

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**KATJONU STRUKTŪRAS IETEKME UZ
KNĒVENĀGELA KONDENSĀCIJAS REAKCIJU JONU
ŠĶIDRUMOS**

BAKALaura DARBS

Autore: **Agita Vernere**

Studenta apliecības nr.: av11127

Darba vadītāja: M.Sc. Liene Antaina

RĪGA

2014

KOPSAVILKUMS

Katjonu struktūras ietekme uz Knēvenāgela kondensācijas reakciju jonu šķīdumos. Agita Vernere, darba vadītāja M.Sc. Liene Anteina, bakalaura darbs, 39 lappuses, 10 tabulas, 4 attēli, 33 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darba literatūras daļā apkopota vispārīga informācija par jonu šķīdumu iegūšanu, to īpašībām un lietošanu. Plašāk apskatīta literatūra par dialkīlfosfātu jonu šķīdumiem un Knēvenāgela kondensācijas reakcijām.

Laboratorijā veikta dažādu katjonu saturošu dimetilfosfātu rindas jonu šķīdumu iegūšana, sintezēto savienojumu struktūras pierādītas ar ^1H KMR spektroskopiju un izmērītas jonu šķīdumu ūdens šķīdumu pH vērtības. Iegūtajos jonu šķīdumos veikta kondensācijas reakcija un raksturota katjonu ietekme uz reakcijas produktu iznākumiem.

JONU ŠĶIDRUMI, DIALKILFOSFĀTI, KVĒVENĀGELA KONDENSĀCIJA, ETIL-2-CIANO-3-FENILPROPENOĀTS.

ABSTRACT

The influence of the structure of cations in the Knoevenagel condensation reaction in ionic liquids. Agita Vernere, supervisor M.Sc. Liene Antaina, Bachelor's thesis, 39 pages, 10 tables, 4 figures, 33 literature references. In Latvian.

The literature review of thesis contains general information about preparation of ionic liquids, their properties and application. Broadly the literature about dialkylphosphate ionic liquids and Knoevenagel condensation has been viewed.

Dialkylphosphate ionic liquids with different cation have been obtained in laboratory, structures of these compounds have been verified by ^1H NMR spectroscopy and pH of ionic liquid water solution has been measured. The condensation in ionic liquids was performed and impact of cations on the outcome of the reaction products was characterized.

IONIC LIQUIDS, DIALKYLPHOSPHATES, KNOEVENAGEL CONDENSATION, ETHYL 2-CYANO-3-PHENYLPROPENOATE.

SATURS

Ievads	5
1. Literatūras apskats	6
1.1. Jonu šķidrumu iegūšana un attīrīšana	6
1.2. Jonu šķidrumu raksturošana.....	8
1.3. Jonu šķidrumu lietošana	10
1.4. Dialkildfosfātu jonu šķidrumi	11
1.5. Knēvenāgela kondensācija.....	12
2. Rezultāti un to izvērtējums	14
2.1. Dialkildfosfātu rindas jonu šķidrumi.....	14
2.1.1. Jonu šķidrumu iegūšana.....	14
2.1.2. Jonu šķidrumu raksturošana.....	17
2.2. Kondensācijas reakcijas sintezētajos jonu šķidrumos.....	21
3. Eksperimentālā daļa	28
3.1. Izmantotie reaģenti un palīgvielas	28
3.2. Izmantotā aparatūra un iestatījumi	29
3.3. Imidazolu sintēze	30
3.4. Monokatjonu jonu šķidrumu sintēze.....	31
3.5. Dikatjonu jonu šķidrumu sintēze.....	34
3.6. Kondensācijas reakcija iegūtajos jonu šķidrumos	35
Secinājumi	36
Izmantotā literatūra	37
Pielikumi	40
1. pielikums. Jonu šķidrumu termogrammas	40
2. pielikums. Jonu šķidrumu ¹ H-KMR spektri	41

IEVADS

Organiskajā ķīmijā liela nozīme ir šķīdinātājiem, tomēr bieži vajadzīgie šķīdinātāji uzskatāmi par kaitīgiem apkārtējai videi. Tie parasti ir viegli gaistoši šķidrums, kurus patērē lielā daudzumā. Viena no alternatīvām ir jonu šķidrums (JŠ), par kuriem interese arvien pieaug.

Par jonu šķidrums sauc sāļus, kuri istabas temperatūrā ir šķidrums vai cietas vielas ar kušanas temperatūru līdz 100°C. Tie izceļas ar spēju labi šķīdināt daudzus reaģentus, tiem praktiski nav tvaika spiediena, tie ir termostabili un sadalās pie augstām temperatūrām, tos var glabāt ilgu laiku, kā arī JŠ kā šķīdinātājus var izmantot atkārtoti, kas samazina to patēriņu un izmaksas.

Salīdzinājumā ar organiskajiem šķīdinātājiem, JŠ lielākās priekšrocības ir spēja šķīdināt organiskas, neorganiskas, metālorganiskas vielas, gāzes (H_2 , CO , CO_2 un O_2) kā arī nesajaukšanās ar vairākiem organiskajiem šķīdinātājiem (alkāniem, ēteriem u.c.). Par pašu nozīmīgāko jonu šķidrums priekšrocību tiek uzskatīta iespēja pielāgot to struktūrelementus, līdz izdodas sasniegt konkrētai vajadzībai atbilstošāko, tādējādi jonu šķidrums sekmīgi konkurē ar molekulārajiem šķidrums, jo tie samazina vides piesārņojumu un procesu atkritumus, uzlabo strādājošo darba apstākļus – novērš saindēšanās un sprādzienu iespēju, un paaugstina procesu efektivitāti. Turklāt jonu šķidrums lietošana paaugstina reakcijas ātrumu un iznākumus, palielinot izejvielu šķīdību, tāpēc salīdzinājumā ar molekulāriem šķīdinātājiem tos var lietot mazākos tilpumos.

Jonu šķidrums šķīdinātāja un katalītiskās īpašības ir atkarīgas no izmantotā katjona un anjona, tāpēc bakalaura darbā tiks sintezēti dažādu katjonu saturoši dimetilfosfātu jonu šķidrums un izvērtēti kondensācijas reakcijas iznākumi tajos.

Darba mērķis: iegūt dialkylfosfātu rindas jonu šķidrums ar atšķirīgu katjonu un salīdzināt tajos veiktās kondensācijas reakcijas iznākumus.

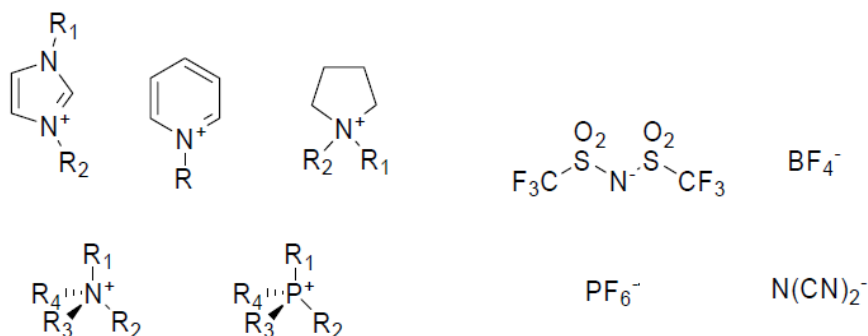
Mērķa sasniegšanai izvirzīti sekojoši **darba uzdevumi:**

- apkopot literatūru par jonu šķidrums un kondensācijas reakcijām;
- iegūt dimetilfosfātu rindas jonu šķidrums;
- noteikt jonu šķidrums ūdens šķīdums pH un kušanas/sadalīšanās temperatūru;
- veikt Knēvenāgela kondensācijas reakciju jonu šķidrums vidē un salīdzināt reakciju iznākumus.

1. LITERATŪRAS APSKATS

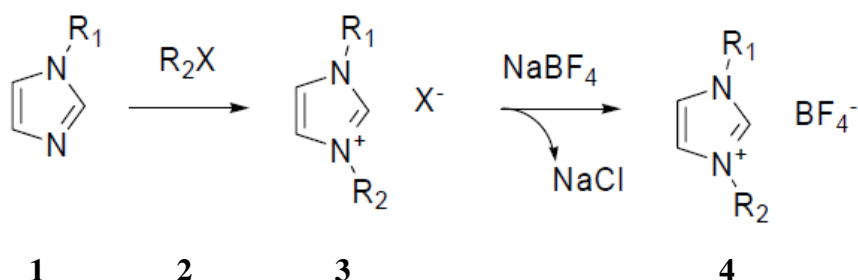
1.1. Jonu šķidrumu iegūšana un attīršana

Jonu šķidrumi ir organisku vielu sāļi, kas sastāv no organiska katjona un organiska vai neorganiska anjona. Katjons parasti satur pozitīvi lādētu slāpekļa vai fosfora atomu un visbiežāk bāzisku anjonu.



1.1.att. Tipiskākie JŠ katjoni un anjoni

Jonu šķidrumu iegūšana ir relatīvi vienkārša un tos var iegūt divējādi – trešējo amīnu alkilēšanas procesā un anjonu apmaiņas reakcijās [1].



Organisko savienojumu alkilēšanai, lai iegūtu JŠ katjonu, visbiežāk izmanto halogēnalkānus, taču par alkilējošiem reaģentiem var izmantot arī, piemēram, alkilsulfātus, aril- vai alkilsulfonātus. Parasti kā halogēnalkāni tiek izmantoti hloru, bromu un jodu saturoši savienojumi, no kuriem visreaģētspējīgākais ir R-I (to reaģētspēja saskan ar nukleofilās aizvietošanas reakciju norises principiem).

Jonu šķidrumu iegūšanā kā katjonu (trešējo amīnu) var izmantot piridīnu, *N*-alkilimidazolu, 1-metilpirolidīnu un alifātiskos trialkilamīnus, kā arī fosfīnus. Amīnu un fosfīnu alkilēšanas reakcijas notiek ļoti viegli, maisot amīnu (vai fosfīnu) ar attiecīgo alkilēšanas reaģentu (halogēnalkānu) paaugstinātā temperatūrā. Eksotermisku reakciju gadījumā anjonu veidojošais reaģents jāpievieno lēni un reakcijas maisījums ir jādzesē. Reakcijas izvēlēta temperatūra un laiks ir atkarīgs no izmantotā halogēnalkāna, un, palielinoties alkilķēdes garumam, to reaģētspēja samazinās. Reakcijas vislabāk veikt inertas

gāzes atmosfērā, lai izslēgtu ūdens un gaisa skābekļa piekļūšanu alkilēšanas laikā, jo tas var ietekmēt JŠ krāsojumu (kas savukārt var ierobežot JŠ tālāku izmantošanu) [2,3]. Tā kā JŠ ir higroskopiski, svarīgi ir sintēzes laikā nepieļaut gaisa piekļūšanu, jo JŠ saista gaisā esošo mitrumu, kas var ietekmēt to īpašības. Lai atbrīvotos vai samazinātu līdz minimumam no esošiem šķīdinātāju piemaisījumiem un saistītā mitruma, sāļus žāvē pazeminātā spiedienā temperatūrā no 60°C – 120°C, taču tos jāžāvē ilgu laiku – 12 līdz 24h, kas uzskatāms par metodes galveno mīnusu.

Vispārīgi JŠ katjonus var iedalīt :

- pieclocekļu heterocikliskie katjoni;
- sešlocekļu heterocikliskie katjoni un to benzologi;
- amonija, fosfonija un sulfonija katjoni;
- funkcionalizētie imidazolija katjoni;
- hirālie katjoni.[4]

Daudzos gadījumos JŠ istabas temperatūrā ir cietas vielas, taču tie var būt arī eļļas jeb viskozi šķidrums. Kristāliskos un šķīdros JŠ attīra, attiecīgi tos pārkristalizējot vai mazgājot ar kādu organisku šķīdinātāju, piemēram, etilacetātu, acetonitrilu vai ēteri. Sintēžu iznākumi parasti ir augsti (tātad vielas zudumi ir minimāli), un pat pēc pārkristalizēšanas tie pārsniedz 90%.

Izejvielu blakus reakciju produkti var ietekmēt JŠ krāsojumu no dzeltenas līdz pat tumši brūnai krāsai. No tiem ir iespējams atbrīvoties, JŠ izšķīdinot kādā šķīdinātājā un šķīdumu maisot ar aktivētu ogli, pēc tam šķīdumu izlaižot caur hromatogrāfijas kolonnu, kas pildīta ar neitrālu vai skābu alumīnija oksīdu [4]. Tas skaidrojams ar krāsaino piemaisījumu adsorbēšanos uz aktīvās ogles virsmas.

Vispārīgā metode JŠ anjonu iegūšanai ir Luisa skābes maisīšana ar attiecīgo onija tipa halogenīdu (reakcijas bieži ir eksotermiskas). Lai iegūtu ūdenī nešķīstošus JŠ – vispirms pagatavo ūdenī šķīstošu amonija vai fosfonija halogenīdu un tad veic anjona apmaiņu, izmantojot brīvu skābi ar vēlamo anjonu. Šādas reakcijas var veikt organiskajos šķīdinātājos un tad reakcijas maisījums mēdz būt suspensija [2,3].

Pēdējos gados pieaug interese un līdz ar to arī pieejamā informācija par JŠ, kuru anjoni ir dialkilfosfāti. Tiem piemīt dažas priekšrocības, salīdzinājumā ar parastajiem JŠ, no kurām nozīmīgākā ir augstāka termiskā stabilitāte, pat līdz 300°C [5].

1.2. Jonu šķidrumu raksturošana

Lai pārlicinātos par iegūtā JŠ tīrību un reakcijas pilnīgu norisi, izmanto dažādas raksturošanas metodes. JŠ, tāpat kā lielākajai daļai ķīmisko savienojumu, ir tiem raksturīgās fizikālās īpašības: kušanas temperatūra, viskozitāte, blīvums, termiskā stabilitāte, polaritāte, hidrofilītāte u.c.

Kušanas temperatūra tiek uzskatīta par vienu no svarīgākajām JŠ raksturošanas īpašībām, jo tā nosaka JŠ temperatūras diapazonu, kurā JŠ var izmantot. Kušanas temperatūra atkarīga no katjona/anjona simetrijas, alkilķēdes garuma (imidazolijs un piridīnijs katjonā – jo īsāks ķēdes garums, jo augstāka JŠ kušanas temperatūra), kā arī no izvēlēto anjonu veida un skaita. JŠ kušanas temperatūru var ietekmēt iespējamie piemaisījumi, tāpēc, lai iegūtā temperatūra būtu pareizi un precīzi noteikta, JŠ jābūt pēc iespējas tīram un bez piemaisījumiem.

