

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**SKĀBEKĻA ATOMU SATUROŠIE IMIDAZOLIJA SĀĻI  
KONDENSĀCIJAS REAKCIJĀS**

MAGISTRA DARBS

**Autors: Līga Gradovska**

Studentu apliecības Nr.: lg19053

Darba vadītāji: Dr.h.ķīm., prof. Andris Zicmanis

Dr.chem., Eduards Baķis

Rīga  
2021

## ANOTĀCIJA

**Skābekļa atomu saturošie imidazolija sāļi kondensācijas reakcijās. Gradovska L.,** darba vadītāji Dr.h.ķīm., prof. Zicmanis A., Dr.chem. Baķis E. Maģistra darbs, 59 lappuses, 31 attēls, 5 tabulas, 43 literatūras avoti, 1 pielikums. Latviešu valodā.

Literatūras apskatā apkopota informācija par biežāk aprakstītajiem jonu šķidrumiem un polietilēnglikola funkcionālajiem jonu šķidrumiem, to iegūšanu un izmantošanas iespējām organiskajā katalīzē. Eksperimentālajā daļā sintezēti polietilēnglikola, spirtu un alkilvirkņu funkcionālie imidazolija rindas jonu šķidrums, kuri izmantoti kā katalizatori un reakcijas vide Knēvenāgela kondensācijā. Reakcijas konversija atkarībā no laika novērtēta, izmantojot gāzu hromatogrāfiju. Izmantojot  $^1\text{H}$  KMR spektroskopiju, aplūkotas jonu šķidrumu katjona un anjona ķīmiskās nobīdes bezšķīdinātāja apstākļos un izvērtētas katjona un anjona iespējamās mijiedarbības, kas var ietekmēt Knēvenāgela reakcijas norisi.

POLIETILĒNGLIKOLA FUNKCIONALIZĒTIE JONU ŠĶIDRUMI,  
KNĒVENĀGELA KONDENSĀCIJA, GĀZU HROMATOGRĀFIJA

## ABSTRACT

**Oxygen-containing imidazolium salts in condensation reactions. Gradovska L.,** supervisor Dr. habil. chem., prof. Zicmanis A., Dr.chem. Bakis E. Master thesis, 59 pages, 30 figures, 5 table, 43 literature references, 1 appendix. In Latvian.

The literature review summarizes information on the most frequently described ionic liquids and polyethylene glycol functionalized ionic liquids, their synthesis and applications in organic catalysis. In the experimental part, polyethylene glycol, alcohol and alkyl-functionalized imidazolium ionic liquids were synthesized, which were used as catalysts and reaction media in Knoevenagel condensation. The conversion over time was evaluated using gas chromatography. Using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, the chemical shifts of ionic liquids cation and anion under solvent-free conditions were considered and the possible interactions of cation and anion were evaluated that may affect Knoevenagel condensation.

POLYETHYLENE GLYCOL FUNCTIONALIZED IONIC LIQUIDS,  
KNOEVENAGEL CONDENSATION, GAS CHROMATOGRAPHY

# SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS.....	1
IEVADS .....	3
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	4
1.1. Jonu šķidrumu daudzsološās iespējas.....	4
1.2. Biežāk lietotie jonu šķidrumi un to iegūšana .....	5
1.3. Ēteru un spirtu funkcionalizētie jonu šķidrumi un to iegūšana .....	7
1.4. Jonu šķidrumi kā katalizatori un reakcijas vide Knēvenāgela kondensācijā.....	11
2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	18
2.1. Pētītie alkilvirkņu, spirta un polietilēnglikola grupu (PEG) funkcionalizētie jonu šķidrumi.....	18
2.2. Jonu šķidrumu iegūšana .....	20
2.3. Knēvenāgela kondensācijas kinētikas pētījumi ar GH atkarībā no jonu šķidruma vides .....	23
2.3.1. Anjona ietekme PEG funkcionalizētajos imidazolija jonu šķidrumos .....	23
2.3.2. PEG virknes garuma ietekme imidazolija jonu šķidrumos ar dimetilfosfāta anjonu .....	24
2.3.3. PEG vai alkilvirknes veida ietekme imidazolija jonu šķidrumos ar dimetilfosfāta anjonu.	25
2.3.4. Aizvietotāja ietekme pie imidazola C <sup>2</sup> atoma un hidroksilgrupas ietekme sānu virknē.....	26
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	37
3.1. Reaģenti, šķīdinātāji un palīgvielas.....	37
3.3. Jonu šķidrumu sintēze .....	40
3.3.1. Kvaternizēšana ar alkilhalogenīdiem vai skābekli saturošiem alkilhalogenīdiem .....	40
3.3.2. Halogenīda anjona apmaiņa pret dimetilfosfāta anjonu .....	43
3.3.3. Imidazola anjona iegūšana .....	46
3.3.4. Polietilēnglikola metilēteru mezilātu iegūšana.....	46
3.3.5. Imidazola anjona alkilēšana ar mezilātiem.....	48
3.3.6. Aizvietotā imidazola alkilēšana ar trimetilfosfātu.....	50
3.3.7. Dimetilfosfāta anjona apmaiņa pret bis(trifluormetilsulfonil)imīda anjonu.....	51
3.4. Knēvenāgela kondensācija reakcija jonu šķidrumos.....	54
SECINĀJUMI .....	55
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	56
PIELIKUMS .....	60
<sup>1</sup> H un <sup>13</sup> C KMR spektri.....	60

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

ABF	3-(4-amino-3-metilfenil)-7-fenilbenzo[1,2-b:4,5-b']difurān-2,6-dions
b/ū	bezūdens
CDCl <sub>3</sub>	deitrēts hloroforms
<sup>13</sup> C KMR	oglekļa-13 kodolmagnētiskā rezonanse
DCM	dihlormetāns
DJŠ	dikatjonu jonu šķidrums
DMe-ABF	3-(4-N,N-dimetilaminofenil)-7-fenilbenzo[1,2-b:4,5-b']-difurān-2,6-dions
DMPA	2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenons
DMSO-d <sub>6</sub>	deitrēts dimetilsulfoksīds
EDDA	etilēndiamonija diacetāts
EtOAc	etilacetāts
ist.t.	istabas temperatūra
GH	gāzu hromatogrāfija
<sup>1</sup> H KMR	protonu kodolmagnētiskā rezonanse
JŠ	jonu šķidrums
MeCN	acetonitrils
m.d.	miljonā daļa
k.t.	kušanas temperatūra
PEG	poli(etilēnglikols)
UV/Vis	ultravioletās un redzamās gaismas spektroskopija
v.t.	viršanas temperatūra
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	tetrafluorborāts
[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	triflāts
[N(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	bis(trifluormetilsulfonil)imīds
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	heksafluorfosfāts
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im][Br]	1-butil-2,3-dimetilimidazolijs bromīds
[((HO) <sup>2</sup> C <sub>2</sub> )C <sub>1</sub> Im][Cl]	1-(2-hidroksietil)-3-metilimidazolijs hlorīds
[((HO) <sup>2</sup> C <sub>2</sub> )C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im][Cl]	1-(2-hidroksietil)-3-metilimidazolijs hlorīds
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][Cl]	1-butil-3-metilimidazolijs hlorīds
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][Cl]	1-metil-3-oktilimidazolijs hlorīds
[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> Im][Cl]	1-(1-decil)-3-metilimidazolijs hlorīds
[G <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im][Cl]	1-metil-3-(2-metoksi)etilimidazolijs hlorīds

