

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia instituut

Orgaanilise keemia õppetool

Gredi Sooväli

HÜDRASINOASENDATUD TATA-SOOLADE SÜNTEES

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: dotsent Uno Mäeorg

Tartu 2014

Sisukord

Töös kasutatud lühendid.....	4
1. Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1 Trianguleeniumühendid.....	6
1.2 Karbeeniumkatiooni stabiilsus	8
1.3 TATA.....	9
1.4 TATA-soolade süntees	11
2. Eksperimentaalne osa	15
2.1 Aparatuur ja töövahendid	15
4.2 Kasutatud reagentide ja lahustite füüsikalised konstandid	16
2.2 Kasutatud reagentid ja nende puhastamine.....	17
4.2.1 Lähteaine sünteesiks kasutatud reagentid ja solvendid	17
4.2.2 Asatrianguleeniumsoolade sünteesis kasutatud reagentid ja solvendid	17
4.2.3 TLC analüüside teostamiseks kasutatavad solvendid	17
2.3 Lähteaine tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraadi süntees	18
4.5 <i>N</i> -aminoasendatud trianguleeniumsoolade süntees.....	20
4.5.1 <i>N</i> -aminoasendatud asatrianguleeniumsoola süntees (monoasendus)	20
4.5.2 Reaktsioon 1. <i>N</i> -aminoasendatud asatrianguleeniumsoola süntees, 7h (polüasendus)	21
4.5.3 Reaktsioon 3. <i>N</i> -aminoasendatud asatrianguleeniumsoola süntees, 24h	21
4.5.2 Reaktsioon 4. <i>N</i> -aminoasendatud TATA soola süntees kasutades bensoehapet.....	23
5 Katsetulemuste arutelu	24
5.1 Töö eesmärk	24
5.2 Lähteaine tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraadi süntees	24
5.3 Asatrianguleeniumsoolade süntees.....	25
6. Kokkuvõte	28
Summary	29
6.2 Tänuavaldused	30
7. Kasutatud kirjandus.....	31
8. Lisa	34
8.1 tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbinooli TMR- ja IP-spektrid	34
8.2 Lähteaine tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraadi IP-spekter	36

8.3 Monohüdrasinoasendatud trianguleeniumsoola TMR- ja IP-spekter	37
8.4 Dimeer, ^{13}C ja ^1H TMR-spektrid, IP- ja fluorestsents-spekter	39
8.5 „Kollase aine“ TMR ja IP-spektrid	41
„Kollase aine“ IP-spekter	42

Töös kasutatud lühendid

1-BF₄ – tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniiumtetrafluoroboraat

ACN - atsetonitril

ATR – nõrgendatud täielik sisepeegeldus

n-BuLi – butüüllitium

DMF – dimetüülformamiid

DMSO - dimetüülsulfoksiid

HBF₄ – vesiniktetrafluoroboraat

HRMS – kõrgresolutsioon massispektromeetria

IP – infrapuna spektroskoopia

kt – keemistemperatuur

lag. - lagunemine

NMP – *N*-metüülpürrolidoon

S_NAr – aromaadne nukleofiilne asendus

TATA- triasatrianguleenium

TEA- trietüülamiin

TLC – planaarkromatograafia

TMEDA – *N, N, N', N'*-tetrametüületüleendiamiin

TMR- tuumamagnetresonants

TOTA- trioksatrianguleenium

st - sulamistemperatuur

1. Sissejuhatus

Stabiliseeritud karbeenumioonid nagu triarüülmethyl-, rodamiin-, ksantüül- ja akridiiniumkatioonid on orgaanilised ühendid, mis on suure teadusliku ja kommertsiaalse tähtsusega. Paljusid neist kasutatakse tekstiili- ja laservärvidena, samuti paljudes fluorestsentsensoorites ning rakumärgistajatena bioloogilistel ja diagnostilistel eesmärkidel [1, 2].

Nende ühendite termodünaamilisi, fotofüüsikalisi omadusi ning stabiilsuse-struktuuri omavahelisi sõltuvusi ja uute väga stabiilsete karbeenumioonide sünteesimeetodeid on väga palju uuritud [3]. Trianguleeniumühendite füüsikalise-keemiliste omaduste uurimisel on keskendatud suuresti kristallpakkimistele [4, 5, 6] ning katiooni stabiilsusele [4, 5, 7]. Nende ühendite planaarse, jäiga kolmnurkse süsteemi tõttu on trianguleeniumühendid kasutatud leidnud supramolekulaarsetes kompleksides [8, 9] kiraalsete platvormidena [9, 10] ja DNA interkalaatoritena [11, 12].

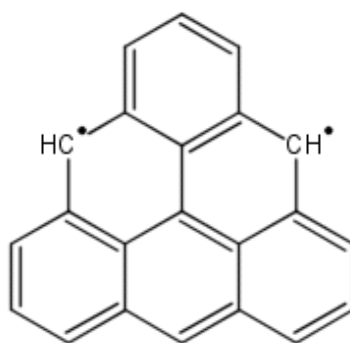
Asatrianguleeniumühendeid on veel vähe sünteesitud, kuid neile on leitud huvitavaid rakendusi. *N*-aminoasatrianguleeniumühendeid pole üldse sünteesitud, kuid tänu hüdrasiinühendite multifunktsionaalsusele võimaldab see molekuli struktuuri ja laengujaotust oluliselt varieerida ning leida veelgi uusi rakendusi.

Antud magistritöö eesmärgiks oli uurida uudsete *N*-aminoasendatud trianguleeniumsoolade sünteesi võimalusi kasutades hüdrasiinhüdraati.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Trianguleeniumühendid

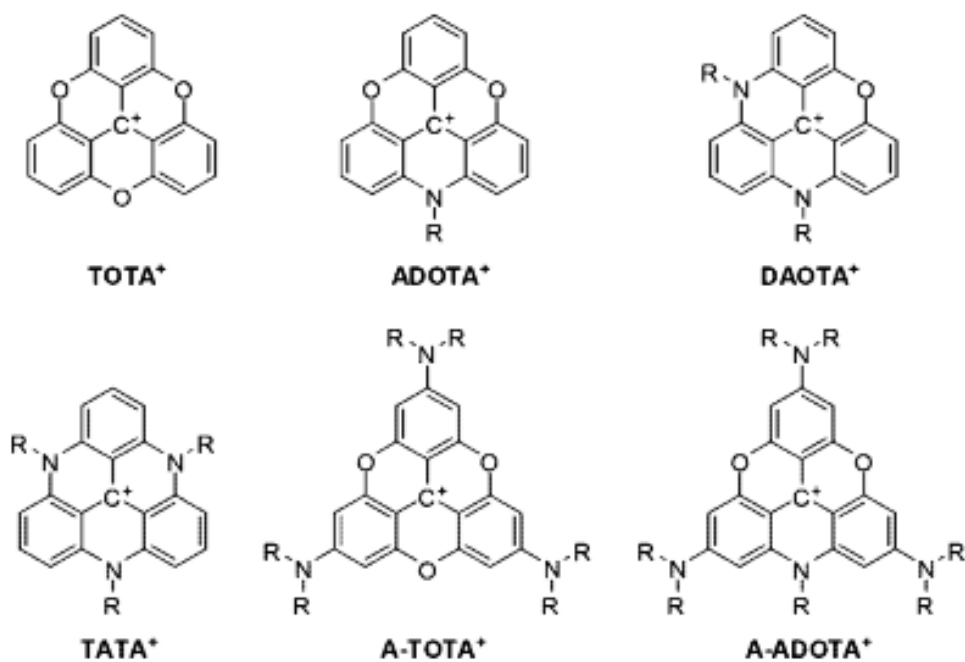
Trianguleen, mille trivaalnimetus pärineb Clari ja Stewarti tööst [13], on üldnimetus mitmetele aineklassidele, mida iseloomustab kuue kondenseeritud tsükliga ringsüsteem, mille aromaatsed tuumad on omavahel *orto*-asenditest süsinik- või heteroatom-sildadega ühendatud.



Joonis 1. Trianguleen (väga ebastabiilne, polümeriseerub kiiresti) [13]

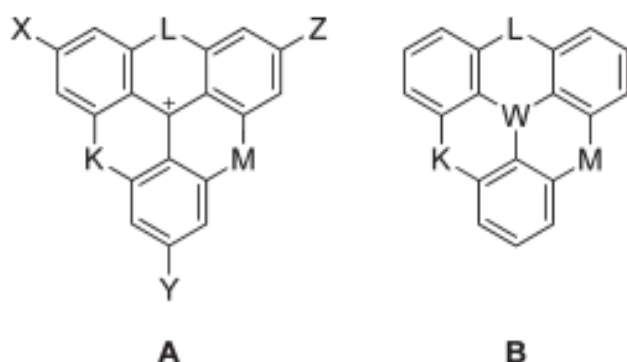
Pärast esimesi trükiväljaandeid on trioksatrianguleenium (TOTA) endale palju tähelepanu tõmmanud, seda enamjaolt sellepärast, et TOTA tsükkelsüsteemi keskel on ülistabiilne karbokatsioon, mis annab ühendile tõeliselt huvitavaid omadusi [14]. Trianguleeniumühendid on kõrgelt stabiliseeritud karbeeniumioonid, mida võiks struktuuri poolest kirjeldada kui jäigemaid ning *orto*-asendites olevate heteroatomitega planaarseks muudetud trifenüülmetüülkatioone. Erinevad näited on toodud **joonisel 2** – TOTA korral on sillaaatomiteks hapnikud ning TATA korral lämmastikud [6].

TOTA karbeeniumiooni stabiilsuse tagavadki molekuli sümmeetria, jäikus ja suur π -süsteem. Väga hea katiooni püsivuse määrab samuti efektiivne laengu delokalisatsioon, mida lihtsustab molekuli planaarne struktuur ja sildades asuvad elektrodoonorsed heteroatomid [15]. Trianguleen, mis ei sisalda heteroatomeid vaid ainult süsinikuaatomeid, on väga ebastabiilne ja esineb ainult biradikaalina või dianioonina [16, 17].



Joonis 2. Erinevad TOTA ja TATA vormid [6].

Sünteesitud trianguleenid sisaldavad karbokatiooni stabiliseerivaid heteroaatomeid, mis jagatakse keskmise aatomi alusel kaheks rühmaks: **(A)** laetud trianguleeniumühendid, kus keskmiseks aatomiks on süsinik; **(B)** heterotrianguleeniumühendid, kus keskmiseks aatomiks on lämmastik [18, 19] või fosfor [20, 21]. On sünteesitud ka küllastunud süsinikuaatomitega trianguleeniumühendeid ning selliseid karbeeniumioone, millel *orto*-asendis sillaaatomiteks oksorühmad [13, 17, 22].



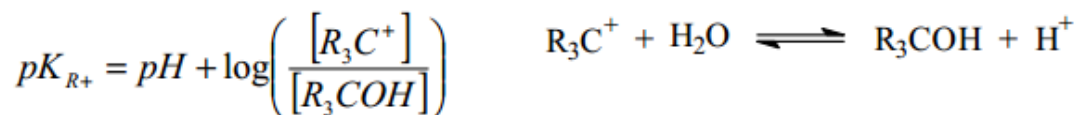
Joonis 3. Planaarne trianguleeniumioon **(A)** ja heterotrianguleenium **(B)**. **A:** K, L, M = lämmastik või hapnik; X, Y, Z võivad olla vesinikud, alküül-, hüdroksü- või dialküülaminorühmad **B:** W on lämmastik või fosfor; K, L, M võivad olla oksorühmad või hapnikuaatomid.

On tõestatud, et laetud trianguleeniumühendid on ülistabiilsed karbeeniumkatioonid ja suurepärased fluorestsentsvärvid [5, 23]. Asaoksa-trianguleeniumvärvid, millel *para*-asendis pole doonorühma (**joonis 3**. X, Y, Z= vesinik), on keskmise tugevusega fluorofoorid. Trianguleeniumühendid, millel aga on *para*- asendis tugevad doonorühmad [4, 6] on tugevad valguse absorbeerijad ning suurepärased erksad fluorestsentsvärvid.

1963. aastal sünteesisid Martin ja Smith kõige tuntuma trianguleeniumsüsteemi – hapniksildadega trioksatrianguleeniumiooni (TOTA), mille nad nimetasid *sesquixanthylum*'iks [24]. Trioksatrianguleenium kuulub stabiilseimate karbeeniumioonide hulka. Karbeeniumiooni stabiilsust on võimalik veelgi tõsta asendades *orto*-asendis hapniksillad lämmastiksildadega.

1.2 Karbeeniumkatiooni stabiilsus

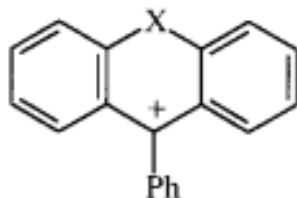
Karbeeniumkatiooni stabiilsust iseloomustab tema pK_{R^+} väärtus, mis on arvutatav **võrrandi 1** järgi. Katiooni stabiilsust väljendatakse karbeeniumioonide afiinsusega hüdroksiidioonide suhtes ning seda saab määrata katiooni tiitrimisel aluselises lahuses näiteks vesinikkloriidhappega [24]. Selleks lahustatakse katioon või vastav alkohol teatud pH-ga puhverlahuses ning järgnevalt määratakse suhtelised katiooni ning alkoholi kontsentratsioonid [26]. pK_{R^+} väärtus annab tasakaalukonstandi happe-alus reaktsioonile, mille käigus tekib tasakaal karbeeniumioonide ja vastava alkoholi molekulide vahel [27].



Võrrand 1. Karbeeniumkatiooni stabiilsust iseloomustava parameetri pK_{R^+} arvutamiseks kasutatav võrrand.