JŠ blīvums ir viens no precīzāk nosakāmajiem parametriem, turklāt to neietekmē temperatūra un piemaisījumi. Lielākajai daļai jonu šķidrumu blīvums ir intervālā no 0,9 – 1,2 g/cm³. Tas ir lielāks, salīdzinot ar citiem organiskajiem šķīdinātājiem un ūdeni.

Polaritāte ir atkarīga no daudzām mijiedarbībām, kā arī to ir grūti izmērīt kvantitatīvi, taču to var uzskatīt kā visbiežāk noteikto JŠ raksturojošo lielumu. Polaritātes mērīšanai izmanto augstas izšķirtspējas šķidruma hromatogrāfiju (HPLC), bet bieži tās vietā izmanto krāsvielu sadarbības ar JŠ. Pēdējai pieejai, kas ļauj ātri novērtēt JŠ polaritāti, ir izstrādātas vairākas polaritātes novērtēšanas skalas, no kurām populārākā ir Reiharta skala [6]. Jonu šķidrumu polaritāti ietekmē gan JŠ struktūrā esošais katjons, gan anjons. Lielākā daļa JŠ polaritāte ir līdzīga zemāko spirtu polaritātei, tātad tie ir vidēji polāri šķīdinātāji (izņemot protonos JŠ, kuru polaritāte ir ievērojami augstāka). JŠ polaritāte ir atkarīga arī no šķīdinātāju polarizācijas. Piemēram, molekulāros šķīdinātājos polarizācija ir vairāk orientāla – šķīdinātāja molekulas ir izkliedētas un saistītas ar dipolu mijiedarbību. Jonu šķidrumos polarizācija skaidrojama ar mijiedarbību starp anjoniem un katjoniem [7].

JŠ kvalitatīvai un kvantitatīvai analīzei parasti izmanto jonu hromatogrāfiju. JŠ struktūras pierādīšanai izmanto kodolmagnētisko rezonanses (KMR), infrasarkanu un UV/VIS spektroskopiju. Jonu šķidrumu raksturošanai tiek izmantota arī masspektrometrija, mitruma noteikšana var tikt veikta pēc Karla Fišera metodes, termiskā stabilitāte novērtēta ar termogravimetrijas metodi (TGA), un var tikt izmērīti arī JŠ refrakcijas koeficienti, kas labi raksturo JŠ tīrību.

Līdzīgi kā ar citām jonu šķidrumu īpašībām, arī termisko stabilitāti galvenokārt nosaka katjona un anjona raksturs jonu šķidrumā. Viena no svarīgākajām īpašībām jonu šķidrumiem

augstās temperatūrās ir organiskā katjona termiskā stabilitāte. Jonu šķidrumu termiskās stabilitātes pētīšanai plaši tiek izmantota diferenciāli termiskās analīzes/ termogravimetrijas (DTA/TG) metode. Metodes galvenie plusi – tā ļauj analizēt plašā temperatūras diapozonā termiskās sadalīšanās procesu [8].

Diferenciāli termiskās analīzes (turpmāk DTA) princips balstās uz to, ka vienādos apstākļos tiek karsēts vai dzesēts analīts un kalibrēšanas viela, mērot temperatūras starpību starp analītu un kalibrēšanas vielu. Šo starpību pēc tam grafiski attēlo kā laika vai temperatūras funkciju. Gan analizējamais paraugs, gan kalibrēšanas viela tiek pakļauta identiskam temperatūras režīmam. Lai novērstu parauga absorbciju, kas varētu rasties temperatūras ietekmē un radīt kļūdu rezultātos, izvēlas inertu kalibrējamo vielu. Temperatūras difference var rasties arī starp divām inertām vielām, ja to reakcija uz pielikto temperatūru nav identiska. Tāpēc DTA var tikt lietota, lai pētītu termiskās īpašības un fāzes maiņas, kas neizraisa entalpijas maiņu.

DTA iekārta sastāv no četrām galvenajām sastāvdaļām: parauga turētāja, kas sastāv no metāla vai keramikas stieņiem, termostata, termoregulatora un mērīšanas un datu apstrādes programmas [9].

Termogravimetriskā analīze (turpmāk TGA) ir analīzes metode, kurā mēra parauga masas izmaiņas atkarībā no temperatūras. Šī metode pamatojas uz trīs parametru mērīšanu: masas, temperatūras un temperatūras izmaiņas laikā. Daudzas uzņemtās masas izmaiņas līknes pēc izskata ir līdzīgas, tāpēc datu interpretēšanā tām ir vajadzīga tālāka apstrāde. Līknē, kurā lietoti atvasināti masas zudumi, var redzēt, kurā punktā masas zudums ir visizteiktākais.

TGA visbiežāk lieto, lai pētītu un noteiktu dažādu materiālu termiskās īpašības, piemēram, lai noteiktu polimēru sabrukšanas temperatūru un materiāla sastāvā esošos organiskus vai neorganiskus savienojumus [10].

TG/DTA analīze. Analīzēs tiek izmantota ierīce, kas ir abu iepriekš aprakstīto metožu apvienojums. TG/DTA mēra analīta temperatūras un masas izmaiņu pret kalibrējamo vielu kā funkciju no laika vai temperatūras, inertā atmosfērā. Mērot abus šos parametrus, uzlabojas ne tikai rezultātu produktivitāte, bet arī tiek vienkāršota datu interpretācija. Iegūtie dati dod iespēju atšķirt endotermiskus no eksotermiskiem procesiem, kā arī tos parametrus, kas iekļauj masas samazināšanos, piemēram sadalīšanās process [10].

Termiskās analīzes metode ir plaši izmantota arī literatūrā. Standarta risinājums ir argona atmosfēra un izvēlētais sildīšanas ātrums $10^{\circ}/\text{min.}$, kas tiks izmantots arī šajā darbā. 1.2. attēlā redzamā eksperimentālā iekārta ir pieejama LU Cietvielu fizikas institūtā.



1.2.att. Iekārta Shimadzu Thermal Analyzer DTG-60 [11]

1.3. Jonu šķidrumu lietošana

JŠ raksturojošākā iezīme būtu daudzveidība – anjonu/katjonu kombinācijās, attīrīšanas, iegūšanas un kvalificēšanas metodēs, to īpašībās un izmantošanas iespējās.

Jonu šķidrums kļūst arvien populārāki, jo to izmantošana sintētiskajā organiskajā ķīmijā un bioķīmijā pieaug. Tie tiek izmantoti arī citās ķīmijas nozarēs, piemēram, elektroķīmijā tos izmanto kā strāvas avotus elektriskajās baterijās, elektrolītu sensorus un metālu elektroizgulsnēšanā u.c. JŠ lieto jaunu materiālu izgatavošanas procesos – augstas kvalitātes smērvielu izgatavošanā ar augstu termisko stabilitāti, izcilām eļļošanas īpašībām, stabilu, nemainīgu viskozitāti, augstu elektrovadītspēju; speciālo materiālu izgatavošanā un pārveidošanā; vielu atdalīšanas tehnoloģijās – ekstrakcijā, tai skaitā dabas produktu izolēšanā, gāzu maisījumu sadalīšanā un ekstraktīvā destilēšanā. Tiem ir svarīga loma arī biomasu pārveidošanā – celulozes, hitīna, lignīna, proteīnu funkcionalizēšanā un hidrolīzē [12].

Jonu šķidrumus ķīmijā izmanto molekulāro šķidrumu (parasto organisko šķīdinātāju) vietā: organiskajā sintēzē, katalīzē un biokatalīzē, polimēru sintēzē un degradācijā, analītiskajā ķīmijā, hromatogrāfijā, reakcijās ar gāzu izmantošanu, nanotehnoloģijās un daudzās citās jomās. Jonu šķidrumus izmanto dažādās katalīzes reakcijās: skābes katalizētās reakcijās – izobutāna alkilēšanā, Manniha reakcijā, Bekmana pārgrupēšanās reakcijā, esterificēšanas reakcijās; bāzes katalizētās reakcijās – aldolās un kondensācijas reakcijās, spirtu acetilēšanā, hidrogenēšanā un dehidrogenēšanā un oksidēšanā. Dažādās organisko vielu pārvērtībās tos lieto nukleofilās aizvietošanas reakcijās, alkilēšanas reakcijās, dažādās ciklizācijas reakcijās, reakcijās ar gāzveida vielu izmantošanu, dažādās pārgrupēšanās

reakcijās, pārejas metālu katalizētās reakcijās, piemēram, dimerizācijas, hidroformilēšanas un metatēžu reakcijās u.c. [13].

JŠ visbiežāk tiek lietoti kā šķīdinātāji organisko vielu pārvērtībās molekulāro šķidrumu (organisko šķīdinātāju) vietā, piemēram, biopolimēru šķīdināšanā.

1.4. Dialkilfosfātu jonu šķidrums

Pieejamā informācija par dialkilfosfātu JŠ nav plaša, turklāt lielākoties tā ir saistīta ar fizikālo lielumu noteikšanu un izvērtēšanu [14,15] nevis izmantošanu organiskajā sintēzē. Piemēram, izpētīts, ka daži imidazoliju dialkilfosfātu JŠ darbojas kā virsmas aktīvās vielas ūdens šķīdumā, tomēr vairākums no tiem uzrāda neelektrolīta komponenta īpašības [16].

Dialkilfosfātos ir veikti daudzi pētījumi par celulozes šķīdināšanu un apstrādi [17-19]. Uzskata, ka celulozes šķīdināšana jonu šķīdumos ir ilgtspējīga un nepiesārņo apkārtējo vidi, tomēr jāizvērtē daudzi būtiski un praktiski iemesli [20]. Daudzi celulozes šķīdības JŠ pētījumu rezultāti parāda, ka tikai dažiem JŠ sāļiem ir labas šķīdināšanas spējas. Fosfātu JŠ pieder pie labākajiem celulozes šķīdinātājiem un lielās koncentrācijās veiksmīgi izšķīdina celulozi jau istabas temperatūrā [17]. Izmantojot dimetilfosfātu JŠ, nav novērota arī krāsu maiņa (vai arī tā ir minimāla), kas norādītu uz celulozes degradēšanos.

Amonija dialkilfosfāti pirmoreiz literatūrā minēti jau 1952. gadā, taču 1989. gadā piridīna klātienē veiktais alkilēšanas produkts ar trilkilfosfātu aprakstīts kā sāls ar ļoti zemu kušanas temperatūru [21].

Noskaidrots, ka, piemēram, enzīmu aktivitāte dialkilfosfātu JŠ ir visaugstākā, konkrētāk pētīta fermentu ietekme 1,3-dimetilimidazolija dimetilfosfātā, 1-etil-3-metilimidazolija dimetilfosfātā, 1-etil-3-metilimidazolija dietilfosfātā, kā arī pāris acetātu saturošos JŠ [22].

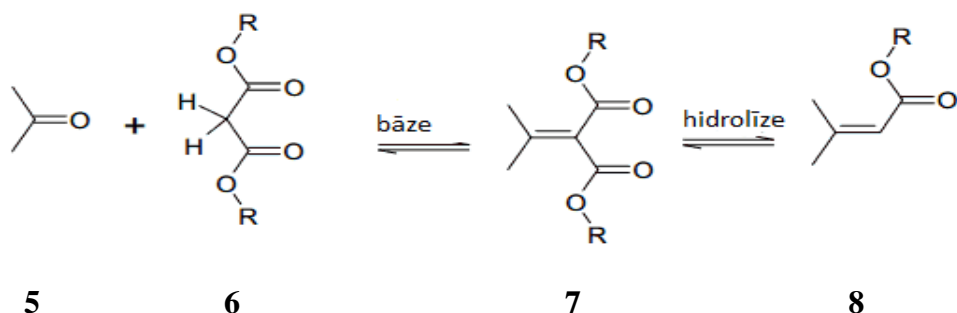
Imidazoliju dialkilfosfātu JŠ piemīt fizikālķīmiskās īpašības ar lielu tehnisko potenciālu, īpaši zemu temperatūru (<200°C) lietošanas gadījumos ūdens klātienē. Salīdzinot ar alkilsulfātu JŠ, tie uzrāda daudz labākas īpašības. Lai uzlabotu sintēzes procesu 1-alkilimidazola alkilēšanā ar trimetilfosfātu, JŠ iegūšanas kinētikas pētījumos tika veikti 2 atsevišķi eksperimenti, kur 1-metilimidazola vai trimetilfosfāta sākotnējā koncentrācija bija daudz lielāka kā otra reaģenta koncentrācija. Eksperimenta rezultātā noskaidroja, ka kopējā reakcijas pakāpe ir otrā (reakcijas pakāpe ir pirmā attiecībā pret abām izejvielām). Eksperimentā tika mērīta arī viskozitāte un blīvums. Var secināt, ka JŠ viskozitāte palielinās līdz ar alkilķēdes garuma samazināšanos pie imidazolija katjonā esošā slāpekļa atoma [5]. Dialkilimidazolija dialkilfosfātu JŠ iegūtie blīvuma mērījumi sakrīt ar līdz šim zināmām JŠ blīvuma likumsakarībām – palielinoties alkilķēdes garumam pie imidazola gredzena,

samazinās blīvums, ko varētu skaidrot ar izveidojušos brīvo tilpumu garākas alkilķēdes gadījumā [14].

1.5. Knēvenāgela kondensācija

Knēvenāgela kondensācija ir plaši izmantota C=C saites veidošanas reakcija organiskajā ķīmijā. Reakcija notiek starp ketonu vai aldehīdu un aktīvu metil- vai metilēn- grupas saturošu savienojumu organiskā šķīdinātāja klātienē, kā katalizatoru izmantojot bāzi vai tās sāli. Tā uzskatāma par aldolo tipa reakciju modifikāciju, kur aktīvās metilgrupas ūdeņraža atoms ir ar lielāku skābumu [23]. Reakcijas produkti α,β - nepiesātinātie savienojumi ir izmantojami terapeitisko medikamentu, dabas produktu, funkcionālo polimēru, herbicīdu un insekticīdu ražošanā [24].