$[(\text{HO})^2\text{C}_2)\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$	1-(2-hidroksietil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts
$[(\text{HO})^2\text{C}_2)\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$	1-(2-hidroksietil)-2,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$	1-butil-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$	1-butil-2,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts
$[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$	1-heksil-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$	1-metil-3-oktilimidazolijs dimetilfosfāts
$[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$	1-(1-decil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts
$[\text{G}_1\text{C}_1\text{Im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$	1-metil-3-(2-metoksi)etilimidazolijs dimetilfosfāts
$[\text{G}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$	1-metil-3-(2-metoksi)etoksietilimidazolijs dimetilfosfāts
$[\text{G}_3\text{C}_1\text{Im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$	1-metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazolijs dimetilfosfāts
$[\text{G}_{\sim 12}\text{C}_1\text{Im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$	1-metil-3-(metoksi-PEG)imidazolijs dimetilfosfāts
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$	1-butil-3-metilimidazolijs bis(trifluormetilsulfonil)imīds
$[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$	1-(1-decil)-3-metilimidazolijs bis(trifluormetilsulfonil)imīds
$[\text{G}_1\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$	1-metil-3-(2-metoksi)etilimidazolijs bis(trifluormetilsulfonil)imīds
$[\text{G}_3\text{C}_1\text{Im}][\text{NTf}_2]$	1-metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazolijs bis(trifluormetilsulfonil)imīds

## IEVADS

Aizvien vairāk mūsdienās pieaug interese par inovatīvām, dabai nekaitīgām metodēm. Organiskajā sintēzē, lai izvairītos no kaitīgo organisko šķīdinātāju lietošanas bieži vien tiek meklētas citas alternatīvas. Kā vienu no šādām alternatīvām lieto daudzsološos jonu šķīdumus.

Jonu šķīdumi ir unikāli ar to, ka tie ir termiski stabili, tos var izmantot atkārtoti, kā arī tie uzrāda gan labas katalītiskās īpašības, gan sekmīgi darbojas kā reakcijas vide daudzās organiskās sintēzes reakcijās. Jaunākajos pētījumos pieaug interese par polietilēnglikola (PEG) funkcionalizēto jonu šķīdumu izmantošanas iespējām katalīzes reakcijās, kur tie kā unikāla katalizējošā sistēma ir uzrādījuši labas katalītiskās īpašības, iegūstot ļoti labus produktu iznākumus īsā reakcijas laikā un pat maigos reakcijas apstākļos, kā arī tos ir iespējams izmantot vairākkārtīgi, nezaudējot to katalītisko aktivitāti, kā arī samazinot organisko šķīdinātāju patēriņu. Šo jonu šķīdumu pielietojuma iespēja tiek apskatīta arī Knēvenāgela kondensācijā, kas ir plaši pielietota C=C saites veidošanas reakcija, līdz ar to bieži vien ir svarīgi optimizēt reakcijas apstākļus tā, lai reakcija nebūtu laikietilpīga, neprasītu skarbus apstākļus, kā arī ļautu izvairīties no organisko šķīdinātāju izmantošanas. Ir pierādīts, ka alkilvirkņu jonu šķīdumi sekmīgi katalizē Knēvenāgela kondensāciju pat ar augstiem iznākumiem, taču skābekli saturošo jonu šķīdumu ietekme uz šo reakciju nav pilnībā skaidra, līdz ar to tas iespējams var pavērt jaunas iespējas kondensācijas reakcijas augstāka produkta iznākuma iegūšanā un reakcijas apstākļu optimizēšanā.

Šī maģistra darba **mērķis** ir izpētīt PEG un spirtu funkcionalizēto imidazolija jonu šķīdumu ietekmi uz tādu organiskajā sintēzē plaši izmantotu reakciju kā Knēvenāgela kondensācija un šīs reakcijas kinētiku šajās jonu šķīdumu vidēs, paralēli salīdzinot šos jonu šķīdumus ar alkilvirkņu funkcionalizētajiem imidazolija jonu šķīdumiem, kas ir līdzīgi pēc struktūras, mainot sānu virkņu garumu imidazola ciklā vai anjonu.

Šī maģistra darba **galvenie uzdevumi**:

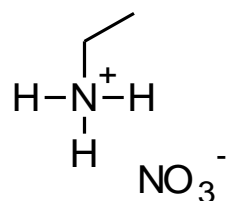
- 1) sintezēt ar alkilvirknēm, spirtu un polietilēnglikola virknēm funkcionalizētus jonu šķīdumus;
- 2) sintezēto jonu šķīdumu vidēs veikt Knēvenāgela kondensācijas reakciju;
- 3) uzņemt Knēvenāgela kondensācijas reakcijas kinētiskās līknes jonu šķīdumu vidēs atkarībā no laika ar gāzu hromatogrāfijas metodi;
- 4) ar  $^1\text{H}$  KMR spektroskopijas analīzi, izskaidrot PEG funkcionalizēto jonu šķīdumu katjona un anjona iespējamo mijiedarbību veidošanos, kas iespējams sekmē/kavē reakcijas norisi.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Jonu šķidrumu daudzsološās iespējas

Tā kā mūsdienās ir aktualizējies jautājums par apkārtējās vides piesārņojumu, aizvien vairāk tiek meklētas metodes un izstrādāti materiāli, kas atbilstu videi draudzīgiem principiem. Kā viena no šādām alternatīvām tiek minēti jonu šķidrumi, kas spēj aizstāt videi kaitīgos organiskos šķīdinātājus. Jonu šķidrumi ir sāļi, kuru kušanas temperatūras visbiežāk ir zemākas par 100 °C, kā arī tie istabas temperatūrā visbiežāk ir kā viskozi šķidrumi. Salīdzinot ar organiskajiem šķīdinātājiem, jonu šķidrumi ir termiski stabili, ugunsdroši, negaistoši, tos var izmantot atkārtoti, kā arī ir iespēja iegūt jonu šķidrumus ar plašām katjonu un anjonu variācijām.<sup>1</sup>

1914. gadā Pauls Valdens aprakstīja tādu jonu šķidrumu kā etilamonija nitrāts, kas visticamāk arī ir pirmais aprakstītais jonu šķidrums. Šo jonu šķidrumu ar kušanas temperatūru 13-14 °C ieguva etilamīna un koncentrētas slāpekļskābes neitralizācijas reakcijā. Lai arī Pauls Valdens atklāja jaunu pētījumu virzienu, toreiz jonu šķidrumi vēl neizpelnījās pārāk lielu ievērību.<sup>2</sup>



1.1.att. Etilamonija nitrāts<sup>2</sup>

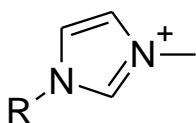
Lai gan jonu šķidrumi ir pētīti vairāk nekā veselu gadsimtu, daudz plašāka uzmanība tiem ir tikusi pievērsta tikai divās pēdējās desmitgadēs, kas pierāda, ka aizvien vairāk zinātnieku sāk veikt dažādu jonu šķidrumu izpēti. Tiek uzskatīts, ka jonu šķidrumu izpēte var dot ieguldījumu daudzās nozarēs, kā ķīmijā, materiālzinātnēs, ķīmiskajā inženierijā un vides zinātnēs. Ļoti daudzās ķīmiskajās reakcijās jonu šķidrumi tiek jau izmantoti kā katalizatori, šķīdinātāji, reaģenti vai kā kombinācija no iepriekš minētā.<sup>3</sup>