Heterotsükliilistes karbeeniumioonides tõstab sillaaatomi vahetamine hapnikust lämmastikuks suuresti katiooni stabiilsust. Seega üleminekul 9-fenüülksanteeniumioonist ($pK_{R^+}=1,0$) [3] 10-metüül-9-fenüülakridiiniumioonile ($pK_{R^+}=11,0$) [25] kasvab stabiilsus kümne pK_{R^+} ühiku

võrra. Sellest võib järeldada, et nagooni ülistabiilse TOTA ($pK_{R^+}=9,1$) [24] ühe, kahe või kolme hapniksilla asendamisel lämmastiksillaga, kasvavad karbeeniumiooni pK_{R^+} väärtused veelgi.

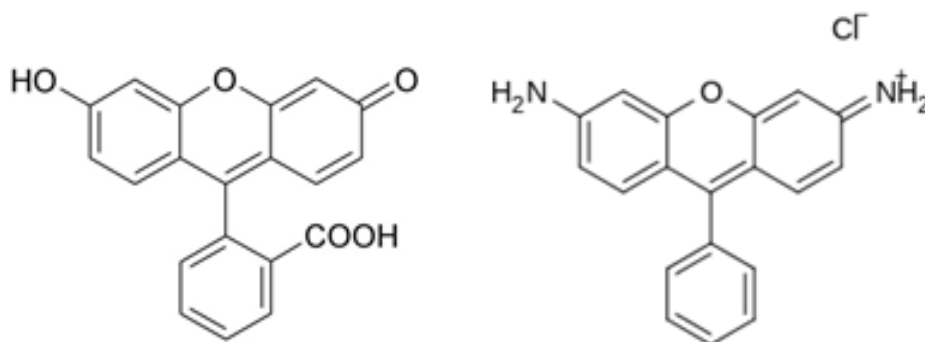


Joonis 4. X=O: 9-fenüülksantüüliumioon; X=CH₃-N: 10-metüülakridiiniumioon

Martin ja Smith leidsid, et TOTA pK_{R^+} väärtus on 9.05. See tähendab, et 50% karbeeniumioonist on konverteeritud vastavaks alkoholiks pH 9.05 juures [27]. TOTA kõrge stabiilsus tuleneb planaarsest struktuurist, mis soodustab resonantsi kaudu positiivse laengu delokalisatsiooni. TOTA iooni planaarne struktuur mõjutab paljusid tema omadusi [28].

1.3 TATA

Triasatrianguleeniumühendid (TATA) kuuluvad suurde laetud fluorestsentsvärvide rühma, millest kõige prominentsemad on fluorestsiiin ja rodamiin.

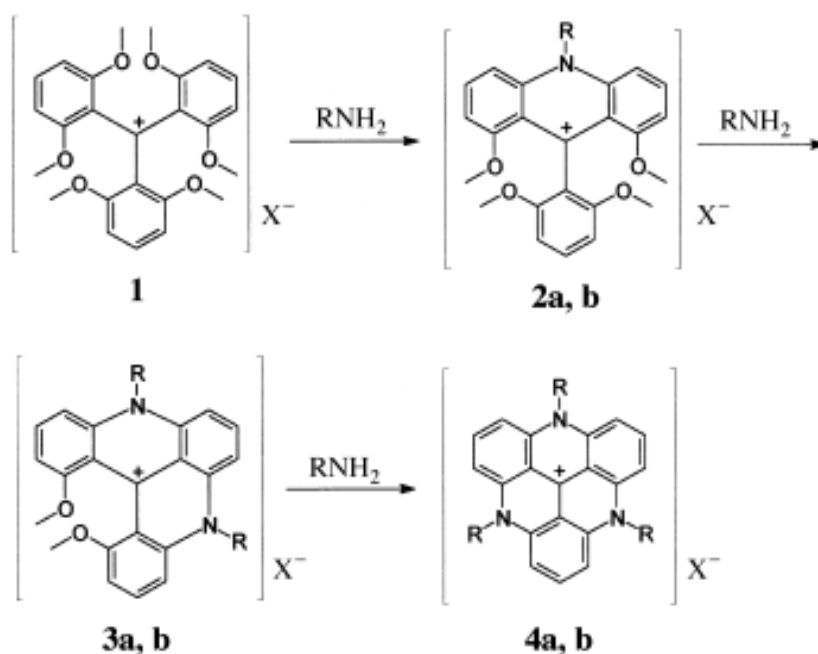


Joonis 5. Fluorestsiiini (vasakul) ja rodamiini (paremal) struktuurvalemid.

Teadaolevate TATA-derivaatide omadusi uuritakse jätkuvalt, samuti sünteesitakse uusi TATA-derivaate pidevalt juurde ning määratakse nende erinevaid parameetreid [29, 30, 31]. Fluorestseeruvad trianguleeniumvärvid jagatakse kahte rühma: (A) doonor-asendatud amino-

trioksatrianguleeniumvärvid [4, 6, 32], mille fotofüüsikalised omadused on rodamiinide ja fluorestsüinidega sarnased [33], kuid nende katioonide stabiilsus ning molekuli sümmeetria on suurem. **(B)** Asendamata asaoksatrianguleeniumvärvidel, mis moodustavad omakorda fluorofooride unikaalse klassi, on pikk fluorestsentsi eluiga, emissioonmaksimum punases spektrialas ja kõrge kvantsaagis. See muudab need värvained hästi erksateks ja kergesti detekteeritavaks.

Unikaalne trianguleeniumsoolade katiooni stabiilsus võimaldab neil moodustada materjale, kus katioonid agregeeruvad üksteise peale, mille tulemusel toimub katioonide ja anioonide segregatsioon [8, 34]. Samuti on võimalik lisada keskmisele karbokatioonile otse funktsionaalrühmi [35].



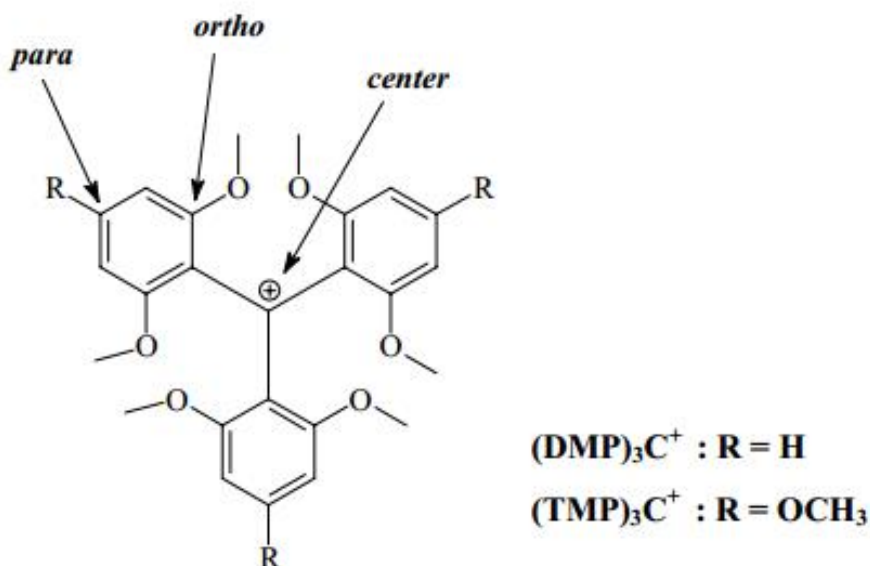
Joonis 6. 1- BF_4 S_NAr reaktsioon primaarse amiini liiaga, mille käigus asenduvad *orto*-metoksürühmad lämmastiksildadega [23]

On tõestatud, et asendades trioksatrianguleeniumühendis heterotsüklilise karbeeniumiooni sillahapnikud lämmastikuga, suurendab see katiooni stabiilsust märgatavalt [25]. Seega võiks eeldada, et stabiilse katiooni ühe, kahe või isegi kolme hapniksilla asendamisel lämmastikuga tõstab see suuresti katiooni pK_{R^+} väärtuseid. Seda on ka tõestatud ning on sünteesitud mitmeid hapnik- ja/või lämmastiksildadega trianguleeniumsoolasid, mis on palju stabiilsemad kui

lähteaine (antud näites **Joonis 6**. tris(2,3-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraat) [23]. Seega on lämmastiksildadel heterotsüklilistes karbeeniumsoolades positiivse laengu delokalisatsiooni tõttu unikaalne stabiliseeriv mõju. Huvitaval kombel on iga uue lämmastiksilla sisse viimine alati raskem, kui oli eelneva puhul [15]. See on tingitud sellest, et lämmastikuaatomitega rühmad on tunduvalt paremad elektrondoonorid, kui seda on hapnikaatomid ning seega stabiliseerivad nad keskmist karbokatiooni asendusel veelgi. Molekul muutub vähem elektrofiilsemaks (vähemreaktiivseks) ja stabiilsuse kasvu tõttu on uute lämmastiksildade tekitamiseks vaja kõrgemaid temperatuure ning reaktsioonid toimuvad aeglasemalt.

1.4 TATA-soolade süntees

Asatrianguleeniumühendid on trianguleeniumsoolad, milles hapniksillad on asendatud lämmastiksildadega. Nende ainete sünteesimeetod põhineb nukleofiilsel asendusreaktsioonil aromaatses tuumas (S_NAr). Vastav S_NAr reaktsioon teostatakse amiinidega polaarsetes solventides näiteks DMF-is, NMP-s või ACN-s, kus karbeeniumsool on väga hästi lahustuv [28].

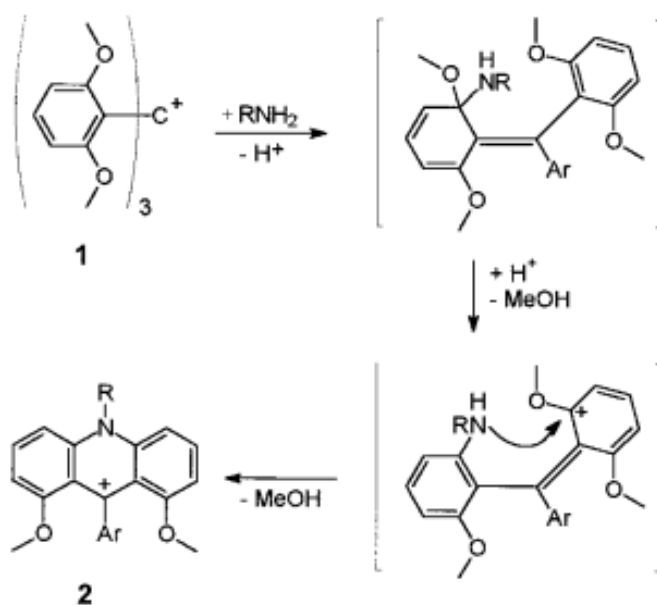


Joonis 7. Nooltega suunatud kohad molekulis, kuhu eelduste kohaselt toimub nukleofiilne rünnak [28].

1 molekuli metoksürühmad kaitsevad keskmist karbokatiooni nukleofiilse asenduse eest, seega eeldati, et see molekul on ideaalseks triarüülkarbeeniumioonide *orto*-asendite S_NAr

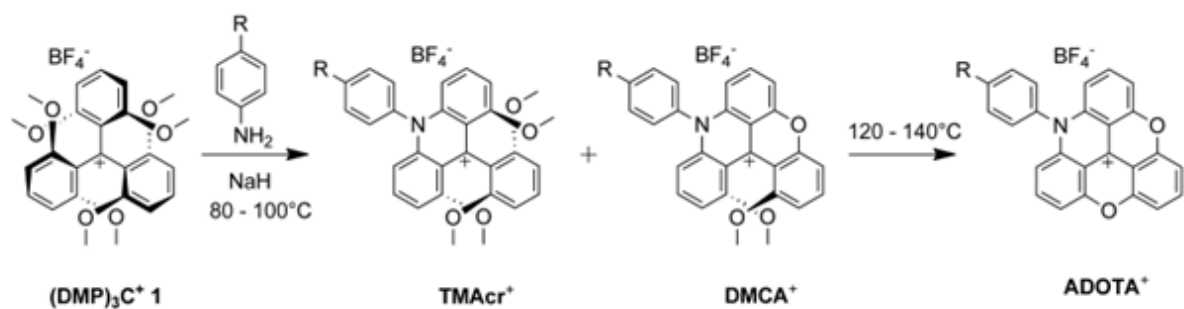
reaktsioonide teostamiseks. **1** karbeeniumiooni orto-metoksürühmad asenduvad lämmastiksildadega kasutades primaarseid amiine (**joonis 6.**) [23].

Arvatakse, et asendusreaktsioon, mille käigus tekivad lämmastiksillad, on topelt S_NAr reaktsioon, kus kõigepealt esimeses etapis karbeeniumioon reageerib primaarse amiiniga. Selle käigus asendub üks *orto*-metoksürühmadest. Järgmine etapp on intramolekulaarne S_NAr reaktsioon, mille käigus asendatakse naaberringis *orto*-metoksürühm, mis omakorda viib tsükli sulgemiseni ja lämmastiksilla tekkimiseni (**joonis 8.**) [5].