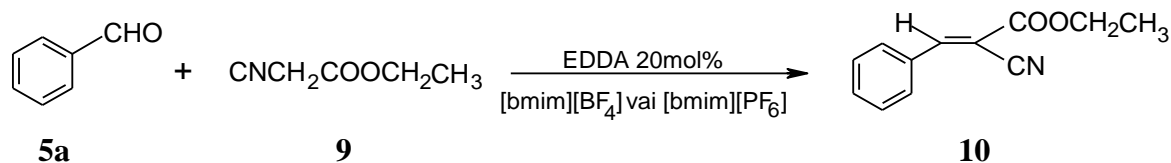
Zemāk attēlota kondensācijas reakcija vispārīgā shēmā [25].



Kā kondensācijas reakcijas katalizatoru var lietot dimetilaminopiridīnu, piperidīnu, guanidīnu, etilēndiamīnu, var izmantot arī Luisa skābes un bāzes, piemēram, ZnCl_2 , SiO_2 , MgO un ZnO , $\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, CdI_2 , TiCl_4 , $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [26]. Tiek meklēti daudz katalizatoru (tai skaitā Luisa skābes, ceolīti, dažādas bāzes, amīnu polimēri), lai palielinātu šīs reakcijas iznākumu, katram katalizatoram dodot savu ieguldījumu reakcijas gaitā. Tomēr šiem katalizatoriem joprojām ir daudz trūkumu, piemēram, ja reakcijā izmantoti Luisa skābju katalizatori (šajā gadījumā ZnCl_2), bija jāatbrīvojas no ūdens, turklāt šos katalizatorus nevarēja izmantot atkārtoti, jo ūdens rodas arī pašā kondensācijas reakcijā. Arī reakcijas norises laiks bija pārāk ilgs un reakcijas maisījums bija jākarsē, vai bija vajadzīgi vēl citi apstākļi, piemēram, mikroviļņu starojums [27]. Turklāt kondensācijas reakcijas veikšanai vajadzīgs arī piemērots šķīdinātājs kā etanols, DMF un benzols [28]. Taču, ņemot vērā šķīdinātāju iespējamo kancerogenitāti, kā arī katalizatora patēriņu, tiek meklētas alternatīvas reakcijas veikšanai.

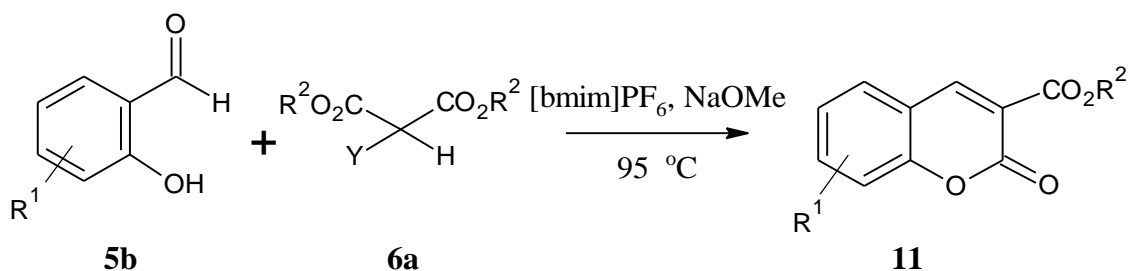
Arvien palielinās JŠ veiksmīga izmantošana Knēvenāgela kondensācijas reakcijās. Pētījumi rāda, ka JŠ palielina reakcijas ātrumu, tie ir videi draudzīgi, iegūtie reakcijas produkti ir augsti, kā arī tos var izmantot atkārtoti, nesamazinot to efektivitāti [24].

Ir pētīta Knēvenāgela kondensācijas starp dažādiem aldehīdiem vai ketoniem un dažādiem metilēnsavienojumiem 1-butil-3-metilimidazolijs heksafluorfosfāta ([bmim][PF₆]) un 1-butil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāta ([bmim][BF₄]) kā šķīdinātāja un etilēndiamonija diacetāta (EDDA) kā katalizatora klātienē. Gan aldehīdu, gan ketonu gadījumā reakcijas iznākumi ir augsti [23].



Līdzīgi var teikt arī par pētījumu, kur izmantots 1-butil-3-metilimidazolijs (*S*)-2-pirolidīnkarbonskābes sāls ([bmim][Pro]). Reakcijā radušo α,β -nepiesātināto karbonsavienojumu iznākumi bija augsti (88% - 97%). Reakciju atkārtojot 6 reizes, izmantotā JŠ kā katalizatora aktivitāte nesamazinājās [29]. Šī pati reakcija veikta istabas temperatūrā, izmantojot cetiltrimetilamonija bromīdu (CTMAB) un ūdeni, iegūstot līdz 90% augstu iznākumu [30].

Kondensācijas reakcija veikta arī starp 2-hidroksibenzaldehīda atvasinājumiem un dialkilmalonātiem vai hlordialkilmalonātiem, izmantojot JŠ [bmim][PF₆], kā arī katalizatoru NaOMe. Veicot reakciju istabas temperatūrā, produkti netika iegūti, tāpēc, paaugstinot temperatūru, tika atrasts, ka optimālākie reakcijas veikšanas apstākļi ir 95 °C temperatūrā 3 h, tā iegūstot 85 % augstu iznākumu [31].



Tomēr arī JŠ izmantošana organiskās ķīmijas nozarē ir ierobežota galvenokārt dārgo katjonu un anjonu izmantošana sintēzēs, tāpēc ir būtiski izpētīt un izmantot lētākus JŠ, bet nemazinot to efektivitāti un ekonomisku izmantošanu. Par tādiem atzīti alkanolamīnu JŠ, kas ir ne tikai videi draudzīgi un jau tiek izmantoti inženierijā, bet arī piemēroti kondensācijas reakciju veikšanai [32].

2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

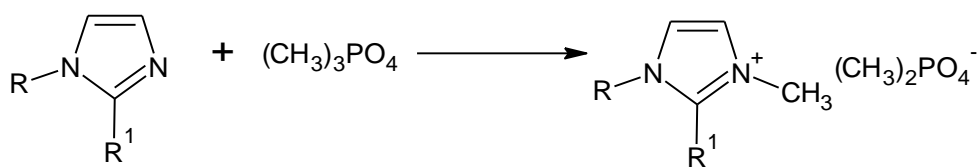
2.1. Dialkilfosfātu rindas jonu šķidrums

Literatūrā nav pieejama plaša informācija par dialkilfosfātu rindas JŠ, arī par to lietošanu organiskajā ķīmijā atrodami tikai daži piemēri. Vēl mazāka informācija ir pieejama par dikatjonu dialkilfosfātu JŠ, tāpēc vispirms tika veikta monokatjonu un dikatjonu JŠ sintēze, pēc tam, izmantojot tos kā šķīdinātājus, tika veiktas kondensācijas reakcijas. Kā svarīgākais uzdevums darbā tika izvirzīts salīdzināt JŠ izmantošanas iespējas un noteikt to struktūras elementu ietekmi Knēvenāgela kondensācijas reakcijas norisē.

2.1.1. Jonu šķidrumu iegūšana

Alkilēšanas reakcijas ar trimetilfosfātu tika veiktas līdzīgi literatūrā [5] aprakstītai metodei. Darbā tika iegūti dialkilfosfātu rindas JŠ, par izejvielām izmantojot slāpekli saturošus savienojumus. Sintēžu pamatā ir trešējā amīna kvaternizācija, veicot alkilēšanu ar fosforskābes trimetilesteri. Par trešējiem amīniem tika izmantoti 1-metilimidazols (**1a**), tetrametiletilēndiamīns (**17**), trietilamīns (**11**), trietanolamīns (**11a**), 1,4-dimetilpiperazīns (**19**), 4-metilmorfolīns (**13**), 1,2-dimetilimidazols (**1b**), 1-butylimidazols (**1c**), 1-butil-2-metilimidazols (**1d**), 1-oktilimidazols (**1e**) un 1-oktil-2-metilimidazols (**1f**). Monokatjonu JŠ iegūšanā izejvielas tika ņemtas molārā attiecībā 1:1, dikatjonu JŠ – 2:1. Reakcijas tika veiktas inertās gāzes argona atmosfērā, lai pasargātu reakcijas maisījumus no mitruma un gaisa skābekļa ietekmes.

Monokatjonu JŠ iegūšanā lietotās reakcijas:



1 a-f

2a

3 a-f

1a) R = CH₃; R¹ = H

1b) R = CH₃; R¹ = CH₃

1c) R = n-C₄H₉; R¹ = H

1d) R = n-C₄H₉; R¹ = CH₃

1e) R = n-C₈H₁₇; R¹ = H

1f) R = n-C₈H₁₇; R¹ = CH₃

3a) R = CH₃; R¹ = H

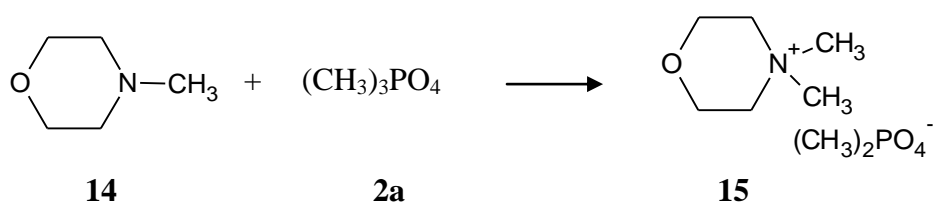
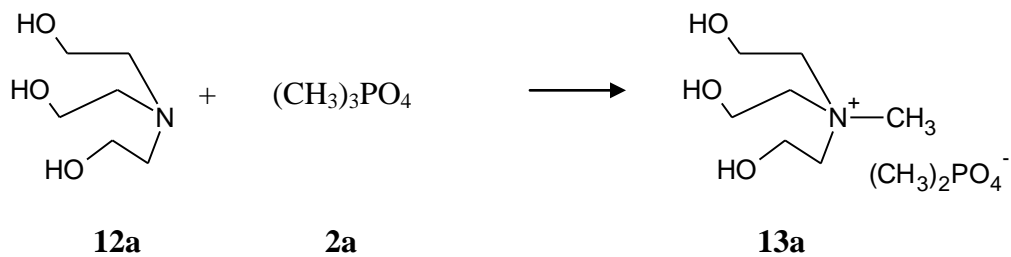
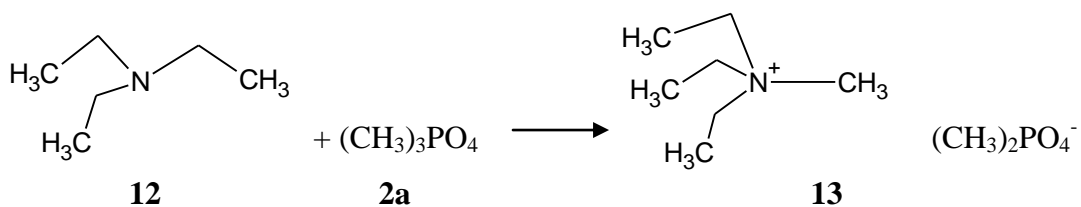
3b) R = CH₃; R¹ = CH₃

3c) R = n-C₄H₉; R¹ = H

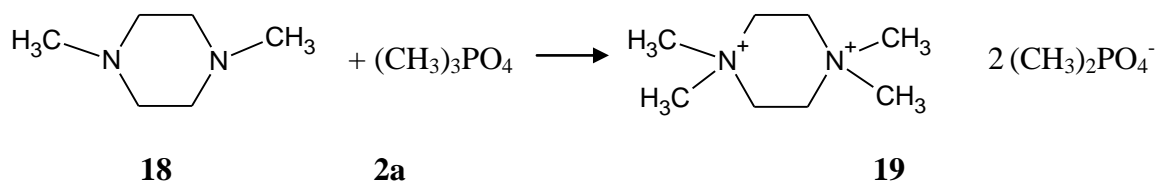
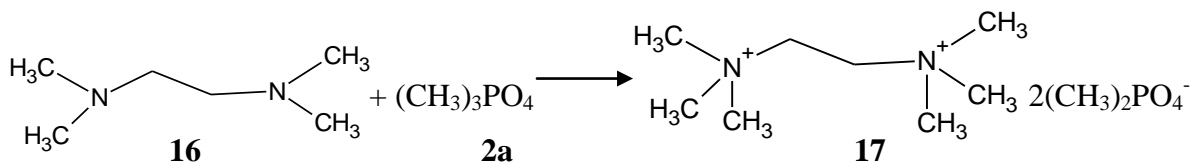
3d) R = n-C₄H₉; R¹ = CH₃

3e) R = n-C₈H₁₇; R¹ = H

3f) R = n-C₈H₁₇; R¹ = CH₃

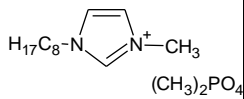
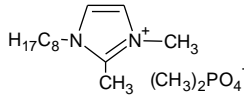


Dikatjonu JŠ iegūšanas reakcijas:



Darbā sintezētie jonu šķidrums

Nr. p.k.	Jonu šķidruma			Iznākums %	Kušanas temperatūra °C
	Nosaukums	Struktūrformula	Sav. nr.		
1.	1,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts		3a	95	eļļains šķidrums
2.	1,2-bis- trimetilamonioetāna bisdimetilfosfāts		17	88	222 - 223
3.	Trietilmetilamonija dimetilfosfāts		13	89	eļļains šķidrums
4.	Trietanolmetilamonija dimetilfosfāts		13a	87	viskozs šķidrums
5.	<i>N,N,N',N'</i> - tetrametilpiperazīnija bisdimetilfosfāts		19	70	>250
6.	4,4-dimetilmorfolīnija dimetilfosfāts		15	96	54 - 55
7.	1,2,3- trimetilimidazolijs dimetilfosfāts		3b	72	87-89
8.	1-butil-3-metil- imidazolijs dimetilfosfāts		3c	95	eļļains šķidrums
9.	1-butil-2,3-dimetil- imidazolijs dimetilfosfāts		3d	62	84-86

10.	1-oktil-3-metil- imidazolijs dimetilfosfāts		3e	76	eļļains šķidrums
11.	1-oktil-2,3- dimetilimidazolijs dimetilfosfāts		3f	87	123 - 125

Pēc sintēzes veikšanas un reakcijas maisījumu atdzesēšanas, acetonitrils tika ietvaicēts (ja tas bija pievienots sintēzes veikšanā) un visi iegūtie JŠ žāvēti pazeminātā spiedienā. JŠ tika uzglabāti cieši noslēgtos traukos to augstā higroskopiskuma dēļ.

