

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**KATALĪTISKAS MALEĪNSKĀBES IZOIMĪDU
DĪLSA – ALDERA REAKCIJAS**

BAKALaura DARBS

Autors: **Kristīne Tiltiņa**

Studenta apliecības Nr.: kt12034

Darba vadītājs: Dr. Chem., doc. Igors Kļimenkovs

RĪGA

2015

KOPSAVILKUMS

Katalītiskas Maleīnskābes izoimīdu Dīlsa – Aldera reakcijas. Tiltiņa K., darba vadītājs
Dr. chem.,doc. Kļimenkovs I. Bakalaura darbs, 45 lappuses, 15 attēli, 1 tabula, 24 literatūras
avoti, 2 pielikums. Latviešu valodā.

MALEĪNSKĀBES IZOIMĪDI, DĪLSA – ALDERA REAKCIJA, ŪDEŅRAŽA
SAITES, TIOURĪNVIELAS, IS SPEKTROSKOPIJA, KMR SPEKTROSKOPIJA

Darbā, izmantojot IS spektroskopiju noskaidrota dažādu ūdeņraža saišu veidojošu
katalizatoru ietekme uz maleīnskābes izoimīdu (konkrēti - MS neopentilizoimīda) Dīlsa –
Aldera reakcijas ar diēniem produkta rašanās ātrumu. Maleīnskābes izoimīds iegūts
izmantojot spēcīgu dehidratējošo reaģentu dicikloheksilkarbodiimīdu.

ABSTRACT

Catalytic Diels – Alder reactions of maleisoimides. Tiltiņa K., supervisor Dr. chem., doc. Klimenkovs I. Bachelor's thesis, 45 pages, 15 figures, 1 table, 24 literature references, 2 appendices. In Latvian.

MALEISOIMIDES, DIELS – ALDER REACTION, HYDROGEN BONDS, THIOUREAS, IR SPECTROSCOPY, NMR SPECTROSCOPY

The influence of diverse hydrogen bond catalysts on Diels – Alder reaction of maleisoimides (maleic neopentylisoimide) was observed using IR spectroscopy. Maleisoimide was synthesized by dehydration of monoamide with strong dehydrating reagent dicyclocarbodiimide (DCC)

SATURS

IEVADS.....	5
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	6
1.1. Maleīnskābes izoimīdu Dīlsa – Aldera reakcijas.....	6
1.2. Divas deņražā saites veidojošie katalizatori Dīlsa – Aldera reakcijās	8
1.3. Trīs ūdeņražā saišu veidojošu katalizatoru izmantošana Dīlsa – Aldera reakcijās....	11
1.4. Ūdeņražā saišu katalizatoru sintēze.....	12
2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	14
2.1. Maleīnskābes neopentilizoimīda sintēze.....	14
2.2. Ūdeņražā saišu veidojošu katalizatoru sintēze.....	15
2.3. Katalītiskas maleīnskābes izoimīdu Dīlsa – Aldera reakcijas.....	19
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	30
3.1. Maleīnskābes neopentilizoimīda sintēze.....	31
3.2. Ūdeņražā saites veidojošu katalizatoru sintēze.....	32
3.3. Katalītiskas maleīnskābes neopentilizoimīda Dīlsa – Aldera reakcijas.....	36
SECINĀJUMI	43
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	44
1. PIELIKUMS. Sintezēto vielu un pētīto reakcijas maisījumu infrasarkanie spektri.....	46
2. PIELIKUMS. Sintezēto vielu un pētīto reakcijas maisījumu ¹ H KMR un ¹³ C KMR spektri.....	79

IEVADS

Pēdējo gadu laikā veikti un ievērtību guvuši samērā daudz pētījumi par ūdeņraža saišu katalizatoriem un to ietekmi uz dažādām organiskām reakcijām, kā, piemēram, Mihaela pievienošanas vai Dīlsa – Aldera reakcijām. Tiek uzskatīts, ka, pateicoties ūdeņraža saitēm, tiek katalizētas arī cilvēka organismā notiekošās bioķīmiskās reakcijas.

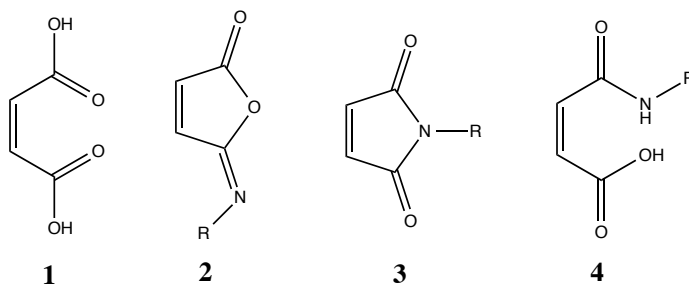
Viena no svarīgākajām organiskajām reakcijām ir Dīlsa – Aldera reakcija, kas pieder pie ciklopievienošanas reakcijām. Reakcijā, izmantojot maleīnskābes anhidrīdu, imīdus un izoimīdus, iespējams iegūt dažādus sešlocekļu ciklus. Šīs reakcijas ātrumu ietekmē dažādi aspekti, piemēram, aizvietotāju elektrondonorās un elektronakceptorās īpašības.

Bakalaura darba mērķis ir sintezēt tiourīnvielas un ditiobiureta atvasinājumus, kas būtu spējīgi būt trīs ūdeņraža saišu donori, un veikt maleīnskābes izoimīdu Dīlsa – Aldera reakcijas sintezēto un pēc struktūras līdzīgo komerciāli pieejamo katalizatoru klātienē.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Maleīnskābes izoimīdu Dīlsa – Aldera reakcijas

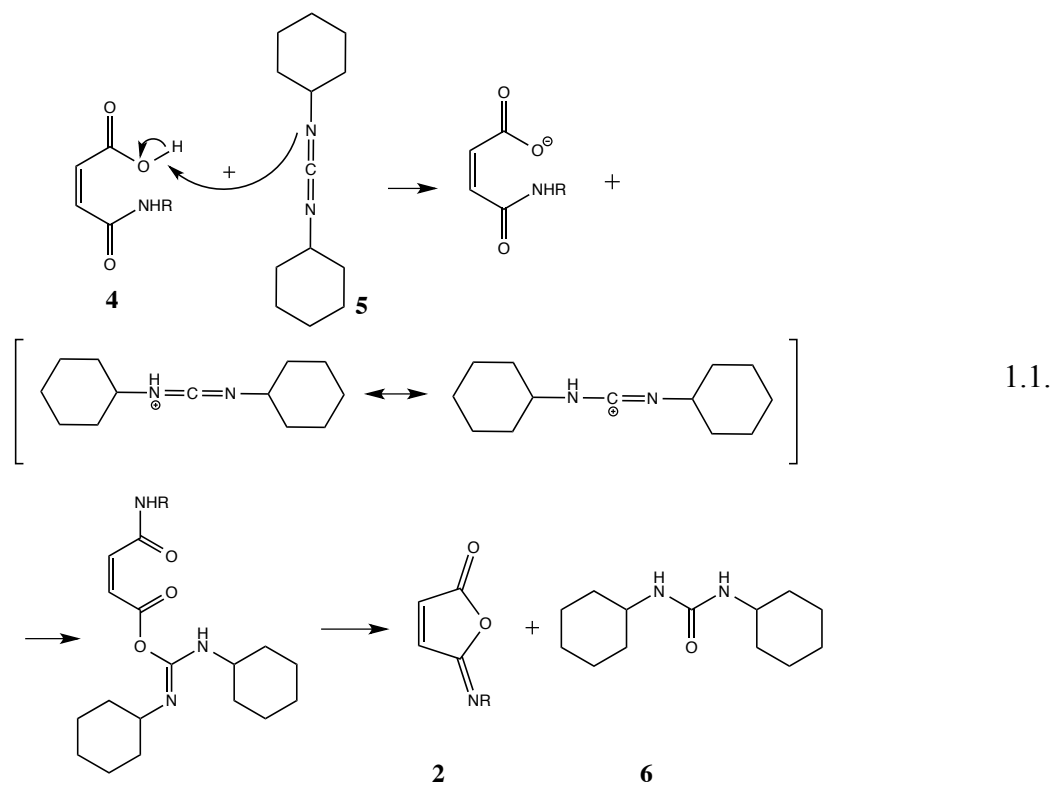
Raksturojums. Imīdi ir *N,N*-diacilēti savienojumi, savukārt izoimīdi to izomēri. Tā kā maleīnskābe (**1**) ir divvērtīga skābe, tās veidotie imīdi (**3**) un izoimīdi (**2**) ir heterocikliski pieclocēkļu savienojumi.



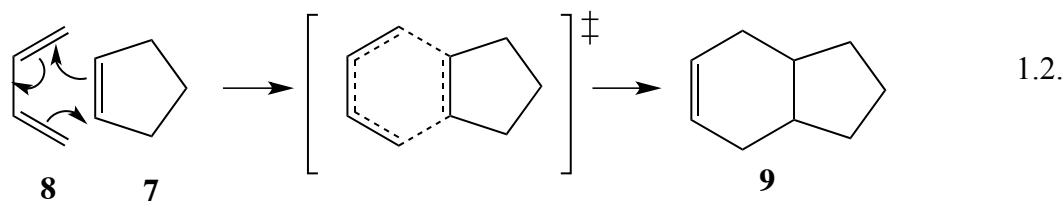
Iegūšana. Maleīnskābes izoimīdus iegūst, dehidratējot tās monoamīdus (**4**). Lai gan izoimīds **2** ir šīs reakcijas kinētiskais produkts, tas rodas daudz vienkāršāk, un iegūt imīdus **3**, kas ir termodinamiskais produkts, šādā ceļā var būt grūtāk. Reakcija tiek veikta ar kinētisko kontroli, respektīvi, pazeminātā temperatūrā, tādējādi rodas tikai izoimīds **2**.

Šim mērķim tiek izmantots dicikloheksilkarbodiimīds (DCC) (**5**). Tā izmantošanas priekšrocības ir relatīvi augstā tīrība un augstie iznākumi reakcijas produktam, savukārt kā trūkumi uzskatāmi tā toksiskums un izraisītais kairinājums. Laba alternatīva DCC izmantošanai ir propānfosforskābes anhidrīds (T3P), kas nav toksisks un kairinošs. [1]

Reakcijas sākumā DCC deprotonē monoamīdu **4**, izveidojies anjons pievienojas imonija jonam pie C atoma un rodas O – acilizourīnviela, kurā notiek nukleofilā aizvietošana un rodas reakcijas produkti – MS izoimīds (**2**) un *N,N*-dicikloheksilurīnviela (**6**) (skat. 1.1. vien.), ko var viegli atdalīt no produkta, jo tā nešķīst izmantotajā šķīdinātājā (dihlormetānā).[1]

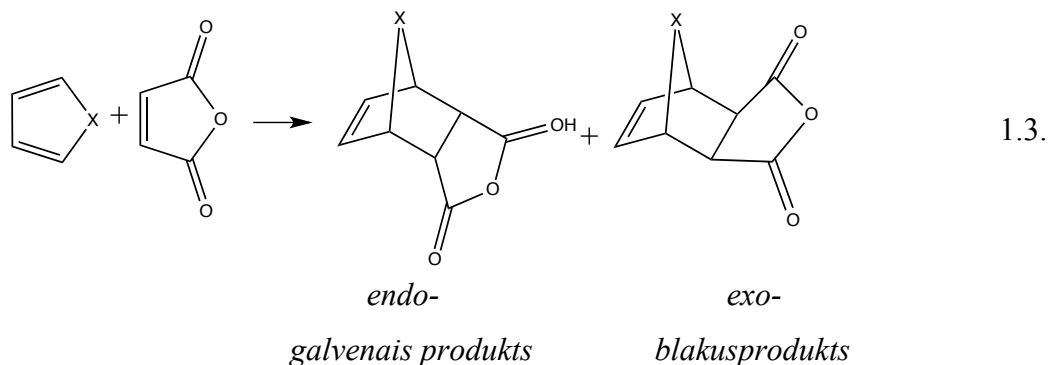


Izoimīdu Dīlsa – Aldera reakcijas. Dīlsa – Aldera reakcija ir pazīstamākā no [4+2] ciklopievienošanās reakcijām, kur divas π saites tiek pārveidotas divās jaunu ciklu veidojošās σ saitēs. Šai reakcijai ir tikai viens solis, un visu saišu šķelšana un veidošana notiek vienlaicīgi [2]. Reakcija noris starp dienofilu **7** un diēnu **8**. Dienofils ir alkēns vai alkīns, savukārt diēnam ir jābūt ar konjugētām dubultsaitēm. Reakciju mēdz saukt par [4+2] ciklopievienošanas reakciju, jo tajā iesaistās pavisam 6 π elektroni, no kuriem 4 ir diēnam, savukārt, 2 – diēnofilam. Reakcijas piemērs ir 1,3-butadiēna (**8**) reakcijas ar ciklopentēnu (**7**) (skat.1.2. vien.).

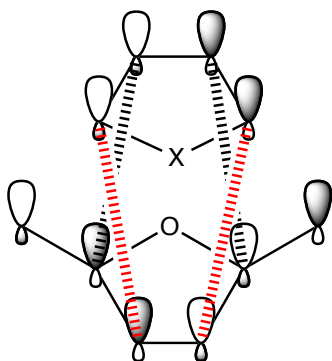


Reakcijas noris vieglāk, ja dienofils ir aizvietots ar elektronus atvelkošām funkcionālajām grupām (karbonilgrupas, karboksilgrupas), tādējādi, mainoties elektronu sadalījumam molekulā, viens no C=C dubultsaiti veidojošiem oglekļa atomiem iegūst pozitīvu daļlādiņu un līdz ar to pastiprinās tā elektrofilās īpašības [1]. Savukārt diēnu aktivitāti Dīlsa – Aldera reakcijās palielina elektrondonoras funkcionālās grupas, tās padara C=C dubultsaites veidojošos oglekļa atomus elektroniem bagātākus.

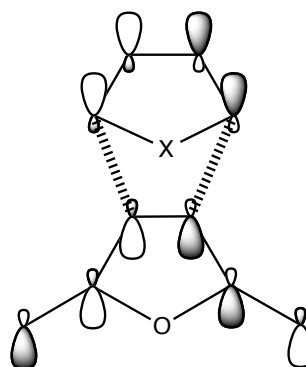
Dīlsa – Aldera reakcija lielākoties ir *endo*- selektīva (skat. 1.3. vien.), lai gan *exo*-produkts ir termodinamiskais produkts.



Tas skaidrojams ar *endo*- produkta pārejas stāvokļa stabilizāciju, kas rodas sekundārās orbitāļu mijiedarbības dēļ skat 1.1. un 1. 2. att., kas *exo*- produkta gadījumā neveidojas [3].



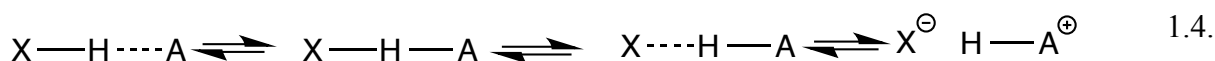
Attēls Nr. 1. 1. *Orbitāļu sekundārā mijiedarbība endo- pārejas stāvoklī*



Attēls Nr. 1.2. *Orbitāļu mijiedarbība exo- pārejas stāvoklī*

1.2. Ūdeņraža saišu veidojošie katalizatori Dīlsa – Aldera reakcijās

Ūdeņraža saites. Ūdeņraža saite ir $X - H \cdots A$, kur akceptors A ir kāds elektronegatīvs atoms. $X - H \cdots A$ mijiedarbība tiek saukta par “ūdeņraža saiti”, ja tas veido saiti un $X - H$ iesaistās kā protonu donors. Lai gan ūdeņraža saite pieder pie nekovalentām saitēm, tā var par to pārveidoties skat. 1.4. vien. [4]



Ūdeņraža saišu katalīze. Ūdeņraža saišu veidošana tiek izmantota organiskajā katalīzē. Pastāv vairākās iespējas, kā ūdeņraža saites var katalizēt reakciju:

Ūdeņraža saites katalizē reakciju, polarizējot substrātus. Kad veidojas ūdeņraža saites, vienmēr notiek izmaiņas elektronu sadalījumā molekulās (mainās elektronu blīvums), notiek polarizācija un molekula tiek aktivēta.

Ūdeņraža saites stabilizē lādiņa sadalījumu pārejas stāvokļos un starpsavienojumos. To nodrošina ūdeņraža saišu garums un saišu veidošanās leņķis. Ir vairākas iespējas, kā ūdeņraža saites spēj veikt katalītisku funkciju:

1) Tipiskas katalītiskas reakcijas, kurās ūdeņraža saites tikai stabilizē pārejas stāvokli vai starpsavienojumu. Šajā gadījumā protons reakcijas beigās paliek savienots ar ūdeņraža saites donoru.

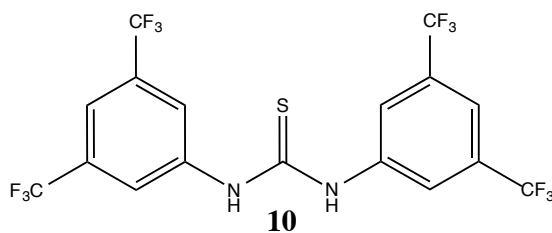
2) Otrā veida ūdeņraža saites (tiek sauktas arī par kooperatīvajām ūdeņraža saitēm). Tipiski tās ir iekšmolekulāras ūdeņraža saites, kas stabilizē starpmolekulāru ūdeņraža saišu veidošanu [4].

Tomēr ūdeņraža saišu katalītiskās aktivitātes mērīšana ir samērā neefektīva. Lai gan pK_A vērtību starpība starp donoru un aceptoru var liecināt par ūdeņraža saites stiprumu, tā neņem vērā dažādas sekundārās mijiedarbības, piemēram, stereokīmiju vai saišu ģeometriju [5].

Tiourīnvielas izmantošana organokatalīzē. Ideja par nekovalento organokatalīzi, izmantojot ūdeņraža saites, ko veido tiourīnviela un tās atvasinājumi, cēlusies no dabā notiekošām katalītiskām sistēmām – ribonukleāzes un enzīmi var tikt uzskatīti par sintētisko organisko katalizatoru priekštečiem [4].

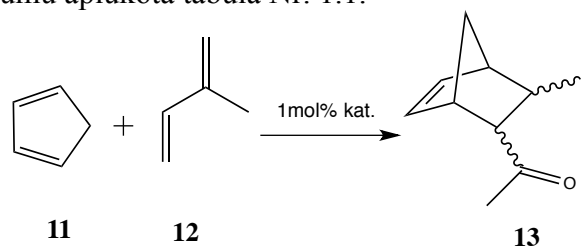
Daudzi ūdeņraža saišu katalizatori satur tiourīnvielas funkcionālo grupu. Tās priekšrocības ir stabilitāte ūdenī un gaisā, salīdzinoši augstā aktivitāte reakcijās ar dažādiem substrātiem un tas, ka tās atvasinājumus ir salīdzinoši viegli sintezēt un modificēt. Tomēr tiourīnvielām ir arī pāris trūkumi, proti, ilgs reakcijas laiks, lai sasniegtu vajadzīgo iznākumu kā arī jutīgums pret paaugstinātu temperatūru [6].

Tiek izmantotas dažādi aizvietotas tiourīnvielas, taču viena no svarīgākajām ir *N,N*[3,5-bis(trifluorometil)fenil]tiourīnviela (**10**) (Šreiner katalizators) [7].



3,5-Bis(trifluorometil)fenilgrupai piemīt vairākas pozitīvas īpašības, kas noder organiskajā katalīzē – polaritāte, polarizējamība, skābums, π - π mijiedarbība, ko nodrošina polarizētās fenilgrupas [7]. Tiourīnvielas atvasinājumi ar elektronus atvelkošām grupām ir visefektīvākie ūdeņraža saišu veidojošie katalizatori Dīlsa – Aldera reakcijām [8]. Dīlsa – Aldera reakcijās nav konstatēta korelācija starp katalizatora pK_A vērtību un katalizatora aktivitāti, līdz ar to tiourīnvielu Brensteda skābums nav noteicošais faktors katalizatora aktivitātei [9], lai gan tam ir saistība ar elektronu blīvumu molekulā.

Aplūkota ciklopentadiēna (**11**) reakcija ar metilvinilketonu (**12**) ar dažādiem tiourīnvielas katalizatoriem un dažādos šķīdinātājos (skat. 1.5. vien.). Dažādu katalizatoru ietekme uz reakcijas ātrumu aplūkota tabulā Nr. 1.1.



1.5.

Tabula Nr.1.1. Reakcijas (vien. 1.5.) relatīvās ātruma konstantes k_{rel} deiterētā hloroformā un cikloheksānā ar dažādiem katalizatoriem (10,12a-d) [8.]

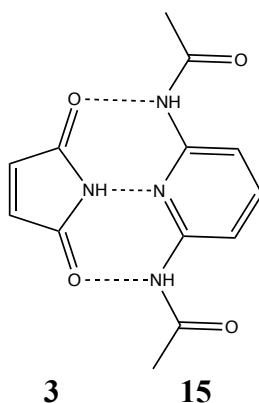
Katalizators	CDCl ₃	C ₆ H ₁₂
<p style="text-align: center;">14a</p>	1,4	1,9
<p style="text-align: center;">14b</p>	2,4	3,7
<p style="text-align: center;">14c</p>	2,5	3,9
<p style="text-align: center;">10</p>	4,8	8,8
<p style="text-align: center;">14d</p>	3,3	5,1

Tabulas dati pierāda, ka elektronus atvelkoši aizvietotāji palielina katalizatora aktivitāti, kas *N,N'*[3,5 -bis(trifluorometil)fenil]tiourīnvielas (**10**) gadījumā ir vislielākā. Relatīvā katalizatoru efektivitāte lielākoties atkarīga no to aizvietotājiem, nevis no reaģentiem vai šķīdinātāja. [8]

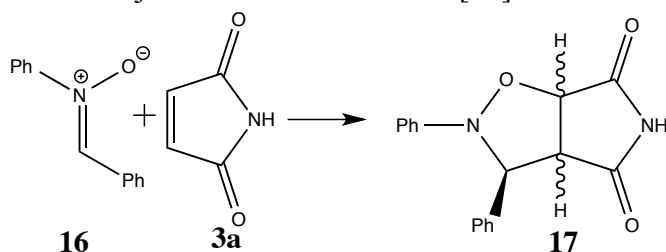
1.3. Trīs ūdeņraža saišu veidojošu katalizatoru izmantošana Dilsa – Aldera reakcijās

Katalizē tiek izmantotas ne tikai tiourīnvielas, kas veido divas ūdeņraža saites, bet izmanto arī reaģentus, kas veido trīs ūdeņraža saites.

Veidojoties kompleksam, kas ir saistīts ar ūdeņraža saitēm, notiek substrāta stabilizācija. Gāzes fāzē maleīnskābes imīda (**3**) un diamīda (**15**) komplekss (**3:15**), ir par 15,9 kcal/mol stabilāks nekā abi reaģenti atsevišķi [10].

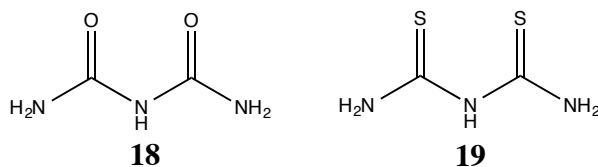


Tomēr palielinātā stabilitāte ne vienmēr nozīmē to, ka arī reakcijas ātrums palielināsies, jo ne vienmēr pietiekoši samazinās reakcijas aktivācijas enerģija. Maleīnskābes imīda (**3a**) 1,3 – dipolārajā ciklopievienošanas reakcijā ar difenilnitronu (**16**) (skat. 1.6. vien.) diamīda (**15**) pievienošana palielina reakcijas ātrumu tikai nedaudz [10].



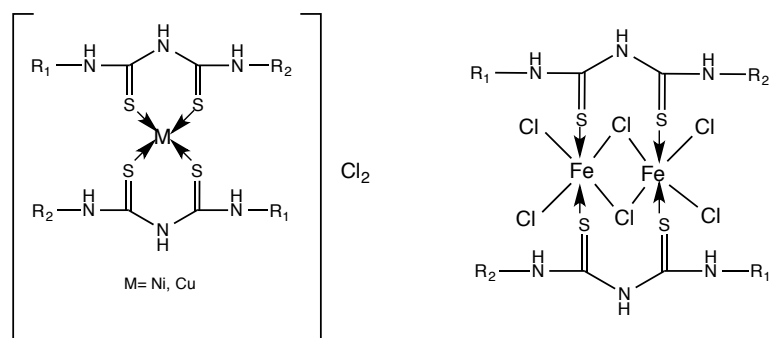
1.6.

Bez diamīdiem iespējama biureta (**18**) un 2,4-ditiobiureta (**19**) izmantošana, kas arī var kalpot kā trīs ūdeņraža saišu donori mijiedarbībā ar maleīnskābes izoimīdiem. Arī šajā gadījumā, pievienojot elektrondonorus aizvietotājus, varētu palielināt katalītisko aktivitāti [5], taču tā nav vienīgā iespēja.



Var veidot 2,4-ditiobiureta – metālu kompleksus, kas arī varētu būt ūdeņraža saišu donori. Metāla kompleksa veidošana nodrošinātu vajadzīgo katalizatora konformāciju trīs ūdeņraža saišu veidošanai ar substrātu un izslēgtu iespēju veidoties iekšmolekulārām ūdeņraža saitēm ditiobiureta atvasinājumā. Mihaela pievienošanas reakcijās par ļoti efektīviem atzīti kobalta kompleksi $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, kuru sintēze ir salīdzinoši viegla, un tie ir stabili savienojumi. [11]

Visvairāk izpētīti ir 1,5-diaizvietotu-2,4-ditiobiuretu metālu kompleksi. 2,4-Ditiobiureti veido kompleksus ar dažādiem metāliem, piemēram, sudrabu(I), varu(I), dzīvsudrabu(II) hlorīdu [12], varu(II) [13], niķeli(II) [14] un dzelzi(III) [15]. Dzelzs veidotie kompleksi veido arī polimērus [16]. Kompleksu struktūras mēdz būt dažādas skat. 1.3. att.

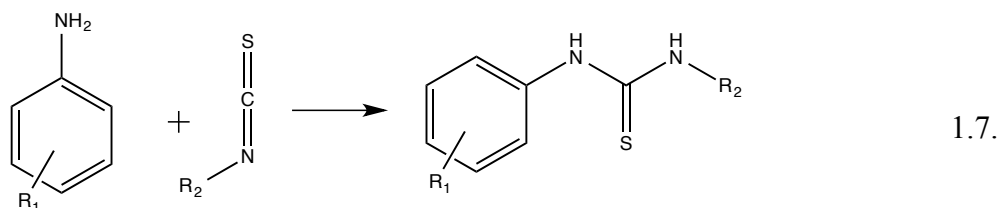


1.3. Attēls 1,5-Diaizvietotu-2,4-ditiobiuretu metālu kompleksu struktūra [10.,12.,14.]

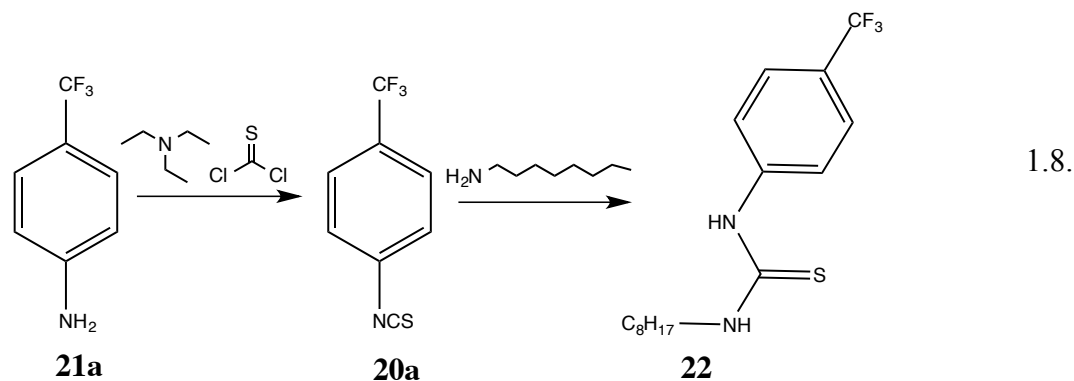
Par vienu no metālu kompleksu priekšrocībām var uzskatīt to, ka metāla pozitīvais lādiņš palielina koordinēto ligandu (piem., 2,4-ditiobiureta) NH-skābumu, līdz ar to veidotās ūdeņraža saites ir stiprākas [17], kas nodrošina lielāku katalītisko aktivitāti.

1.4. Ūdeņraža saišu katalizatoru sintēze

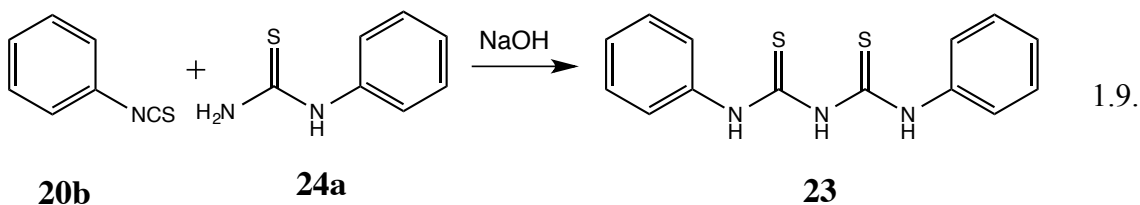
Aizvietoto tiourīnvielu sintēze. Tiourīnvielām ir samērā daudz dažādu sintēžu. Viena no tām ir isotiocianātu reakcija ar amīniem (skat. vien 1.7.)[18].



Kā piemēru var minēt 1-(N-oktilamino)-N-(4trifluormetilfenil)metāntioamīda (**22**) sintēzi (skat. 1.8. vien.), kur izotiocianāts (**20**) tiek sintezēts no 4-trifluormetilamīna (**21**) un tiofosgēna un tālāk tiek apstrādāts ar amīnu [19].



2,4-Ditiobiuretu sintēze. 2,4-ditiobiuretus iegūst, istabas temperatūrā kondensējot izotiocianātus ar tiourīnvielām, kuras var būt dažādi aizvietotas, nātrija hidroksīda klātbūtnē [20]. Kā piemēru var minēt 1,5-difenil-2,4-ditiobiureta (**23**) sintēzi no fenilizotiocianāta (**20b**) un 1-feniltiourīnvielas (**24a**) skat 1.9. vien. [21]

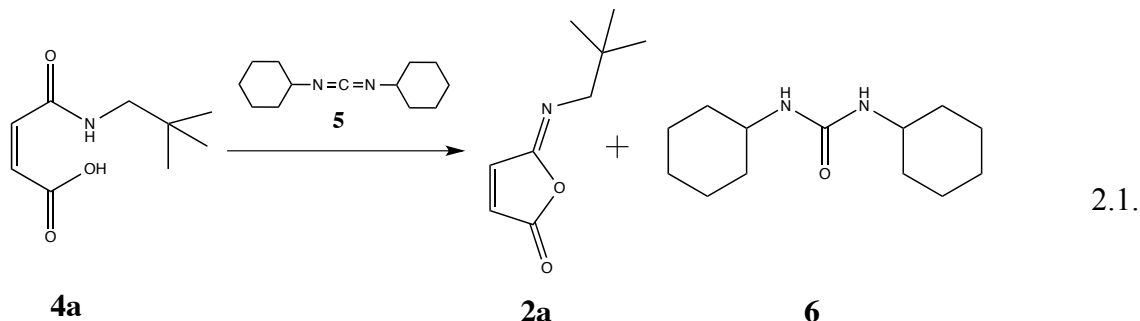


2,4-Ditiobiuretu-metālu kompleksu sintēze. Standarta metode 2,4-ditiobiuretu – metālu kompleksu sintēzei ir attiecīgo ligandu (aizvietoto 2,4-ditiobiuretu) pakāpeniska pievienošana metālu hlorīdu šķīdumam. Šādā veidā var pagatavot dzelzs(III) [13], cinka(II), kadmija(II) [10], niķeļa(II) [12] un vara(II) [11] 2,4-ditiobiureta kompleksus. Veidojošo kompleksu struktūru skatīt 1.3. attēlā.

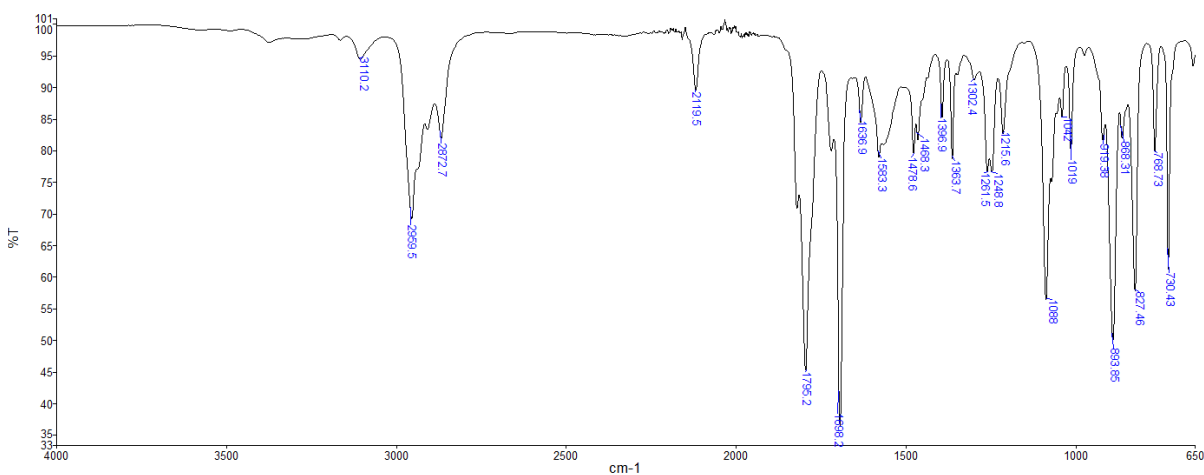
2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

2.1. Maleīnskābes izoimīdu sintēze

MS izoimīdus (**2a**) iegūst MS monoamīdu (**4a**) reakcijās ar DCC (**5**), kas ir spēcīgs dehidratējošais reaģents (skat. 2.1. vien.).



Reakciju veic pazeminātā temperatūrā (kinētiskā kontrole), kā arī svarīgs priekšnosacījums ir, lai visi izmantotie trauki un iekārtas būtu sausi. Monoamīds (**4a**) slikti šķīst THF pazeminātā temperatūrā, līdz ar to var nākties maisījumu pirms DCC pievienošanas nedaudz pasildīt un pēc tam atkal dzesēt. Pievienojot DCC, jāpievērš uzmanība tam, lai temperatūra nepakāptos virs $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ja tā notiek, pievienošana uz brīdi jāpārtrauc un jāturpina, kad temperatūra atkal nokritusies. Maisījums pēc reakcijas ledusskapī jāuzglabā tik ilgi, kamēr šķīdumā vairs nav DCC. To var ērti kontrolēt, izmantojot IS spektroskopiju, jo DCC ir intensīvu absorbcijas josla ar viļņu skaitli 2120 cm^{-1} (skat. 2.1.att.)



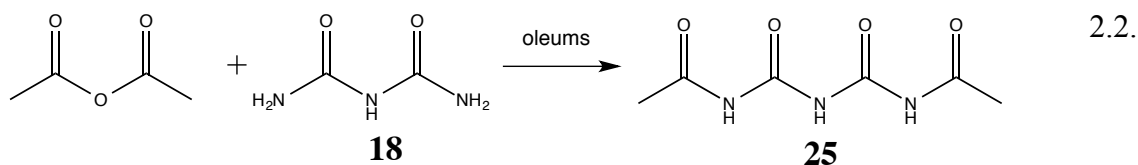
2.1. att. MS izoimīda (**2a**) sintēzes reakcijas maisījums ar neizreagējušu DCC

Tikai tad, kad DCC signāls ir izzudis (pēc 48 h), var veikt reakcijas maisījuma filtrēšanu. Šķīdinātāja atdestilēšana jāveic istabas temperatūrā, lai ar izoimīdu **2a** nenotiktu nevēlamas blakusreakcijas.

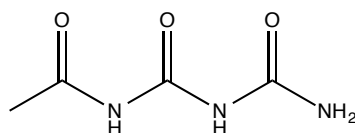
2.2. Nepieciešamo katalizatoru sintēze

2.2.1. Diacetilbiureta sintēze

Diacetilbiuretu (**25**) iegūst no etiķskābes anhidrīda un biureta (**18**), kur kā katalizatoru izmanto oleumu (skat 2.2. vien.)



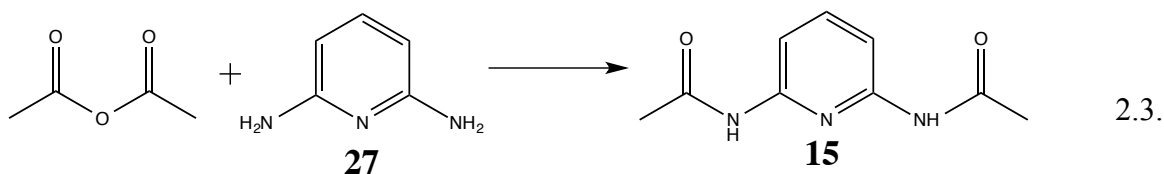
Reakciju veic bezūdens vidē. Izmanto 20 % oleumu, kas istabas temperatūrā ir cietā agregātstāvoklī, līdz ar to tā pievienoto daudzumu ir grūti precīzi noteikt, ņemot vērā to, cik tas ātri hidrolizējas. Iegūtā produkta protonu skaits ^1H KMR spektrā (skat. 2. pielikuma 1. att.) neatbilst paredzētajam – diacetilbiureta ^1H KMR spektrā vajadzētu būt 3 signāliem, kas atbilst 9 protoniem, tomēr sintēzes produkta spektrā redzami četri signāli, kas atbilst 7 protoniem. Iegūtie signāli ir singleti ar nobīdi 2,1 (3H), 7,37 (2H), 10,06 (1H) un 10,88 m.d. (1H). Iegūtās nobīdes ^1H KMR spektrā pilnībā atbilst *N*-acetilbiureta ķīmiskajām nobīdēm [22]. *N*-acetilbiureta XX iegūšana varētu būt skaidrojama ar to, ka izmantotā oleuma koncentrāciju ir grūti precīzi noteikt, līdz ar to arī pievienotais daudzums, iespējams, bija nepietiekams, lai pietiekošā apmērā spētu katalizēt diacilēta produkta veidošanos.



26

2.2.2. *N,N'*-2,6-Bis-(acetilamino)piridīna sintēze

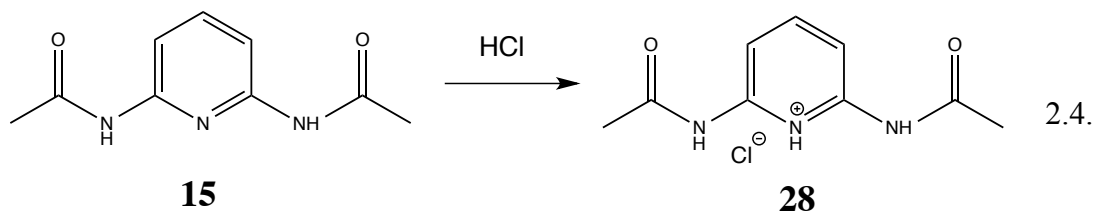
N,N'-2,6-bis-(acetilamino)piridīnu (**15**) iegūst, 2,6-diaminopiridīnam (**27**) reaģējot ar etiķskābes anhidrīdu skat. 2.3. vien.



Reakciju veic virstoša etiķskābes anhidrīda šķīdumā – aptuveni 140 °C temperatūrā. Tik bargi apstākļi ir nepieciešami, lai nodrošinātu, to ka acilēsies abas aminogrupas. Ūdeni, kurā pēc reakcijas ielej šķīdumu, ieteicams dzesēt ledus vannā, lai iegūtie kristāli nebūtu pārāk sīkdispersi un nebūtu apgrūtināta to filtrēšana. Reakcijas maisījumu pirms filtrēšanas var nākties pakarsēt, lai atbrīvotos no neizreagējušā anhidrīda, jo tas etiķskābes formā sildo izdalīsies no šķīduma.