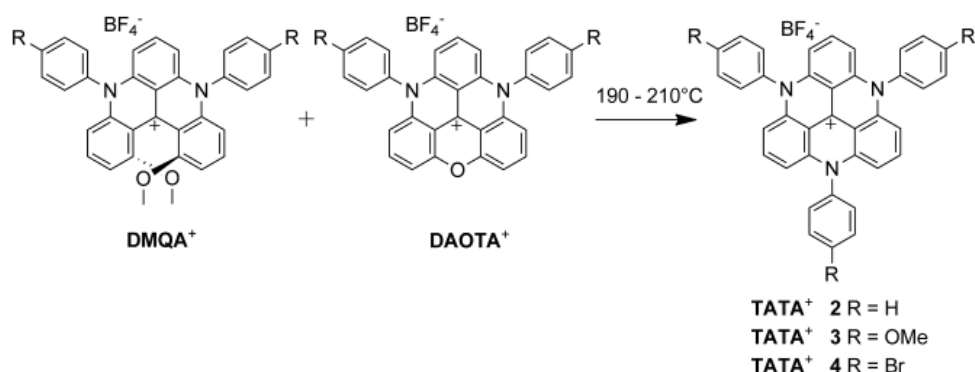
Joonis 8. Reaktsioonimehhanism näitamaks, kuidas karbeeniumi metoksürühmad asenduvad lämmastiksillaga **1** karbeeniumioon reageerib primaarse amiiniga, läbib topelt S_NAr reaktsiooni, reaktsiooni käigus eraldub 2 ekvivalenti metanooli ning tekib akridiiniumioon **2** [5].

Ühesõnaga, amiin atakteerib esimeses staadiumis karbeeniumiooni, asenduvad 2 *orto*-metoksürühma ning moodustub tetrametoksüakridiiniumioon [36]. Lihtsate alifaatsete amiinide korral läheb esimene asendus kiiresti ning juba toatemperatuuril. Teise ja kolmanda asenduse teostamiseks on oluline kasutatava amiini liig ning kõrgendatud temperatuurid. Madala nukleofiilsusega aniliinide korral on asatrianguleeniumühendite süntees piiratud vaid esimese asendusega [5, 7, 37, 38]



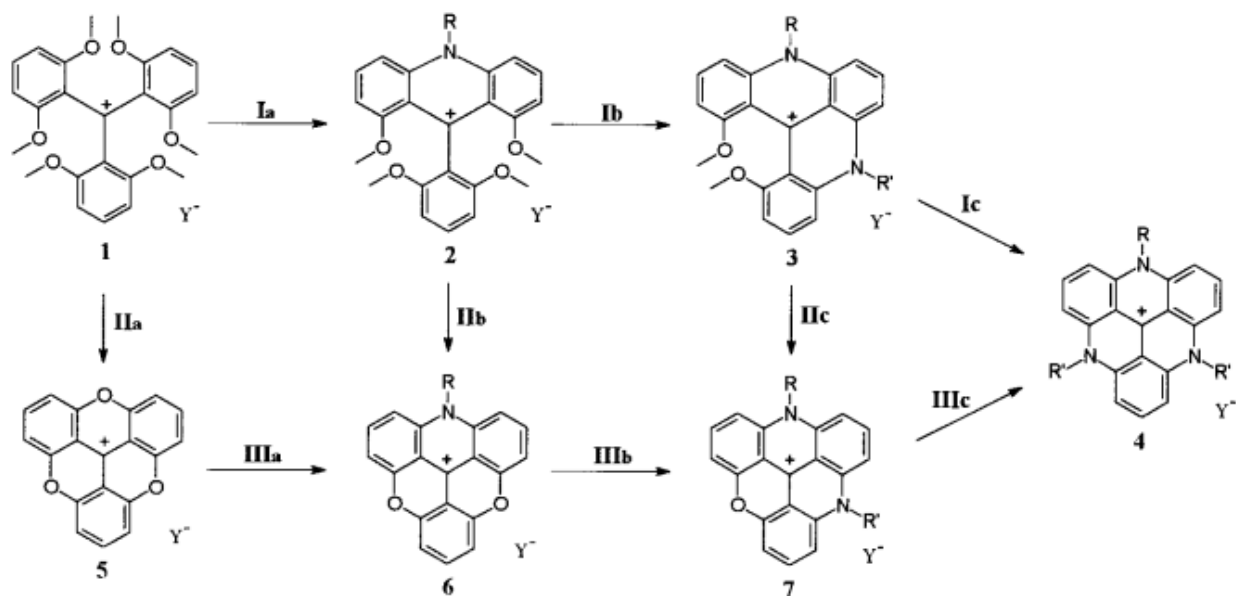
Joonis 9. Reaktsioonitee, mille käigus tekib ühend, kus neli metoksürühma on moodustanud kinnise tsükli ning kaks hapniksilda on asendunud lämmastiksillaga [39]

Keetes karbeeniumiooni **1** püstjahutiga (**joonis 9.**) puhtas aniliinis, saadakse produkt, kus 2 *orto*-metoksürühma on asendunud lämmastiksillaga ning ülejäänud metoksürühmad on sulgunud oksa-sillaks. Selle limiteeriva probleemi lahenduseks tuleb kasutada tugevat alust (NaH). Temperatuuri tõstes on aniliini abil võimalik molekuli sisse viia 3 lämmastiksilda (asendatakse 6 metoksürühma) [39].



Joonis 10. Reaktsioonitee, mille käigus tekib triasatrianguleenumsool [39].

Tugeva aluse kasutamisel ning aniliini suures üleliias on võimalik sünteesida vastav triasatrianguleenumsool, kus kõik 6 metoksürühma on asendatud lämmastiksildadega. Selle meetodi korral on Ar₃-TATA derivaatide süntees aga piiratud, kuna on oluline, et kasutatava aniliini keemistemperatuur oleks üle 180 kraadi ja neid oleks võimalik lisada suuremas liias [39].



Joonis 11. Kolm tüüpi S_NAr reaktsioone (tüübid I, II ja III), mis leiavad aset **1** muutumisel **4**-ks; **a**: $R=R'=Me$, **b**: $R=R'=n-Pr$, **c**: $R=R'=n-oct$, **d**: $R=Bz$, **e**: $R=Ph$, **f**: $R=n-Pr$, $R'=n-oct$; $Y^- = BF_4^-$ või PF_6^- [5].

Reaktsioonitingimusi kontrollides on võimalik **1** molekulist saada ühendeid (**joonis 11.**), kus on asendatud 2, 4 või 6 *ortho*-metoksürühma ehk vastavalt tekib molekuli üks, kaks või kolm lämmastiksilda (ühendid **2**, **3**, **4**). Ühendit **4** on võimalik sünteesida ka kasutades lähteainena ühendit **5**, aga siis peab kasutama veelgi kõrgemaid temperatuure[5].

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Aparatuur ja töövahendid

Planaarkromatograafia (TLC) tegemiseks kasutati firma Macherey-Nagel silikageelplaate „Alguram® SIL G/UV 254.“ Tekkinud laikude visualiseerimiseks kasutati UV valgust lainepikkusega 254 nm ning ilmutina fosformolübdeenhappe 1%-list lahust etanoolis ning järgnevat kuumutamist kuumaõhupuhuriga.

Kolonnkromatograafia teostamiseks kasutati firma Macherey-Nagel silikageeli MN Kieselgel 60 (0,063 – 0,2 mm /70 – 230 mesh ASTM).

Infrapunaspektrite mõõtmiseks kasutati firma Perkin-Elmer spektromeetrit Spectrum BXII FTIR, mis oli varustatud ZnSe-kristallist Interspectrum ATR seadmega. Spektrite andmed on esitatud cm^{-1} skaalas.

Tuumamagnetresonantsspektrite mõõtmiseks kasutati Bruker Avance II 200 ja Bruker Avance III HD spektromeetreid. ^1H spektrid mõõdeti sagedusel 200 MHz või 700 MHz ning ^{13}C spektrid sagedusel 50 MHz või 175 MHz. Lahustina kasutati deutereeritud kloroformi (CDCl_3). Andmed spektritel on esitatud ppm skaalas.

Spekteid mõõtsid Mihkel Ilisson ja Lauri Toom.

Fluorestsentspektrite mõõtmiseks oli kasutusel Perkin Elmer LS 55 Fluorescence Spectrometer. Lahustina kasutati DMSO-d.

Spektrid mõõtis Kadri Ligi.

4.2 Kasutatud reagentide ja lahustite füüsikalised konstandid

Aine nimetus, lühend või valem	M, [g/mol]	kt, °C	st, °C	Tihedus ρ , [g/cm ³]	Viide
1-BF ₄	507	-	-	-	-
Benseen	78,12	80,1	5,5	0,87865	[40]
Bensoehape	122,12	249,2	122,4	1,266	[40]
n-butüülliitium	64,06	-	150 lag.	-	[40]
Dietüüleeter	74,12	34,51	-	0,71378	[40]
Difenüülkarbonaat	214,06	301-2	80	-	[41]
1,3-dimetoksübenseen	138,06	217-218	-52	1,055	[41]
Etüülatsetaat	88,105	77	-84	0,897	[41]
HBF ₄ (50% vesilahus)	88,01	130	-	1,4	[41]
Hüdrasiinhüdraat	50,06	120-121	-52	1,01	[41]
Metanool	32,04	64,69	-93,9	0,7914	[40]
MgSO ₄	120,37	-	1124	2.66	[41]
NMP	99,13	202	-24	1,028	[40]
TEA	101,19	89-90	-115	0,726	[41]
TMEDA	116,2	120-122	-55	0,775	[41]

2.2 Kasutatud reagentid ja nende puhastamine

4.2.1 Lähteaine sünteesiks kasutatud reagentid ja lahendid

1,6 M **n-butüüllitiumi** lahust heksaanis hoiti külmkapis (-15°C) ning argooni all (Firma Aldrich®).

Benseeni kuivatamiseks koostati destillatsiooniseade CaH₂ kuivatustoruga allonzi otsas ning destilleeriti metalse Na pealt, kasutati koheselt. (Firma Lach:ner)

Difenüülkarbonaat sisaldas enne kuivatamist 1-2% vett - kuivatati 24 h vaakumi (ca 1 mbar) all. (Firma: Aldrich®).

TMEDA kuivatamiseks destilleeriti see CaH₂ pealt. (Firma: Reanal)

1,3-dimetoksübenseen (resortsinoldimetüüleeter) ≥98% (Firma: Aldrich®)

HBF₄ vesilahus, 48% wt (Firma: Sigma- Aldrich®)

n-heksaan (Firma: Sigma-Aldrich®)

Metanool (Firma: Sigma-Aldrich®)

Dietüüleeter (Firma: Lach:ner)

MgSO₄ (Firma: Lach:ner)

4.2.2 Asatrianguleeniumsoolade sünteesis kasutatud reagentid ja lahendid

Bensoehape (Firma: Sigma-Aldrich®)

N-metüül-2-pürrrolidoon (Firma: Bapeks)

Hüdrasiinmonohüdraat, hüdrasiin 64% (Firma: Acros Organics)

Dietüüleeter (Firma: Lach:ner)

4.2.3 TLC analüüside teostamiseks kasutatavad lahendid

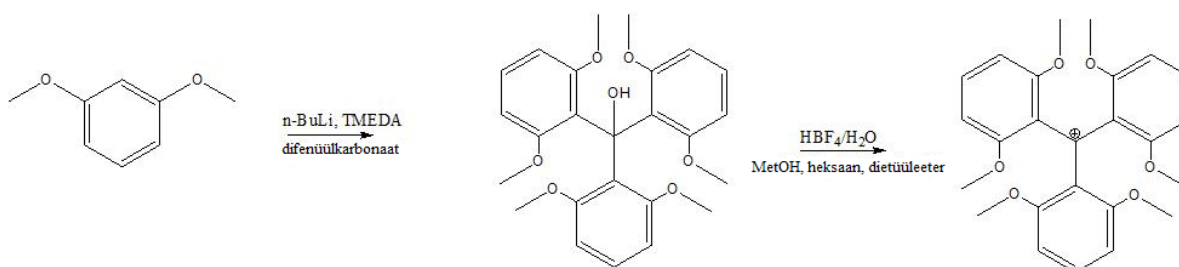
Metanool (Firma: Sigma-Aldrich®)

Etüülatsetaat (Firma: Lach:ner)

TEA (Firma: MERCK)

2.3 Lähteaine tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraadi süntees

Kuna tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbinooli sünteesi korral kasutatakse metallorgaanilist reagenti (n-BuLi), siis on äärmiselt oluline, et kasutatav aparatuur oleks puhas, kuiv ning õhuvaba. Selleks pestakse süsteemi klaasosad korralikult, kuivatatakse kuivatuskapis (120 °C) ja hiljem veel vaakumi all kuumaõhupuhuriga. Süsteem täidetakse argooniga ning jälgitakse, et see oleks ka hermeetiline. Oluline on, et sünteesiks kasutatavad reagentid oleksid samuti eelnevalt kuivatatud.



Joonis 12. Tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbinooli ja tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraadi sünteesiskeem.

3-kaelalisse argooniga täidetud veevabasse hermeetilisse kolbi lisatakse resortsinooldimetüüleeter (31,5 ml, 0,243 mol) ning sellele omakorda TMEDA (0,9 ml, 6 mmol). Seejärel asetatakse kolvi alla jäävann ning lisatakse kolbi süstlaga n-BuLi (144 ml, 0,23 mol). Tekib 2,6-dimetoksüfenüüllitumi suspensioon, mis lahjendatakse benseeniga (500 ml). Järgmiseks süstitakse reaktsioonisegusse eelnevalt valmistatud difenüülkarbonaadi (15,84 g, 0,074 mol) lahus benseenis (40 ml), mille järel muutub valkjās lahus läbipaistvaks tumesiniseks. Seejärel jäetakse lahus 24 tunniks õlivannil püstjahutiga keema.

Tekkinud heleoranž lahus pestakse jaotuslehtis deioniseeritud veega, eraldatakse benseenikiht ning kuivatatakse see MgSO₄-ga, mille järel aurustatakse lahus kokku. Saadakse kergelt kollaka värviga sade, mis suurema puhtuse saavutamiseks ümberkristalliti veel heksaanist. Saagiseks tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbinooli valged kristallid (24 g, 76 %).