Tabulā uzrādītās kušanas temperatūras mērītas, izmantojot instrumentu *Stuart SMP3*. Visi sintezētie JŠ iegūti ar vidēji augstiem līdz augstiem iznākumiem. Abi iegūtie dikatjonu JŠ ir cietas vielas ar kušanas temperatūru virs 200°C, tātad tie uzskatāmi par izkausētiem sāļiem. Imidazolu rindas JŠ novērojama pie otrā oglekļa atoma aizvietotāja ietekme uz JŠ agregātstāvokli. Ja pie otrā oglekļa atoma ir H atoms, tad JŠ ir šķidra viela, taču JŠ ir kristāliska viela, ja ūdeņraža atoma vietā ir metilgrupa. Abi amonija rindas JŠ ir šķidrās vielas, taču ar atšķirīgu viskozitāti, ko dod katjonā esošās hidroksilgrupas (**13a**). JŠ (**15**) ir kristāliska viela un tā kušanas temperatūra ir zemāka par triaizvietotu imidazolijs dimetilfosfātu kušanas temperatūrām.

2.1.2. Jonu šķidrums raksturošana

Iegūto JŠ kvalitātes novērtēšanai, struktūru pierādīšanai un pilnīgākai raksturošanai šajā darbā lietotas vairākas metodes. Sintezēto JŠ struktūras pierādīšanai galvenokārt izmantota ¹H KMR metode. Iegūto JŠ lietošanas iespēju novērtēšanai visnoderīgākā ir termogravimetrijas metode, kā arī tika izmērītas JŠ ūdens šķīdumu pH.

¹H KMR spektri

Lai raksturotu iegūtos jonu šķidrumus, ir uzņemti to ¹H KMR spektri DMSO-*d*₆, deiterēta ūdens vai hloroforma šķīdumos. Iegūtie dati apkopoti 2.2. tabulā, kurā aiz signāliem atbilstošajām ķīmiskās nobīdes δ skalas vērtībām (m.d.) iekavās norādīta signāla sašķelšanās aina (s – singlets, d – dublets, t – triplets, m – multiplikāts).

Salīdzinot eksperimentāli noteiktās ¹H KMR spektru signāliem atbilstošās δ vērtības ar literatūrā [5] norādītajām, var secināt, ka tās ir praktiski vienādas, kas pierāda iegūto JŠ identitāti. Dikatonu JŠ ir jauniegūti savienojumi, tāpēc par to spektriem nav literatūrā atrodama informācija, bet, tā kā visu jonu šķīdumu ¹H KMR spektros var atrast visus

nepieciešamos protonu rezonanses signālus (var atšķirt gan fosfāta anjonā esošo protonu, gan katjonā esošo protonu signālus), tad var uzskatīt, ka sintezētas vielas ir iegūtas un to struktūras atbilst patiesajām.

2.2. tabula

Sintezēto jonu šķidrumu ^1H KMR spektru dati

JŠ	Ārējais izskats	^1H KMR, δ , ppm			
		N- CH_3	N'- CH_3	P(O CH_3) $_2$	Pārējie protoni
3a	bezkrāsaina eļļa	3,88 (s)		3,53 (d)	8,66 (s) 7,42 (s)
17	balti kristāli	3,19 (s)		3,28 (d)	4,02 (s)
13	viegli iedzeltena eļļa	2,88(s)	–	3,26 (d)	1,19 (t) 3,23 (t)
13a	viskozs šķidrums	3,15 (s)		3,31 (d)	3,53 (t) 3,83 (s) 5,78 (s)
19	balti kristāli	3,27 (s)		3,33 (d)	3,86 (s)
15	balti kristāli	3,93 (s)	3,68 (t)	3,50 (d)	3,47 (d)
3b	balti kristāli	3,73 (s)		3,54 (d)	2,55 (s) 7,83 (s) 7,86 (s)
3c	iedzeltena eļļa	3,83 (s)	4,13 (t)	3,64 (d)	9,87 (s) 7,75 (s) 7,69 (s) 1,74 (m) 1,25 (m) 0,88 (t)
3d	balti kristāli	3,71(s)	4,75 (t)	3,53 (d)	7,61 (d) 2,57 (s) 1,65 (m) 1,24 (m) 0,85 (t)

3e	iedzeltena eļļa	3,87 (s)	4,17 (t)	3,26 (d)	9,47 (s) 7,82 (s) 7,75 (s) 2,58 (s) 1,78 (m) 1,24 (m) 0,85 (t)
3f	balti kristāli	3,76 (s)	4,11 (t)	3,23 (d)	7,71 (d) 7,69 (d) 2,58 (s) 1,70 (m) 1,24 (m)

Pētīto JŠ ūdens šķīdumu pH mērījumi

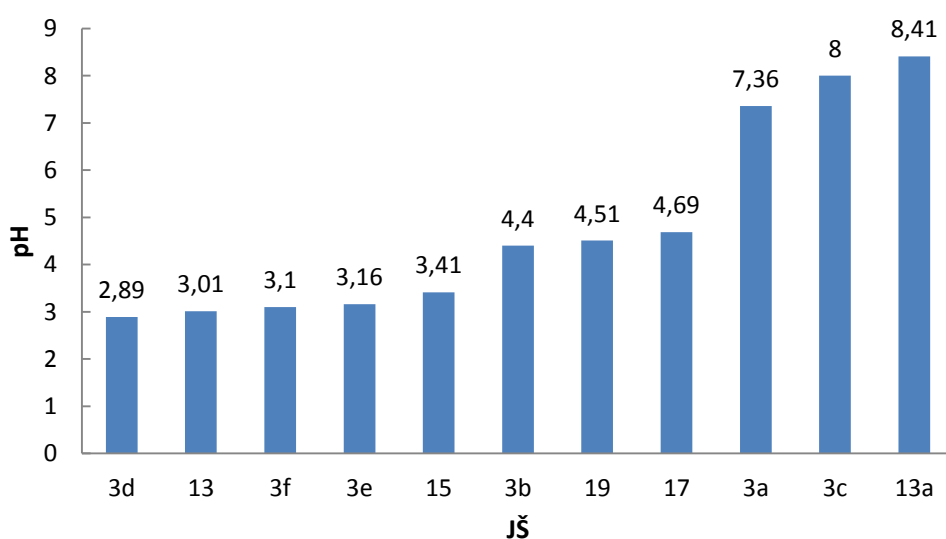
JŠ vide būtiski atšķiras no citu šķīdinātāju vidēm. Tajā papildus citām šķīdinātāja iedarbībām uz reakciju dalībniekiem nāk klāt JŠ anjona un katjona ietekme. Tas rada reakcijas vides situāciju, kuru pagaidām nav izdevies raksturot ar pH vai citu raksturlielumu. Lai tomēr salīdzinātu pētīto JŠ ietekmi, tika mēģināts noteikt to ūdens šķīdumu pH, cerot, ka patiesais šo JŠ skābums varētu mainīties līdzīgi šķīdumam ūdens vidē. Iegūtie mērījumi apkopoti 2.3. tabulā.

2.3. tabula

Ekspimentāli atrastās 0,1M JŠ ūdens šķīduma pH vērtības

JŠ	pH
3a	7,36
17	4,69
13	3,01
13a	8,41
19	4,51
15	3,41
3b	4,40
3c	8,00
3d	2,89
3e	3,16
3f	3,10

Redzams, ka sintezēto JŠ ūdens šķīdumu pH vērtības ir intervālā no 2,89 līdz 8,41, tātad vide ir gan skāba, gan bāziska. Par visskābāko JŠ var uzskatīt JŠ (**3d**), jo tā pH vērtība ir viszemākā, bet visbāziskākais ir JŠ (**13a**), ko var skaidrot ar tā struktūrā esošajām hidroksilgrupām. Tas novērojams arī salīdzinot iegūtās pH vērtības JŠ (**13**) un JŠ (**13a**), kuru struktūra ir līdzīga (atšķiras ar hidroksilgrupu esamību), taču ūdens šķīduma pH JŠ (**13**) ir 3,01, bet JŠ (**13a**) ir 8,41. Salīdzinot iegūtās pH vērtības JŠ (**3a**) un JŠ (**3b**), JŠ (**3c**) un JŠ (**3d**), var secināt, ka, ja pie otrā C atoma ir metilgrupa, nevis H atoms, JŠ ir skābāks, taču šī tendence neuzrādās salīdzinot JŠ (**3e**) un JŠ (**3f**), kuru struktūras arī atšķiras tikai ar metilgrupu pie otrā C atoma.



2.1. att. JŠ ūdens šķīduma pH vērtību pieauguma secībā

Grafikā redzams, ka lielākā daļa sintezēto JŠ ūdens šķīdumu vides ir skābas, tikai trīs no visiem sintezētajiem JŠ uzrāda bāzisku vidi.

TG/DTA analīze

Lai noteiktu sintezēto JŠ kušanas un/vai sadalīšanās temperatūru, daļai JŠ tika veikta vienlaicīga termogravimetriskā un diferenciāli termiskā analīze. Pēc iegūtajām termogrammām var noteikt vielas masas zudumus, paaugstinoties temperatūrai, iespējamo ūdens mitruma daudzumu JŠ paraugā, kā arī kušanas un/vai sadalīšanos temperatūru. 2.4.tabulā norādīti JŠ, kuriem tika veikta TG/DTA analīze, kā arī to kušanas (ja JŠ istabas temperatūrā ir cieta viela)/sadalīšanās temperatūras.

JŠ noteiktās kušanas/sadalīšanās temperatūras

JŠ	JŠ agregātstāvoklis istabas t°C	Temperatūra °C
3a	Eļļains šķidrums	200
17	Balti kristāli	222
13	Eļļains šķidrums	275
19	Balti kristāli	270
3b	Balti kristāli	89
3c	Eļļains šķidrums	319

JŠ (**3a**), JŠ (**13**) un JŠ (**3c**) uzrādīta sadalīšanās temperatūra, JŠ (**17**), JŠ (**19**) un JŠ (**3b**) uzrādīta kušanas temperatūra. Pēc tabulas redzams, ka visu JŠ sadalīšanās temperatūra ir virs 200 °C, tātad tie ir piemēroti reakciju veikšanām augstās temperatūrās.

JŠ kušanas temperatūras ir krasi atšķirīgas, piemēram JŠ (**3b**) kušanas temperatūra ir 89°C, taču JŠ (**19**) kušanas temperatūra 270 °C. Imidzolu rindas dimetilfosfātu JŠ, kas istabas temperatūrā ir cietas vielas, kušanas temperatūra ir zem 100°C, tāpēc tie uzskatāmi par jonu šķidrumiem, taču JŠ (**17**) un JŠ (**19**) to augstās kušanas temperatūras dēļ uzskatāmi par izkausētiem sāļiem.

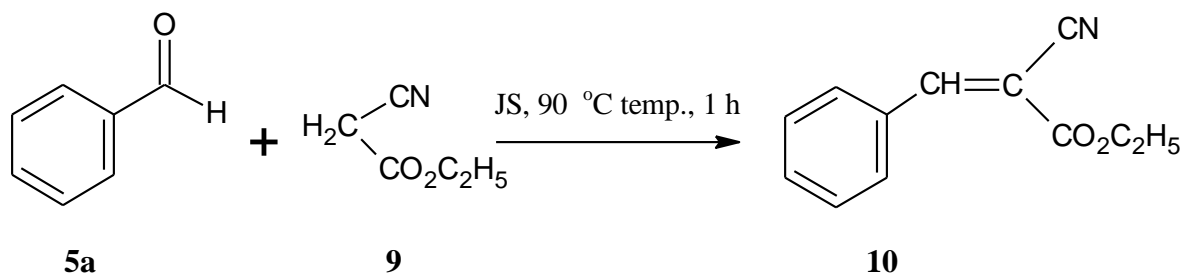
Pēc masas zudumu līknes termogrammā noteiktais ūdens daudzums visos JŠ nepārsniedza 3%, tas liecina par to izteikto higroskopiskumu. Izvērtējot iegūtās sadalīšanās temperatūras, var secināt, ka iegūtie JŠ ir noderīgi sintēžu veikšanai tajos (vairumā gadījumu vismaz līdz 200°C. Šīs temperatūras tālu pārsniedz to, kas tika lietota tālāk pētītajās kondensācijas reakcijās (90°C).

2.2. Kondensācijas reakcijas sintezētajos jonu šķidrumos

Jonu šķidrumiem, atšķirībā no klasiskajiem organiskajiem šķīdinātājiem, piemīt vēl papildus ietekme uz reakciju dalībniekiem - jonu šķidrums un reaģenta jonu sadarbība, un tā varētu būtiski ietekmēt reakcijas norisi. Organiskajā sintēzē JŠ parasti lieto vai nu kā katalizatorus vai kā šķīdinātājus, bet katru atsevišķi, nevis abus kopā. Tāpēc tika izvēlēta kondensācijas reakcija, kurā dialkylfosfātu jonu šķidrums reakcijā vienlaicīgi darbojas kā šķīdinātājs un šīs reakcijas katalizators. Par reaģentiem tika izvēlēts benzaldehīds un

etilcianoacetāts, kuriem piemīt pietiekoši augsta reaģētspēja, lai vidēji bargos apstākļos veidotu kondensācijas reakcijas produktu – nepiesātinātas skābes esteri (**10**).

Etil-2-ciano-3-fenilpropenoāta (**10**) sintēze tika veikta līdzīgi kā literatūrā [23] minētajā metodē, un tā notiek saskaņā ar reakcijas vienādojumu:

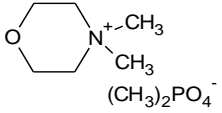
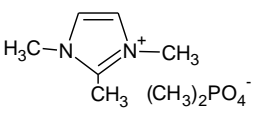
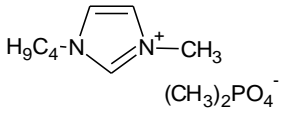
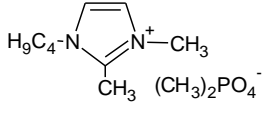
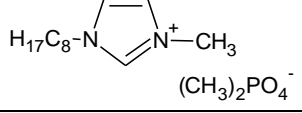
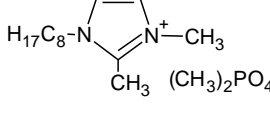


Kondensācijas reakcijas tika veiktas visos iepriekš sintezētajos dimetilfosfāta anjona saturošajos JŠ, pēc tam salīdzinot iegūto izolēto produktu iznākumu. Reakcijas tika veiktas 90°C temperatūrā 1 stundu. Iegūtais produkts visās reakcijās no reakcijas maisījuma tika ekstrahēts ar dietilētri un pārkristalizēts no etanola. Sintezētajām vielām noteikta kušanas temperatūra, lai novērtētu to kvalitāti. Iegūtie rezultāti apkopoti 2.5. tabulā.