Jonu šķidrumus plaši izmanto kā katalizatorus un šķīdinātājus degvielas un citu vērtīgu ķīmisko vielu iegūšanai no celulozes, hemicelulozes, lignīna un lignocelulozes biomasas. Tos izmanto arī bioaktīvo savienojumu ekstrakcijā un attīrīšanā, sākot no mazmolekulāriem organiskiem savienojumiem līdz lielmolekulāriem, kompleksiem savienojumiem. Pie visa iepriekš minētā var nosaukt arī tādus vairākus pētījumus ar inovatīvu nozīmi kā zāļu sintēze un aktīvo vielu transporta nodrošināšana organismā.<sup>3</sup> Jonu šķidrumi ir neuzliesmojoši šķidrumi,

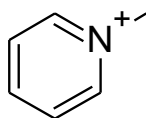
tiem piemīt augsta elektroķīmiskā stabilitāte un augsta jonu vadītspēja. Ļoti nozīmīgs pētījumu virziens ir enerģētikas joma, kur jonu šķidrumus izmanto elektrolītu, bateriju un elektrolītu materiālu izstrādē, piemēram, litija-jonu, litija-polimēru baterijās un akumulatoros.<sup>4</sup> Kā redzams, jonu šķidrumu paver ļoti plašu pētījumu spektru, kas var dod tiem vairākas nozīmīgas pielietošanas iespējas.

## 1.2. Biežāk lietotie jonu šķidrumi un to iegūšana

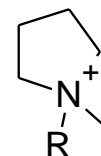
Aizvien palielinoties interesei par jonu šķidrumiem, pieaug arī to katjonu un anjonu daudzveidība. Jonu šķidrumos parasti izmanto strukturāli lielus, nesimetriskus katjonus ar dažāda garuma alkilvirknēm, bet anjoni visbiežāk ir strukturāli nelieli vai mazi. Kā vieni no biežāk izmantotajiem katjoniem jonu šķidrumos uzskatāmi dažādi heterocikliskie katjoni, kā imidazolijs, piridīnijs, pirolidīnijs, morfolīnijs un piperidīnijs katjoni, taču plaši izmanto arī amoniju, fosfoniju un sulfoniju katjonus (skatīt *1.2.attēlu*). Visbiežāk galvenās modifikācijas katjonu struktūrā tiek ieviestas, variējot ar alkilvirkņu garumiem pie heteroatoma vai alkilvirkņu ieviešanu heterocikliskajā ciklā.<sup>5</sup>



1-alkil-3-metilimidazolijs katjons



1-alkilpiridīnijs katjons



1-alkil-1-metilpirolidīnijs katjons



tetraalkilamonija katjons



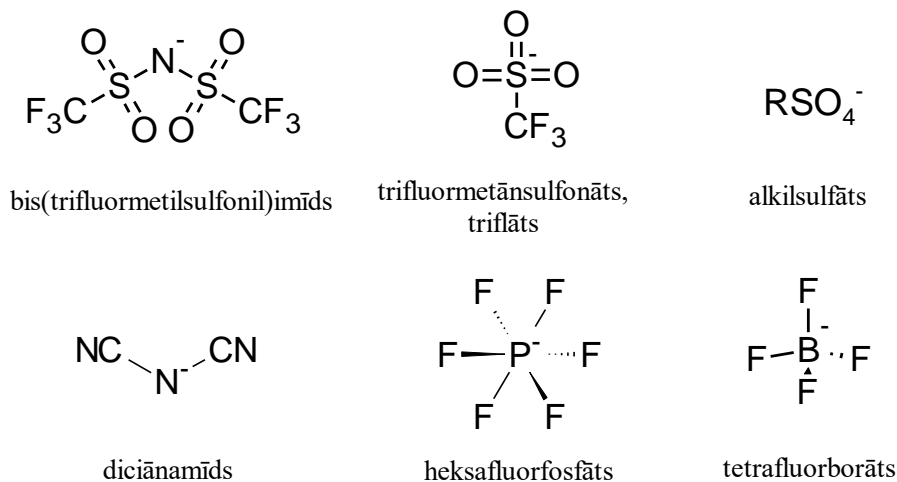
tetraalkilfosfonija katjons



tetraalkilsulfonija katjons

### *1.2.att. Daži biežāk jonu šķidrumos izmantotie katjoni.*<sup>6</sup>

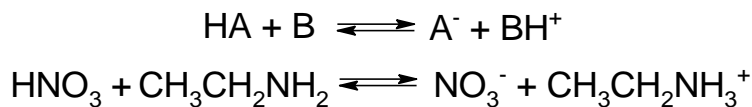
Bieži vien katjona izvēle nosaka jonu šķidruma stabilitāti, taču ķīmiskās īpašības vairāk raksturo anjona izvēle. Kā vieni no biežāk izmantotajiem anjoniem jonu šķidrumos uzskatāmi bis(trifluormetānsulfonil)imīds, trifluormetānsulfonāts, diciānamīds, heksafluorfosfāts, tetrafluorborāts, alkilsulfāti, hlorīds, bromīds, acetāts un nitrāts (skatīt *1.3.attēlu*).<sup>6</sup> Jonu šķidrumus ar hidrofīlām īpašībām pārsvarā veido acetāta, nitrāta un halogēnanjonus saturoši jonu šķidrumi, bet hidrofobas īpašības jonu šķidrumam piešķir tādi anjoni kā bis(trifluormetānsulfonil)imīds un heksafluorfosfāts. Kā redzams jonu šķidrumus veido organisko vielu katjoni un organisko vai neorganisko vielu anjoni.<sup>5</sup>



### 1.3.att. Daži biežāk jonu šķīdumos izmantotie anjoni<sup>6</sup>

Jonu šķīdumus parasti iedala protonajos un aprotonajos jonu šķīdumos. Pamatojoties uz dažādām citām strukturālām iezīmēm, tos var iedalīt arī hirālos jonu šķīdumos, magnētiskajos jonu šķīdumos, divvērtīgajos jonu šķīdumos, solvātu jonu šķīdumos u.c.

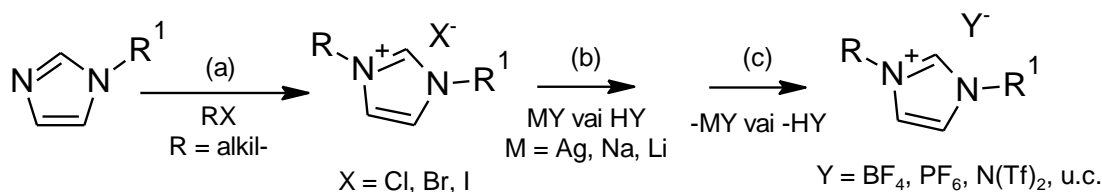
Protonie jonu šķīdumi satur kustīgu protonu katjona struktūrā, līdz ar to šos jonu šķīdumus raksturo protona pārnese starp Brensteda skābi un Brensteda bāzi (skatīt 1.4.attēlu).<sup>7</sup> Viens no šādiem jonu šķīduma piemēriem ir jau iepriekš minētais etilamonija nitrāts.<sup>8</sup>



### 1.4.att. Protonā jonu šķīduma etilamonija nitrāta protona pārnese starp Brensteda skābi un bāzi<sup>8</sup>

Aprotonie jonu šķīdumi atšķirībā no protonajiem jonu šķīdumiem kustīgā protona vietā galvenokārt satur citus aizvietotājus, visbiežāk alkilgrupas. Daudzos pētījumos tiek izmantoti tieši aprotonie jonu šķīdumi, lai gan to pagatavošana ir dārgāka un sarežģītāka, jo bieži vien ietver vairāku soļu sintēzi. Mūsdienās aizvien vairāk tiek pētīti un raksturoti tieši dažādi aprotonie imidazolija rindas jonu šķīdumi.<sup>7</sup>