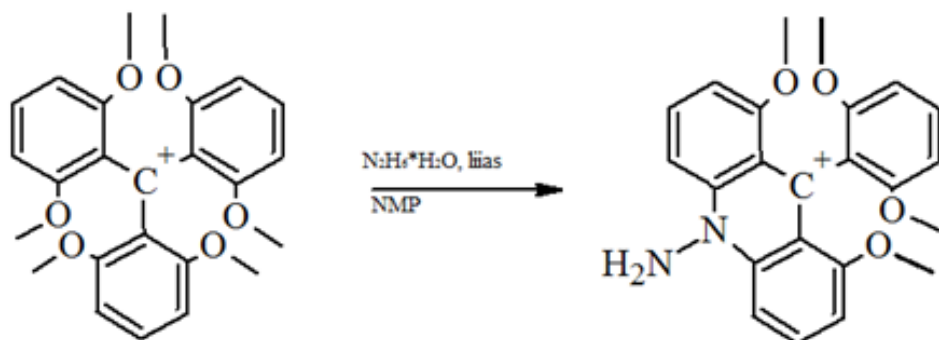
Tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbinool lahustatakse metanoolis (200 ml) ning lisatakse HBF₄ (50 % vesilahus, 13,5 ml), mille järel muutus tumekollane lahus tumelillaks. Tumesinine produkt

sadestatakse metanooli lahusest dietüüleetriga, pestakse filtril ning seejärel kuivatatakse vaakumi all. Saagiseks oliivrohelist kristallid (25,6 g, 81 %).

Saadud produkti spektrid on toodud lisas, lk 35-36

4.5 *N*-aminoasendatud trianguleeniumsoolade süntees

4.5.1 *N*-aminoasendatud asatrianguleeniumsoola süntees (monoasendus)



3-kaelalisse kolbi kaaluti 1-BF₄ (0,4 g, 0,8 mmol) ja lahustati see NMP-s (5 ml), seejärel lisati magnetsegajaga segades hüdrasiinhüdraat (0,5 ml, 11 mmol). Hüdrasiini lisamisel muutis lahus koheselt värvi tumelillast helepunaseks. Lahust kuumutati ~70 °C juures 45 minutit, mille jooksul muutus lahus rohelseks. Kuumutamise lõppedes oodati, kuni lahus toatemperatuurile jahtus ning seejärel valati see deioniseeritud vette, mille järel tekkis sade. Sade filtriti ja pesti põhjalikult dietüületriiga. Saaduseks 0,066 g (17%) helepunast soola. Sool oli TLC analüüsi järgi puhas. TLC analüüsi teostamiseks kasutati voolutina etüülatsetaadi-metanooli (2:1) lahust.

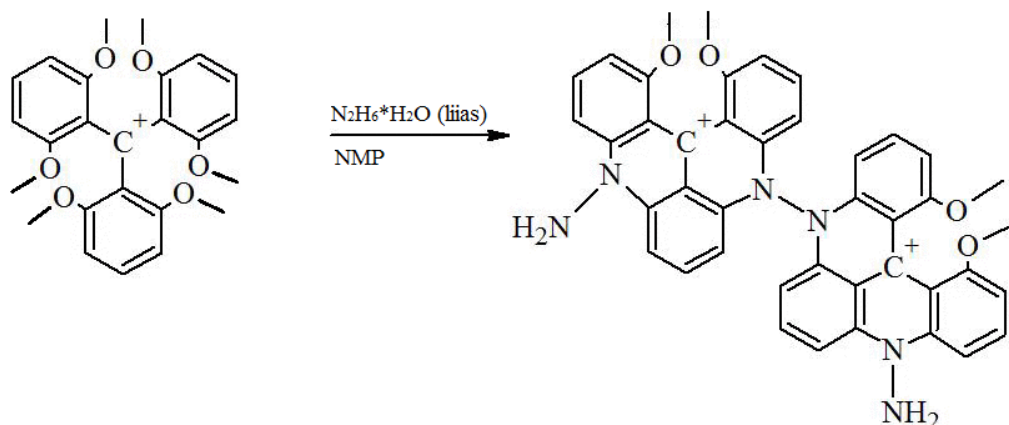
HRMS: C₂₃H₂₃N₂O₄, arvatud 391,16523; määratud 391,16459

FTIR (ATR ZnSe): ν=, N-H 3379; O-CH₃ 1049; O-C_{Ar} 1254, 1271; C-N 1086, 1107; C=C 1583; -CH₃ 1468

Produkti interpreteeritud TMR-i spektrid on toodud lisas, lk 37

IP-spekter lk 38

4.5.2 Reaktsioon 1. *N*-aminoasendatud asatrianguleeniumsoola süntees, 7h (polüasendus)



3-kaelalisse 100 ml kolbi kaaluti 1-BF₄ (0,4 g, 0,8 mmol), lahustati see NMP-s (10 ml) ning lisati magnetsegajaga segades liias hüdrasiinhüdraat (2,5 ml, 32 mmol). Hüdrasiini lisamisel muutus tumelilla lahus koheselt helepunaseks. Lahust kuumutati 7 tundi, temperatuur püsis 120 °C juures. Samal ajal võeti lahusest reaktsiooni jälgimiseks proove ning kontrolliti TLC abil reaktsioonikäiku. 7 tunni möödudes oli reaktsioonisegust kadunud lähteaine ja samuti ei sisaldanud reaktsioonisegu monoasendatud produkti.

Järgnevalt oodati kuni lahus jahtub ning valati see külma deioniseeritud vette (100 ml), mis oli omakorda jäävannil. Tekkinud sade eraldati klaasfiltril ning pesti eetriga. Saaduseks oli 0,306 g tumelillat soola, mis oli TLC järgi mitmekomponentne ning vajab seetõttu edaspidist puhastamist kolonnkromatograafiaga silikageelil. TLC analüüsi teostamiseks kasutati voolutina etüülatsetaadi-metanol (2:1) lahust. Kolonnkromatograafiaga eraldati erivärvi ja -omadustega fraktsiooni:

Kollane: 0,136 g (44%); spektrid toodud lisas lk 39-40

Roheline: 0,047 g (15%) – tekkinud dimeer;

Spektrid on toodud lisas, lk 34-35

HRMS (roheline) C₂₁H₁₈O₂N₃; arvutatud 344.13991, mõõdetud 344,1384

HRMS (kollane) C₂₃H₂₂O₄N; arvutatud 376.1549, mõõdetud 376,155

4.5.3 Reaktsioon 3. *N*-aminoasendatud asatrianguleeniumsoola süntees, 24h

3-kaelalisse 100 ml kolbi kaaluti 1-BF₄ (0,5 g, 1 mmol), lahustati see NMP-s (10 ml) ning lisati liias hüdrasiinhüdraat (3 ml, 39 mmol). Hüdrasiini lisamisel muutus tumelilla lahus punaseks. Seejärel keedeti lahust 24 tundi püstjahuti all.

24 tunni möödudes oodati kuni lahus jahtus toatemperatuurile ning seejärel valati külma deioniseeritud vette, mida hoiti jäävannil. Tekkis tumelilla sade, mis eraldati klaasfiltril ja pesti dietüüleetriaga.

Saaduseks oli 0,254 g lillat soola, mis oli TLC järgi mitmekomponentne ning seetõttu teostati produkti puhastamiseks kolonnkromatograafia, kasutades voolutina etüülatsetaadi-metanool (2:1) lahust.

Pärast kolonnitamist saadi 3 erinevat värvilist fraktsiooni, mida omakorda analüüsiti.

Kollase aine fraktsioon 0,131 g (52 %) – sisaldas 2 komponenti (lk 34)

Roheline fraktsioon: 0,014 g (6 %)

Roosa fraktsioon: 0,012 g (5%)

Ainete IP-spektrid ühtisid eelneva eksperimendi ainete omadega.

4.5.2 Reaktsioon 4. N-aminoasendatud TATA soola süntees kasutades bensoehapet

3-kaelalisse kolbi kaaluti $\mathbf{1-BF_4}$ (0,5 g, 1 mmol), lahustati see NMP-s (10 ml) ning lisati liias hüdrasiinhüdraat (1 ml, 13 mmol) ja hüdrasiinhüdraadiga ekvivalentses koguses bensoehape (1,6 g, 13 mmol). Hüdrasiini lisamisel muutus tumelilla läbipaistmatu lahus selgeks helepunaseks. Reaktsioonisegu kuumutati püstjahuti all 24 tundi ning lahusest proove võttes kontrolliti reaktsioonikäiku TLC abil.

24 tunni möödudes valati jahutatud lahus deioniseeritud külma vette ning pesti tekkinud oliivrohelist sadet klaasfiltril deioniseeritud veega. Tekkis 0,151 g sadet, mis oli TLC analüüsi järgi mitmekomponente.

Mitmekomponentne toorprodukt puhastati kolonnkromatograafia abil. Voolutina kasutati etüülatsetaadi-metanooli (2:1) lahust.

Tekkis kolm erivärvi fraktsiooni.

Kollane fraktsioon: 0,110 g (73 %); sisaldas 2 komponenti

Roheline fraktsioon: 0,018 g (12 %)

Roosa fraktsioon: 0,009 g (6 %)

Spektrid ühtisid eelnevate katsetega, toodud lisan.

5 Katsetulemuste arutelu

5.1 Töö eesmärk

Antud magistritöö eesmärgiks oli uurida *N*-aminoasendatud asatrianguleeniumsoolade sünteesivõimalusi, kuhu oleks sisse viidud 1 või rohkem lämmastiksilda. Seejuures kasutati *N*-sildade tekitamiseks odavat kemikaali hüdrasiinhüdraati. Teostatavate sünteeside lähteaineks võeti tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraat, mille sünteesimeetod oli juba varasemalt teada.

5.2 Lähteaine tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraadi süntees

Tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraadi saamiseks on kõigepealt vaja sünteesida vastav karbinool (ühend, kus tsentraalse süsiniku juures on OH-rühm). Karbinooli kui vaheprodukti süntees on äärmiselt oluline, kuna selle produkti kvaliteet määrab ka järgnevates sünteesides kasutatava lähteaine tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraadi saagise. Karbinooli süntees kulgeb üle metallorgaanilise vahestadiumi ning seetõttu on tõeliselt tähtis, et kasutatavas aparatuuris olev keskkond säiliks kogu eksperimendi vältel võimalikult kuiva ning hapnikuvabana. Sellele pöörati väga suurt hoolt ja tähelepanu. Samuti peavad lähteaine sünteesiks kasutatavad reagentid ning solventid olema võimalikult kuivad – selleks kuivatati reaktsiooniks kasutatavat benseeni eelnevalt Na peal ja destilleeriti seal inertgaasi atmosfääris ning difenüülkarbonaat kuivatati vaakumi all.

Kuna tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbinooli sünteesireaktsioon toimub argooni voolus ja keevas benseenis 24 tundi, siis on oluline, et kasutatav aparatuur oleks hermeetiline – tuleb vältida benseeni äralendumist ning seejuures peab keskkond säilima hapniku- ning veevabana.

Töötades hästitoimiva aparatuuri ning eelnevalt puhastatud reagentide ja solventidega, saadi karbinoolist soovitud tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraat kõrge saagisega (80%). Pisutki vähemhoolikas tegevus annab saagiseks vaid ~20%, mida tõestasid arvukad katsed.

5.3 Asatrianguleeniumsoolade süntees

Asatrianguleeniumsoolade erinevad sünteesimeetodid lihtsamate alküülsete ja arüülsete aminoühendite korral olid juba varasemalt teada ning käesolevas töös keskenduti *N*-aminoasendatud asatrianguleeniumsoolade sünteesile, kasutades lähteainena tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeenumtetrafluoroboraati ning *N*-amino-lämmastiksildade tekitamiseks hüdrasiinhüdraati.

Asatrianguleeniumsoolade monoasendusi on märksa lihtsam teostada kui di- või triasendust ning sünteesiprotsess on ka TLC-l lihtsamini jälgitav, kuna tähelepanu tuleb pöörata vaid lähteaine kadumisele ning see juhtub kiiresti. Lihtsuse põhjuseks võib tuua selle, et monoasendusi teostatakse enamasti toatemperatuuril, rohkemate asenduste korral on oluline reaktsioonide teostamiseks kõrgem temperatuur, millega kaasnevad jällegi omad miinused nagu näiteks mitmete kõrvalreaktsioonide toimumine ja seetõttu sisaldab ka reaktsioonisegu mitmeid erinevaid komponente ning analüüstav TLC kromatogramm on keeruline. Di- ja triasendatud triasatrianguleeniumühendite puhul tuleb jälgida nii lähteaine kadumist, kui ka muude vahestaadiumites tekkivate karbeenumioonide käitumist. Reaktsioonil võib tekkida nii asatrianguleeniumsooli, millel on 2, 4, või 6 *orto*-asendis olevad metoksürühmad asendunud lämmastiksildadega. Samuti võib asenduda vaid neli metoksürühma ja alles jäänud kaks võivad jääda nii avatuks kui ka tsükliks sulguda; samamoodi võib toimuda ka vaid kahe metoksürühma asendamine ja ühe silla teke. Sünteesi teostamise pikema aja ja kõrgemate temperatuuride kasutamise vajalikkus peitub selles, et esimene lähteainesse sisseviidud lämmastiksild alandab oluliselt karbeenumühendi reaktsioonivõimet.

