skābekli un viegli oksidējas, veidojot disulfīdus. 2-(Metiltio)etān-1-tiols (**21**) tika iegūts ar iznākumu 58% (skatīt 2.8. att.), kas vērtējams kā apmierinošs, tomēr Snova un Fūsa²⁶ darbā ir norādīts 91% iznākums. Šo atšķirību var skaidrot ar to, ka daļa no tiola saskarsmē ar gaisa skābekli oksidējas, tomēr ¹H KMR spektrs 7. pielikumā pierāda, ka beigās iegūtā viela ir tīra.



2.8. att. 2-(Metiltio)etān-1-tiola (21) sintēze

Pirms reakcijas ar dibromīdu **4** iegūtais tiols **21** tika pārvērsts par nātrija sāli **20b**, maisot to ar nātriju absolūtā etanolā un ietvaicējot, jo nākamajā reakcijā etanols nevar tikt izmantots kā šķīdinātājs - dibromīds **4** tajā nešķīst (skatīt 2.9. att.).

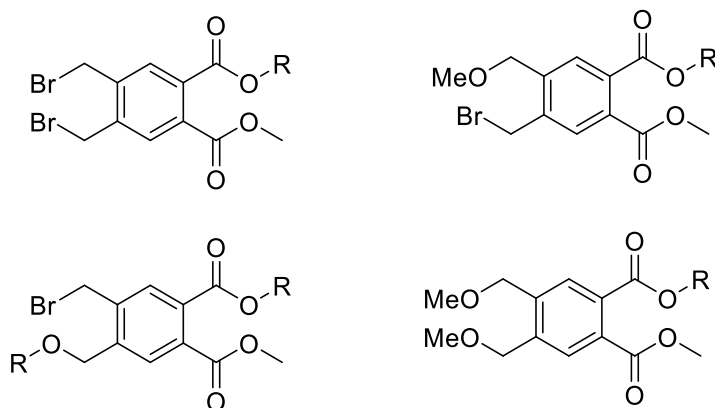


2.9. att. 2-(Metiltio)etān-1-tiola nātrija sāls (20b) sintēze

2.3. Dažādi benzola gredzenā aizvietotu dimetilftalāta atvasinājumu sintēzes

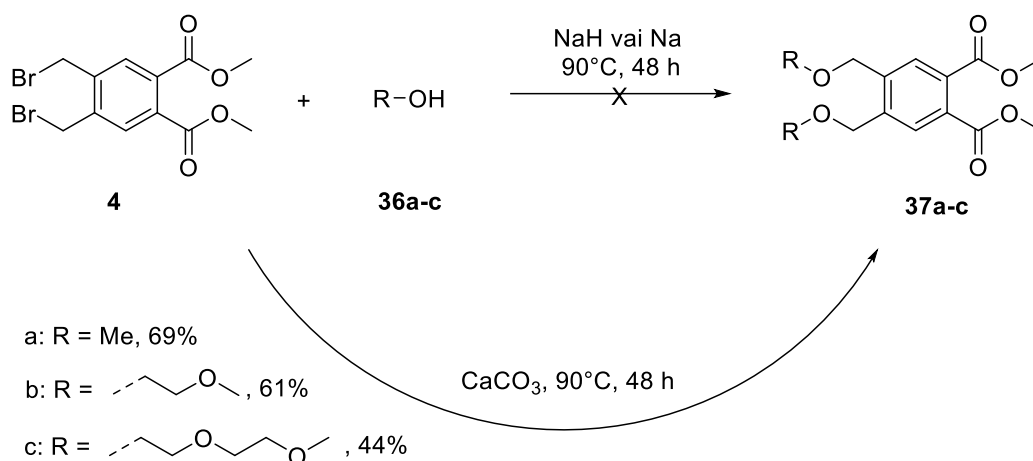
Vielu **37a-c** sintēzes tika nolemts veikt pēc Bīra un līdzautoru metodes¹⁷, kur kā bāze tiek izmantots nātrija hidrīds, tomēr pēc vairākiem neveiksmīgiem eksperimentiem tika secināts, ka vēlamā produkta iegūšanas procesā rodas vairāki piemaisījumi, kas stipri samazina produktu **37a-c** iznākumus. Veicot reakciju pēc Fentona un līdzautoru metodes¹⁸ ar metālisku nātriju, tika iegūts tāds pats rezultāts. Domājams, viens no sarežģītu reakcijas maisījumu iegūšanas cēloņiem varētu būt izmantoto alkoksīdu reakcijas arī ar esteru grupām, kas noved pie

pāresterificēšanās un esteru maisījuma rašanās. Savukārt pāresterificēšanās gaitā šķīdumā nonāk metoksīdjons, kas līdzīgi sākotnējam reakcijā izmantotajam alkoksīdjonam var nukleofilas aizvietošanas reakcijā aizstāt bromīdjonu, padarot reakcijas maisījuma sastāvu vēl sarežģītāku (skatīt 2.10. att.). Par vairāku šādu savienojumu rašanos liecina reakcijas maisījuma GC-MS dati. Tāpēc, lai novērstu šo blakusproduktu rašanos, bija nepieciešams izmantot mazāk bāzisku reaģentu.



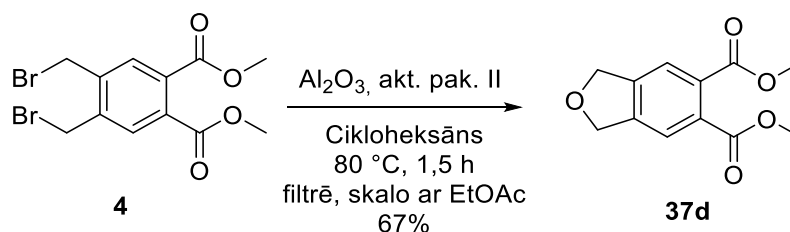
2.10. att. Nevēlamo produktu iespējamās struktūrformulas metoksigrupas saturošu dimetilftalāta atvasinājumu sintēzē

Izmantojot Guo un līdzautoru metodē¹⁹ aprakstīto reaģentu kālija karbonātu, pēc tam produktu ekstrahējot un hromatografējot, tika iegūts pietiekami tīrs mērķa savienojums. Galu galā kālija karbonāta vietā tika ņemts bezūdens kalcija karbonāts, kam ir vājākas bāzes īpašības. No tā var secināt, ka reakcijai nav piemēroti reaģenti ar stipras bāzes īpašībām, piemēram, NaH un Na, kā tas tika aprakstīts literatūrā. Metilspirta gadījumā reakcija tika veikta spiediena ampulā, jo metanolam viršanas temperatūra ir stipri zemāka par reakcijas norisei nepieciešamo (skatīt 2.11. att.). Iegūtie iznākumi svārstās intervālā no 44% līdz 69%, tomēr literatūrā norādīts 62% iznākums¹⁸. Šo atšķirību var skaidrot ar to, ka savienojumi ar lielāku PEG virknes garumu ir grūtāk izdalāmi no reakcijas maisījuma.



2.11. att. PEG fragmentu saturošu dimetilftalāta atvasinājumu sintēze

Iegūstot benzofurāna atvasinājumu **37d**, tika izmantota viena no metodēm, tika nedaudz modificēta metode, kas ir aprakstīta Miharas un līdzautoru darbā²⁰ (skatīt 2.12. att.).

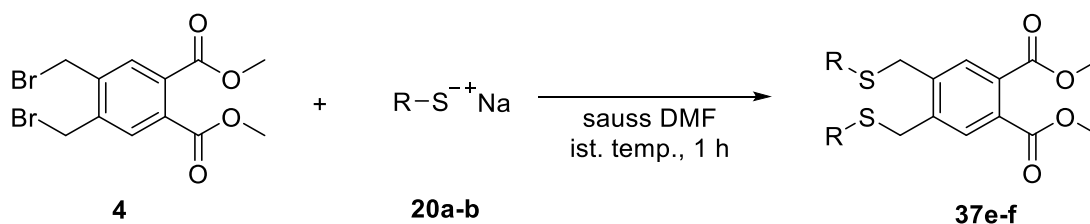


2.12. att. Dihydrofurāna saturoša dimetilftalāta atvasinājuma sintēze

Heksāna vietā kā šķīdinātājs tika izmantots cikloheksāns. Literatūras avotā netika aprakstīta metode, ar kuras palīdzību būtu iespējams atdalīt reakcijas produktu no alumīnija oksīda, tāpēc tika pieņemts lēmums filtrēt reakcijas maisījumu, skalojot Al₂O₃ uz filtra ar šķīdinātājiem. Veicot vairākus eksperimentus, tika noteikts, ka reakcijai jāizmanto Al₂O₃ ar otrās pakāpes aktivitāti, jo Al₂O₃ ar augstāku aktivitāti pārāk stipri saista reakcijas produktu. Tādējādi reakcijas iznākums palielinājās no 52% līdz 67%, tomēr salīdzināt šo iznākumu ar literatūrā apskatīto²⁰ ir grūti, jo iegūtā viela literatūrā netika izolēta, kas ir nepieciešams mūsu gadījumā, lai veiktu turpmākās reakcijas. Skalošanai jāizmanto istabas temperatūras etilacetāts. Veicot skalošanu ar karstu EtOAc vai metanolu, tika iegūts produkts ar daudziem piemaisījumiem. Svarīgs faktors šajā reakcijā ir arī tas, ka Al₂O₃ tiek ņemts lielā pārkumā (uz 1 g vielas **4** – 12,5 g Al₂O₃), tāpēc šo reakciju ir grūti veikt lielos mērogos, jo reakcijas maisījums netiek pietiekami maisīts un līdz ar to reakcija kļūst nesamērīgi lēna.

Lai iegūtu sēru saturošus dimetilftalāta atvasinājumus, tika izmantota Piča un līdzautoru metode²², kur kā reaģentu izmanto nātrija tiolātu. Reakcija notiek sausā DMF istabas temperatūrā, tomēr mūsu gadījumā pilnīga konversija tika novērota vienas stundas laikā, nevis

vielām reaģējot diennakti (skatīt 2.13. att.). Tā iemesls varētu būt arilakilhalogenīdu augstā reaģētspēja, ko, domājams, vēl vairāk paaugstina estera grupas vielas molekulā.



20a, 37e: R = Me, 38%

20b, 37f: R = , 97%

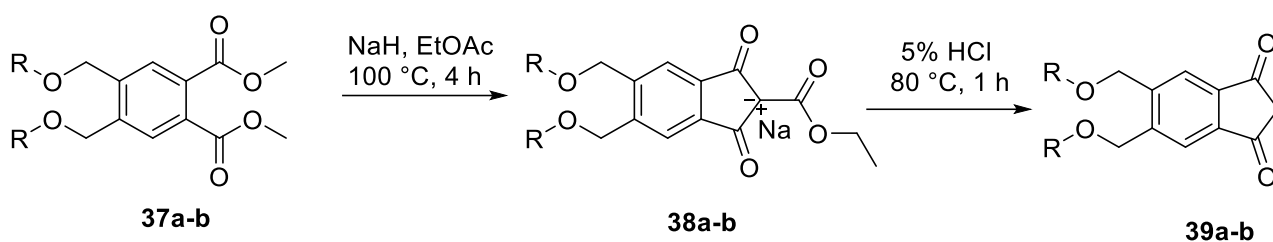
2.13. att. Sēru saturošu dimetilftalāta atvasinājumu sintēze

Piemeklējot labāku šķīdinātāju šai reakcijai un uzņemot reakcijas maisījumu ¹H-KMR spektrus, tika noteikts, ka metanolā un tetrahidrofurānā izejvielas konversija pēc vienas stundas, kā arī iegūtās vielas tīrība bija stipri zemāka, salīdzinot ar reakciju, kurā kā šķīdinātājs tika izmantots DMF.

Salīdzinot reakciju iznākumu vielām **37e** un **37f**, var novērot stipru atšķirību, kas ir skaidrojama ar to, ka attīrot vielu **37e**, bija nepieciešams veikt kolonnu hromatogrāfiju, tomēr vielas **37f** pilnīgai attīrīšanai bija pietiekama ekstrakcija. Salīdzinot iznākumu ar literatūru²², kurā tas ir 72%, var secināt, ka vielu **37f** sanāca iegūt ar augstāku iznākumu.

2.4. Aizvietotu indān-1,3-dionu sintēzes rezultāti

Indān-1,3-dionus **39a-b** sintēzei no iepriekš iegūtajām vielām tika nolemts izmantot Patela un līdzautoru³² metodi, kas tika pilnveidota vielu iegūšanas procesā (skatīt 2.14. att.). Pirmkārt, Patela izmantotais nātrijs etoksīds tika aizstāts ar stiprāku bāzi – nātrijs hidrīdu, otrkārt, reakcija tika pabeigta ātrāk, nekā tas ir aprakstīts literatūrā, t.i., pēc četrām stundām. Reakcijas pirmajā posmā pēc karsēšanas ar nātrijs hidrīdu iegūst reakcijas starpsavienojumu nātrijs sāls veidā **38a-b**. Tā kā nātrijs sāļi praktiski nešķīst petrolēterī, tad tos var atdalīt no piemaisījumiem, skalojot ar petrolēteri. Pēc tam karstas 5% sālsskābes šķīdumā tika veikta starpsavienojuma hidrolīze un dekarboksilēšana. Pēc vielu izdalīšanas un hromatogrāfiskas attīrīšanas iznākums bija 19-31%, kas ir stipri mazāks par literatūrā norādīto 68% iznākumu³².

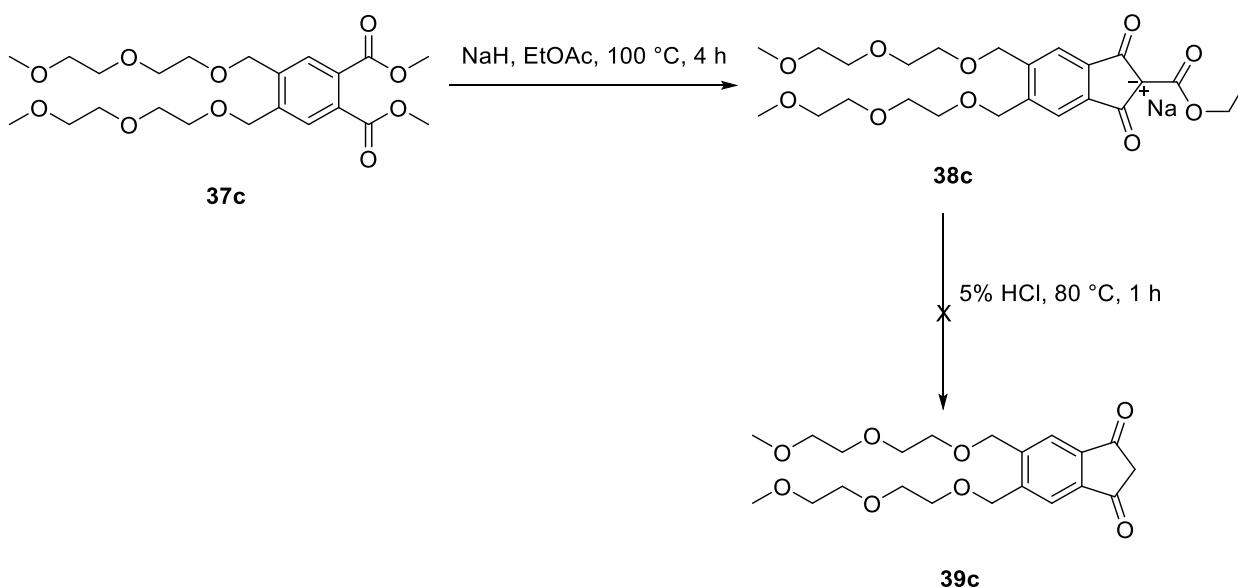


a: R = Me, 31%

b: R = , 19%

2.14. att. 1,3-Indāndionu 39a-b sintēze

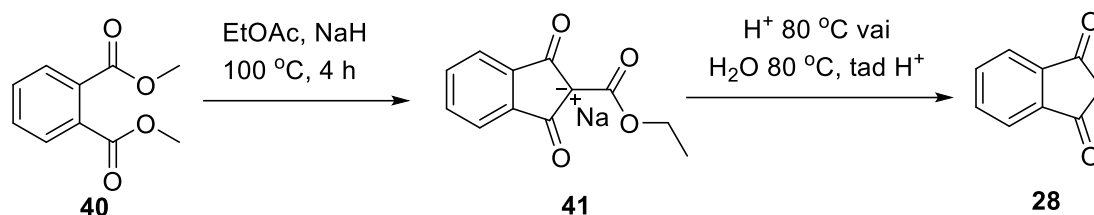
Sintezējot vielu **39c** pēc iepriekš apskatītās metodes, pilnīgi tīrs produkts netika iegūts, pat vairākas reizes veicot tiešās un apgrieztās fāzes hromatogrāfiju. Analizējot ^1H KMR spektra signālus netīrai vielai, radās aizdomas, ka tā satur piemaisījumu, kas ir pietiekami līdzīgs pēc struktūras, lai to būtu grūti atdalīt. Šis piemaisījums varētu būt savienojums ar etoksikarbonilgrupu 1,3-indāndiona 2. pozīcijā (**38c**). (skatīt 2.15. att.). Tas radīja aizdomas, ka Patela un līdzautoru³² metode nav piemērota visiem indān-1,3-dioniem, kas tika sintezēti bakalaura darba ietvaros.



2.15. att. 1,3-Indāndiona 39c neveiksmīgā sintēze

Tika pieņemts lēmums atrast piemērotākus apstākļus šai reakcijai. Kā modeļviela tika izmantots dimetilftalāts, un Patel un līdzautoru³² metode tika salīdzināta ar Aihera un Tīces apskatīto metodi³³ (skatīt 2.16. att.), kur starpsavienojuma **41** hidrolīze tiek veikta bāziskā vidē, bet sālsskābe tiek pievienota tikai pēc tam. Apstākļu piemeklēšanas rezultāti ir parādīti 2.1. tabulā.

Vislielākais iznākums tika iegūts pēc Aihera un Tīces metodes³³, tomēr, mēģinot modificēt šo metodi un izmantot šķīdinātāju, iznākums samazinājās. Tāpēc tika izlemts turpināt indān-1,3-dionu sintēzi pēc nemodificētas Aihera un Tīces metodes.



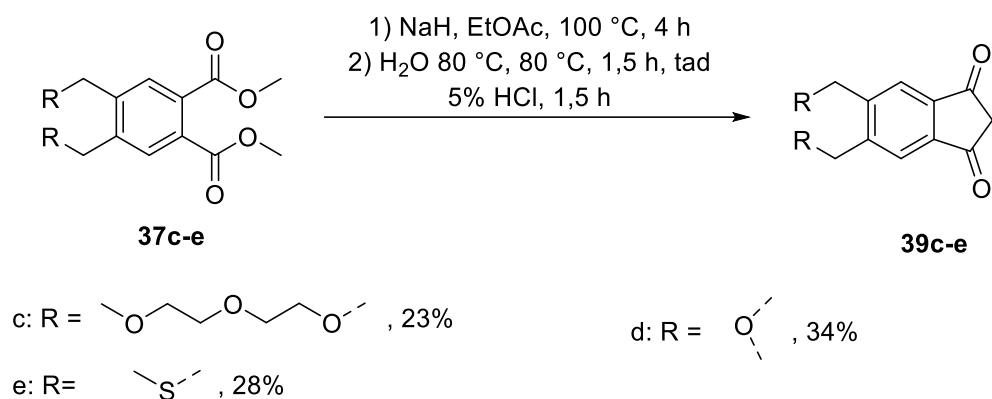
2.16. att. 1,3-Indāndiona 28 sintēzes apstākļi

2.1. tabula

Indān-1,3-diona sintēzes apstākļu piemeklēšana

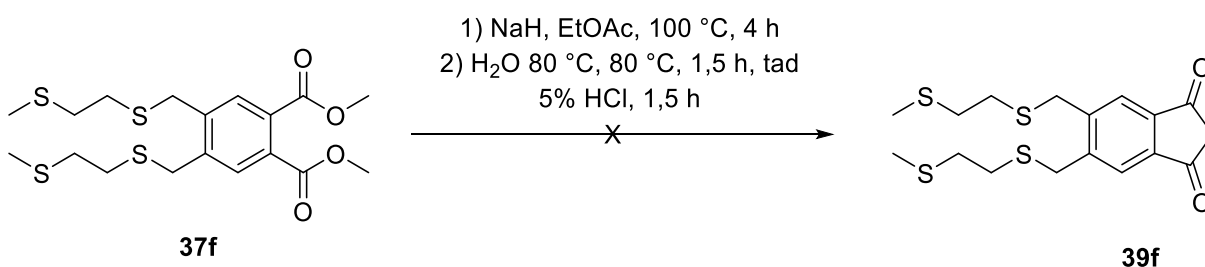
Metode	Šķīdinātājs	Hidrolīzes apstākļi	Izn., %
1.	-	1,5 h 80 °C 5% HCl	16
2.	-	1,5 h 80 °C H ₂ O, tad 1,5 h 80 °C 5% HCl	61
3.	Dioksāns	1,5 h 80 °C H ₂ O, tad 1,5 h 80 °C 5% HCl	39

Indāndionu **39c-e** sintēzes apstākļi un iznākums ir norādīts 2.17. att. Viela **39c**, kas netika iegūta pēc Patela un līdzautoru³² metodes, tika veiksmīgi iegūta ar apmierinošu iznākumu, kas bija 23%. Bija nepieciešams veikt tiešās fāzes hromatogrāfiju, lai iegūtu pietiekamu tīru vielu nākamajam stadijam (¹H un ¹³C spektrus skat. attiecīgi 20. un 21. pielikumā). Indāndions **39d** arī tika attīrīts hromatogrāfiski, un tā iznākums bija augstāks - 34%. Turpretim sēru saturošo indāndionu **39e** nebija iespējams attīrīt ne ar tiešās, ne ar apgrieztās fāzes hromatogrāfiju. Arī pārkristalizējot tīru vielu nebija iespējams iegūt. Tomēr pēc reakcijas iegūto produktu suspendējot nelielā tilpumā EtOAc (1 mL uz 1 g) un filtrējot iegūto suspensiju, tika iegūta tīra viela (¹H un ¹³C spektrus skat. 27. un 28. pielikumā) ar 28% iznākumu, ko var uzskatīt par apmierinošu.



2.17. att. 1,3-Indāndionu 39c-e sintēze

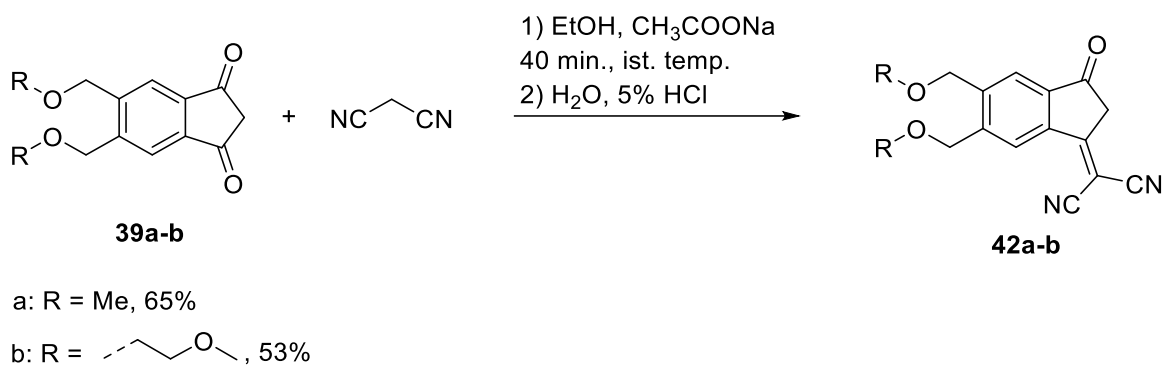
Sintezējot vielu **39f** tādos pašos apstākļos kā pārējos indāndionus, tīra viela netika iegūta (skatīt 2.18. att.). Pēc reakcijas iegūto tumšo vaskveida vielu nebija iespējams attīrīt veicot tiešās un apgrieztās fāzes hromatogrāfiju, kristalizējot, kā arī suspendējot dažādu šķīdinātāju maisījumos un filtrējot. Arī izmantojot iegūto neattīrīto vielu **39f** nākamajā reakcijā ar malononitrilu, nepieciešamo gala savienojumu nebija iespējams iegūt. Ir aizdomas, ka gan šī viela, gan tās reakcijas produkts ar malononitrilu uz silikagela sadalās, un tas diemžēl padarīja neiespējamu šo vielu iegūšanu.



2.18. att. 1,3-Indāndiona 39f neveiksmīgā sintēze

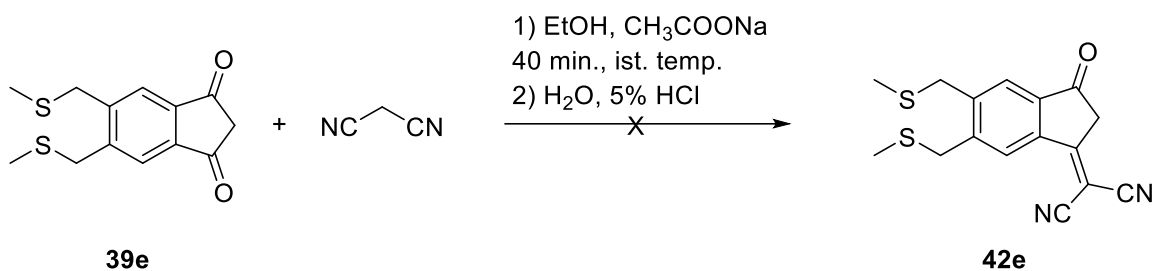
2.5. Indān-1,3-dionu un malononitrila reakciju rezultāti

Lai iegūtu vielas, kas var tikt izmantotas organiskajos saules elementos, tika nolemts izmantot Kui un līdzautoru metodes³⁴. Reakcijas tika veiktas absolūtā etanola šķīdumā bezūdens nātrija acetāta klātienē. Vielu **42a-b** sintēzes shēma atainota 2.19. att. Iegūtās vielas tika pārkristalizētas no *treš*-butilmetilētera. Iegūtie iznākumi ir zemāki par literatūrā norādītajiem 85%³⁴, tomēr tie ir apmierinoši, un atšķirību var skaidrot ar alkoksigrupu ietekmi uz izejvielu reaģētspēju.



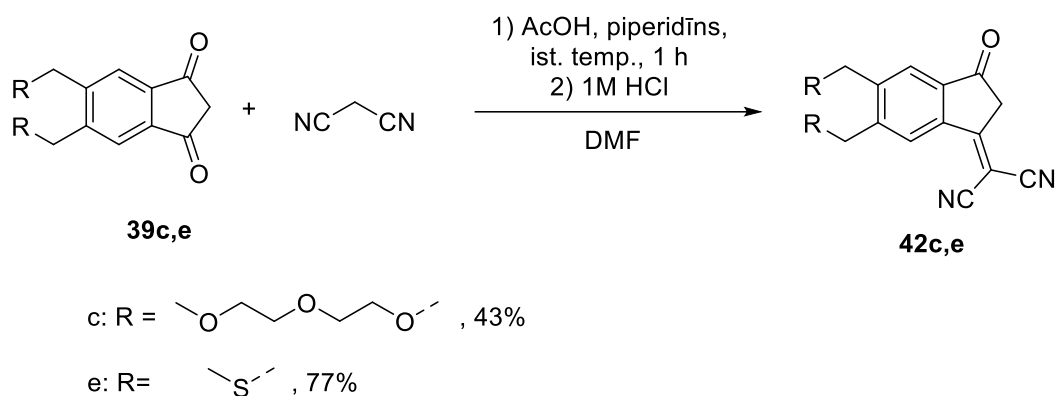
2.19. att. 1,3-Indāndionu 42a-b reakcijas ar malononitrilu

Veicot indāndiona **42e** reakciju ar malononitrilu pēc minētās metodes, vēlamais produkts netika iegūts (skatīt 2.20. att.). Viena no problēmām sintēzes sākumā bija tā, ka izejvielai ir ļoti ierobežota šķīdība absolūtā etanolā, tāpēc daļa no tās neizšķīda. Tika iegūta cietu viela, kas pēc $^1\text{H-KMR}$ datiem saturēja ievērojamu daudzumu malononitrila, tāpēc tika veikta hromatogrāfija. Tomēr viela uz silikagela sadalījās, tāpēc vajadzēja izvēlēties citu metodi.