Jonu šķīdumu iegūšanai var izmantot dažādas metodes atkarībā no vēlamā katjona un anjona struktūras. Viena no biežāk izmantotajām metodēm jonu šķīdumu sintēzē ietver 3 soļus (skatīt 1.5.attēlā): kvaternizēšanu ar halogēnalkāniem (a), anjonu apmaiņas reakciju (b) un atbrīvošanos no reakcijas blakusprodukta - metāla halogenīda (c).<sup>9</sup>



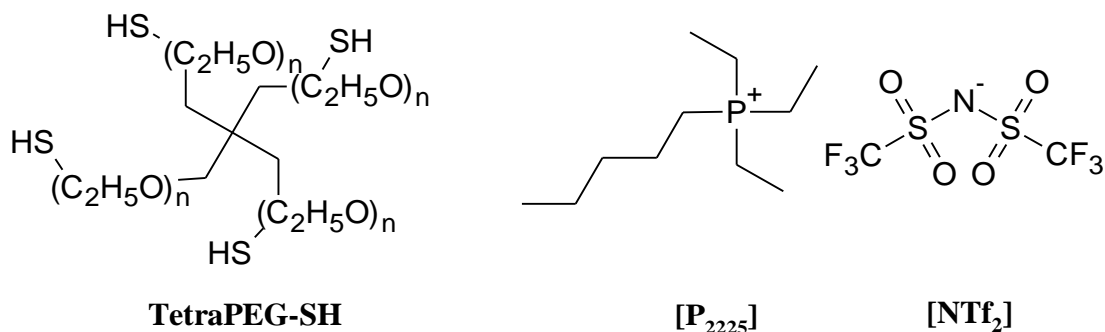
### 1.5.att. Jonu šķīdumu iegūšanas shēma<sup>9</sup>

Imidazoliņa rindas jonu šķidrumu iegūšanā plaši izmanto arī sintēzes reakcijas, kur tiek izmantoti imidazola karbēni, kas iegūti imidazola reakcijā ar stipru bāzi, piemēram, kālija butoksīdu. Šīs metodes galvenā priekšrocība ir tāda, ka var iegūt jonu šķidrumus, izmantojot spirtus, piemēram, metanolu un etanolu, un karbonskābes, piemēram, etiķskābi, kā arī reakcijas galaprodukts nesatur blakusproduktu - metāla halogenīdu.<sup>10</sup>

### 1.3. Ēteru un spirtu funkcionalizētie jonu šķidrumi un to iegūšana

Pēdējā desmitgadē pieaugusi interese par ēteru un spirta grupu funkcionalizētajiem jonu šķidrumiem. Perspektīvie polietilēnglikola (PEG) funkcionalizētie jonu šķidrumi, kas ir termiski stabili un mazāk viskozi, tiek ļoti efektīvi izmantoti celulozes šķīdināšanā.<sup>11</sup> PEG funkcionalizētos jonu šķidrumus var izmantot arī tādu reto metālu ekstrakcijā no ūdens kā La(III), Ce(III), Sc(III), Y(III), Nd(III), Dy(III), Sm(III), Gd(III), Ho(III), Yb(III) un Lu(III). Visus iepriekšminētos metālus izdevies ekstrahēt ar >96,8% efektivitāti<sup>12</sup>, līdz ar to šie jonu šķidrumi ir pamats daudzām inovatīvām tehnoloģijām un metodēm.

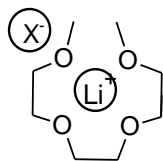
Aizvien vairāk pētījumos tiek pētīta PEG funkcionalizētu jonu šķidrumu izmantošana litija baterijās. Jau 20.gs. vidū tika pētīta litija perhlorāta LiClO<sub>4</sub> un dietilētera veidotā kompleksa LiClO<sub>4</sub>-ēteris elektrovadītspēja<sup>13</sup>, taču viens no jaunākajiem pētījumu virzieniem ir polimēru gēla elektrolītu iegūšana, kuru pamatā ir TetraPEG-SH virknes trietilpentilfosfonija bis(trifluormetilsulfonyl)amīda [P<sub>2225</sub>][NTf<sub>2</sub>] jonu šķidrumā ar litija sāļiem (*skatīt 1.6.att.*).<sup>14</sup>



1.6.att. Ķīmiskās struktūras TetraPEG-SH. [P<sub>2225</sub>] katjonam, [NTf<sub>2</sub>] anjonam<sup>14</sup>

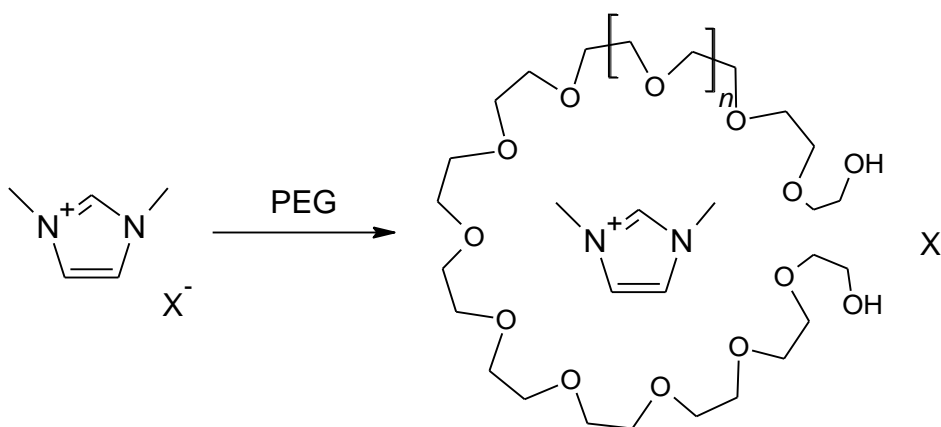
TetraPEG-SH savienojums labi šķīst imidazoliņa un pirolidīniņa rindas jonu šķidrumos, bet slikti šķīst iepriekšminētajā [P<sub>2225</sub>][NTf<sub>2</sub>] (<10<sup>-2</sup> g/mL), taču TetraPEG-SH virknes spēj izšķīst [P<sub>2225</sub>][NTf<sub>2</sub>] jonu šķidrumā, ja tajā izšķīdināts litija sāls LiNTf<sub>2</sub>. To var pamatot ar litija jonu spēju koordinēties ar PEG virknes diviem vai četriem skābekļa atomiem, veidojot kompleksu Li<sup>+</sup>-PEG, līdz ar to var uzskatīt, ka Li<sup>+</sup>-PEG koordinēšanās ir būtiska, lai notiktu TetraPEG-SH virkņu šķīšana fosfonija jonu šķidrumos.<sup>14</sup>

Kā zināms, litija sāļi ar oligoēteriem  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$  veido solvātu jonu šķidrumus, kuriem piemīt tādas īpašības kā augsta termiskā stabilitāte, augsta jonu vadītspēja un plašs elektroķīmiskais logs.<sup>15</sup>



1.7.att. Litija jonu koordinēšanās ar polietilēnglikola dimetilētera virkni<sup>15</sup>

Polietilēnglikola virknes var koordinēties ne tikai ar metāliem, bet arī ar jonu šķidrums katjonu, tādā veidā radot unikālu PEG-JŠ sistēmu, ko var izmantot katalīzes reakcijās organiskajā sintēzē, vielu atdalīšanā, elektroķīmijā, polimēru materiālu izgatavošanā, kā arī var stimulēt pētījumus, kas saistīti ar jonu šķidrumu izmantošanu peptīdu, biopolimēru un olbaltumvielu izpētē.<sup>16</sup>