Kõrgemate temperatuuride kasutamisel ilmnesid aga mitmed probleemid. Sünteesi teostati kolmel erineval viisil – varieeriti reaktsiooniaegu (7 ja 24 tundi) ning kasutati bensoehapet. Bensoehappe kasutamise mõte peitus selles, et see moodustab hüdrasiiniga bensoehappe hüdrasiiniumsoola, mis võimaldab töötada kõrgemal temperatuuril kui vaba hüdrasiinhüdraadi korral. mille keemistemperatuur on kõrgem, kui reaktsioonisegu temperatuur. Hüdrasiini keemistemperatuur jääb 120 kraadi piirsesse, kuid reaktsioonide teostamiseks kasutatakse kõrgemaid temperatuure, mille tõttu pole hüdrasiin enam lahuses vaid auruna lahuse kohal. Seetõttu tekkis oletatavasti näiteks asatrianguleeniumsoola dimeer, kus kaks karbeenummolekuli on omavahel N-N lämmastiksillaga ühendatud ja mõlemas molekulis on 2 metoksürühma asendunud lämmastiksillaga. Dimeeril on samuti väga huvitavad omadused (spektrid on toodud leheküljel 34-35). Mõõdeti antud ühendi fluorestsentspektreid ning nagu

paljude teiste trianguleeniumühendite puhul, on ka dimeeri fluorestsentsomadused huvitavad – spektri punases piirkonnas 640 nm ilmnes emissioonimaksimum. Fluorestsentsi eluaja pikkuse ja muude parameetrite uurimine seisab alles ees.

Antud töös jälgiti reaktsioone planaarkromatograafiaga, kuid saadud kromatogrammid olid üpriski keerulised, mis näitab, et ilmselt toimus samaaegselt arvukalt kõrvalreaktsioone. Pärast produkti eemaldamist reaktsioonisegust, oli see mitmekomponentne ning seetõttu oli oluline teostada kolonnkromatograafia. Prooviti ka kirjanduses mainitud solventidega (atsetonitriil, metanool) teostada ümberkristallimist, mida oli eelnevalt tehtud sarnaste ühenditega. Ümberkristallimine ei andnud aga soovitud tulemust – sool küll lahustus, kuid pärast ei kristallunud enam lahusest välja, või kui sadenes, siis polnud see ikkagi puhas.

Kolonnitamine oli aga mõnevõrra keeruline - raske oli leida ideaalselt sobivat voolutit, kuna sarnased komponendid kippusid kolonnis koos liikuma, jäid silikageeli külge kinni (kolonn jäi värviline). See muutis ilmselt kolonni lahutusomadusi pidevalt, mis polnud ennustatavad TLC abil. Nii saadi erinevaid segu-, aga ka puhaste ainete fraktsioone, milles oli soovitud aine kogus väike eelnevalt mainitud põhjuste tõttu. Voolutina kasutati etüülatsetaati ning hiljem etüülatsetaadi-metanooli lahust mõne protsendilise TEA lisandiga. Kromatografeerimisel eraldusid silmnähtavalt kolm laiku – kollane ennekõike, seejärel roheline ning siis roosa, mis jäi väga hästi silikageeli külge kinni. Kollane aine oli märgatav iga reaktsiooni korral TLC abil umbes tund pärast kuumutamise alustamist.

Analüüsi tegemisel selgus, et kollane fraktsioon sisaldas endas põhiliselt kahte komponenti, millest üks on resortsinooli derivaat, mille struktuur on tuvastamisel. Teine põhikomponent on lähteaine tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraadi dimeerne derivaat, milles on tekkinud kahe karbeeniumühendi molekuli vahel N-N sild ning kummaski molekulis on kaks metoksürühma asendatud ja N-tsükliks sulgunud. Võiks eeldada, et resortsinooli derivaat pärineb lähteaine sünteesist, kuid TMR-spektri järgi seda ei tuvastatud (lähteaine oli puhas), samuti oli TLC plaadil lähteaine korral vaid üks laik. Järelikult toimub ilmselt mingil põhjusel ühendi lagunemine.

Antud reaktsioonid vajavad kindlasti veel uurimist, tuleks leida moodus ühendi lagunemise peatamiseks või vähendamiseks. Ka produkti puhastamiseks ning eraldamiseks oleks oluline leida efektiivsem meetod. Samuti saagise tõstmiseks tuleks optimeerida reaktsioonisegust produktide välja sadestamist (lahustid, väljasoolamise meetod, temperatuur, aeg).

Reaktsioonisegudes oli komponente mitmeid, millest on ilmselt tingitud ka eraldatud komponentide suhteliselt madalad saagised. Kõiki eksperimente korrati kaks või enam korda.

Asatrianguleeniumühendid, kus *N*-sildade tekitamiseks on kasutatud aminoühendite asemel hüdrasiine, on unikaalsed ja huvitavate omadustega ühendid. Neile pole veel rakendusi leitud, kuid tulevikuvaated on head – sarnastele ühenditele on leitud palju erinevaid kasutusalasid. Tulevikus on plaanis sünteesida veel palju erinevaid hüdrasiiniasendatud asatrianguleeniumsoolade derivaate ja nende omadusi ning potentsiaalseid rakendusialasid uurida.

6. Kokkuvõte

Antud magistritöö eesmärgiks oli sünteesida uusi *N*-aminoasendatud trianguleeniumsooli, kasutades lämmastiksildade tekitamiseks hüdrasiinhüdraati. Lähteaineks võeti tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraat, mille sünteesimeetod oli varasemalt teada. Asatrianguleeniumsoolade sünteesid teostati eelnevalt teadaolevate lihtsamate aminoühendite reaktsioonimeetodite eeskujul ning reaktsioonide kulgemist jälgiti planaarkromatograafiaga.

Sünteesitud ja eraldatud ainetele tehti struktuuranalüüs (IR, TMR, HRMS). Õnnestus sünteesida trianguleeniummonohüdrasino derivaat. Suurema arvu *N*-amino-sildade sisseviimine trianguleeniumühendite molekuli osutus keeruliseks. Siiski õnnestus eraldada dimeerne diasatrianguleenium sool ja mõõta selle fluorestsentspektrid. Kõrgtemperatuurused eksperimendi tingimused põhjustasid arvukate lisandite teket, mis muutis üksikute komponentide eraldamise kohati võimatuks. Kuna enamus komponente on fluoretseeruvad, siis on nende eraldamine ja omaduste uurimine olulise tähtsusega.

Summary

Synthesis of hydrazino-substituted TATA-salts

Gredi Sooväli

The purpose of this master's thesis was to study the possibilities of the synthesis of novel *N*-aminosubstituted azatrianguleniumsalts. Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluoroborate was used as a starting material, its synthesis method was previously known. However, many important details of this synthesis were elucidated, which strongly influenced the yield. The synthesis route for similar trianguleniumsalts with primary amines was known before. The *ortho*-positioned methoxy groups of tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluoroborate were substituted with nitrogen bridges using hydrazinehydrate and reactions were controlled by TLC plates.

For the synthesized and separated products the full structural analysis (FTIR, NMR, HRMS) was done. The synthesis of mono hydrazino substituted triangulenium derivative was carried out. It appeared that the introduction of more *N*-amino bridges into triangulenium compounds was rather complicated. To introduce several *N*-amino bridges the high temperature long time experiments were done. Unfortunately the products were strongly contaminated with different side products. Sometimes even the column chromatography did not help in preparing of pure compounds. However the preparation of dimeric diazatriangulenium tetrafluoroborate salt was successful. This compound had very interesting fluorescence properties (emission at 640 nm). Also another dimeric azatriangulenium compound was obtained but without the second *N*-amino bridge.

Since most of the products formed are having strong fluorescence then the synthesis and the study of physical properties of these compound will be very perspective in the future.

6.2 Tänuavaldused

Töö autor on siiralt tänulik oma toredale juhendajale, kelleks on Tartu Ülikooli Keemia instituudi dotsent Uno Mäeorg, suurepärase juhendamise, näpunäidete, õpetamise, silmaringi laiendamise eest. Samuti sooviks tänada Mihkel Ilissoni ja Lauri Toomi, kes olid väga abivalmid tuumamagnetresonants spektrite mõõtmisel ja interpreteerimisel ning Kadri Ligi, kes mõõtis fluorestsentspektreid.

7. Kasutatud kirjandus

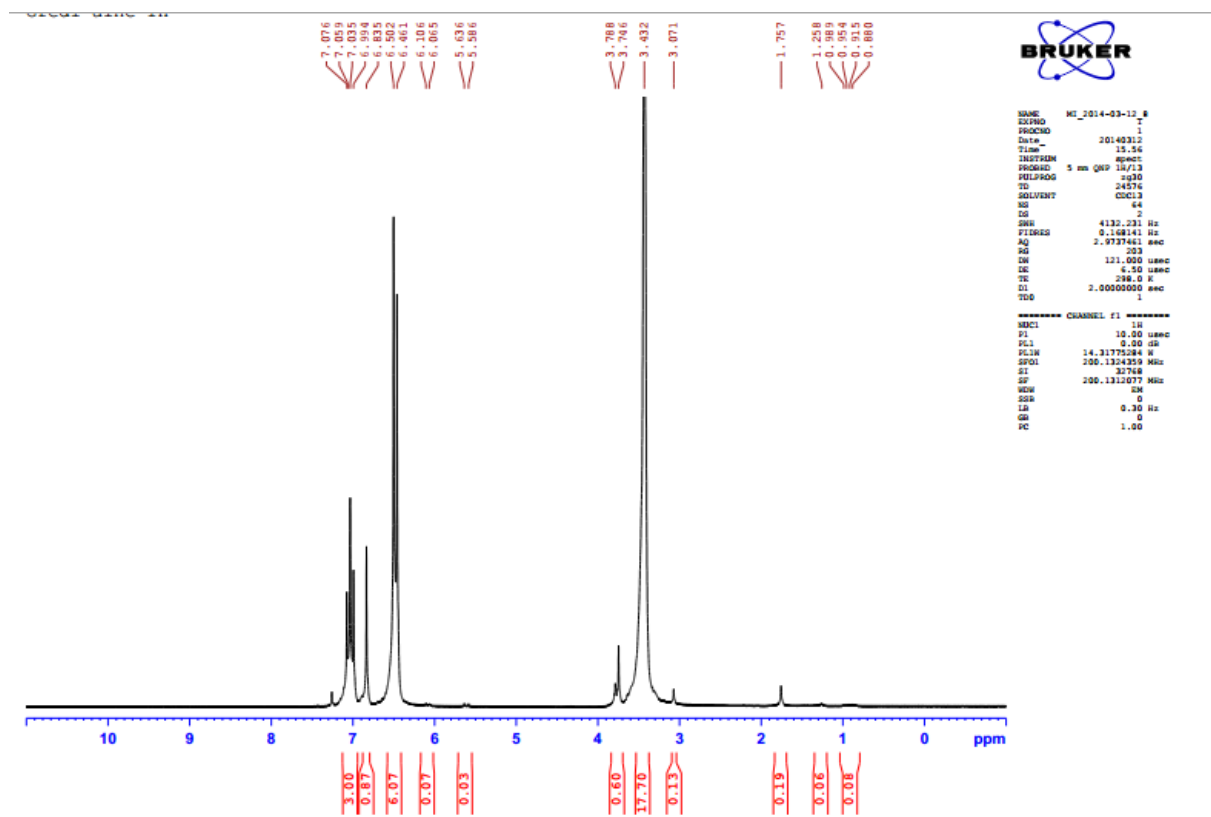
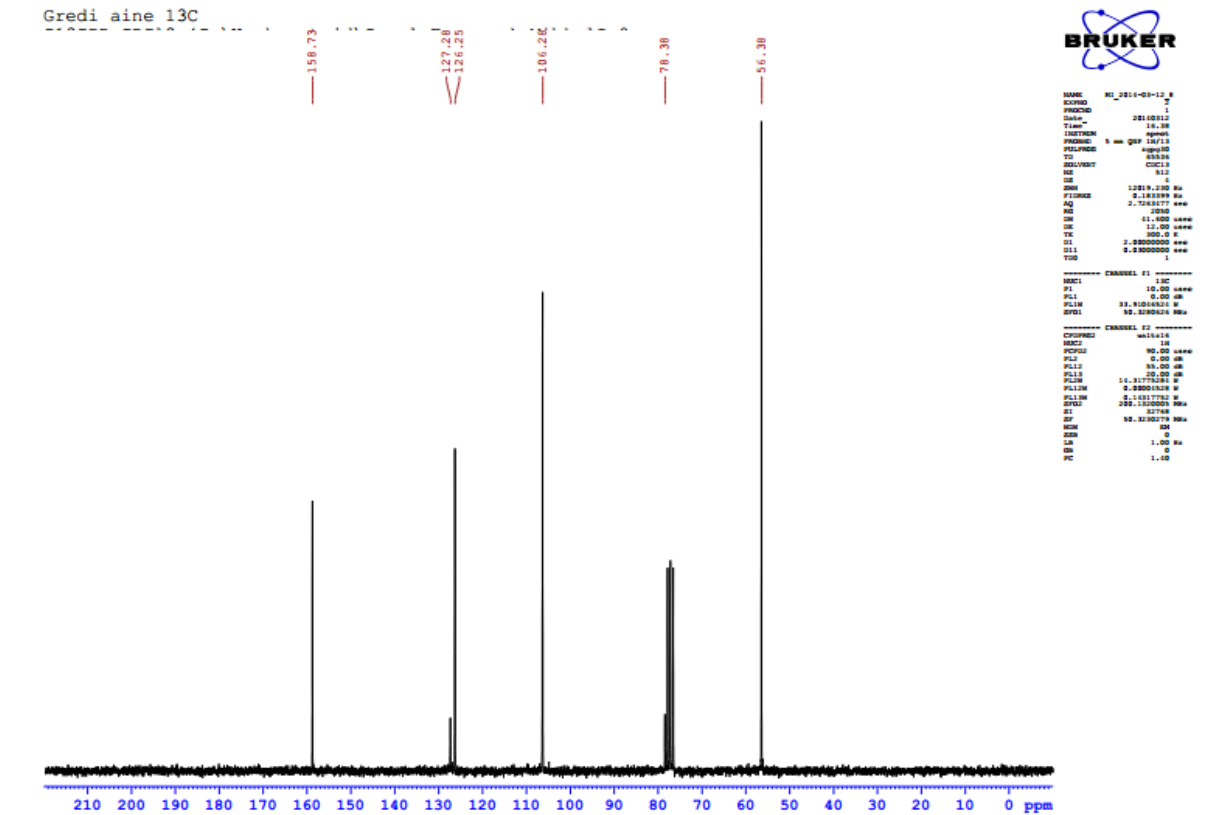
- [1] Duxbury, D. F. The Photochemistry and Photophysics of Triphenylmethane Dyes in Solid and Liquid Media. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 381-433.
- [2] Drexhage, K. H. in *Dye Lasers*, Springer, 1990, pp. 155-200.
- [3] Arnett, E. M.; Flowers, R. A. II, in *Stable Carbocation Chemistry*, Wiley, 1997, pp. 265-296.
- [4] Laursen, B. W.; Krebs, F. C.; Nielsen, M. F.; Bechgaard, K.; Christensen, J. B.; Harrit, N. 2,6,10-Tris(dialkylamino)trioxatriangulenium Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12255 - 12263.
- [5] Laursen, B. W.; Krebs, F. C. Synthesis, structure, and properties of azatriangulenium salts. *Chem - Eur. J.* **2001**, *7*, 1773 -1783.
- [6] Laursen, B. W.; Soresen, T. J. Synthesis of super stable triangulenium dye. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3183 -3185.
- [7] Krebs, F. C. On the synthesis and functionalization of the 4-aza-8,12-dioxa-4,8,12,12c-tetrahydrodibenzo[cd,mn]pyrenium system. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 17-21.
- [8] Simonsen, J. B.; Kjaer, K.; Howes, P.; Norgaard, K.; Bjornholm, T.; Harrit, N.; Laursen, B. W. Close Columnar Packing of Triangulenium Ions in Langmuir Films. *Langmuir* **2009**, *25*, 3584 -3592.
- [9] Narasimhan, S. K.; Kerwood, D. J.; Wu. L.; Li, J.; Lombardi, R.; Freedman, T. B.; Luk, Y.-Y. Induced Folding by Chiral Nonplanar Aromatics. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7023-7033.
- [10] Narasimhan, S. K.; Lu, X.; Luk, Y. Y. Chiral molecules with polyhedral T, O, or I symmetry: theoretical solution to a difficult problem in stereochemistry. *Chirality* **2008**, *20*, 878 -884.
- [11] Pothukuchy, A.; Ellapan, S.; Gopidas, K. R.; Salazar, M. *Abstr. Papers Am. Chem. Soc.* **2002**, *224*, 194.
- [12] Pothukuchy, A.; Ellapan, S.; Gopidas, K. R.; Salazar, M. Photo-oxidation of duplex DNA with the stable trioxatriangulenium ion. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 1491 -1494.
- [13] Clar, E.; Stewart, D.G. Aromatic hydrocarbons. LXV. Triangulene derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2667-2672.
- [14] Carey, F. A.; Tremper, H. S. Carbonium ion-silane hydride transfer reactions. I. Scope and stereochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2578-2583.
- [15] Laursen, B. W.; Krebs, F.C. Synthesis, structure, and properties of azatriangulenium salts. *Chem. - Eur. J.* **2001**, *7*, 1773-1783.