2.2.3. *N,N'*-Bis[2,6-acetamido]piridīna hidrohlorīda sintēze

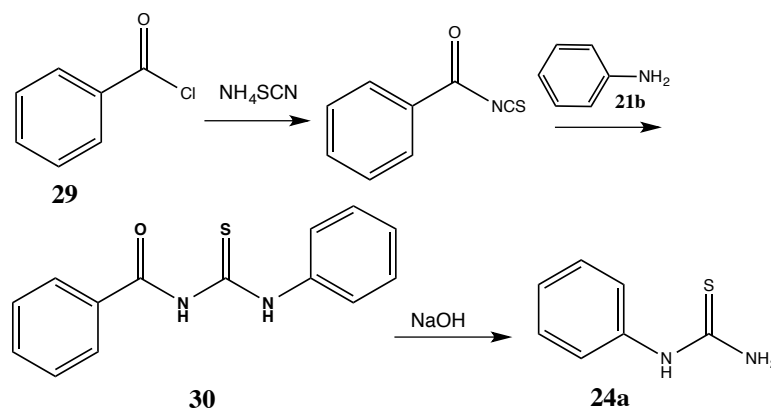
N,N'-Bis[2,6-acetilamino]piridīna hidrohlorīdu iegūst apstrādājot diamīdu ar sausu hlorūdeņradi (skat. 2.4. vien.). Hidrohlorīda iznākums ir labs (94 %), kas par to, ka metode izvēlēta veiksmīgi.



Par to, ka notikusi *N,N'*-2,6-bis-(acetilamino)piridīna (**15**) hidrohlorēšana var pārliecināties salīdzinot *N,N'*-2,6-bis-(acetilamino)piridīna (**15**) un *N,N'*-Bis[2,6-acetamido]piridīna hidrohlorīda (**28**) ¹H KMR spektrus. Piridīna diamīda spektrā (skat. 2. pielikuma 3. att.) novērojams singlets ar nobīdi 2.10 m.d. (6H), singlets ar nobīdi 7.69 m.d. (3H), kas atbilst protoniem piridīna gredzenā, un singlets ar nobīdi 10.03 m.d. (2H), kas atbilst amīdgrupas protoniem. Pēc hidrohlorēšanas spektrā (skat. 2. pielikuma 4.att.) redzams singlets ar nobīdi 2.31 m.d. (6H), singleti ar nobīdēm 7.07 m.d. (1H) un 7.09 m.d. (1H), kā arī triplets pie 8.31 m.d. (1H). Signālu nobīdes atbilst sagaidāmajām – acetilgrupu protonu ķīmiskā nobīde palielinās, hidrohlorēšanas rezultātā piridīna gredzena protonu signāls ir sašķēlies trīs daļās. (*meta* pozīciju protoni ir ar mazāku ķīmisko nobīdi nekā protoni, kas atrodas *para* pozīcijā).

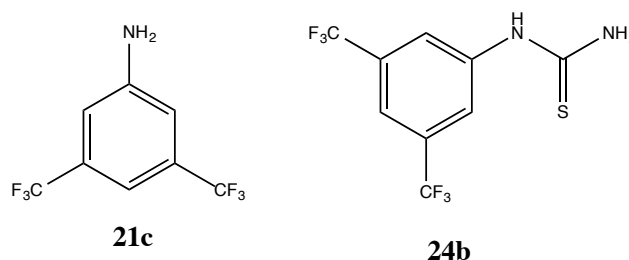
2.2.4. Feniltiourīnvielu sintēze

Feniltiourīnvielu sintēze notiek trīs stadijās, izmantojot benzoilhlorīdu (**29**), amonija tiocianātu, anilīnu (**21b**) un nātrija hidroksīdu atbilstoši vienādojumam 2.5.



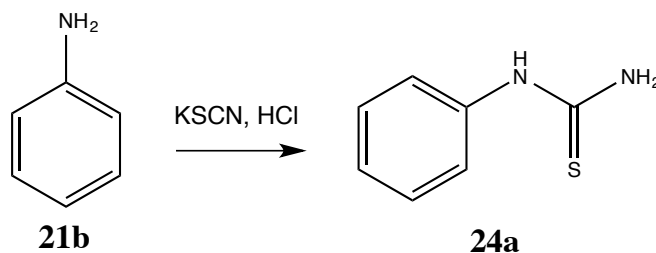
2.5.

Strādājot ar benzoilhlorīdu ir jāņem vērā, ka tas izraisa asarošanu un ka tas ir ļoti kodīgs, nonākot saskarē ar ādu. Dzeltenu *N*-benzoiļ-*N'*-feniltiourīnvielas ($t_k=145,7\text{ }^\circ\text{C}$) nogulšņu identitāte tika pierādīta pēc ^1H KMR spektra (skat. 2. pielikuma 21. att.). Sintezējot bis-[3,5-(trifluormetil)-1-fenil]tiourīnvielu (**24b**), anilīna (**21b**) vietā tika izmantots bis-3,5-trifluormetilaniļīns (**21c**)



Iegūtās 1-feniltiourīnvielas (**24a**) $t_k = 151,3\text{ }^\circ\text{C}$ sakrīt ar literatūrā [23] doto produkta kušanas temperatūru.

Tika izmēģināta vēl viena, teorētiski vienkāršāka un ātrāka metode feniltiourīnvielu sintēzei, kur tās tiek iegūtas anilīna reakcijā ar kālija tiocianātu ūdens šķīdumā, ar koncentrētu sālsskābi kā katalizatoru (skat. 2.6. vien.). Veicot sintēzi, ir jāpievieno koncentrēta sālsskābe, tomēr konkrēts tās daudzums aprakstos nav minēts.

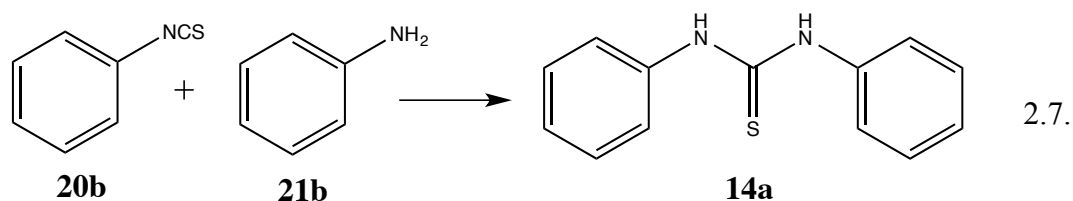


2.6.

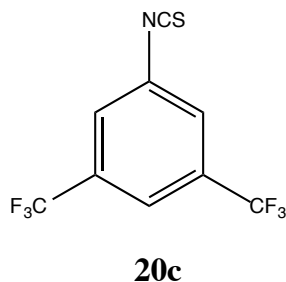
Ņemot vērā to, ka šķīdums ir skābs un tajā atrodas tiocianāta joni, jāņem vērā, ka reakcijas laikā var rasties zilskābe, kas ir ļoti toksiska, kas ir vēl viens šīs sintēzes trūkums. Iegūtais iznākums ir ļoti niecīgs un nogulsnes, ko iegūst, ielejot reakcijas maisījumu aukstā ūdenī, ir ļoti smalkas un tās ir ļoti grūti nofiltrēt. Reakcijas produktu neizdodas iegūt ne pievienojot pavisam nelielu sālskābes daudzumu, ne lielāku sālskābes daudzumu, nedz arī sālskābes daudzumu, kas lielāks par anilīna daudzumu. Tādēļ feniltiourīnvielu sintēzei izvēlēta metode ar benzoilchlorīdu (**29**) un anilīna atvasinājumiem.

2.2.5. Difeniltiourīnvielu sintēze

Difeniltiourīnvielas tiek sintezētas no attiecīgā izotiocianāta un anilīna, par šķīdinātāju, izmantojot MeCN (skat. 2.7. vien.)



Reakcijas gaitu visērtāk kontrolēt, izmantojot plānslāņa hromatogrāfiju, jo tajā labi var redzēt vielu skaitu maisījumā. Šī kontrole jāveic, lai pārliecinātos par to, vai reakcija vispār notiek un veidojas produkts, kā arī tādēļ, ka tieši šādiem savienojumiem šī sintēzes metode nav aprakstīta līdz ar to ir jāpārliecinās par metodes efektivitāti. *N,N'*-Bis-[3,5-(trifluormetil)-1-fenil]tiourīnvielas (**10**) sintēzē tiek izmantots bis-3,5-trifluormetil-fenilizotiocianāts (**20c**) un bis-3,5-trifluormetil-anilīns (**21c**). Tās laikā jau ievērojami ātrāk (par 2 stundām ātrāk) veidojas produkts nekā difeniltiourīnvielas (**14a**) sintēzē.



Abu feniltiourīnvielu **10** un **14a** iznākumi ir labi, kas liecina par to, ka šo metodi var izmantot konkrētu savienojumu sintēzē, jo tie ir efektīvi, vienkārši un samērā ātri. Līdzīgi savienojumu sintēžu apraksti doti arī literatūrā [7]

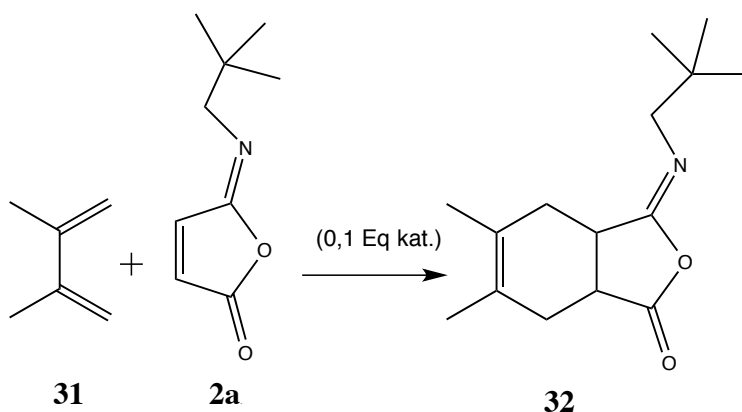
2.2.6. 1,5-Difenil-2,4-ditiobiureta sintēze

1,5-Difenil-2,4-ditiobiureta (**23**) sintēze tiek veikta, izmantojot fenilizotiocianātu (**20b**) un 1-feniltiourīnvielu (**24a**) bāziskā vidē (skat. 1.9. vien.). Ņemot vērā to, ka pēc ekstrakcijas un ietvaicēšanas, viela ir eļļas formā, ir grūti noteikt nepieciešamo NaOH šķīduma daudzumu, lai tas nebūtu par daudz. Ar to iespējams skaidrojams relatīvi zems produkta iznākums (69%) salīdzinājumā ar citu katalizatoru sintēzēm. Sintēze veikta saskaņā ar literatūrā atrodamo aprakstu un tās iznākums ir salīdzināms ar literatūrā atrodamo sintēzes iznākumu, kas nav ievērojami lielāks (78 %) [20]

2.3. Katalītiskas maleīnskābes neopentilizoimīda Dīlsa – Aldera reakcijas

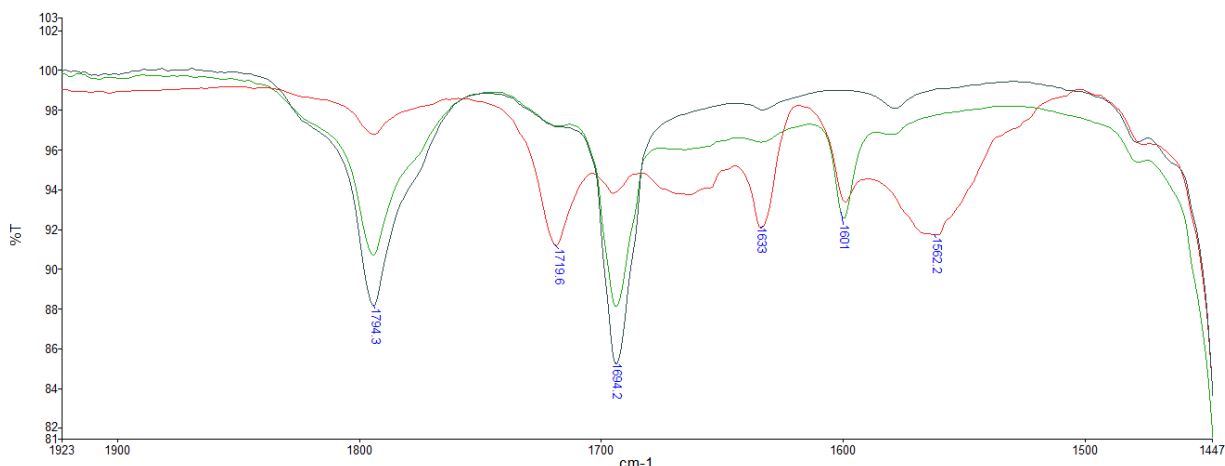
2.3.1. Reakcijas ar 2,3-dimetil-1,3-butadiēnu DMSO

Reakcijas bez katalizatora. MS neopentilizoimīda (**2a**) Dīlsa – Aldera reakcija ar 2,3-dimetilbutadiēnu (**31**) (skat. 2.8. vien.) veiktas bez katalizatora klātbūtnes un izmantojot dažādus katalizatorus (pievienotais katalizatora daudzums atbilst 0,1 ekvivalentam izoimīda), kuru darbība balstās uz ūdeņraža saišu veidošanu, istabas temperatūrā, par šķīdinātāju izmantojot sausu dimetilsulfoksīdu (DMSO).



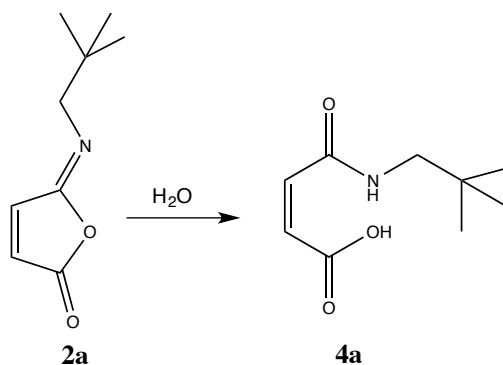
2.8.

Reakcijas sākumā, ja par šķīdinātājs izmantots DMSO, reakcijas maisījumam novērojama absorbcija ar viļņu skaitli 1794 cm^{-1} , kas atbilst C=O (C=O svārstību apgabals – 1650 cm^{-1} - 1850 cm^{-1}) svārstībām, absorbcija ar viļņu skaitli 1694 cm^{-1} , kas savkārt atbilst C=N (C=N svārstību apgabals – 1630 cm^{-1} - 1690 cm^{-1})svārstībām. Reakcijas gaitā mainās joslu novietojums, proti, izveidojas absorbcijas apgabali ar viļņu skaitļiem 1718 cm^{-1} un 1631 cm^{-1} attiecīgi (skat. 2.1. att.).



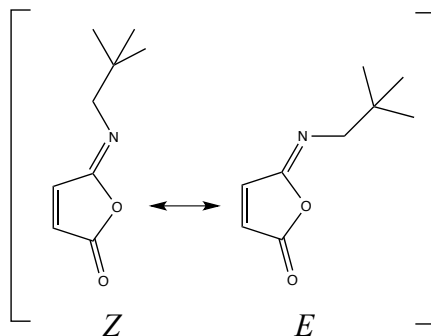
2.1. att. MS neopentilizoimīda (**2a**) un 2,3-dimetlibutadiēna (**31**) DA reakcijas IS spektrs sākumā (melns), 1h (zaļš) un 24 h pēc reakcijas sākuma (sarkans), DMSO

Pēc diēna pievienošanas spektrā redzama C=C dubultsaitei atbilstošā absorbcijas josla pie 1600 cm^{-1} , kas atbilst diēna konjugēto saišu svārstībām [24]. Reakcijas gaitā izveidojušās joslas pie 1572 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} un 1723 cm^{-1} atbilst MS neopentilmonoamīda (**4a**) absorbcijas spektram DMSO (skat 1. pielikuma 1. att.), līdz ar to var secināt, ka izveidojies nevis produkts, bet gan notikusi izoimīda (**2a**) hidrolīze par monoamīdu (**4a**) (skat. 2.9. vien.). Var redzēt, ka vienas dienas laikā izoimīds nav pilnībā hidrolizējies.

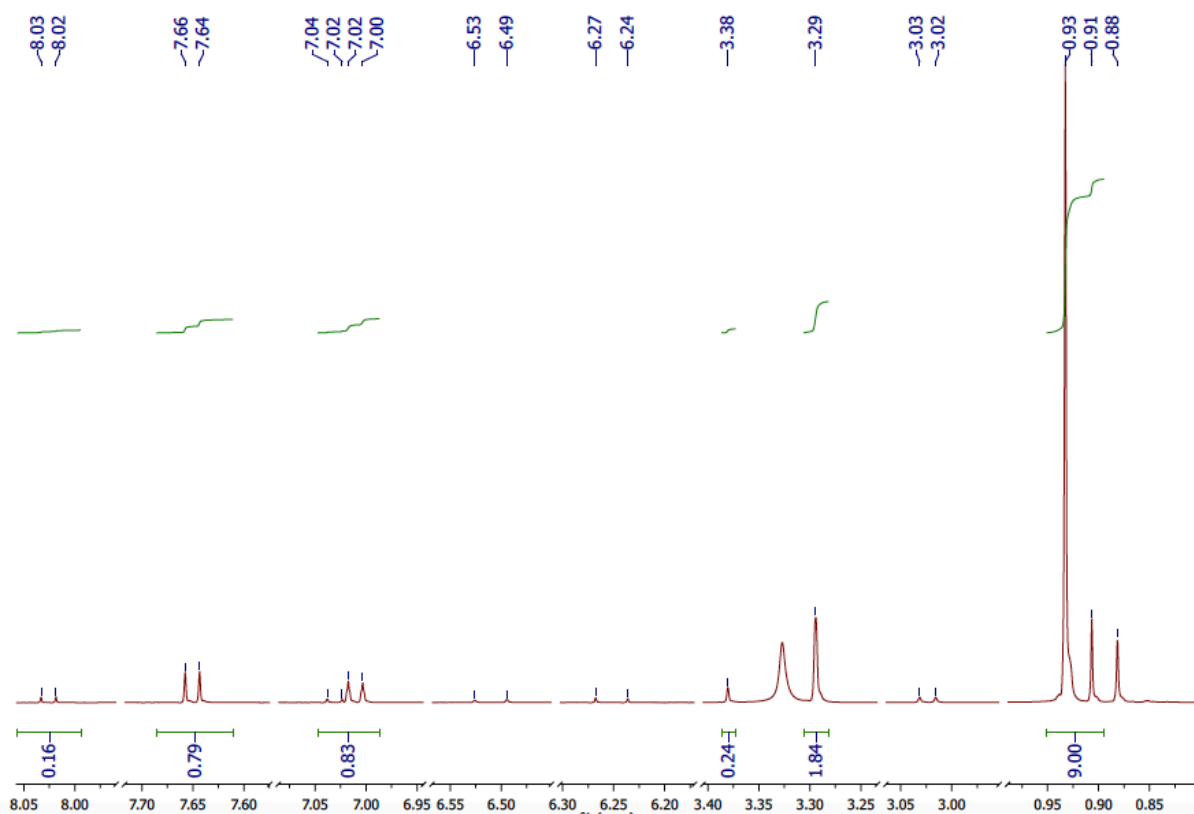


2.9.

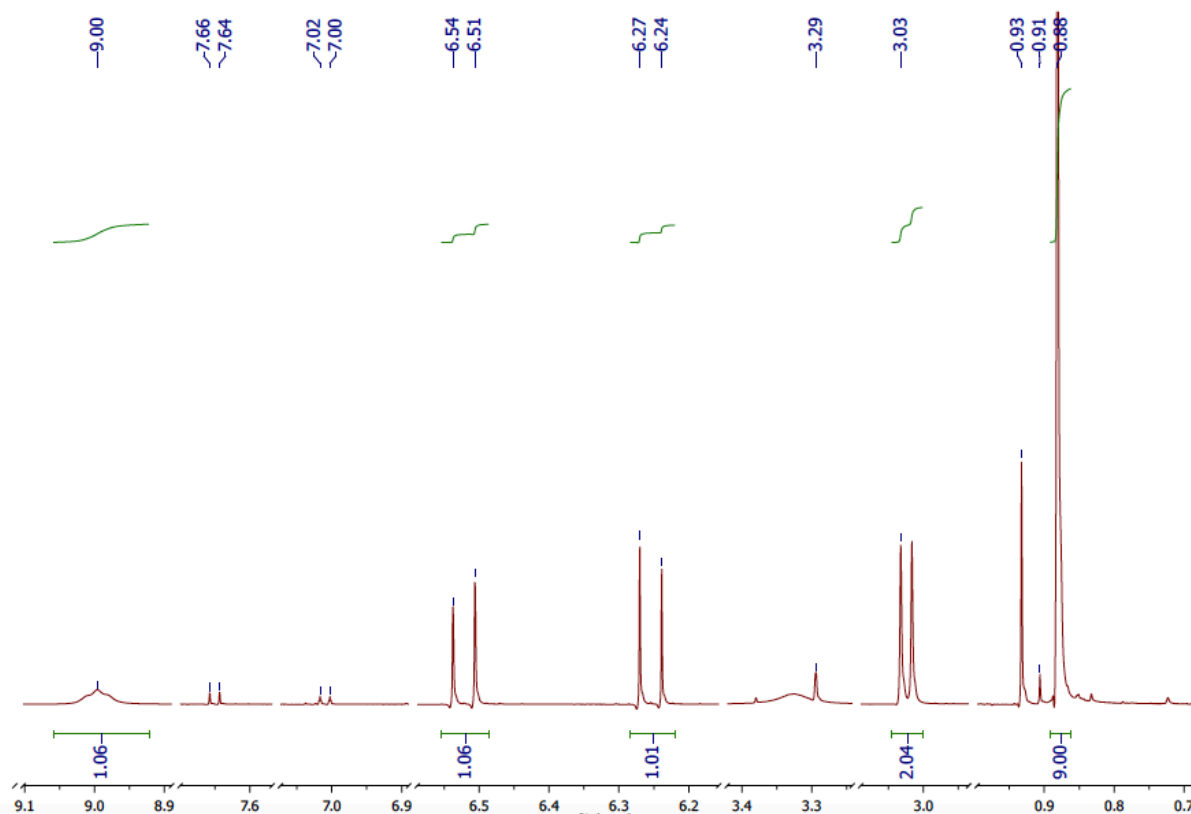
Lai pierādītu izoimīda hidrolīzi, tika pārbaudīts izoimīda (**2a**) šķīdums DMSO un tā sastāva izmaiņas laikā. Šķīdumam tika uzņemti ^1H KMR spektri 15 minūšu laikā kopš šķīduma pagatavošanas un 24 stundas pēc šķīduma pagatavošanas. Sākumā novērojami divi singleti pie 0,91 un 0,93 m.d., divi singleti pie 3,29 un 3,38 m.d., divi dubleti pie 7,01 m.d. ($J=6,0\text{ Hz}$) un 7,03 m.d. ($J=5,6\text{ Hz}$), kā arī divi dubleti pie 7,65 m.d. ($J=6,0\text{ Hz}$) un 8,03 m.d. ($J=5,6\text{ Hz}$) (skat. 2.2. att.), kas atbilst izoimīda **2a** abu izomēru (*E* un *Z*) ķīmiskajām nobīdēm KMR spektrā, kvintets pie 2,5 m.d. un singlets pie 3,3 m.d., kas atbilst attiecīgi šķīdinātājam (DMSO) un ūdenim, ko tas diemžēl satur.



Lai gan spektrs uzņemts tikai aptuveni 15 minūtes pēc reakcijas maisījuma pagatavošanas, arī sākumā ir novērojami ļoti vāji signāli (singlets pie 0,88 m.d., duplets pie 3,02 m.d. ($J=6,4$ Hz), dublets pie 6,25 m.d. ($J=12,8$ Hz) un duplets pie 6,52 m.d. ($J=12,8$ Hz)), kas atbilst monoamīda **4a** protonu nobīdēm. 24 h kopš reakcijas sākuma spektrā (skat. 2.3. att.) ir novērojami monoamīda signāli ar salīdzinoši lielu intensitāti, savukār izoimīdam atbilstošie signāli ir kļuvuši ļoti vāji, tomēr tos vēl joprojām var detektēt.. Arī IS spektrā (skat. 2.1.) izoimīds **2a** pēc 24 stundām joprojām ir detektējams, tomēr ļoti mazā koncentrācijā salīdzinot ar monoamīdu **4a**.



2.2. att. Fragments no ^1H KMR spektra MS neopentilizoimīda (**2a**) šķīdumam DMSO 15 minūtes pēc šķīduma pagatavošanas

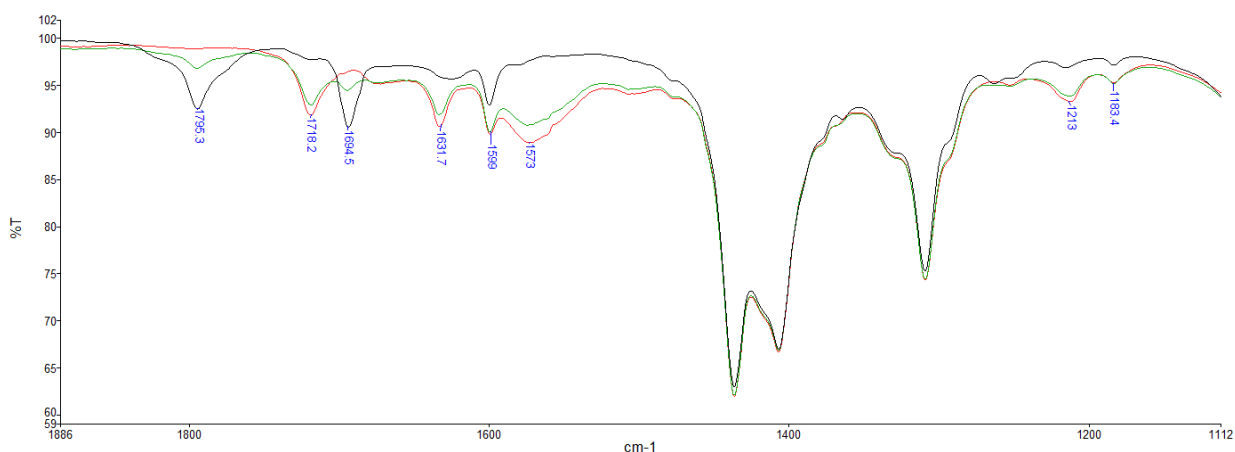


2.3. att. Fragments no ^1H KMR spektra MS neopentilizoimīda (2a) šķīdumam DMSO 24 stundas pēc šķīduma pagatavošanas

Arī novērotā 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**) absorbcijas josla saglabājas visu laiku, kas liecina par to, ka diēns nav izreaģējis kādā citā veidā, bet gan neizreaģējis saglabājas maisījumā.

Reakcija ar urīnvielu. Gadījumā, ja reakcijas maisījumam kā katalizators pievienota urīnviela reakcijas ātrums DMSO nepalielinās, jo IS spektrā, kas uzņemts 1 h kopš reakcijas sākuma, nav manāmu izmaiņu (skat. 1. pielikuma 2.att.). Līdzīgi kā gadījumā, kur katalizators netika izmantots, izmaiņas IS spektrā redzamas tikai 24 h pēc reakcijas sākuma.

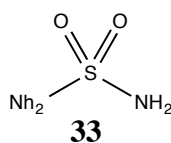
Reakcija ar tiourīnvielu. Reakcijas sākumā spektrā novērojamas tādas pašas absorbcijas joslas kā gadījumā, kad netiek izmantots katalizators (1794 cm^{-1} un 1693 cm^{-1}). Līdzīgi kā pirmajā gadījumā veidojas jaunas joslas, tikai šajā gadījumā tās veidojas daudz ātrāk, respektīvi jau 30 minūtes pēc reakcijas sākuma tās ir redzamas pie viļņu skaitļa 1718 cm^{-1} un 1631 cm^{-1} vērojama absorbcija ar intensitāti skat. 2.4.att., kas liecina par ātru hidrolīzes reakciju.

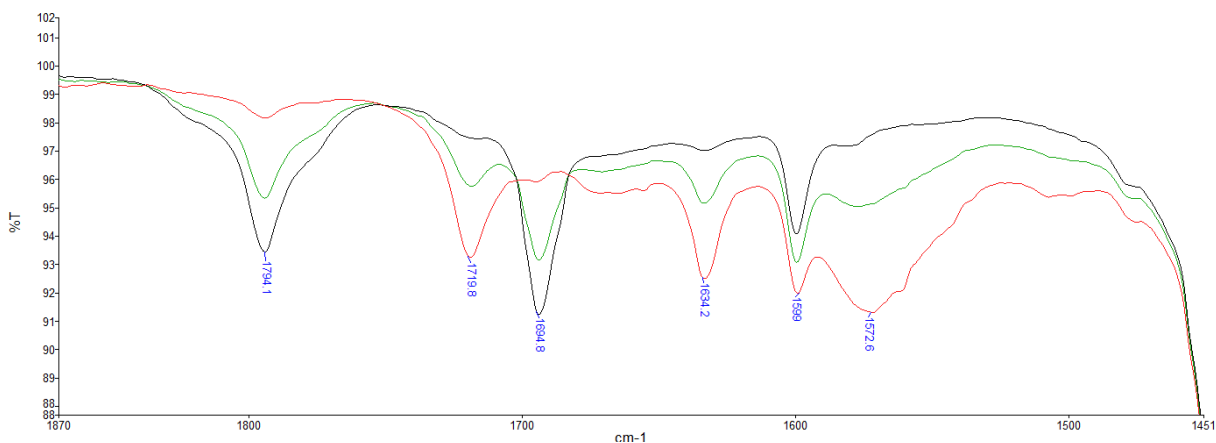


2.4. att. MS neopentilizoimīda (**2a**) un 2,3-dimetlibutadiēna (**31**) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 0,5 h (zaļš) un 1h pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq tiourīnvielas.

Arī izoimīda (**2a**) šķīdumam DMSO, kam pievienota tiourīnviela, veikta ¹H KMR kinētiskā analīze, lai pierādītu MS neopentilizoimīda (**2a**) hidrolīzi. Reakcijas sākumā novērojami signāli divi singleti pie 0,91 un 0,93 m.d., divi singleti pie 3,29 un 3,38 m.d., divi dubleti pie 7,01 (*J*=6,0 Hz) un 7,03 (*J*=5,6 Hz) m.d., kā arī divi dubleti pie 7,65 (*J*=6,0 Hz) un 8,03 (*J*=5,6 Hz) m.d. (skat. 2. pielikuma 6.att.), kas atbilst abu izoimīda (**2a**) izomēru ķīmiskajām nobīdēm. Tiourīnvielas ietekmē jau pēc 1 stundas maisījuma sastāvā ir galvenokārt monoamīds ar tam atbilstošajiem signāliem – singlets pie 0,88 m.d. un dubleti pie 3,02 m.d. (*J*=6,4 Hz), 6,25 m.d. (*J*=12,8 Hz) un 6,52 m.d. (*J*=12,8 Hz) – un ļoti vāji izoimīda numurs signāli (skat 2. pielikuma 7. att.). 24 stundas kopš maisījuma pagatavošanas izoimīda numurs signāli ir pilnībā izzuduši (skat. 2. pielikuma 8. att.)

Reakcija ar biuretu (18) un sulfamīdu (33). Reakcijas maisījumā, ja pievieno 0,1 Eq sulfamīda (**33**) vai biureta (**18**) izmaiņas ir tādas pašas kā augstāk minētajos gadījumos, tomēr izmaiņas notiek lēnāk kā gadījumā ja reakcijas maisījumam nepievieno katalizatoru. Ja pievieno biuretu **18** un sulfamīdu **33** 1 stundu pēc šķīduma pagatavošanas nav novērojamas pilnīgi nekādas izmaiņas spektrā. Izmaiņas parādās 24 stundas kopš reakcijas sākuma (skat. 2.5. att.). Arī reakcijas maisījumā, kur izmantots biurets, novērojamas tādas pašas izmaiņas attiecīgajā laikā (skat. 1. pielikuma 6. att.).

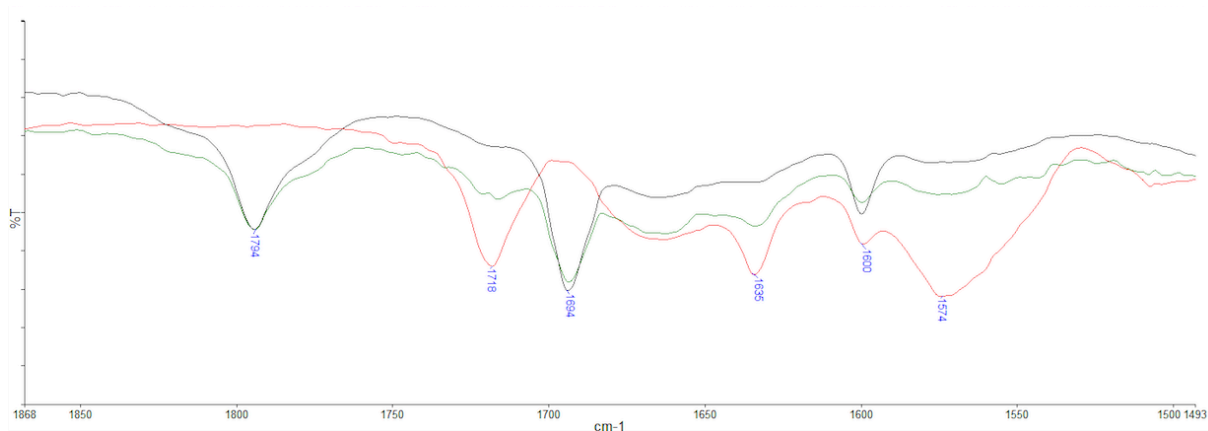




2.5. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 24 h (zaļš) un 48 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq sulfamīda (33)

Sulfamīds (33) un biurets (18), aizkavē hidrolīzi, tomēr arī nespēj veicināt ciklopievienošanu.

Reakcija ar 2,4-ditiobiuretu (19). Ja reakcijas maisījumam pievieno 2,4-ditiobiuretu (19), izoimīda (2a) hidrolīze jau manāma 3 stundu laikā kopš reakcijas sākuma (skat. 2.6. att.).

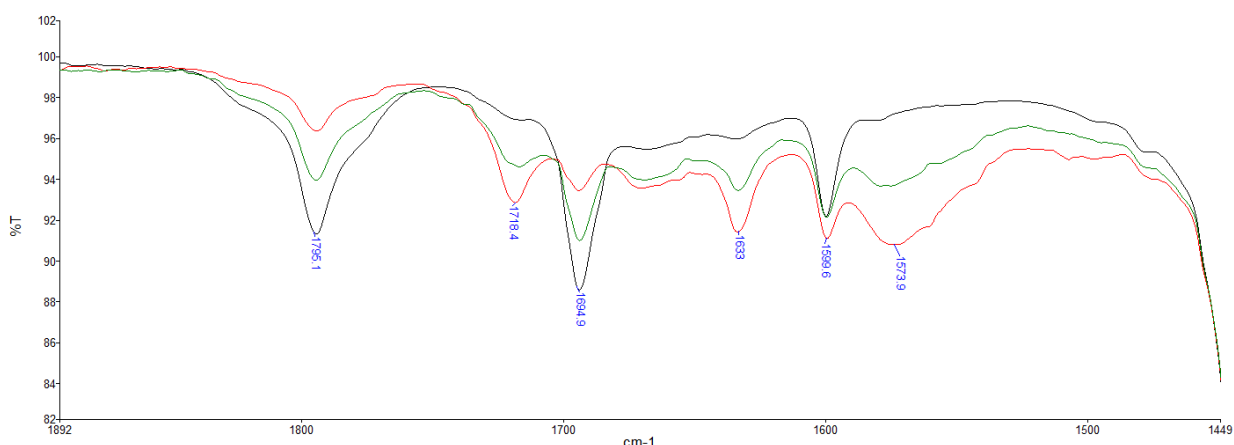


2.6. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 3 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq 2,4-ditiobiureta (19)

Attēlā var redzēt, ka veidojas absorbcijas joslas pie 1718 cm^{-1} un 1635 cm^{-1} . 24 stundu laikā reakcija ir pilnībā norisinājusies un izoimīda 2a absorbcijas joslas praktiski vairs spektrā nav manāmas (skat. 1. pielikuma 8. att.)

Reakcija ar 1-feniltiourīnvielu (24a) un bis-[3,5-(trifluorometil)-1-fenil]tiourīnvielu (24b). Ja izmanto šos katalizatorus, līdzīgi kā iepriekš minētajās sintēzēs vērojama izoimīda

2a hidrolīze. Stundas laikā praktiski nekas nenotiek, izmaiņas IS spektrā var konstatēt nedaudz mazāk kā sešas stundas kopš reakcijas sākuma (skat. 2.7. att.)



2.7. att. *MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 6 h (zaļš) un 10 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq 1-feniltiourīnvielas (24a)*

24 stundu laikā gan ar 1-feniltiourīnvielu (**24a**), gan bis-[3,5-(trifluorometil)-1-fenil]tiourīnvielu (**24b**) viss izoimīds ir hidrolizēts (skat. 1. pielikuma 11. att.)

2.3.2. Reakcijas ar 2,3-dimetil-1,3-butadiēnu acetonitrila šķīdumā

Ņemot vērā to, ka DMSO ir ļoti higroskopisks un veicina izoimīda hidrolīzi par monoamīdu, tiek izvēlēts MeCN, kas tik ātri nepiesaista apkārtnes ūdeni. MeCN tāpat kā DMSO neaizēno reakcijas kontroles veikšanai nepieciešamos signālus, kā to dara DMF, ko arī būtu iespējams izmantot par šķīdinātāju. Kopumā šķīdinātāju izvēle šīm konkrētajām reakcijām ar urīnvielas tipa katalizatoriem nav īpaši liela, jo ir maz tādu šķīdinātāju, kur šķīst gan izoimīds **2a**, gan katalizatori.

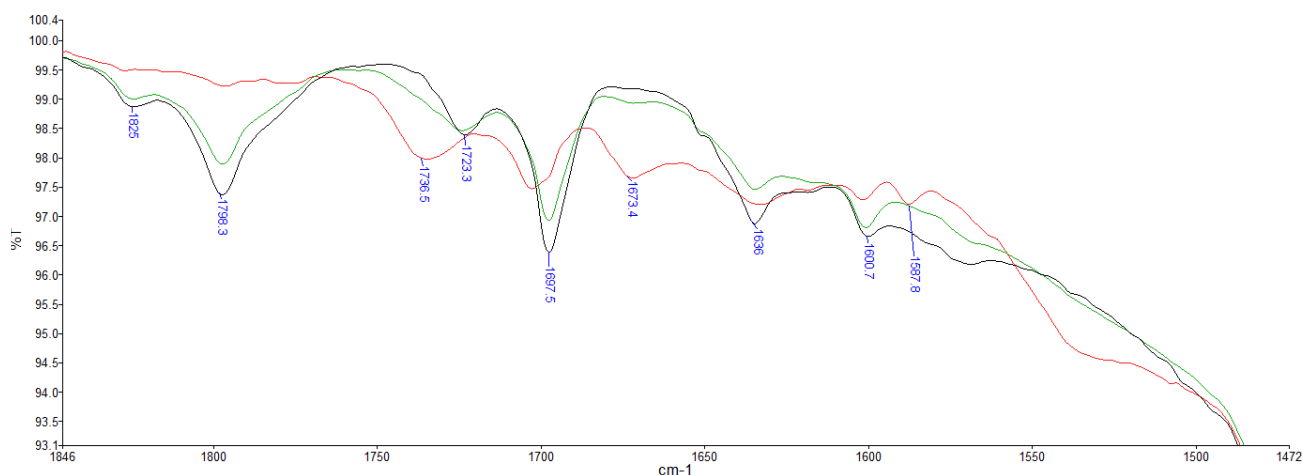
Reakcija bez katalizatora. Veicot reakciju acetonitrilā, pēc 24 h nav novērojamas izmaiņas reakcijas maisījuma IS spektrā (1. pielikuma 12. att.). Tas pierāda, ka hidrolīzes reakcija nenotiek. Izoimīds **2a** jau sākumā satur pavisam nelielu daļu monoamīda **4a**, ko var secināt, salīdzinot izoimīda un monoamīda spektru absorbcijas joslas (skat. 1. pielikuma 13. un 14. att.). Hidrolīze nenotiek arī tad, ja reakcijas maisījumu karsē 70 °C temperatūrā (skat. 1. pielikuma 15. att.) Ja neizmanto katalizatoru, izmaiņu nav arī pēc 3 dienu ilgas reakcijas norises.