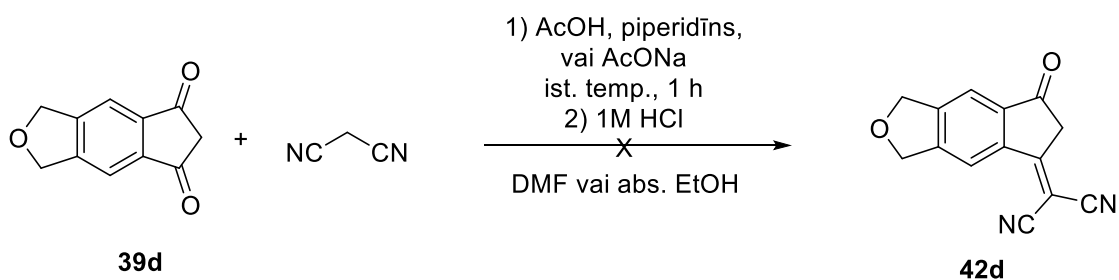
2.20. att. Indāndiona 42e neveiksmīgā reakcija ar malononitrilu

Vielas **42c** un **42e** tika veiksmīgi iegūtas pēc Švika un līdzautoru metodes³⁵, par šķīdinātāju izmantojot DMF un par katalizatoriem - etiķskābi un piperidīnu (skatīt 2.21. att.). Iegūstot produktu **42c**, bija nepieciešams veikt tiešās fāzes hromatogrāfiju, tāpēc tas samazināja reakcijas iznākumu līdz 43%, bet sēru saturošajam indāndiona atvasinājumam **42e** attīrīšana nebija nepieciešama (skatīt 37. un 38. pielikumu), un tas tika iegūts ar 77% iznākumu, kas ir lielāks par literatūrā norādīto 61%³⁵, jo literatūrā aprakstīto savienojumu vajadzēja hromatogrāfiski attīrīt.



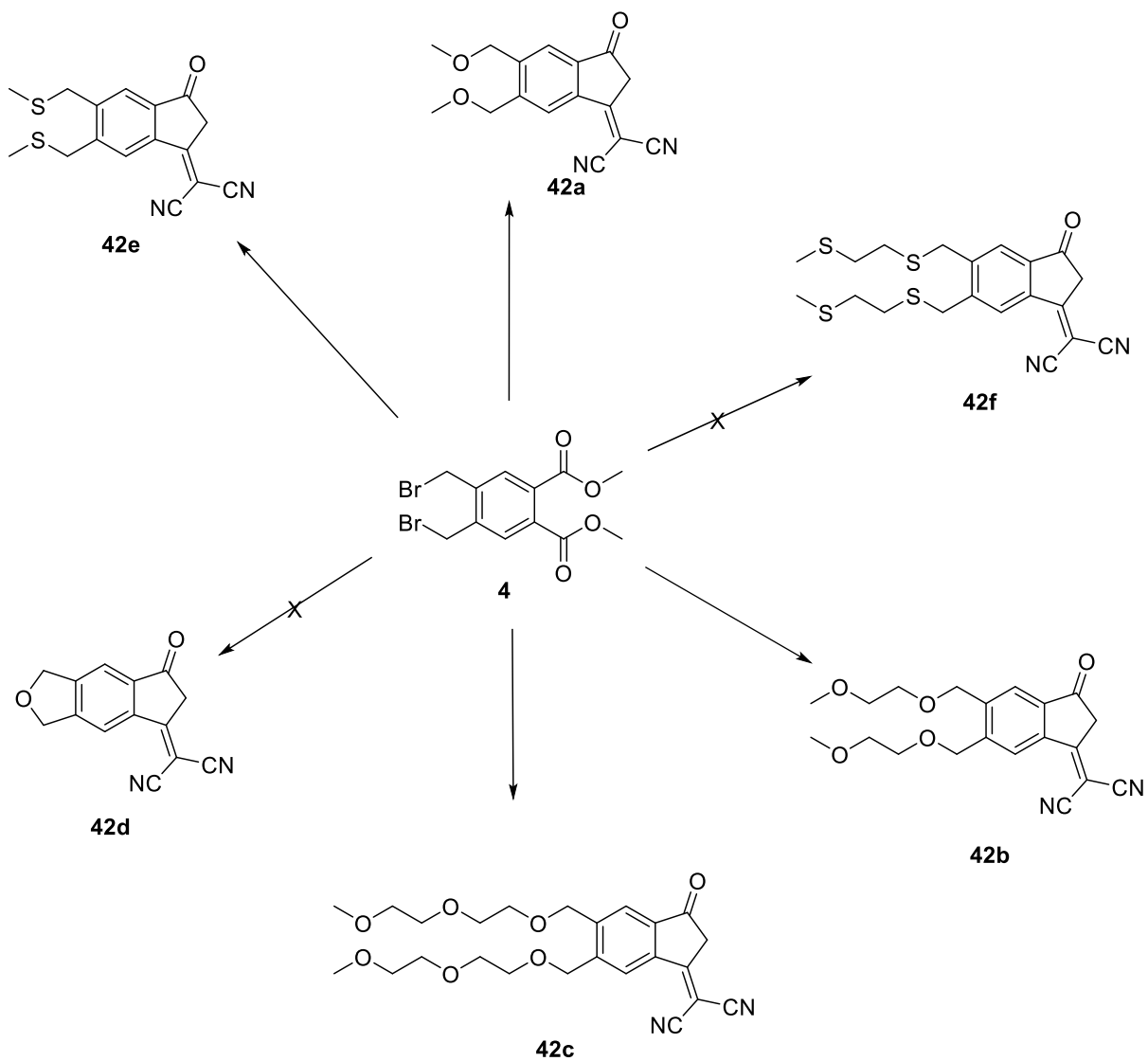
2.21. att. Indāndionu 42c un 42e reakcijas ar malononitrilu, izmantojot piperidīnu

Savienojuma **42d** sintēzi tika mēģināts veikt gan pēc Kui un līdzautoru metodes³⁴, gan pēc Švika un līdzautoru metodes³⁵, tomēr pilnīgi attīrīt vielu nebija iespējams (skatīt 2.22. att.). Veicot gan tiešās, gan apgrieztās fāzes hromatogrāfiju, iegūt vēlamu produktu nebija iespējams. Radās aizdomas, ka iegūtā viela uz silikagela sadalās.



2.22. att. Indāndiona 42d neveiksmīgās reakcijas ar malononitrilu

Visas veiktās sintēzes apkopotas 2.23. attēlā, kur norādīts, kuras vielas ir izdevies iegūt un kuros gadījumos sintēzes nav bijušas veiksmīgas. Kopumā ir iegūti četri indāndiona atvasinājumi iespējamai izmantošanai organiskajos saules elementos. Neveiksmes lielākoties saistītas ar vielu attīrīšanas grūtībām, īpaši gadījumos, kad silikagels izraisa vielu sadalīšanos.



2.23. att. Veiksmīgo un neveiksmīgo sintēžu apkopojums

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.4. Izmantotie reaģenti un aparatūra

Iegūto savienojumu ^1H , ^{13}C -KMR spektri uzņemti CDCl_3 un $\text{DMSO-}d_6$ šķīdumos, izmantojot *Bruker Fourier-300* spektrometru. Kā iekšējo standartu izmantoja CDCl_3 (7.260 m.d.), $\text{DMSO-}d_6$ (2.500 m.d.) nedeiterēto atlikumu signālus. Ķīmiskās nobīdes pierakstītas δ skalā un J konstantes mērītas hercos (Hz).

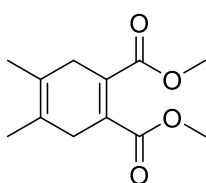
Reakciju kontrolei izmantota AEŠH-MS analīze, kura veikta ar *Waters Alliance 2695* iekārtu, *Waters Alliance 2996* fotodiožu detektoru un *Waters Acquity QDa* masas detektoru, izmantojot *Waters Bridge XBridge C18 3,5 μm 2,1·50 mm*. Eluents 0,01% TFA ūdens šķīdums/MeCN, gradients no 90:10 līdz 5:95. Plūsmas ātrums – 0,5 mL/min. Reakciju kontrolei izmantota plānslāņa hromatogrāfija, kurai izmantoja ar silikagelu pārklātas alumīnija plāksnes F-254V, detektēšanai izmantoja *UVP Mineralight UVGL-58* UV-lampu ar viļņu garumu $\lambda = 254$ nm.

Reaģenti iegādāti no *Acros Organics*, *Sigma-Aldrich*, *Alfa Aesar*, *Fisher Chemical* un *Fluorochem* kompānijām un izmantoti bez papildu attīrīšanas.

Produktu masspektrometru uzņemšanai izmantota *Agilent 1290 UPLC* iekārta ar kolonnas un parauga termostatu, kustīgās fāzes degazatoru, automātisko paraugu injicēšanu un diožu matricas detektoru ar elektroizsmidzināšanu pozitīvajā un negatīvajā režīmā (ESI+, ESI-), kā arī *Agilent 6230 TOF LC/MS* augstas izšķirtspējas masspektrometru. Kolonnas parametri: *Agilent Zorbax RRHD Eclipse Plus C18*, 2,1×50 mm, 1,8 μm . Kustīgas fāzes sastāvs: 0,1% skudrskābes ūdens šķīdums, 0,1% skudrskābes acetonitrila šķīdums, plūsmas ātrums: 0,3 mL/min.

Tiešās fāzes kolonnu hromatogrāfija veikta ar *Biotage Isolera One 3.0* iekārtu, izmantojot *Biotage KP-Sil 25 g* un *100 g* silikagela kolonnas, apgrieztās fāzes kolonnu hromatogrāfija veikta ar *Biotage Isolera One 1.2*. Par eluentiem izmantots petrolētera/etilacetāta vai etilacetāta/metanola maisījums. Detektēšanai izmantota UV gaismas absorbcija pie 254 nm.

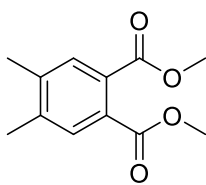
3.5. Savienojumu sintēžu apraksti



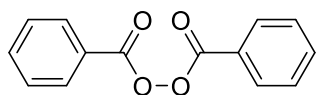
Dimetil-4,5-dimetilcikloheksa-1,4-diēn-1,2-dikarboksilāts (6).

250 mL apaļkolbā ievēra 2,3-dimetilbuta-1,3-diēnu (7) (19,2 mL, 135 mmol) un dimetilacetilēndikarboksilātu (8) (20,7 mL, 135 mmol). Kolbu noslēdza ar atteces dzesinātāju un nodrošināja inerti atmosfēru ar argona

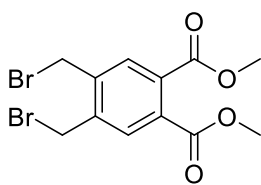
plūsmu. Reakcijas maisījumu uzsildīja glicerīna vannā līdz 75 °C, tad izslēdza sildīšanu, līdz beidzās eksotermiska reakcija. Atkārtoti uzsildot glicerīna vannu, reakciju turpināja, uzturot 75 °C vienu diennakti. Ieguva 30,01 g (99%) dzeltenas šķidrās vielas. ¹H-KMR spektrs sakrita ar literatūrā minēto [39]. ¹H-KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 3.70 (d, 6H), 2.84 (s, 4H), 1.58 (s, 6H) m.d.



Dimetil-4,5-dimetilftalāts (5). 250 mL apaļkolbā ar dimetil-4,5-dimetilcikloheksa-1,4-diēn-1,2-dikarboksilātu (**6**) (30,01 g, 133,8 mmol) pievienoja 150 mL toluola un maisot pakāpeniski pievienoja DDQ (33,66 g, 149,0 mmol), dzesējot kolbu ledus vannā. Reakcijas maisījumu kolbā ar atceses dzesinātāju karsēja 70 °C temperatūrā. Pēc 18 stundām atdzesēja ledus vannā, filtrēja caur celītu un ietvaicēja pazeminātā spiedienā ar rotācijas ietvaicētāju. Iegūto vielu attīrīja, divas reizes veicot cietās fāzes filtrēšanu, kā cieto fāzi izmantojot neitrālu alumīnija oksīdu un kā eluentu – petrolētera un dihlormetāna maisījumu attiecībā 1:1. Filtrātu ietvaicēja pazeminātā spiedienā ar rotācijas ietvaicētāju. Ieguva 22,84 g (77%) baltas, cietas vielas. ¹H-KMR spektrs sakrita ar literatūrā minēto [40]. ¹H-KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.50 (s, 2H), 3.90 (s, 6H), 2.33 (s, 6H) m.d.

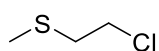


Benzoilperoksīds (13). 50 mL koniskajā kolbā samaisīja 10% ūdeņraža peroksīda šķīdumu (6,73 mL, 20,6 mmol) un benzoilhlorīdu (**11**) (4,78 mL, 41,4 mmol). Reakcijas maisījumu dzesējot ledus vannā, tam pa pilienam periodiski pievienoja nātrija hidroksīda šķīdumu ūdenī, līdz reakcijas maisījuma pH sasniedza 10, un kolbu kratīja. Šķīdumu filtrēja pazeminātā spiedienā, izšķīdināja 22 mL hloroforma un filtrējot atdalīja neizšķīdušos piemaisījumus. Filtrātam pievienojot 44 mL metanola, kristalizējās cieta balta viela, kuru nofiltrēja un žāvēja gaisā. Ieguva 1,82 g (36%) vielas. ¹H-KMR spektrs sakrita ar literatūrā minēto [41]. ¹H-KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.17 – 8.03 (m, 2H), 7.72 – 7.66 (m, 1H), 7.59 – 7.48 (m, 2H) m.d.

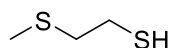


Dimetil-4,5-bis(brommetil)ftalāts (4). 350 mL spiediena ampulā iesvēra dimetil-4,5-dimetilftalātu (**5**) (22,84 g, 102,8 mmol), *N*-bromsukcinimīdu (35,84 g, 201,4 mmol) un benzoilperoksīdu (**13**) (0,358 g, 1,48 mmol), pievienoja 150 mL tetrahloroglekļa. Reakcijas maisījumu vārīja 3 stundas, mazgāja divas reizes ar 100 mL ūdens, žāvēja ar bezūdens nātrija sulfātu, tad ietvaicēja pazeminātā spiedienā ar rotācijas ietvaicētāju. Vielu attīrīja, divas reizes

pārkristalizējot no 50 mL izopropilspirta. Ieguva 15,75 g (40%) baltas, kristāliskas vielas ar k.t. 95–97 °C (lit. [42] k.t. 90 °C). ¹H-KMR spektrs sakrita ar literatūrā minēto [42]. ¹H-KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.74 (s, 2H), 4.64 (s, 4H), 3.94 – 3.92 (m, 6H) m.d.

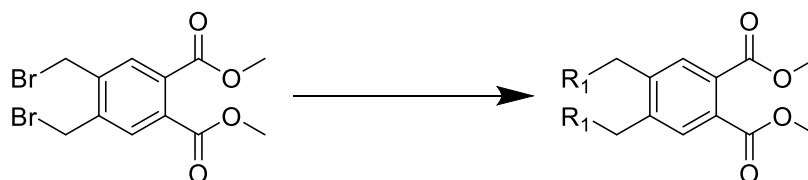


2-Hloretil(metil)sulfāns (35). Izkarsētā 250 mL trīskaklu apaļkolbā ar atteces dzesinātāju, pilināmo piltuvi un gāzes novadcauruli ielēja 2-(metiltio)etān-1-olu (**23**) (9,44 mL, 0,109 mol) un 50 mL hloroforma. Kolbā nodrošināja argona atmosfēru, un šķīdumam lēnām piepilināja tionilhlorīdu (8,27 mL, 0,114 mol), izšķīdinātu 50 mL hloroforma, reakcijas maisījumu dzesējot ledus vannā. Pēc straujās reakcijas beigām reakcijas maisījumu destilēja atmosfēras spiedienā 80 °C temperatūrā, līdz viss hloroforms tika nodestilēts. Reakcijas produktu pārdestilēja pazeminātā spiedienā (30 mm Hg), ieguva 9,77 g (92%) bezkrāsainas šķidras vielas ar virš. t. 54 °C/35 mm Hg (lit. [24] virš. t. 50-55 °C/30 mm Hg). ¹H-KMR spektrs sakrita ar literatūrā minēto [43]. ¹H-KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 3.80 – 3.56 (m, 2H), 2.90 – 2.76 (m, 2H), 2.16 (s, 3H). ¹³C KMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 42.76, 36.32, 15.86.



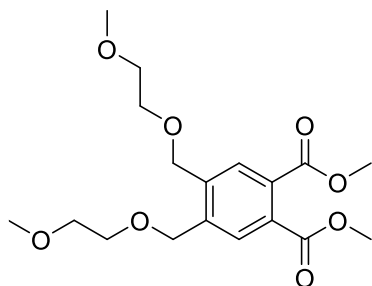
2-(Metiltio)etān-1-tiols (21). Izkarsētā 250 mL apaļkolbā ar atteces dzesinātāju pārnesa 2-hloretil(metil)sulfānu (**35**) (9,75 g, 87,8 mmol), tiourīnvielu (7,34 g, 96,6 mmol) un 70 mL absolūtā etanola. Kolbā nodrošināja argona atmosfēru, reakcijas maisījumu vārīja 3 stundas. Iegūto šķīdumu atdzesēja ledus vannā, pievienoja 60 mL 2,5 M nātrija hidroksīda šķīduma (150 mmol), un atkārtoti vārīja 2 stundas. Reakcijas maisījumu atdzesēja, tam lēnām piepilināja 50 mL 3 M sālsskābes (150 mmol), pievienoja dietilētēri, un to trīs reizes ekstrahēja argona atmosfērā. Apvienotos organiskos slāņus žāvēja ar bezūdens nātrija sulfātu, ietvaicēja argona atmosfērā, izmantojot rotācijas ietvaicētāju. Ieguva 5,46 g (58%) caurspīdīgas šķidras vielas. ¹H-KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 2.74 – 2.67 (m, 4H), 2.09 (s, 3H), 1.76 – 1.67 (m, 1H).

Vispārīgā bromo aizvietošanas procedūra



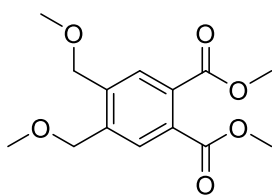
Izkarsētā traukā iesvēra dimetil-4,5-bis(brommetil)ftalātu (**4**) (10,00 g, 26,46 mmol), kalcija karbonātu (8,25 g, 82,5 mmol) un 50 mL attiecīgā spirta. Reakcijas maisījumu karsēja 90 °C temperatūrā 72 stundas, filtrēja caur celītu, pievienoja 150 mL dihlormetāna un trīs reizes

ekstrahēja ar 300 mL ūdens. Iegūto organisko frakciju žāvēja ar bezūdens nātrija sulfātu, filtrēja un ietvaicēja pazeminātā spiedienā ar rotācijas ietvaicētāju. Sauso atlikumu attīrīja ar tiešās fāzes *flash* hromatogrāfiju (100 g silikagela kolonna, eluenta plūsmas ātrums 100 mL/min).



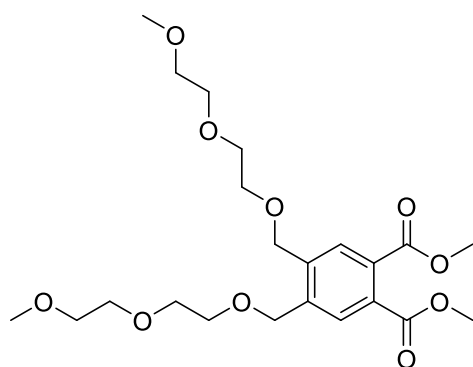
Dimetil-4,5-bis((2-metoksietoksi)metil)ftalāts (37b).

Ieguva pēc vispārīgās bromā aizvietošanas procedūras. Reakciju veica 250 mL apaļkolbā, izmantoja 2-metoksietanolu (**36b**) (50 mL, 0,63 mol). Apaļkolbu savienoja ar atces dzesinātāju un kalcija hlorīda caurulīti. Pēc ekstrakcijas tiešās fāzes *flash* hromatogrāfijas kustīgo fāzi mainīja no 90% heksāna un 10% etilacetāta līdz 100% etilacetāta. Frakcijas, kas saturēja produktu, apvienoja un ietvaicēja pazeminātā spiedienā ar rotācijas ietvaicētāju. Ieguva 6,01 g (61%) baltas cietas vielas. ¹H-KMR (300 MHz, CDCl₃ δ): 7.72 (s, 2H), 4.68 – 4.48 (m, 4H), 3.92 – 3.75 (m, 6H), 3.67 – 3.39 (m, 8H), 3.37 – 3.19 (m, 6H) m.d. ¹³C KMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 167.80, 139.69, 130.94, 128.52, 71.77, 69.88, 69.80, 58.93, 52.48 m.d. AIMS (m/z): [M+H]⁺ aprēķināts C₁₈H₂₆O₈: 371,1700. Noteikts: 371,1682.



Dimetil-4,5-bis(metoksimetil)ftalāts (37a).

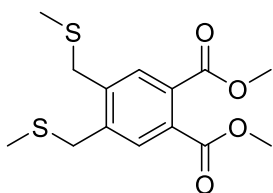
Ieguva pēc vispārīgās bromā aizvietošanas procedūras. Reakciju veica 350 mL spiediena ampulā, izmantoja metanolu (50 mL, 1,2 mol). Pēc ekstrakcijas tiešās fāzes *flash* hromatogrāfijas kustīgo fāzi mainīja no 90% heksāna un 10% etilacetāta līdz 100% etilacetāta. Frakcijas, kas saturēja produktu, apvienoja un ietvaicēja pazeminātā spiedienā ar rotācijas ietvaicētāju. Ieguva 5,15 g (69%) baltas cietas vielas. ¹H-KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.79 (s, 2H), 4.54 (s, 4H), 3.91 (s, 6H), 3.42 (s, 6H) m.d. ¹³C KMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 167.90, 139.60, 131.05, 128.52, 71.23, 58.49, 52.60 m.d. AIMS (m/z): [M+H]⁺ aprēķināts C₁₄H₁₈O₆: 283,1176. Noteikts: 283,1186.



Dimetil-4,5-bis((2-(2-metoksietoksi)etoksi)metil)ftalāts (37c).

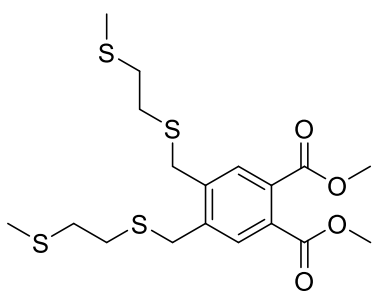
Ieguva pēc vispārīgās bromā aizvietošanas procedūras. Reakciju veica 250 mL apaļkolbā, izmantoja 2-(2-metoksietoksi)etanolu (**36c**) (50 mL, 0,42 mol). Apaļkolbu savienoja ar atces dzesinātāju un kalcija hlorīda caurulīti. Pēc ekstrakcijas tiešās fāzes *flash* hromatogrāfijas kustīgo fāzi mainīja

no 90% heksāna un 10% etilacetāta līdz 100% etilacetāta, tad līdz 90% etilacetāta un 10% metanola. Frakcijas, kas saturēja produktu, apvienoja un ietvaicēja pazeminātā spiedienā ar rotācijas ietvaicētāju. Ieguva 5,30 g (44%) baltas cietas vielas. ^1H -KMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.67 (s, 2H), 4.53 (s, 4H), 3.77 (s, 6H), 3.57 – 3.54 (m, 8H), 3.53 – 3.50 (m, 4H), 3.44 – 3.39 (m, 4H), 3.24 (s, 6H) m.d. ^{13}C KMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 167.74, 139.72, 130.83, 128.35, 71.79, 70.44, 70.43, 69.88, 69.75, 58.84, 52.42.



Dimetil-4,5-bis((miltio)metil)ftalāts (37e). Izkarsētā 250 mL apaļkolbā iesvēra dimetil-4,5-bis(brommetil)ftalātu (**4**) (7,00 g, 18,5 mmol), un nodrošināja argona atmosfēru. Vielai **4** maisot piepilināja 95% nātrija metāntiolāta (**20a**) (2,85 g, 38,7 mmol) šķīdumu 80 mL

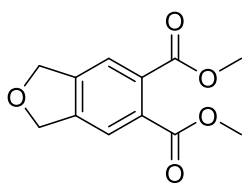
sausā DMF. Reakcijas maisījumu turpināja maisīt 1 stundu istabas temperatūrā, tad pievienoja 200 mL ūdens un ekstrahēja ar etilacetātu. Organisko slāni mazgāja ar 5% LiCl šķīdumu, žāvēja ar bezūdens nātrija sulfātu. Iegūto šķīdumu ietvaicēja ar rotācijas ietvaicētāju un iegūto atlikumu attīrīja ar tiešās fāzes *flash* hromatogrāfiju (100 g silikagela kolonna, eluenta plūsmas ātrums 60 mL/min), kustīgo fāzi mainīja no 90% heksāna un 10% etilacetāta līdz 30% heksāna un 70% etilacetāta. Ieguva 2,22 g (38%) brūnganas eļļainas vielas. ^1H KMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): δ 7.58 (s, 2H), 3.88 (s, 6H), 3.84 (s, 4H), 2.01 (s, 6H). ^{13}C KMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 167.73, 140.09, 130.96, 130.58, 52.76, 35.02, 15.50. AIMS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ aprēķināts $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}_4\text{O}_2$: 315,0725. Noteikts: 315,0724.



Dimetil-4,5-bis(((2-(miltio)etil)tio)metil)ftalāts (37f).

Izkarsētā 250 mL apaļkolbā iesvēra dimetil-4,5-bis(brommetil)ftalātu (**4**) (9,61 g, 25,3 mmol) un nodrošināja argona atmosfēru. Citā izkarsētā 100 mL apaļkolbā ievietoja 2-(miltio)etān-1-tiolu (**21**) (5,46 g, 50,6 mmol), 20 mL absolūtā etanola, pievienoja metālisku nātriju (1,16 g, 50,6 mmol) un nodrošināja argona atmosfēru. Pēc straujās reakcijas iegūto nātrija tiolāta šķīdumu ietvaicēja argona atmosfērā, izmantojot rotācijas ietvaicētāju, izšķīdināja 100 mL sausa DMF un maisot piepilināja pie vielas **4**. Reakcijas maisījumu turpināja maisīt 1 stundu istabas temperatūrā, tad pievienoja 600 mL ūdens un ekstrahēja ar etilacetātu. Organisko slāni mazgāja ar 5% LiCl šķīdumu, žāvēja ar bezūdens nātrija sulfātu. Etilacetāta šķīdumu ietvaicēja, ieguva 10,40 g (97%) brūnganas eļļainas vielas. ^1H KMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.62 (s, 2H), 3.95 (s, 4H), 3.89 (s, 6H), 2.79 – 2.64 (m, 8H), 2.10 (s, 6H). ^{13}C KMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 167.59,

140.11, 131.07, 130.93, 52.83, 34.07, 33.39, 31.67, 15.67. AIMS (m/z): [M+H]⁺ aprēķināts C₁₈H₂₆S₄O₄: 435,0792. Noteikts: 435,0789.

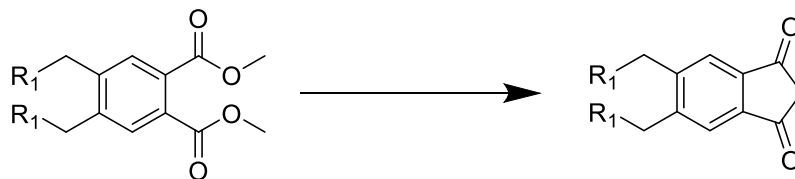


Dimetil-1,3-dihidroizobenzofurān-5,6-dikarboksilāts (37d).