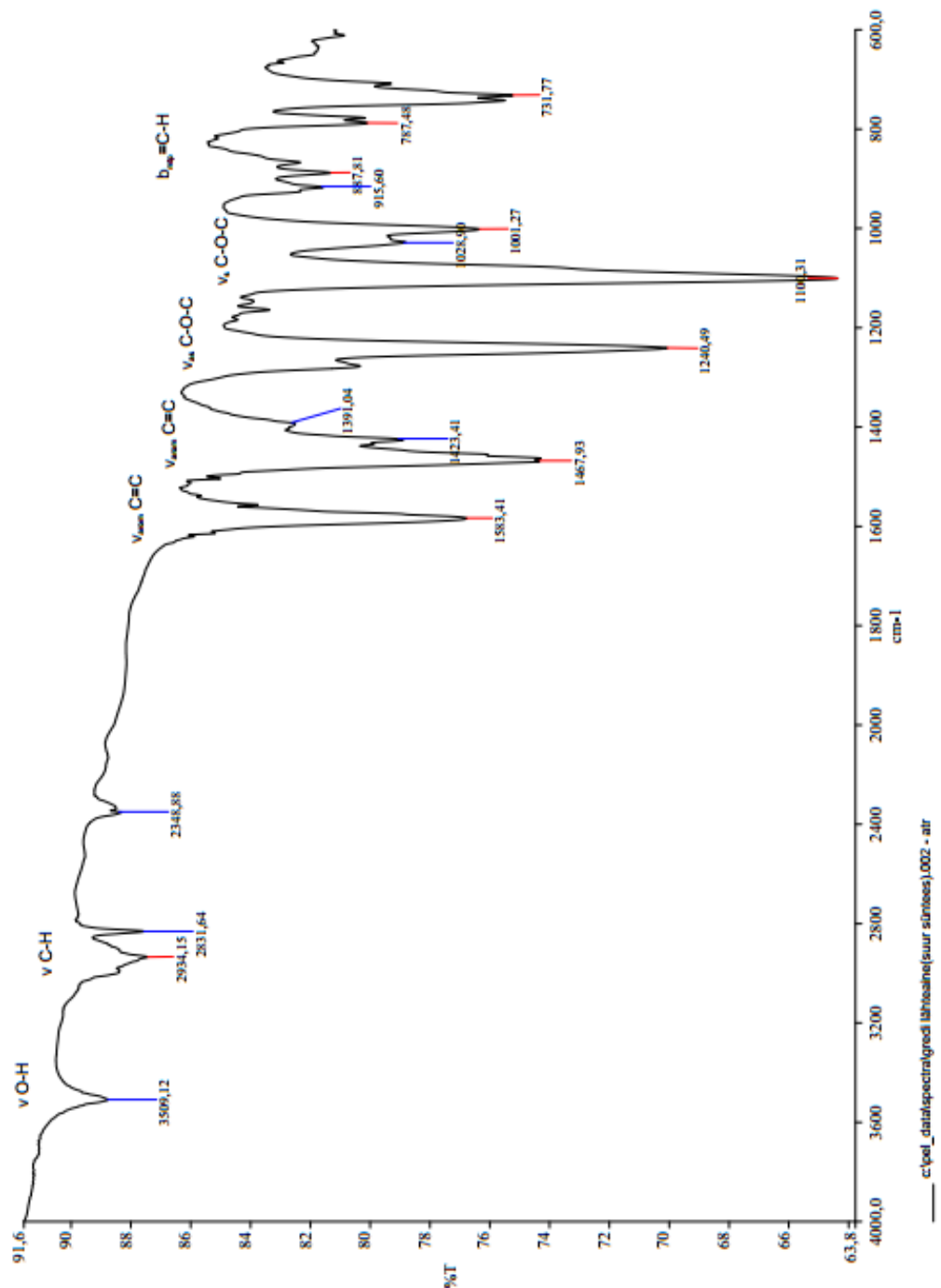
- [16] Hara, O.; Tanaka, K.; Yamamoto, K.; Nakazawa, T.; Murata, I. The chemistry of phenalenium systems. XXV. The triangulenyl dianion. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2435-2436.
- [17] Allinson, G.; Bushby, R. J.; Paillaud, J. L. Organic molecular magnets - the search for stable building blocks. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **1994**, 5, 67-74.
- [18] Hellwinkel, D.; Melan M. Heteropolycyclic compounds of the triangulene type. I. 8,12-Dihydro-4H-benzo[1,9]quinolizino[3,4,5,6,7-difg]acridine-4,8,12-trione and 5,9-dihydroquino[3,2,1-de]acridine-5,9-dione. *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1001-1016.
- [19] Hellwinkel, D.; Melan, M. Heteropolycycles of the triangulene type. II. Stereochemistry of bridged triarylaminines. *Chem. Ber.* **1974**, 107, 616-626.
- [20] Krebs, F. C.; Larsen, P. S.; Larsen, J.; Jacobsen, C.S.; Boutton, C.; Thorup, N. Synthesis, Structure, and Properties of 4,8,12-Trioxa-12c-phospha-4,8,12,12c-tetrahydrodibenzo[cd,mn]pyrene, a Molecular Pyroelectric. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1208-1216.
- [21] Faldt, A.; Krebs, F. C.; Thorup, N. Synthesis, structure and properties of various molecules based on the 4,8,12-trioxa-4,8,12,12c-tetrahydrodibenzo[cd,mn]pyrene system with an evaluation of the effect of differing molecular substitution patterns on the space group symmetry. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 11, 2219 -2227.
- [22] Neugebauer, F. A.; Hellwinkel, D.; Aulmich, G. ESR study of 12,12c-dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4H,8H-dibenzo[cd,mn]pyren-12c-yl, a planar triphenylmethyl. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 49, 4871-4874.
- [23] Laursen, B. W.; Krebs, F. C. Synthesis of a triazatriangulenium salt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3432-3434.
- [24] Martin, J. C.; Smith, R. G. Factors influencing the basicities of triarylcarbinols. The synthesis of sesquioxanthrol. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2252-2256.
- [25] Bunting, J. W.; Meathrel, W. G. Quaternary nitrogen heterocycles. II. Kinetics of reversible pseudobase formation from N-methyl heterocyclic cations. *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 1965-1972.
- [26] Freeman, H. H. in *Carbonium Ions*, Vol. IV, Wiley-Interscience: New York, 1973.
- [27] Goldacre, R. J.; Phillips, J. N. The ionization of basic triphenylmethane dyes. *J. Chem. Soc.* **1949**, 1724-1732.
- [28] Laursen, B. W. Triangulenium Salts, Ph.D Thesis, 2001, Roskilde, Denmark. Department of Chemistry, University of Copenhagen
- [29] Han, J.; Burgess, K. Fluorescent Indicators for Intracellular pH. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2709 -2728.
- [30] Wu, L. X.; Burgess, K. Synthesis and Spectroscopic Properties of Rosamines with Cyclic Amine Substituents. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8711 -8718.

- [31] Wu, L. X.; Burgess, K. Fluorescent Amino- and Thiopyronin Dyes. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1779 -1782.
- [32] Laursen, B. W.; Reynisson, J.; Mikkelsen, K. V.; Bechgaard, K.; Harrit, N. 2,6,10-Tris(dialkylamino)trioxatriangulenium salts: a new promising fluorophore. Ion-pair formation and aggregation in non-polar solvents. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 568 -576.
- [33] Wysocki, L. M.; Lavis, L. D. Advances in the chemistry of small molecule fluorescent probes. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2011**, *15*, 752-759.
- [34] Simonsen, J. B.; Westerlund, F.; Breiby, D. W.; Harrit, N.; Laursen, B. W. Columnar Self-Assembly and Alignment of Planar Carbenium Ions in Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir* **2011**, *27*, 792 -799.
- [35] Kubitschke, J.; Nather, C.; Herges, R. Synthesis of Functionalized Triazatriangulenes for Application in Photo-Switchable Self-Assembled Monolayers. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5041 -5055.
- [36] Laleu, B.; Herse, C.; Laursen, B. W.; Bernardielli, G.; Lacour, J. Bent Structure and Dynamic Stereochemistry of Chiral Acridinium Cations. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6304 -6308.
- [37] Mobian, P.; Nicolas, C.; Francotte, E.; Bürgi, T.; Lacour, J. Synthesis, Resolution, and VCD Analysis of an Enantiopure Diazaoxatricornan Derivative. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6507 -6514.
- [38] Krebs, F. C.; Spanggaard, H.; Rozlosnik, N.; Larsen, N. B.; Jorgensen, M. Synthesis, properties, and Langmuir-Blodgett film studies of an ionic dye terminated rigid conducting oligomer. *Langmuir* **2003**, *19*, 7873 -7880.
- [39] Hammershoj, P.; Soresen, T. J.; Han, B.-H.; Laursen, B. W. Base-Assisted One-Pot Synthesis of N,N',N''-Triaryltriazatriangulenium Dyes: Enhanced Fluorescence Efficiency by Steric Constraints. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5606-5612.
- [40] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 52. Ed.; The Chemical Rubber Co: Cleveland, 1971-1972.
- [41] www.chemspider.com, viimati alla laetud 24.05.2014