Reakcija ar tiourīnvielu. Līdzīgi kā reakcijai bez katalizatora arī ar tiourīnvielu MeCN šķīdumā reakcija nenoris, respektīvi, spektrā nav manāmas izmaiņas (skat. 1. pielikuma 16.

att.). Trūkums MeCN lietošanai šajās reakcijās ir MS neopentilizoimīda (**2a**) sliktā šķīdība tajā (salīdzinot ar šķīdību DMSO). Tādēļ reakcija tika veikta arī 70 °C temperatūrā, kas būtībā ir 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**) viršanas temperatūra, kurā izoimīda **2a** šķīdība manāmi uzlabojās un tas pilnībā izšķīda, tomēr manāmu izmaiņu IS spektrā pat pēc 24 h karsēšanas nebija (skat. 1.pielikuma 16 att.).

Reakcija ar N,N'-Bis-[3,5-(trifluometil)-1-fenil]tiourīnvielu (10). Ņemot vērā salīdzinoši sliktu izoimīda šķīdību acetonitrilā, reakciju veic 70 °C temperatūrā. Arī šajā gadījumā reakcija praktiski nenotiek, jo spektrā saglabājas absorbcijas joslas pie viļņu skaitļiem 1634 cm⁻¹, 1697 cm⁻¹, 1724 cm⁻¹, 1797 cm⁻¹ (skat. 1. pielikuma 17.att.), kas ir atbilstoši izoimīdam **2a** un tā monoamīdam **4a**.

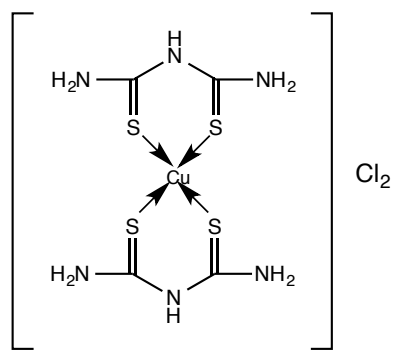
Reakcija ar N,N'-bis[2,6-acetamido]piridīna hidrohlorīdu (28). Izmantojot piridīnija sāli kā katalizatoru reakcija veikta 70 °C temperatūrā. Vienu stundu pēc reakcijas sākuma izmaiņu nav, tomēr 24 stundu laikā ir redzama absorbcijas joslu nobīde no 1697 cm⁻¹ un 1636 cm⁻¹ uz lielākiem viļņu skaitļiem 1673 cm⁻¹ un 1736 cm⁻¹, kas varētu atbilst ciklopievienošanas produktam **32** atbilstošās (skat. 2.8. att.).



2.8. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetilbutadiēna (31) DA reakcijas 70 °C IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq N,N'-bis[2,6-acetilmino]piridīna hidrohlorīda (28)

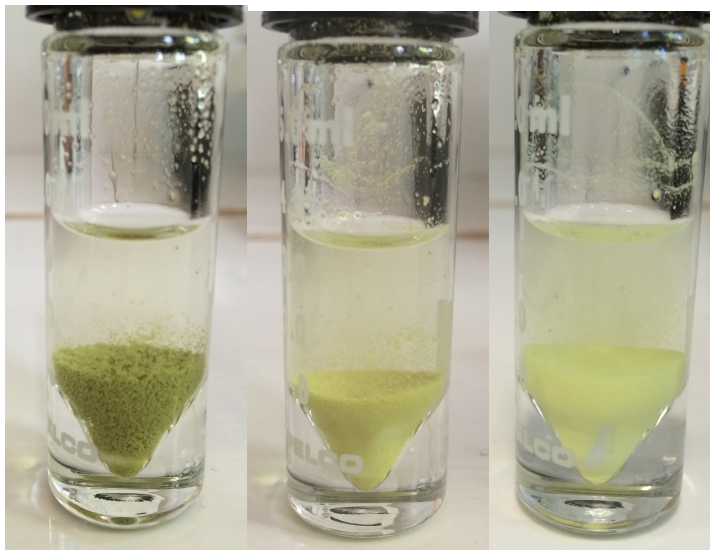
Tomēr arī pēc 24 stundām vēl joprojām ir redzamas gan izoimīdam **2a**, gan diēnam **31** atbilstošās absorbcijas joslas.

Reakcijas ar 2,4-ditiobiureta un vara hlorīda(II) kompleksu (34). Kompleksa sintēze tiek veikta *in situ*. Kompleksa veidošanās uzskatāmi parādīta 2.9. attēlā, kur attēlots vielu maisījums, kas satur 2,4-ditiobiuretu (**19**) un bezūdens vara (II) hlorīdu MeCN šķīdumā.



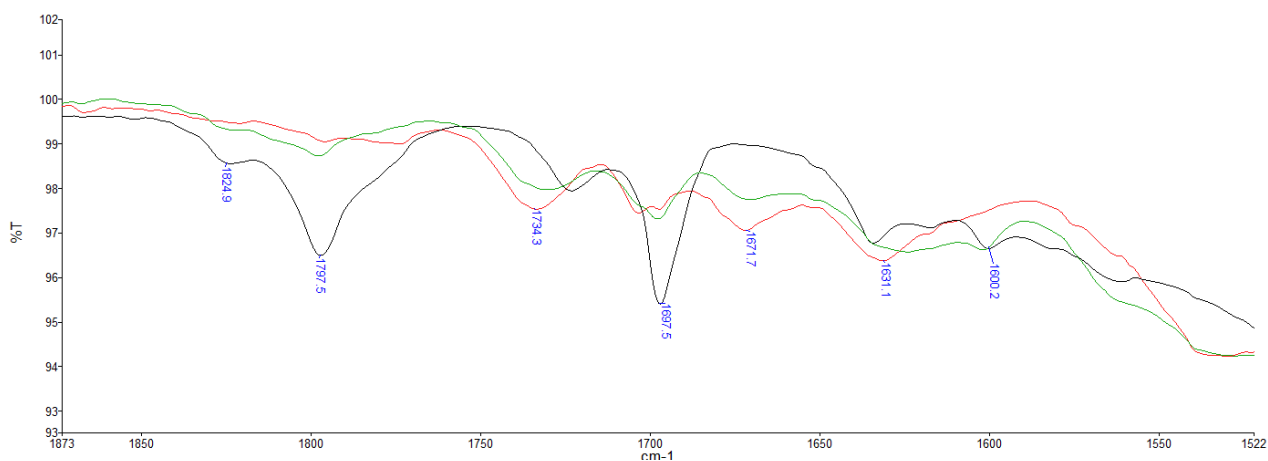
34

Sākumā izveidojies komplekss veido zaļgans nogulsnes, kas ar laiku kļūst smalkākas un kļūst blāvi dzeltenīgas.



2.9. att. 2,4-ditiobiureta un vara(II) hlorīda kompleksa veidošanās MeCN šķīdumā

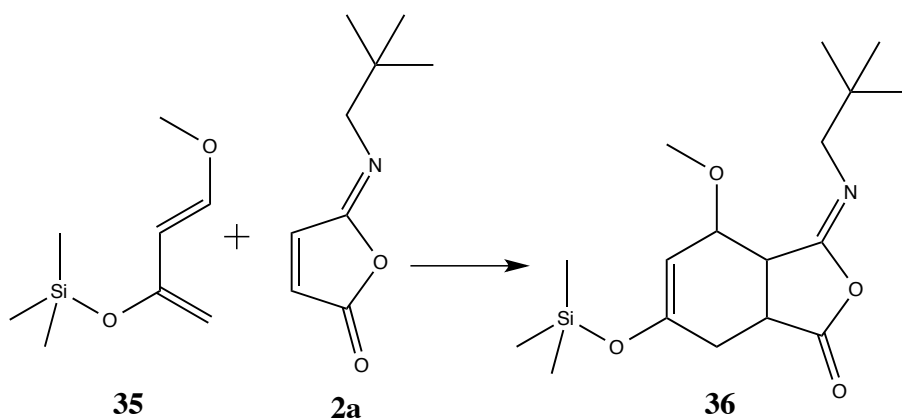
Veicot reakciju, reagentus pievieno tūlīt pēc kompleksa veidotāju sajaukšanas, un blāvi dzeltenīgais komplekss smalku nogulšņu veidā izveidojas uzreiz. Reakcija ar kompleksu tika veikta, gan istabas, gan 70 °C temperatūrā. Istabas temperatūrā reakcija nenotiek, līdzīgi kā iepriekšminētajos gadījumos (skat. 1. pielikuma 19. att.), tomēr paaugstinātā temperatūrā jau pēc 6 stundām ir redzamas tādas pašas absorbcijas joslu izmaiņas (skat. 2.10. att.), kādas ir novērojamas reakcijā, kura katalizēta ar *N,N'*-bis[2,6-acetilamino]piridīna hidrohlorīds (**28**).



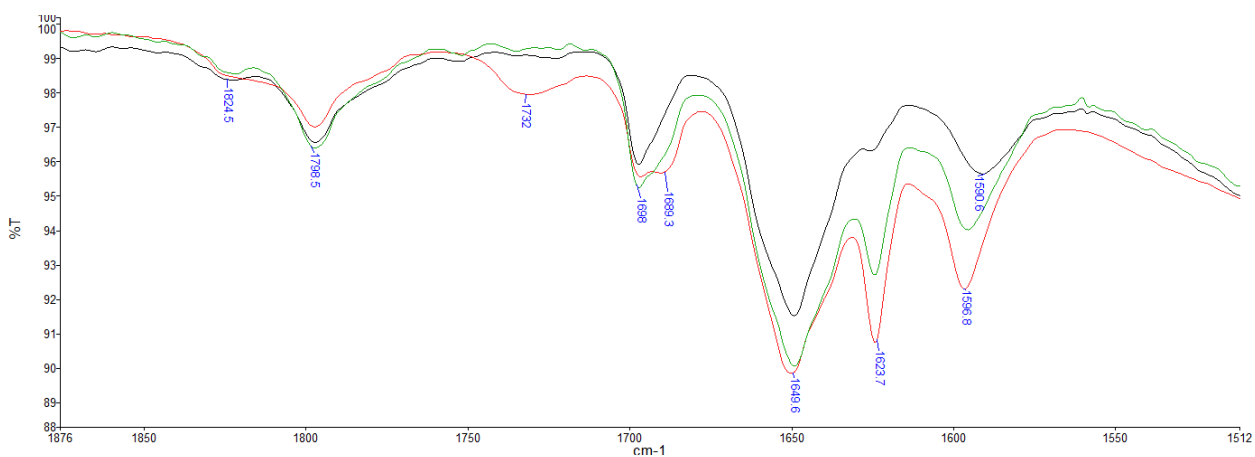
2.10. att. MS neopentilzoinīda (2a) un 2,3-dimetilbutadiēna (31) DA reakcijas 70° C IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 6 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq 2,4-ditiobiureta un vara(II) hlorīda kompleksa (34)

2.3.3. Reakcijas ar *trans*-1-metoksi-3-trimetilsililoksi-1,3-butadiēnu (35) MeCN

Reakcijas veikšanai izvēlēts arī aktīvāks diēns *trans*-1-metoksi-3-(trimetilsililoksi)-1,3-butadiēns (35) (Daniševska diēns) un reakcija veikta MeCN (skat. 2.10. vien.). Šāds diēns izvēlēts, jo tas pateicoties metoksigrupām ir elektroniem bagātāks nekā 2,3-dimetil-1,3-butadiēns (31) un tam vajadzētu reaģēt ātrāk.



Ja reakciju veic bez katalizatoriem 24 stundu laikā veidojas absorbcijas josla pie viļņu garuma 1732 cm⁻¹ (skat. 2.11. att.), kas varētu būt atbilstoša ciklopievienošanas produktam.



2.11. att. *MS neopentilizoimīda (2a) un Daniševska diēna (35) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma.*

Ja šim reakcijas maisījumam pievieno katalizatorus - *N,N'*-bis[2,6-acetilamino]piridīna hidrohlorīdu (**28**) vai 2,4-ditiobiureta un vara(II) hlorīda kompleksu (**34**) reakcija nenotika (skat. 1. pielikuma 22. un 23. att.).

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Izmantotā aparatūra un reaģenti

- IS spektrometrs *Perkin Elmer FT-IR/FIR Spectrometer Frontier*;
- Analītiskie svāri *Precisa XB 220A* ($\Delta m = \pm 0,0001$ g);
- KMR spektrometrs *Varian Mercury 400*;
- Tetrahidrofurāns – 1h žāvēts ar nātriju, pārdestilēts, $t_v = 65^\circ\text{C}$;
- Petrolēteris – $t_v = 40-60^\circ\text{C}$;
- Dimetilsulfoksīds – sauss, 4h karsēts ar CaH_2 un pārdestilēts, $t_v = 189^\circ\text{C}$;
- Kalcija hlorīds – 5h karsēts 550°C temperatūrā
- Diciklokarbodiimīds (DCC) – 99%, *Aldrich*;
- Maleīnskābes N-neopentilmonoamīds;
- 2,3-Dimetil-1,3-butadiēns – 98%, *Aldrich*, stabilizēts ar 0,01% 2,6-di-treš-butil-4-metilfenolu;
- Tiourīnviela;
- Urīnviela – žāvēta 24 h vakuumā ar fosfora pentoksīdu;
- Sulfamīds – $\geq 99\%$, *Fluka*;
- Biurets – 97%, *Alfa Aesar*;
- Etiķskābes anhidrīds;
- 2,6-diaminopiridīns – 98 %, *Alfa Aesar*
- Etilacetāts – sauss, žāvēts un pārdestilēts no P_2O_5 ;
- Benzoilhlorīds – pārdestilēts,
- Amonija tiocianāts – pārkristalizēts no MeCN
- Acetonitrils – žāvēts un pārdestilēts no P_2O_5 ;
- Etanols;
- Acetons – žāvēts P_2O_5 , pārdestilēts
- Anilīns – pārdestilēts;
- Nātrija hidroksīds;
- Sālsskābe – 33%
- Sērskābe – 96%
- 2,4-Ditiobiurets – 97 %, *Alfa Aesar*
- Dihlormetāns – žāvēts un pārdestilēts no P_2O_5

- Fenilizotiocianāts – 97 %, *Alfa Aesar*
- Bis-[3,5-(trifluorometil)] anilīns – 98 %, *Alfa Aesar*
- Bis-[3,5-(trifluorometil)fenil]izotiocianāts – 98 %, *Alfa Aesar*
- Vara(II) hlorīds (bezūdens) – dehidratēts 120°C temperatūrā
- Daniševskis- ≥ 95 % *Merck Millipore*
- Dimetilformamīds (DMF);
- Oleums;
- Benzols.

Visi izmantotie trauki tika vismaz 1h žāvēti 120°C temperatūrā.

KMR spektru ķīmiskās nobīdes noteiktas attiecībā pret deiterēta DMSO kvintetu (^1H spektros) un septetu (^{13}C spektros), deiterēta hloroforma singletu (^1H spektros), deiterēta ūdens singletu (^1H spektros) un deiterēta dioksāna sekstetu (^{13}C spektros).

3.1. Maleīnskābes neopentilizoimīda sintēze

50 mL divkaklu apaļkolbā ar kalcija hlorīda caurulīti un termometru 20 mL sausa tetrahidrofurāna (THF) izšķīdināja maleīnskābes neopentilmonoamīdu (**2a**) (20,0 mmol, 3,70 g). Šķīdumu ledus vannā atdzesēja līdz -5 °C temperatūrai. Kad vajadzīgā temperatūra tika sasniegta lēnām pa pilienam pievienoja DCC (**5**) (20,0 mmol, 4,12 g), kas izšķīdināts 20 mL THF. Šķīdumu dzesējot un raugoties, lai temperatūra nepaaugstinātos, šķīdumu maisīja 4 h. Pēc tam reakcijas maisījumu 48 h uzglabāja pie 5 °C temperatūrā. Reakcijas norisi kontrolēja, izmantojot IS spektrometriju. Maisījumu glabāja pie 5 °C tik ilgi, kamēr IS spektrā vairs nebija konstatējama DCC absorbcijas josla ar viļņu skaitli 2120 cm^{-1} . Pēc tam maisījumam ļāva uzsilt līdz istabas temperatūrai un filtrēja dicikloheksilurīnvielas (**6**) nogulsnes, ko uz filtra skaloja ar sausu THF. Lielāko daļu šķīdinātāja ar rotācijas ietvaicētāju atdestilēja istabas temperatūrā, atlikumam pievienoja nedaudz (5mL) petrolētera (PE). Izveidojušās dicikloheksilurīnvielas nogulsnes filtrēja, filtrātu pilnībā ietvaicēja ar rotācijas ietvaicētāju istabas temperatūrā un sauso atlikumu žāvēja 2 h 0,1 mbar spiedienā. Ieguva 2,91 g (87%) baltu kristālu **2a** ar kušanas temperatūru 45°C, ko glabāja -5°C temperatūrā.

IS spektrs (cm^{-1}): 1693 (C-N), 1793 (C=O), 1583 (C=O)(skatīt 1. pielikuma 24. att.).

^1H KMR spektrs: 0.97 (s, 9H), 3.38 (s, 2H), 6.61 (d, 1H, J=5,6 Hz), 7.24 (d, 1H, J=5,6 Hz) m.d. (skat. 2. pielikuma 9. att.)

3.2. Reakcijai nepieciešamo katalizatoru sintēze

3.2.1. Diacetilbiureta (25) sintēze

10 mL apaļkolbā biuretam (16,0 mmol, 1,65 g) pievienoja etiķskābes anhidrīdu (48,0 mmol, 4,90 g, 4,54 mL), maisot uzsildīja līdz 80°C. Kad reakcijas maisījums bija uzsilis, tam pievienoja pavisam nelielu daudzumu (50 mg) 20% oleuma. Šķīdumu maisīja 30 minūtes, saglabājot norādīto temperatūru. Produkts radās baltu nogulšņu veidā. Pēc filtrēšanas nogulsnes uz filtra skaloja ar ūdeni, līdz filtrāts palika neitrāls. Nogulsnes pārkristalizēja no MeCN un žāvēja gaisā. Ieguva 1,82 g (78%) baltu kristālu **26** ar kušanas temperatūru 196,1 °C ($t_{k.lit.}=195$ °C) [22]

IS spektrs (cm^{-1}): 1670 (C=O), 3278 (N-H amīda), 3406 (N-H)(skat. 1. pielikuma 25. att.)

1H KMR spektrs (400 MHz, DMSO- D_6): 2.10 (s, 3H), 7.37 (s, 2H), 10.06 (s, 1H), 10.88 (s, 1H) m.d. (skat. 2. pielikuma 1. att.)

3.2.2. *N,N'*-2,6-Bis(acetamino)piridīna (15) sintēze

10 mL apaļkolbā ar atteces dzesinātāju, kalcija hlorīda caurulīti un magnētisko maisītāju iesvēra 1,00 g (10,0 mol) 2,6-diaminopiridīna (**27**) un tam pievienoja 3 mL (~0,03 mol) etiķskābes anhidrīda. Maisījumu karsēja līdz viršanai 15 minūtes un ielēja 20 mL auksta ūdens. Dzeltēnīgās nogulsnes filtrēja un pārkristalizēja no etanola. Žāvēja gaisā. Ieguva 1,76 g (91 %) krēmkrāsas pulverveida kristālu **15** ar kušanas temperatūru 206 °C

IS spektrs (cm^{-1}): 1676 (C=O), 3406 (N-H)(skat. 1. pielikuma 26. att.)

1H KMR spektrs (400 MHz, DMSO- D_6): 2.06 (s, 6H), 7.66 (s, 3H), 10.00 (s, 2H) m.d. (skat. 2. pielikuma 10. att.)

3.2.3. *N,N'*-Bis(2,6-acetamino)piridīna hidrohlorīda (28) sintēze

100 mL apaļkolbā iebēra apmēram 5 g nātrija hlorīda, un kolbu savienoja ar pāreju, kurai ir novadule. Pāreju savienoja ar 10 mL pilināmo piltuvi ar spiediena izlīdzinātāju. Piltuvē ielēja 10 mL koncentrētas sērskābes. Izmantojot gumijas cauruli, novaduli savienoja ar Dreksēļa skalotni, kurā ielieti ~10 mL konc. sērskābes. Izmantojot gumijas cauruli, skalotni savienoja ar 50 mL apaļkolbu, kurā 20 mL sausa etilacetāta izšķīdināja *N,N'*-2,6-bis(acetamido)piridīna (**15**) (1,00 g 0,005 mol). Kolbai pievienoja caurulīti liekās gāzes aizvadišanai. Lēnām atvēra pilināmās piltuves krānu tā, lai sērskābe mierīgi pilētu uz nātrija hlorīda. Caur reakcijas šķīdumu 15 minūtes turpināja laist hlorūdeņraža plūsmu. Radās baltas nogulsnes. Nogulsnes ātri filtrēja un žāvēja vakuumsikatorā. Ieguva 1,05 g (88 %) baltu pulverveida kristālu **28** ar kušanas temperatūru 282,4°C

IR spektrs (cm^{-1}): 1631 (C=O), 3071 (C-N), 3304 (N-H) (skat. 1. pielikuma 27. att.).
 ^1H KMR spektrs (400 MHz, D_2O): 2.39 (s, 6H), 7.07 (s, 1H), 7.09 (s, 1H), 8.31 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$) m.d. (skat. 2. pielikuma 2. att.).
 ^{13}C KMR spektrs (100 MHz, D_2O): 23.32, 108.09, 144.03, 147.40, 175.06 m.d. (skat. 2. pielikuma 11. att.)

3.2.4. Feniltiourīnvielu sintēze

1-Feniltiourīnvielas (24a) sintēze 1

100 mL trīskaklu apaļkolbā ar atteces dzesinātāju, 10 mL pilināmo piltuvi, kalcija hlorīda caurulīti un magnētisko maisītāju iesvēra 2,52 g (0,033 mol) amonija tiocianāta un izšķīdināja to ~20 mL sausa acetona. No pilināmās piltuves maisot piepilināja benzoilchlorīdu (30,0 mmol, 3,46 mL). Šķīdums iekrāsojās dzeltens un veidojās nogulsnes. Maisījumam vārīja 5 minūtes. Reakcijas maisījumam no pilināmās piltuves pievienoja anilīnu (30,0 mmol, 2,74 mL), kas izšķīdināts ~10 mL sausa acetona, reakcijas maisījumu vārīja 1 stundu. Ar laiku nogulsnes ieguva dzeltenu nokrāsu. Šķīdumu ielēja ~500 mL auksta ūdens un dzesēja ledus-sāls vannā. Dzeltenās 1-benzoil-3-fenil-tiourīnvielas (**30**) ($t_k=145,3^\circ\text{C}$) nogulsnes filtrēja.

N-benzoil-*N'*-feniltiourīnviela (**30**):

^1H KMR spektrs (400 MHz, DMSO-D_6): 7.09-7.14 (m, 2H), 7.30-7.35 (m, 4H), 7.46-7.49 (m, 4H), 9.72 (s, 2H) m.d. (skat. 2. pielikuma 21. att.)

^{13}C KMR spektrs (100 MHz, DMSO-D_6): 124.08, 124.85, 128.86, 139.86, 180.04 m.d. (skat. 2. pielikuma 22. att.)

Nogulsnes ~5 minūtes vārīja šķīdumā, kas sastāvēja no ~80 mL ūdens un 4,95 g nātrija hidroksīda. Nogulsnes filtrēja un šķīdumu paskābināja ar konc. sālsskābi, tad ar amonija hidroksīda šķīdumu atkal padarīja nedaudz bāzsisku. Radās baltas nogulsnes, kuras filtrēja un pārkristalizēja no etanola. Ieguva 3,76 g (82%) baltu kristālu ar kušanas temperatūru $151,2^\circ\text{C}$.

IS spektrs (cm^{-1}): 1062 (C=S), 1312 (Ph-N), 3421 (N-H)(skat. 1. pielikuma 28. att.).

^1H KMR spektrs (400 MHz, DMSO-D_6): 7.09-7.13 (m, 1H), 7.291-7.340 (m, 2H), 7.395-7.409 (m, 2H), 9.675 (s, 1H) m.d. (skat. 2. pielikuma 3. attēlu)

^{13}C KMR spektrs (100 MHz, DMSO-D_6): 123.45, 124.81, 129.1, 139.41, 181.35 m.d.(skat. 2. pielikuma 12 .att.)

1-Feniltiourīnvielas (24a) sintēze 2

50 mL apaļkolbā ar atteces dzesinātāju aptuveni 10 mL destilēta ūdens izšķīdināja anilīnu XX (0,02 mol, 1,83 mL) un tam, vienmērīgi maisot, pievienoja piesātinātu kālija tiocianāta (0,16 mol, 15,55 g) ūdens šķīdumu un 1 mL koncentrētas sālskābes. Reakcijas maisījumu uzkarēja līdz 100 °C un šādā temperatūrā maisīja 6 stundas, maisījums kļuva nedaudz duļķains. Šķīdumu ielēja 100 mL auksta ūdens un veidojās neliels daudzums ļoti smalku nogulšņu, kuras filtrēja, izmantojot stikla filtru, tomēr filtrāts saglabājās duļķains. Iegūtais vielas daudzums bija ļoti neliels un to pat nebija iespējams nokasīt no filtra. Sintēzē izmantots literatūrā [23] dots apraksts.

Bis-[3,5-(trifluorometil)-1-fenil]tiourīnvielas (24b) sintēze

50 mL trīskaklu apaļkolbā ar atteces dzesinātāju, 10 mL pilināmo piltuvi, kalcijs hlorīda caurulīti un magnētisko maisītāju iesvēra amonija tiocianātu (22,0 mmol, 1,67 g) un izšķīdināja to ~15 mL sausa acetona. No pilināmās piltuves maisot piepilināja benzoilhlorīdu (**29**) (20,0 mmol, 2,32 mL). Šķīdums iekrāsojās dzeltens un veidojas nogulsnes. Maisījumam vārīja 5 minūtes. Reakcijas maisījumam caur pilināmo piltuvi pievienoja 3,5-bis(trifluorometil)anilīnu (**21c**) (20,0 mmol, 3,12 mL), kas izšķīdināts ~7 mL sausa acetona, reakcijas maisījumu vārīja 2 stundas. Reakcijas norisi šo divu stundu laikā kontrolēja ar plānslāņa hromatogrāfiju, ko veica uz alumīnija folijas, kas pārklāta ar silikagelu un kā eluentu, izmantojot etilacetāta:petrolētera maisījumu ar attiecību 1:1. Ar laiku nogulsnes ieguva dzeltenu nokrāsu. Šķīdumu ielēja ~250 mL auksta ūdens un dzesēja ledus-sāls vannā. Dzeltenās *N*-benzoi-*N'*-[3,5-bis-(trifluorometil)fenil]tiourīnvielas nogulsnes ($t_k = 167,0$ °C) filtrēja. Nogulsnes apmēram 15 minūtes vāra šķīdumā, kas sastāv no ~50 mL ūdens un 3,50 g nātrija hidroksīda. Nogulsnes filtrēja un šķīdumu paskābināja ar konc. sālskābi, tad ar amonija hidroksīda šķīdumu atkal padarīja nedaudz bāzisku. Radās baltas nogulsnes, kuras filtrēja un pārkristalizēja no etanola. Ieguva 3,63 g (63%) baltu kristālu **24b** ar kušanas temperatūru 178,3°C

IS spektrs (cm^{-1}): 1116 (C=S), 1276 (Ph-N), 3426 (N-H) (skat. 1. pielikuma 29. att.)

^1H KMR spektrs (400 MHz, DMSO- D_6): 7.74 (s, 1H), 8.30 (s, 2H), 10.25 (s, 2H) m.d. (skat. 2. pielikuma 13. att.)

^{13}C KMR spektrs (100 MHz, DMSO- D_6): 116.78, 122.47, 123.63 (q, $J=272.6$ Hz), 130.56 (q, $J=32.2$ Hz) m.d. (skat. 2. pielikuma 14. att.)

3.2.5. Difeniltiourīnvielu sintēze

1,3-Difeniltiourīnvielas (14a) sintēze

50 mL trīskaklu apaļkolbā ar atteces dzesinātāju, 10 mL pilināmo piltuvi, termometru un kalcija klorīda caurulīti 10 mL sausa acetonitrila izšķīdināja 1,19 mL (0,01 mol) fenilzotiocianāta (**20b**). Tam no pilināmās piltuves, lēnām maisot, pievienoja anilīna (**21b**) (10,0 mmol, 0,91 mL) šķīdumu 7 mL sausa acetonitrila. Šķīdums pēc anilīna pievienošanas nedaudz iekrāsojās dzeltenīgā krāsā. Maisījumu vārīja 4 stundas. Rekcijas gaitu kontrolēja, izmantojot plānslāņa hromatogrāfiju (eluents – etilacetāts:petrolēteris, 1:1). Pēc reakcijas šķīdinātāju atdestilēja rotācijas ietvaicētājā 60 °C temperatūrā. Atlikumu pārkristalizēja no benzola un žāvēja vakuumā 3 h. Ieguva 1,95 g (85%) baltas, gaisīgas kristāliskas vielas ar kušanas temperatūru 159,6 °C.

IS spektrs (cm^{-1}): 1075 (C=S), 3008 (C-H), 3204 (N-H) (skat. 1. pielikuma 30. att.).

^1H KMR spektrs (400 MHz, DMSO- D_6): (skat. 2. pielikuma 15. att.)

^{13}C KMR spektrs (100 MHz, DMSO- D_6): (skat. 2. pielikuma 16. att.)

N,N'-Bis-[3,5-(trifluorometil)-1-fenil]tiourīnvielas (10) sintēze

50 mL trīskaklu apaļkolbā ar atteces dzesinātāju, 10 mL pilināmo piltuvi, termometru un kalcija klorīda caurulīti 10 mL sausa acetonitrila izšķīdināja bis-(3,5-trifluorometil)fenilzotiocianātu (**20c**) (10,0 mmol, 1,83 mL). Tam no pilināmās piltuves, lēnām maisot, pievienoja 3,5-bis(trifluorometil)anilīna (**21c**) (10,0 mmol, 1,56 mL) šķīdumu 10 mL sausa acetonitrila. Maisījumu vārīja 3 stundas. Rekcijas gaitu kontrolēja, izmantojot plānslāņa hromatogrāfiju (eluents - etilacetāts:petrolēteris, 2:1). Pēc reakcijas šķīdinātāju atdestilēja rotācijas ietvaicētājā 60 °C temperatūrā. Atlikumu pārkristalizēja no benzola un žāvēja vakuumā 3 h. Ieguva 2,36 g (54%) baltu pulverveida kristālu ar kušanas temperatūru 172,5 °C

IS spektrs (cm^{-1}): 1282 (Ph-N), 1552 (C=O), 3051 (C-H), 3202 (N-H) (skat. 1. pielikuma 31. att.)

^1H KMR spektrs (400 MHz, DMSO- D_6): 7.86 (s, 2H), 8.21 (s, 4H), 10.65 (s, 2H) m.d. (skat. 2. pielikuma 17. att.)

^{13}C KMR spektrs (100 MHz, DMSO- D_6): 118.12, 123.56 (q, $J=272.6$ Hz), 124.91, 130.76 (q, $J=33.2$ Hz), 141.56, 181.00 m.d. (skat. 2. pielikuma 18. att.)

3.2.6. 1,5-Difenil-2,4-ditiobiureta (23) sintēze

50 mL trīskaklu apaļkolbā ar termometru, atteces dzesinātāju un 10 mL pilināmo piltuvi iesvēra 1-feniltiourīnvielas (**24a**) (20,0 mmol, 3,04 g) un pulverveida (20,0 mmol, 0,80 g) nātrija hidroksīda (iepriekš saberzts piestā), ko izšķīdināja 15 mL dimetilformamīda. 2 minūšu laikā no pilināmās piltuves pievienoja fenilizotiocianāta (**20b**) (20,0 mmol, 2,38 mL). Reakcijas maisījumu 55 °C temperatūrā maisīja 2 stundas, līdz vairs nebija jūtama asā izotiocianāta smaka. Maisījumu ielēja 100 mL auksta ūdens un filtrēja radušās nogulsnes. Filtrātu paskābināja ar 3 mL konc. sāļsskābes un 3 reizes ekstrahēja 250 mL dalāmajā piltuvē ar dietilēteri (3 reizes pa 20 mL). Organiskā fāze iekrāsojās dzeltena, savukārt neorganiskā fāze kļuva nedaudz duļķaina. Organiskajai fāzei pazeminātā spiedienā atdestilēja šķīdinātāju. Veidojās dzeltenīga eļļaina viela, ko šķīdināja minimālā daudzumā (10 mL) 4% nātrija hidroksīda šķīdumā un filtrēja pāri palikušo, neizreagējušo tiourīnvielu. Filtrātu paskābināja ar konc. HCl un radās dzeltenīgas nogulsnes. Nogulsnes pārkristalizēja no etanola. No 3,04 g feniltiourīnvielas (**24a**), 0,8 g nātrija hidroksīda un 2,38 mL fenilizotiocianāta (**20b**) ieguva 1,98g (69%) dzeltenīgu kristālu ar kušanas temperatūru 149°C IS spektrs (cm⁻¹): 1027 (C=S), 1261 (Ph-N), 3048 (C-H), 3214 (N-H) (skat. 1. pielikuma 32. att.)

¹H KMR spektrs (400 MHz, DMSO-D₆): 7.56-7.59 (m, 4H), 7.40-7.45 (m, 4H), 7.26-7.31 (m, 2H), 10.97 (s, 1H), 12.37 (s, 2H) m.d. (skat. 2. pielikuma 19. att.)

¹³C KMR spektrs (100 MHz, DMSO-D₆): 124.48, 126.88, 129.29, 137.67, 177.24 m.d. (skat. 2. pielikuma 20. att.)

3.3. Katalītiskas maleīnskābes neopentilizoimīda Dīlsa – Aldera reakcijas

3.3.1. Reakcijas ar 2,3-dimetil-1,3-butadiēnu dimetilsulfoksīda šķīdumā

Reakcijai izmantoja 5 mL trauku ar skrūvējamu korķi, kam ir septa. Pēc izņemšanas no žāvēšanas skapja un pirms izoimīda iesvēršanas trauku atdzesēja vakuumeksikatorā. Apmēram 2-3 mL sausa DMSO izšķīdināja attiecīgo daudzumu maleīnskābes neopentilizoimīda (**2a**) un pievienoja 4 ekvivalentus 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**). Katalizētām reakcijām pievienoja 0,1 ekvivalentu attiecīgā katalizatora. Šķīdumu maisīja istabas temperatūrā un, izmantojot IS spektrometriju, kontrolēja reakcijas gaitu.

Reakcija bez katalizatora. Reakcijā izmantoja 0,2 mmol (0,0342 g) MS neopentilizoimīda (**2a**) un 0,8 mmol (93 μL) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**). Reaģenti DMSO izšķīda un 24 h kopš reakcijas sākuma šķīdums iekrāsojās dzeltenīgs.

IS spektrs reakcijas sākumā (DMSO, ν , cm^{-1}): 1794, 1601, 1694

IS spektrs 1 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, ν , cm^{-1}): 1794, 1601, 1694

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, ν , cm^{-1}): 1562, 1694, 1633, 1719, 1794

^1H KMR spektrs reakcijas sākumā (400 MHz, DMSO- D_6): 0.93 (s, 9H), 3.29 (s, 2H), 7.01 (d, $J=65,6$ Hz), 7.65 (d, $J=5,6$ Hz) m.d. (skat. 2. pielikuma 4.att.)

^1H KMR spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (400 MHz, DMSO- D_6): 0.88 (s, 9H), 3.02 (d, $J=6,4$ Hz), 6.25 (d, $J=12,4$ Hz), 6.52 (d, $J=12,4$ Hz) m.d. (skat. 2. pielikuma 5.att.)

Reakcija ar urīnvielū. Reakcijā izmantoja 0,2 mmol (0,0337 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 0,8 mmol (92 μL) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**) un 0,02 mmol (0,0012 g) urīnvielas. Reaģenti šķīdinātājā izšķīda un 24 h kopš reakcijas sākuma šķīdums iekrāsojās nedaudz dzeltenīgs.

IS spektrs reakcijas sākumā (DMSO, ν , cm^{-1}): 1600, 1683, 1794

IS spektrs 1 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, ν , cm^{-1}): 1600, 1683, 1794

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, ν , cm^{-1}): 1718, 1631, 1572

Reakcija ar tiourīnvielū. Reakcijā izmantoja 0,3 mmol (0,0470 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 1,2 mmol (128 μL) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**), un 0,03 mmol (0,0045 g) tiourīnvielas. Reaģenti šķīdinātājā izšķīda, 1 stundas laikā kopš reakcijas sākuma šķīdums iekrāsojās dzeltenā krāsā.

IS spektrs reakcijas sākumā (DMSO, ν , cm^{-1}): 1599, 1694, 1795

IS spektrs 0,5 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, ν , cm^{-1}): 1573, 1599, 1631, 1718, 1795

IS spektrs 1 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, ν , cm^{-1}): 1573, 1599, 1631, 1718

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, ν , cm^{-1}): 1573, 1599, 1631, 1718

^1H KMR spektrs reakcijas sākumā (400 MHz, DMSO- D_6): 0.93 (s, 9H), 3.29 (s, 2H), 7.01 (d, $J=65,6$ Hz), 7.65 (d, $J=5,6$ Hz) m.d. (skat. 2. pielikuma 6.att.)

^1H KMR spektrs 1 h kopš reakcijas sākuma (400 MHz, DMSO- D_6): 0.88 (s, 9H), 3.02 (d, $J=6,4$ Hz), 6.25 (d, $J=12,4$ Hz), 6.52 (d, $J=12,4$ Hz) m.d. (skat. 2. pielikuma 7.att.)

^1H KMR spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (400 MHz, DMSO- D_6): 0.88 (s, 9H), 3.02 (d, $J=6,4$ Hz), 6.25 (d, $J=12,4$ Hz), 6.52 (d, $J=12,4$ Hz) m.d. (skat. 2. pielikuma 8.att.)

Reakcija ar sulfamīdu. Reakcijā izmantoja 0,27 mmol (0,0450 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 1,1 mmol (122 μL) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**), un 0,027 mmol (0,0031g) sulfamīda (**33**).

IS spektrs reakcijas sākumā (DMSO, v, cm⁻¹): 1599, 1695, 1794

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1599, 1695, 1718, 1794

IS spektrs 48 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1599, 1572, 1719

Reakcija ar biuretu. Reakcijā izmantoja 0,27 mmol (0,0446 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 1,1 mmol (121 μL) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**), un 0,027 mmol (0,0027 g) biureta (**18**). Reakcijas maisījums palika nemainīgi dzidrs.

IS spektrs reakcijas sākumā (DMSO, v, cm⁻¹): 1600, 1694, 1794

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1600, 1633, 1694, 1719

IS spektrs 72h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v): 1572, 1633, 1719

Reakcija ar 2,4-ditiobiuretu. Reakcijā izmantoja 0,35 mmol (0,0584 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 1,4 mmol (159 μL) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**), un 0,035 mmol (0,0042 g) 2,4-ditiobiureta (**19**). Reakcijas maisījums kļūva dzeltenīgs, bez nogulsniem.