2.5. tabula

Jonu šķidrums vidēs sintezētā etil-2-ciano-3-fenilpropenoāta (**10**) iznākums

	Reakcijas vide - JŠ	Iznākums, %*
3a	 $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{CH}_3$ $^-\text{PO}_4(\text{CH}_3)_2$	84
17	 $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $2 (\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$	79
13	 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{H}_3\text{C}$ $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$	80
13a	 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{HO}$ $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$	86
19	 $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ $2 \text{PO}_4(\text{CH}_3)_2^-$	65

15		94
3b		84
3c		77
3d		86
3e		88
3f		77

* No 0,53 g (5 mmol) benzaldehīda un 0,57 g (5 mmol) etilcianoacetāta reakcijas izolēta produkta iznākums.

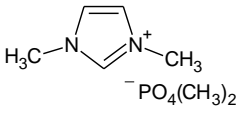
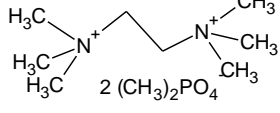
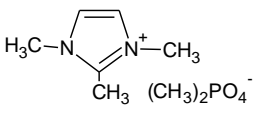
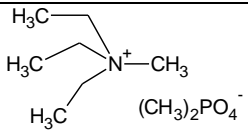
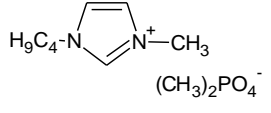
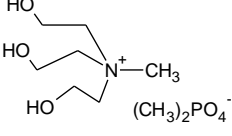
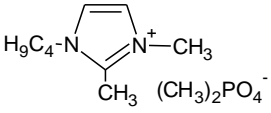
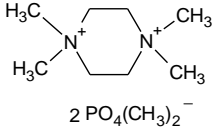
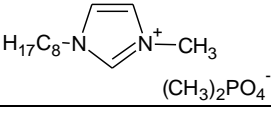
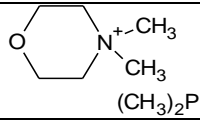
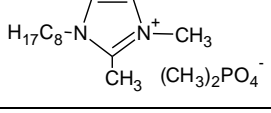
Lai salīdzinātu iegūtos reakciju iznākumus un iegūtu ticamākus rezultātus, reakcijas katrā jonu šķīdumā veiktas atkārtoti. 2.5. tabulā norādīti reakcijas iznākumu vidējās vērtības (aprēķinot vidējās vērtības, ņemta vērā apšaubāmo rezultātu iespējamā rupjā kļūda, kas aprēķināta pēc Diksona kritērija 90% varbūtībai).

Izmērītā iegūtās vielas kušanas temperatūra un ^1H KMR atbilst literatūrā dotajai, tātad iegūtā viela ir *trans*-etil-2-ciano-3-fenilpropenoāts (**10**).

Dimetilfosfātu JŠ salīdzināšana

2.6. tabulā sintezētie dimetilfosfātu JŠ sadalīti pēc katjona struktūras aromātiskajos un alifātiskajos JŠ, kā arī apkopoti reakcijas produktu iznākumi.

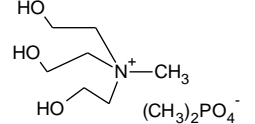
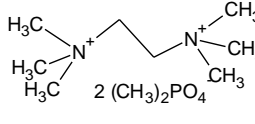
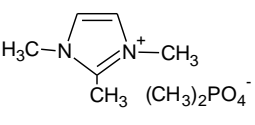
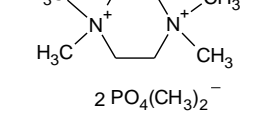
Aromātisko un aromātisko JŠ sadalījums un reakcijas iznākumi %

Reakcijas vide (JŠ) Aromātiskie	JŠ	Iznākums %	Reakcijas vide (JŠ) Alifātiskie	JŠ	Iznākums %
	3a	84		17	79
	3b	84		13	80
	3c	77		13a	86
	3d	86		19	65
	3e	88		15	94
	3f	77			

Aromātiskie JŠ šajā gadījumā visi ir imidazolu rindas JŠ ar atšķirīgām aizvietotājgrupām. Salīdzinot reakciju iznākumus, redzams, ka nedaudz augstāki iznākumi ir aromātiskajos JŠ (vid. iznākums 83%), alifātiskajiem JŠ tas ir 81%, taču visaugstākais reakcijas iznākums ir JŠ (**15**), kas ir alifātiskais, tāpēc var uzskatīt, ka Knēvenāgela kondensācijas reakcijas iznākumu neietekmē tas, vai dimetilfosfāta anjona saturošie JŠ ir ar alifātisku vai aromātisku katjonu.

Tālāk 2.7. tabulā salīdzināta informācija par reakciju iznākumiem monokatjonu un dikatjonu JŠ; tabulā attēloti tikai pāris monokatjonu JŠ, taču reakcijas vidējais iznākums rēķināts pēc iegūtajiem rezultātiem visos sintezētajos monokatjonu rindas JŠ.

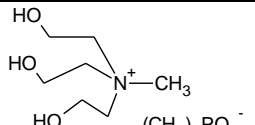
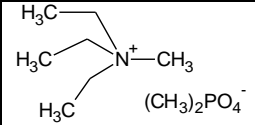
Reakcijas iznākumu salīdzinājums monokatjonu un dikatjonu JŠ

Reakcijas vide (JŠ) Monokatjonu	JŠ nr.	Iznākums, %	Reakcijas vide (JŠ) Dikatjonu	JŠ nr.	Iznākums, %
	13a	86		17	79
	3b	84		19	65
		84			72

Salīdzinot kondensācijas reakcijas iznākumus monokatjonu un dikatjonu JŠ, ievērojami augstāki rezultāti novērojami monokatjonu rindas JŠ; visu monokatjonu rindas dimetilfosfātu JŠ vidējais iznākums ir 84 %, dikatjonu JŠ - 72 %. Fakta izskaidrošanai būs nepieciešami tālāki pētījumi.

Zemāk attēlotajā 2.8. tabulā salīdzināti reakcijas iznākumi JŠ ar atšķirīgu hidrofobumu.

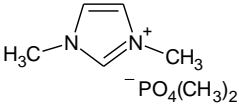
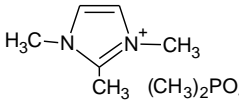
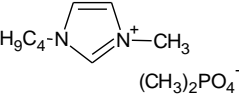
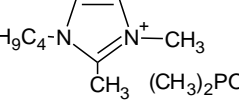
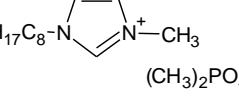
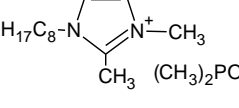
Reakcijas iznākumi JŠ ar atšķirīgu hidrofobumu

Reakcijas vide (JŠ)	JŠ nr.	Iznākums, %	Reakcijas vide (JŠ)	JŠ nr.	Iznākums, %
	13a	86		13	80

Abu tabulā attēloto JŠ struktūra atšķiras tikai ar hidroksilgrupu skaitu tajos, kur JŠ (**13a**) tās ir trīs, taču JŠ (**13**) - neviena, un tāpēc JŠ (**13a**) ir ar augstāku hidrofilītāti. Salīdzinot reakcijas iznākumus, JŠ ar augstāku hidrofilītāti iznākums ir par 6 % augstāks. Iespējams, tas skaidrojams ar Knēvenāgela reakcijas norisi, kurā atšķēlas ūdens. Lai pārliecinātos par šo tendenci, būtu jāsalīdzina iznākumi vairākos JŠ ar atšķirīgu hidrofobumu.

Palielināta garuma alkilķēdes JŠ katjoniem palielina to hidrofobumu. Tāpēc 2.9. tabulā attēloto JŠ reakciju iznākumus var salīdzināt pēc katjonā esošās alkilķēdes garuma, kā arī spriest par to, kādu ietekmi dod metilgrupa pie 2. oglekļa atoma.

Reakciju iznākumi savstarpēji salīdzināmos JŠ

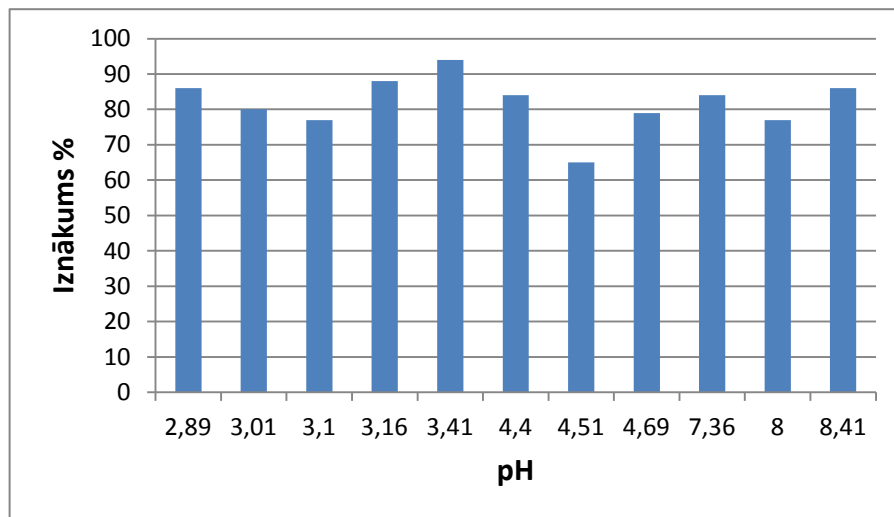
Reakcijas vide (JŠ)	JŠ nr.	Iznākums, %	Reakcijas vide (JŠ)	JŠ nr.	Iznākums, %
	3a	84		3b	84
	3c	77		3d	86
	3e	88		3f	77

Tabulas kolonnā virzienā uz leju attēloti JŠ, palielinoties alkilķēdes garumam pie to slāpekļa atoma. Pēc iegūtajiem iznākumiem redzams, ka nekāda sakarība nav novērojama, tātad alkilķēdes garums reakcijas produkta iznākumu praktiski neietekmē.

Salīdzinot JŠ katjonu struktūras rindā, redzams, ka kreisajā tabulas pusē attēlojamiem JŠ pie otrā C atoma ir H atoms, taču labajā pusē attēlojamiem JŠ H atoms aizvietots ar metilgrupu. Zināms, ka metilgrupa ietekmē JŠ agregātstāvokli, jo visi JŠ, kas atrodas tabulas kreisajā pusē, istabas temperatūrā ir šķīdras vielas, labajā pusē – cietas, kristāliskas vielas. Salīdzinot reakcijas iznākumus, JŠ (**3a**) un JŠ (**3b**), redzams, ka iegūtie rezultāti ir vienādi. JŠ (**3c**) un JŠ (**3d**) reakcijas produkta iznākums atšķiras par gandrīz 10 % (augstāks iznākums JŠ (**3d**), kur H atomu aizvieto metilgrupa), arī salīdzinot JŠ (**3e**) un JŠ (**3f**) reakcijas produkta iznākums atšķiras par gandrīz 10 %, taču augstāks rezultāts novērojams JŠ (**3e**), kur H atoms nav aizvietots. Tātad var secināt, ka arī aizvietotājgrupa (šajā gadījumā metilgrupa) dimetilfosfāta anjona saturošo JŠ katjona struktūrā reakcijas produktu neietekmē.

JŠ ūdens šķīduma pH ietekme uz Knēvenāgela kondensācijas reakciju

Kaut arī pagaidām nav iespējams uzzināt JŠ kā vides patieso skābumu, ieskatu par to varētu sniegt šo JŠ ūdens šķīdumu pH vērtības. 2.2. attēlā jonu šķīdumu ūdens šķīdumu pH vērtības sakārtotas augošā secībā, kā arī parādīti Knēvenāgela kondensācijas rezultāti dažāda šī „pseido-skābuma” ietekmē.



2.2.att. Reakciju iznākumi % atkarībā no JŠ ūdens šķīduma pH.

Grafikā redzams, ka JŠ ūdens šķīduma pH vērtība, tātad JŠ skābums vai bāziskums, praktiski neietekmē kondensācijas reakcijas iznākumu.

Tādējādi iegūtie rezultāti rāda, ka lietoto JŠ katjonu struktūru dažādās izmaiņas nebūtiski ietekmē pētītās kondensācijas reakcijas iznākumu.

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. Izmantotie reaģenti un palīgvielas

Izmantotās vielas un to raksturojums:

- trimetilfosfāts – $C_3H_5O_4P$, 97%, analītiski tīrs, *Aldrich*;
- 1-metilimidazols – $C_4H_6N_2$, 99%, analītiski tīrs, *Alfa Aeser*;
- etilcianoacetāts – $C_5H_7O_2N$, $\geq 98\%$, analītiski tīrs, *Aldrich*;
- benzaldehīds – C_6H_5CHO , *Peaxum*, pārdestilēts pazeminātā spiedienā;
- dietilēteris – $C_4H_{10}O$, 99,7%, žāvēts ar KOH, *Ing. Petr – PENTA*;
- acetonitrils – CH_3CN , žāvēts ar P_2O_5 , destilēts, *SIA enola*;
- etanols – C_2H_5OH , 96,4%, *SIA Farma Balt*;
- trietilamīns – $C_6H_{16}N$, pārdestilēts, žāvēts, $>99\%$;
- *N,N,N',N'*-tetrametiletilēndiamīns – $C_6H_{16}N_2$ žāvēts, pārdestilēts, *Merck*;
- 1,4-dimetilpiperazīns - $C_6H_{14}N_2$ 98%, *Alfa Aese*;
- 1,2-dimetilimidazols - $C_5H_8N_2$, 98%, analītiski tīrs, *Alfa Aesar*;
- 1-butylimidazols – $C_7H_{12}N_2$, 98%, *Aldrich*;
- 4-metilmorfolīns – $C_5H_{11}ON$, $\leq 98\%$, *Merck*;
- imidazols – $C_3H_4N_2$, *LobaFeincheimie*;
- tetrahidrofurāns – C_4H_8O , žāvēts ar P_2O_7 , pārdestilēts;
- 1-bromoktāns – $CH_3(CH_2)_7Br$ 99%, *Aldrich*;
- 2-metilimidazols – $C_4H_6N_2$, 99%, *Aldrich*;
- 1-butilbromīds - C_4H_9Br , 99%, pārdestilēts, *Aldrich*;
- trietanolamīns – $C_6H_{15}NO_3$, analītiski tīrs, *Penta Enola SIA*

3.1. tabulā parādītas visu lietoto izejvielu, reaģentu un šķīdinātāju fizikālās īpašības.