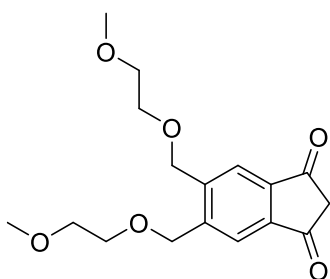
Izkarsētā 100 mL apaļkolbā iesvēra dimetil-4,5-bis(brommetil)ftalātu (**4**) (2,00 g, 5,26 mmol), 25 g neitrālā alumīnija oksīda ar aktivitātes pakāpi II un pievienoja 50 mL cikloheksāna.

Reakcijas maisījumu maisot vārīja 1,5 stundu, atdzesēja un filtrēja pazeminātā spiedienā, izmantojot stikla filtru. Vielu uz filtra mazgāja ar 200 mL etilacetāta, iegūto filtrātu ietvaicēja, izmantojot rotācijas ietvaicētāju. Ieguva 0,83 g (67%) baltas vaskveida vielas. ¹H KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.56 (s, 2H), 5.10 (s, 4H), 3.88 (s, 6H). ¹³C KMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 167.96, 142.68, 131.74, 121.79, 73.23, 52.80. AIMS (m/z): [M+H]⁺ aprēķināts C₁₂H₁₂O₅: 237,0757. Noteikts: 237,0748.

1,3-Indāndiona sintēzes procedūra



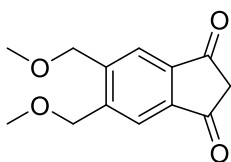
100 mL izkarsētā apaļkolbā ar ftalskābes atvasinājumu argona atmosfērā pārnesa 60% NaH un saturu maisot karsēja 100 °C ar atceses dzesinātāju 4 stundas, pakāpeniski stundas laikā pievienojot sausu etilacetātu. Reakcijas maisījumam pielēja aptuveni 150 mL petrolētera, radās nogulsnes, kuras filtrēja.



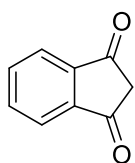
5,6-Bis((2-metoksietoksi)metil)indān-1,3-dions (39b).

Ieguva pēc vispārīgās 1,3-indāndiona sintēzes procedūras. Reakcijai izmantoja dimetil-4,5-bis((2-metoksietoksi)metil)ftalātu (**37b**) (6,02 g 17,6 mmol), sausu etilacetātu (5,7 mL, 58 mmol) un 60% NaH (1,62 g, 40,5 mmol). Iegūtās nogulsnes pārnesa 200 mL līdz 80 °C sakarsētas 5% sālskābes un maisot vārīja 15 minūtes, līdz beidza izdalīties CO₂. Šķīdumu atdzesēja, iegūto eļļu ekstrahēja ar dihlormetānu. Dihlormetāna šķīdumu žāvēja ar bezūdens magnija sulfātu un ietvaicēja, atlikumu attīrīja ar tiešās fāzes *flash* hromatogrāfiju (100 g silikagela kolonna, eluenta plūsmas ātrums 60 mL/min), kustīgo fāzi mainīja no 90% heksāna un 10% etilacetāta līdz 100%

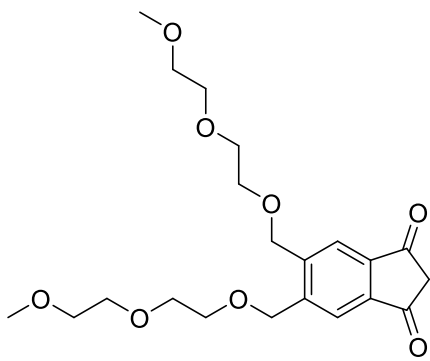
etilacetāta. Ieguva 1,10 g (19%) iedzeltenas cietas vielas. ^1H -KMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.04 (s, 2H), 4.70 (s, 4H), 3.70–3.55 (m, 8H), 3.38 (s, 6H), 3.21 (s, 2H). ^{13}C KMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 197.27, 144.96, 142.61, 122.12, 71.84, 70.25, 70.20, 59.08, 45.24. AIMS (m/z): $[\text{M}-\text{H}]^-$ aprēķināts $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6$: 321,1344. Noteikts: 321,1330.



5,6-Bis(metoksimetil)indān-1,3-dions (39a). Ieguva pēc vispārīgās 1,3-indāndiona sintēzes procedūras. Reakcijai izmantoja dimetil-4,5-bis(metoksimetil)ftalātu (**37a**) (5,09 g, 18,0 mmol), sausu etilacetātu (5,8 mL, 60 mmol) un 60% NaH (1,67 g, 41,5 mmol). Iegūtās nogulsnes pārnesa 200 mL līdz 80 °C sakarsētas 5% sālsskābes un maisot vārīja 15 minūtes, līdz beidza izdalīties CO_2 . Šķīdumu atdzesēja, iegūto eļļu ekstrahēja ar dihlormetānu. Dihlormetāna šķīdumu žāvēja ar bezūdens magnija sulfātu un ietvaicēja. Atlikumu attīrīja ar tiešās fāzes *flash* hromatogrāfiju (100 g silikagela kolonna, eluenta plūsmas ātrums 60 mL/min), kustīgo fāzi mainīja no 90% heksāna un 10% etilacetāta līdz 20% heksāna un 80% etilacetāta. Ieguva 1,29 g (31%) iedzeltenas cietas vielas. ^1H KMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.04 (s, 2H), 4.60 (s, 4H), 3.47 (s, 6H), 3.24 (s, 2H) m.d. ^{13}C KMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 197.26, 144.87, 142.67, 122.08, 71.45, 58.79, 45.25 m.d. AIMS (m/z): $[\text{M}-\text{H}]^-$ aprēķināts $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$: 233,0819. Noteikts: 233,0818.



Indāndions (28). Ieguva pēc vispārīgās 1,3-indāndiona sintēzes procedūras. Reakcijai izmantoja dimetilftalātu (**40**) (1,00 g, 5,15 mmol), sausu etilacetātu (1,5 mL, 15 mmol) un 60% NaH (0,62 g, 15 mmol). Iegūtās nogulsnes pārnesa 200 mL līdz 80 °C sakarsētā ūdenī un vārīja maisot 1 stundu, šķīduma krāsai mainoties uz gaiši brūnu. Šķīdumam lēnām piepilināja 10 mL 33% sālsskābes, un, karsējot 80 °C temperatūrā, maisīja 1,5 stundu. Šķīdumu atdzesēja, iegūto eļļu ekstrahēja ar dihlormetānu. Dihlormetāna šķīdumu žāvēja ar bezūdens nātrija sulfātu un ietvaicēja, izmantojot rotācijas ietvaicētāju. Ieguva 0,46 g (62%) iedzeltenas cietas vielas. ^1H -KMR spektrs sakrita ar literatūrā minēto [44]. ^1H KMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.98 (dd, $J = 5.7, 3.1$ Hz, 2H), 7.84 (dd, $J = 5.7, 3.1$ Hz, 2H), 3.24 (s, 2H).

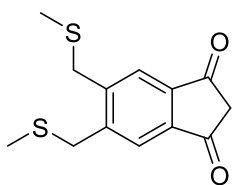


5,6-Bis((2-(2-metoksietoksi)etoksi)metil)-1H-indān-1,3(2H)-dions (39c).

Ieguva pēc vispārīgās 1,3-indāndiona sintēzes procedūras.

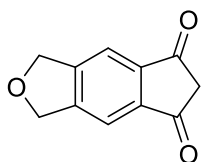
Reakcijai izmantoja dimetil-4,5-bis((2-metoksietoksi)metil)ftalātu (**37c**) (7,20 g, 15,7 mmol), sausu etilacetātu (5,1 mL, 52 mmol) un 60% NaH (2,07 g, 51,8 mmol). Iegūtās nogulsnes pārnesa 600

mL līdz 70 °C sakarsētā ūdenī un maisot vārīja 1 stundu, šķīduma krāsai mainoties uz gaiši brūnu. Šķīdumam lēnām piepilināja 50 mL 33% sālsskābes un, karsējot 85 °C temperatūrā, maisīja 1,5 stundu. Šķīdumu atdzesēja, iegūto eļļu ekstrahēja ar dihlormetānu. Dihlormetāna šķīdumu žāvēja ar bezūdens nātrija sulfātu un ietvaicēja ar rotācijas ietvaicētāju. Atlikumu attīrīja ar tiešās fāzes *flash* hromatogrāfiju (100 g silikagela kolonna, eluenta plūsmas ātrums 60 mL/min), kustīgo fāzi mainīja no 100% etilacetāta līdz 90% etilacetāta un 10% metanola. Ieguva 1,49 g (23%) iedzeltenas eļļainas vielas. ¹H KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.06 (s, 2H), 4.71 (s, 4H), 3.72 – 3.54 (m, 16H), 3.38 (s, 6H), 3.22 (s, 2H). ¹³C KMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 197.43, 145.19, 142.75, 122.19, 72.06, 70.80, 70.75, 70.47, 70.26, 59.19, 45.41. AIMS (m/z): [M+Na]⁺ aprēķināts C₂₁H₃₀O₈Na: 433,1838. Noteikts: 433,1839.



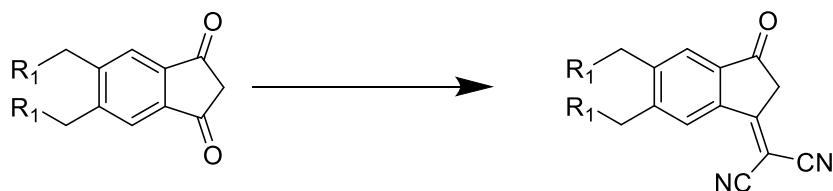
5,6-Bis((metiltio)metil)-1H-indān-1,3(2H)-dions (39e). Ieguva pēc vispārīgās 1,3-indāndiona sintēzes procedūras. Reakcijai izmantoja dimetil-4,5-bis((metiltio)metil)ftalātu (**37e**) (2,84 g, 9,04 mmol), sausu etilacetātu (2,9 mL, 2,9 mmol) un 60% NaH (1,18 g, 29,5 mmol). Iegūtās nogulsnes pārnesa 500 mL līdz 80 °C sakarsētā ūdenī un vārīja maisot 1 stundu, šķīduma krāsai mainoties uz gaiši brūnu. Šķīdumam lēnām piepilināja 50 mL 33% sālsskābes, un, karsējot 85 °C temperatūrā, maisīja 1,5 stundu. Šķīdumu atdzesēja, iegūto eļļu ekstrahēja ar dihlormetānu.

Dihlormetāna šķīdumu žāvēja ar bezūdens nātrija sulfātu un ietvaicēja, izmantojot rotācijas ietvaicētāju. Atlikumam pievienoja 2 mL etilacetāta, iegūto suspensiju nofiltrēja un žāvēja gaisā. Ieguva 0,79 g (28%) iedzeltenas cietas vielas. ¹H KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8 7.81 (s, 2H), 3.95 (s, 4H), 3.24 (s, 2H), 2.05 (s, 6H). ¹³C KMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 197.21, 145.59, 142.39, 124.74, 45.38, 35.85, 15.73. AIMS (m/z): [M+H]⁺ aprēķināts C₁₃H₁₄S₂O₂: 267,0513. Noteikts: 267,0518.

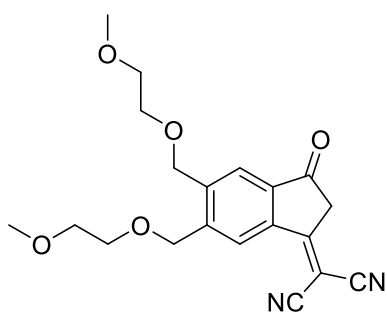


1,3-Dihidro-5H-indāno[5,6-c]furān-5,7(6H)-dions (39d). Ieguva pēc vispārīgās 1,3-indāndiona sintēzes procedūras. Reakcijai izmantoja dimetil-1,3-dihidroizobenzofurān-5,6-dikarboksilātu (**37d**) (1,65 g, 6,99 mmol), sausu etilacetātu (2,3 mL, 23 mmol) un 60% NaH (0,92 g, 23 mmol). Iegūtās nogulsnes pārnesa 500 mL līdz 80 °C sakarsētā ūdenī un, karsējot 85 °C temperatūrā, vārīja maisot 1 stundu, šķīduma krāsai mainoties uz gaiši brūnu. Šķīdumam lēnām piepilināja 20 mL 33% sālsskābes, un maisīja 1,5 stundu. Šķīdumu atdzesēja, iegūto eļļu ekstrahēja ar dihlormetānu. Dihlormetāna šķīdumu žāvēja ar bezūdens nātrija sulfātu, ietvaicēja, izmantojot rotācijas ietvaicētāju. Atlikumu attīrīja ar tiešās fāzes *flash* hromatogrāfiju (100 g silikagela kolonna, eluenta plūsmas ātrums 100 mL/min), kustīgo fāzi mainīja no 70% petrolētera un 30% etilacetāta līdz 90% etilacetāta un 10% petrolētera. Ieguva 0,44 g (34%) baltas cietas vielas. ¹H KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.84 (s, 2H), 5.12 (s, 4H), 3.40 (s, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO) δ 197.54, 147.97, 143.34, 115.50, 72.12, 45.97. AIMS (m/z): [M+H]⁺ aprēķināts C₁₁H₈O₃: 189,0552. Noteikts: 189,0553.

Vispārīgā 1,3-indāndiona atvasinājumu sintēzes procedūra

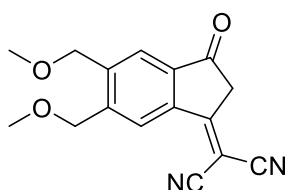


100 mL apaļkolbā ar attiecīgo indān-1,3-dionu iebēra malononitrilu un ielēja 50 mL absolūtā etanola. Apaļkolbas saturu maisot, tam pievienoja sausu nātrija acetātu un turpināja maisīšanu 40 minūtes, krāsai mainoties no dzeltenas uz tumši violetu. Reakcijas maisījumu izlēja 100 mL ūdens un paskābināja ar 5% HCl šķīdumu, līdz beidza rasties nogulsnes (pH aptuveni 1-2). Nogulsnes filtrēja, pārkristalizēja no *treš*-butilmetilētera un žāvēja gaisā.



5,6-Bis((2-metoksietoksi)metil)-3-(diciānometilidēn)-indān-1-ons (42b). Ieguva pēc vispārīgās 1,3-indāndiona atvasinājumu sintēzes procedūras. Reakcijai izmantoja indān-1,3-dionu (**39b**) (1,06 g, 3,29 mmol), malononitrilu (0,43 g, 6,6 mmol) un sausu nātrija acetātu (0,35 g, 4,28 mmol). Ieguva 0,65 g (53%) sarkanas kristāliskas vielas. ¹H-KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.71 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 4.73 (s, 4H), 3.79 – 3.57 (m, 10H), 3.42 (s, 6H) m.d. ¹³C KMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 194.64, 166.09, 145.72, 145.31, 141.64,

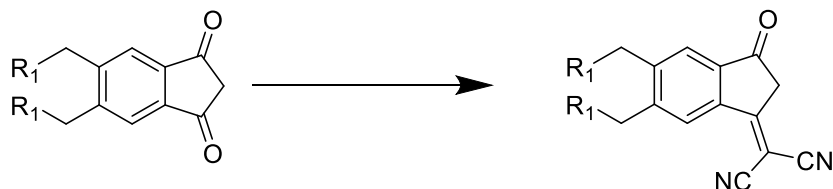
139.72, 124.57, 123.29, 112.21, 112.17, 78.54, 71.90, 71.86, 70.50, 70.16, 69.93, 59.15, 43.44 m.d. AIMS (m/z): [M+H]⁺ aprēķināts C₂₀H₂₂N₂O₅: 371,1601. Noteikts: 371,1601.



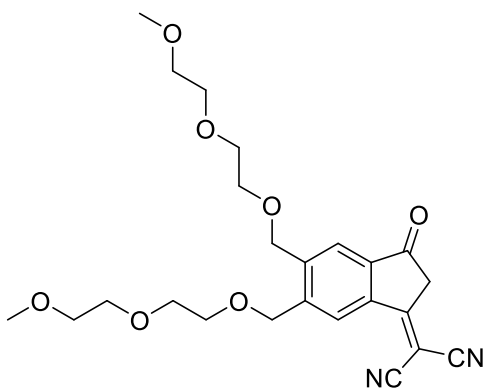
5,6-Bis(metoksimetil)-3-(diciānometilidēn)-indān-1-ons

(42a). Ieguva pēc vispārīgās 1,3-indāndiona atvasinājumu sintēzes procedūras **C**. Reakcijai izmantoja 1,38 g indān-1,3-diona (**39a**) (5,89 mmol), 0,78 g malononitrila (11,78 mmol) un 0,63 g sausā nātrija acetāta (7,66 mmol). Ieguva 1,10 g (65%) sarkanās kristāliskas vielas. ¹H-KMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.66 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 4.63 – 4.57 (m, 4H), 3.72 (s, 2H), 3.52 – 3.48 (m, 6H) m.d. ¹³C KMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 194.59, 166.12, 145.64, 145.10, 141.64, 139.80, 124.57, 123.15, 112.17, 78.60, 71.44, 71.11, 58.98, 43.43 m.d. AIMS (m/z): [M+H]⁺ aprēķināts C₁₆H₁₄N₂O₃: 283,1077. Noteikts: 283,1078.

Modificētā 1,3-indāndiona atvasinājumu sintēzes procedūra



Izkarsētā 25 mL apaļkolbā ar attiecīgo indān-1,3-dionu pārnesa malononitrilu, ielēja dimetilformamīdu un pievienoja etiķskābi un piperidīnu. Šķīdumu maisīja 2 stundas, tā krāsa mainījās no dzeltenas uz tumši violetu. Reakcijas maisījumu izlēja 100 mL dalāmajā piltuvē ar 50 mL etilacetāta un 50 mL 1 M sāļsskābes. Reakcijas maisījumu ekstrahēja, organisko fāzi vēlreiz mazgāja ar 1 M sāļsskābi, ūdeni un 5% LiCl šķīdumu. Iegūto šķīdumu žāvēja ar bezūdens nātrija sulfātu un ietvaicēja, izmantojot rotācijas ietvaicētāju.

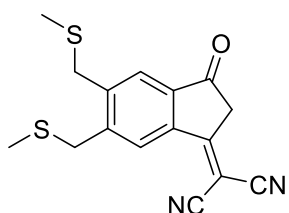


2-(5,6-Bis((2-(2metoksietoksi)etoksi)metil)-3-

okso-2,3-dihidro-1H-indān-1-ilidēn)malononitrils

(42c). Ieguva pēc modificētās 1,3-indāndiona atvasinājumu sintēzes procedūras. Reakcijai izmantoja indān-1,3-dionu (**39c**) (1,16 g, 2,83 mmol), malononitrilu (0,47 g, 7,1 mmol), etiķskābi (1,7 mL, 30 mmol), piperidīnu (0,50 mL, 51 mmol) un 13 mL dimetilformamīda. Iegūto vielu attīrīja ar tiešās fāzes *flash* hromatogrāfiju (100 g silikagela kolonna, eluenta plūsmas ātrums 60 mL/min), kustīgo

fāzi mainīja no 100% etilacetāta līdz 90% etilacetāta un 10% metanola. Ieguva 0,56 g (43%) sarkanas kristāliskas vielas. ^1H -KMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.70 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 4.71 (s, 4H), 3.79 – 3.49 (m, 18H), 3.39 – 3.36 (m, 6H). ^{13}C KMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 194.76, 166.25, 145.84, 145.54, 141.73, 139.78, 124.48, 123.31, 112.35, 112.29, 78.60, 72.04, 70.87, 70.80, 70.74, 70.63, 70.17, 69.94, 59.19, 59.15, 43.56. AIMS (m/z): $[\text{M}+\text{Na}]^+$ aprēķināts $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_7\text{Na}$: 481,1951. Noteikts: 481,1971.



2-(5,6-Bis((methylthio)methyl)-3-okso-2,3-dihidro-1H-indān-1-ilidēn)malononitrils (42e). Ieguva pēc modificētās 1,3-indāndiona atvasinājumu sintēzes procedūras. Reakcijai izmantoja indān-1,3-dionu (**39e**) (0,60 g, 2,3 mmol), malononitrilu (0,32 g, 4,8 mmol),

etiķskābi (1,2 mL, 21 mmol), piperidīnu (0,35 mL, 36 mmol), un 9,6 mL dimetilformamīda. Ieguva 0,55 g (77%) tumši brūnas kristāliskas vielas. ^1H -KMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.48 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 4.00 – 3.91 (m, 4H), 3.71 (s, 2H), 2.24 – 1.96 (m, 6H). ^{13}C KMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 194.50, 165.96, 146.18, 146.10, 141.42, 139.42, 127.22, 125.90, 112.31, 112.17, 78.74, 43.51, 36.00, 35.73, 15.87, 15.74. AIMS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ aprēķināts $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}_2$: 315,0620. Noteikts: 315,0719.

SECINĀJUMI

1. Alkoksīdi nav piemēroti reaģenti izmantošanai 3,5-bis(brommetil)ftalskābes dimetilestera reakcijā ar spirtiem, jo tie neselektīvi reaģē arī ar metoksikarbonilgrupām. Piemērota bāze ir kalcija karbonāts, kas dod iespēju sasniegt iznākumu 44-69%.
2. Hidroksilgrupas pārvēršanai par labu aizejošo grupu 2-(metilsulfanil)etānola molekulā sulfonskābju hlorīdi nav piemēroti reaģenti, jo radušies sulfonskābju esteri ir tik aktīvi alkilētāji, ka ar tiem notiek blakusreakcijas. Piemērotākais reaģents ir tionilhlorīds, kas dod iespēju iegūt 1-hlor-2-(metilsulfanil)etānu ar 92% iznākumu.
3. Indāndionu sintēzē no ftalskābes esteriem augstāku iznākumu dod reakcijas starpsavienojumu hidrolīze bāziskā, nevis skābā vidē.
4. Piperidīnija acetāts ir efektīvs katalizators indāndionu reakcijās ar malononitrilu.
5. Ja palielina PEG virknes garumu pētāmajās vielās, šo savienojumu šķīdība dažādos šķīdinātājos palielinās un līdz ar to visās sintēzes stadijās iznākums samazinās.
6. Indāndiona atvasinājumi uz silikagela var nebūt stabili, kas ir saistīts ar iespējamām kondensācijas reakcijām un apgrūtina vai padara neiespējamu šo savienojumu attīrīšanu.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J. Organic Tandem Solar Cells: A Review. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2* (4), 347. <https://doi.org/10.1039/b817952b>.
2. Nelson, J. Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Materials Today* **2011**, *14* (10), 462–470. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70210-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70210-3).
3. Pandey, R.; Holmes, R. J. Organic Photovoltaic Cells Based on Continuously Graded Donor–Acceptor Heterojunctions. *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **2010**, *16* (6), 1537–1543. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2010.2049256>.
4. Distler, A.; Sauermann, T.; Egelhaaf, H.-J.; Rodman, S.; Waller, D.; Cheon, K.-S.; Lee, M.; Guldi, D. M. The Effect of PCBM Dimerization on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (1), 1300693. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300693>.
5. Singh, R.; Suranagi, S. R.; Lee, J.; Lee, H.; Kim, M.; Cho, K. Unraveling the Efficiency-Limiting Morphological Issues of the Perylene Diimide-Based Non-Fullerene Organic Solar Cells. *Sci Rep* **2018**, *8* (1), 2849. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21162-x>.
6. Rühle, S. Tabulated Values of the Shockley–Queisser Limit for Single Junction Solar Cells. *Solar Energy* **2016**, *130*, 139–147 <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>.
7. Zhu, J.; Li, S.; Liu, X.; Yao, H.; Wang, F.; Zhang, S.; Sun, M.; Hou, J. Subtle Side-Chain Tuning on Terminal Groups of Small Molecule Electron Acceptors for Efficient Fullerene-Free Polymer Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (29), 15175–15182. <https://doi.org/10.1039/C7TA04431C>.
8. Deng, M.; Xu, X.; Lee, Y. W.; Ericsson, L. K. E.; Moons, E.; Woo, H. Y.; Li, Y.; Yu, L.; Peng, Q. Fine Regulation of Crystallisation Tendency to Optimize the BHJ Nanostructure and Performance of Polymer Solar Cells. *Nanoscale* **2020**, *12* (24), 12928–12941. <https://doi.org/10.1039/D0NR00698J>.
9. Savkins, A. Indāndiona atvasinājumu sintēze. Kurša darbs, Latvijas Universitāte, Rīga, 2022. 40.
10. Diels, O.; Alder, K. Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460* (1), 98–122. <https://doi.org/10.1002/jlac.19284600106>.
11. Kotani, R.; Sotome, H.; Okajima, H.; Yokoyama, S.; Nakaike, Y.; Kashiwagi, A.; Mori, C.; Nakada, Y.; Yamaguchi, S.; Osuka, A.; Sakamoto, A.; Miyasaka, H.; Saito, S. Flapping Viscosity Probe That Shows Polarity-Independent Ratiometric Fluorescence. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (21), 5248–5256. <https://doi.org/10.1039/C7TC01533J>.