IS spektrs reakcijas sākumā (DMSO, v, cm⁻¹): 1600, 1694, 1794

IS spektrs 1 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1600, 1635, 1694, 1794

IS spektrs 3 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1574, 1600, 1718

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1573, 1600, 1633, 1719

Reakcija ar 1-feniltiourīnvielu (24a). Reakcijā izmantoja 0,36 mmol (0,0597 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 1,4 mmol (162 μL) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna XX, un 0,036 mmol (0,0054 g) 1-feniltiourīnvielas (**24a**), kas reakcijas maisījumā neizšķīda uzreiz.

IS spektrs reakcijas sākumā (DMSO, v, cm⁻¹): 1600, 1694, 1795

IS spektrs 6 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1573, 1600, 1633, 1694, 1795

IS spektrs 10 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1573, 1600, 1633, 1694, 1718, 1795

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1573, 1600, 1634, 1718

Reakcija ar [3,5-bis-(trifluorometil)fenil]tiourīnvielu (24b). Reakcijā izmantoja 0,32 mmol (0,0539 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 1,3 mmol (146 μL) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**), un 0,032 mmol (0,0093 g) [3,5-bis-(trifluorometil)fenil]tiourīnvielas (**24b**). Šķīdums ar laiku iekrāsojās dzeltenīgs.

IS spektrs reakcijas sākumā (DMSO, v, cm⁻¹): 1600, 1694, 1794

IS spektrs 6 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1573, 1600, 1633, 1694, 1717, 1794

IS spektrs 10 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1573, 1600, 1633, 1694, 1717, 1794

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (DMSO, v, cm⁻¹): 1573, 1600, 1633, 1717

3.3.2. Reakcijas ar 2,3-dimetil-1,3-butadiēnu acetonitrila šķīdumā

5 mL reakcijas traukā ar skrūvējamu korķi, kam ir septa, 4 mL sausa acetonitrila izšķīdināja attiecīgo daudzumu MS neopentilizoimīda (**2a**), un pievienoja 4 ekvivalentus 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**). Katalizētām reakcijām pievienoja 0,1 ekvivalentu attiecīgā katalizatora. Reakcijas maisījumu vienmērīgi maisīja attiecīgajā temperatūrā un, izmantojot IS spektrometriju, kontrolēja reakcijas gaitu.

Reakcija ar tiourīnvielu istabas temperatūrā. Reakcijā izmantoja 0,27 mmol (0,0457 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 1,1 mmol (124 μ L) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**) un 0,027 mmol (0,002 g) tiourīnvielas. Nedaudz vielas pilnībā neizšķīda, veidojās sīkdispersa suspensija.

IS spektrs reakcijas sākumā (MeCN, v, cm^{-1}): 1600, 1634, 1696, 1723, 1797

IS spektrs 1h h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm^{-1}): 1600, 1634, 1696, 1723, 1797

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm^{-1}): 1600, 1634, 1696, 1723, 1797

Reakcija ar tiourīnvielu 70 °C temperatūrā. Reakcijā izmantoja 0,5 mmol (0,0830 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 2 mmol (225 μ L) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**), un 0,05 mmol (0,0038g) tiourīnvielas. Izoimīds **2a** sākumā neizšķīda, bet, paaugstinoties temperatūrai līdz 70°C, pilnībā izšķīda un veidojās dzidrs bezkrāsains šķīdums, ko, saglabājot temperatūru turpināja vienmērīgi maisīt.

IS spektrs reakcijas sākumā (MeCN, v, cm^{-1}): 1600, 1634, 1696, 1723, 1797

IS spektrs 1h h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm^{-1}): 1600, 1634, 1696, 1723, 1797

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm^{-1}): 1600, 1634, 1696, 1723, 1797

*Reakcija ar 2,6-bis-(acetilamino)piridīna hidrohlorīdu (**28**) istabas temperatūrā.* Reakcijā izmantoja 0,36 mmol (0,0606 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 1,5 mmol (165 μ L) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**) un 0,036 mmol (0,0083 g) 2,6-bis-acetamido-piridīna hidrohlorīda (**28**).

IS spektrs 5 min kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm^{-1}): 1636, 1724

IS spektrs 1h h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm^{-1}): 1636, 1724

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm^{-1}): 1636, 1697, 1736, 1798

Reakcija ar 2,6-bis-(acetilamino)piridīna hidrohlorīdu (28) 70°C temperatūrā. Reakcijā izmantoja 0,33 mmol (0,0502 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 1,3 mmol (150 µL) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**) un 0,033 mmol (0,0076 g) 2,6-bis-acetamido-piridīna hidrohlorīda (**28**). Vielas izšķīda, paaugstinoties temperatūrai, un ar laiku šķīdums iekrāsojās oranžīgs un palika nedaudz duļķains.

IS spektrs reakcijas sākumā (MeCN, v, cm⁻¹): 1600, 1636, 1697, 1723, 1798, 1825

IS spektrs 1 h h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm⁻¹): 1600, 1636, 1697, 1723, 1798, 1825

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm⁻¹): 1587, 1673, 1736

Reakcija ar N,N'-bis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]tiourīnvielu (10) 70 °C temperatūrā.

Reakcijā izmantoja 0,31 mmol (0,0519 g) MS neopentilizoimīda (**2a**), 1,2 mmol (141 µL) 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**) un 0,031 mmol (0,0155 g) N,N'- bis-[3,5-(trifluorometil)-1-fenil]tiourīnvielas (**10**).

IS spektrs reakcijas sākumā (MeCN, v, cm⁻¹): 1600, 1634, 1697, 1724, 1797, 1825

IS spektrs 1 h h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm⁻¹): 1600, 1634, 1697, 1724, 1797, 1825

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm⁻¹): 1600, 1634, 1697, 1724, 1797, 1825

Reakcija ar 2,4-ditiobiureta un vara(II) hlorīda kompleks (34) istabas temperatūrā.

Reakcijas ampulā sausā acetonitrilā izšķīdināja 0,04 mmol (0,0056 g) bezūdens vara (II) hlorīda (iepriekš dehidratēts 120 °C temperatūrā) un tam pievienoja ekvivalentu daudzumu 2,4-ditiobiureta (**19**) (0,0056 g). Šķīdums iekrāsojās dzeltens un tad mainīja krāsu uz zaļganu līdz radās zaļaganas apjomīgas nogulsnes un šķīdums atkrāsojās. Maisījumam pievienoja MS izoimīdu **2a** (0,4 mmol, 0,0691 g) un 4 ekvivalentus 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**) (1,6 mmol, 188 µL). Nogulsnes kļuva smalkākas un mainīja krāsu uz dzeltenīgu. Reakcijas gaitā šķīdumā nedaudz samazinājās nogulšņu daudzums.

IS spektrs reakcijas sākumā (MeCN, v, cm⁻¹): 1600, 1697, 1726, 1797, 1824

IS spektrs 1 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm⁻¹): 1600, 1635, 1697, 1726, 1797, 1824

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, v, cm⁻¹): 1563, 1616, 1635, 1697, 1726, 1797, 1824

Reakcija ar 2,4-ditiobiureta un vara(II) hlorīda kompleksu 70°C temperatūrā.

Reakcijas tarukā sausā acetonitrilā izšķīdināja 0,034 mmol (0,0045 g) bezūdens vara (II) hlorīda (iepriekš dehidratēts 120 °C temperatūrā) un tam pievienoja ekvivalentu daudzumu 2,4-ditiobiureta (**19**) (0,0045 g). Šķīdums iekrāsojās dzeltens un tad mainīja krāsu uz zaļganu līdz radās zaļaganas apjomīgas nogulsnes un šķīdums atkrāsojās. Maisījumam pievienoja MS izoimīdu **2a** (0,34 mmol, 0,0566 g) un 4 ekvivalentus 2,3-dimetil-1,3-butadiēna (**31**) (1,4 mmol, 154 µL). Nogulsnes kļuva smalkākas un mainīja krāsu uz dzeltenīgu. Reakcijas

maisījumam uzsilstot līdz 70°C temperatūrai, nogulsnes pilnībā izšķīda un veidojās oranžs šķīdums.

IS spektrs reakcijas sākumā (MeCN, ν , cm^{-1}): 1600, 1635, 1697, 1797, 1825

IS spektrs 1 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, ν , cm^{-1}): 1600, 1634, 1697, 1797, 1825

IS spektrs 6 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, ν , cm^{-1}): 1633, 1671, 1734, 1797

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, ν , cm^{-1}): 1633, 1671, 1734

3.3.3. Reakcijas ar *trans*-1-metoksi-3-(trimetilsiloksi)-1,3-butadiēnu (**35**) acetonitrila šķīdumā

5 mL reakcijas traukā ar skrūvējamu korķi, kam ir septa, 3 mL sausa acetonitrila izšķīdināja attiecīgo daudzumu MS neopentilizoimīdu (**2a**) un pievienoja 4 ekvivalentus *trans*-1-metoksi-3-(trimetilsiloksi)-1,3-butadiēna (**35**) (Daniševska diēnu). Katalizētām reakcijām pievienoja 0,1 ekvivalentu attiecīgā katalizatora vai to maisījumu. Reakcijas maisījumu vienmērīgi maisīja attiecīgajā temperatūrā un, izmantojot IS spektrometriju, kontrolēja reakcijas gaitu.

Reakcija bez katalizatora. Reakcijai izmantoja 0,2 mmol (0,0356 g) izoimīda (**2a**) un 0,8 mmol (165 μL) Daniševska diēna (**35**). Reakcijas maisījumu maisīja 4 stundas istabas temperatūrā, sekojot līdz reakcijas gaitai. Šķīdumu uzsildīja līdz 40°C temperatūrai un turpināja vienmērīgi maisīt. Ar laiku veidojās neliels daudzums baltu sīkkristālisku nogulšņu.

IS spektrs reakcijas sākumā (MeCN, ν , cm^{-1}): 1590, 1649, 1698, 1798, 1824

IS spektrs 1 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, ν , cm^{-1}): 1596, 1624, 1649, 1698, 1798, 1824

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, ν , cm^{-1}): 1596, 1624, 1649, 1689, 1698, 1723, 1798, 1824

*Reakcija ar 2,6-bis-(acetilamino)piridīna hidrohlorīdu (**28**).* Reakcijai izmantoja 0,34 mmol (0,00581 g) izoimīda (**2a**) un 1,3 mmol (270 μL) Daniševska diēna (**35**), pievienojot 0,034 mmol (0,0079 g) 2,6-bis-acetamido-piridīna hidrohlorīda (**28**). Reakcijas maisījumu maisīja 4 stundas istabas temperatūrā, sekojot līdz reakcijas gaitai. Maisījums iekrāsojās nedaudz oranžīgā krāsā un kļuva duļķains. Šķīdumu uzsildīja līdz 40°C temperatūrai un turpināja vienmērīgi maisīt. Oranžīgais krāsojums kļuva intensīvāks.

IS spektrs reakcijas sākumā (MeCN, ν , cm^{-1}): 1598, 1625, 1691, 1723

IS spektrs 1 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, ν , cm^{-1}): 1598, 1625, 1691, 1723

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, ν , cm^{-1}): 1598, 1625, 1691, 1723

Reakcija ar 2,4-ditiobiureta un vara(II) hlorīda kompleksu (34). Reakcijai izmantoja 0,31 mmol (0,00516 g) izoimīda (**2a**) un 1,2 mmol (240 μ L) Daniševska diēna (**35**), kurus pievienoja šķīdumam, kas sastāvēja no 0,031 mmol (0,0041 g) bezūdens vara(II) hlorīda un 0,031 mmol (0,0042 g) 2,4-ditiobiureta (**19**) (bezkrāsains šķīdums ar zaļganām nogulsnēm). Reakcijas maisījumu maisīja 4 stundas istabas temperatūrā, sekojot līdzī reakcijas gaitai. Šķīdums pēc izoimīda un diēna pievienošanas kļuva dzeltenīgi oranžs. Šķīdumu uzsildīja līdz 40°C temperatūrai un turpināja vienmērīgi maisīt. Šķīdums kļuva brūns.

IS spektrs reakcijas sākumā (MeCN, ν , cm^{-1}): 1596, 1625, 1691, 1726, 1801

IS spektrs 1 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, ν , cm^{-1}): 1596, 1625, 1691, 1726, 1801

IS spektrs 24 h kopš reakcijas sākuma (MeCN, ν , cm^{-1}): 1596, 1625, 1691, 1726, 1801

SECINĀJUMI

1. Ja reakcijā, kā šķīdinātāju izmanto DMSO, izoimīds hidrolizējas par monoamīdu. Katalizatoriem ir dažāda ietekme uz hidrolīzes ātrumu;
2. Acetonitrils ir piemērots šķīdinātājs MS izoimīdu Dīlsa – Aldera reakcijām;
3. Vispiemērotākie katalizatori MS izoimīda Dīlsa – Aldera reakcijām ir 2,6-bis-(acetilamino)piridīna hidrohlorīds un 2,4-ditiobiureta un vara(II) hlorīda komplekss.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Baķis E. Luisa skābju katalizētas Maleīnskābes izoimīdu Dīlsa – Aldera reakcijas. Bakalaura darbs. Latvijas Universitāte, Rīga, **2012**, 55 lpp
2. Marburgas universitātes mājaslapa (skatīts 16.01.2014)
<https://www.uni-marburg.de/fb15/studium/praktika/hauptfach/hauptstudium/ofp/synth/6KonzertierteReaktionen.pdf>
3. Duisburgas universitātes mājaslapa (skatīts 19.01)
http://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-12472/folien164_190.pdf
4. Petri M. Pihko *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis*; Wiley-VCH, Weinheim, **2009**,
5. Walvoord R. R.; Phuong N. Huynh; Kozlowski M. C. Quantification of Electrophilic Activation by Hydrogen – Bonding Organocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**
6. Rodriguez A. A.; Hoseong Yoo; Ziller J. W.; Shea K. J. New architectures in hydrogen bond catalysis. *Tetrahedron Letters*.**2009**, 6830-6833
7. Lippert K. M.; Kira Hof; Gerbig D.; Ley D.; Hausmann H.; Schreiner P. R. Hydrogen – Bonding thiourea Organocatalysts: The Privileged 3,5 – bis(trifluormethyl)phenyl Group. *Eur. J. Org. Chem.*,**2012**
8. Wittkopp A.; Schreiner P. R. Metal – free, Noncovalent Catalysis of Diels – Alder Reactions by *Neutral* Hydrogen Bond donors in Organic Solvents and in Water. *Eur. J. Org. Chem.*,**2003**, 9,407-414
9. Nödling A. R.; Jakab G.; Schreiner P. R.; Hilt G. ³¹P NMR Spectroscopically Quantified Hydrogen – Bonding Strength of Thioureas and Their Catalytic Activity in Diels – Alder Reactions. *Eur. J. Org. Chem.*,**2014**, 6394 – 6398.
10. Domingo L. R.; Aurell M. J.; Arno M.; Saez J. A. Toward an understanding of the 1,3 – dipolar cycloaddition between diphenylnitrone and a maleimide:bisamide complex. A DFT analysis of the reactivity of symmetrically substituted dipolarophiles. *J. Mol. Str. THEOCHEM*,**2007**,811, 125 – 133.
11. Scherer A.; Mukherjee T.; Hampel F.; Gladysz J. A. Metal – Templated Hydrogen Bond Donors as “Organocatalysts” for Carbon – Carbon Bond Forming

Reactions: Syntheses, Structures and Reactivities of 2 – Guanidinobenzimidazole Cyclopentadienyl Ruthenium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**.

12. Srivastava K. P.; Agarwal N. K. Complex Compounds of 1,5 – Disubstituted 2,4 – Dithiobiurets with Zinc (II) and Cadmium (II) Chloride. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 396, 253 – 256.

13. Srivastava K. P.; Agarwal N. K. Complex Compounds of 1,5 – Disubstituted 2,4 – Dithiobiurets with Copper (II) Chloride. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 393, 168 – 172.

14. Srivastava K. P.; Agarwal N. K. Nickel (II) Chloride Complexes of 1,5 – Disubstituted 2,4 – Dithiobiurets. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 399, 120 – 124.

15. Complex compounds of iron (III) chloride with 1,5 – disubstituted 2,4 – dithiobiurets. *J. inorg. nucl. Chem.* **1973**, 35, 698 – 701.

16. Madhok K. L. Synthesis and electrical Properties of monomeric and dimeric iron – 1,5 – disubstituted 2,4 – dithiobiurets. *Polyhedron*, **1984**, 3, 39 – 44.

17. Illinoisas universitātes Ķīmijas departamenta mājaslapa (skatīts 16.01.2015) http://www.chemistry.illinois.edu/research/inorganic/seminar_abstracts/2007-2008/Lei.pdf

18. Yahyazadeh A.; Ghasemi Z. Synthesis of unsymmetrical thiourea derivatives. *Eur. Chem Bull.* **2013**, 2, 573 – 575.

19. Wilcox. C. S.; Kim E.; Romano D.; Kuo L. H.; Burt A. L.; Curran D. P. Experimental and Theoretical Studies of Substituent Effects in Hydrogen Bond Based Molecular Recognition of a Zwitterion by Substituted Arylureas. *Tetrahedron*. **1995**, 51, 621 – 634.

20. Chittor P. J.; Prasanna E.; Thomas S. K. Reaction of Isothiocyanates with thiourea – a Correction. *Aust. J. Chem.* **1981**, 34, 917 – 921.

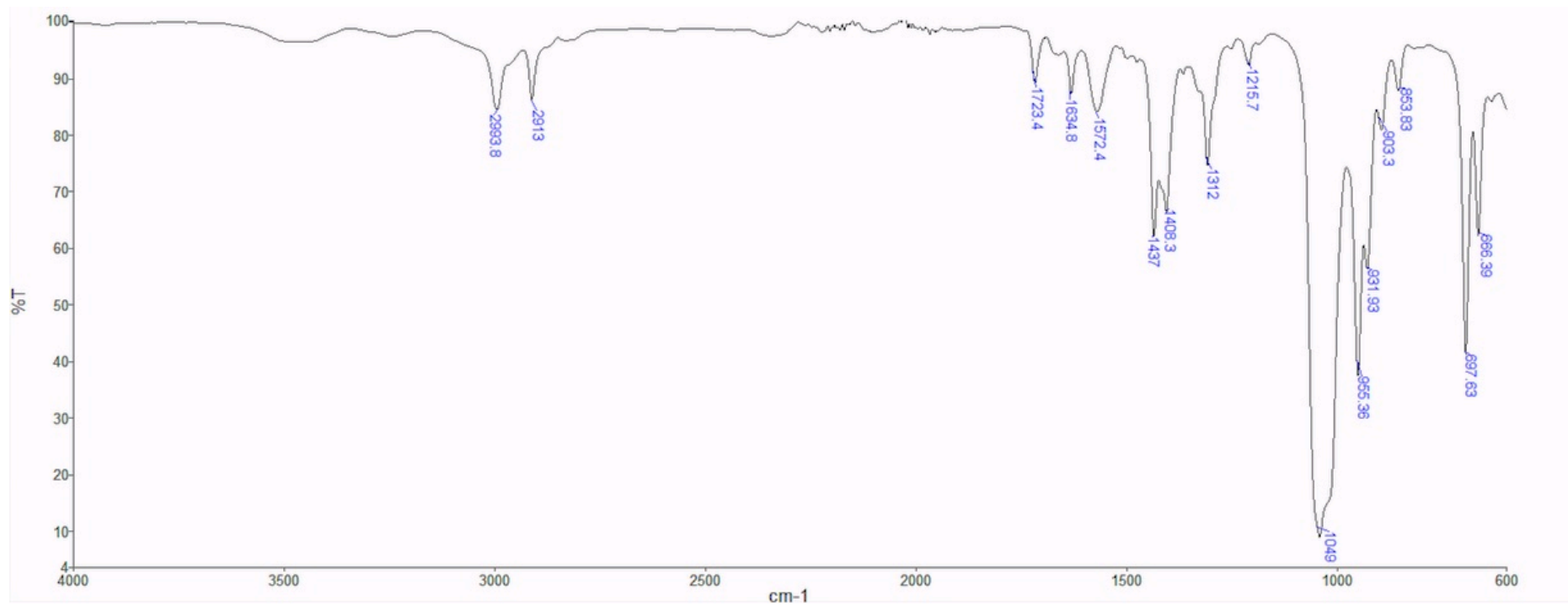
21. Glotova T. E.; Nakhmanovich A. S.; Albanov A. I.; Protsuk N. I.; Nizovtseva T. V.; Lopyrev V. A. Structure of Products of reaction between Benzoylacetylene and 1,5 – diphenyldithiobiuret. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. **2002**, 38, 74 – 78.

22. Börner F., Synthese, Charakterisierung und Untersuchung von schwerlöslichen Harnstoffderivaten als Grundlage für Düngemittel. Dissertation. Freie Universität Berlin, Berlin, **2000**, 145 lpp

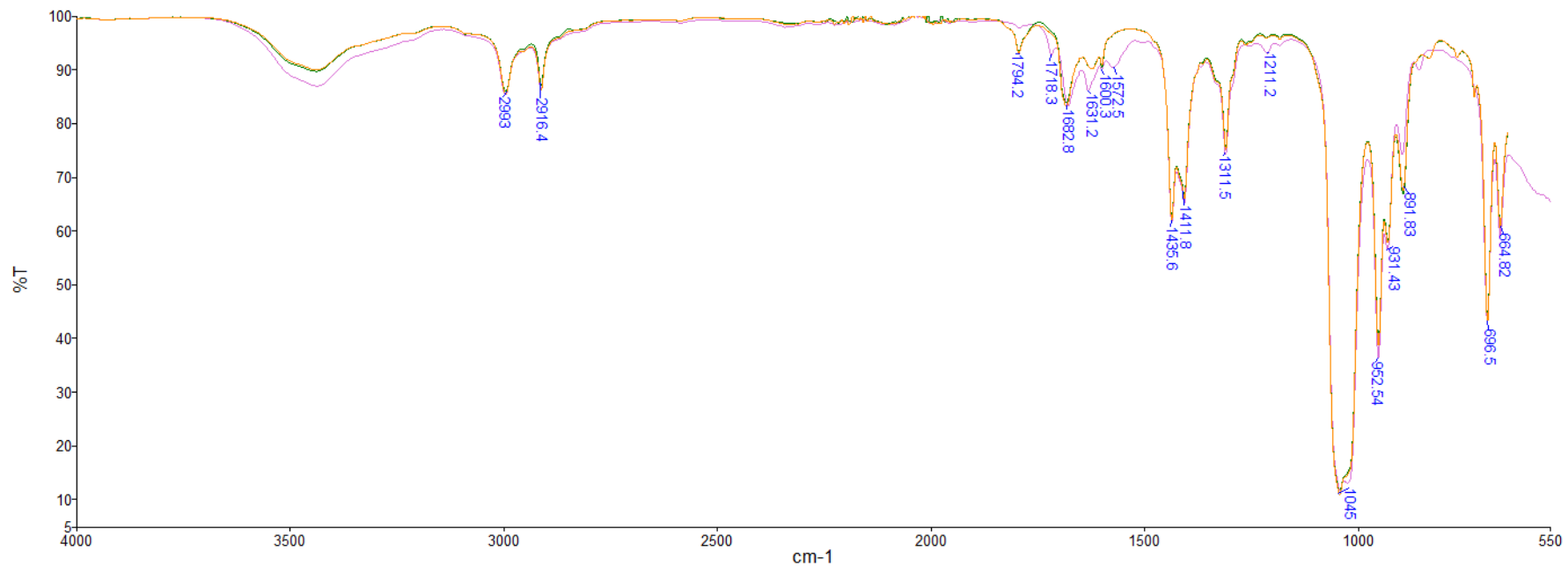
23. Frank R. L., Smith P. V., α -Phenylthiourea, *Organic synthesis*, **2003**

24. Günzler H., Böck H., *IR-Spektroskopie Eine Einführung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1975**, 154-234 lpp

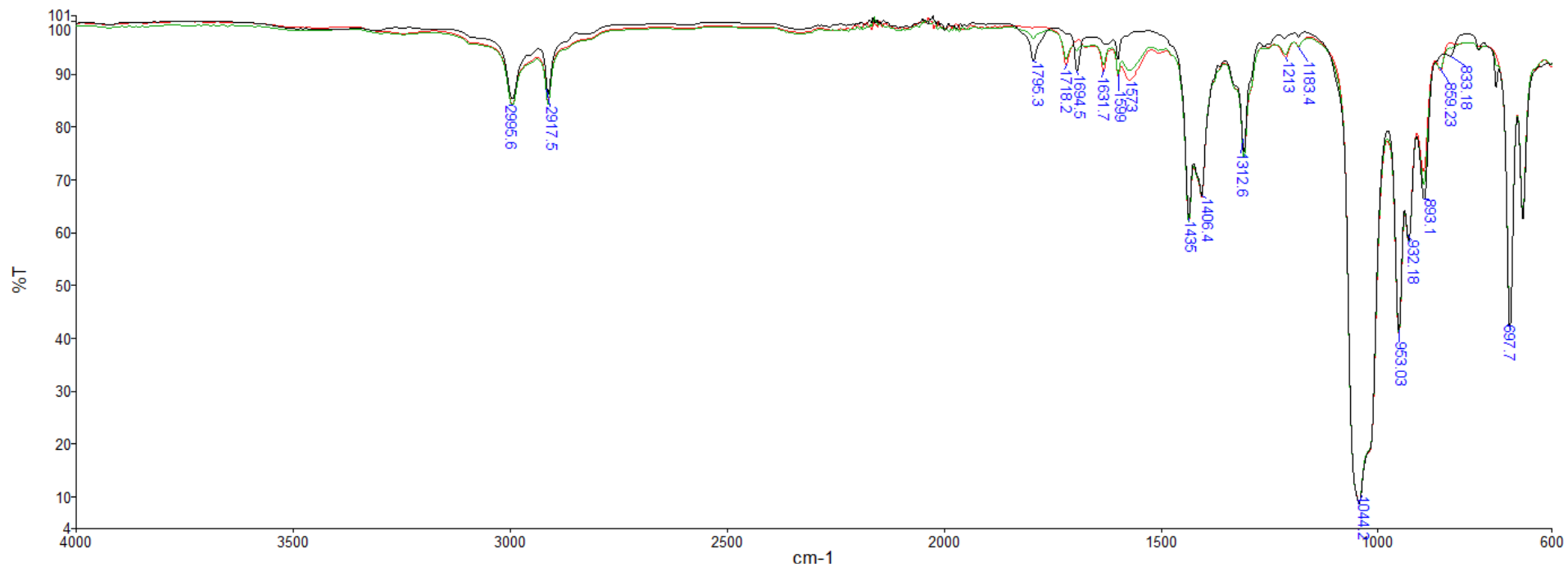
1. PIELIKUMS
Infrasarkanie spektri



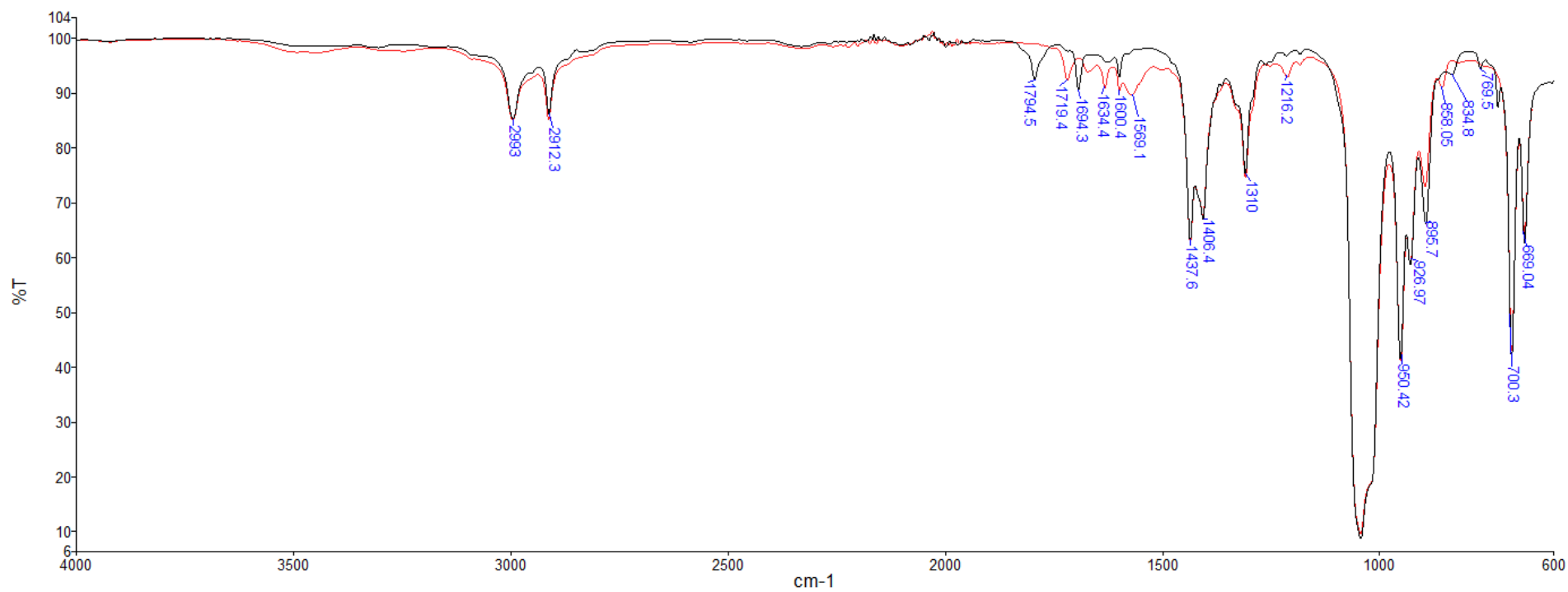
1.att. MS neopentilmonoamīda (4a) IS spektrs DMSO



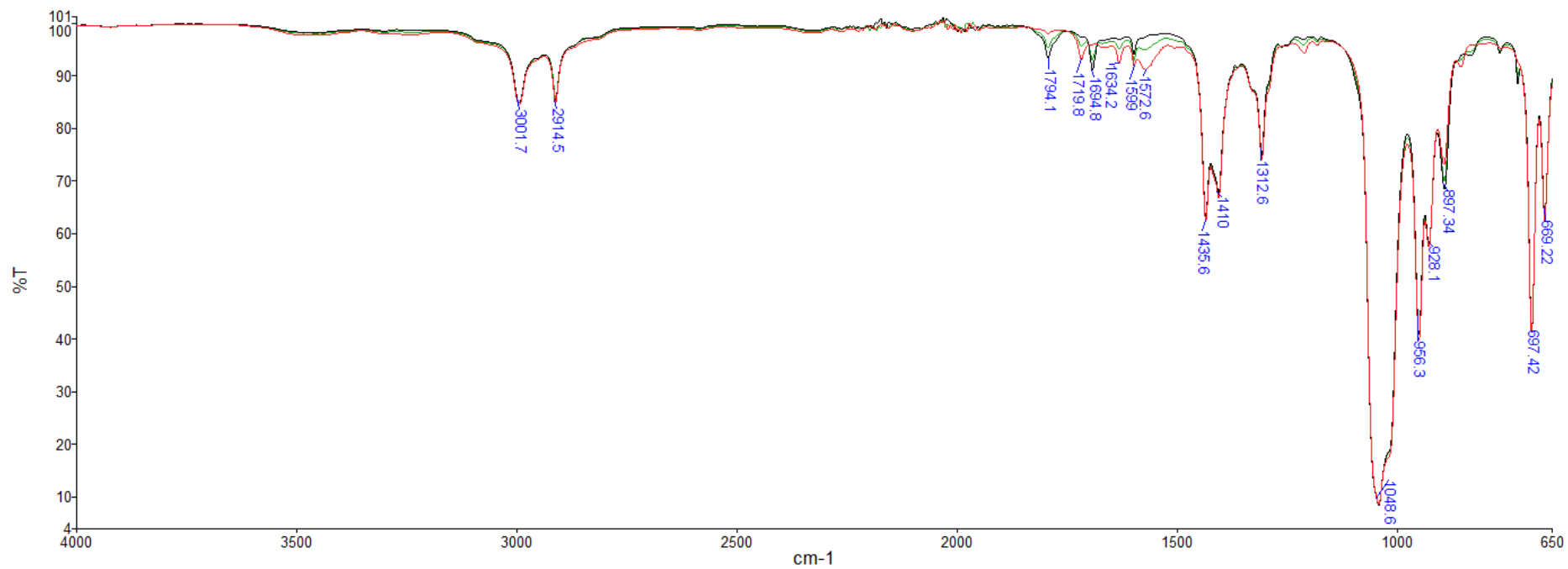
2.att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (oranžs), 1 h (zaļš) un 24 h (violets) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq urīnvielas, DMSO



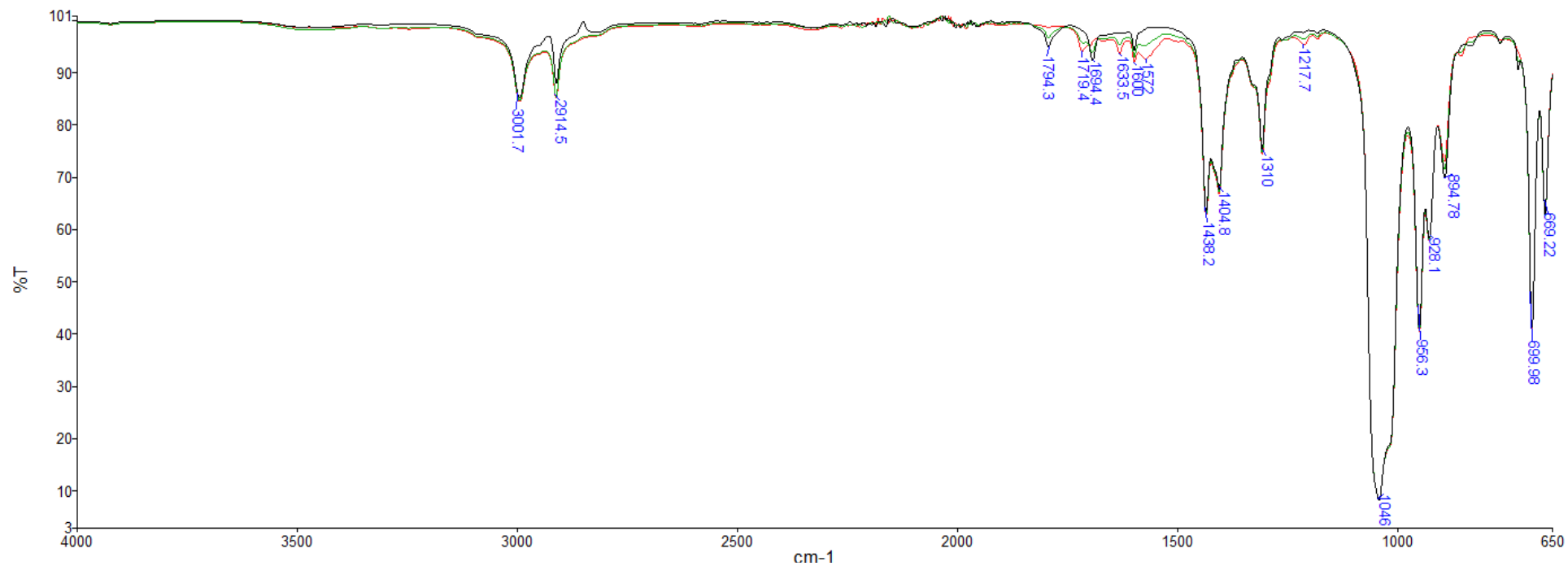
3. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 0,5 h (zaļš) un 1 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq tiourīnvielas, DMSO



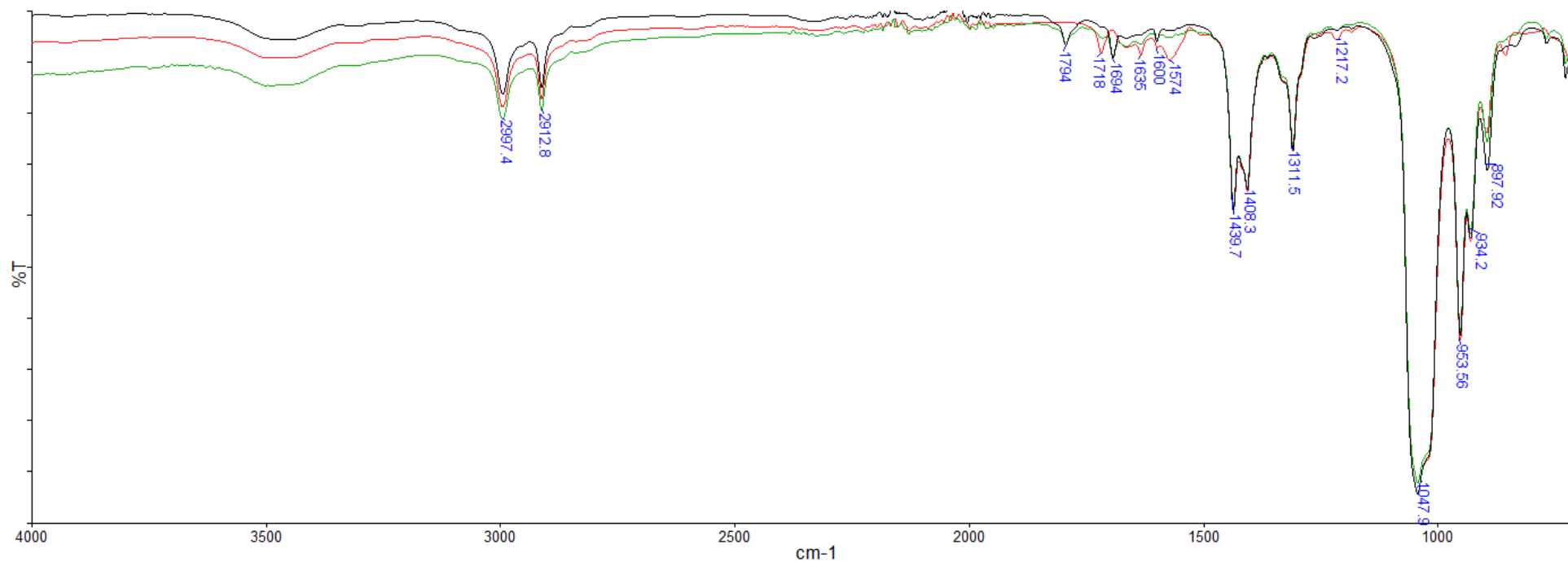
4. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq tiourīnvielas, DMSO



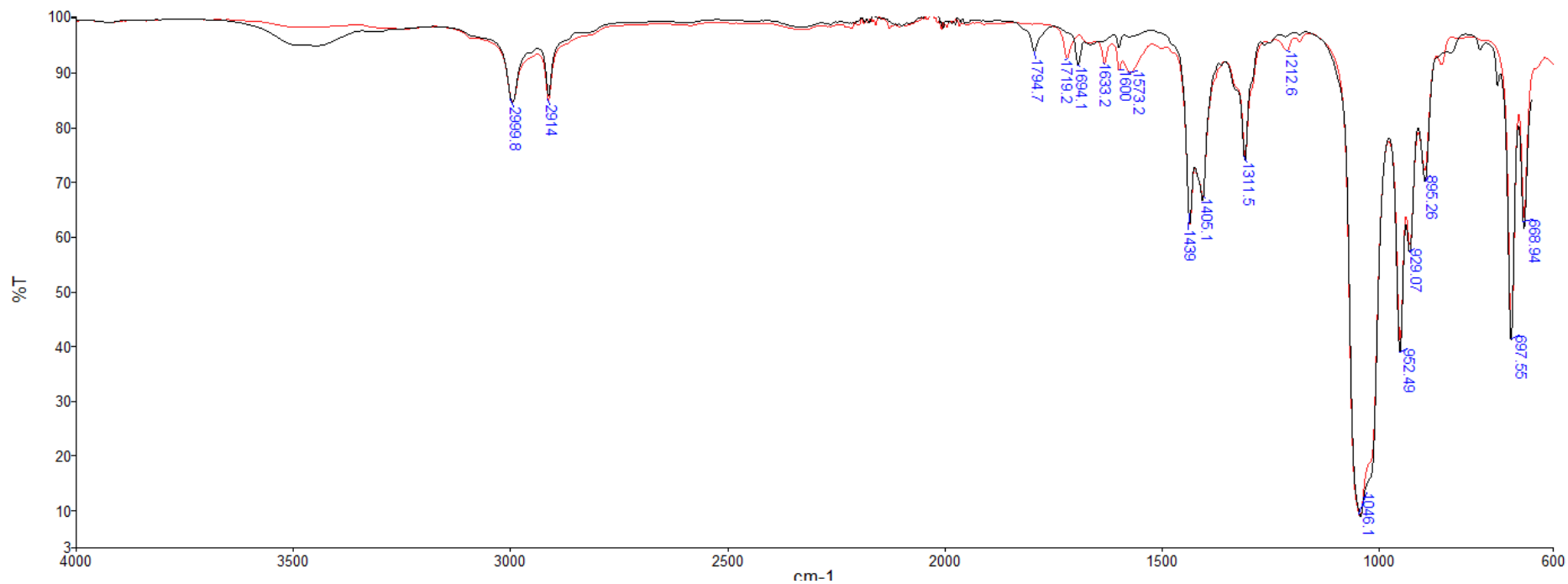
5. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 24 h (zaļš) un 48 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq sulfamīda (33), DMSO