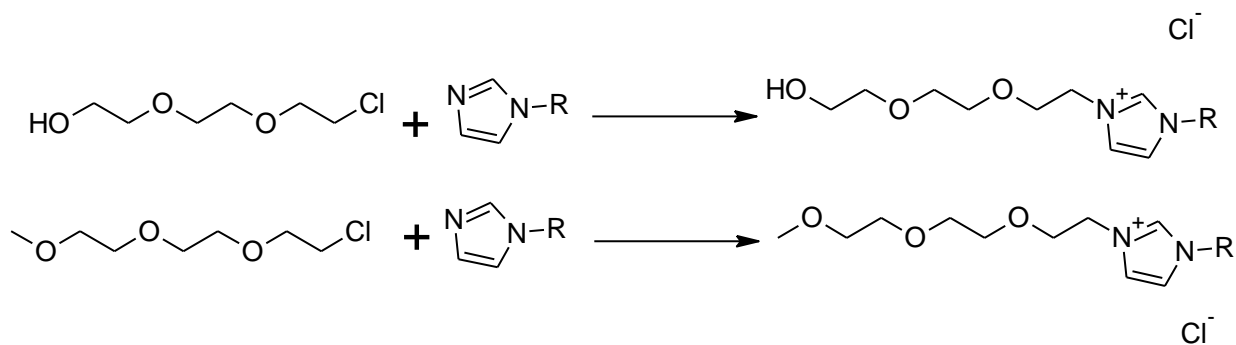


1.8.att. PEG-JŠ sistēma<sup>16</sup>

Polietilēnglikola virknes var iekļaut arī pašā katjona struktūrā, iegūstot ar ēteru vai hidroksilgrupu funkcionalizētus jonu šķidrumus. PEG virknes visbiežāk iekļauj tādu katjonu struktūrās kā imidazolija, piridīnija, amonija, piperidīnija, pirolidīnija, guanidīnija, sulfonija un morfolīnija katjonos. Šo jonu šķidrumu sintēze ietver gan vienkāršas, gan sarežģītākas metodes.<sup>17</sup>

#### 1) Kvaternizēšana ar skābekli saturošajiem alkilhalogenīdiem

Kvaternizējot amīnus, N-heterociklus, fosfinus u.c. ar skābekli saturošiem alkilhalogenīdiem, ir iespējams iegūt PEG funkcionalizētus jonu šķidrumus (skatīt 1.9.attēlu). Sintēzes reakciju var veikt šķīdinātāja viršanas temperatūrā tādos organiskajos šķīdinātājos kā tetrahidrofurāns, metanols, acetonitrils un dimetilformamīds vai arī bezšķīdinātāja apstākļos, ja reakcijas realizācija organiskajos šķīdinātājos ir problemātiska.<sup>17</sup>

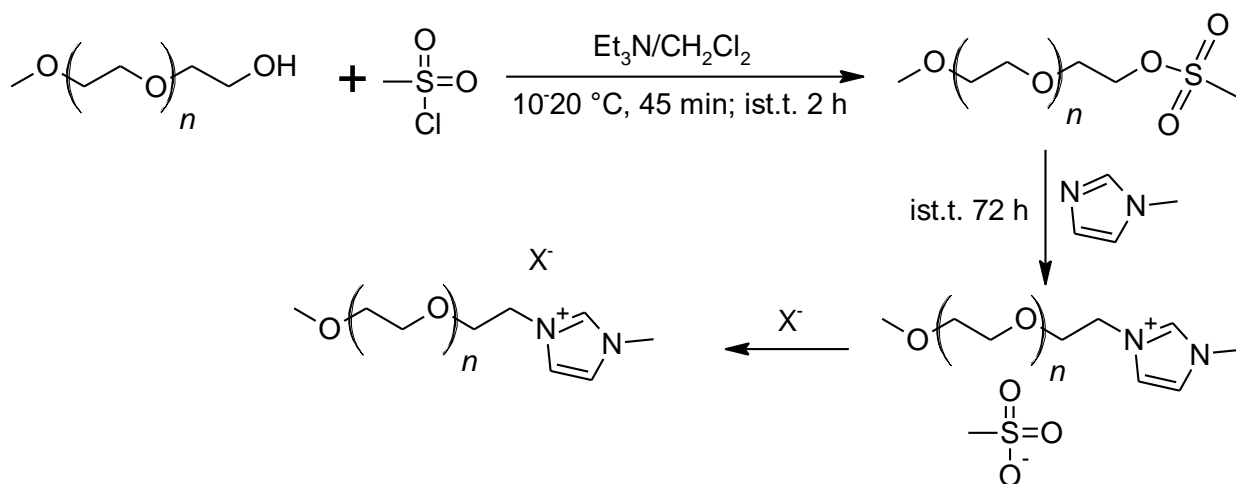


**1.9.att. Alkilimidazola kvaternizēšana ar skābekli saturošajiem alkilhalogenīdiem<sup>17</sup>**

Metodes, kas ietver kvaternizēšanu ar skābekli saturošajiem alkilhalogenīdiem, ir viegli realizējamas, jo ir pieejams plašs klāsts skābekli saturošu alkilhalogenīdu, kā arī tie ir komerciāli lēti. Šī PEG funkcionalizēto jonu šķīdumu sintēze ietver tikai vienu soli, kas ļauj iegūt jonu šķīdumus ar halogenīda anjonu, līdz ar to šī jonu šķīdumu sintēzes metode ir ļoti līdzīga alkilvirkņu funkcionalizēto jonu šķīdumu iegūšanā, kurā tiek izmantoti alkilhalogenīdi.

**2) Polietilēnglikola sulfonātesteru iegūšana, kvaternizēšana, anjonu apmaiņas reakcija**

Šī metode ietver polietilēnglikola sulfonātesteru sintēzi, izmantojot tādus reaģentus kā metānsulfonilhlorīdu, *p*-toluolsulfonilhlorīdu vai benzolsulfonilhlorīdu (skatīt 1.10.attēlu). Tā kā sulfonātgrupa ir laba aizejošā grupa, tad amīni vai N-heterocikli pēc S<sub>N</sub>2 mehānisma var aizvietot sulfonātgrupu, iegūstot PEG funkcionalizēto jonu šķīdumu ar sulfonāta anjonu, kuru var pēc tam nomainīt anjonu apmaiņas reakcijā.<sup>17</sup>