12. Kotha, S.; Chavan, A. S. Design and Synthesis of Benzosultine-Sulfone as a *o*-Xylylene Precursor via Cross-Enyne Metathesis and Rongalite: Further Expansion to Polycyclics via Regioselective Diels–Alder Reaction. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (12), 4319–4322. <https://doi.org/10.1021/jo100655c>.
13. Kurtay, G.; Soganci, T.; Sarikavak, K.; Ak, M.; Güllü, M. Synthesis and Electrochemical Characterization of a New Benzodioxocine-Fused Poly(*N*-Methylpyrrole) Derivative: A Joint Experimental and DFT Study. *New J. Chem.* **2020**, *44* (43), 18929–18941. <https://doi.org/10.1039/D0NJ03992F>.
14. Malamas, M. S.; Barnes, K.; Hui, Y.; Johnson, M.; Lovering, F.; Condon, J.; Fobare, W.; Solvibile, W.; Turner, J.; Hu, Y.; Manas, E. S.; Fan, K.; Olland, A.; Chopra, R.; Bard, J.; Pangalos, M. N.; Reinhart, P.; Robichaud, A. J. Novel Pyrrolyl 2-Aminopyridines as Potent and Selective Human β -Secretase (BACE1) Inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2010**, *20* (7), 2068–2073. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2010.02.075>.
15. Vogel, A. I. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry [Prentice Hall: Fifth Edition]. **1978**, 417. ISBN 0-582-46236-3.
16. Barge, R. G. L.; Johnson, G. L. Preparation of Benzoyl Peroxide. US3674858A, July 4, 1972.
17. Beer, S.; Brandhorst, K.; Grunenber, J.; Hrib, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M. Preparation of Cyclophanes by Room-Temperature Ring-Closing Alkyne Metathesis with Imidazolin-2-Iminato Tungsten Alkylidyne Complexes. *Org. Lett.* **2008**, *10* (5), 981–984. <https://doi.org/10.1021/ol800154y>.
18. Fenton, D. E.; Matthews, R. W.; McPartlin, M.; Murphy, B. P.; Scowen, I. J.; Tasker, P. A. Template Synthesis of Helicates of a [2 + 2] Tetraimine Macrocyclic: Crystal Structure of the Lead(II) Perchlorate Complex. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, No. 16, 3421. <https://doi.org/10.1039/dt9960003421>.
19. Guo, S.; Zhang, N.; Tang, X.; Mao, Z.; Zhang, X.; Yan, M.; Xuan, Y. Cyclopropanation of Active Methylene Compounds with β -Alkoxy carbonyl Vinylsulfonium Salts. *Chinese Chemical Letters* **2019**, *30* (2), 406–408. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2018.08.021>.
20. Mihara, M.; Ishino, Y.; Minakata, S.; Komatsu, M. Solvent-Free Synthesis of Cyclic Ethers from Dihalo Compounds in the Presence of Alumina. *Synlett* **2002**, *2002* (9), 1526–1528. <https://doi.org/10.1055/s-2002-33536>.
21. El-bardan, A. A.; Gohar, G. A.; El-Hegazy, F. E.-Z. M.; Hamed, E. A. SYNTHESIS AND SPECTRAL STUDIES OF ALKYL-3- [(SUBSTITUTED PHENYLTHIO)METHYL] BENZOATES AND THEIR PHENYL SULFONYL DERIVATIVES. *Phosphorus*,

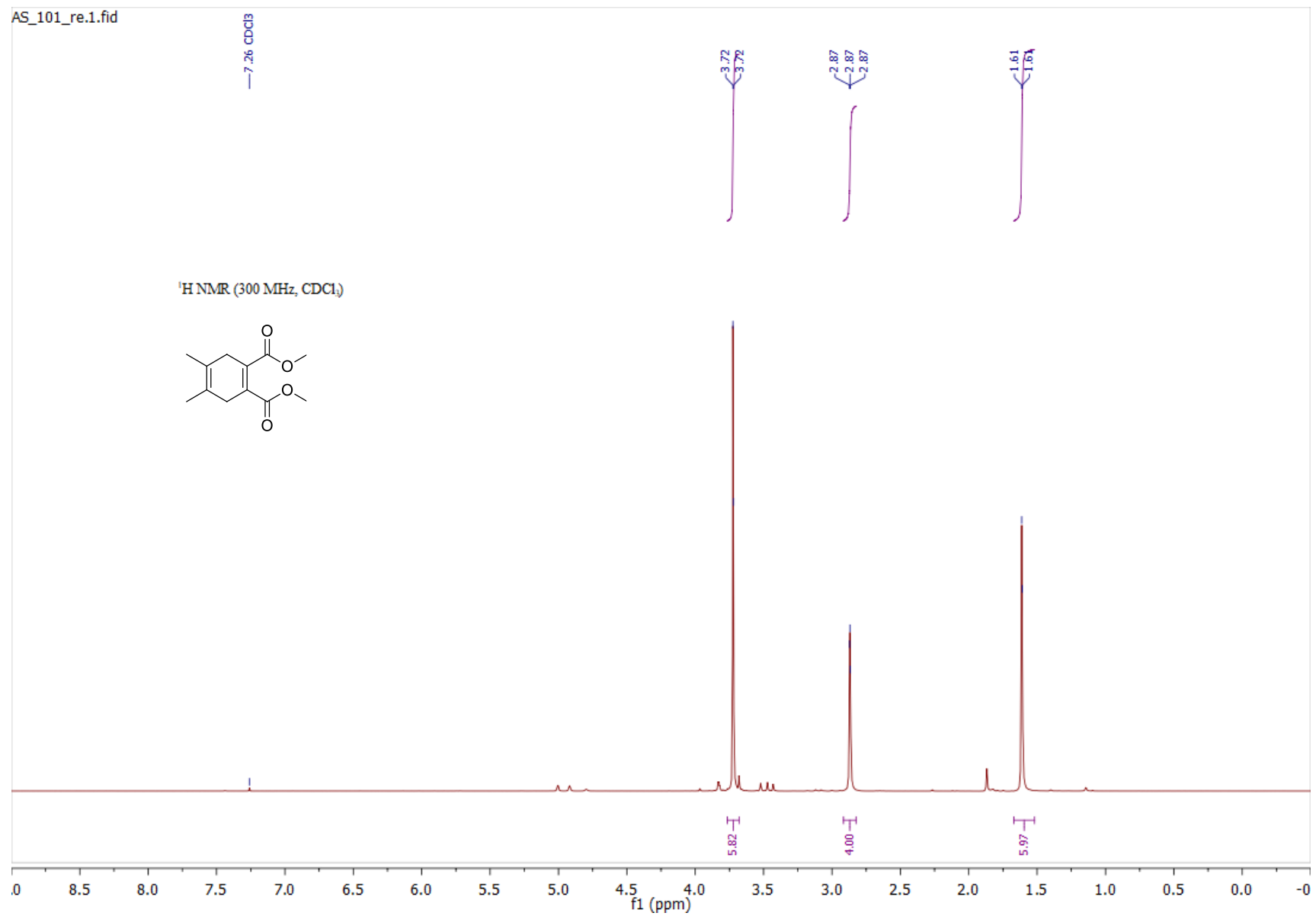
- Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1992**, *69* (1–2), 147–151.
<https://doi.org/10.1080/10426509208036863>.
22. Pícha, J.; Cibulka, R.; Liška, F.; Pařík, P.; Pytela, O. Reparametrization and/or Determination of Hammett, Inductive, Mesomeric and AISE Substituent Constants for Five Substituents: N+(CH₃)₃, CH₂N+(CH₃)₃, CH₂Py⁺, CH₂SO₂CH₃ and PO(OCH₃)₂. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2004**, *69* (12), 2239–2252.
<https://doi.org/10.1135/cccc20042239>.
23. Huang, Z.; Kaur, J.; Bhardwaj, A.; Alsaleh, N.; Reisz, J. A.; DuMond, J. F.; King, S. B.; Seubert, J. M.; Zhang, Y.; Knaus, E. E. *O*²-Sulfonylethyl Protected Isopropylamine Diazen-1-ium-1,2-Diolates as Nitroxyl (HNO) Donors: Synthesis, β-Elimination Fragmentation, HNO Release, Positive Inotropic Properties, and Blood Pressure Lowering Studies. *J. Med. Chem.* **2012**, *55* (22), 10262–10271. <https://doi.org/10.1021/jm301303p>.
24. Morris, A. D. A STUDY OF CARBON CARBON BOND CLEAVAGE IN STRAINED HYDROCARBON SYSTEMS. PhD Thesis, Imperial College, London, 1987. 206.
25. Dub, P. A.; Scott, B. L.; Gordon, J. C. Air-Stable NNS (ENENES) Ligands and Their Well-Defined Ruthenium and Iridium Complexes for Molecular Catalysis. *Organometallics* **2015**, *34* (18), 4464–4479. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00432>.
26. Snow, A. W.; Foos, E. E. Conversion of Alcohols to Thiols via Tosylate Intermediates. *Synthesis* **2003**, *2003* (04), 0509–0512. <https://doi.org/10.1055/s-2003-37650>.
27. Albrecht, S.; Defoin, A.; Tarnus, C. Simple Preparation of O-Substituted Hydroxylamines from Alcohols. *Synthesis* **2006**, *2006* (10), 1635–1638. <https://doi.org/10.1055/s-2006-926440>.
28. Ambler, Samantha Jayne; et al. Preparation of heterocycles containing a 4-substituted pyrimidine subunit for pharmaceutical use as mGIuR1 antagonists. WO2001032632, 2001.
29. Gerber, R. E.; Carlos Hasbun; Dubenko, L. G. B-MERCAPTOPROPIONITRILE (2-CYANOETHANETHIOL). *Org. Synth.* **2000**, *77*, 186.
<https://doi.org/10.15227/orgsyn.077.0186>.
30. Danehy, J. P.; Parameswaran, K. N. Acidic Dissociation Constants of Thiols. *J. Chem. Eng. Data* **1968**, *13* (3), 386–389. <https://doi.org/10.1021/je60038a025>.
31. *Human Metabolome Database*. <https://hmdb.ca/> (skafits 2022-05-12).
32. Patel, A.; Giles, D.; Basavarajaswamy, G.; Sreedhar, C.; Patel, A. Synthesis, Pharmacological Evaluation and Molecular Docking Studies of Indanone Derivatives. *Med Chem Res* **2012**, *21* (12), 4403–4411. <https://doi.org/10.1007/s00044-012-9973-5>.

33. Eicher, T; Titze, L. Preparatīvā organiskā ķīmija; 1999; lpp. 294-295. ISBN: 5-03-00-2940-0.
34. Cui, Y.; Ren, H.; Yu, J.; Wang, Z.; Qian, G. An Indanone-Based Alkoxysilane Dye with Second Order Nonlinear Optical Properties. *Dyes and Pigments* **2009**, *81* (1), 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.09.002>.
35. Swick, S. M.; Alzola, J. M.; Sangwan, V. K.; Amsterdam, S. H.; Zhu, W.; Jones, L. O.; Powers-Riggs, N.; Facchetti, A.; Kohlstedt, K. L.; Schatz, G. C.; Hersam, M. C.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. Fluorinating Π -Extended Molecular Acceptors Yields Highly Connected Crystal Structures and Low Reorganization Energies for Efficient Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (23), 2000635. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000635>.
36. Tirelli, N.; Amabile, S.; Cellai, C.; Pucci, A.; Regoli, L.; Ruggeri, G.; Ciardelli, F. New Terthiophene Derivatives for Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene-Based Absorption Polarizers. *Macromolecules* **2001**, *34* (7), 2129–2137. <https://doi.org/10.1021/ma001518q>.
37. Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th edition.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2007, 502-503.
38. Bruckner, R. Organic Mechanisms. Reactions, Stereochemistry and Synthesis; Harmata, M., Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010; p. 85. ISBN 978-3-642-03650-7.
39. Yilmaz, Ö.; Kus, N. S.; Tunç, T.; Sahin, E. Diels–Alder Reactions: The Effects of Catalyst on the Addition Reaction. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1098*, 72–75. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.06.012>.
40. Shi, Q.-X.; Li, Q.; Xiao, H.; Sun, X.-L.; Bao, H.; Wan, W.-M. Room-Temperature Barbier Single-Atom Polymerization Induced Emission as a Versatile Approach for the Utilization of Monofunctional Carboxylic Acid Resources. *Polym. Chem.* **2022**, *13* (5), 592–599. <https://doi.org/10.1039/D1PY01493E>.
41. Anthony, J. E.; Swartz, C. R.; Landis, C. A.; Parkin, S. R. Synthesis, Optical, Thermal, and Redox Properties of 2,3,9,10-Tetrasubstituted- 6,13- Dialkynylpentacenes; Bao, Z., Gundlach, D. J., Eds.; San Diego, California, USA, 2005; p 594002. <https://doi.org/10.1117/12.615939>.
42. Esser, B.; Bandyopadhyay, A.; Rominger, F.; Gleiter, R. From Metacyclophanes to Cyclacenes: Synthesis and Properties of [6.8]₃ Cyclacene. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (14), 3368–3379. <https://doi.org/10.1002/chem.200802297>.

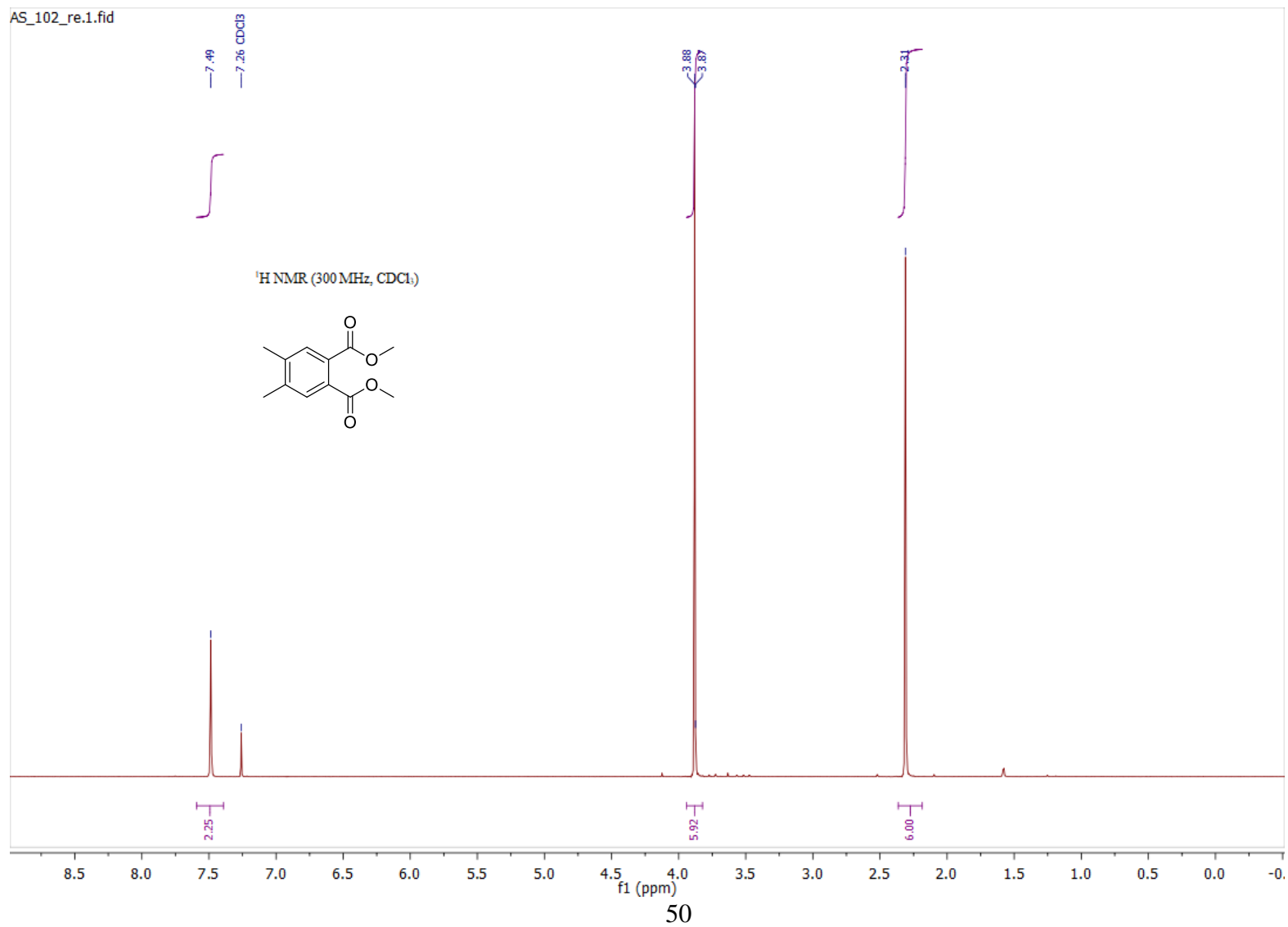
43. Fong, H. O.; Hardstaff, W. R.; Kay, D. G.; Langler, R. F.; Morse, R. H.; Sandoval, D.-N. The chlorosulfonyl moiety as a leaving group: hydride reduction of sulfonyl chlorides. *Can. J. Chem.* **1979**, *57* (10), 1206–1213. <https://doi.org/10.1139/v79-196>.
44. Koltunov, K. Yu. Superacidic and HUSY-Zeolite Activation of 1,3-Indandione: Reactions with Benzene and Cyclohexane. *Tetrahedron Letters* **2007**, *48* (32), 5631–5634. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.06.023>.

PIELIKUMI

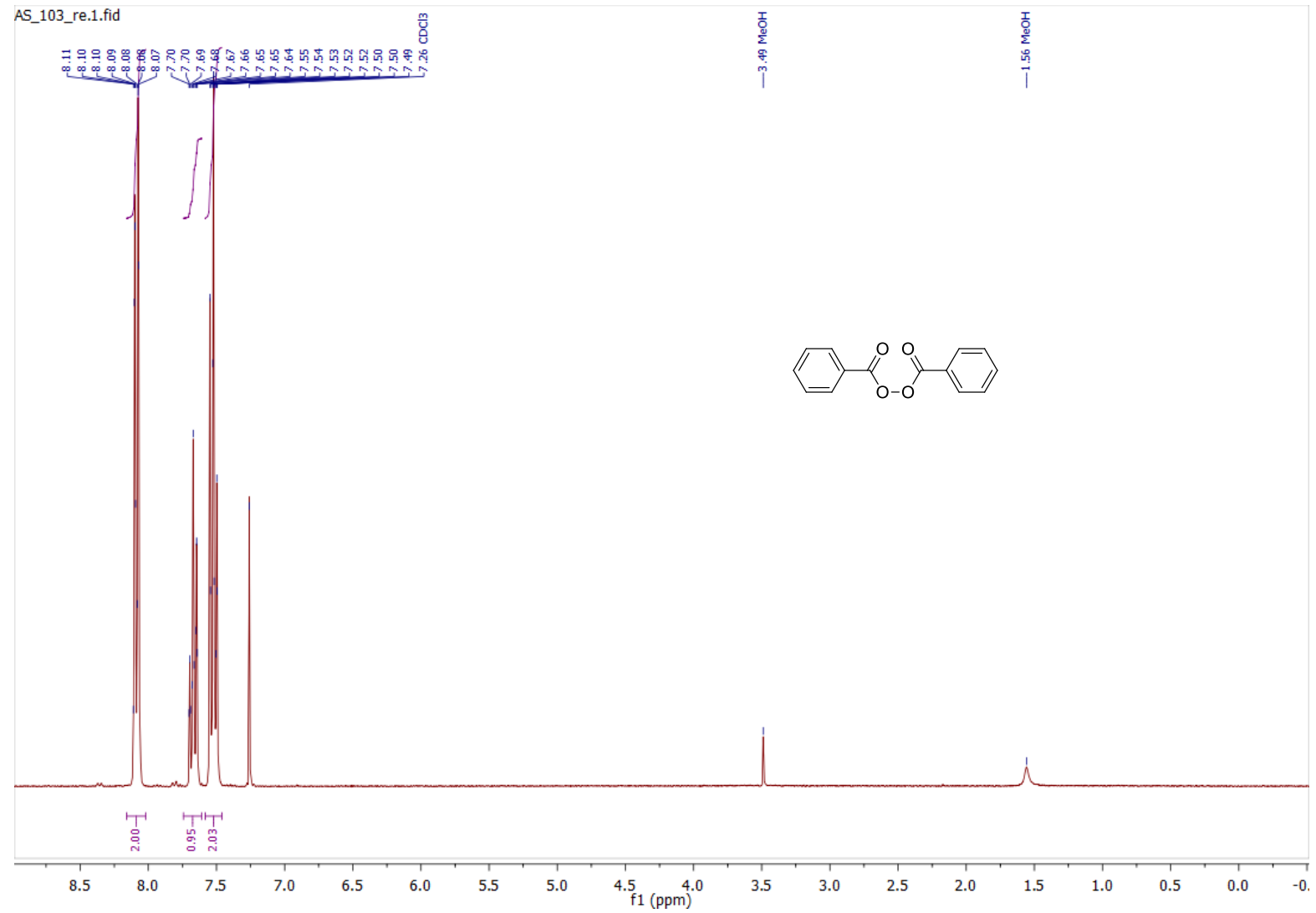
1. pielikums. Savienojuma **6** ¹H-KMR spektrs



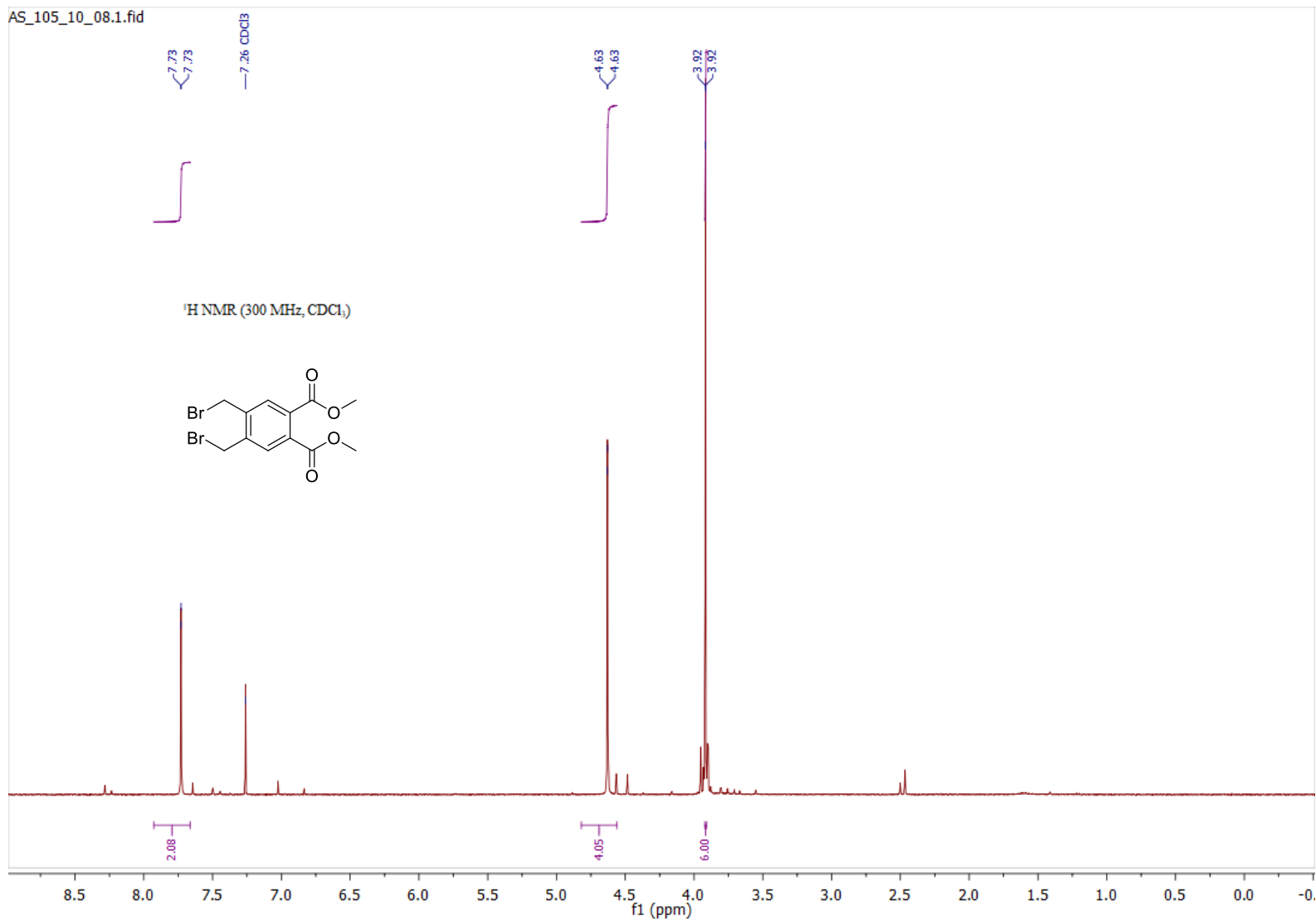
2. pielikums. Savienojuma **5** ^1H -KMR spektrs



3. pielikums. Savienojuma **13** ^1H -KMR spektrs

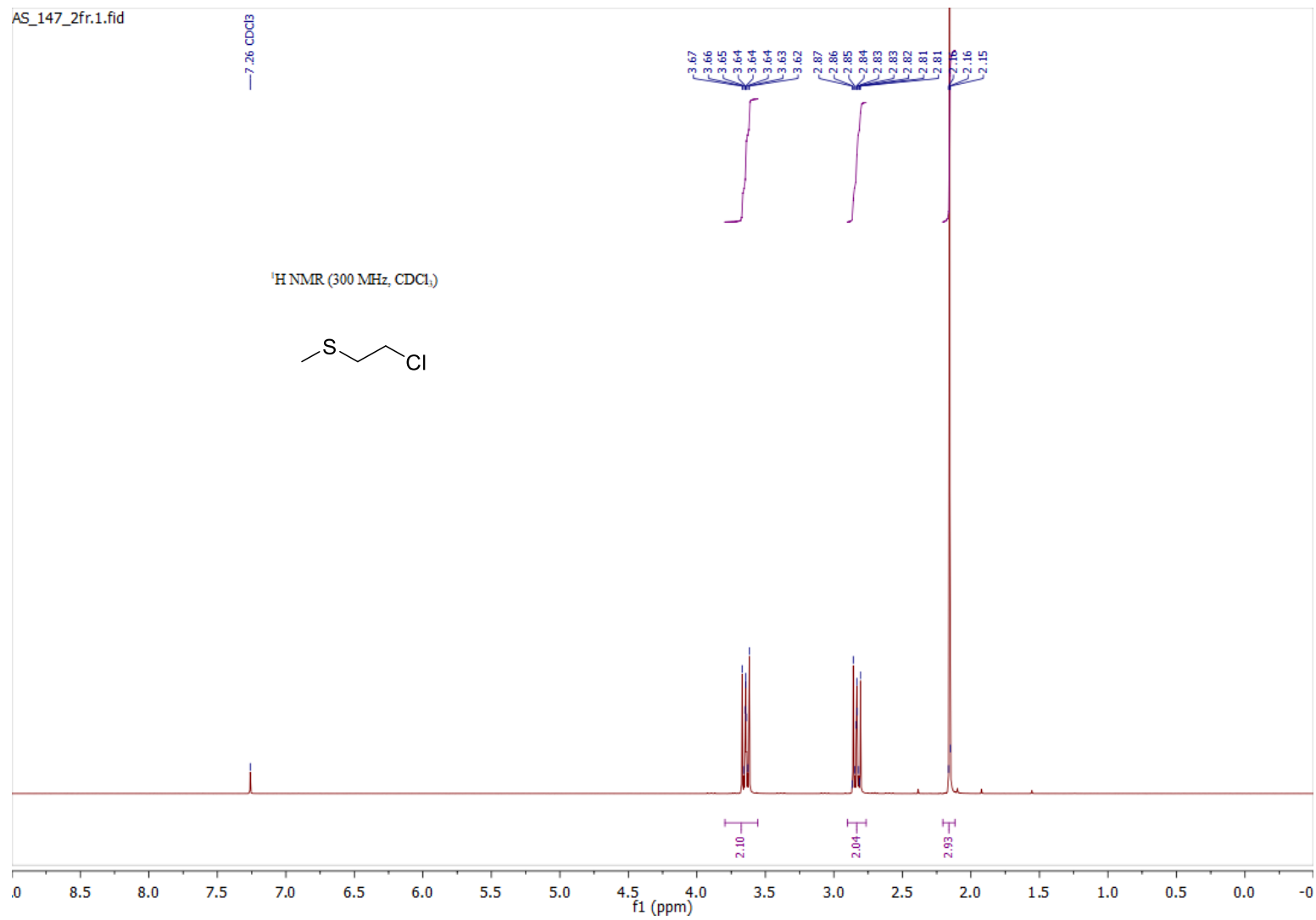


4. pielikums. Savienojuma 4 ¹H-KMR spektrs

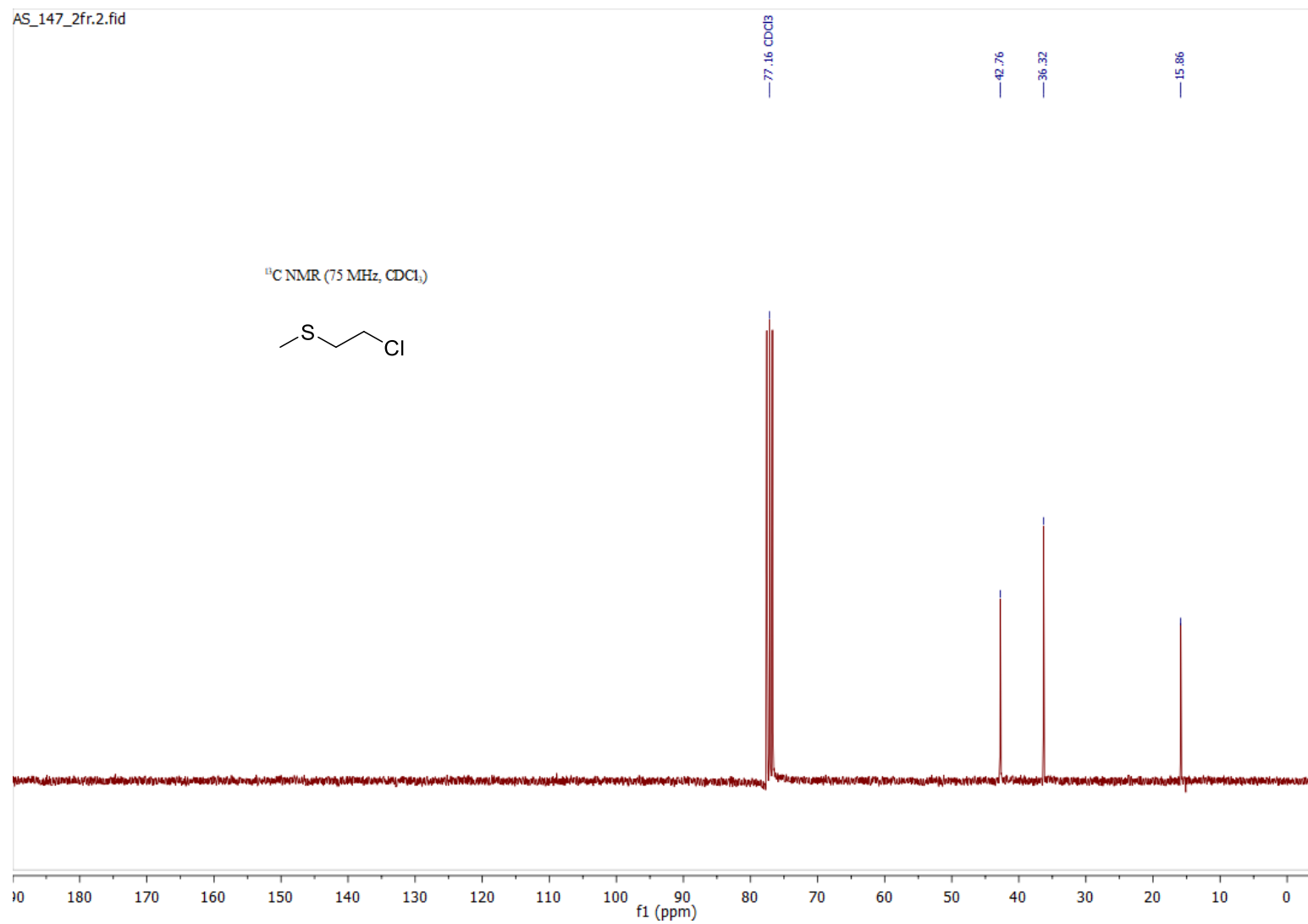


5.