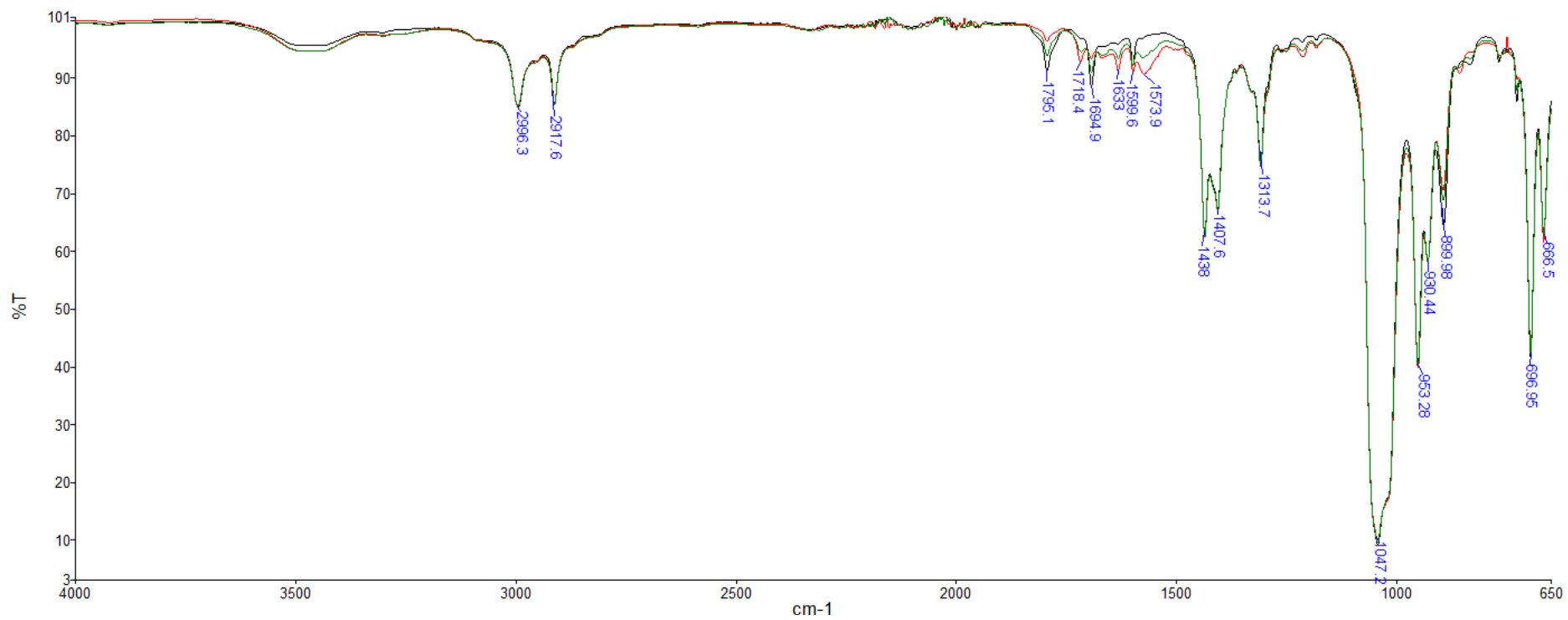
6. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 24 h (zaļš) un 48 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq biureta (18), DMSO



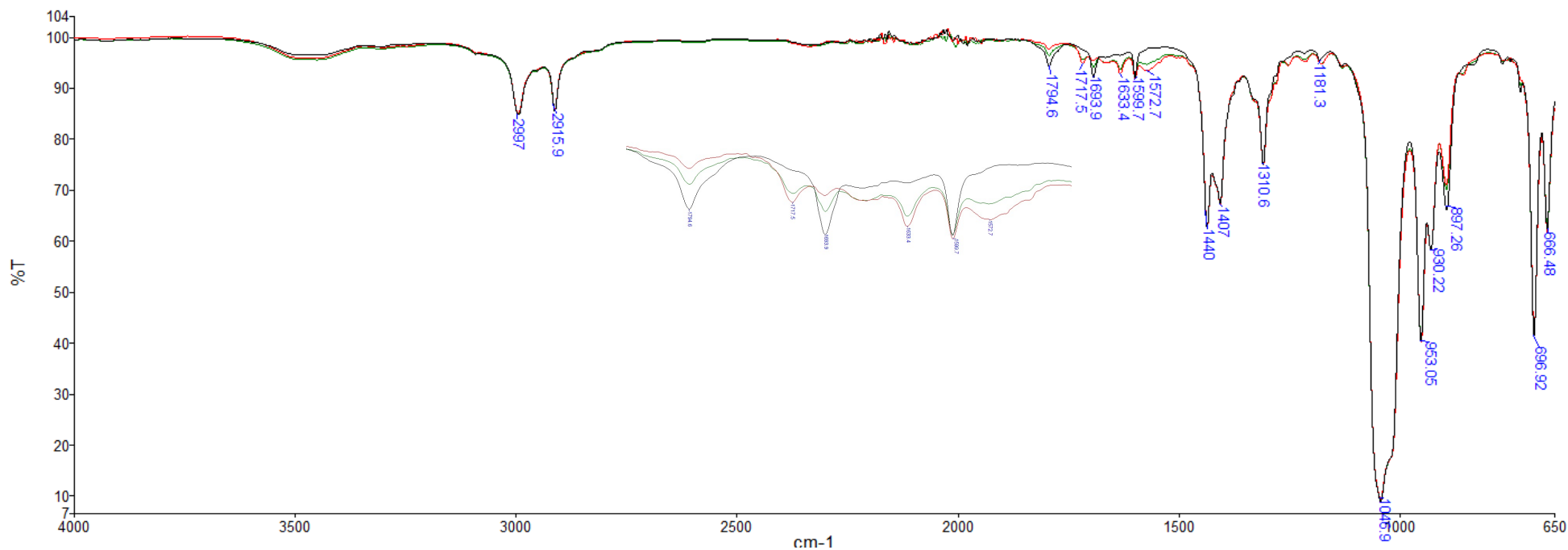
7. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 3 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq 2,4-ditiobiureta (19), DMSO



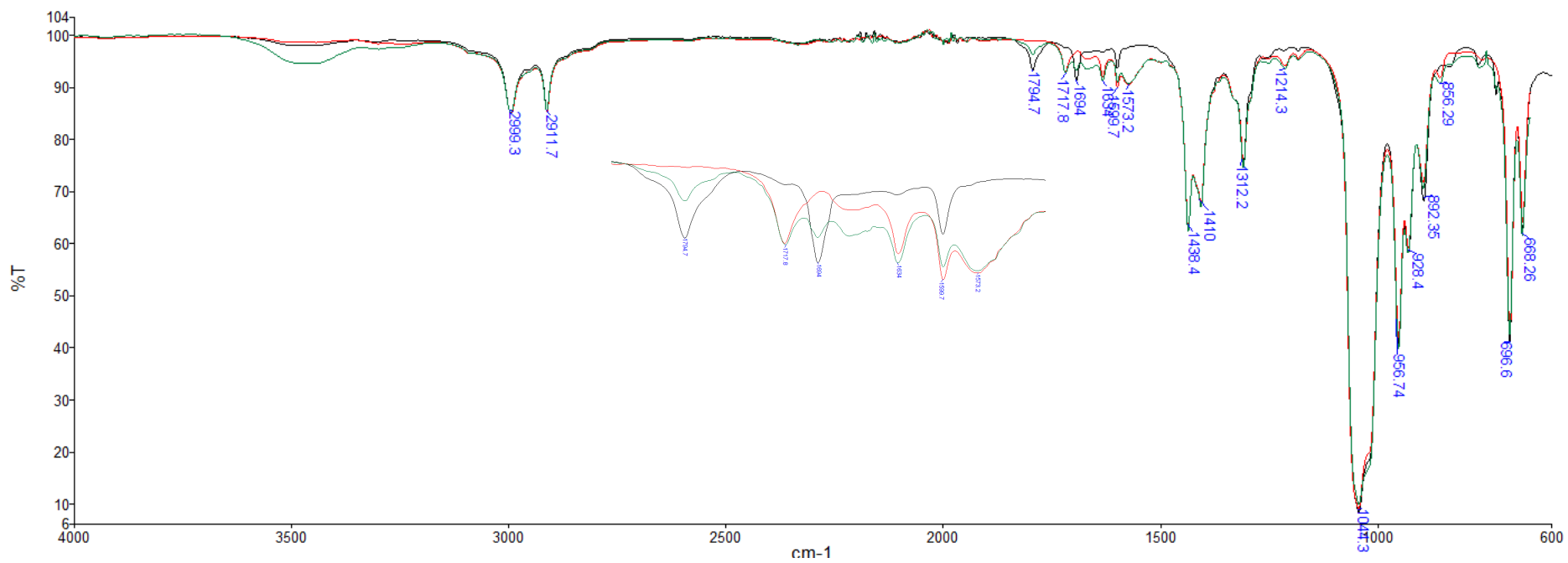
8. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns) un 24 h (sarkans), kur pievienots 0,1 Eq 2,4-ditiobiureta (19), DMSO



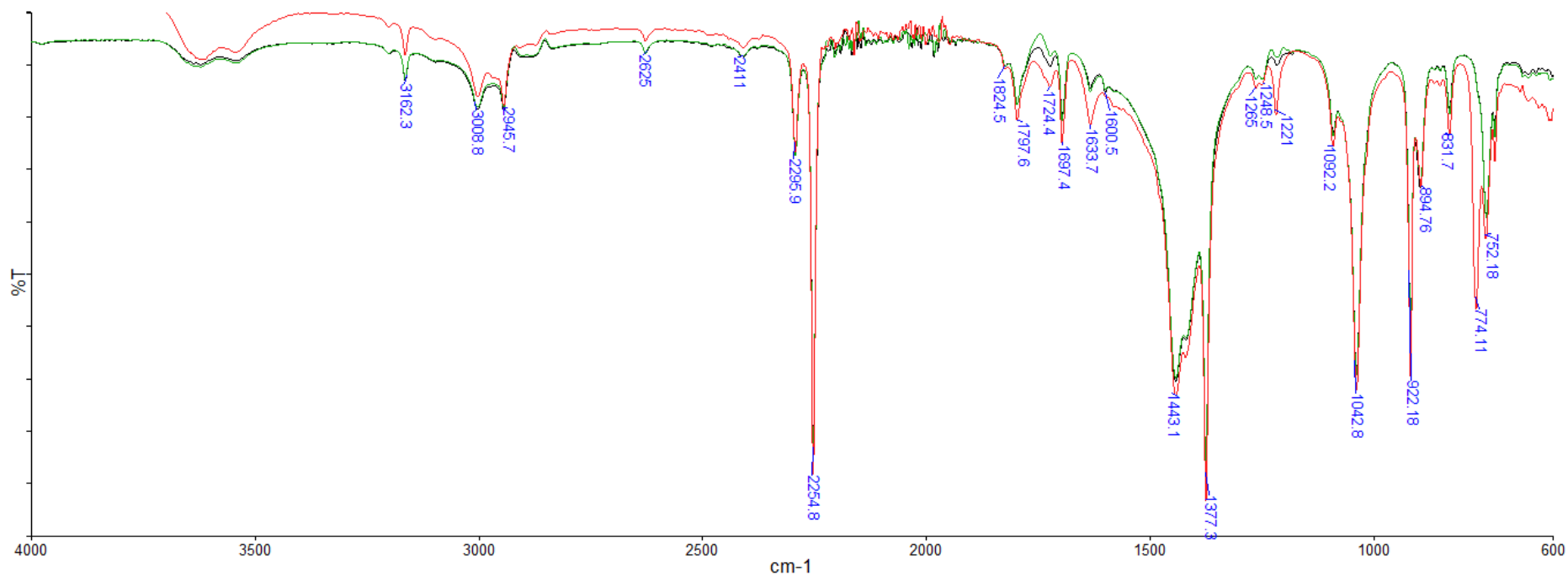
9. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 6 h (zaļš) un 10 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq 1-feniltiourīnvielas (24a), DMSO



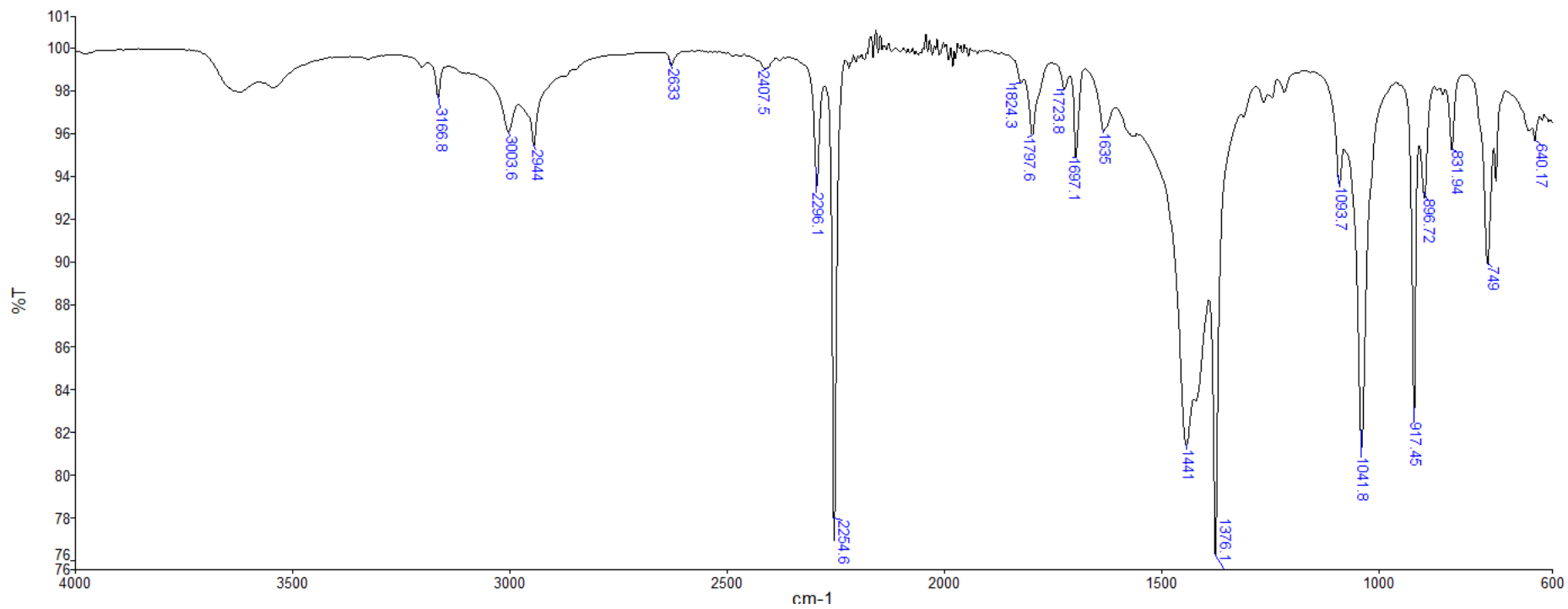
10. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 6 h (zaļš) un 10 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq bis-[3,5-(trifluorometil)-1-fenil]tiourīnvielas (24b), DMSO



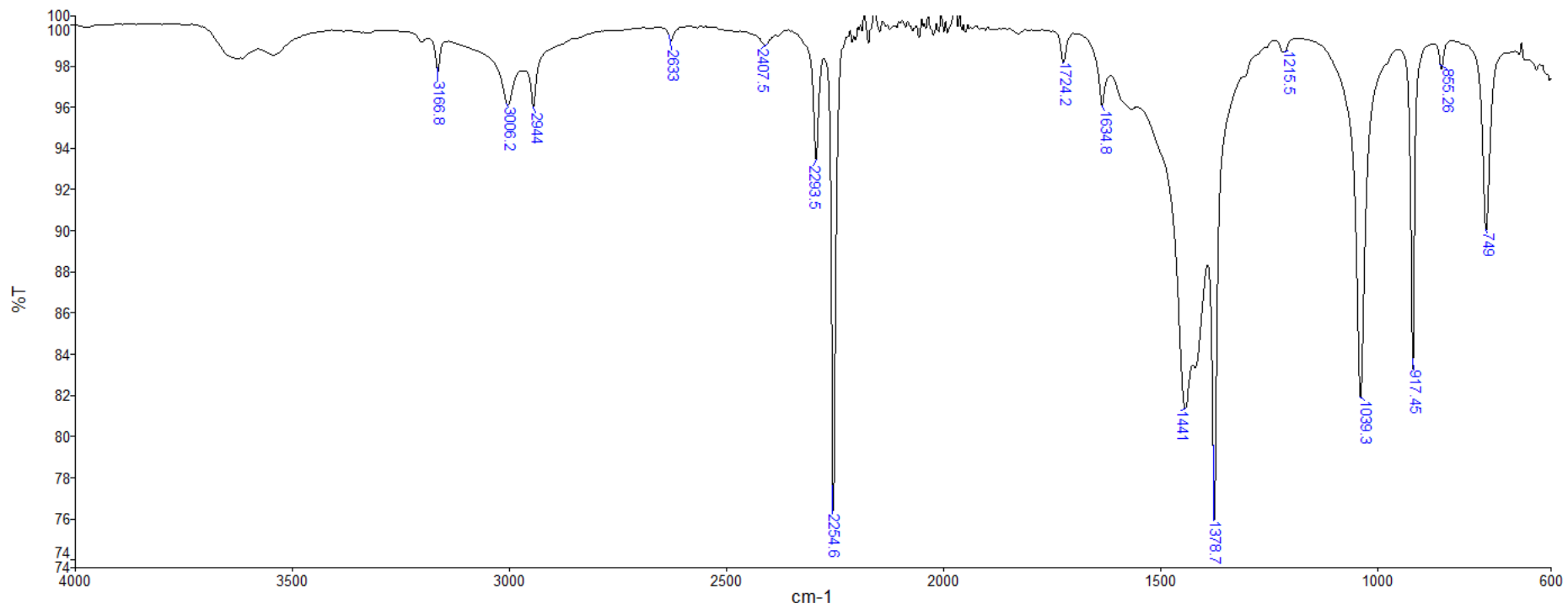
11. att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetilbutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 6 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq 1-feniltiourīnvielas (24a), DMSO



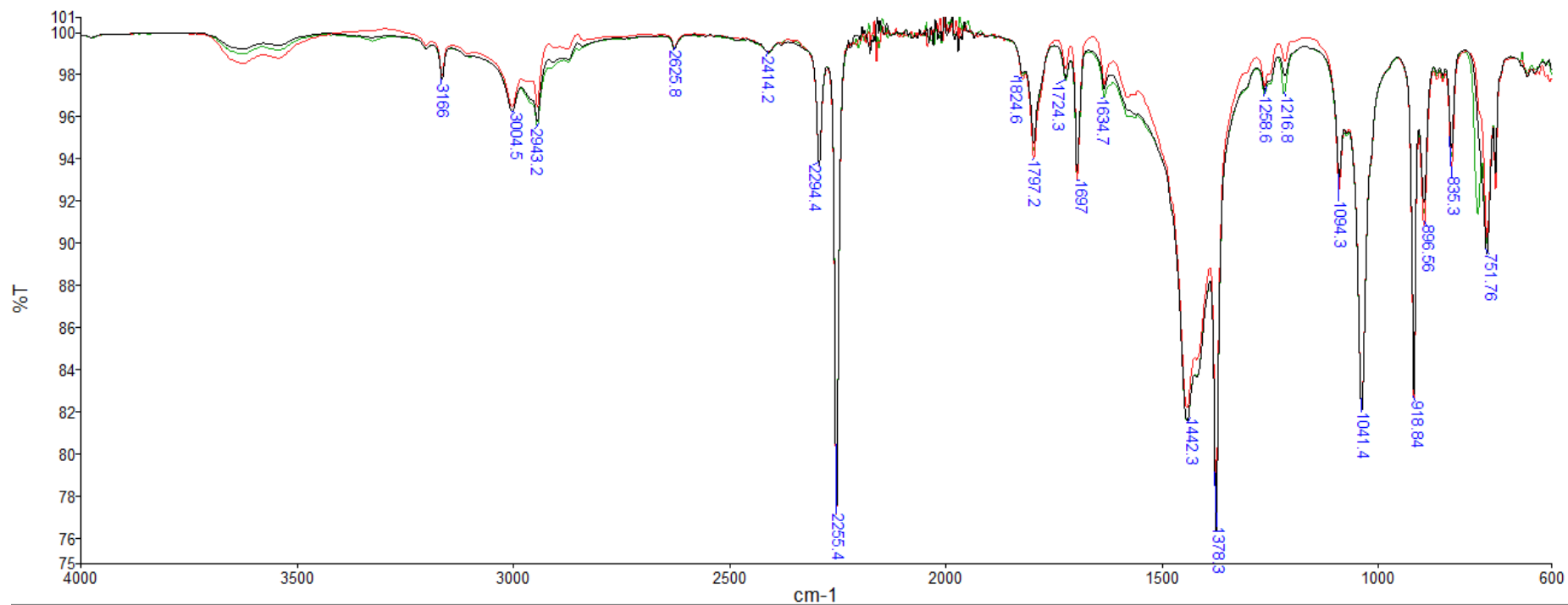
12.att. MS neopentilzīmīda (2a) un 2,3-dimetilbutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, MeCN



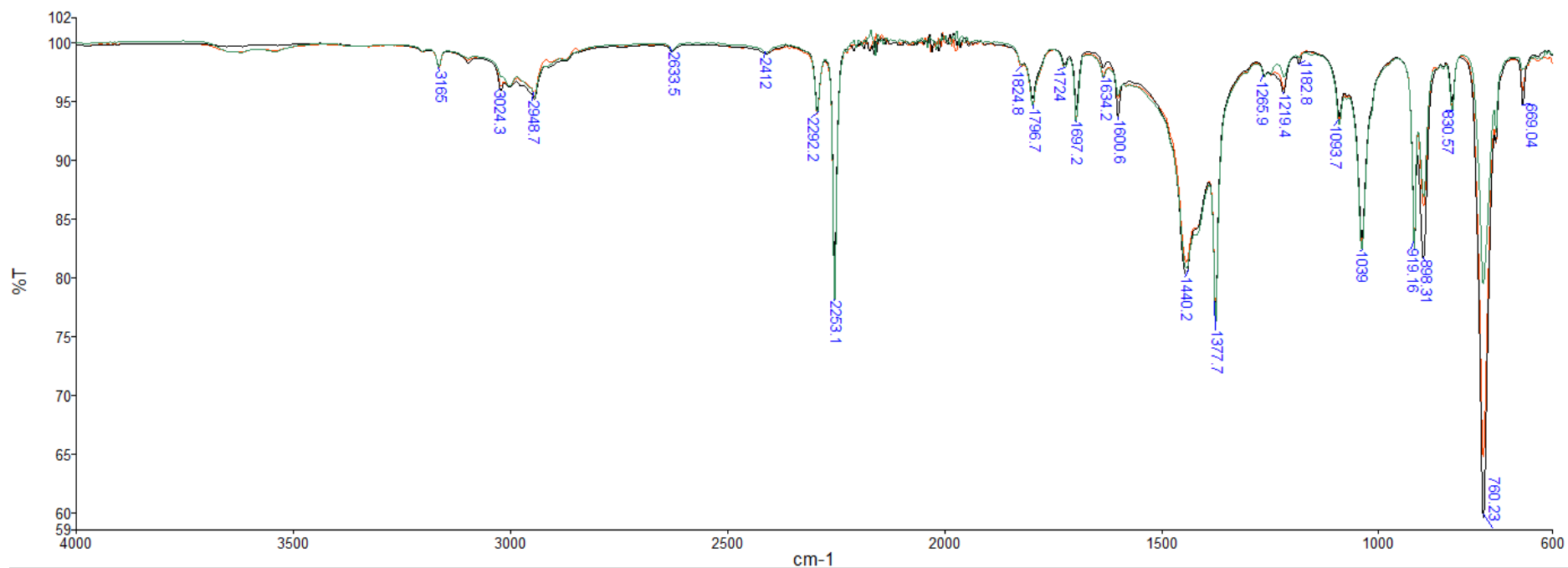
13.att. MS neopentilzīmīda (2a) IS spektrs MeCN



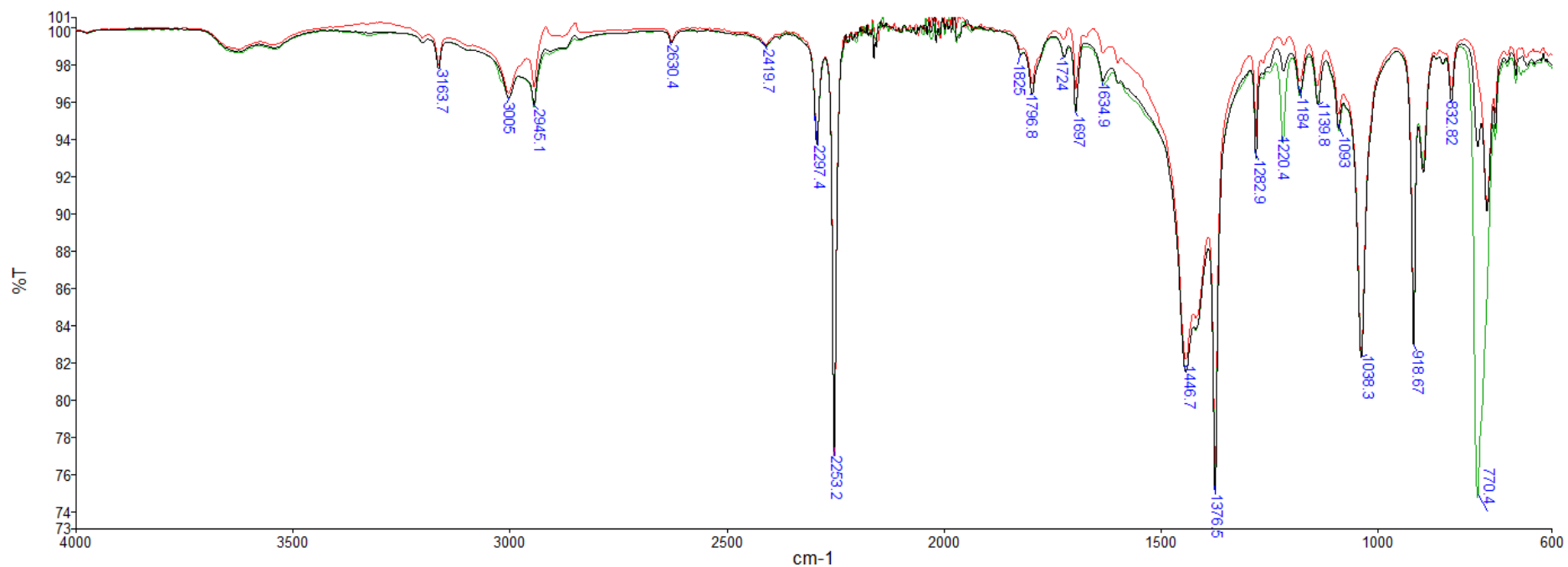
14.att. MS neopentilmonoamīda (4a) IS spektrs MeCN



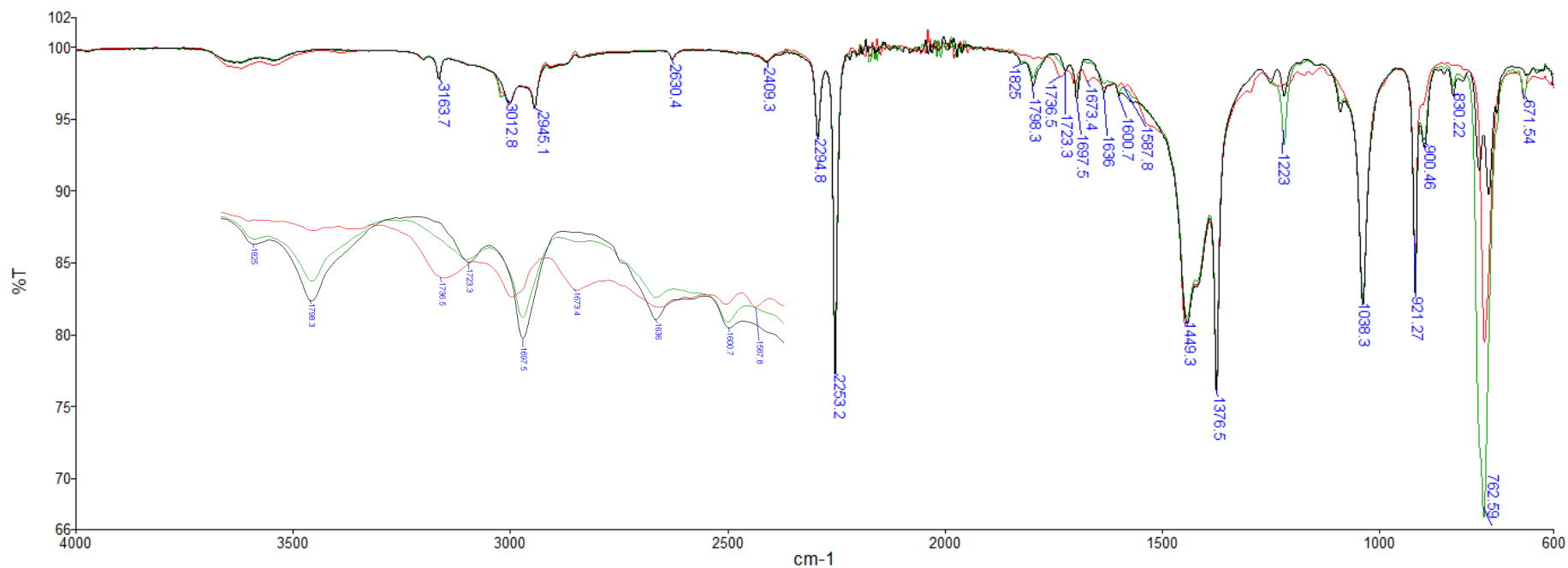
15.att. MS neopentilzoida (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas 70 °C IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, MeCN



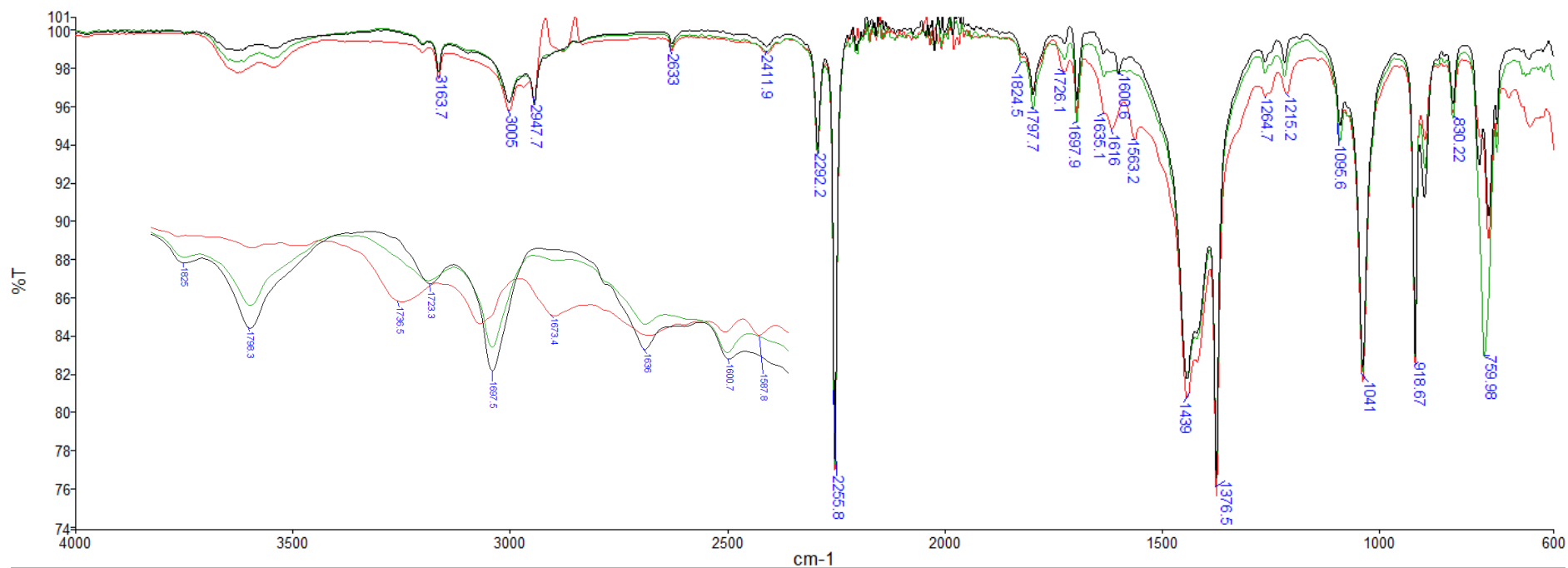
16.att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas 70 °C IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq tiourīnvielas, MeCN



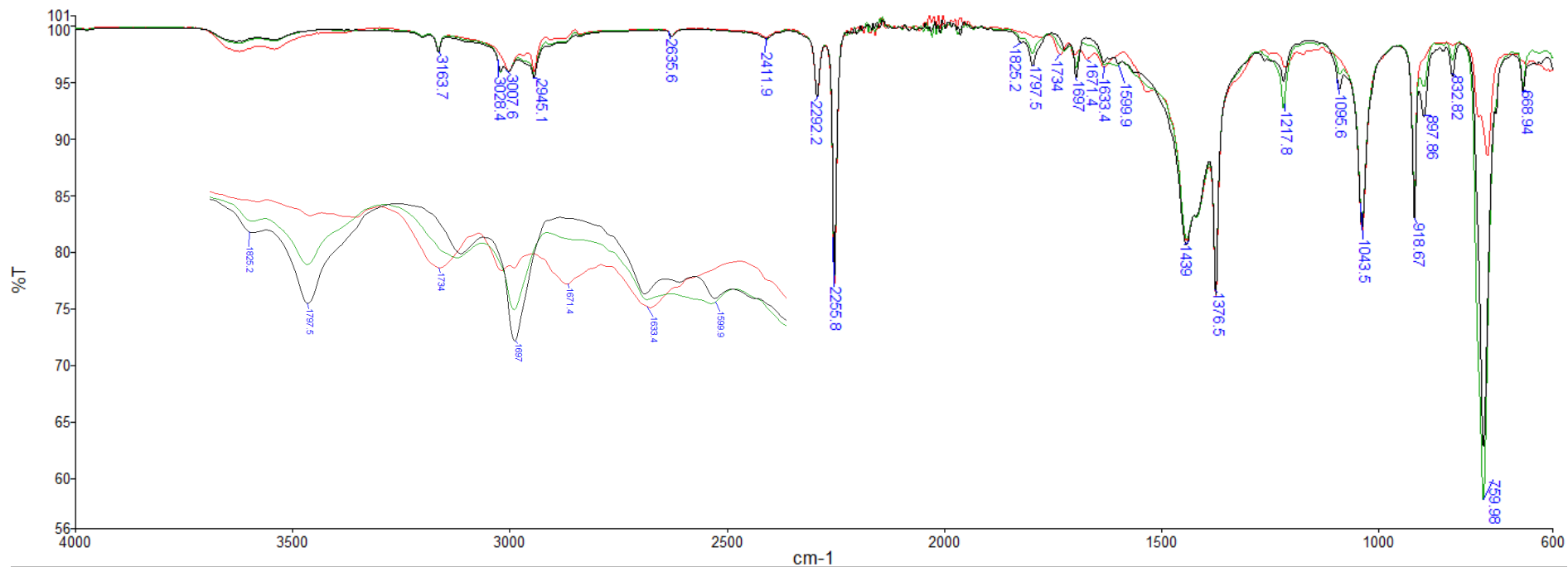
17.att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas 70 °C IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš)) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq N,N'-Bis-[3,5-(trifluometil)-1-fenil]tiourīnvielas (10), MeCN



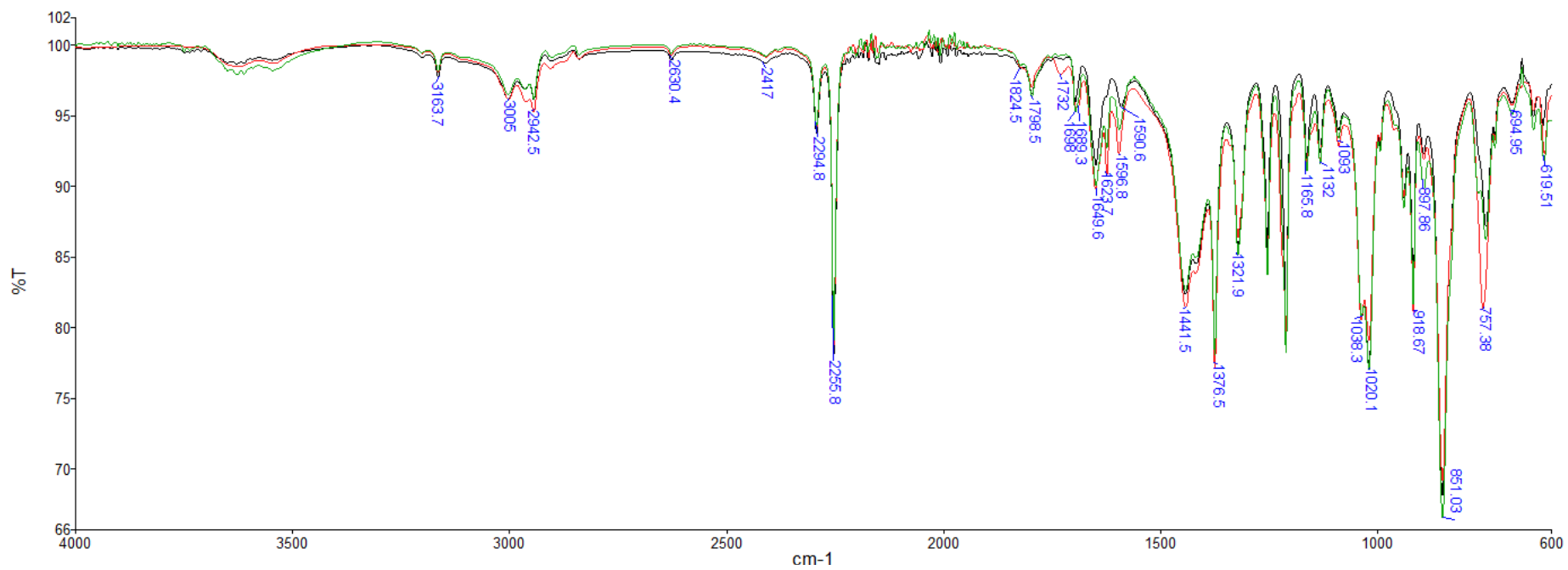
18.att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetlibutadiēna (31) DA reakcijas 70 °C IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq N,N'-bis[2,6-acetamido]piridīna hidrohlorīda (28), MeCN