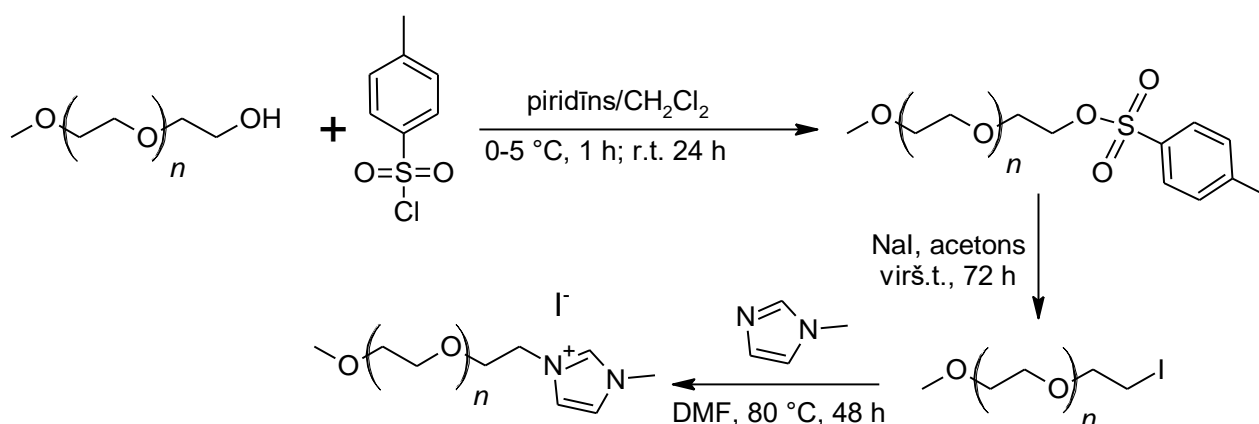
**1.10.att. Polietilēnglikola sulfonātestera iegūšana, kvaternizēšana un anjonu apmaiņas reakcija<sup>17</sup>**

Atšķirībā no iepriekšējās metodes šī metode ir komplicētāka, jo ietver trīs sintēzes soļus, taču tās izpilde ir viegli realizējama laboratorijā, jo tādi reaģenti kā metānsulfonilhlorīds un *p*-toluolsulfonilhlorīds ir lēti un reaģētspējīgi, kas ļauj no polietilēnglikola iegūt sulfonātesterus. Tālāka 1-metilimidazola kvaternizēšana ar pirmajā sintēzes solī iegūto mezilātu vai tozilātu ir

viegli realizējama pat istabas temperatūrā, jo mezilāts vai tozilāts, kā jau minēts iepriekš, satur labu aizejošo grupu – sulfonātgrupu. Līdz ar to šī metode ir realizējama, izmantojot viegli pieejamus reaģentus un maigus reakcijas apstākļus.

### 3) Tozilēšana, jodēšana un kvaternizēšana

Šajā metodē pirmajā solī notiek polietilēnglikola sulfonātestera iegūšana. Otrais solis ietver sulfonātgrupas nukleofilo aizvietošanu ar jodīdu. Tālāk tiek veikta jodīda aizvietošana ar alkilimidazolu vai amīnu (skatīt *1.11.attēlu*).<sup>17</sup>

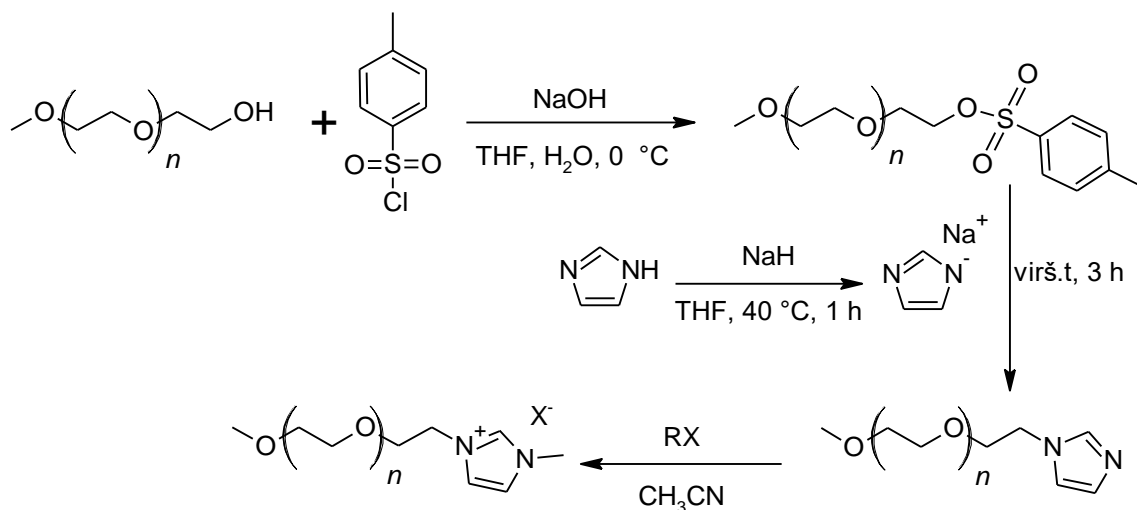


#### *1.11.att. Polietilēnglikola monometilētra tozilēšana, jodēšana un alkilimidazola kvaternizēšana*<sup>17</sup>

Tāpat kā iepriekš minētā metode, arī šī metode ietver 3 soļu sintēzi, kuras pirmajā solī tiek iegūts sulfonātesteris, taču atšķirība no iepriekšminētās metodes ir tāda, ka sulfonātesteris tiek aizstāts ar jodīdu, kas tiek uzskatīta par efektīvu metodi īpaši garu, līdz pat 16 etilēnglikola virknes fragmentu saturošu, PEG funkcionalizēto jonu šķīdumu iegūšanā, taču viens no metodes galvenajiem trūkumiem ir laukietilpīgā reakcijas norise, taču visi reakcijas shēmā iekļautie reaģenti ir komerciāli lēti un viegli pieejami.

### 4) Tozilēšana, imidazola anjona alkilēšana un kvaternizēšana

Šīs metodes pirmajā solī PEG monometilēteris reaģē ar *p*-toluolsulfonilhlorīdu, veidojot tozilātu. Tālāk tiek veikta reakcija ar imidazola anjonu. Iegūto aizvietoto imidazolu var tālāk alkilēt, piemēram, ar halogēnalkāniem (skatīt *1.12.attēlu*).<sup>17</sup>



1.12.att. Polietilēnglikola metilētera tozilēšana, imidazola anjona alkilēšana un kvaternizēšana<sup>17</sup>

Šī metode ietver 4 soļu sintēzi, kurā pirmais solis ir līdzīgs ar iepriekš minētajām metodēm, kurās tiek iegūts sulfonātesteris. Iegūtais mezilāts vai tozilāts tālāk tiek izmantots reakcijā ar imidazola anjonu, kuru visbiežāk iegūst imidazola reakcijā ar nātrija hidrīdu vai nātrija hidroksīdu. Lai arī sintēzes shēmas izpilde ir komplicētāka, taču arī šajā gadījumā visi reaģenti ir komerciāli lēti un pieejami. Rezultātā tiek iegūts aizvietots imidazols, kas veiksmīgi var tikt izmantots kvaternizēšanās reakcijās vēlamā jonu šķidruma iegūšanā.