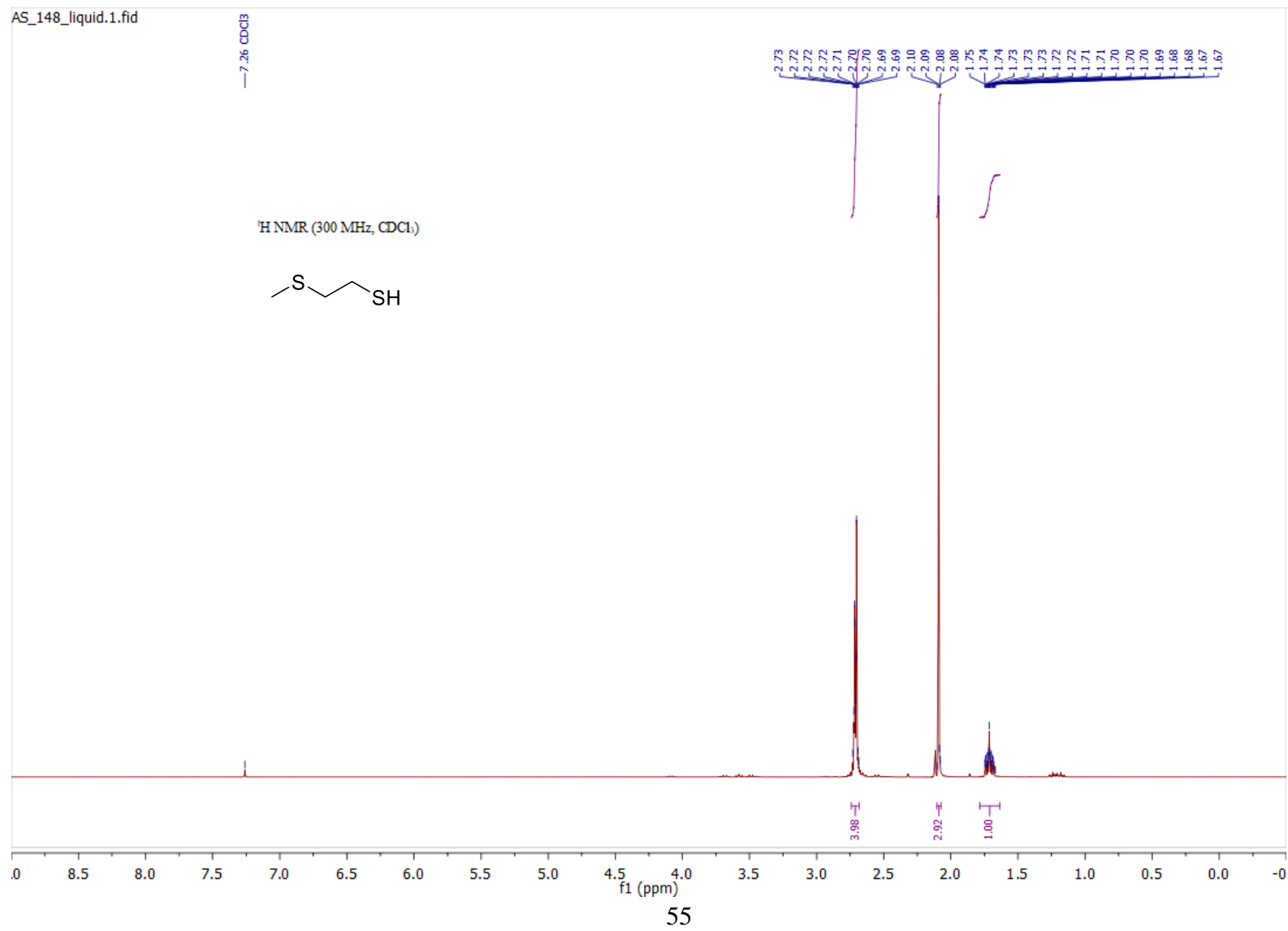
5. pielikums. Savienojuma **35** ^1H -KMR spektrs



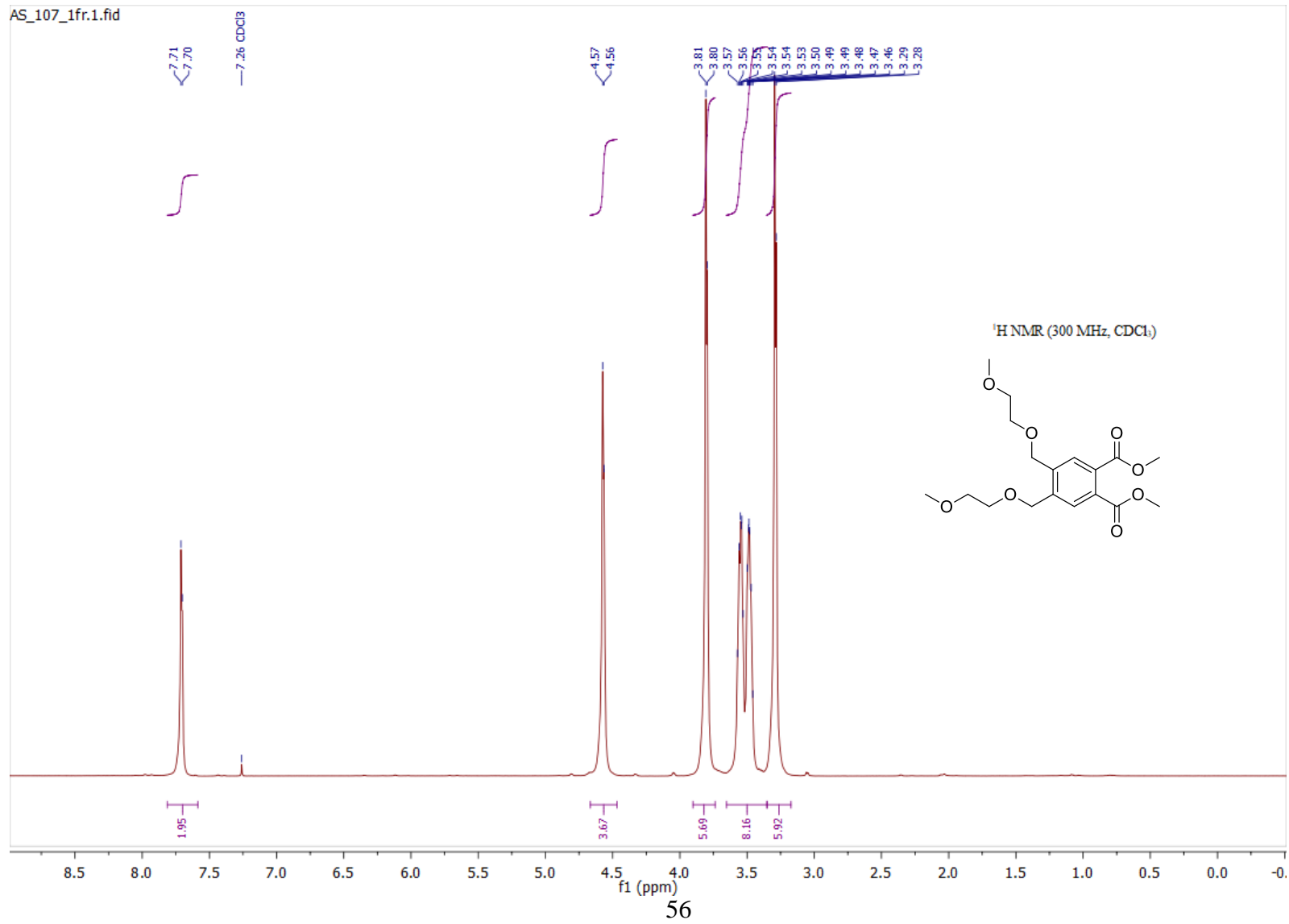
6. pielikums. Savienojuma **35** ^{13}C -KMR spektrs



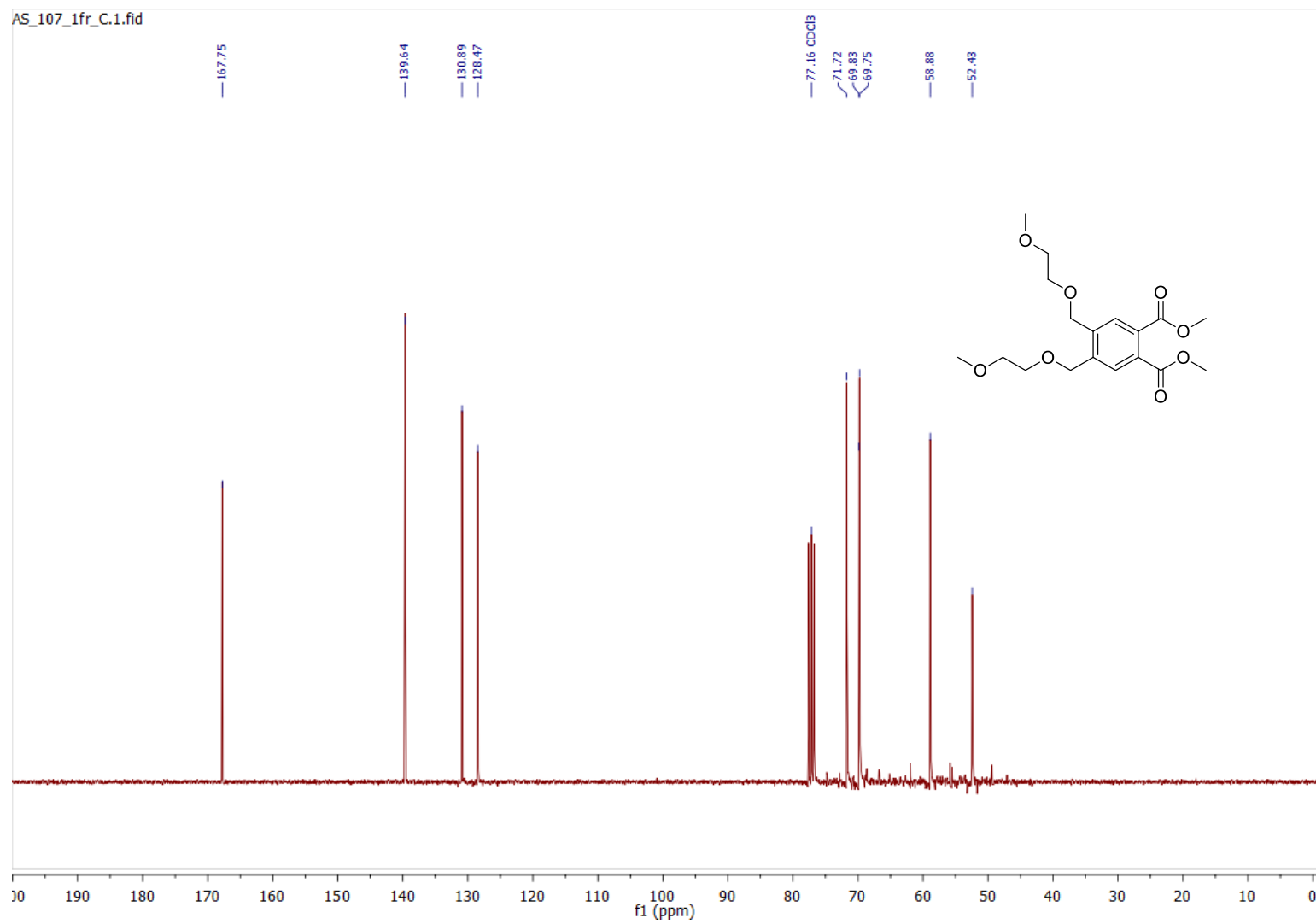
7. pielikums. Savienojuma 21 ¹H-KMR spektrs



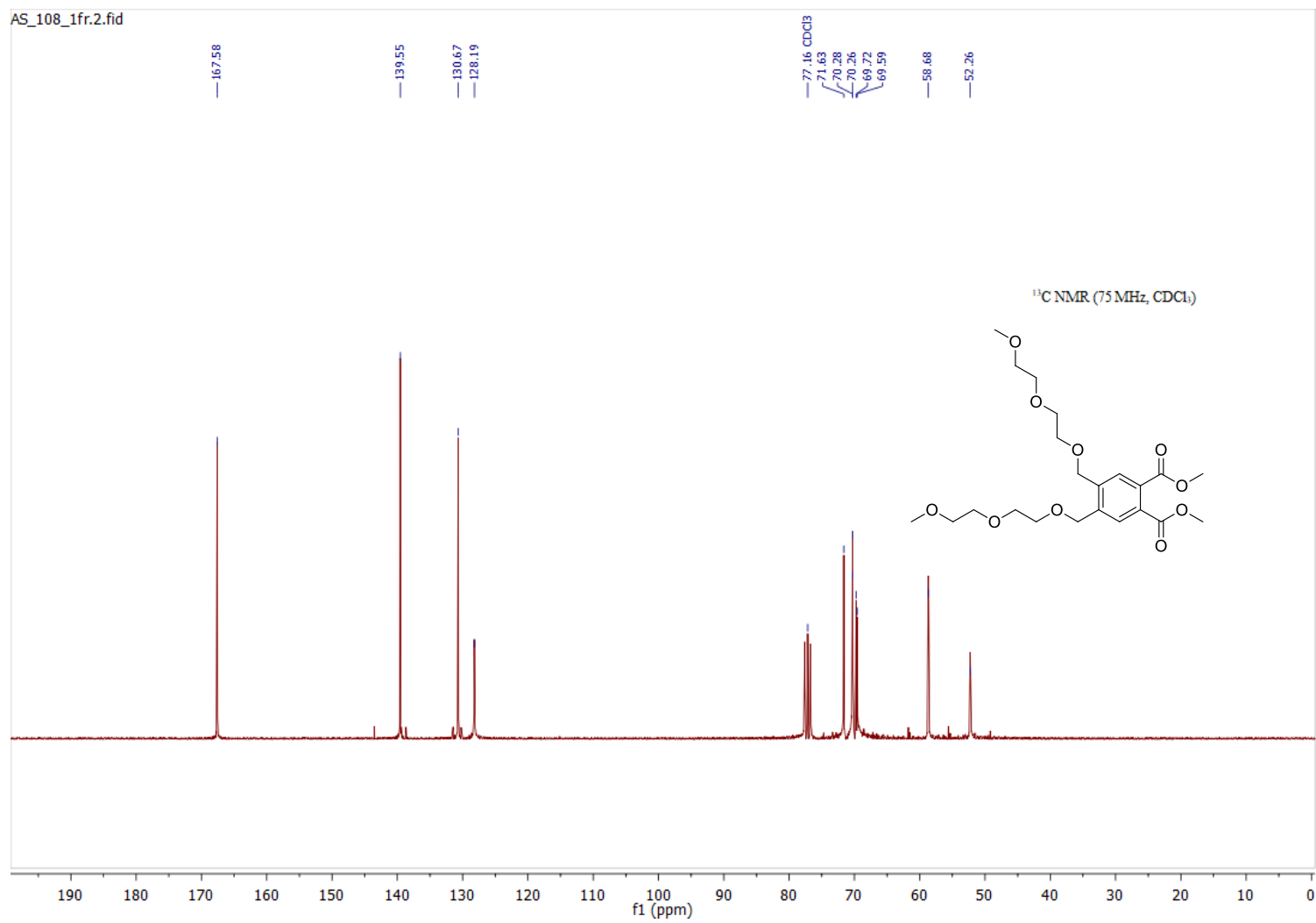
8. pielikums. Savienojuma **37b** ¹H-KMR spektrs



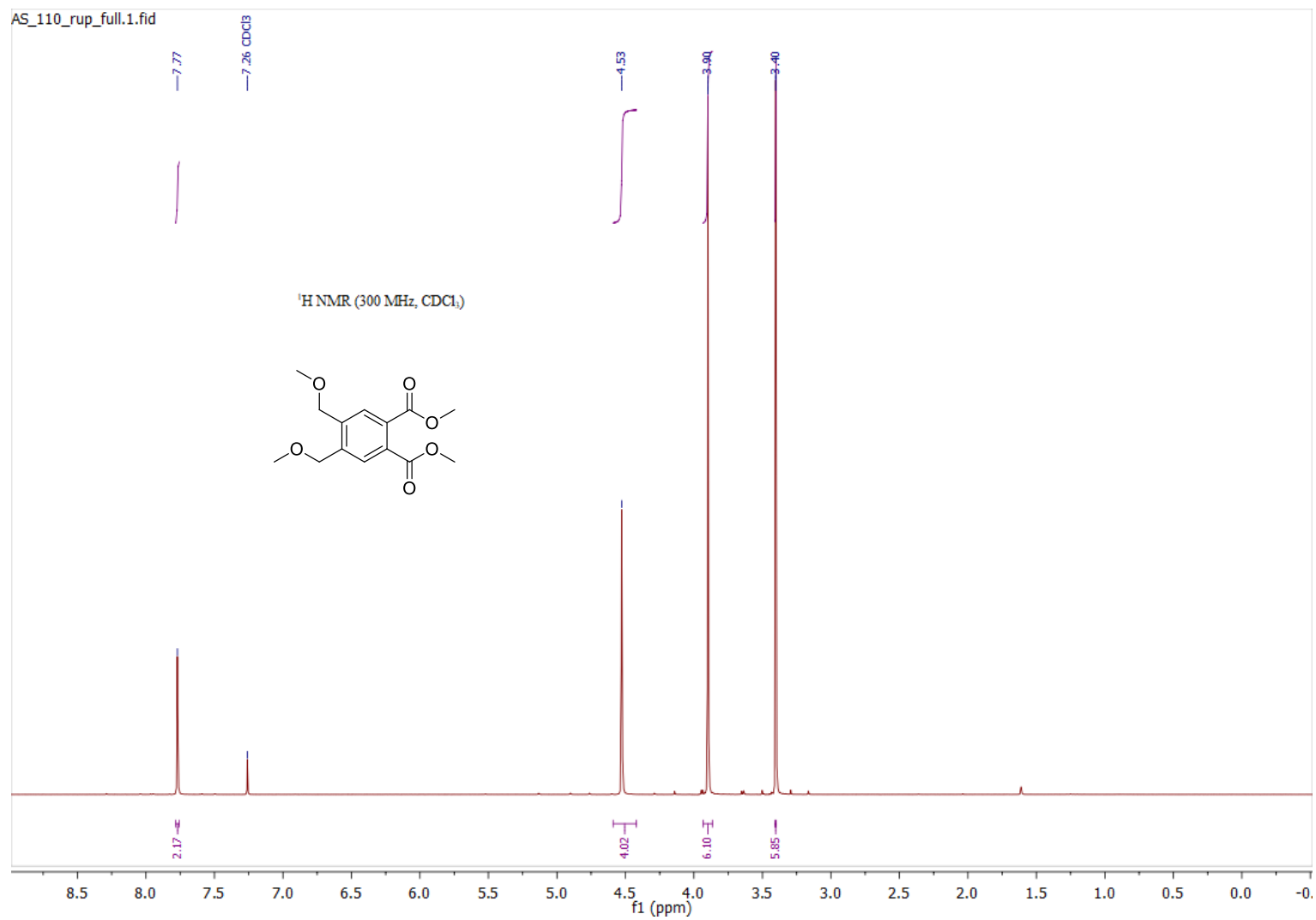
9. pielikums. Savienojuma **37b** ^{13}C -KMR spektrs



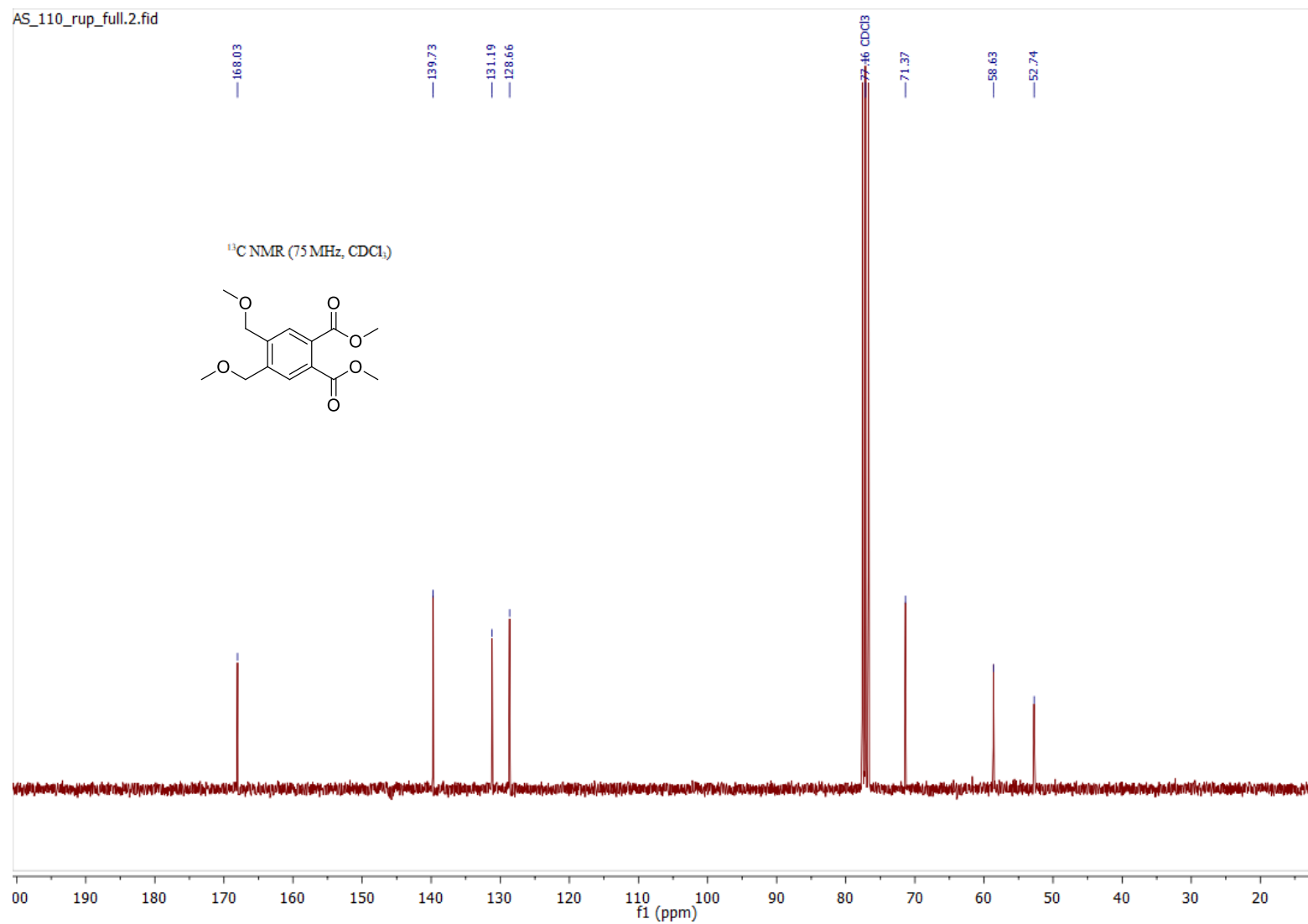
11. pielikums. Savienojuma **37c** ^{13}C -KMR spektrs



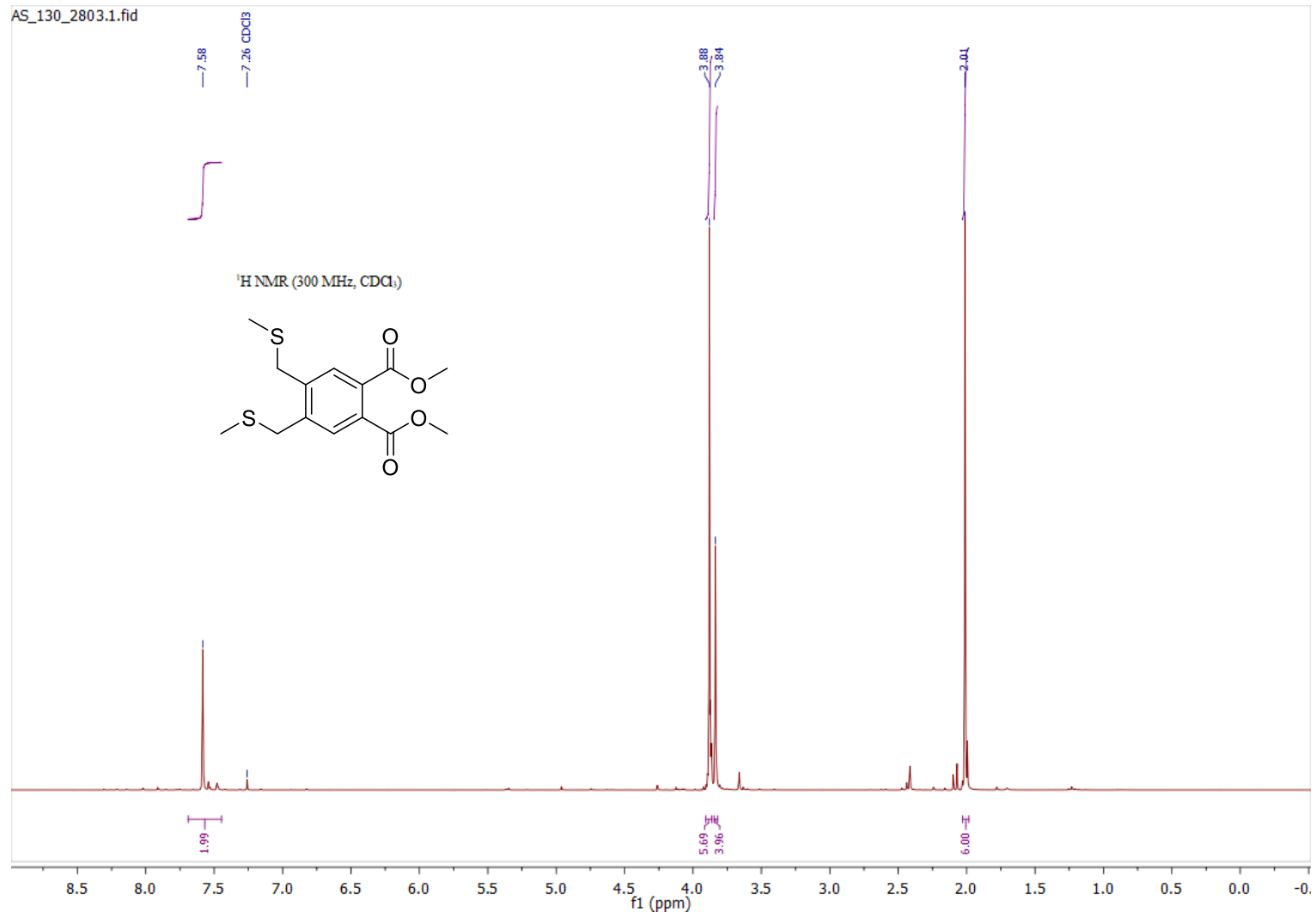
12. pielikums. Savienojuma **37a** ¹H-KMR spektrs