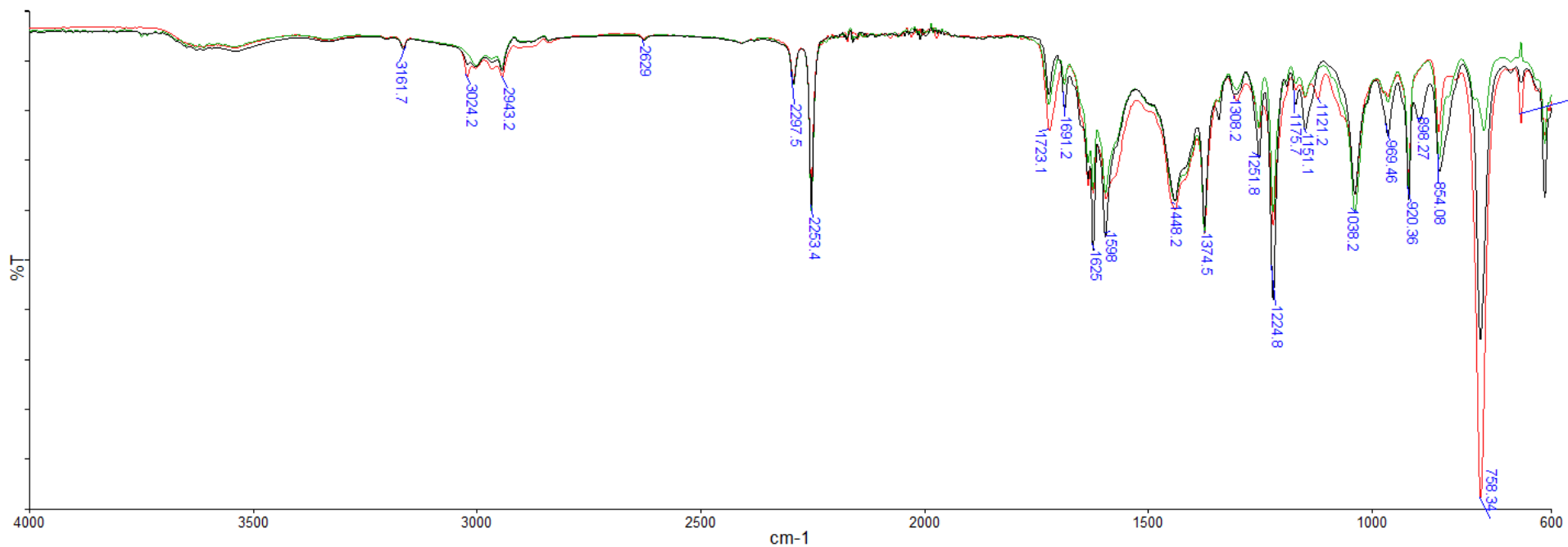
19.att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetilbutadiēna (31) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq 2,4-ditiobiureta un vara(II) hlorīda kompleks (34)



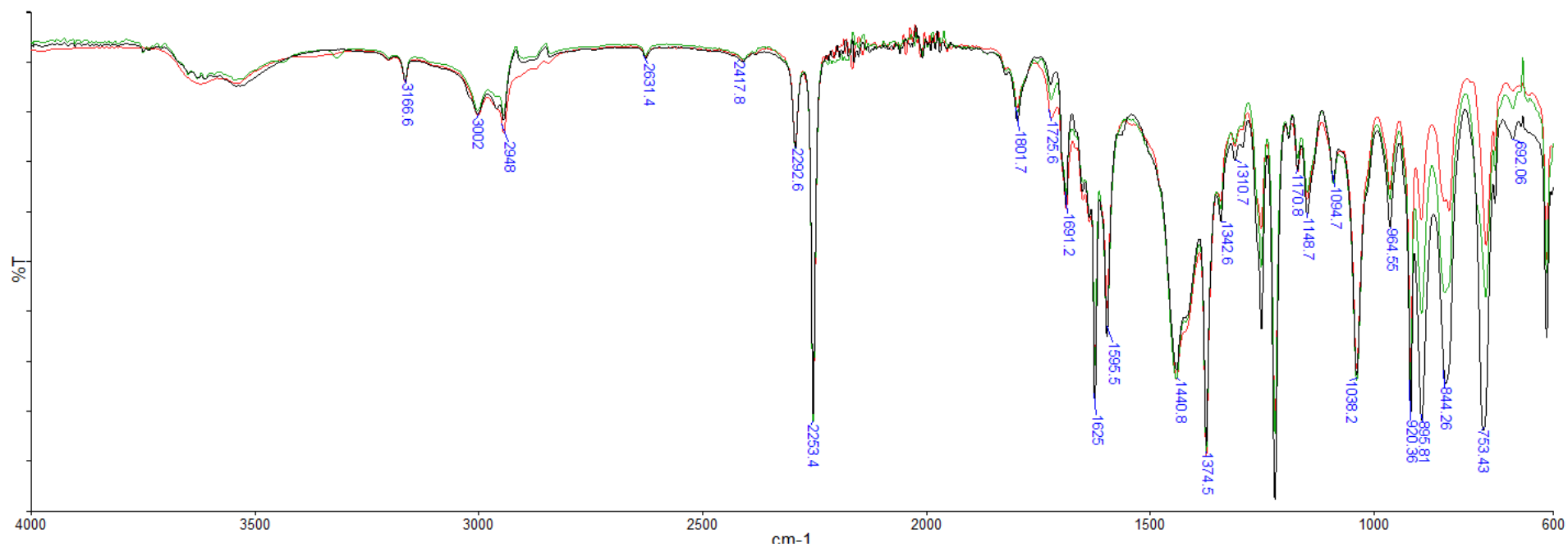
20.att. MS neopentilizoimīda (2a) un 2,3-dimetilbutadiēna (31) DA reakcijas 70°C IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq 2,4-ditiobiureta un vara(II) hlorīda kompleks (34)



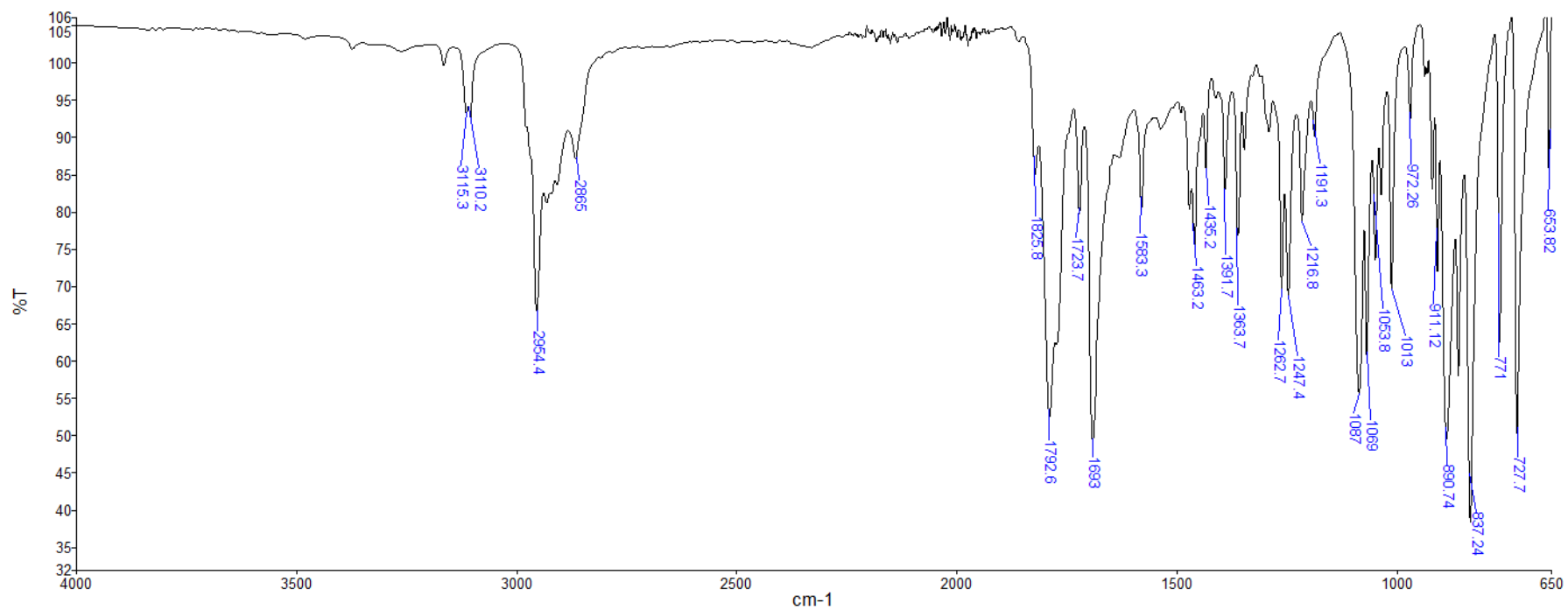
21.att. MS neopentilizoimīda (2a) un Daniševska diēna (35) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš)) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, MeCN



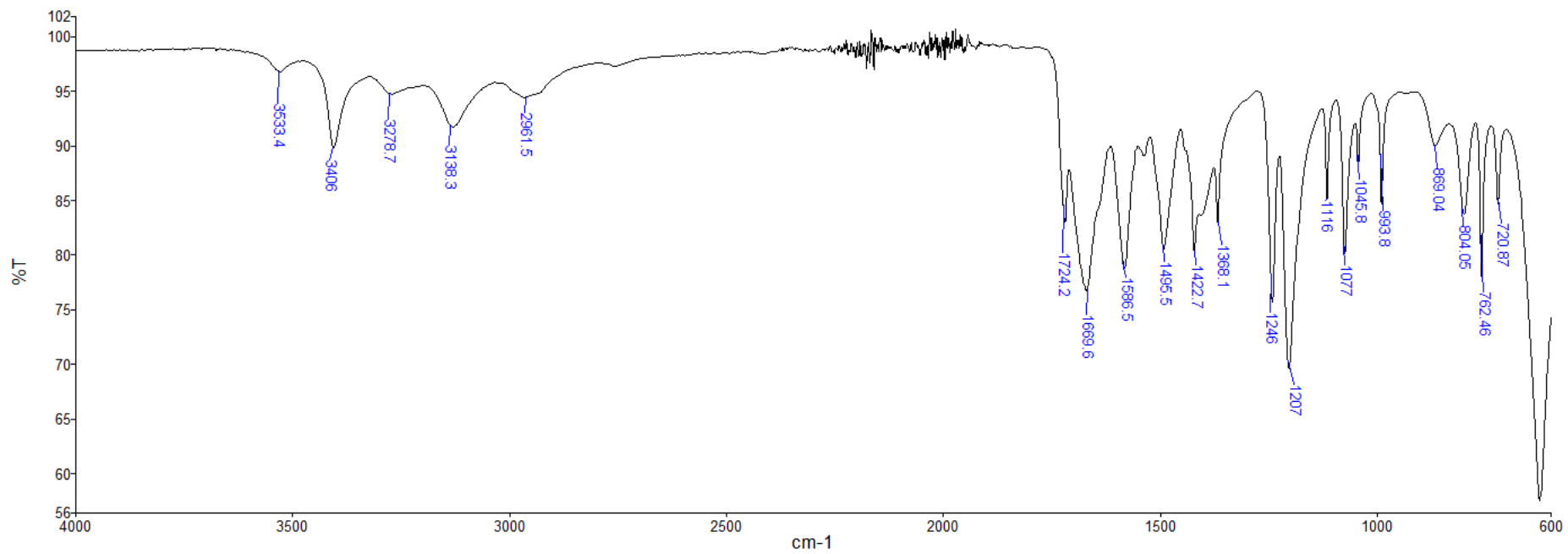
22.att. MS neopentilizoimīda (2a) un Daniševska diēna (35) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq N,N'-bis[2,6-acetilamino]piridīna hidrohlorīda (28), MeCN



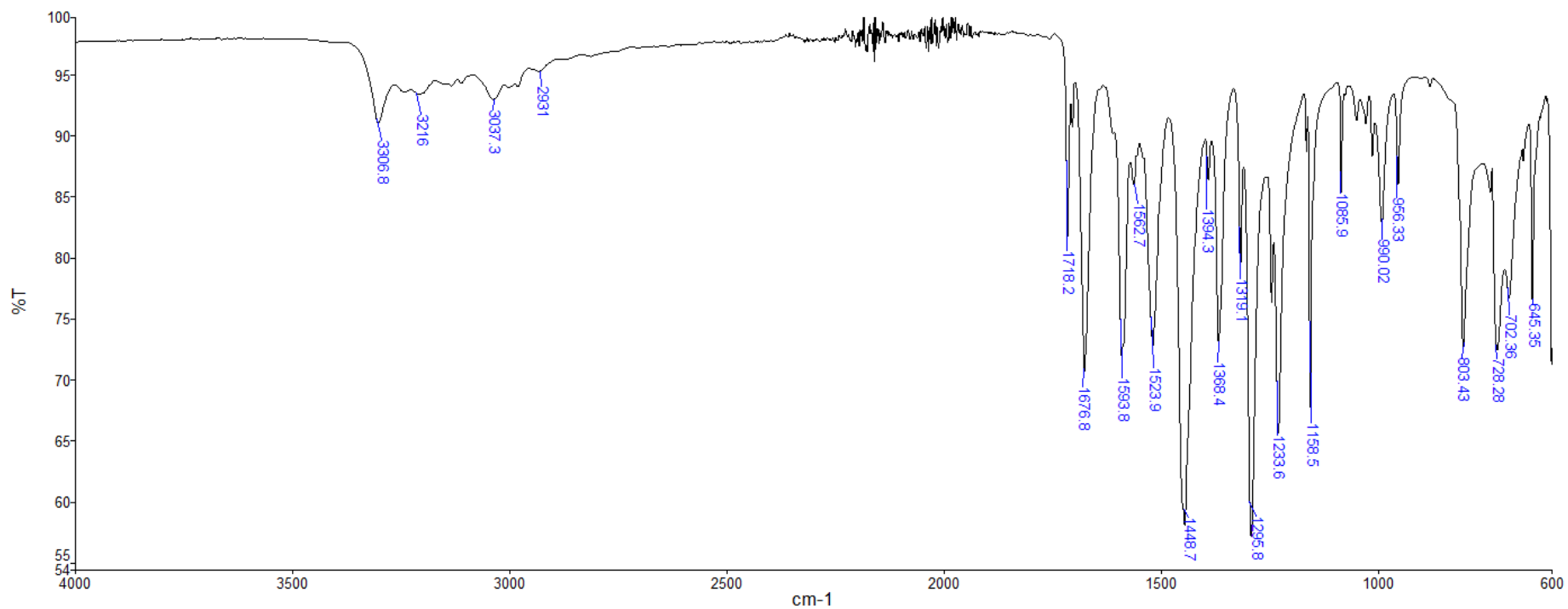
23.att. MS neopentilizoimīda (2a) un Daniševska diēna (35) DA reakcijas IS absorbcijas spektrs reakcijas sākumā (melns), 1 h (zaļš) un 24 h (sarkans) pēc reakcijas sākuma, kur pievienots 0,1 Eq 2,4-ditiobiureta un vara(II) hlorīda kompleksu (34), MeCN



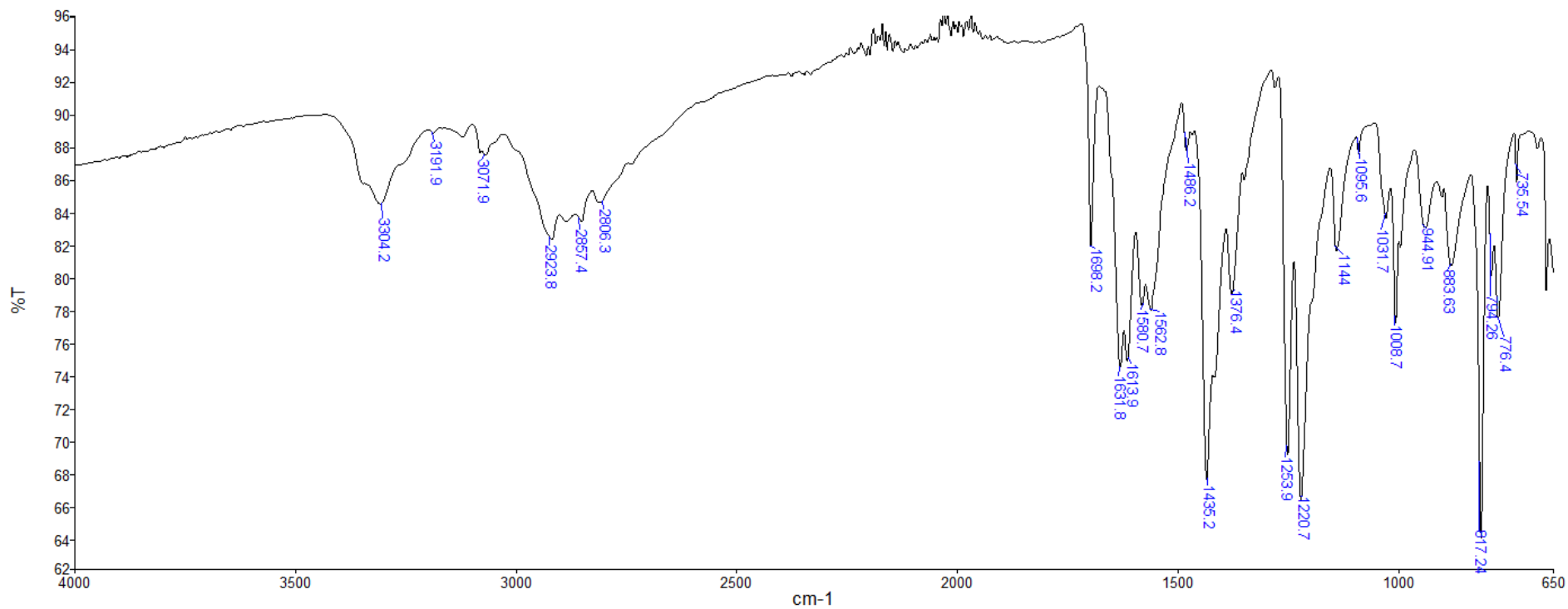
24.att. MS neopentilzīmīda (2a) IS spektrs



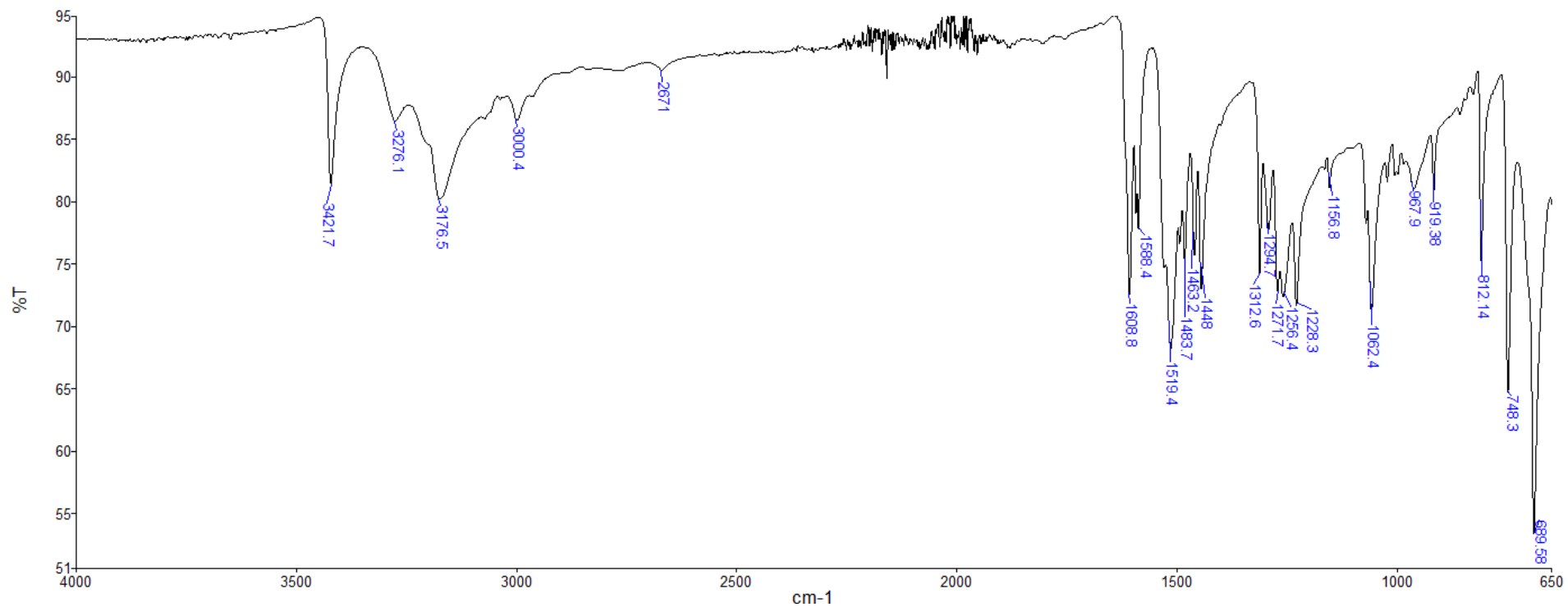
25.att. *N*-Acetilbiureta (26) IS spektrs



26.att. *N,N'*-2,6-Bis-(acetilamino)piridīna (15) IS spektrs



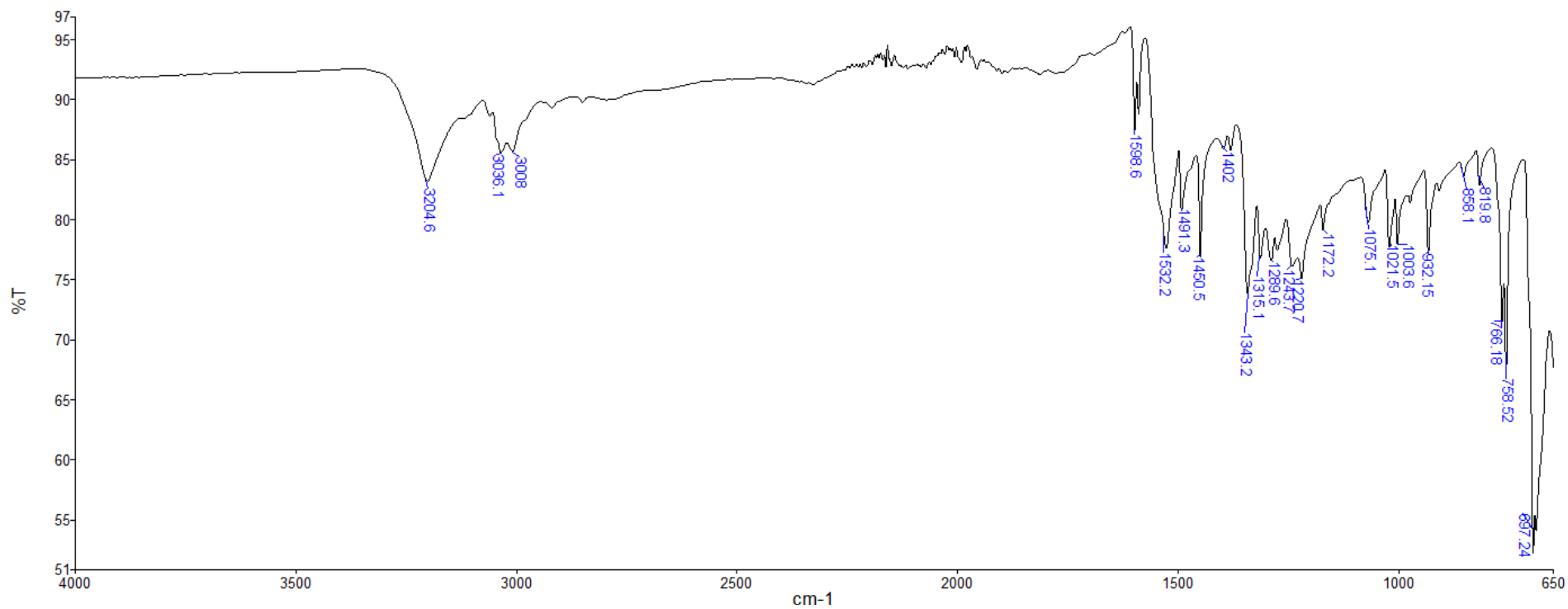
27.att. *N,N'*-Bis[2,6-acetamido]piridīna hidrochlorīda (28) IS spektrs



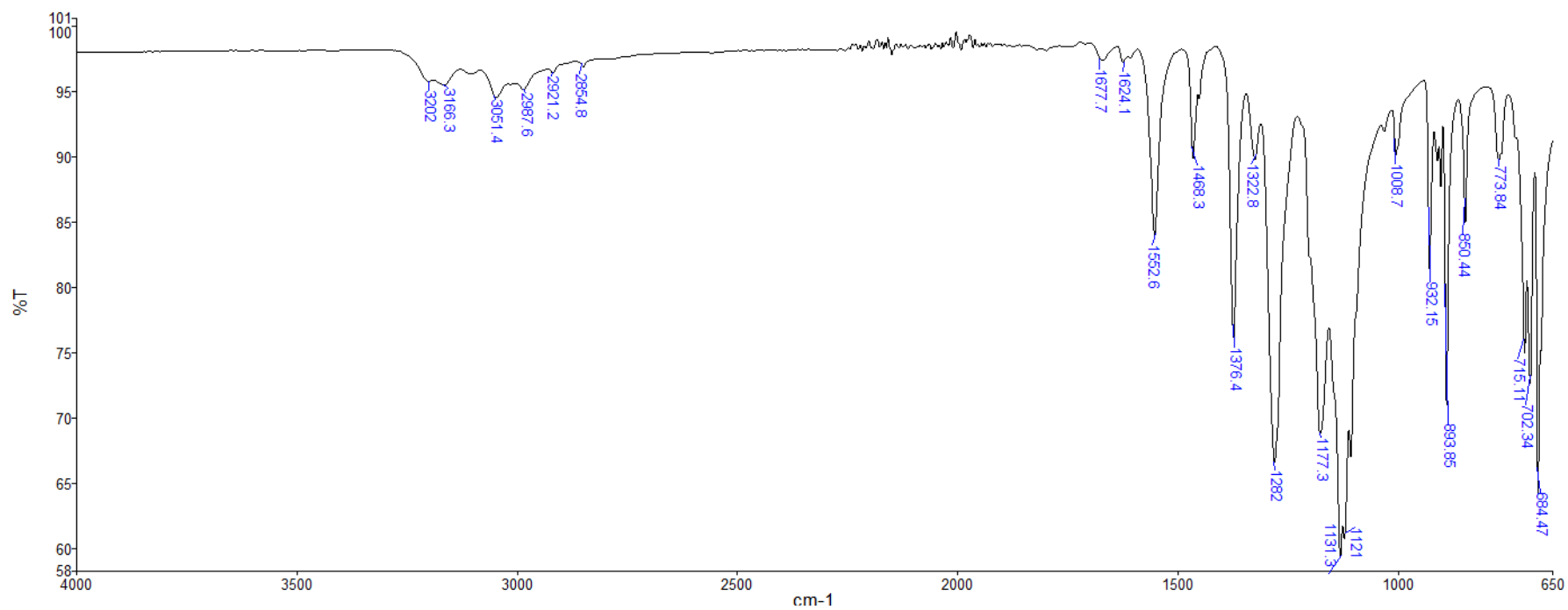
28.att. 1-Feniltiourīnvielas (24a) IS spektrs



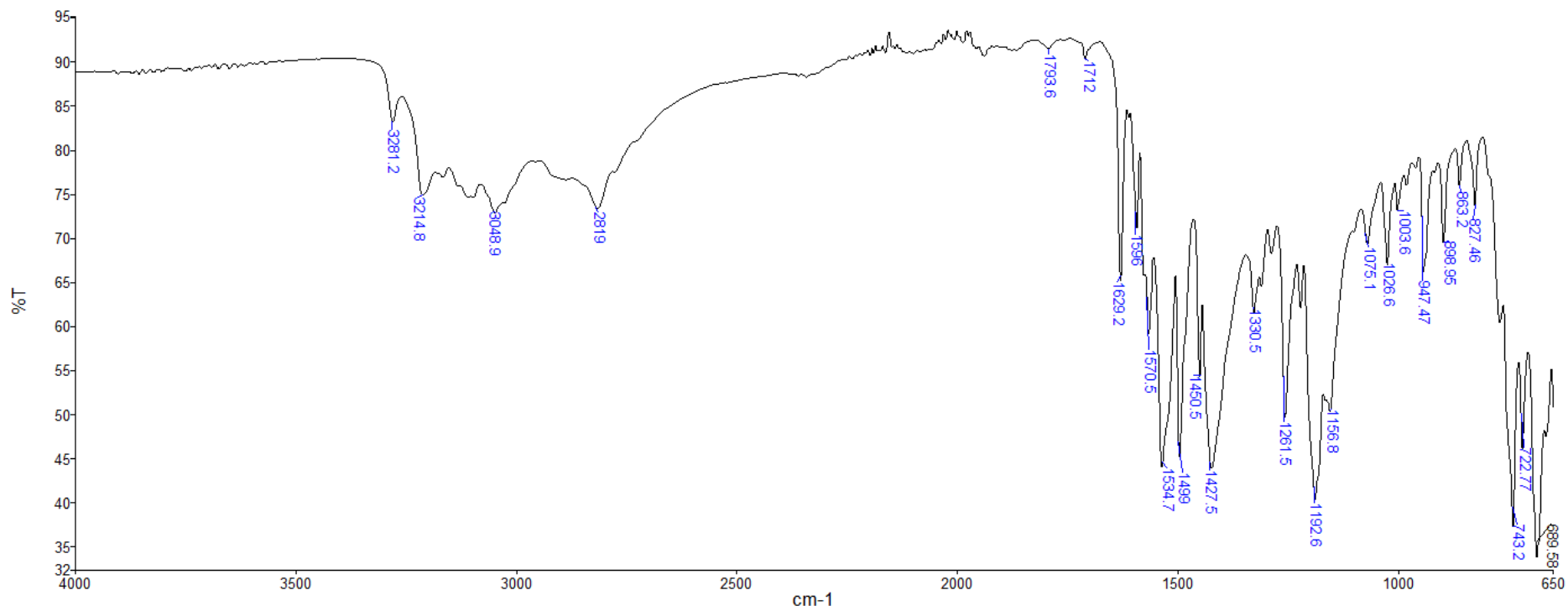
29. att. Bis-[3,5-(trifluorometil)-1-fenil]tiourīnvielas (24b) IS spektrs



30. att. Difeniltiourīnvielas (14a) IS spektrs



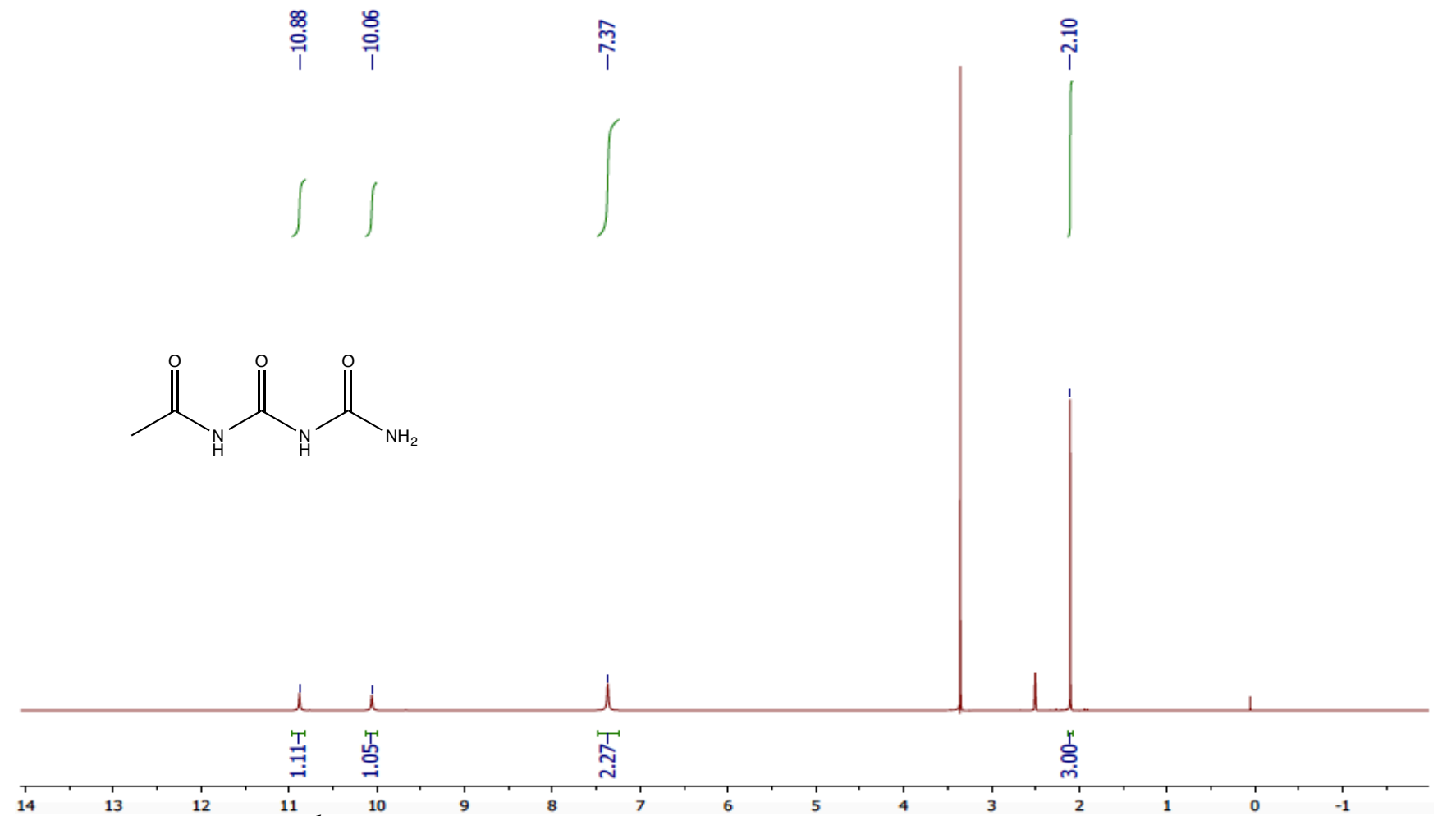
31. att. *N,N'*-Bis-[3,5-(trifluorometil)-1-fenil]tiourīnvielas (10) IS spektrs



32. att. 1,5-difenil-2,4-ditiobiureta (23) IS spektrs

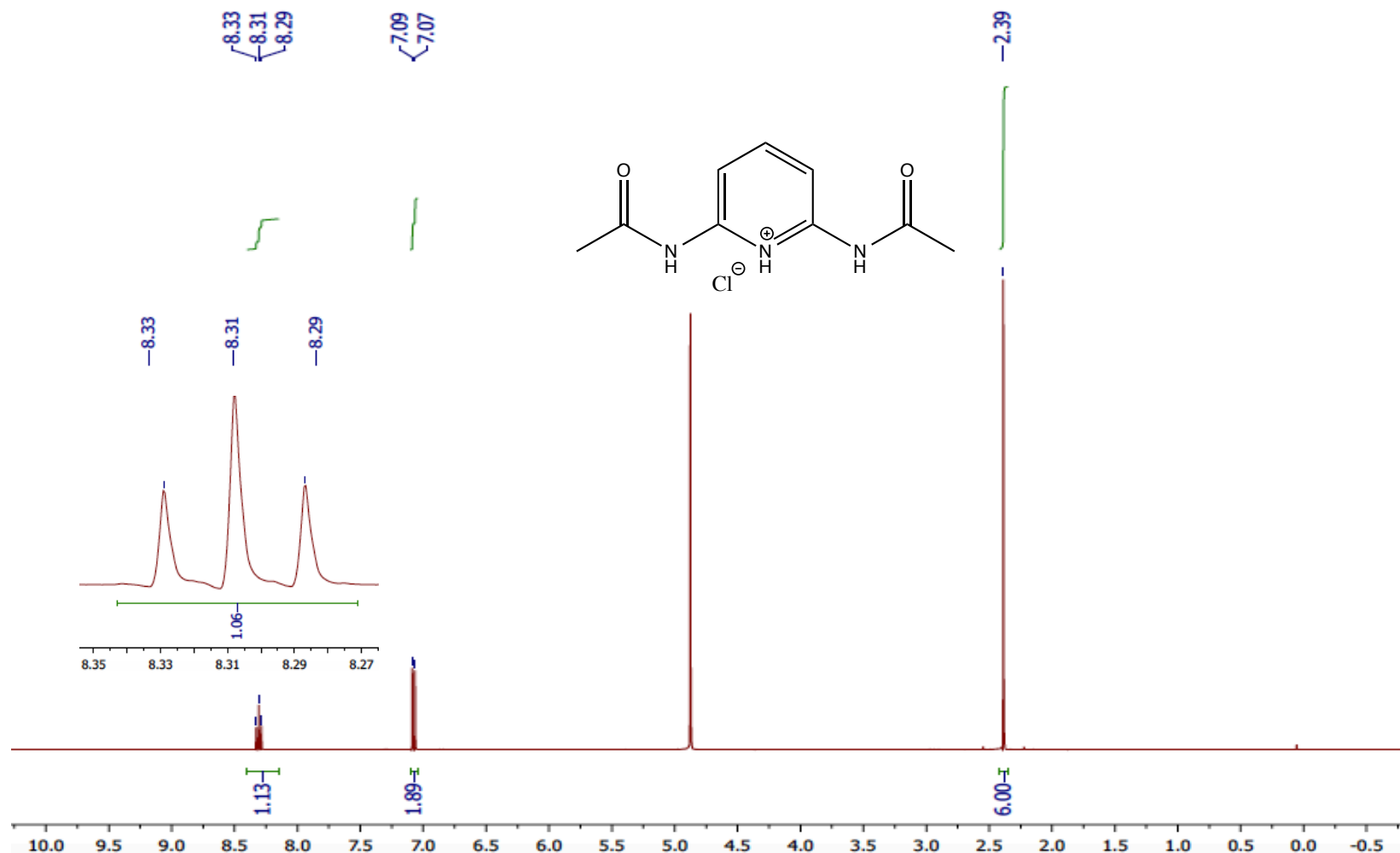
2. PIELIKUMS

^1H un ^{13}C KMR spektri



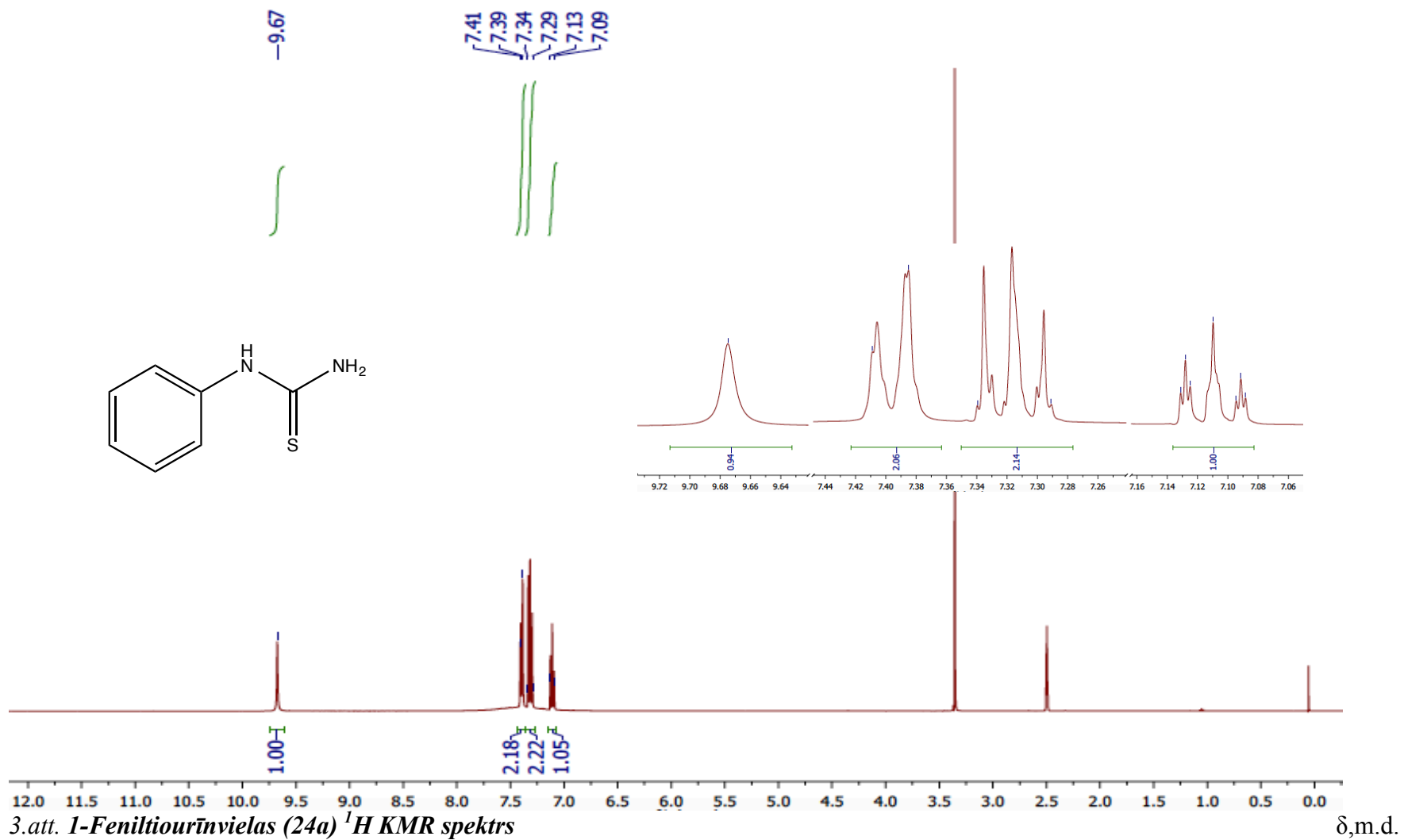
1. att. N-Acetylbiureta (26) ^1H KMR spektrs

δ ,m.d.