Tiek izmantotas arī citas metodes polietilēnglikolu funkcionalizētu jonu šķidrumu iegūšanā, kas ir vairāk specifiskas, grūtāk realizējamas reaģentu pieejamības, apstākļu vai izmaksu dēļ, piemēram, izmantojot 1-metilimidazola reakciju ar propilēnoksīdu skābes klātbūtnē, tiek iegūts 1-(2-hidroksilpropil)-3-metilimidazolija jonu šķidrums. PEG funkcionalizētu jonu šķidrumu sintēzē var izmantot arī fotoķīmiskas reakcijas, kur allilgrupu vai vinilgrupu saturošos jonu šķidrumus var funkcionalizēt ar hidroksilgrupām, izmantojot 1-tioglicerolu, kā reakcijas fotoiniciatoru izmantojot 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenonu (DMPA). Kā redzams, PEG funkcionalizēto jonu šķidrumu iegūšanā var izmantot ļoti dažādas metodes, kas dod tiem daudzas priekšrocības, ņemot vērā komerciālās izmaksas, reaģentu pieejamību un reakcijas norises laiku.<sup>17</sup>

#### 1.4. Jonu šķidrums kā katalizatori un reakcijas vide Knēvenāgela kondensācijā

Jonu šķidrums aizvien vairāk tiek izmantoti dažādās organisko sintēžu reakcijās, kā hidrogenēšanā, pārejas metālu katalīzes reakcijās, piemēram, Heka reakcijā, heterociklisko savienojumu sintēzē, kondensācijas reakcijās, biokatalīzes reakcijās u.c. Tādās kondensācijas reakcijās kā Knēvenāgela kondensācija aizvien vairāk organisko šķīdinātāju vietā izvēlas jonu

šķidrumus, kas šajā kondensācijas reakcijā veiksmīgi darbojas gan kā katalizatori, gan kā reakcijas vide.<sup>18</sup>

Knēvenāgela kondensācijas reakcija ir viena no svarīgākajām reakcijām C=C saites veidošanas reakcijās, kas norit starp aromātiskajiem aldehīdiem vai ketoniem un aktivētiem metilēnsavienojumiem. Parasti šo reakciju veic homogēnā vidē organiskajos šķīdinātājos vājas bāzes piridīna, piperidīna, aminoskābju, pirmējo vai otrējo amīnu klātbūtnē. Tiek izmantota arī heterogēnā katalīze, kurā kā katalizatorus izmanto metālu oksīdus, silīcija dioksīdu, ceolītus, aluminofosfātu oksinitrīdus u.c. Jonu šķidrumu izmantošana šajā kondensācijas reakcijā dod iespēju izvairīties no kaitīgo un toksisko šķīdinātāju lietošanas, jo reakcijā jonu šķidrums uzrāda gan katalītiskās īpašības, gan, kā minēts iepriekš, darbojas kā reakcijas vide, iegūstot labus produktu iznākumus īsākā reakcijas laikā.<sup>19</sup>

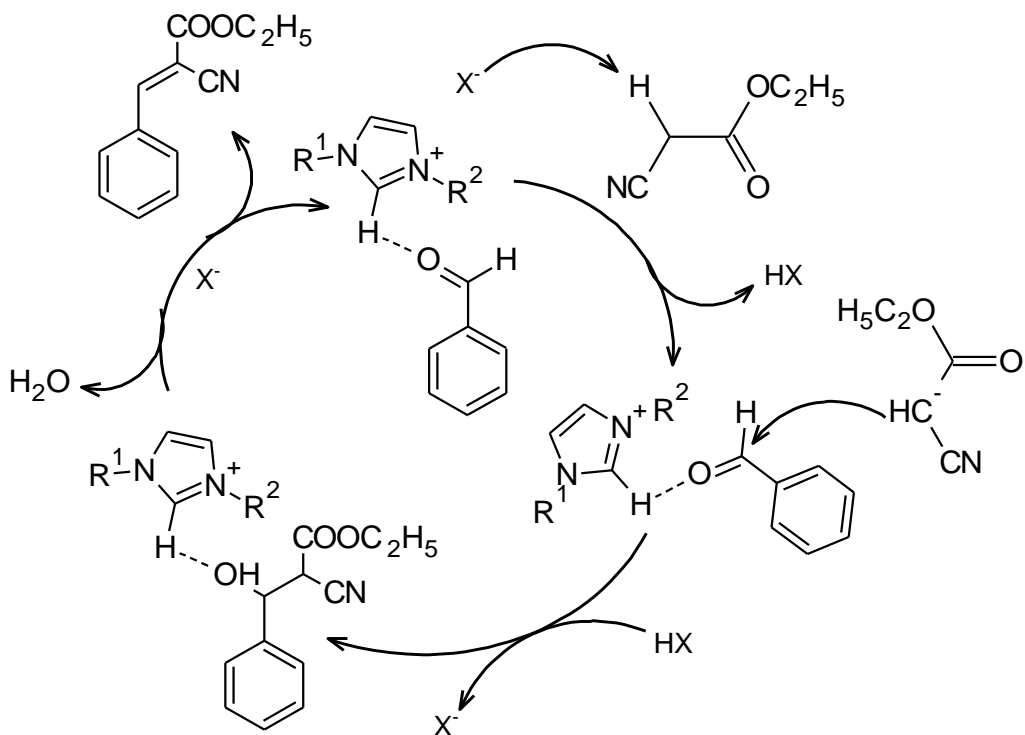
Salīdzinot Knēvenāgela reakcijas iznākumus starp benzaldehīdu un etilcianoacetātu katalizatora etilēndiamonija diacetāta EDDA klātbūtnē organiskajos šķīdinātājos un jonu šķidrums, (skatīt *1.1.tabulu*), redzams, ka tādos jonu šķidrums kā 1-butil-3-metilimidazolijs JŠ ar tetrafluorborāta un tetrafluorfosfāta anjonu ir iespējams sasniegt reakcijas iznākumus pat virs 90 % vienas stundas laikā atšķirībā no plaši lietotiem organiskajiem šķīdinātājiem ilgākā reakcijas laikā.<sup>20</sup>

*1.1.tabula*

**Benzaldehīda un etilcianoacetāta kondensācijas reakcijas iznākumi organiskajos šķīdinātājos un jonu šķidrums vidēs<sup>11</sup>**

Šķīdinātājs/jonu šķidrums	Reakcijas laiks, h	Iznākums, %
Dihlormetāns	4	82
Toluols	10	80
Acetonitrils	4	85
Metanols	8	87
1-Butil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts	1	95
1-Butil-3-metilimidazolijs tetrafluorfosfāts	1	92

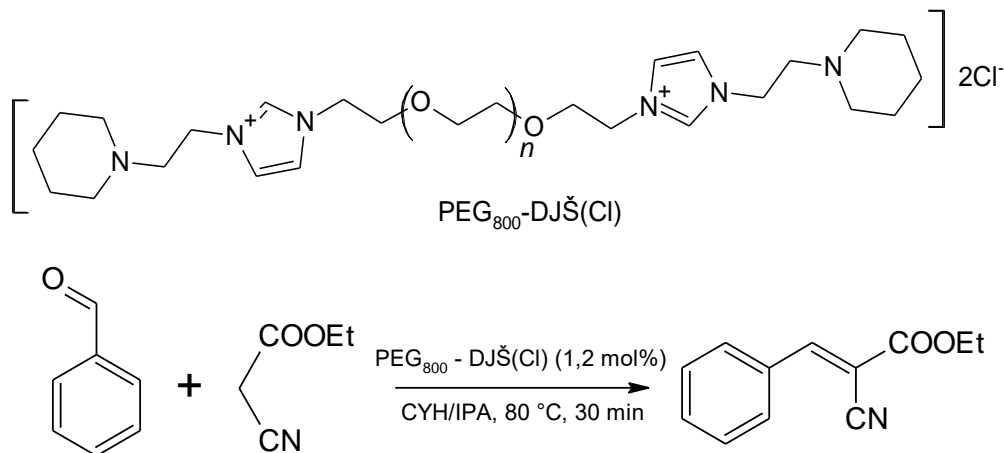
Viens no iespējamajiem Knēvenāgela kondensācijas mehānismiem imidazolijs rindas jonu šķidrums vidēs attēlots *1.13.attēlā*. Jonu šķidruma anjons uzbrūk aktivētajam metilēnsavienojumam, izveidojot karbanjonu, kas tālāk uzbrūk benzaldehīda karbonilgrupai, kas tiek aktivēta ar imidazolijs katjona ūdeņradi, kas atrodas pie imidazola cikla C<sup>2</sup> atoma. No iegūtā intermediāta atšķēļas ūdens, iegūstot Knēvenāgela kondensācijai raksturīgo produktu.<sup>19</sup>