3.1. tabula

Darbā izmantoto vielu fizikālās īpašības[33]

Viela	Molmasa, g/mol	Blīvums, g/ml	Kušanas temperatūra, °C	Viršanas temperatūra, °C
trimetilfosfāts	140,07	1,197	-46	197
1-metilimidazols	82,10	1,03	-6	198

trietilamīns	101,19	0,726	-115	89-90
<i>N,N,N,N'</i> - tetrametiletilēndiamīns	116,2	0,775	-59	121
1,4-dimetilpiperazīns	114,19	0,844	-11	131 - 132
etilcianoacetāts	113,11	1,063	-22	208 - 210
benzaldehīds	106,12	1,045	-26	178 - 179
dietilēteris	74,12	0,706	-116	34,6
acetonitrils	41,05	0,781	-46	81 - 82
etanols	46,07	0,789	-114	78,4
1,2-dimetilimidazols	96,13	1,084	37-39	204
1- butilimidazols	124,18	0,945	–	114 - 116
4-metilmorfolīns	101,15	0,92	-66	115 - 116
imidazols	68,08	1,23	88 - 91	256
1-bromoktāns	193,12	1,118	-55	201
2-metilimidazols	82,10	–	142 - 143	267 - 268
1-butilbromīds	137,03	1,276	-112	100 - 104
trietanolamīns	149,19	1,124	18 - 21	190 - 193
tetrahidrofurāns	72,11	0,889	-108	65 - 67

3.2. Izmantotā aparatūra un iestatījumi

¹H KMR spektroskopija. Analizējamo vielu spektrus uzņēma DMSO-*d*₆ vai hloroforma šķīdumā ar instrumentu Varian 400 MR, ķīmiskās nobīdes mērīja attiecībā pret trimetilsilānu (TMS) kā iekšējo standartu.

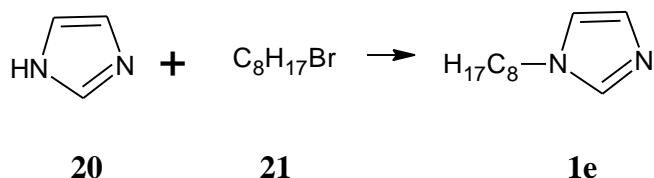
Diferenciāli termiskā analīze/termogravimetrija (DTA/TG). Paraugu termiskā izturība un sadalīšanos gaisa klātbūtnē pētīja ar iekārtu *Shimadzu Thermal Analyzer DTG-60* temperatūras intervālā 30 – 300...400°C. Temperatūra tika celta ar ātrumu 10 °C/min, līdz analīzes beigu temperatūrai, atkarībā no analizētā parauga stabilitātes. Salīdzināmā viela bija alumīnija oksīds un izmantoto tīģelišu materiāls – alumīnijs, inertā atmosfērā.

JŠ ūdens šķīdumu *pH* noteikšana. Paraugu ūdens šķīdumu *pH* noteica ar *pH*-metru *Adrona AD1 405*. Kā elektrodu izmantoja stikla elektrodu *Hamilton*.

Pagatavoja 0,1 M JŠ - ūdens šķīdumu 50 mL mērkolbā. Uz analītiskajiem svāriem atsevišķā 50 mL vārglāzē iesvēra aprēķināto attiecīgā JŠ masu, to kvantitatīvi pārnesa atsevišķā 50 mL mērkolbā, atšķaidīja ar destilētu ūdeni līdz atzīmei un rūpīgi samaisīja. JŠ *pH* tika mērīts ar kalibrētu elektronisko *pH*-metru, līdz *pH*-metra rādījums ir nostabilizējies. Pirms katra mērījumu elektrodu mazgāja ar destilētu ūdeni. Līdzīgi pagatavoja arī citus 0,1 M JŠ ūdens šķīdumus un noteica tiem *pH*.

3.3. Imidazolu sintēze

Lai sintezētu 1-oktil-3-metilimidazoliu dimetilfosfātu, kā izejviela nepieciešams 1-oktilimidazols. Tas nav komerciāli pieejams, tāpēc tas tika sintezēts laboratorijā.



Izžāvētā 250 mL apaļkolbā 1,6 g NaH izšķīdināja 30mL sausa THF, izpūta ar argonu. Citā apaļkolbā 2,2 g imidazola izšķīdināja 70 mL sausa THF, izpūta ar argonu. NaH reakcijas maisījumam (RM), dzesējot ledus vannā, ar šļirci pievienoja imidazola RM. Kad viss bija pievienots un gāzes izdalīšanās vairs nebija novērojama, kolbu izcēla no ledus vannas un turpināja maisīt istabas temperatūrā. 6,4 g 1-brombutānu izšķīdināja 7,5mL THF, izpūta ar argonu un ar šļirci pamazām pievienoja pārējam RM. Kad viss bija pievienots, kolbas saturu maisīja istabas temperatūrā 19h, tad karsēja 65°C 15h. Atzesēja, pievienoja dažus pilienus H₂O, ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā. Ekstrahēja ar dietilēteri, mazgāja ar H₂O. H₂O slāni 3x izekstrahēja ar dietilēteri, organiskos slāņus apvienoja, žāvēja ar iepriekš izkarsētu b/ū MgSO₄ ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā. Lai pārlicinātos par iegūto vielu, tika veikta plānslāņa hromatogrāfija (eluents – metanols:dihlormetāns attiecībā 1:6). Žāvēja 60°C 1,5h. Iegūti 4,9 g bezkrāsaina šķīduma ar 83% iznākumu.

Līdzīgi pagatavoja arī 1-butil-2-metilimidazolu (**1d**), kas arī nav komerciāli pieejams (kā izejvielas 2-metilimidazols un 1-butilbromīds). Iegūtā viela – iedzeltens šķīdums ar 79% iznākumu.

3.4. Monokatjonu jonu šķidrumu sintēze

1,3-Dimetilimidazolijs dimetilfosfāts (3a)

Trīskaklu 50 mL izzāvētā apaļkolbā ielēja 8,2 g (0,1 mol) 1-metilimidazola zem argona atmosfēras. No pilināmās piltuves pakāpeniski pievienoja 14 g (0,1 mol) trimetilfosfāta, maisījumu enerģiski maisot ar magnētisko maisītāju istabas temperatūrā. Kad viss reģents bija piepilināts, veidojās homogēns caurspīdīgs šķīdums. Kolbu ievietoja glicerīna vanniņā un sāka maisot pakāpeniski celt temperatūru. Kolbas saturu karsēja 24 h 80 °C temperatūrā, nepārtraucot maisīšanu. Pēc tam iegūto jonu šķidrumu vairākkārtīgi mazgāja ar dietilētera pārākumu (pēc tilpuma). Šķīdumu ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā un žāvēja ~ 4 h 80 °C temperatūrā pazeminātā spiedienā (0,5 Torr). Ieguva 21 g (95%) dzeltena viskoza šķidrums.

¹H KMR spektrs (400 MHz, D₂O δ): 8.66 (1 H, s, NCHN); 7.42 (2 H, s, NCH=CHN); 3.88 (6 H, s, CH₃NCHNCH₃); 3.53 (6 H, d, P(OCH₃)₂) m.d.

Trietilmetilamonija dimetilfosfāts (13)

Izzāvētā 50 mL apaļkolbā ielēja 14 mL (0,1 mol) pārdestilēta trietilamīna zem argona atmosfēras. Ar šļirci pievienoja 12 mL (0,1 mol) trimetilfosfāta, maisījumu enerģiski maisot ar magnētisko maisītāju istabas temperatūrā. Kad viss reģents bija piepilināts, veidojās dzidrs, bezkrāsains šķīdums. Kolbu ievietoja glicerīna vanniņā un sāka maisot pakāpeniski celt temperatūru. Kolbas saturu karsēja 48 h 80 °C temperatūrā. Reakcijas maisījumu ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā. Iegūto šķīdumu 15 min. 80°C mazgāja ar etilacetātu. Šķīdumu ietvaicēja ar rotācijas ietvaicētāju, 3x mazgāja ar dietilēteri. Vēlreiz ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā un žāvēja ~ 3 h 80 °C temperatūrā pazeminātā spiedienā (0,5 Torr). Ieguva 21 g (89%) mazliet iedzeltena viskoza šķidrums.

¹H KMR spektrs: (400 MHz, DMSO, δ): 3.23 (6H, t, N(CH₂)₃); 1.19 (9H, m, N(CH₂)₃(CH₃)₃); 2.88 (3 H, s, NCH₃); 3.26 (6 H, d, P(OCH₃)₂) m.d.

1,2,3-Trimetilimidazolijs dimetilfosfāts (3b)

Sausā 100 mL apaļkolbā iesvēra 9,6 g (0,1mol) 1,2-dimetilimidazolu, pievienoja ~20mL acetonitrila. Argona atmosfērā ar šļirci lēnām piepilināja trimetilfosfātu, vēl 15 min. maisīja istabas temperatūrā argona atmosfētā. Kolbas saturu maisot vārīja 80°C 24h. Izkrita baltas nogulsnes. Filtrēja ar vakuumsūkni, uz filtra mazgāja ar acetonitrilu. Ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā 40°C 45 min. Vielu žāvēja vakuumpistolē 40°C (0,5 Torr) 24h. Iegūta balta, kristāliska viela (72%).

^1H KMR spektrs: (400 mHz, DMSO- d_6 , Me_4Si , δ): 7.83 (1H, s, $\text{NCH}=\underline{\text{CHN}}$); 7.76 (1 H, s, $\text{NCH}\underline{\text{CHN}}$); 3.73 (6 H, s, $\underline{\text{CH}_3}\text{NCH}_2\text{NCH}_3$); 3.54 (6 H, d, $\text{P}(\text{O}\underline{\text{CH}_3})_2$); 2.55 (3H, s, $\text{NC}(\underline{\text{CH}_3})\text{N}$) m.d.

1-Butil-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts (3c)

Izšāvētā 50 mL apaļkolbā iesvēra 12 g (0,1 mol) butilimidazolu. Ar magnētisko maisītāju enerģiski maisīja 15 min. zem argona atmosfēras, ar šļirci pamazām pievienoja 12 mL (0,1 mol) trimetilfosfātu. Turpināja maisīt vēl 20 min. zem argona atmosfēras, ielika glicerīna vanniņā un pakāpeniski cēla temperatūru, maisot karsēja 24 h 80°C . Iegūtā viela gaiši dzeltena, viskoza. Mazgāja 3x ar dietilēteri. Ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā un žāvēja pazeminātā spiedienā (0,5 Torr) 3 h. Iegūta iedzeltena, viskoza viela (95%).

^1H KMR spektrs: (400 mHz, DMSO- d_6 , Me_4Si , δ): 9.87 (1 H, s, $\text{N}\underline{\text{CHN}}$); 7.75 (1H, s, $\text{NCH}\underline{\text{CHN}}$); 7.69 (1 H, s, $\text{NCH}=\underline{\text{CHN}}$); 4.13 (2 H, t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{CH}_2}\text{N}$); 3.83 (3 H, s, $\underline{\text{CH}_3}\text{N}$); 3.64 (6 H, d, $\text{P}(\text{O}\underline{\text{CH}_3})_2$); 1.74 (2H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{N}$); 1.25 (2H, m, $\text{CH}_3\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 0.88 (3H, t, $\underline{\text{CH}_3}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$) m.d.

4-Dimetilmorfolīnijs dimetilfosfāts (15)

Izšāvētā 50 mL apaļkolbā zem argona atmosfēras ievietoja 2,5 g (0,025 mol) 4-metilmorfolīnu, pievienoja 5 mL acetonitrila, enerģiski maisot ar magnētisko maisītāju zem argona atmosfēras ar šļirci pamazām pievienoja 2,9 mL (0,025 mol) trimetilfosfāta. Reakcijas maisījumu maisīja istabas temperatūrā vēl 15 min. Kolbu ielika glicerīna vanniņā, cēla temperatūru, turpināja maisīt 80°C 30 h. Izgulsnējās iedzeltena viela. Ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā 15 min. 40°C , iegūto vielu mazgāja ar treš-butilmetilēteri. Ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā un žāvēja pazeminātā spiedienā (0,5 Torr) 24h. Iegūta balta, kristāliska viela (96%).

^1H KMR spektrs: (400mHz, CHCl_3 - d_6 , Me_4Si , δ): 3.93 (4 H, s, $\text{OCH}_2\underline{\text{CH}_2}\text{N}$); 3.68 (4 H, t, $\text{OCH}_2\underline{\text{CH}_2}\text{N}$); 3.50 (6 H, d, $\text{P}(\text{O}\underline{\text{CH}_3})_2$); 3.48 (6 H, d, $\text{N}(\underline{\text{CH}_3})_2$) m.d.

1-Oktil-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts (3e)

Izšāvētā 50 mL apaļkolbā ievietoja 4,9 g (0,027 mol) oktilimidazolu zem argona atmosfēras. Enerģiski maisot ar magnētisko maisītāju oktilimidazolam ar šļirci pamazām pievienoja 3,2mL (0,027 mol) trimetilfosfātu, turpināja maisīt zem argona atmosfēras vēl 15 min. Ielika glicerīna vanniņā, cēla temperatūru un kolbas saturu maisot karsēja 80°C temperatūrā 24 h. Ieguva iedzeltenu, viskozu šķīdumu, kuru 3 reizes mazgāja ar dietilētera

pārākumu, ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā un žāvēja pazeminātā spiedienā (0,5 Torr) 3 h 60°C. Ieguva iedzeltenu, viskozu šķīdumu (76%).