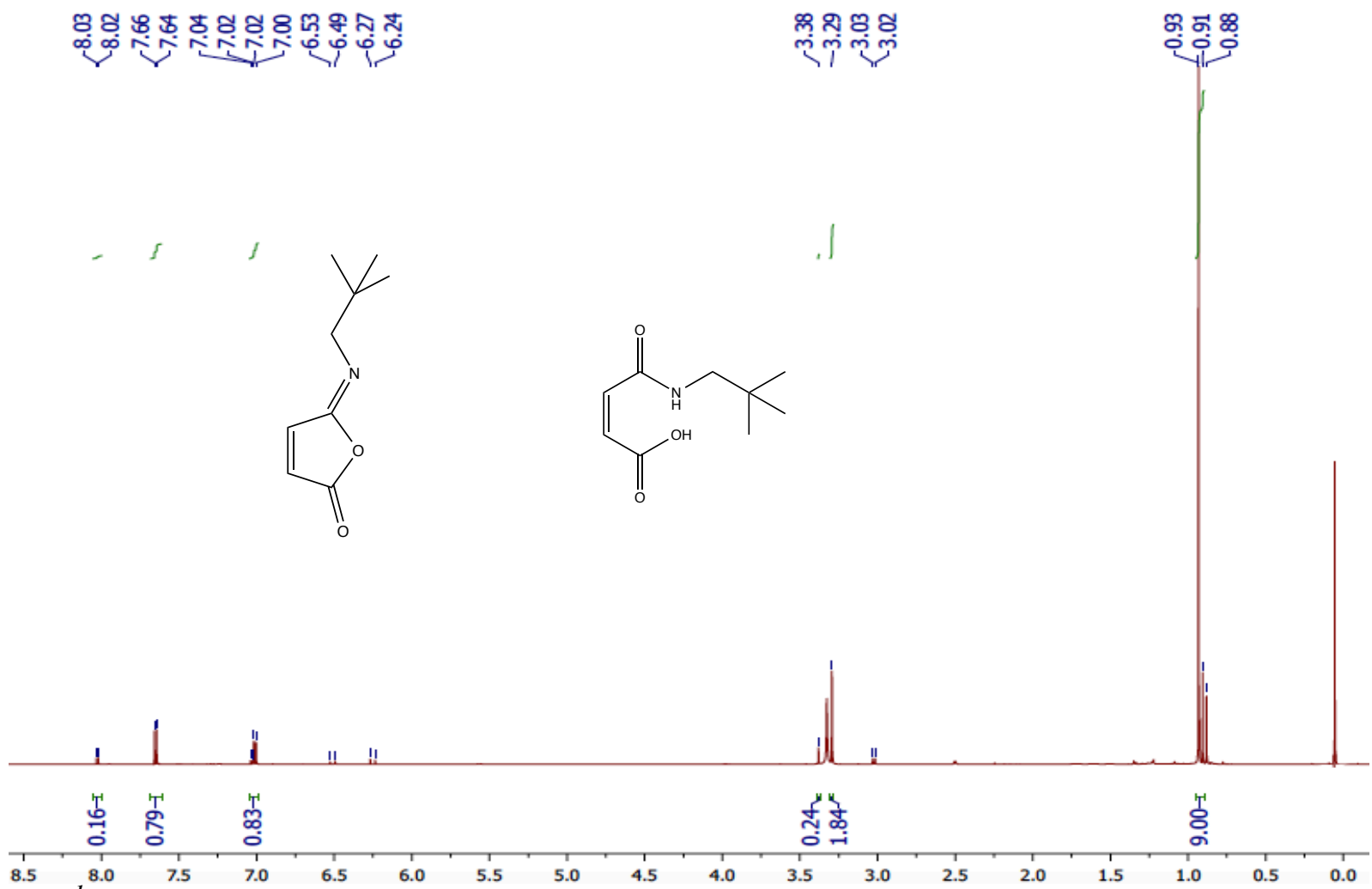


2.att. $\text{N,N}'\text{-2,6-bis-(acetilamino)piridīna hidrohlorīda (28)}$ ^1H KMR spektrs

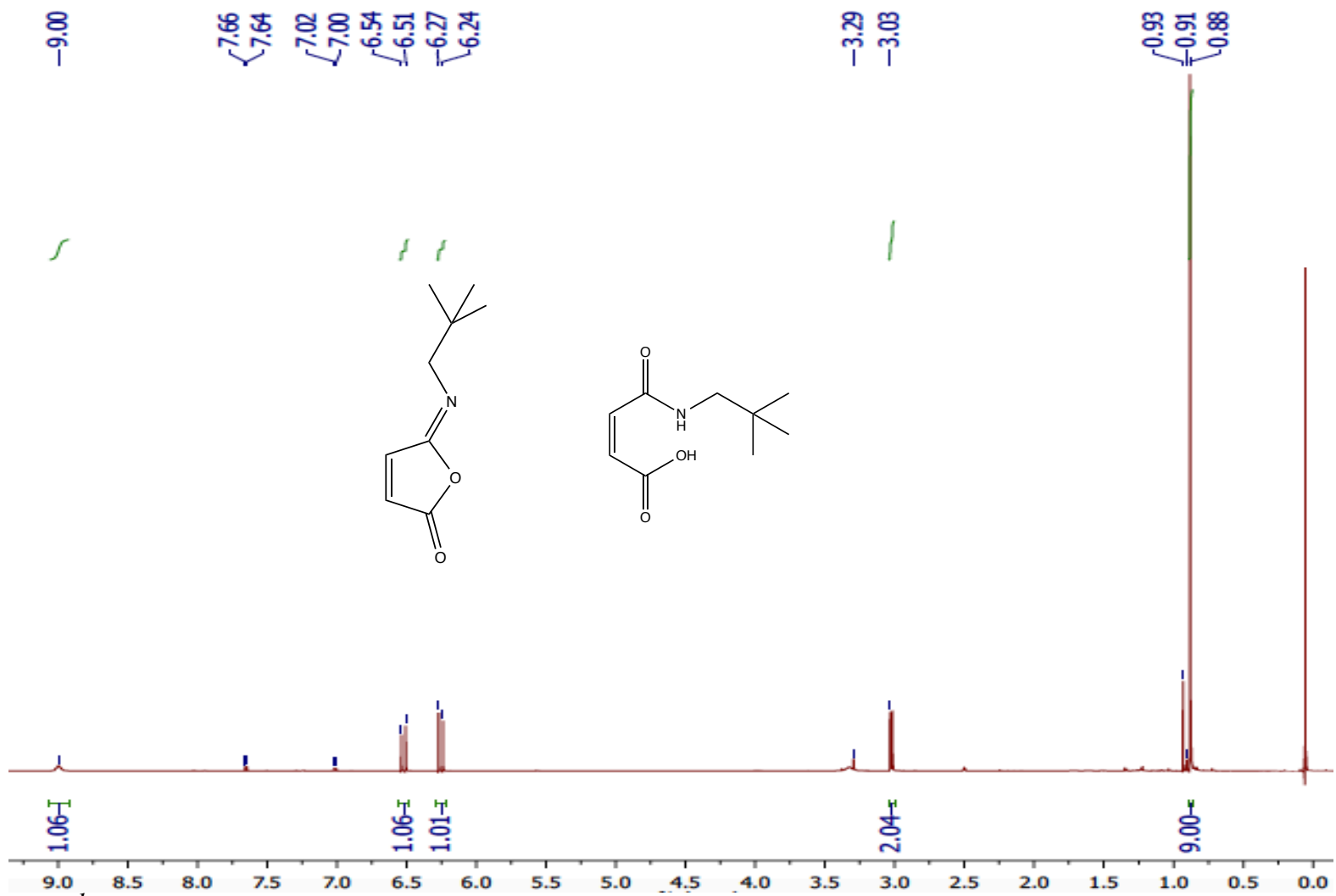
$\delta, \text{m.d.}$



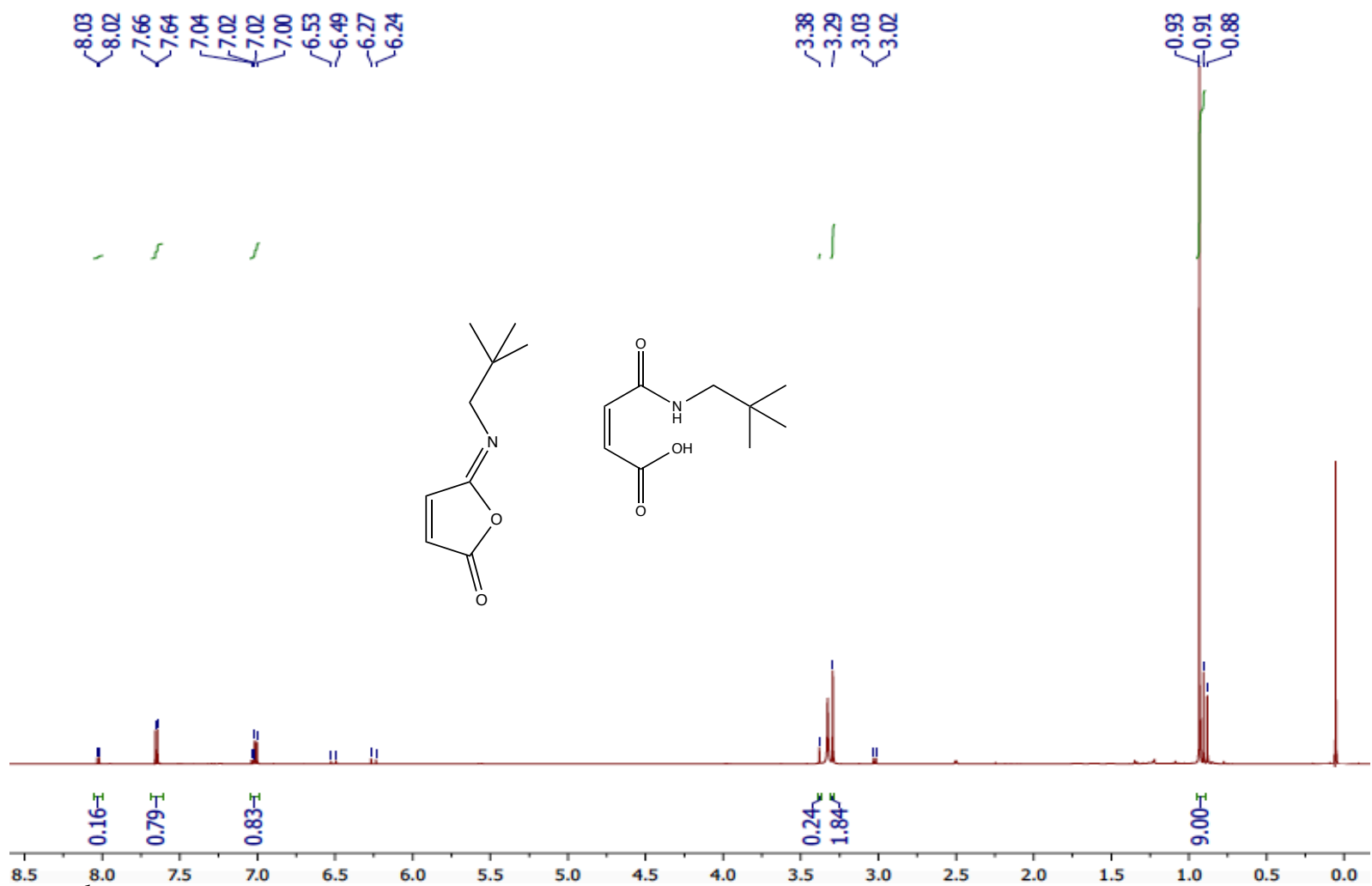
3.att. 1-Feniltiourīnvielas (24a) ^1H KMR spektrs



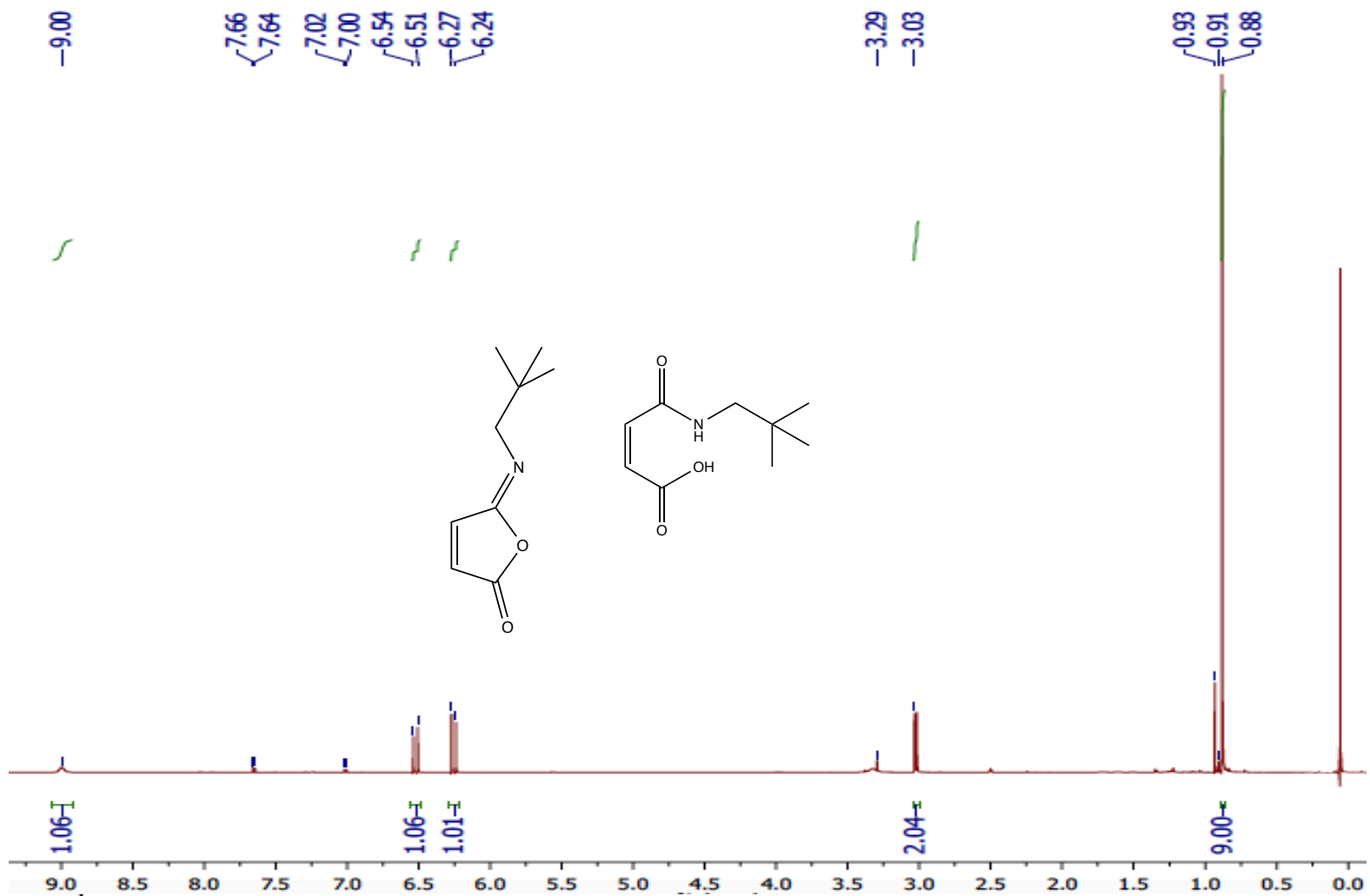
4.att. ^1H KMR spektra MS neopentilizoimīda (2a) šķīdumam DMSO 15 minūtes pēc šķīduma pagatavošanas $\delta, \text{m.d.}$



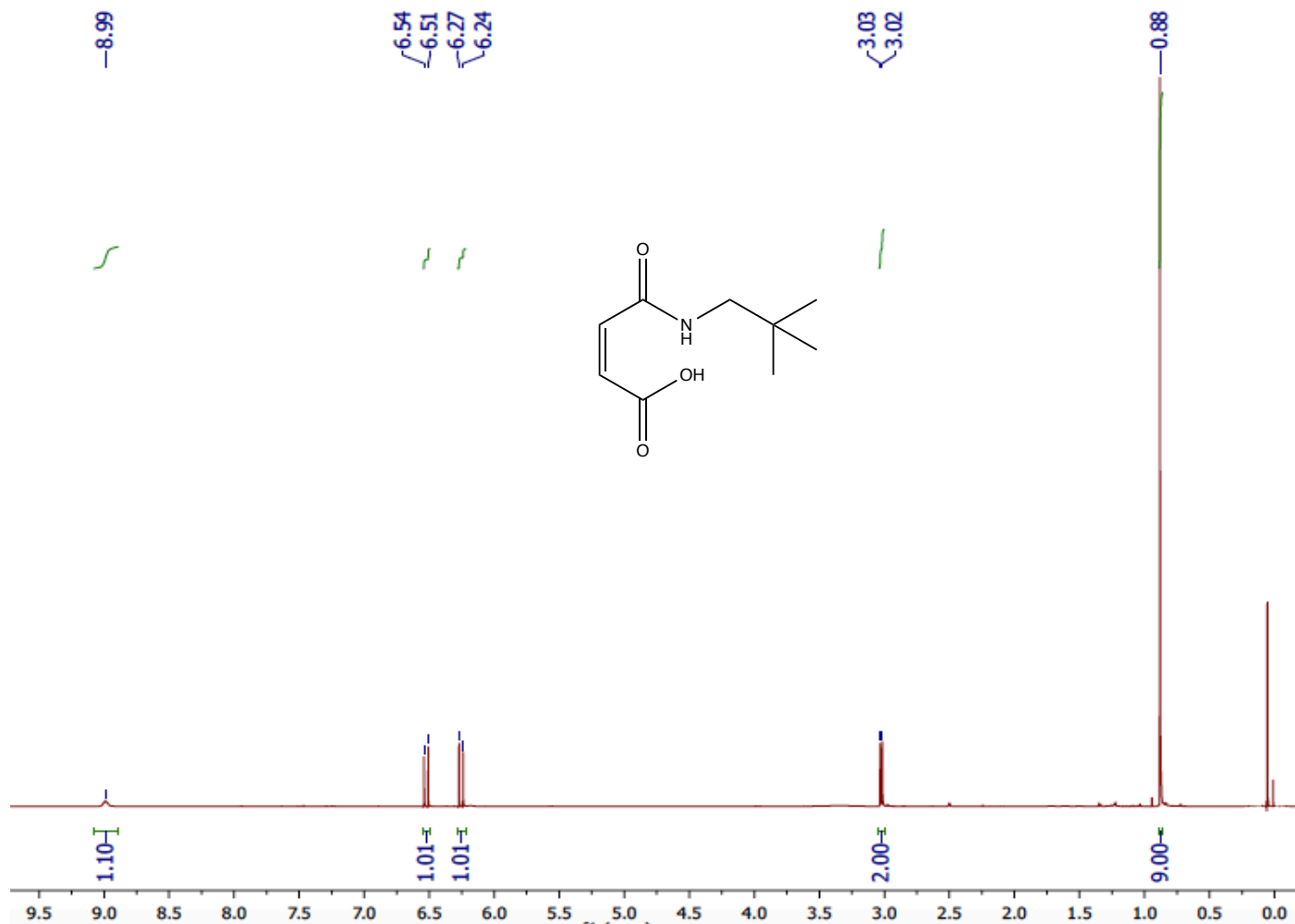
5.att. ^1H KMR spektra MS neopentilzoidimīda (2a) šķīdumam DMSO 24 stundas pēc šķīduma pagatavošanas δ ,m.d



6.att. ^1H KMR spektra MS neopentilizoimīda (2a) šķīdumam DMSO 24 stundas pēc šķīduma pagatavošanas, kur pievienots 0,2 Eq tiourīnvielas, $\delta, \text{m.d}$

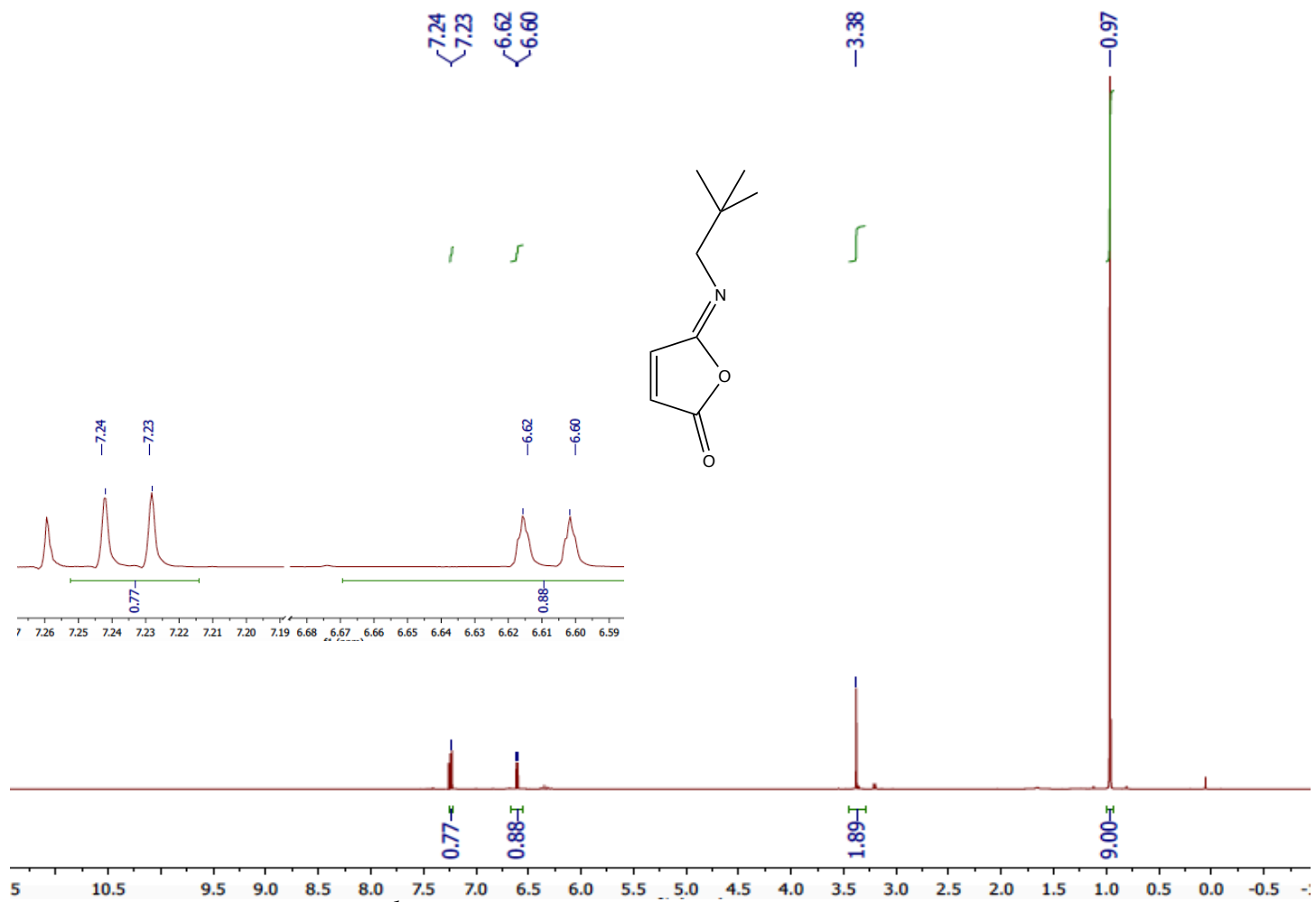


7.att. ^1H KMR spektra MS neopentilizoimīda (2a) šķīdumam DMSO 1 stundu pēc šķīduma pagatavošanas, kur pievienots 0,2 Eq tiourīnvielas δ , m.d



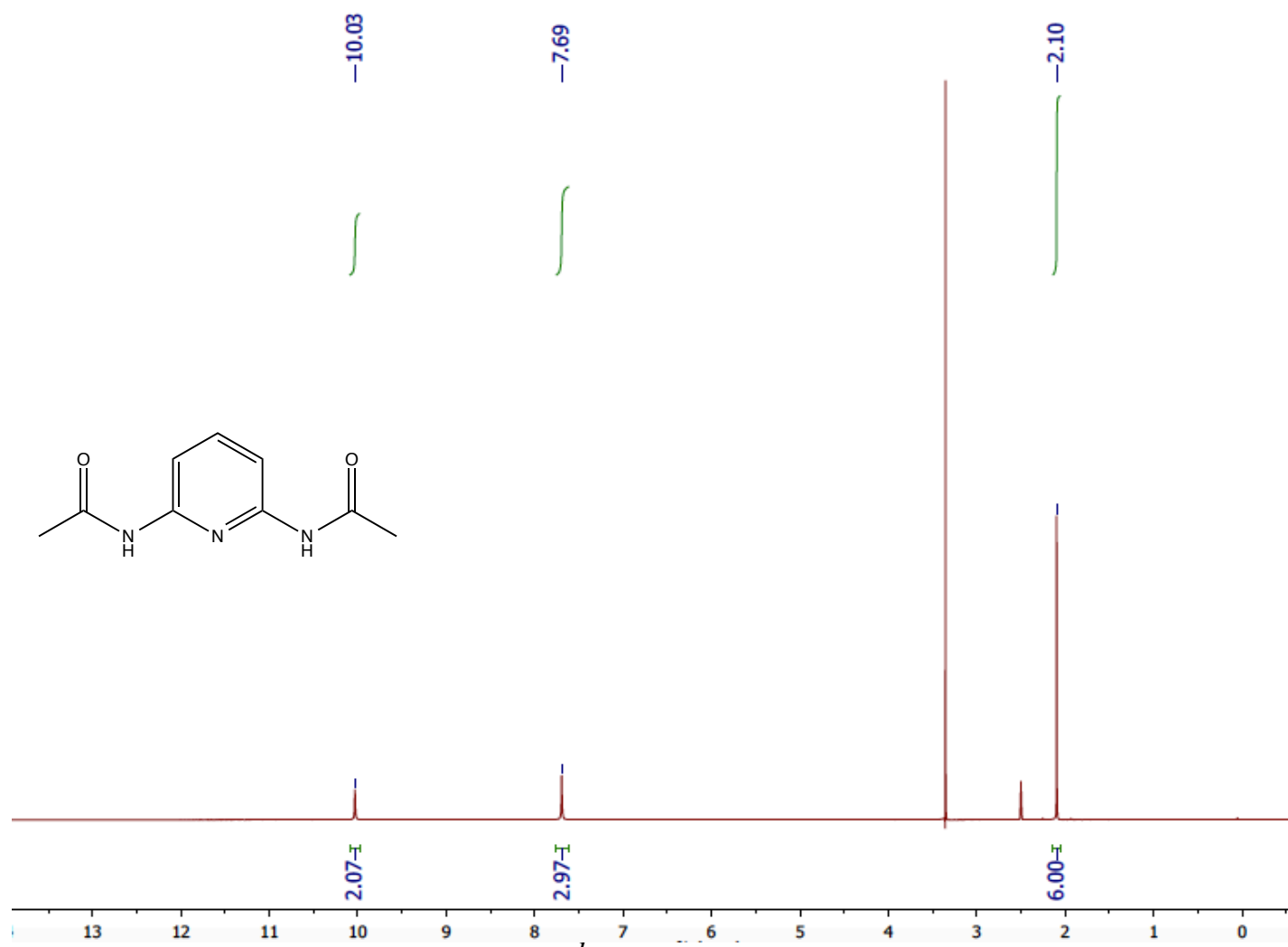
8.att. ^1H KMR spektra MS neopentilizoimīda (2a) šķīdumam DMSO 24 stundas pēc šķīduma pagatavošanas, kur pievienots 0,2 Eq tiourīnvielas

δ ,m.d



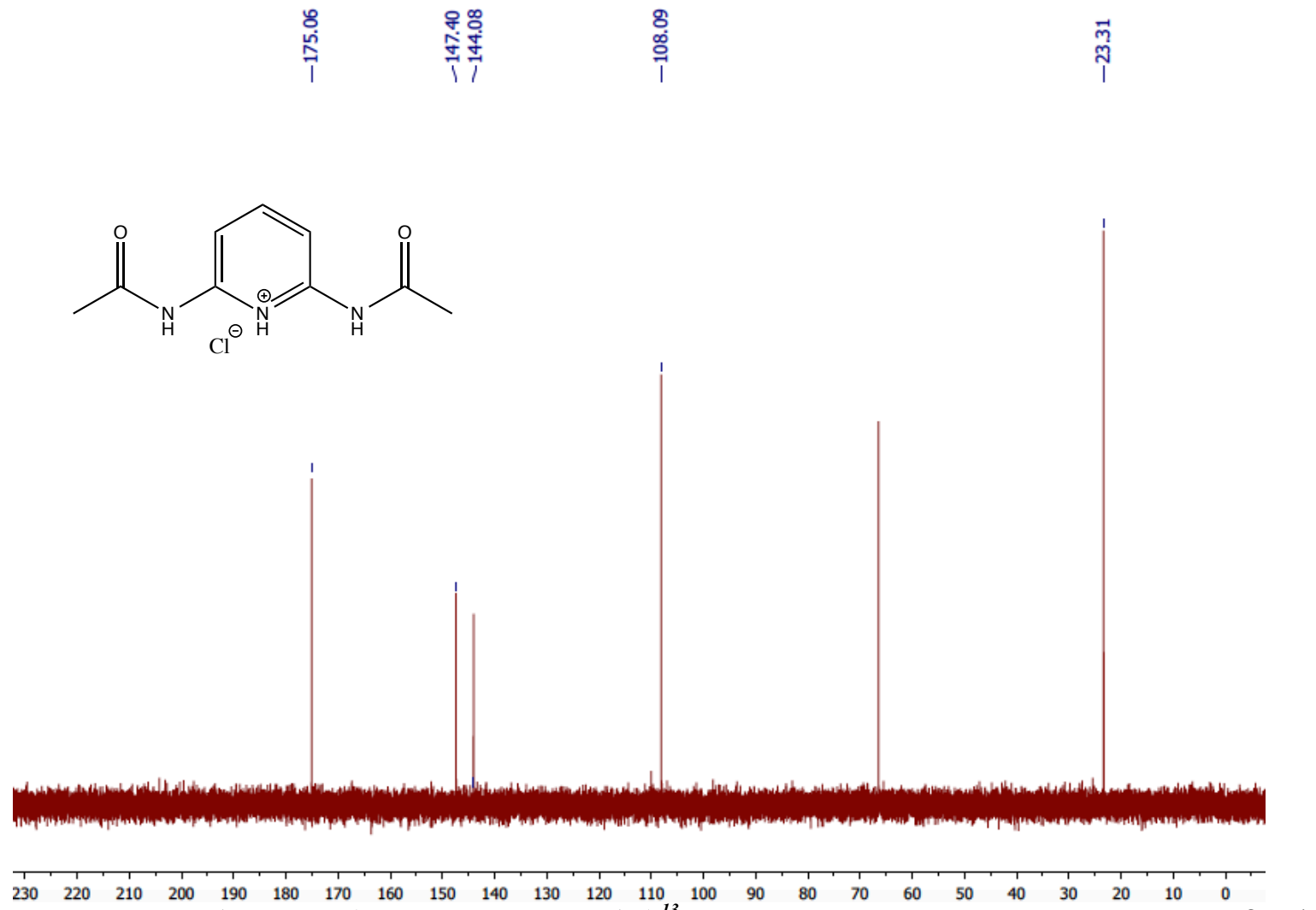
9.att. MS Neopentilizoimīda (2a) ¹H KMR spektrs

δ,m.d.



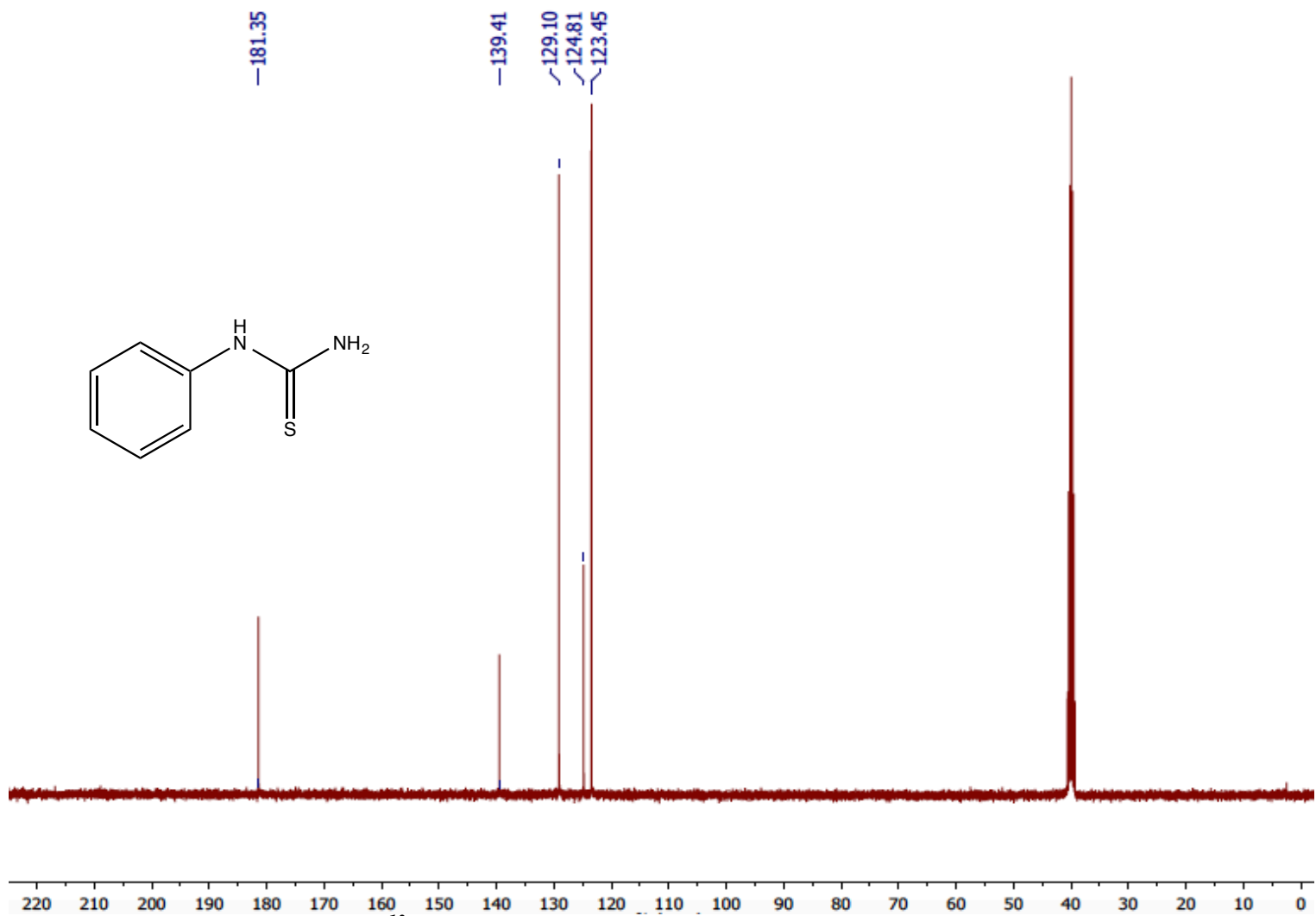
10.att. *N,N'*-2,6-bis-(acetilamino)piridīna (15) ¹H KMR spektrs

δ,m.d.