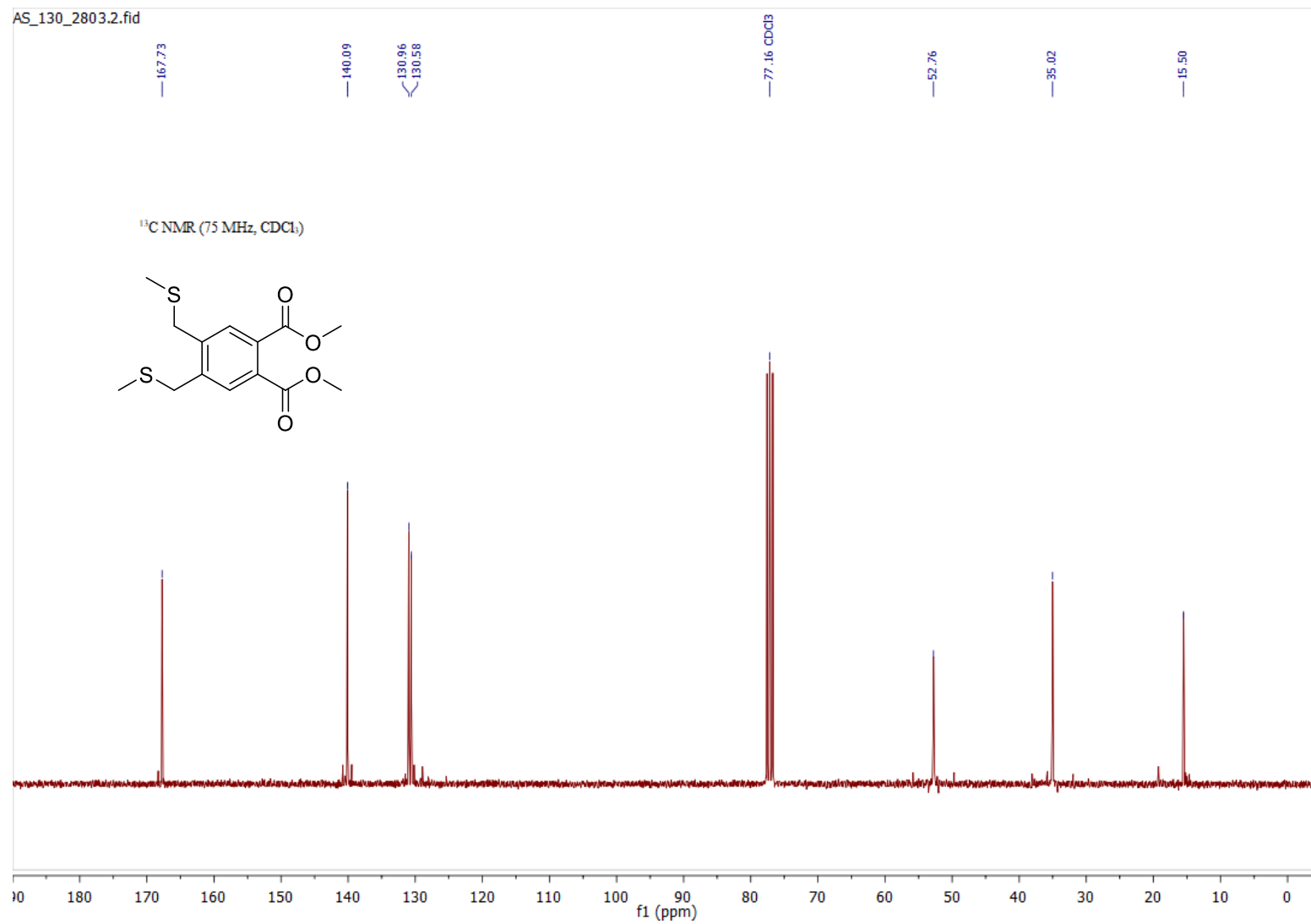
13. pielikums. Savienojuma **37a** ¹³C-KMR spektrs



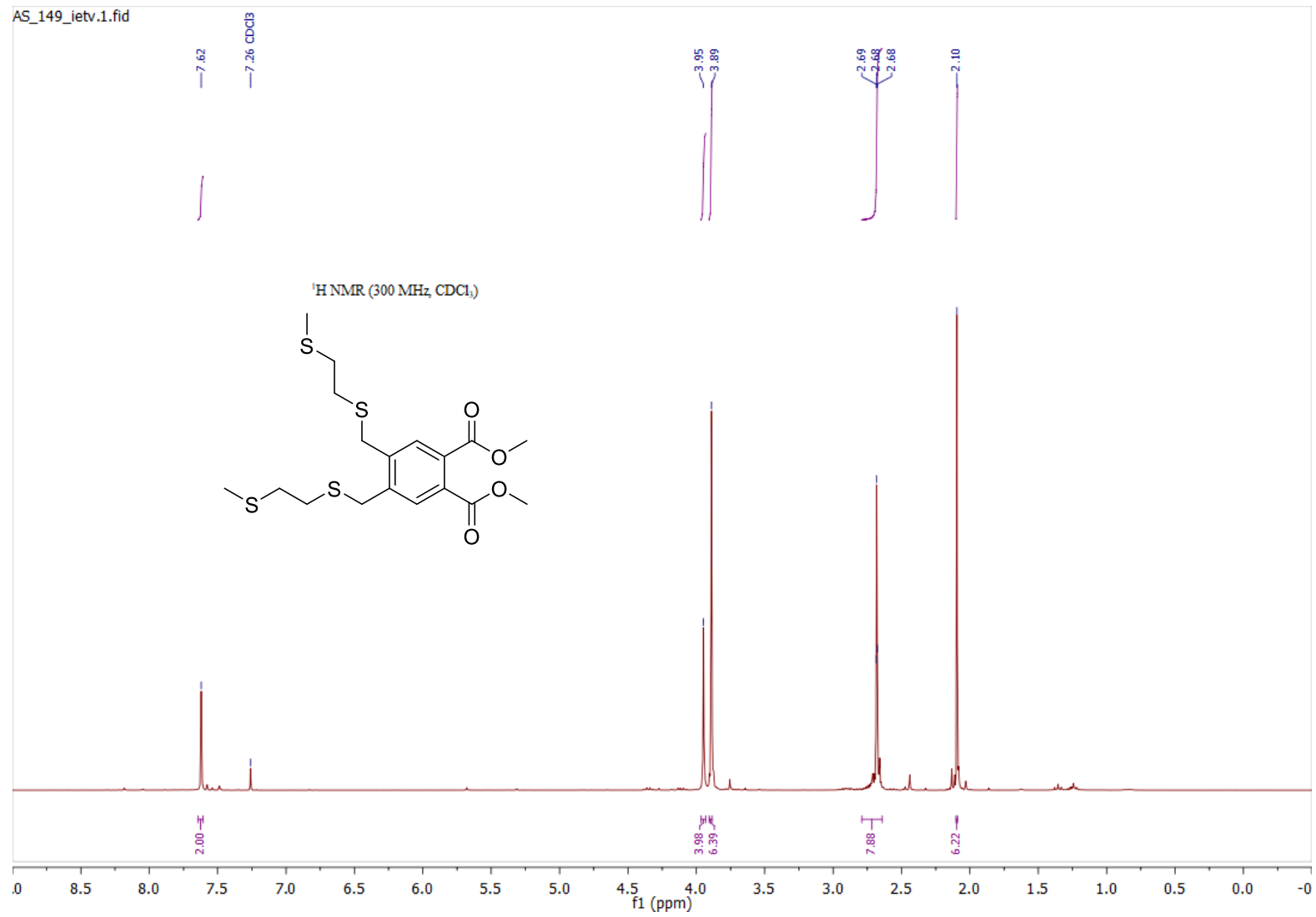
14. pielikums. Savienojuma **37e** ¹H-KMR spektrs



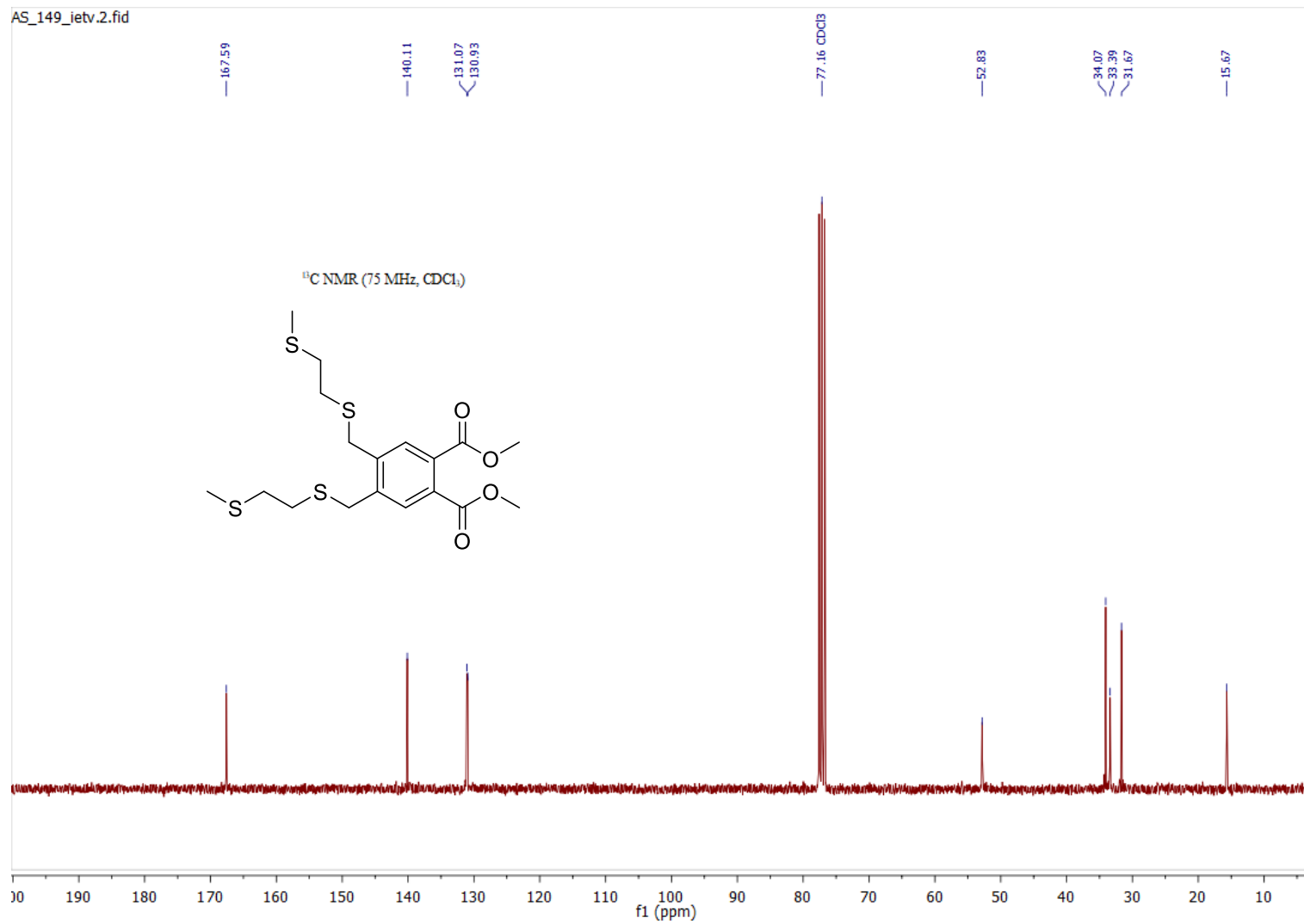
15. pielikums. Savienojuma **37e** ^{13}C -KMR spektrs



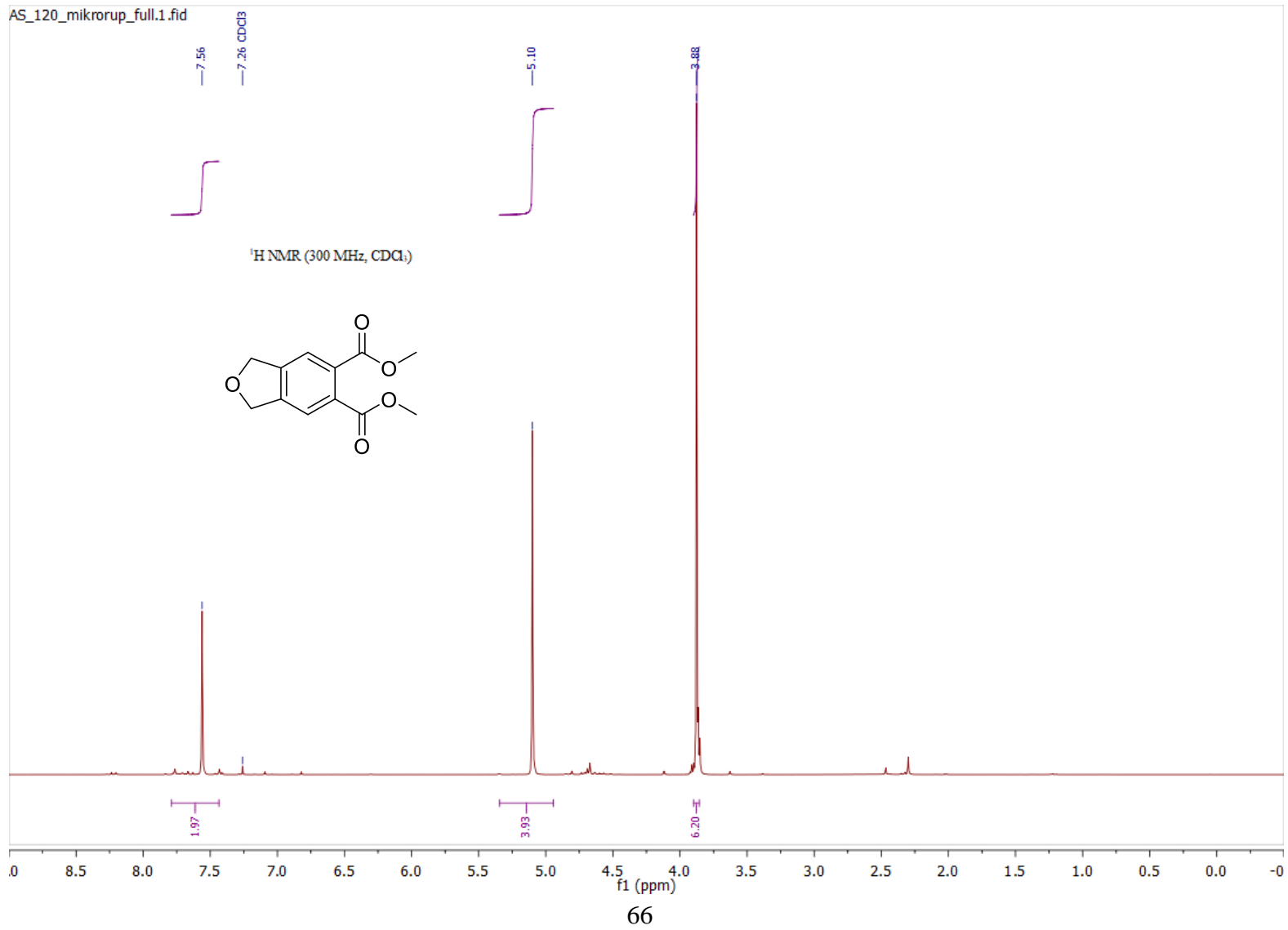
16. pielikums. Savienojuma **37f** ^1H -KMR spektrs



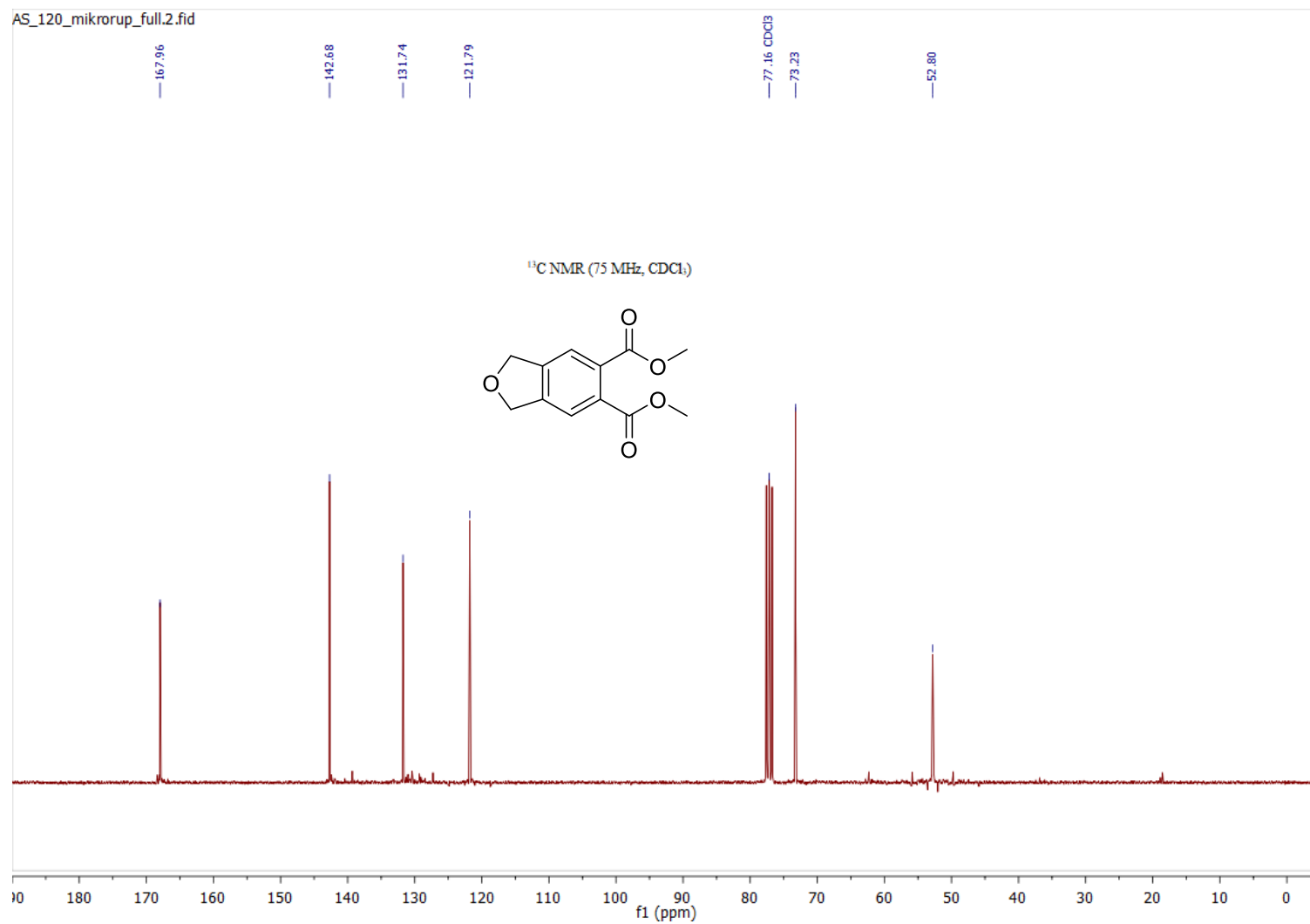
17. pielikums. Savienojuma **37f** ¹³C-KMR spektrs



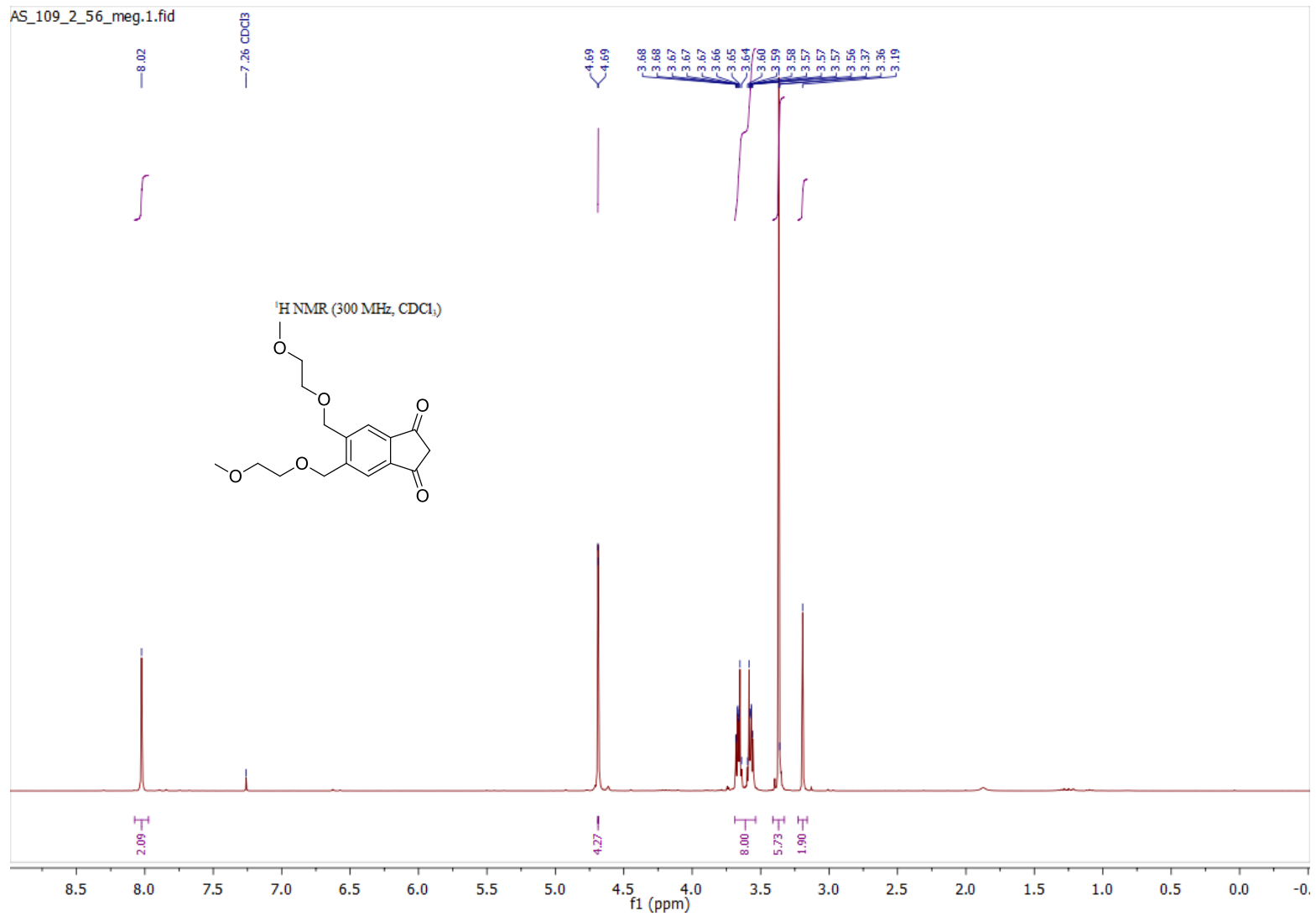
18. pielikums. Savienojuma **37d** ^1H -KMR spektrs



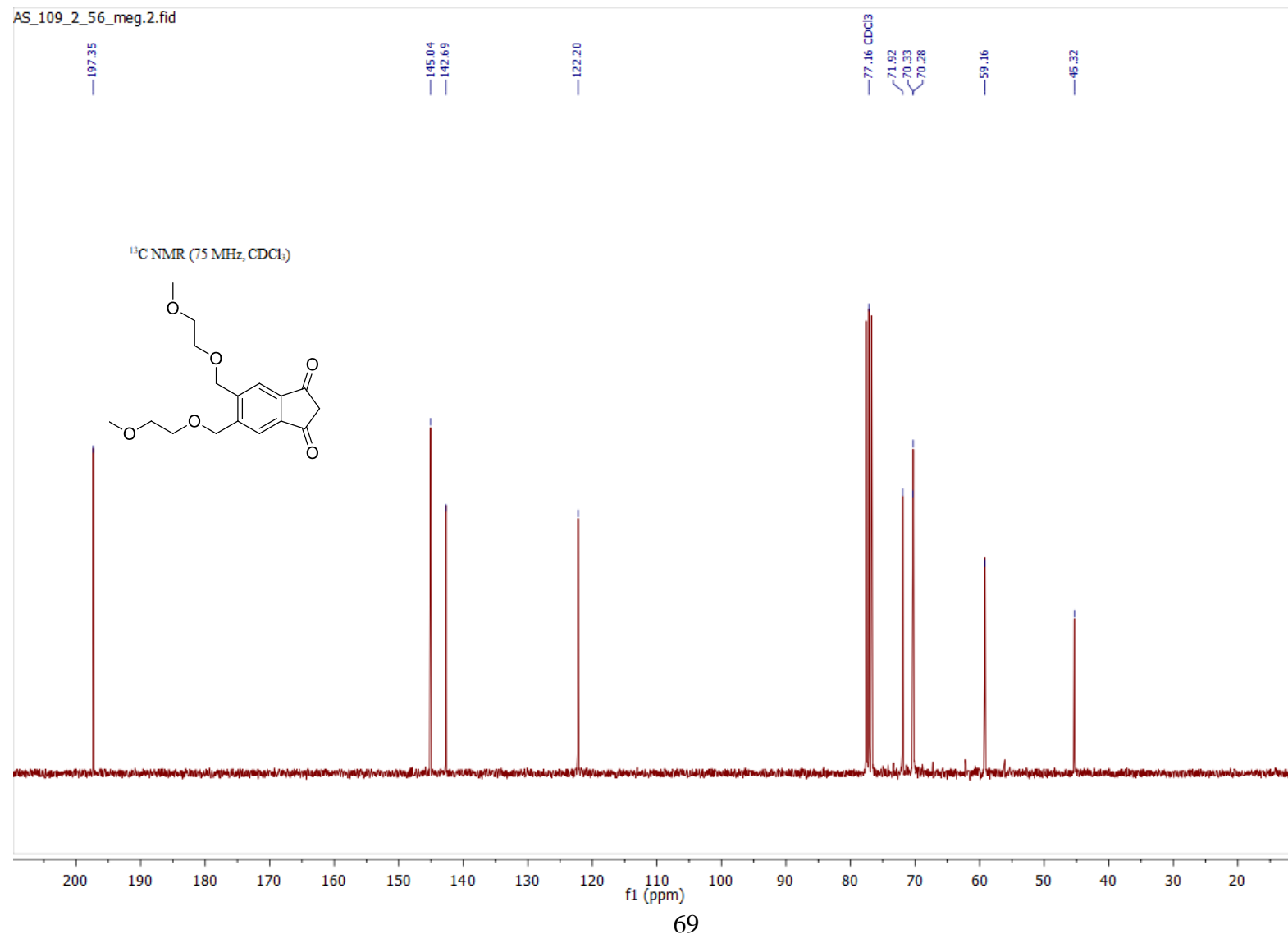
19. pielikums. Savienojuma **37d** ^{13}C -KMR spektrs