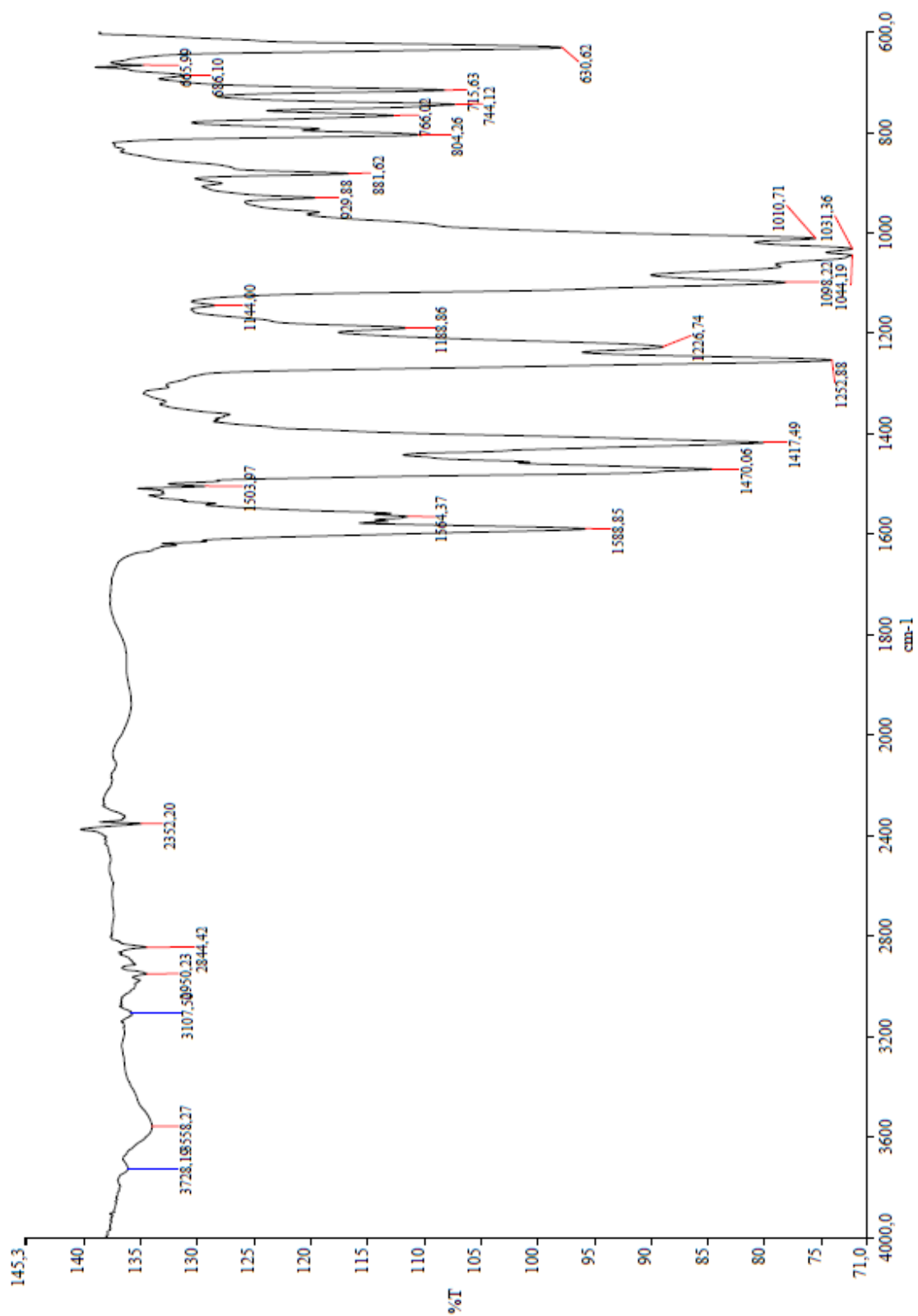
8. Lisa

8.1 tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbinooli TMR- ja IP-spektrid





8.2 Lähteaine tris(2,6-dimetoksüfenüül)karbeeniumtetrafluoroboraadi IP-spekter



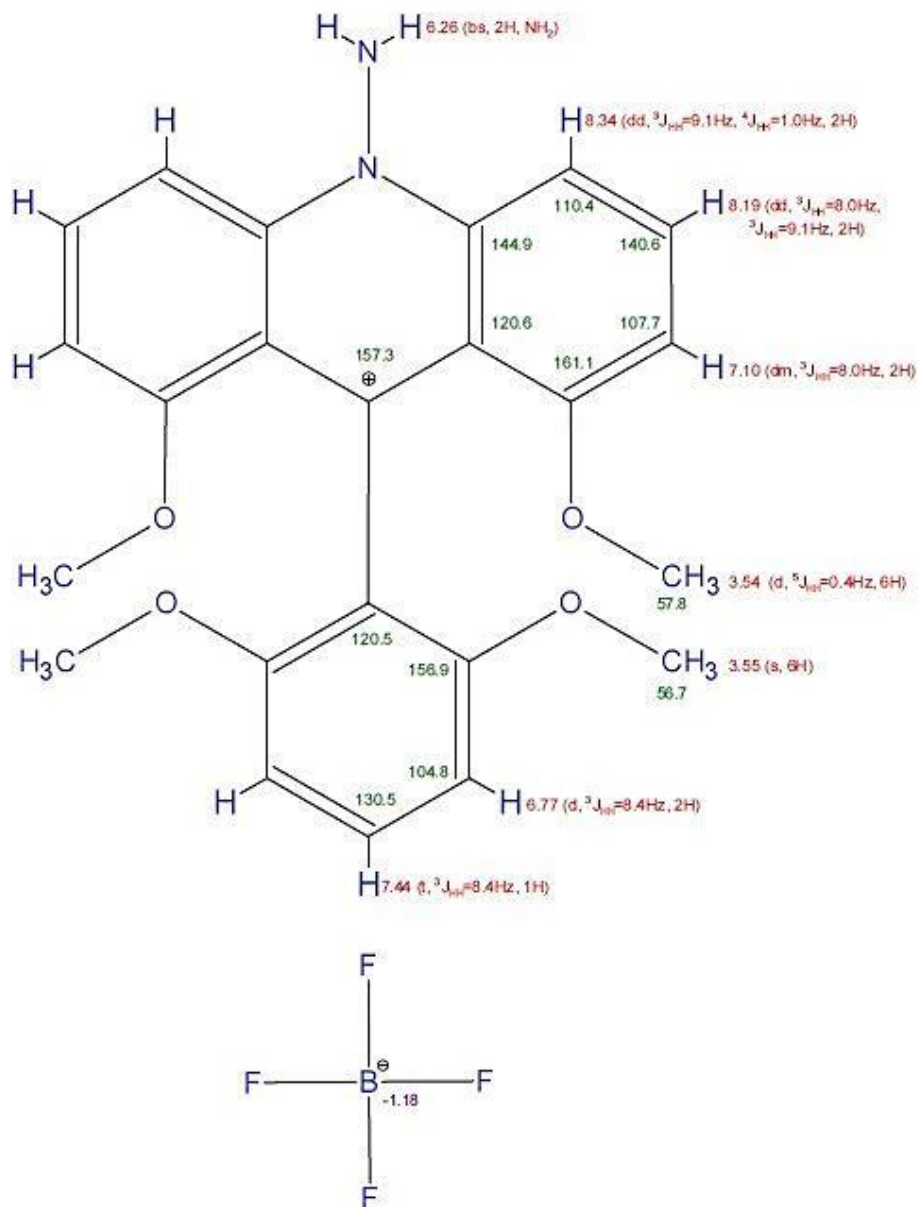
c:\pel_data\spectra\lata prekursor.002 - pesgellius

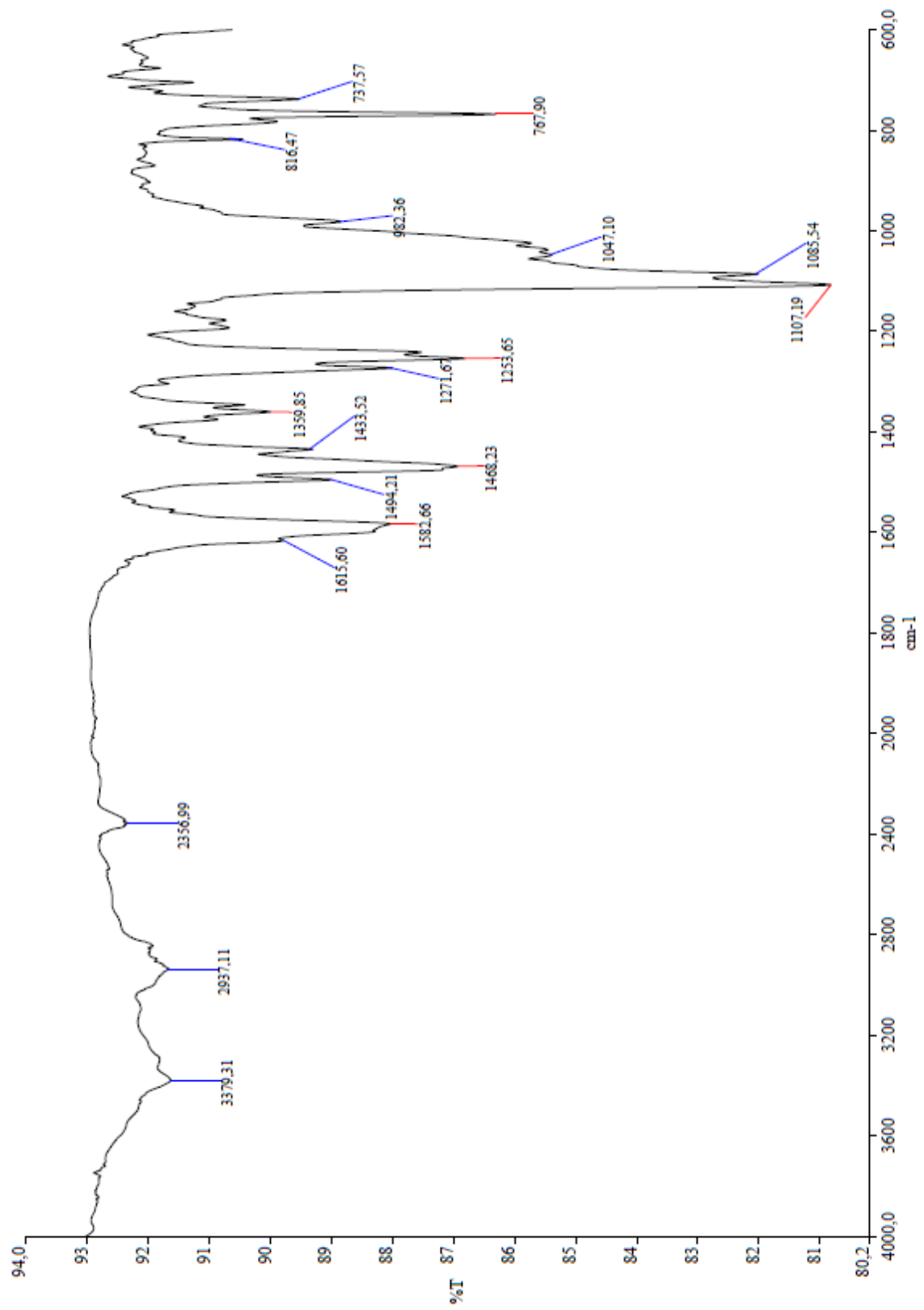
8.3 Monohüdrasinoasendatud trianguleeniumsoola TMR- ja IP-spekter