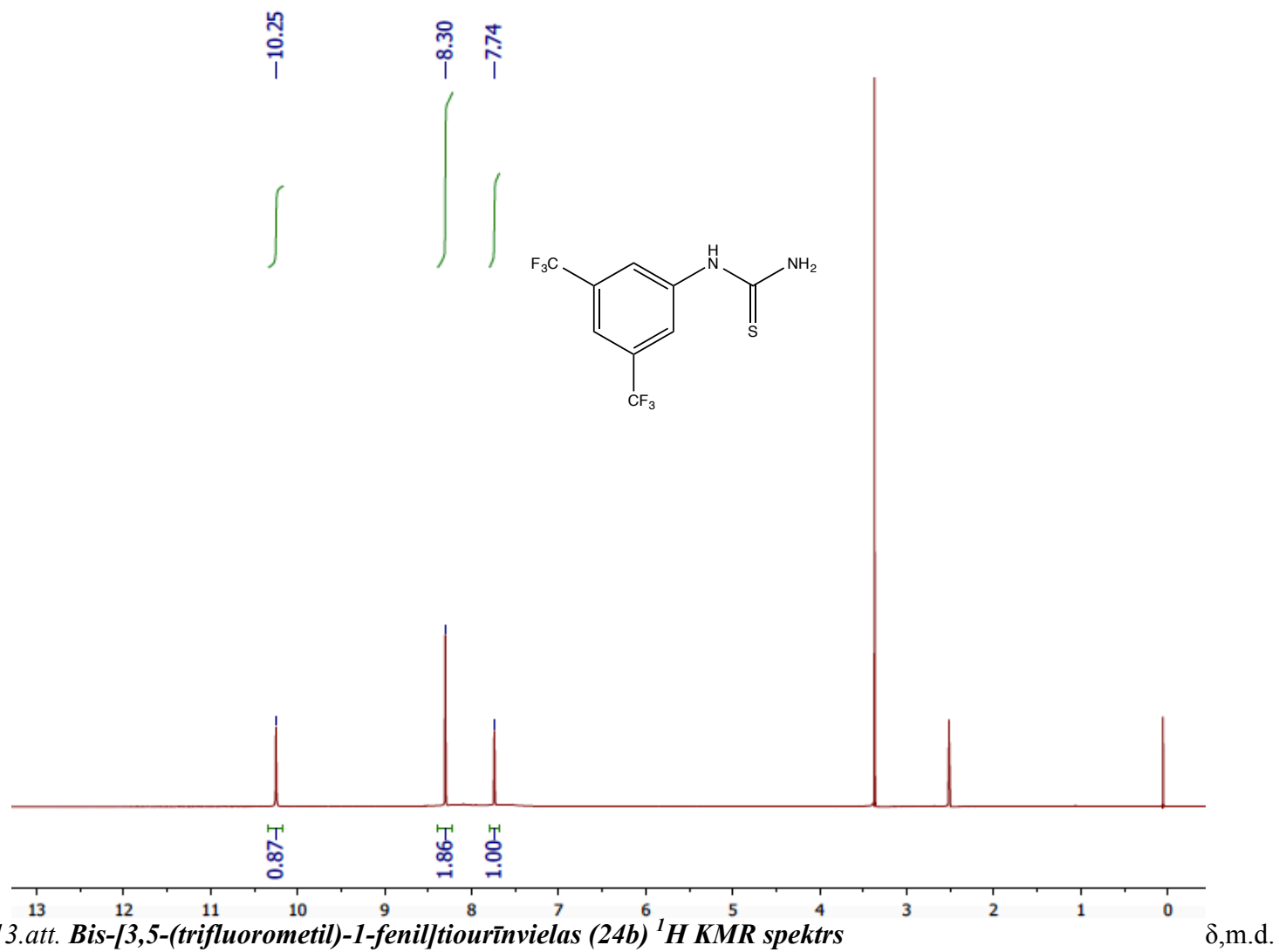
11.att. *N,N'*-2,6-bis-(acetilamino)piridīna hidrohlorīda (28) ¹³C KMR spektrs

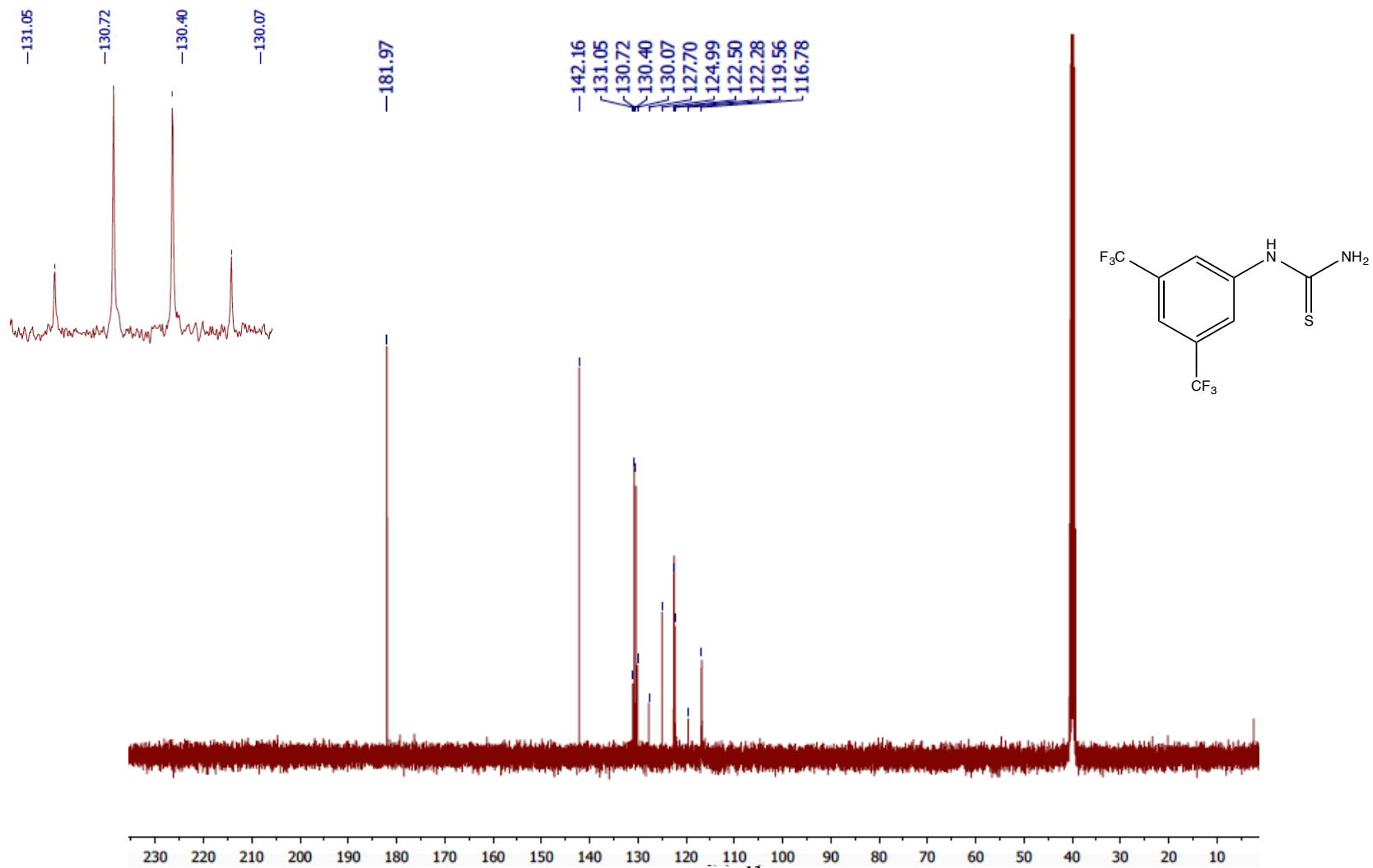
δ,m.d.



12.att. 1-Feniltiourīnvielas (24a) ^{13}C KMR spektrs

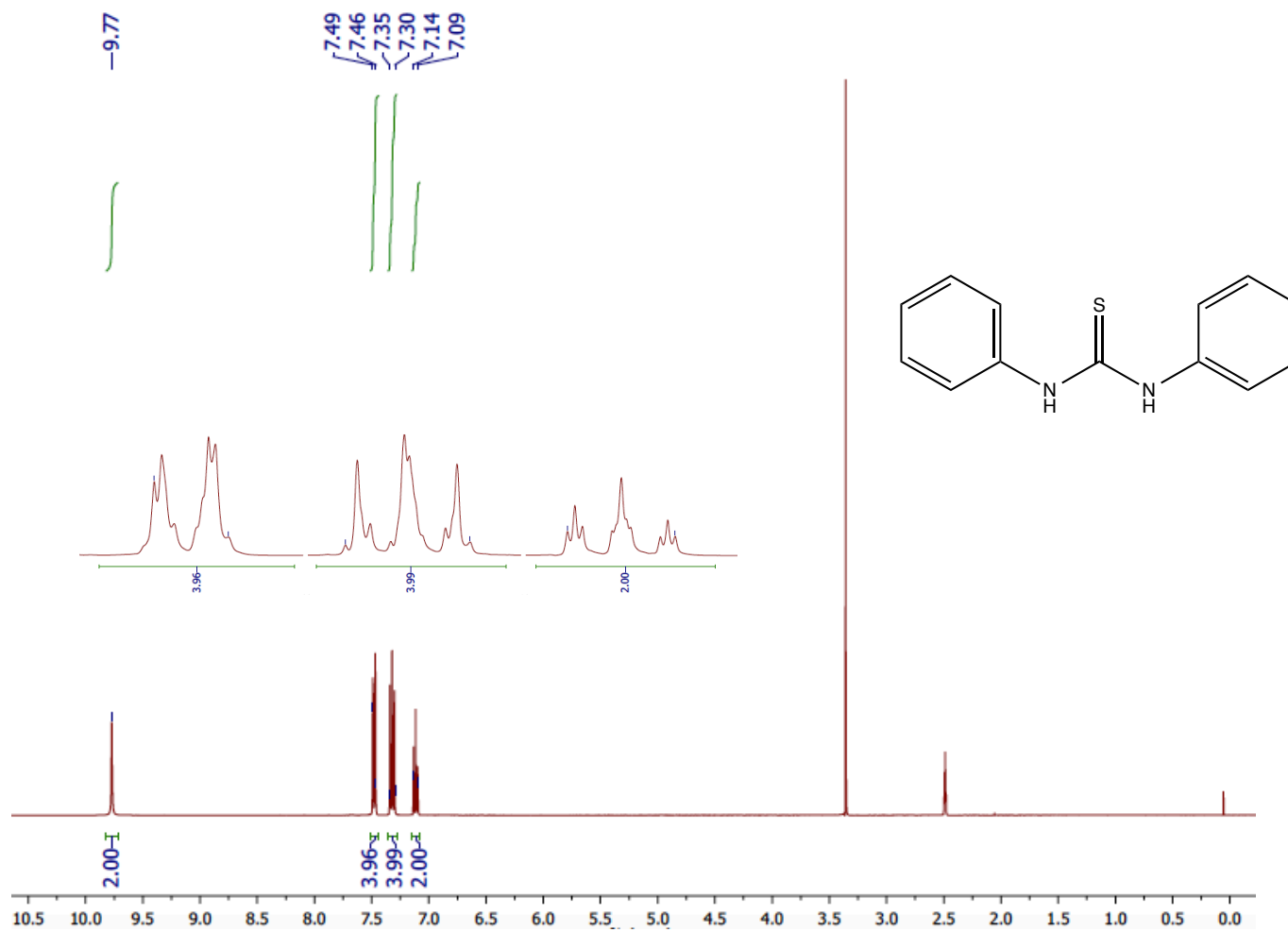
δ ,m.d.





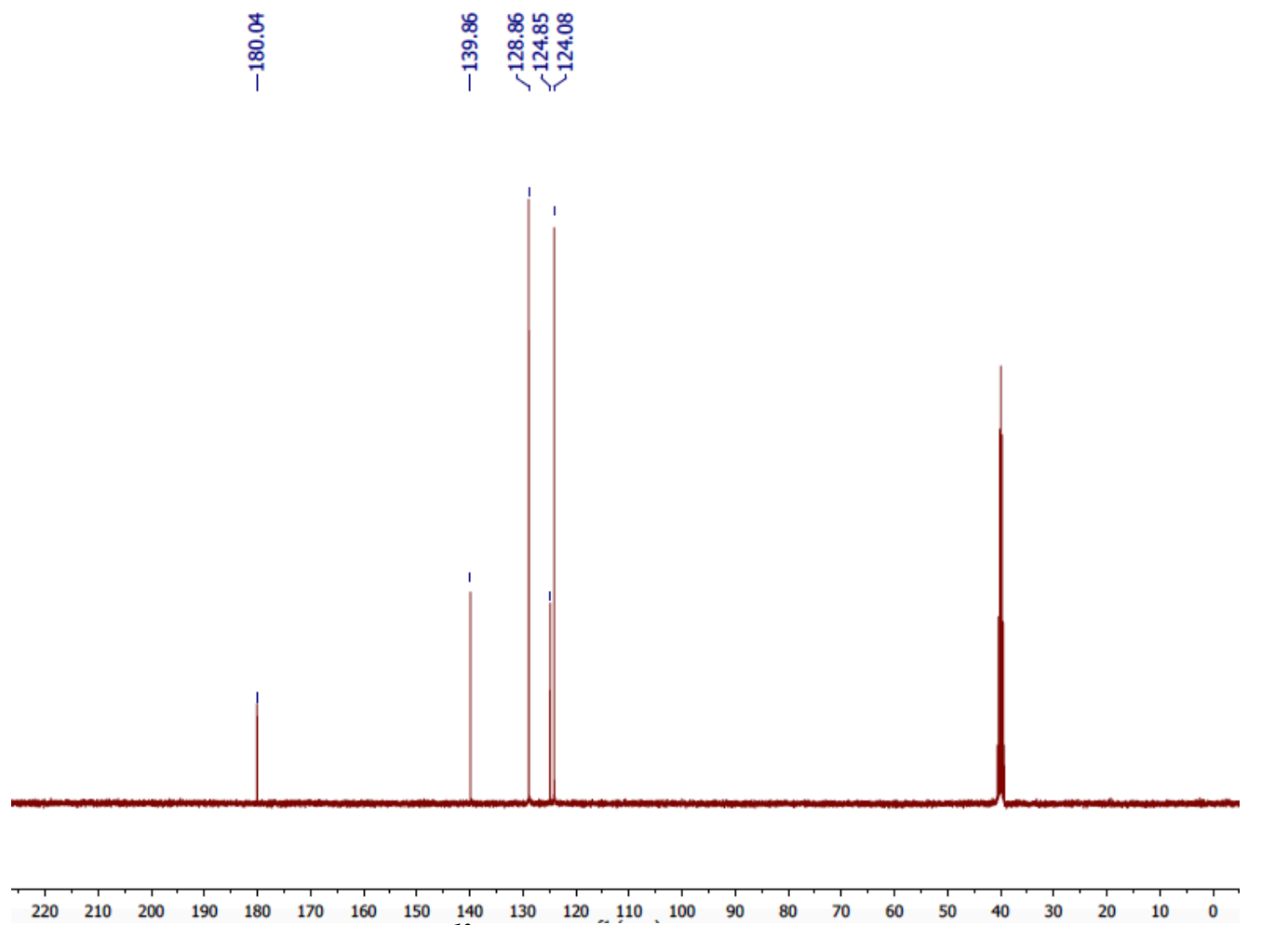
14.att. Bis-[3,5-(trifluorometil)-1-fenil]tiourīnvielas (24b) ^{13}C KMR spektrs

δ ,m.d.



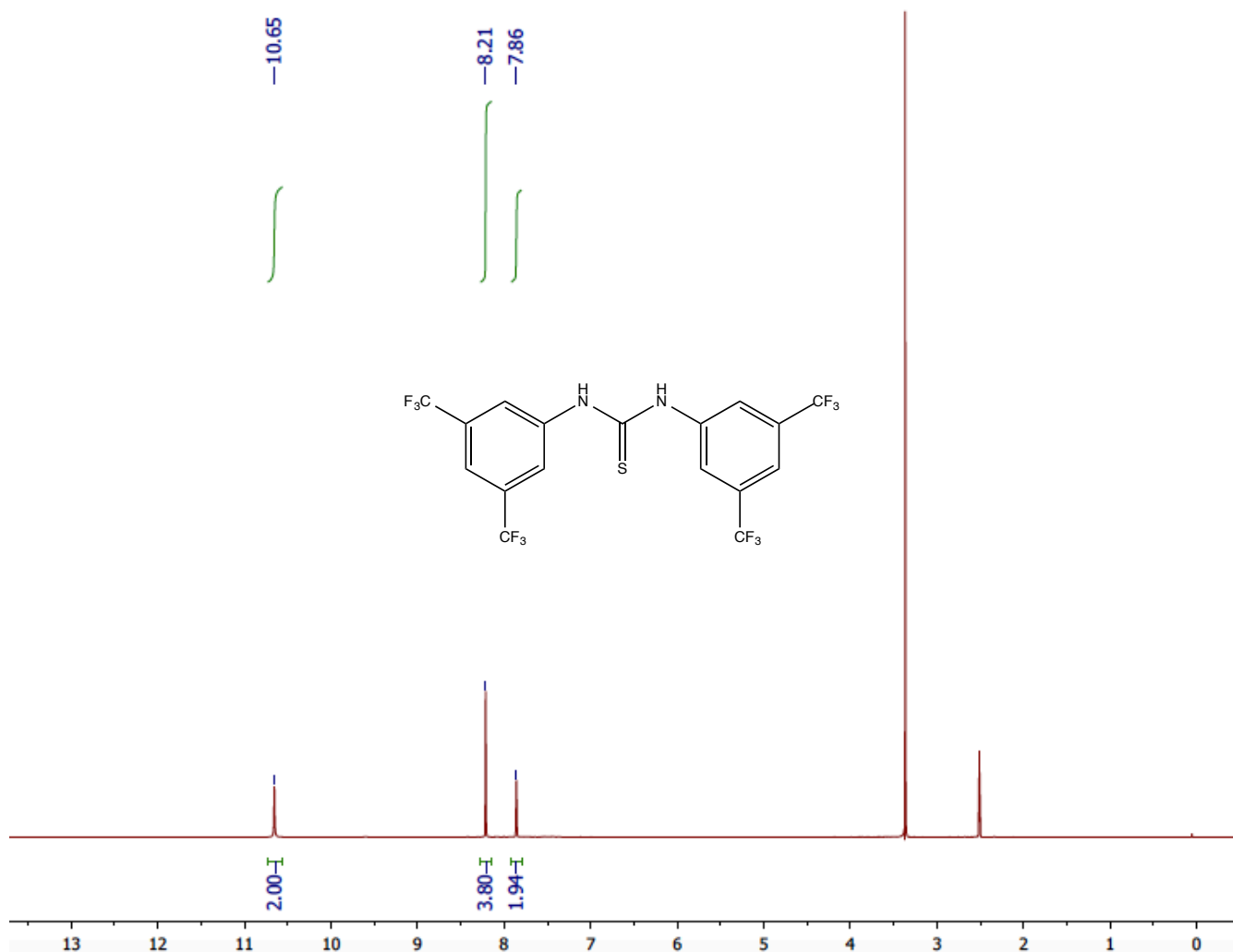
15.att. *Difeniltiourīnvielas (14a) ^1H KMR spektrs*

δ ,m.d.



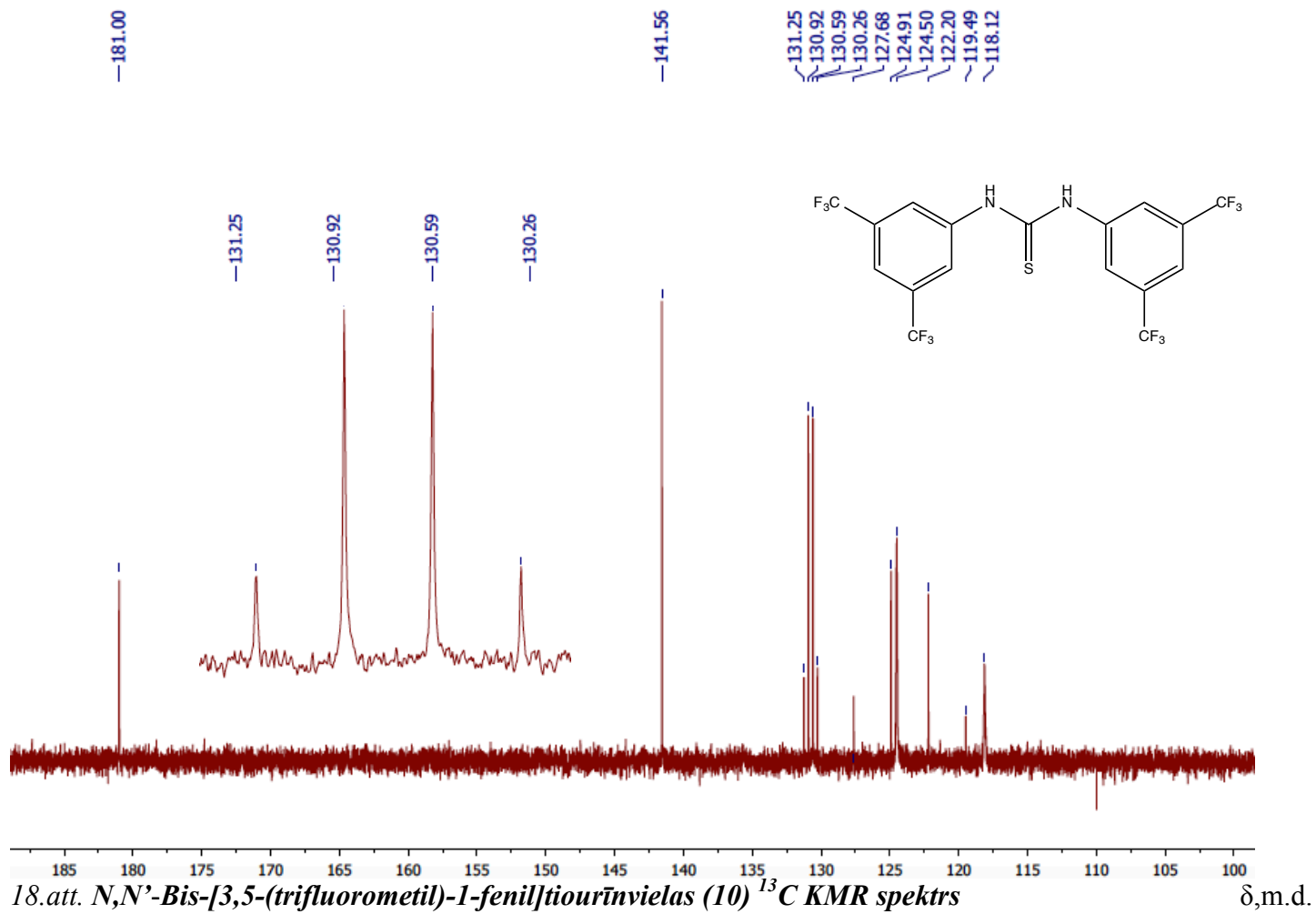
16.att. *Difeniltiourīnvielas (14a)* ^{13}C KMR spektrs

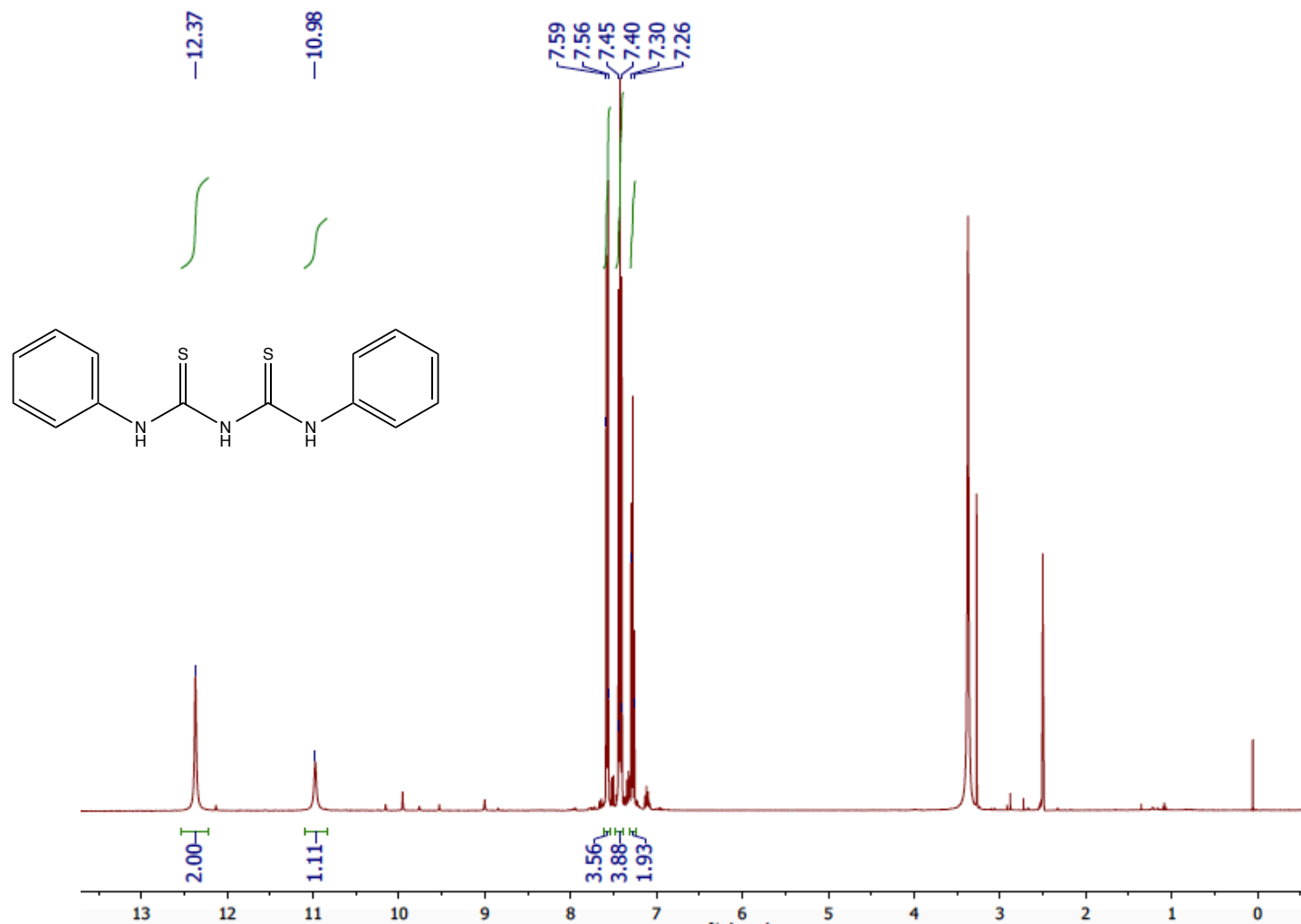
δ ,m.d.



17.att. *N,N'*-Bis-[3,5-(trifluorometil)-1-fenil]tiourīnvielas (10) ^1H KMR spektrs

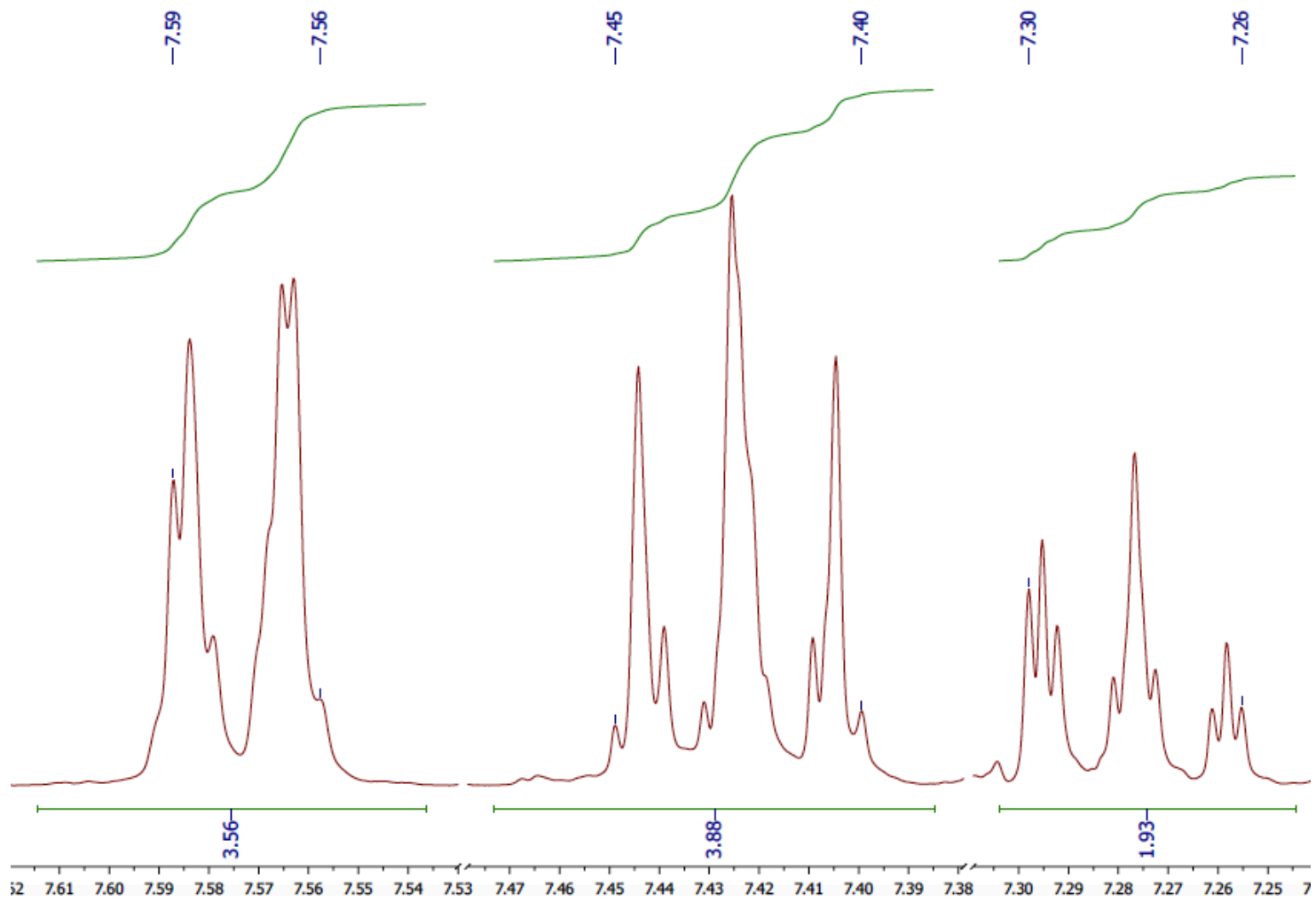
δ ,m.d.





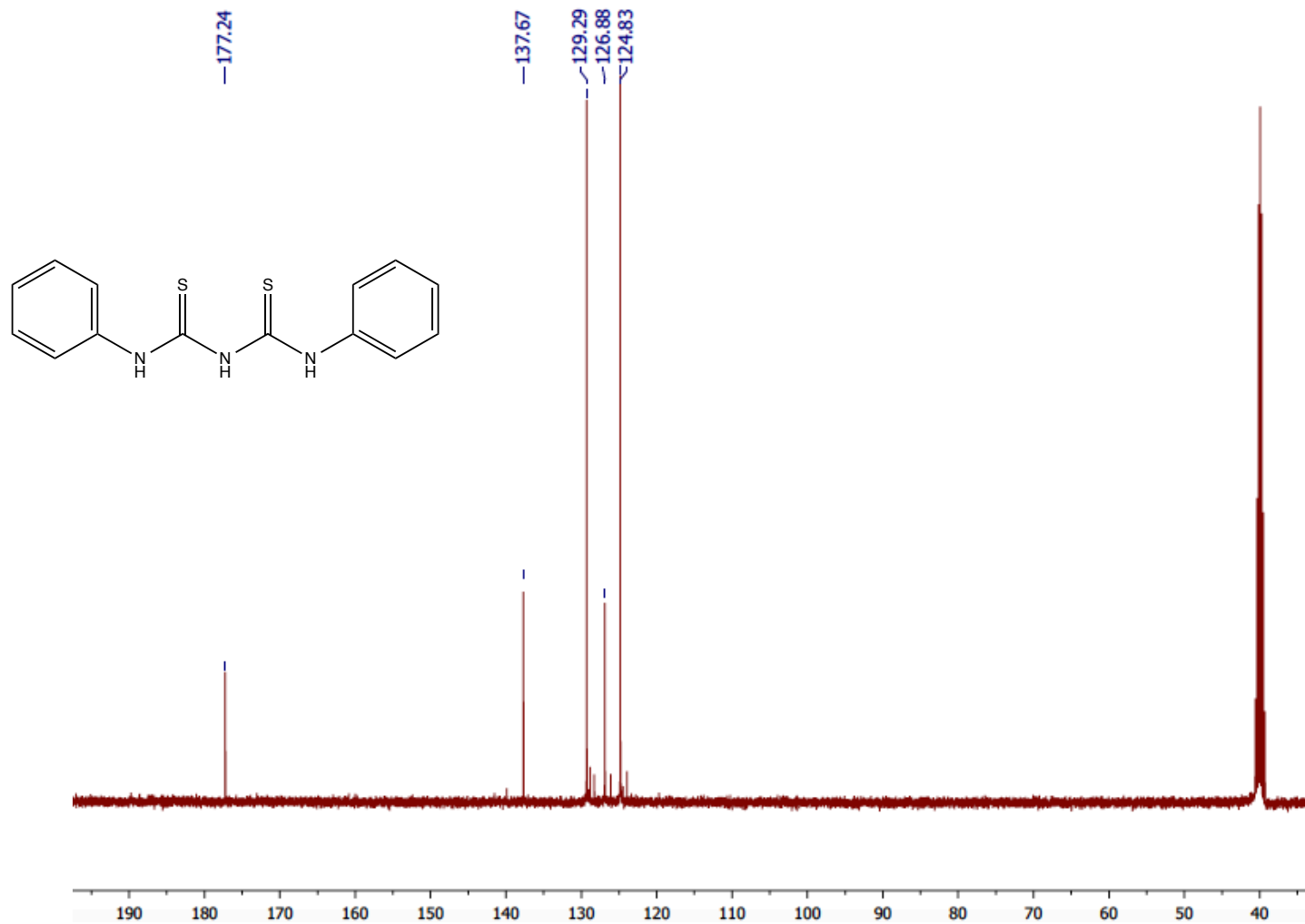
19.att. 1,5-Difenil-2,4-ditiobiureta ¹H KMR spektrs

δ,m.d.



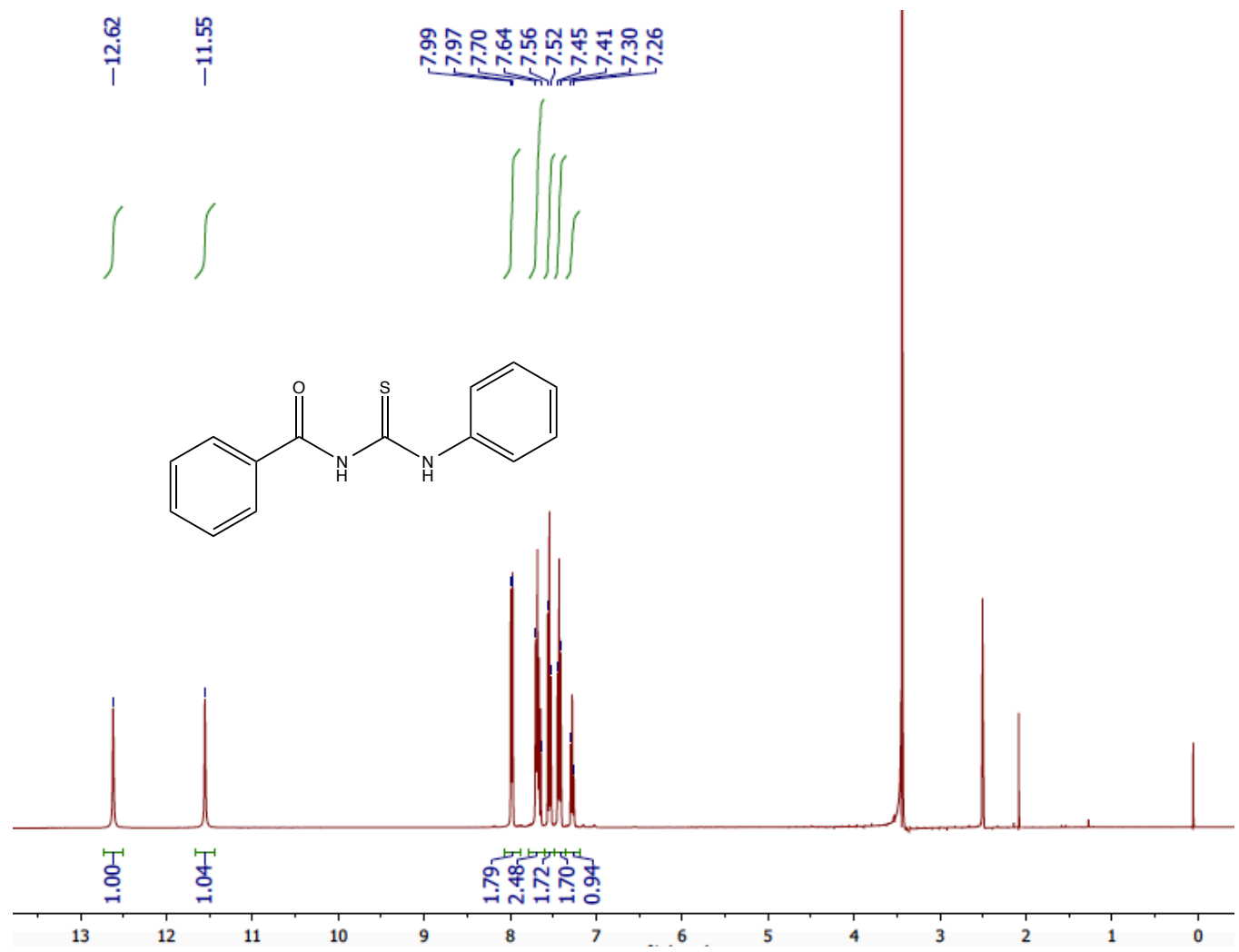
19*.att. Fragments no 1,5-difenil-2,4-ditiobiureta ^1H KMR spektra

δ ,m.d.



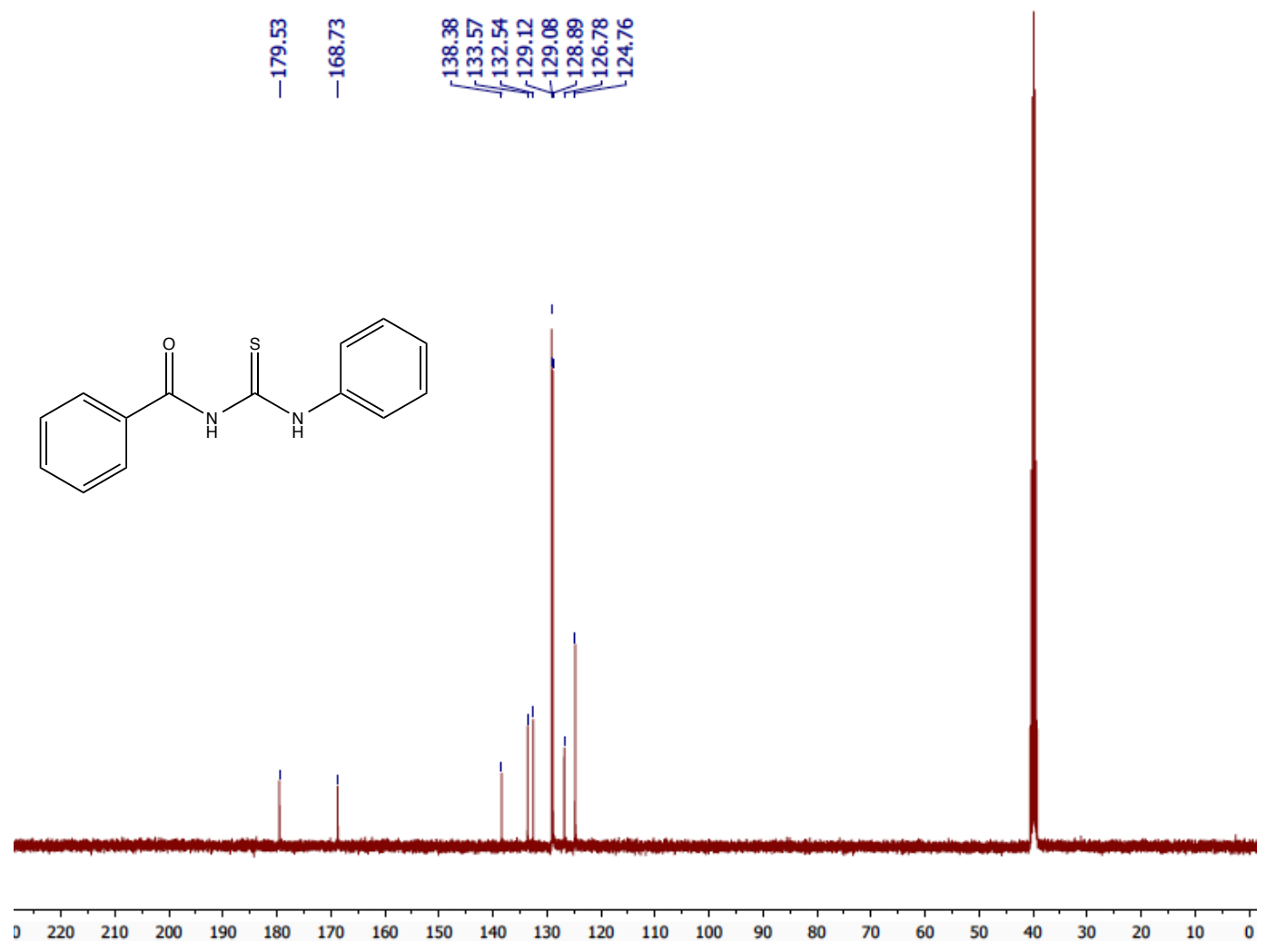
20.att. 1,5-Difenil-2,4-ditiobiureta (23) ^{13}C KMR spektrs

$\delta, \text{m.d.}$



21.att. 1-benzoil-3-feniltiourīnvielas (30)¹H KMR spektrs

δ,m.d.



22.att. 1-benzoil-3-feniltiourīnvielas (30) ^{13}C KMR spektrs

δ ,m.d.

Bakalaura darbs „Katalītiskas maleīnskābes izoimīdu Dīlsa – Aldera reakcijas”
izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie
informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs Dr. chem.,doc. Igors Kļimenkovs: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents Dr.c hem. hab.,prof. Andris Zicmanis:

(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)