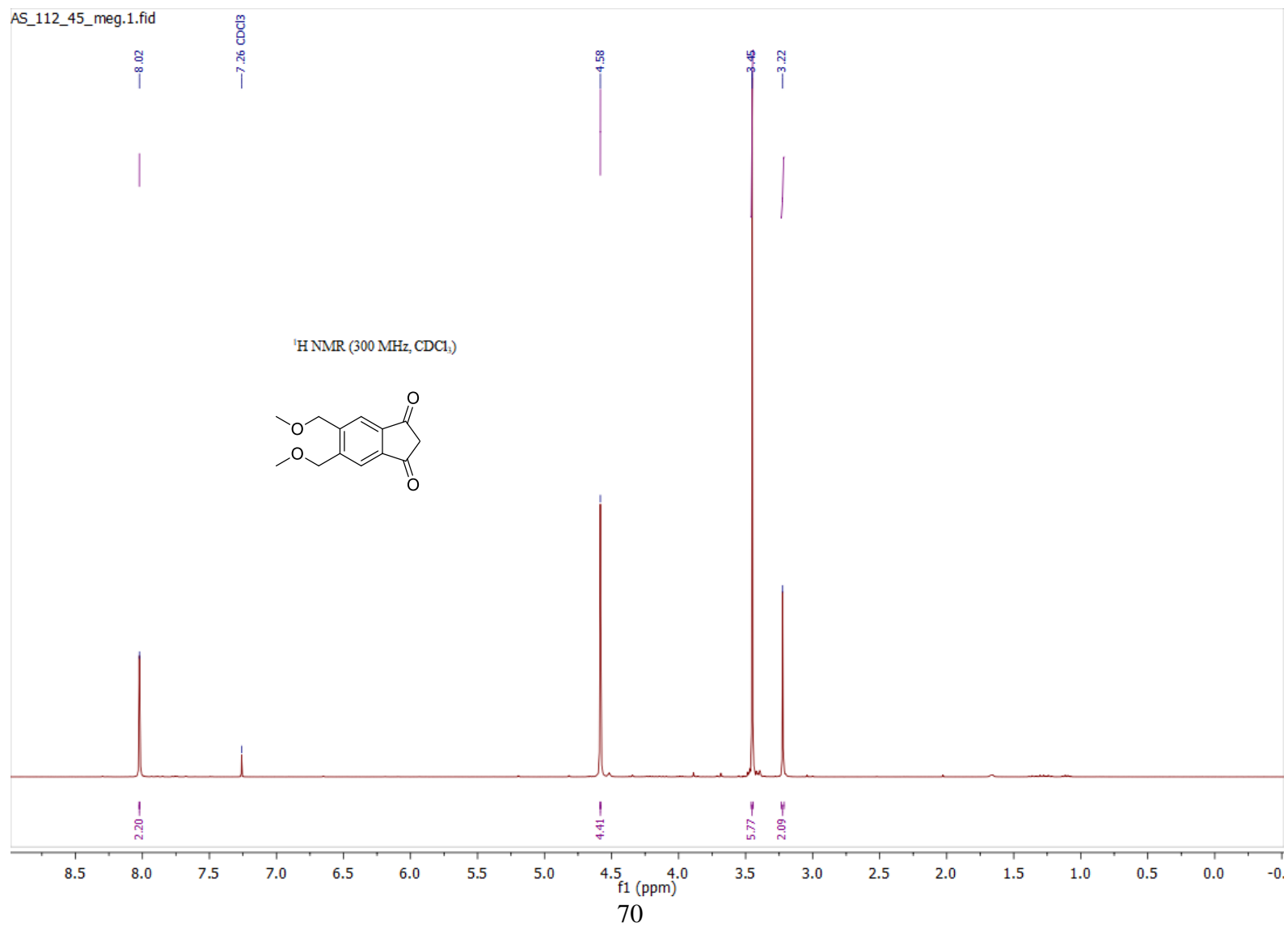
20. pielikums. Savienojuma **39b** ¹H-KMR spektrs



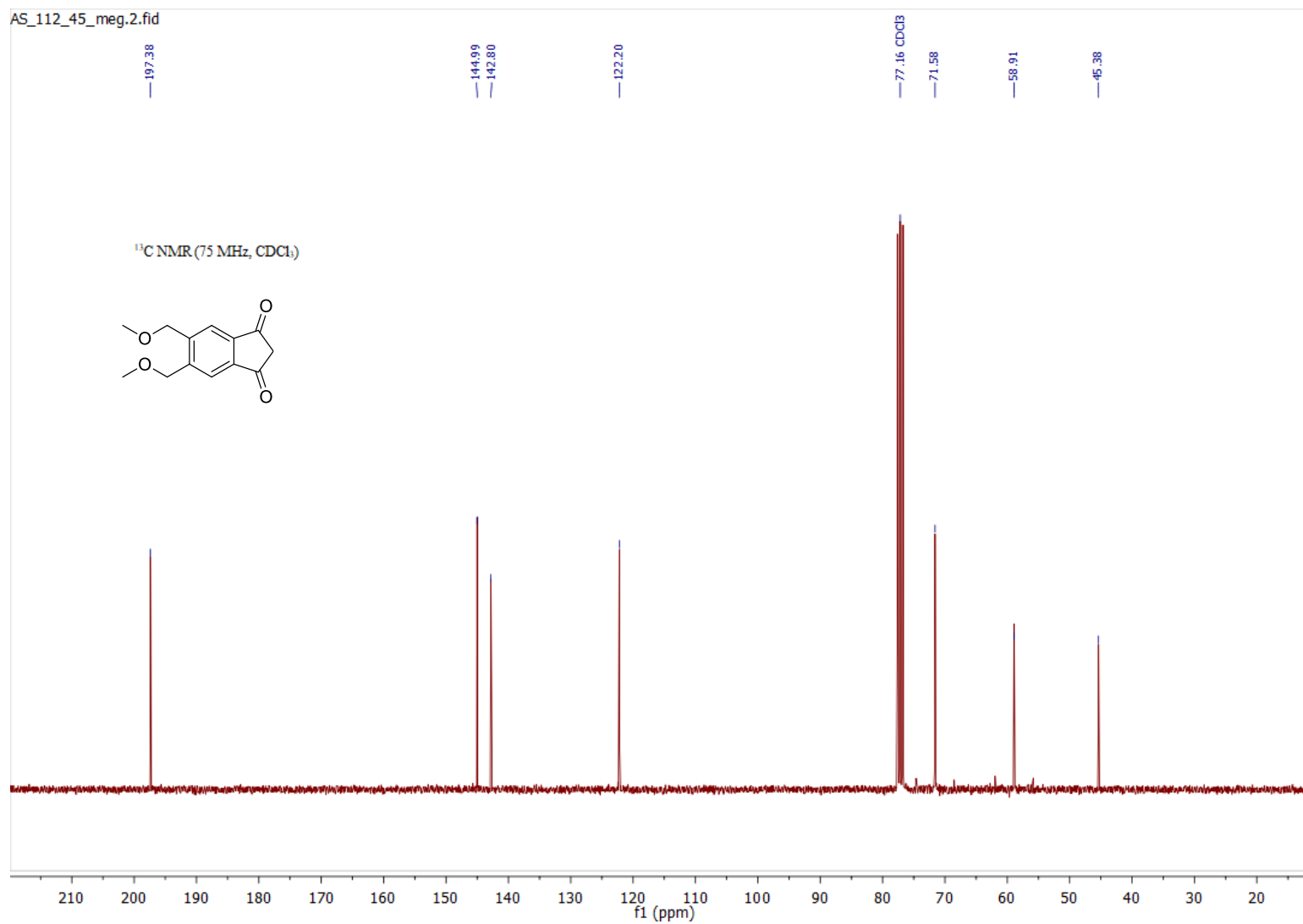
21. pielikums. Savienojuma **39b** ^{13}C -KMR spektrs



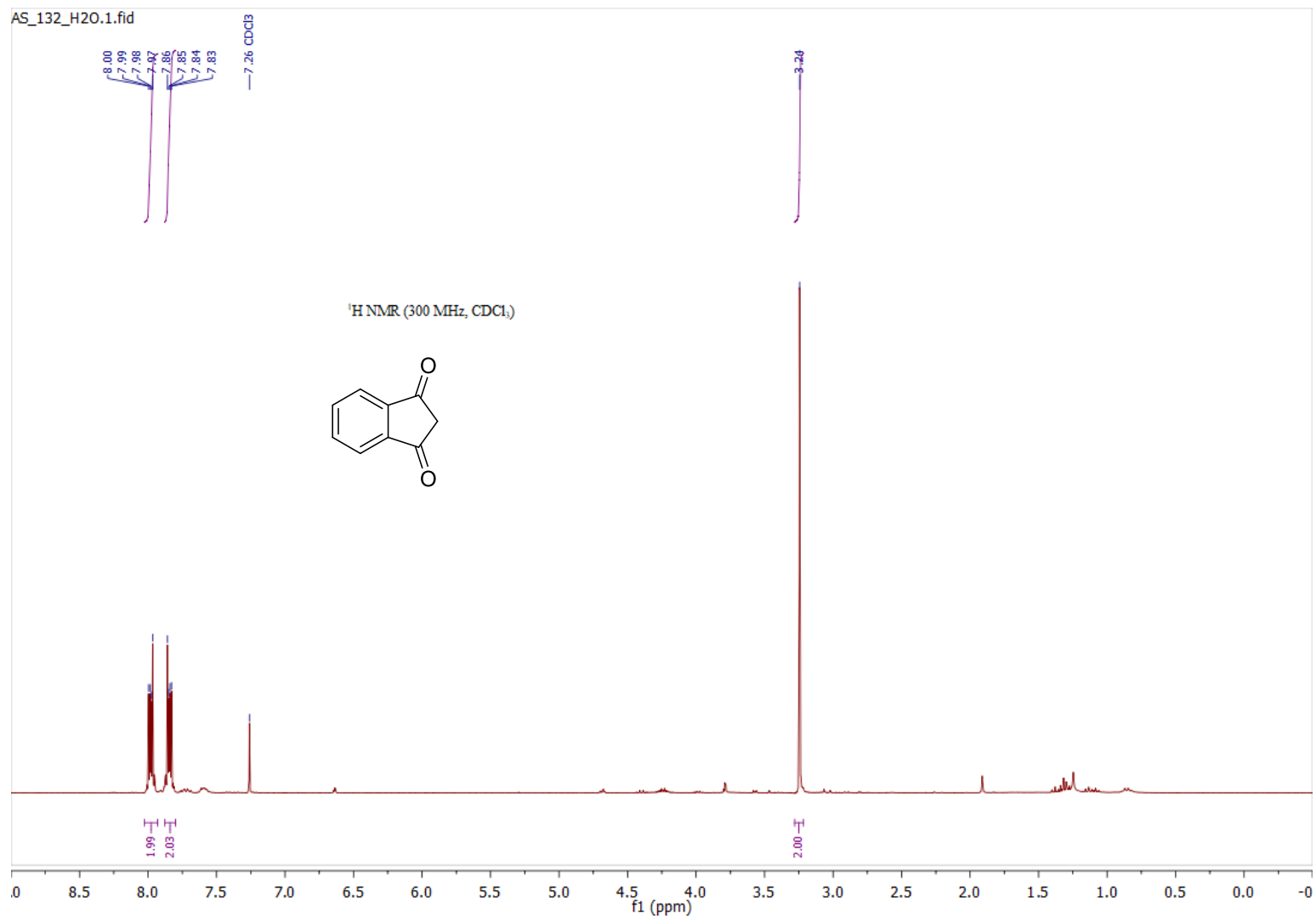
22. pielikums. Savienojuma **39a** ¹H-KMR spektrs



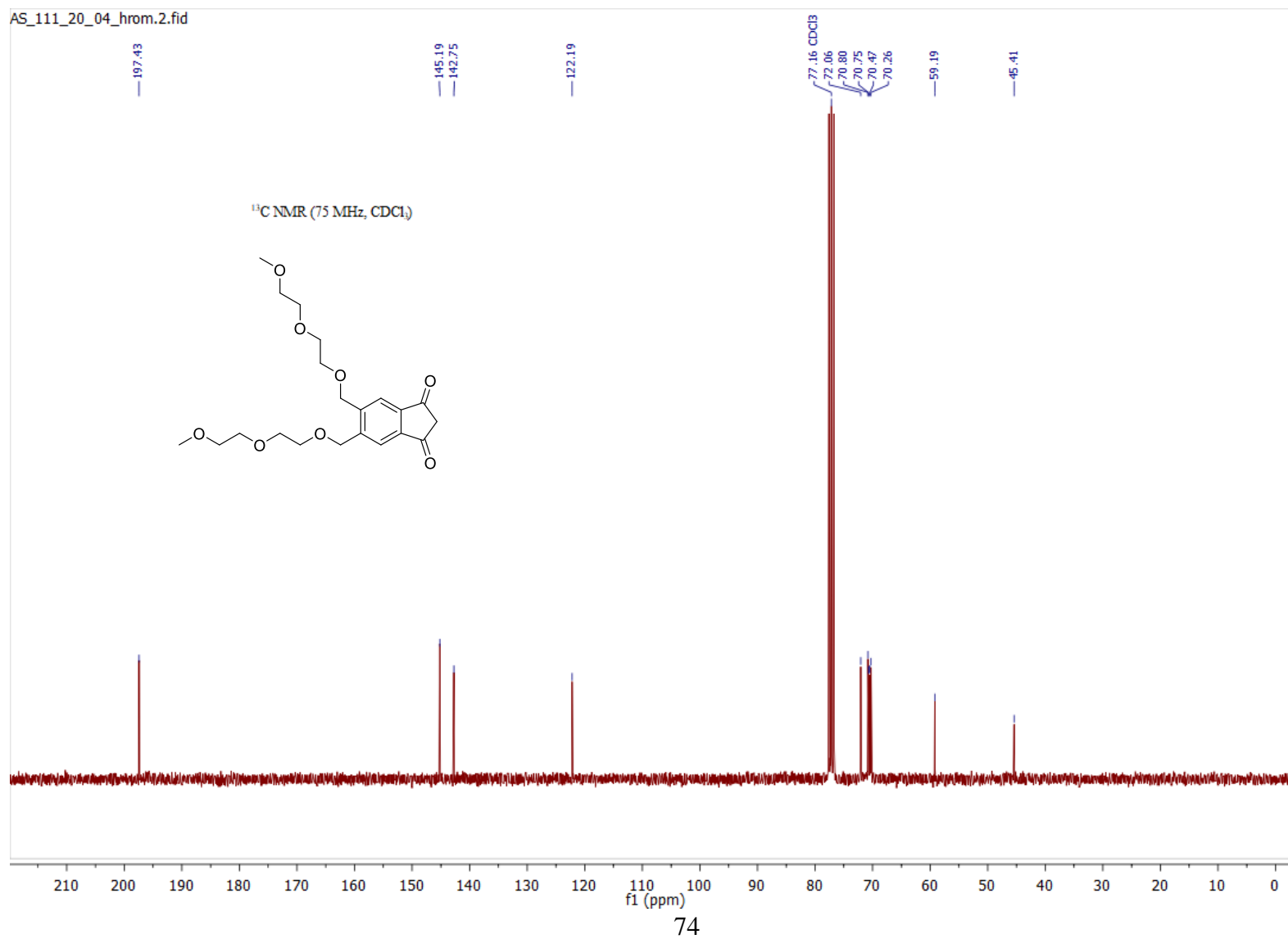
23. pielikums. Savienojuma **39a** ¹³C-KMR spektrs



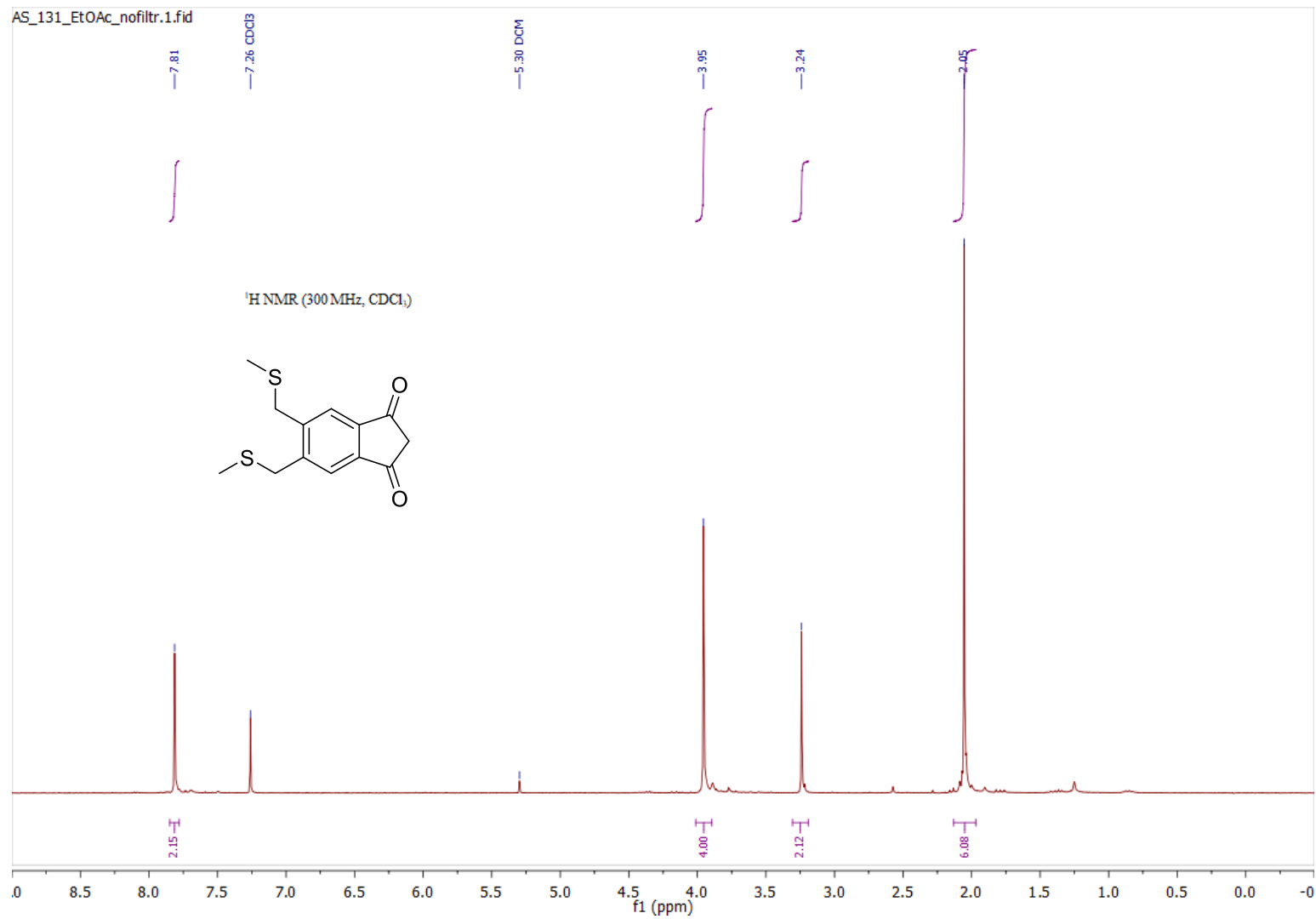
24. pielikums. Savienojuma **28** ^1H -KMR spektrs



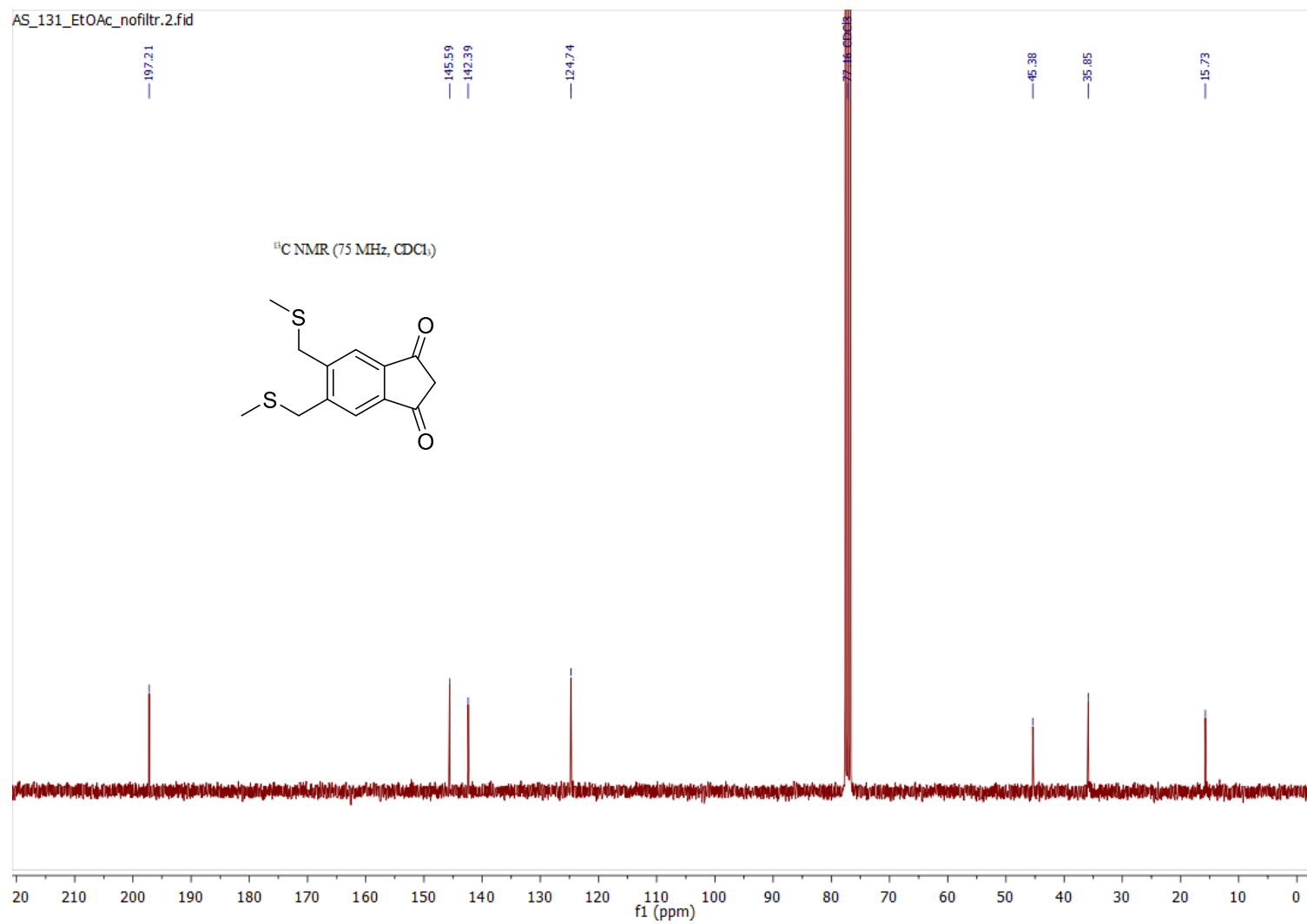
26. pielikums. Savienojuma **39c** ^{13}C -KMR spektrs



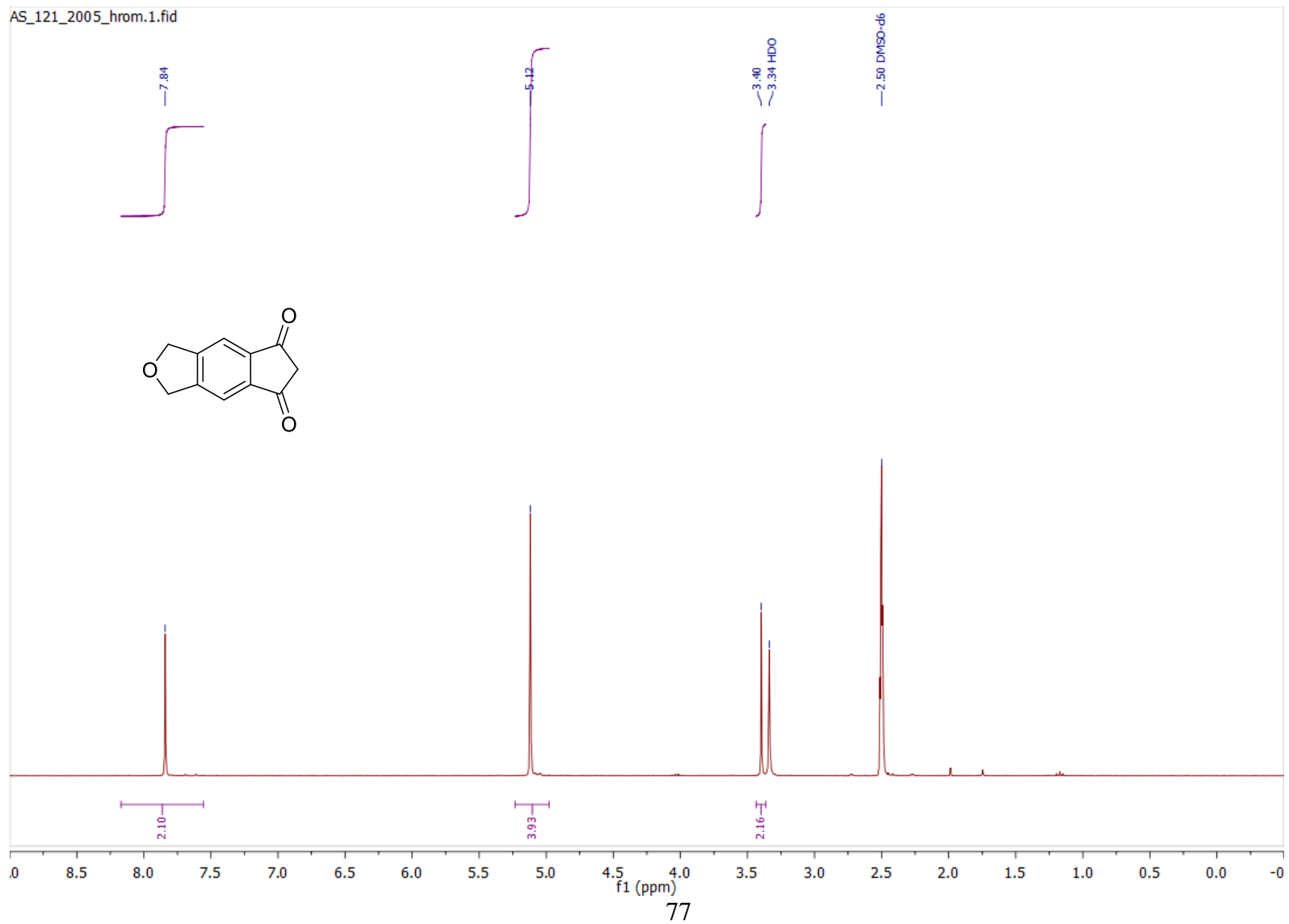
27. pielikums. Savienojuma **39e** ^1H -KMR spektrs



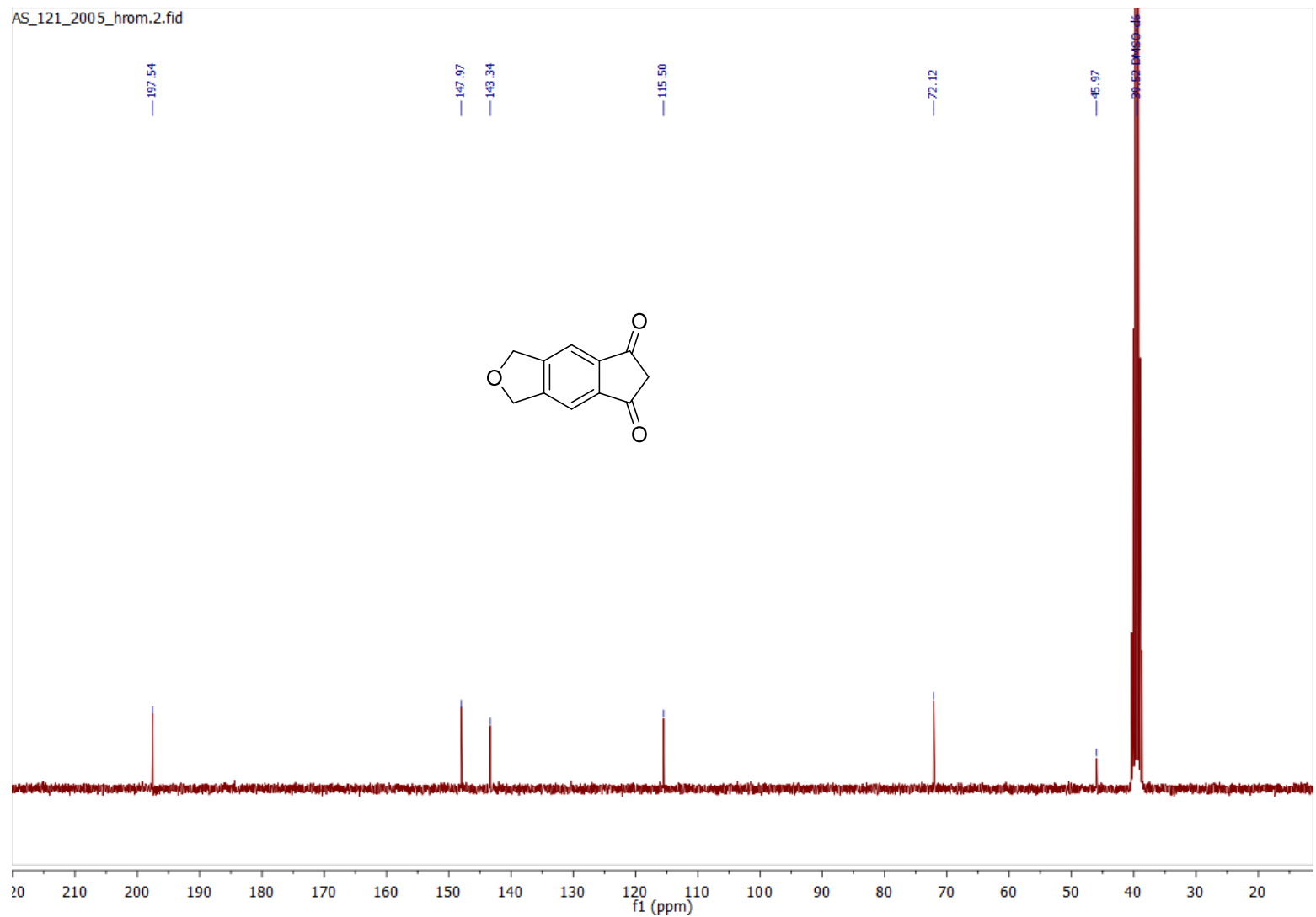
28. pielikums. Savienojuma **39e** ^{13}C -KMR spektrs