¹H KMR spektrs: (400 MHz, DMSO-d₆, δ): 9.47 (1H, s, NCHN); 7.82 (1H, NCH=CHN); 7.75 (1H, NCH=CHN); 4.17 (2 H, t, CH₃(CH₂)₆CH₂N); 3.87 (3H, s, CH₃N); 3.26 (6H, d, P(OCH₃)₂); 2.58 (3H, s, NC(CH₃)N); 1.78 (2H, pentets, CH₃CH₂CH₂(CH₂)₅N); 1.24 (10H, m, CH₃(CH₂)₅CH₂CH₂N); 0.85 (3H, t, CH₃(CH₂)₇N) m.d.

1-Oktil-2,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts (3f)

1-oktil-3-metilimidazolu (12 g; 0,059 mol) un trimetilfosfātu (8,3 g; 0,059 mol) enerģiski maisīja istabas temperatūrā argona atmosfērā, pēc tam kolbu ielika glicerīna vanniņā un turpināja maisīt 80°C 1 h, reakcijas maisījumam pievienoja 20 mL acetonitrila un turpināja maisīt 23 h 80°C. Kolbu atstāja istabas temperatūrā un 2 reizes mazgāja ar acetonitrilu un žāvēja vakuumā (2 Torr) 4 stundas 80°C temperatūrā. Ieguva baltu, kristālistu vielu (87%).

¹H KMR spektrs: (400 MHz, DMSO-d₆, δ): 7.71 (1H, d, NCH=CHN); 7.69 (1H, d, NCH=CHN); 4.11 (2 H, t, CH₃(CH₂)₆CH₂N); 3.76 (3H, s, CH₃N); 3.23 (6H, d, P(OCH₃)₂); 2.58 (3H, s, NC(CH₃)N); 1.70 (2H, m, CH₃CH₂CH₂(CH₂)₅N); 1.24 (10H, m, CH₃(CH₂)₅CH₂CH₂N); 0.85 (3H, t, CH₃(CH₂)₇N) .m.d.

1-Butil-2,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts (3d)

Izžāvētā 50 mL apaļkolbā ievietoja 3,6 g (0,026 mol) butilmetilimidazolu zem argona atmosfēras. Enerģiski maisot ar magnētisko maisītāju kolbā ar šļirci pamazām pievienoja 3,0 mL (0,026 mol) trimetilfosfātu, turpināja maisīt zem argona atmosfēras vēl 15min. Ielika glicerīna vanniņā, cēla temperatūru un kolbas saturu maisot karsēja 80°C temperatūrā 24 h. Ieguva mazliet brūnu kristālistu vielu. Mazgāja ar aukstu dietilēteri. Filtrēja pazeminātā spiedienā, uz filtra mazgāja ar acetonitrilu. Ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā, JŠ bija mazliet brūngans, kristālists. Vēlreiz mazgāja ar auksta dietilētera pārākumu. Ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā un žāvēja pazeminātā spiedienā (0,5 Torr) 24 h. Iegūta gandrīz balta kristālistiska viela (62 %).

¹H KMR spektrs: (400 mHz, DMSO-d₆, Me₄Si, δ): 7.61 (2H, d, NCH=CHN); 4.75 (2 H, t, CH₃CH₂CH₂CH₂N); 3.71 (3 H, s, CH₃N); 3.53 (6 H, d, P(OCH₃)₂); 2.57 (3H, s, NC(CH₃)N); 1.65 (2H, m, CH₃CH₂CH₂CH₂N); 1.24 (2H, m, CH₃CH₂CH₂CH₂N); 0.85 (3H, t, CH₃CH₂CH₂CH₂N) m.d.

Trietanolmetilamonija dimetilfosfāts (13a)

Izzāvētā 25 mL apaļkolbā ievietoja 7,5 g (0,05 mol) trietanolamīnu zem argona atmosfēras. Enerģiski maisot ar magnētisko maisītāju kolbā ar šļirci pamazām pievienoja 5,8 mL (0,05 mol) trimetilfosfātu, turpināja maisīt zem argona atmosfēras vēl 15 min. Ielika glicerīna vanniņā un kolbas saturu maisot karsēja 80°C temperatūrā 24 h. Ieguva ļoti viskozu gaiši oranžu šķīdumu. Vairākas reizes mazgāja ar dietilētera pārākumu. Ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā un žāvēja pazeminātā spiedienā (0,5 Torr) 3 h. Ieguva ļoti viskozu, oranžu šķīdumu (87%).

¹H KMR spektrs: (400 mHz, DMSO-d₆, δ): 3.53 (6H, t, N(CH₂)₃); 3,83 (6H, s, N(CH₂)₃(CH₂)₃); 2.88 (3 H, s, NCH₃); 3.31 (6 H, d, P(OCH₃)₂), 5.78 (3H, s, (CH₂)₃(OH)₃) m.d.

3.5. Dikatjonu jonu šķidrums sintēze

1,2- bis-Trimetilamonioetāna bis(dimetilfosfāts)(17)

Trīskaklu 50 mL izzāvētā apaļkolbā ievietoja 5,8 g (0,05 mol) tetrametiletilēndiamīna zem argona atmosfēras, pievieno ~20mL acetonitrila. No pilināmās piltuves pakāpeniski pievienoja 17 mL (0,15 mol) trimetilfosfāta, maisījumu enerģiski maisot ar magnētisko maisītāju istabas temperatūrā. 10 minūtes pēc tam, kad viss reģents bija piepilināts, veidojās baltas nogulsnes. Kolbas saturu karsēja 24 h 80 °C temperatūrā. Pēc karsēšanas jonu šķidrums mazgāja ar karstu acetonitrilu Pēc atdzesēšanas acetonitrilu dekantēja un kolbas saturu ietvaicēja ar rotācijas ietvaicētāju 1 stundu 90°C 10 – 15 mbar spiedienā. Pēc tam 3,5 stundas to žāvēja vakuumpistolē 2 mbar spiedienā 80°C temperatūrā 4 h. Ieguva 15 g (79%) baltas, kristāliskas vielas ar kušanas temperatūru (nosaka, izmantojot instrumentu *Stuart SMP3*) 222-223 °C.

¹H KMR spektrs: (400 mHz, DMSO, δ): 4.02 (4H, s, NCH₂CH₂N); 3.19 (18H, s, N(CH₃)₃); 3.28 (12 H, d, 2P(OCH₃)₂) m.d.

N,N,N',N'-Tetrametilpiperazīna bis(dimetilfosfāts)(19)

Trīskaklu 50 mL izzāvētā apaļkolbā ievietoja 5,7 g (0,05 mol) 1,4-dimetilpiperazīna zem argona atmosfēras. No pilināmās piltuves pakāpeniski pievienoja 12 mL (0,1 mol) trimetilfosfāta, maisījumu enerģiski maisot ar magnētisko maisītāju istabas temperatūrā. Kad viss reģents bija piepilināts, veidojās dzidrs, bezkrāsains šķīdums. Kolbu ievietoja 90°C

glicerīna vannīnā un tās saturu karsēja 24 h 80 °C temperatūrā. Jonu šķidrumam pielēja ~10 mL acetonitrila un uzvārīja. Acetonitrilu dekantēja, un vēlreiz atkārtoja to pašu. Tad kolbas saturu ietvaicēja ar rotācijas ietvaicētāju 1 stundu 90°C 10 – 15 mbar spiedienā. Pēc tam 3,5 stundas to žāvēja vakuumpistolē 2 mbar spiedienā 80°C temperatūrā. Ieguva 18 g (70%) baltas, sīkkristāliskas vielas ar kušanas temperatūru >250°C.

¹H KMR spektrs: (400 MHz, DMSO-d₆, Me₄Si, δ): 3.86 (8H, s, NCH₂CH₂N CH₂CH₂); 3.26 (12 H, s, (N(CH₃)₂)₃); 3.32 (12H, d, 2P(OCH₃)₂) m.d.

3.6. Kondensācijas reakcija iegūtajos jonu šķidrumos

Etil-2-ciano-3-fenilpropenoāts (10) [pēc 24]

10 mL vienkakla apaļkolbā 0,53 g (5 mmol) benzaldehīda un 0,57 g (5 mmol) etilcianoacetāta šķīdināja 1,1 g (5 mmol) JŠ (1,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfātā (**1**)). Reakcijas maisījumu 1 stundu maisot karsēja glicerīnā vannīnā 90 °C temperatūrā. Ieguva tumši brūnu šķīdumu, kuru atdzesēja līdz istabas temperatūrai un ekstrahēja ar dietilēteri (5 x 4 mL), ko pēc tam ietvaicēja. Ieguva brūnganu viskozu masu, kura atdziestot, pārveidojās par gaiši brūnganiem kristāliem. Iegūtos kristālus pārkristalizēja no etanola. Izkrita brūnganīgi baltas nogulsnes. Tās nofiltrēja pazeminātā spiedienā, uz filtra mazgāja ar etanola – ūdens maisījumu attiecībā 1:3 un žāvēja gaisā. Iegūtais etil-2-ciano-3-fenilpropenoāts bija brūnganīgi balta kristāliska viela ar k. t. 49,1 – 49,9 °C (lit. k. t. 49 °C). Produkta iznākums 0,83 g (82 %). Atkārtojot eksperimentu, ieguva 0,86 g (85%) vielas.

¹H KMR spektrs: (400 MHz, DMSO-d₆, Me₄Si, δ): 8.13 (1 H, s, HC=); 7.79 – 7.33 (5 H, m, H-C_{Ar}); 4.23 (2 H, t, CH₂O); 1.42 (3 H, q, CH₂CH₃) m.d.

Reakciju līdzīgi veica arī pārējos sintezētajos jonu šķidrumos. Iegūtā produkta - etil-2-ciano-3-fenilpropenoāta (**10**) iznākumi sakopoti 2.5., 2.6., 2.7., 2.8. un 2.9. tabulās un parādīti 2.1. attēlā.

SECINĀJUMI

1. Jonu šķīdumos ar dimetilfosfāta anjonu katjona struktūrai nav būtiskas ietekmes uz Knēvenāgela kondensācijas reakcijas rezultātu.
2. Minēto jonu šķīdumu katjonu hidrofobumam un iespējai veidot ūdeņraža saiti starp C₂-H un reakcijas dalībniekiem ir niecīga ietekme uz kondensācijas reakcijas iznākumu.
3. Nav novērojama arī būtiska reakcijas produkta iznākuma atšķirība, ja lietoto jonu šķīdumu katjoni ir alifātiski vai aromātiski.
4. Lietotie jonu šķīdumi uzrāda atšķirīgu to ūdens šķīdumu pH, tomēr nav saskatāma kondensācijas reakcijas iznākuma būtiska atkarība no šīm pH vērtībām.

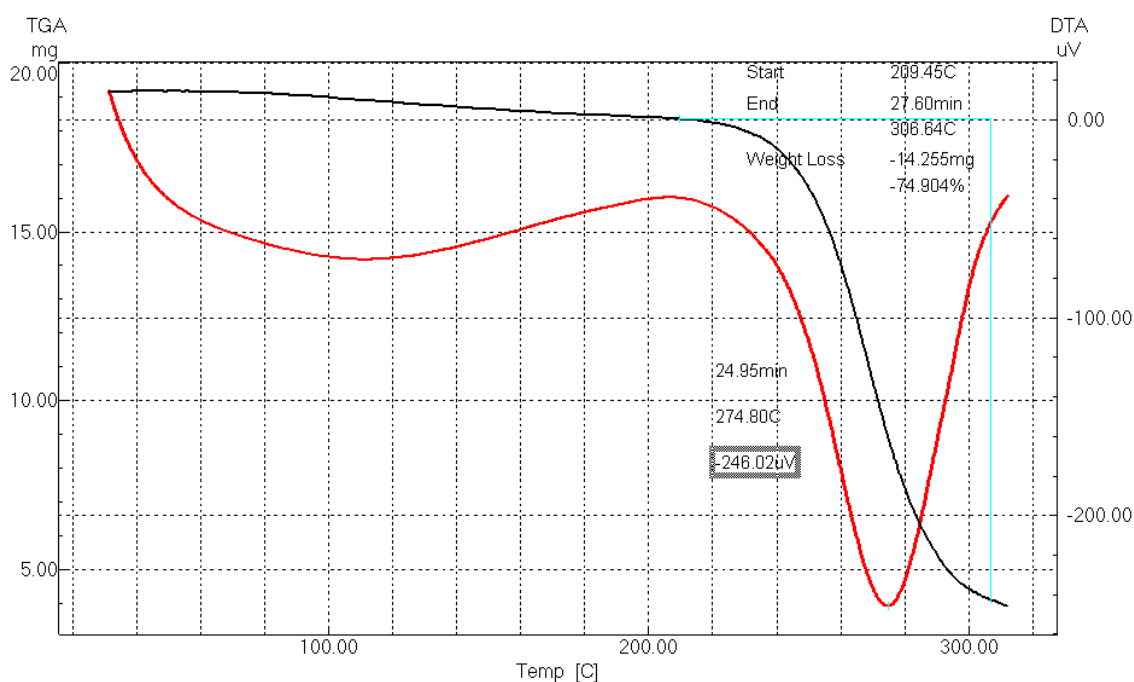
IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Zhao, D. Design, synthesis and applications of functionalized ionic liquids. M.sc. in chemistry, Xinan Petroleum University, Chine, **2006**
2. Hallet, J.P., Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3577.
3. Wasserscheid, P.; Welton, T. Ionic Liquids in Synthesis; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
4. Kirchner B. Ionic liquids. Springer: Heidelberg; **2009**; 341.
5. Kuhlmann, E., Himmler, S., Giebelhaus, H., Wasserscheid, P. Imidazolium dialkylphosphates – a class of versatile, halogen-free and hydrolytically stable ionic liquids. *Green Chem.* **2007**, *9*, 233-242.
6. Reichardt, C. Polarity of Ionic Liquids Determined Empirically by Means of Solvatochromic Pyridinium N-Phenolate Betine Dyes. *Green Chem.* **2005**, *7*, 339-351.
7. Chiappe C., Malvaldi M., Pomelli C.S. Ionic liquids: solvation ability and polarity. *Pure Appl. Chem.*, **2009**, *4*, 767-776
8. Kosmulski, M.; Gustafsson, J; Rosenholm, J. B. Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochim. Acta*, **2004**, *412*, 47–53
9. Bhadeshlia, H.K.D.H., Thermal analysis techniques. University of Cambridge, **2008**.
Pieejams internetā <http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2002/Thermal1.pdf>
10. Price, D., Thermogravimetry. Loughborough university, Loughborougr, UK, **2006**.
Pieejams internetā: <http://www.iupac.org/goldbook/T06324.pdf>
11. TG/DTA Simultaneous Measuring Instrument
<http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=dtg60> (skatīts: 03.04.2014)
12. Crowhurst, L.; Mawdsley, P. R.; Perez-Arlandis, J. M.; Salter, P. A.; Welton., T. Solvent–solute interactions in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2790-2794.
13. Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. Expanding the polarity range of ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4657-4659
14. Wijayanti, L. W.; Palgunadi, J.; Putro, P. B., Ionic liquids in green chemistry: catalytic reaction of cyclic carbonates formation and CO₂ capture employing ionic liquids, Proceeding of The International Seminar on Chemistry, Jatinangor, **2008**.
15. Lin Zhang, L.; Feng, D.; Xu, B.; Liu, X.; Liu, W. The friction and wear characteristics and lubrication mechanism of imidazole phosphate ionic liquid *Sci. China: Techn. Sci.* **2009**, *52*, 1191-1194.