Monohüdrasinoatata (hüdrasiinhüdraat)
Gredi Sooväli

5

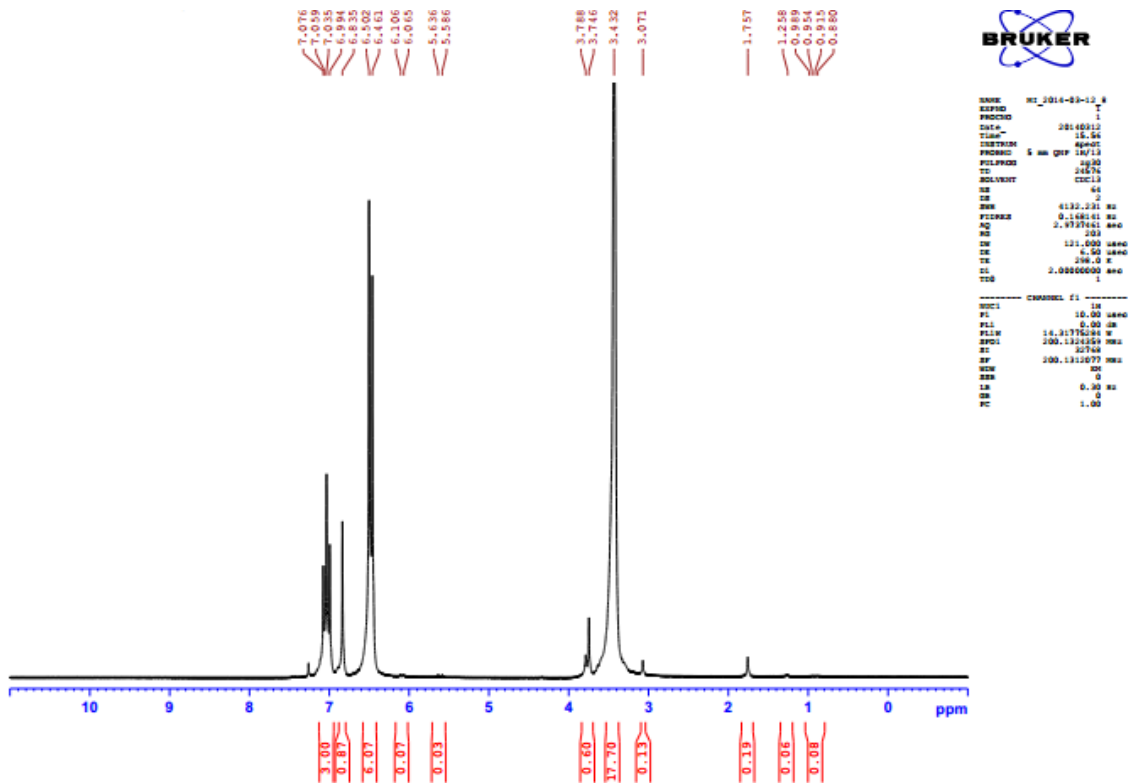
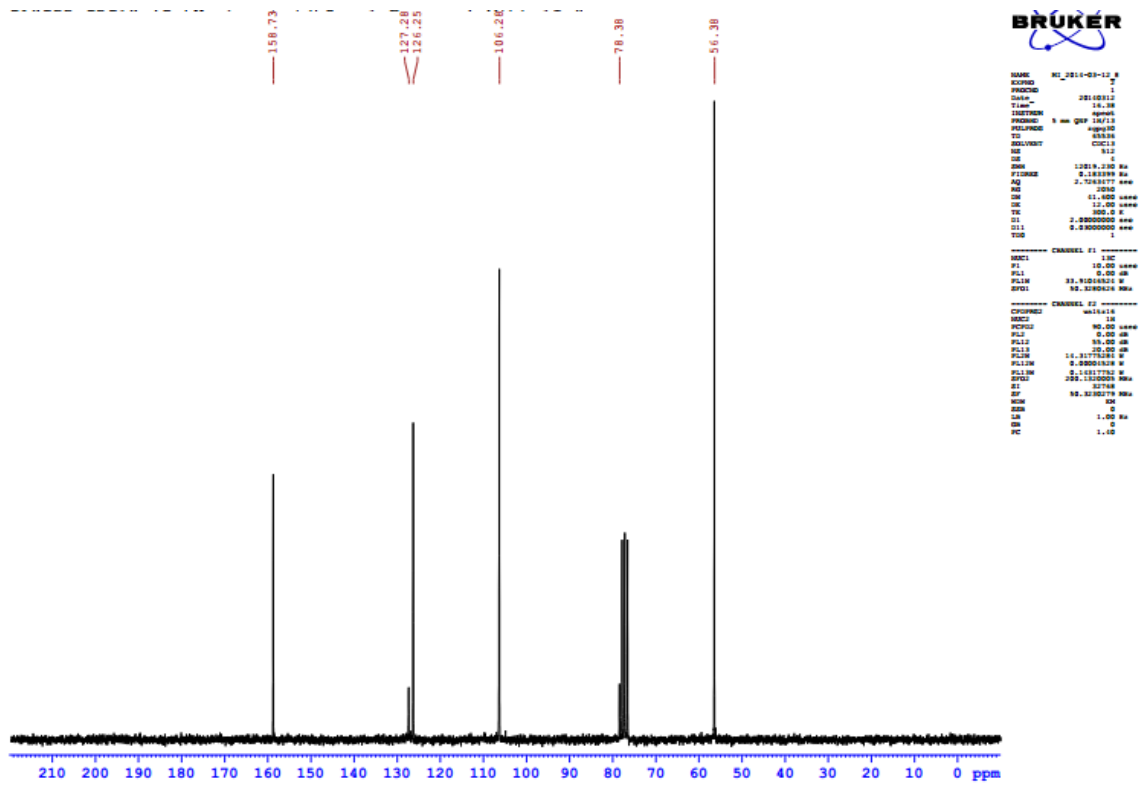
Lauf Toom
23.05.2012

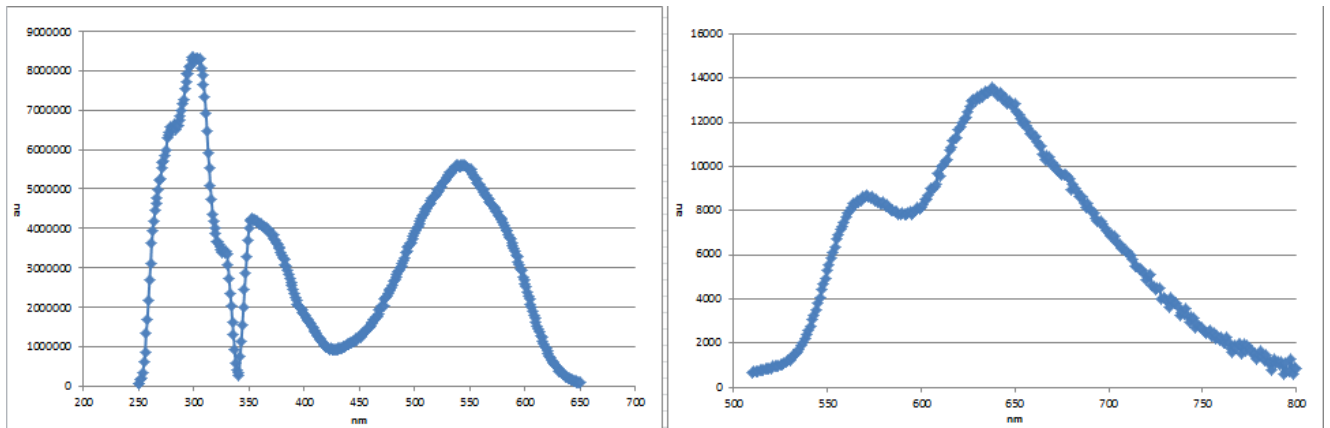




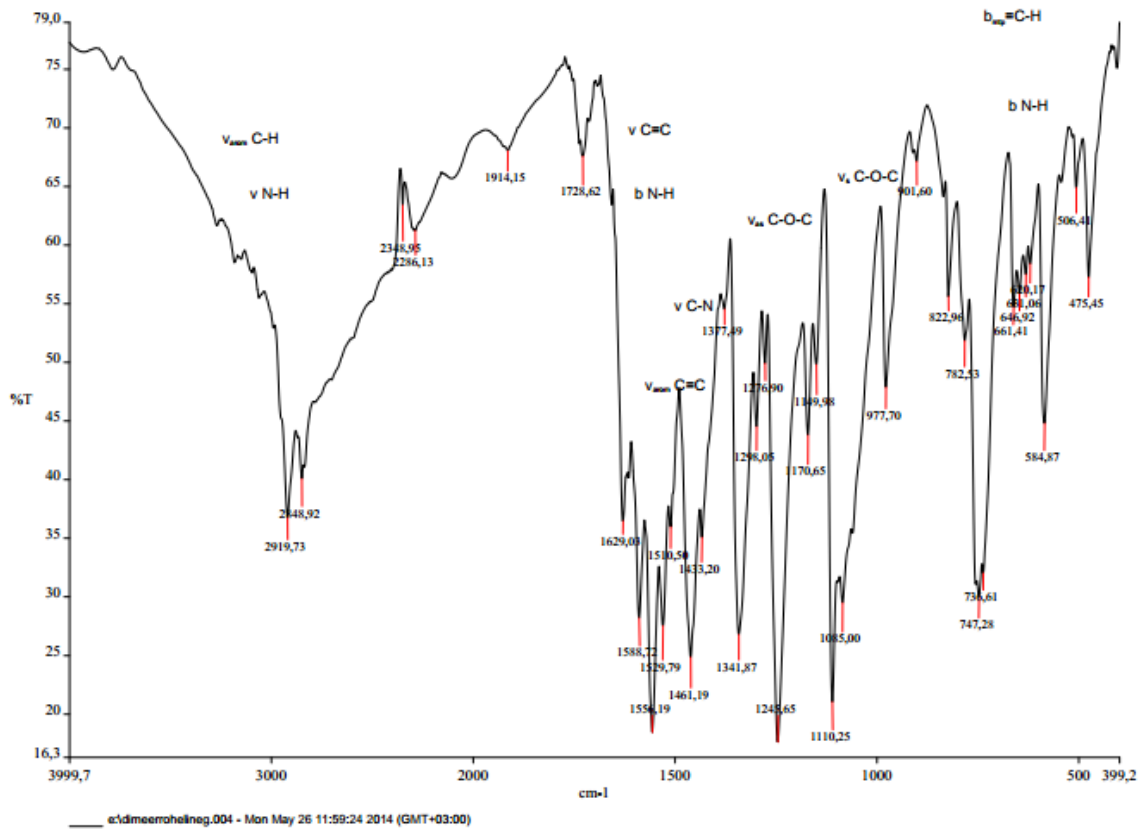
c:\pel_data\spectra\gredi_monotata.002 - peegeldustehnika

8.4 Dimeer, ^{13}C ja ^1H TMR-spektrid, IP- ja fluorestsentspekter

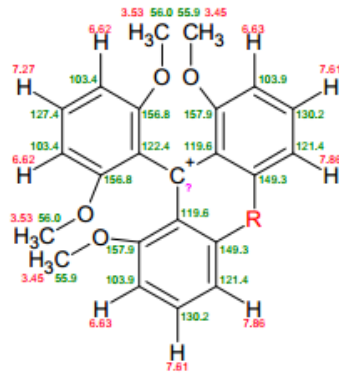




Dimeeri IP-spekter



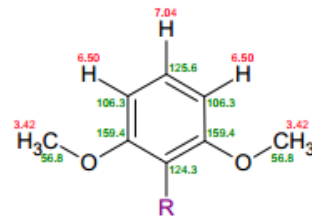
8.5 „Kollase aine“ TMR ja IP-spektrid



Ühend 1

R olemust ei tuvastanud TMR spektritelt.
Lämmastikule vastavat signaali ei tekkinud.

Moolsuhe:
-2,3 : 1,0



Ühend 2

R olemust ei tuvastanud TMR spektritelt.

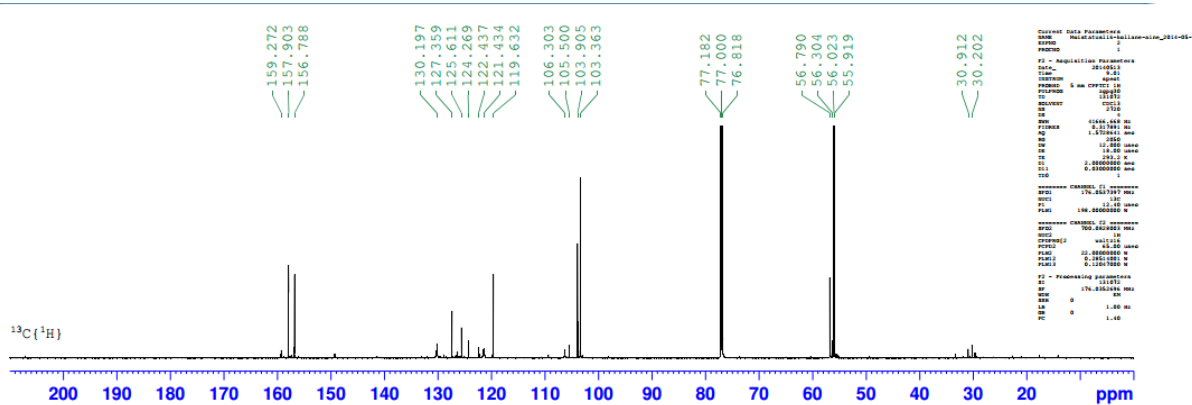
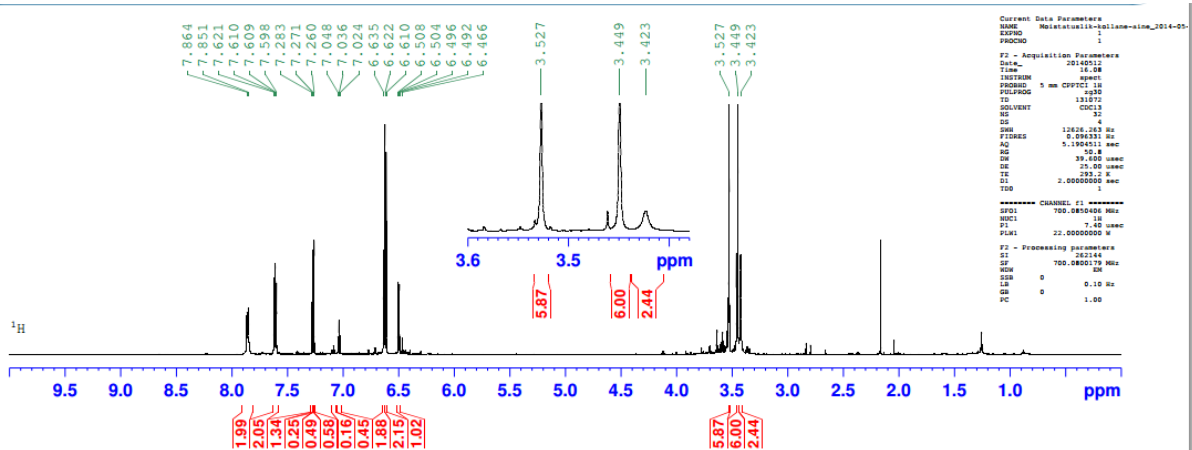
Ühend 1 (põhiline komponent):

^1H TMR (700,1 MHz, CDCl_3 , +20 °C) δ : 7,86 (bd, $^3J_{\text{HH}}=8,6$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}$); 7,61 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=7,5$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}$); 7,27 (t, $^3J_{\text{HH}}=8,4$ Hz, 1H, CH); 6,63 (bd, $^3J_{\text{HH}}=7,5$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}$); 6,62 (d, $^3J_{\text{HH}}=8,4$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}$); 3,53 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$); 3,45 (d, $^5J_{\text{HH}}=0,5$ Hz, 6H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ TMR (176,0 MHz, CDCl_3 , +20 °C) δ : 157,9; 156,8; 149,3; 130,2; 127,4; 122,4; 121,4; 119,6; 103,9; 103,4; 56,0; 55,9.

Ühend 2 (põhiline lisand):

^1H TMR (700,1 MHz, CDCl_3 , +20 °C) δ : 7,04 (t, $^3J_{\text{HH}}=8,2$ Hz, 1H, CH); 6,50 (d, $^3J_{\text{HH}}=8,2$ Hz, 2H, $2\times\text{CH}$); 3,42 (bs, 6H, $2\times\text{CH}_3$).



„Kollase aine“ IP-spekter