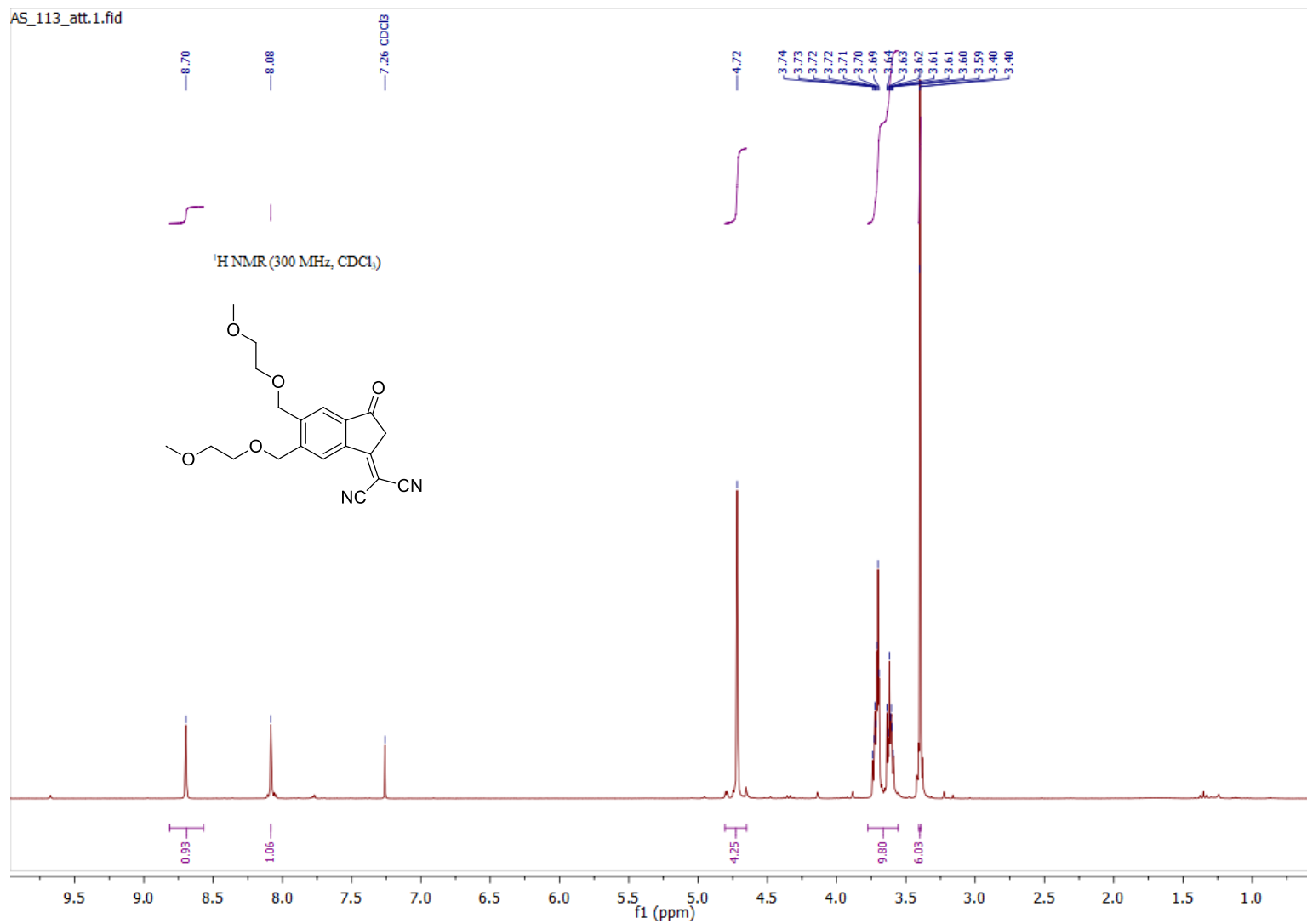
29. pielikums. Savienojuma **39d** ¹H-KMR spektrs



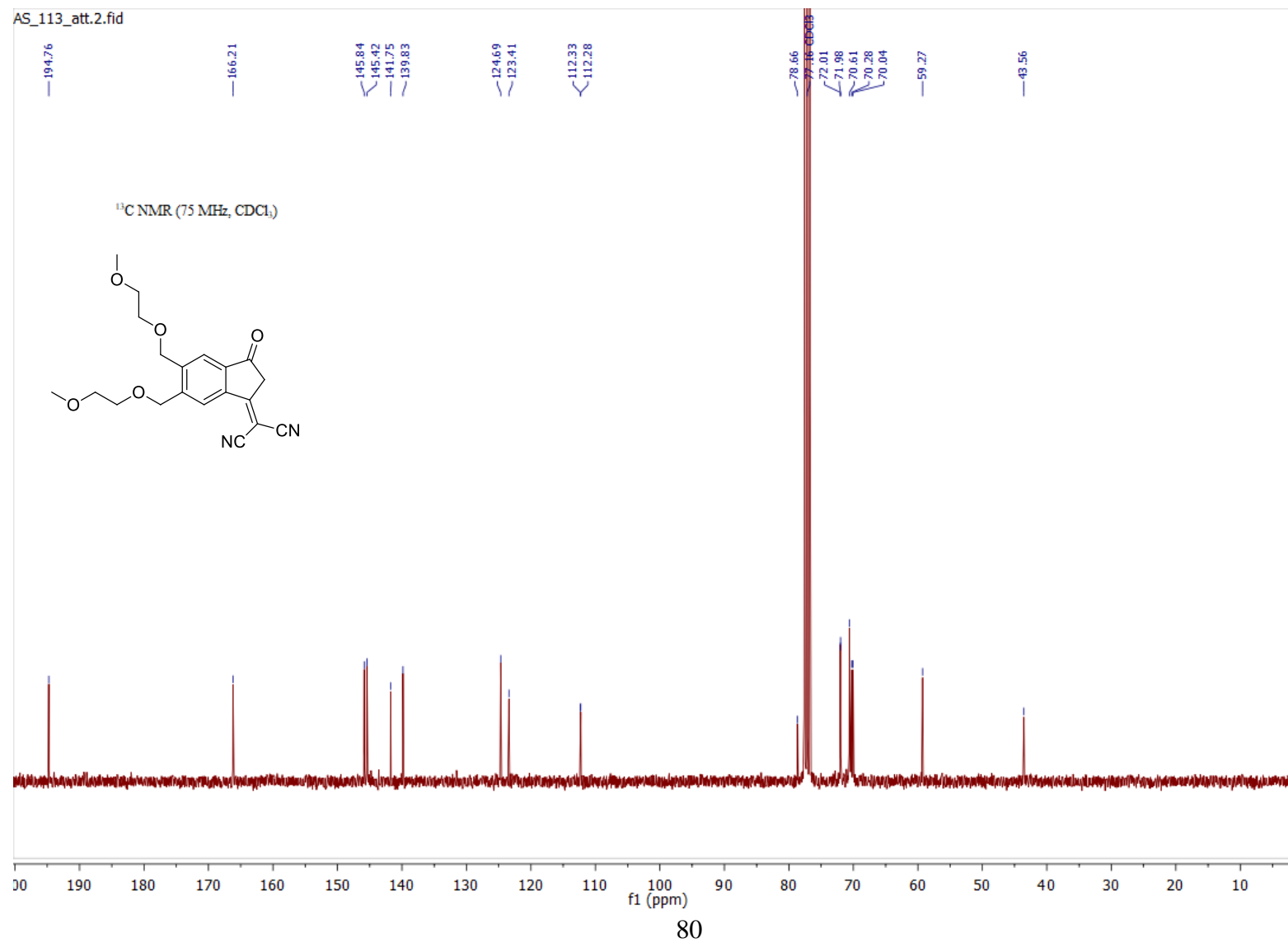
30. pielikums. Savienojuma **39d** ¹³C-KMR spektrs



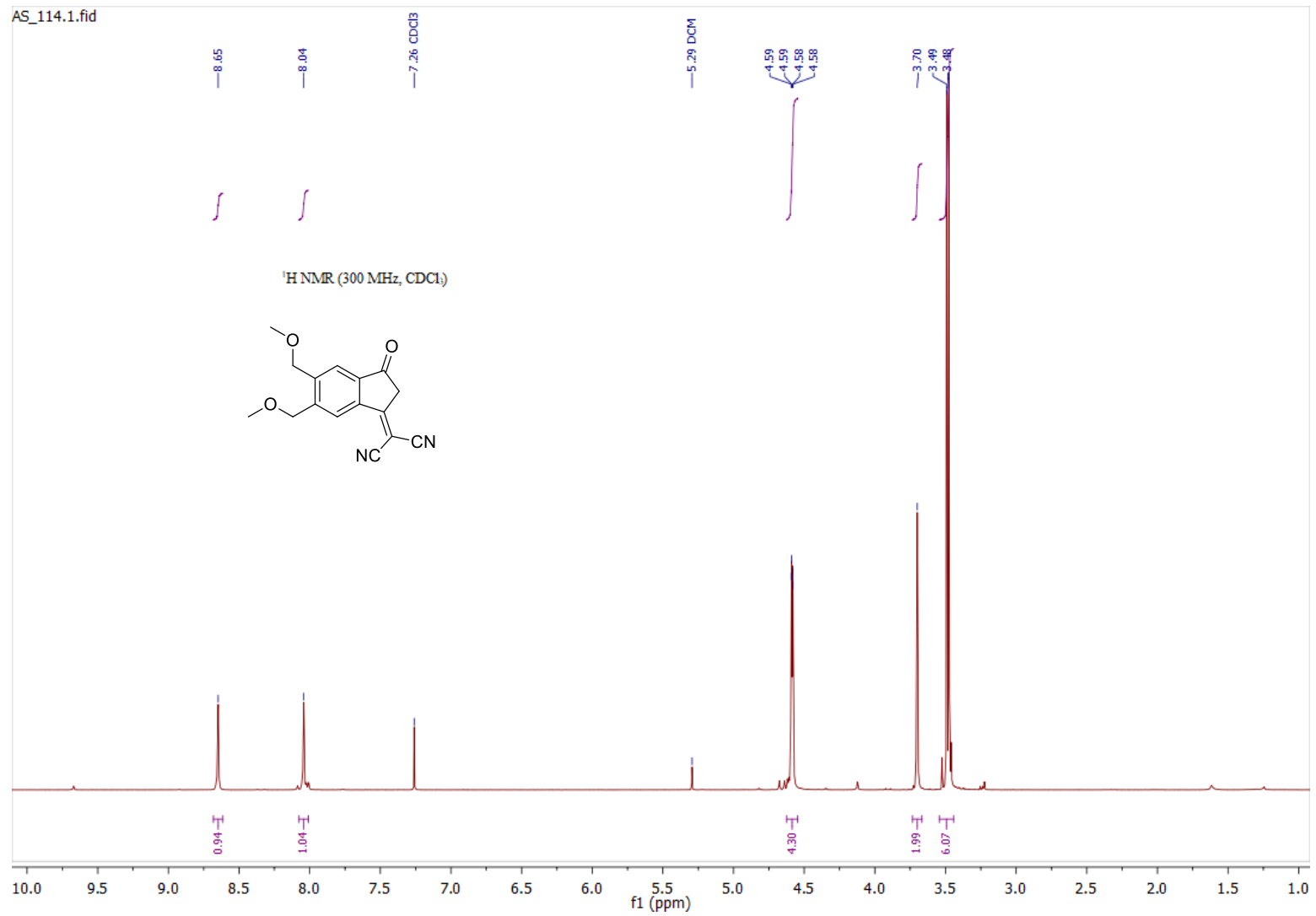
31. pielikums. Savienojuma **42b** ¹H-KMR spektrs



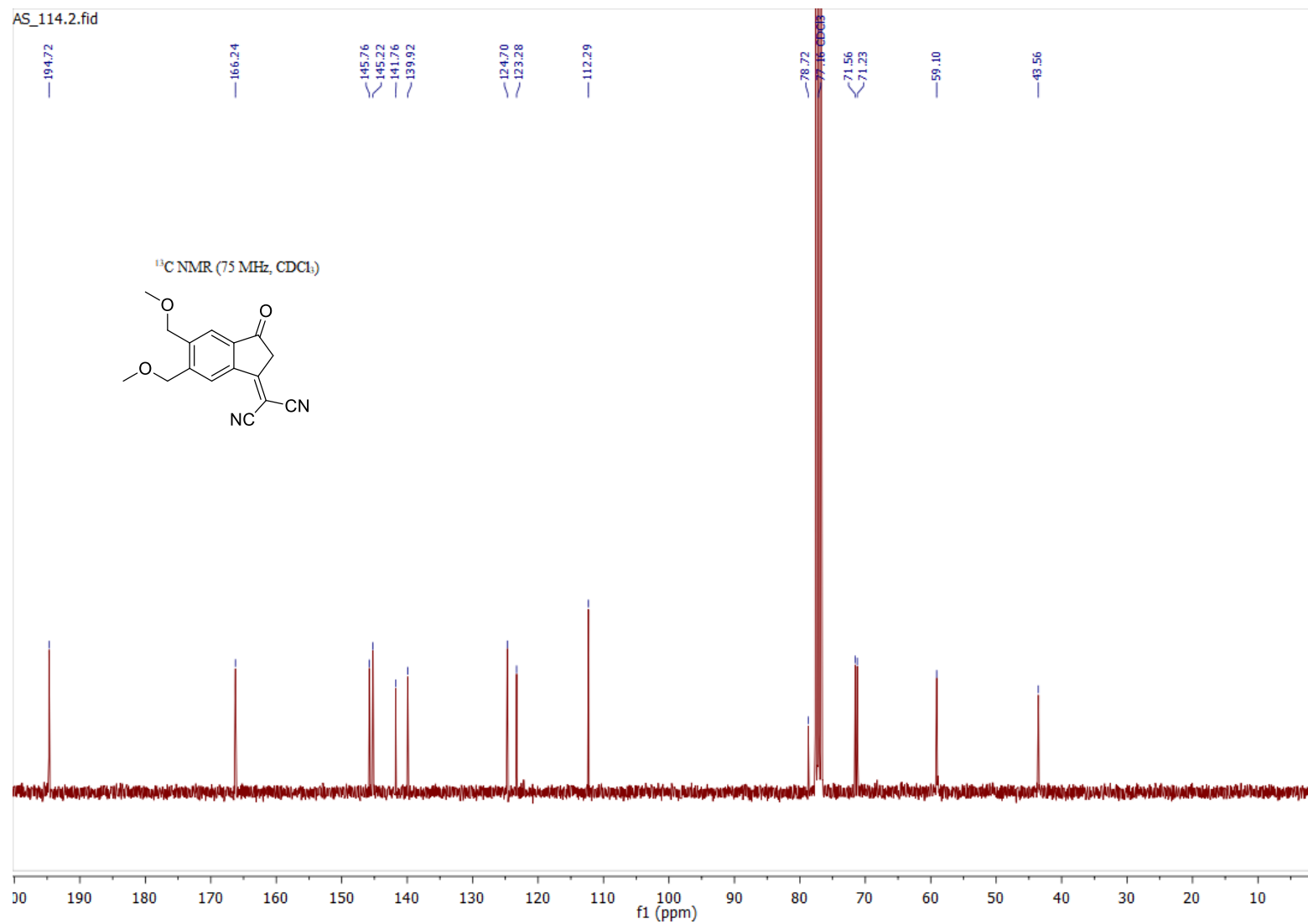
32. pielikums. Savienojuma **42b** ¹³C-KMR spektrs



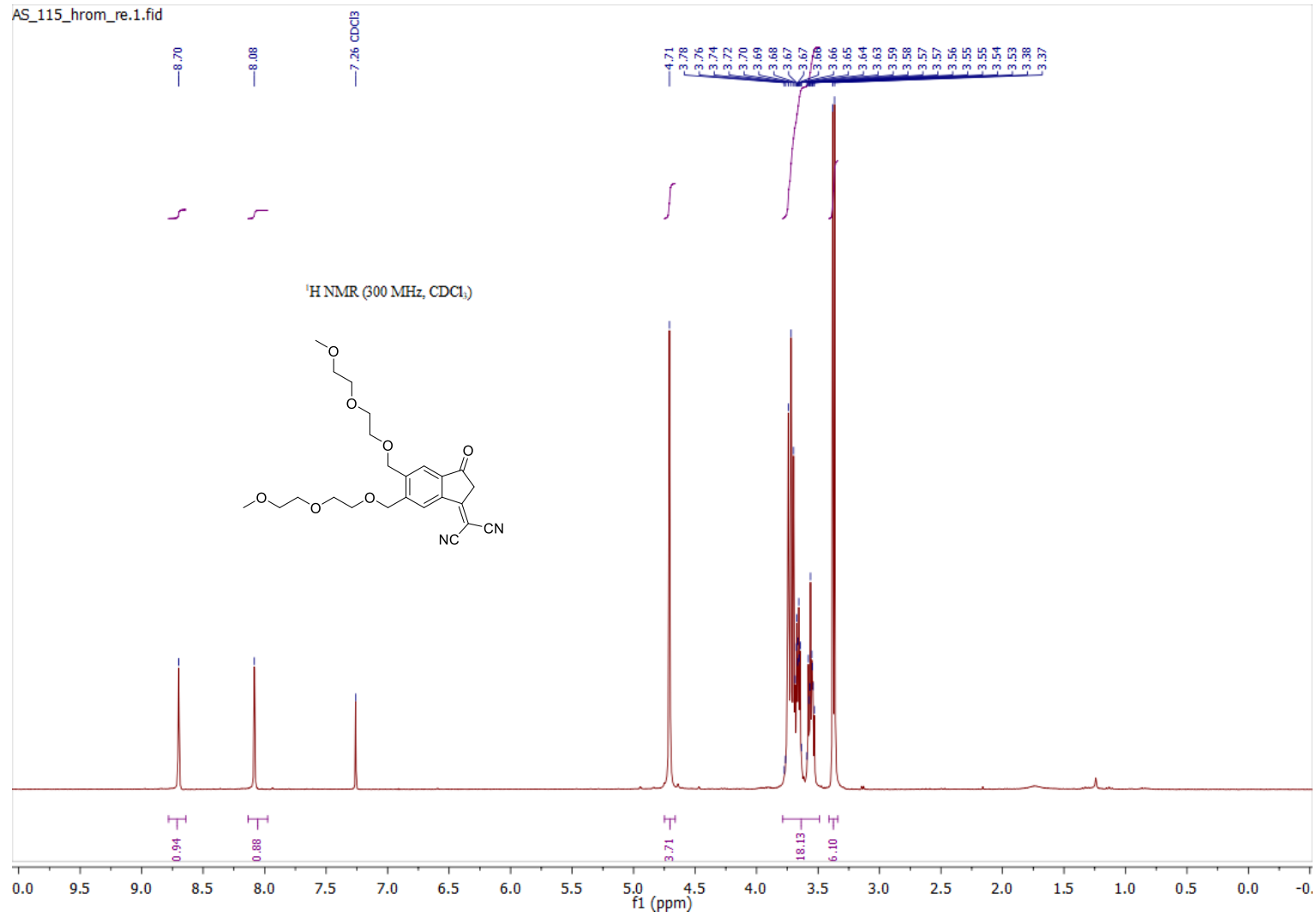
33. pielikums. Savienojuma **42a** ¹H-KMR spektrs



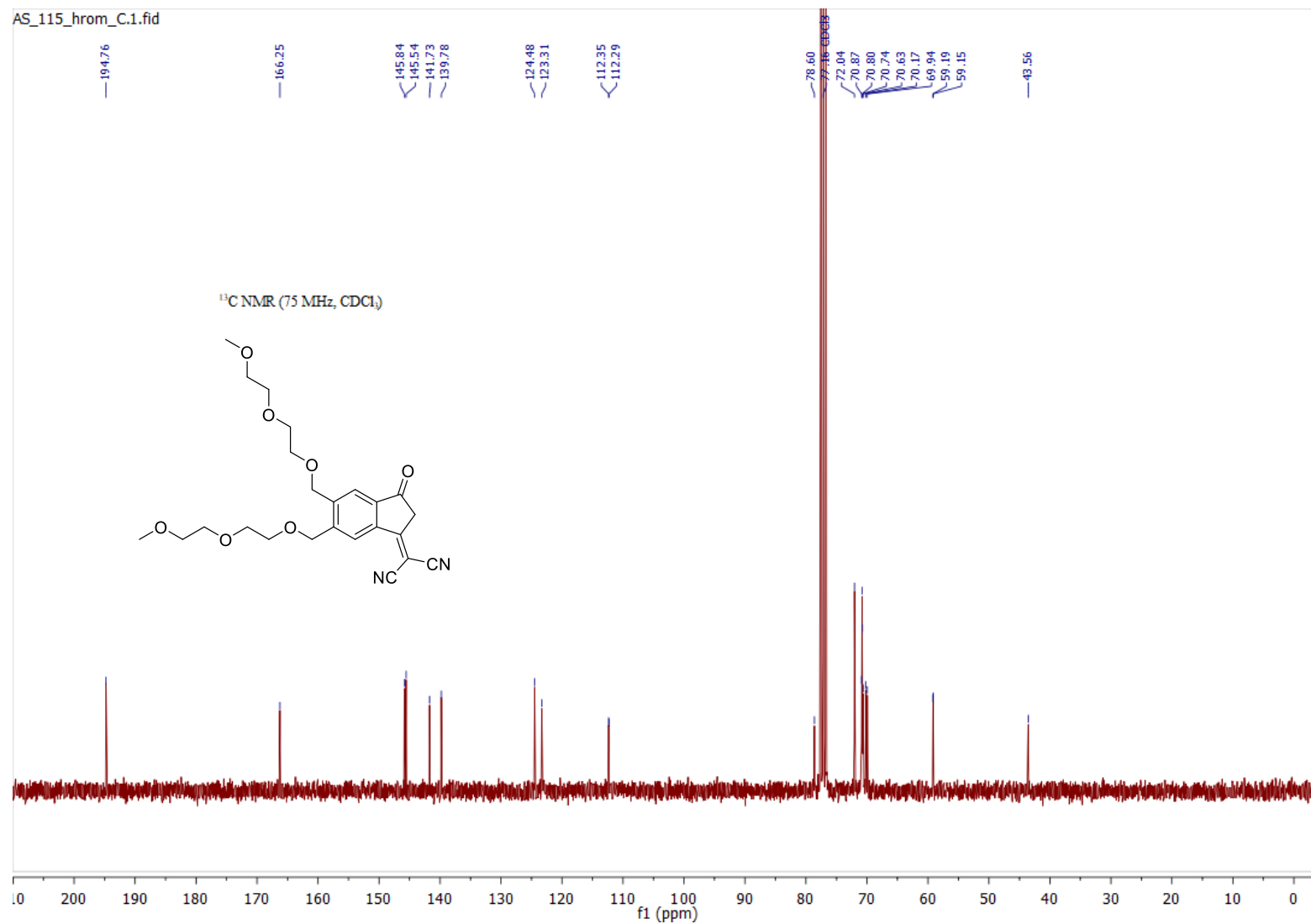
34. pielikums. Savienojuma **42a** ^{13}C -KMR spektrs



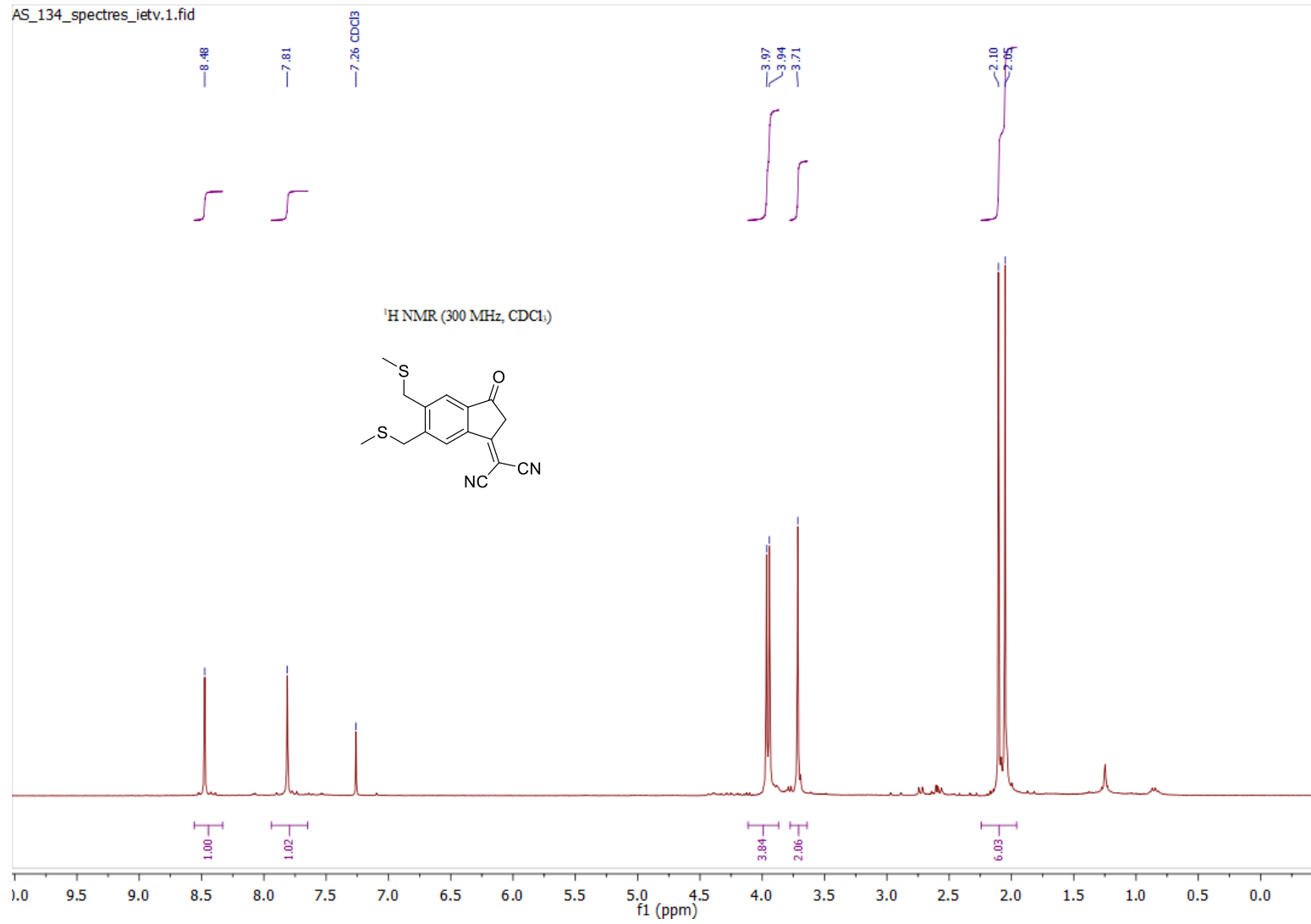
35. pielikums. Savienojuma 42c ¹H-KMR spektrs



36. pielikums. Savienojuma **42c** ^{13}C -KMR spektrs



37. pielikums. Savienojuma **42e** ¹H-KMR spektrs



38. pielikums. Savienojuma **42e** ^{13}C -KMR spektrs