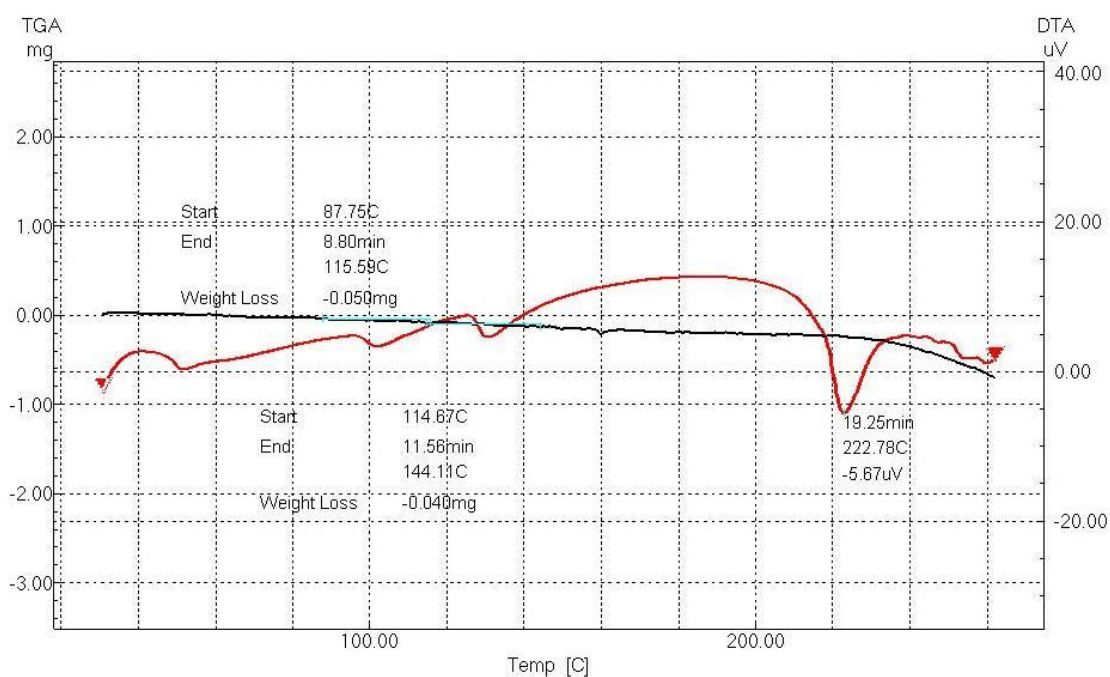
16. Ren, N.; Gong, Y.; Lu, Y.; Meng, H.; Li, C.H. Surface Tension Measurements for seven imidazolium-based dialkylphosphates ionic liquids and their binary mixtures with water (methanol or ethanol) at 298,15 K and 1atm. *J. Chem. Eng.* **2014**, 189 – 196
17. Fukaya, Y.; Hayashi, K.; Wada, M.; Ohno, H. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: required factor for anions. *Green Chem.* **2008**, *10*, 44-46.
18. Vitz, J.; Erdmerger, T.; Haensch, C.; Schubert, U. S. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. *Green Chem.* **2009**, *11*, 417–424.
19. Guo, J.; Zhang, D.; Duan, C.; Liu, C. Probing anion-cellulose interactions in imidazolium-based room temperature ionic liquids: a density functional study. *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 2201-2205.
20. Wang H.; Gurau G.; Rogers, R.B. Ionic liquid processing of cellulose *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1519-1537
21. Lin Zhang, L.; Feng, D.; Xu, B.; Liu, X.; Liu, W. The friction and wear characteristics and lubrication mechanism of imidazole phosphate ionic liquid. *Sci. China: Techn. Sci.* **2009**, *52*, 1191-1194
22. Thomas, M.; Li L.L.; Handley-Pendleton, J.M; Lelie, D.; Dunn, J.J.; Wishart J.F., Enzyme activity in dialkylphosphates ionic liquids. *Bio. Techn.* **2011**, 11200-11203
23. Ce, S.; Zhen-Chu, C.; Qin-Guo, Z. Organic reactions in ionic liquids: Knoevenagel condensation catalyzed by ethylenediammonium diacetate. *Synthesis* **2003**, *4*, 555-559.
24. Verdia, P.; Santamarta, F.; Tojo, E. Knoevenagel Reaction in [MMIm][MSO₄]: Synthesis of Coumarins. *Molecules* **2011**, *16*, 4379-4388.]
25. Laue, T. & Plagens, John Wiley & Sons Ltd, A. Named Organic Chemistry, Wolfsburg, Germany, **2005**
26. Narsaiah, A. V.; Basak, A. K.; Visali, B.; Nagaiah, K. An Eco-Friendly Synthesis of Electrophilic Alkenes Catalyzed by Dimethylaminopyridine Under Solvent-Free Conditions. *Synth. Commun.* **2004**, *16*, 2893-2901
27. Xu D., Liu Y, Shi, Wang Y., A simple, efficient and green procedure for Knoevenagel condensation catalyzed by [C₄dabco][BF₄] ionic liquid in water. *Green. Chem.* **2010**,
28. Mallouk, S.; Bougrin, K.; Laghzizil, A.; Benhida, R. Microwave-Assisted and Efficient Solvent-Free Knoevenagel Condensation. A Sustainable Protocol Using Porous Calcium Hydroxyapatite as Catalyst. *Molecules* **2010**, *15*, 813-823
29. Song H., Yu Y., Chen X., Li X., Xi H. 2-Pyrrolidinecarboxylic Acid Ionic Liquid Catalyzed Knoevenagel Condensation, *Chin. J. Catalysis* ,**2012**, *4*, 666–669

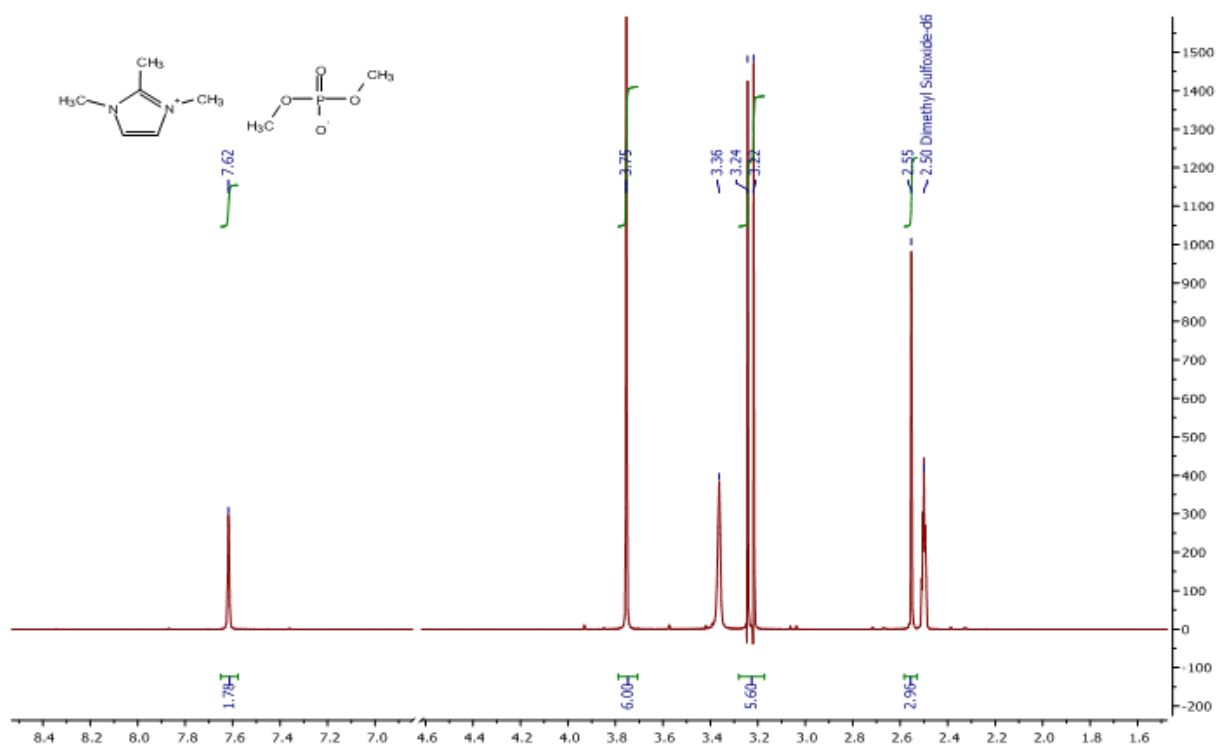
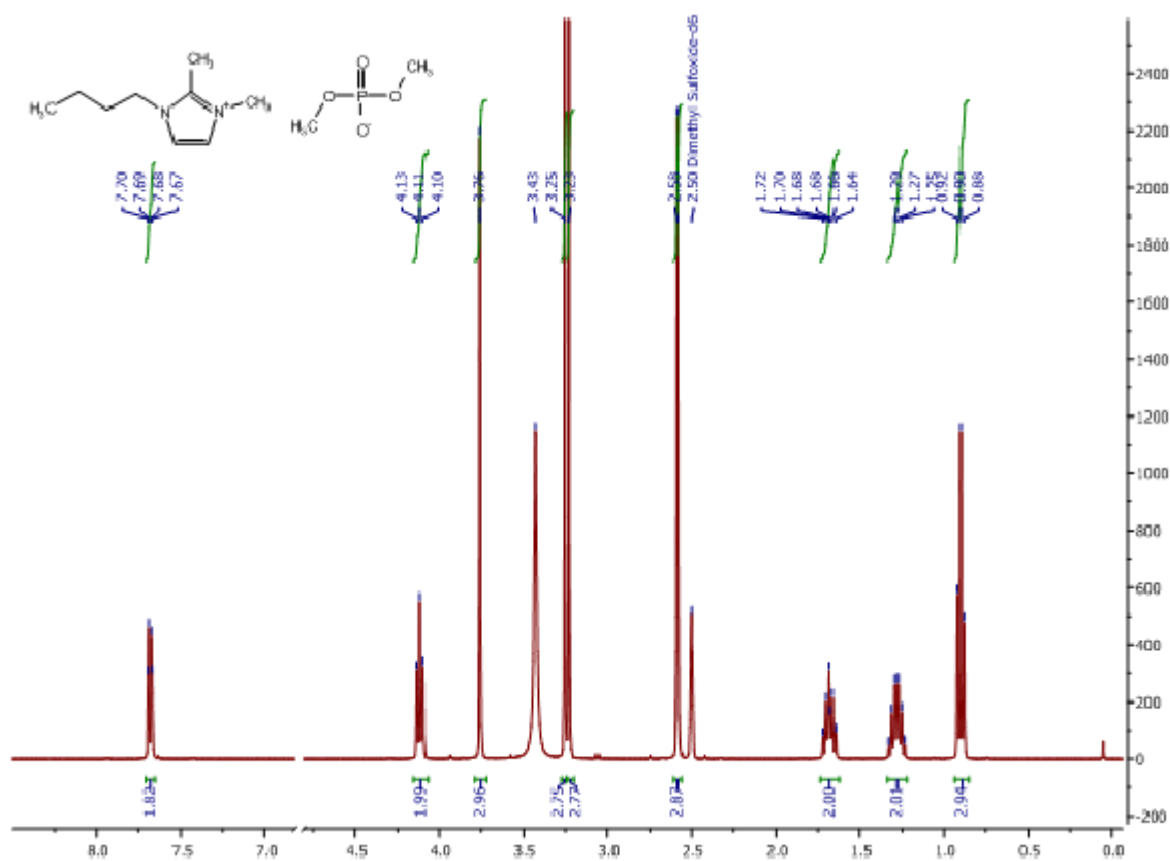
30. Wang, S.; Ren, Z.; Cao, W.; Tong, W. The Knoevenagel condensation of aromatic aldehydes with malononitrile or ethylcyanoacetate in the presence of CTMAB in water, *Synth. Commun.*, **2006**, 673-677
31. Valizedeh, H.; Vaghefi, S. One-Pot Wittig and Knoevenagel Reactions in Ionic Liquid as Convenient Methods for the Synthesis of Coumarin Derivatives. *Synth. Commun.* **2009**, 39, 1666-1678
32. Sharma, O.,Y.; Degani, M., S. CO₂ absorbing cost-effective ionic liquid for synthesis of commercially important alpha cyanoacrylic acids: A safe process for activation of cyanoacetic acid. *Green chem.*, **2009**, 526-530
33. Aldrich Advancing Science Handbook of fine chemicals 2007-2008, 2864pp

Uzņemta termogramma trietilmetilamonija dimetilfosfātam (13)



Uzņemta termogramma bis – trimetilamonioetāna bis(dimetilfosfāta) JŠ (17)



1,2,3- Trimetilimidazoliija dimetilfosfāta (**3b**) ^1H -KMR spektrs1-Butil 2,3- dimetilimidazoliija dimetilfosfāta (**3d**) ^1H -KMR spektrs

Bakalaura darbs „Katjonu struktūras ietekme uz Knēvenāgela kondensācijas reakciju jonu šķidrums” 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

Darba vadītāja M.Sc. Liene Anteina: _____
(personiskais paraksts) _____
(datums)

Recenzents, 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)