1.13.att. Iespējamais Knēvenāgela kondensācijas mehānisms jonu šķidrums vidē<sup>19</sup>

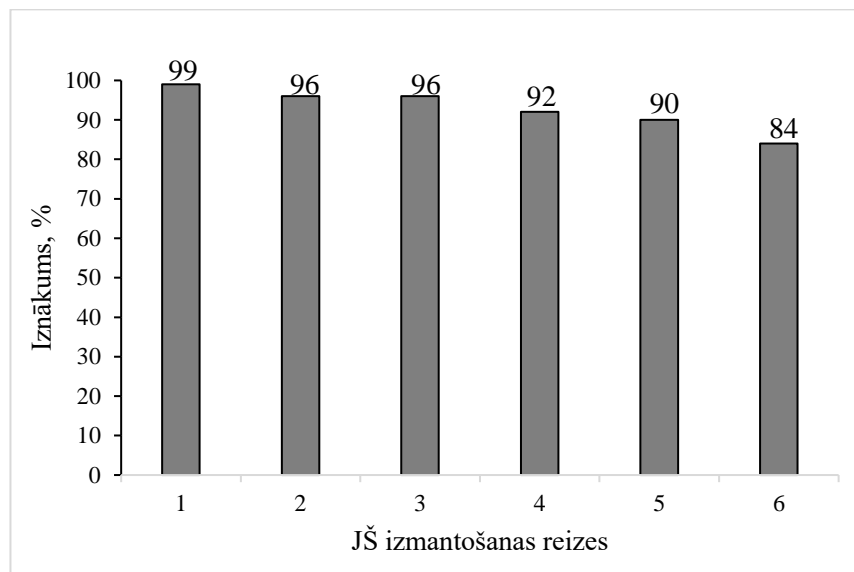
Šajā mehānismā jonu šķidrums anjons aktivē nukleofilo metilēnsavienojumu, iegūstot karbanjonu, bet jonu šķidrums katjons aktivē elektrofilo benzaldehīda karbonilgrupu, palielinot  $\text{C}=\text{O}$  saites polaritāti caur ūdeņražsaites veidošanos ar imidazolijs katjona  $\text{C}^2$  atomu.<sup>19</sup>

Salīdzinoši daudz retāk nekā alkilvirkņu funkcionalizētie jonu šķidrums Knēvenāgela kondensācijā ir pētīti PEG funkcionalizētie jonu šķidrums, kas uzrāda pat līdzvērtīgus vai pat labākus rezultātus šajā kondensācijas reakcijā. Kā vienu no piemēriem var minēt dikatjonu jonu šķidrums izmantošanu, kurā PEG tiltiņveidā saista funkcionalizētus imidazolijs jonu šķidrums. Vienā no pētījumiem izmantota divfāžu sistēma, kuru veido divkatjonu jonu šķidrums  $\text{PEG}_{800}\text{-DJŠ}(\text{Cl})$  (skatīt 1.14.attēlu) un cikloheksāna un izopropanola šķīdinātāju maisījums, kas tika izmantota kondensācijas reakcijā starp benzaldehīdu un etilciānoacetātu.<sup>21</sup>



1.14. att. Knēvenāgela kondensācija dikatjonu jonu šķidrums  $\text{PEG}_{800}\text{-DJŠ}(\text{Cl})$ <sup>21</sup>

Šī katalizējošajā sistēmā PEG<sub>800</sub>-DJŠ(Cl)/CYH/IPA apvieno gan homogēnās, gan heterogēnās katalīzes īpašības. Šo katalīzes procesu var aprakstīt sekojoši: divfāzu sistēmai PEG<sub>800</sub>-DJŠ(Cl)/CYH/IPA tiek pievienoti reaģenti, tad maisījumu karsē 80 °C temperatūrā, tādā veidā nodrošinot reakcijas norisi homogēnos apstākļos. Pēc reakcijas norises, maisījumam atdziestot līdz istabas temperatūrai, veidojas atkal divfāzu sistēma, kurā no maisījuma izgulsnējas jonu šķidrums, kuru ir viegli atdalīt un attīrīt, un kuru ir iespējams izmantot atkārtoti. Kā redzams *1.15.attēlā*, pētījumā jonu šķidrums Knēvenāgela kondensācijā starp benzaldehīdu un etilciānoacetātu izmantots atkārtoti pat sešas reizes.<sup>21</sup>



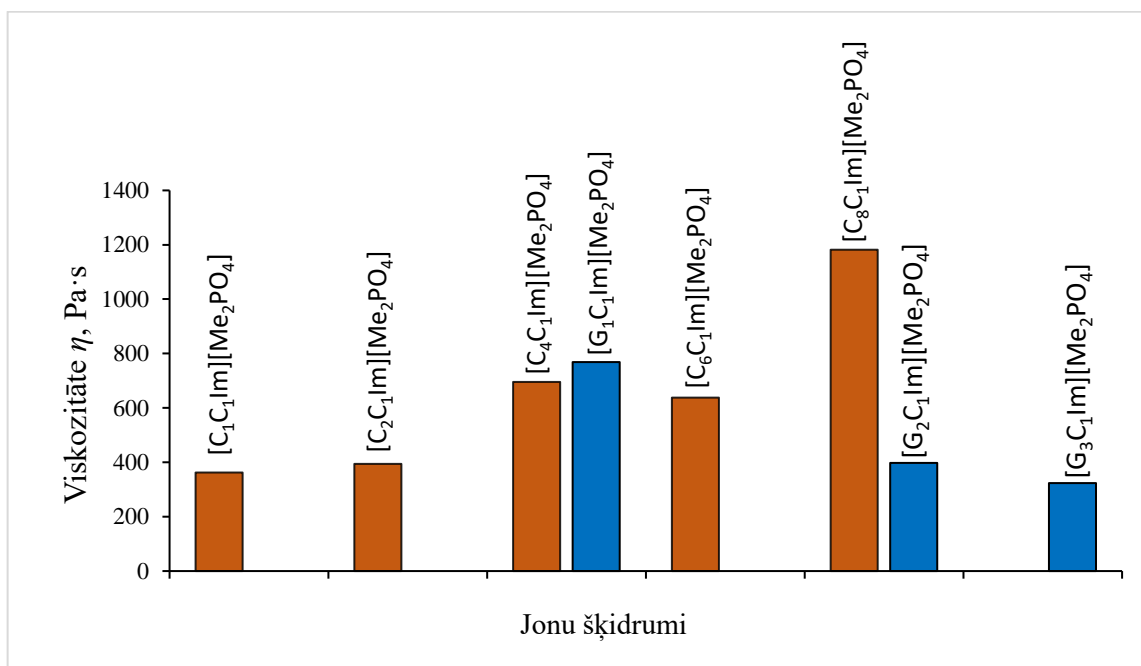
*1.15.att.* Produkta iznākums atkarībā no PEG<sub>800</sub>-DJŠ(Cl) izmantošana reizēm<sup>21</sup>

Rezultāti liecina, ka jonu šķidruma PEG<sub>800</sub>-DJŠ(Cl) katalītiskā aktivitāte pēc trīs cikliem ir gandrīz nemainīga, taču tā ievērojami krītas sestajā izmantošanas reizē, ko visdrīzāk var skaidrot ar PEG<sub>800</sub>-DJŠ(Cl) jonu šķidruma N-oksidēšanos, kas veicina katalītiskās aktivitātes samazināšanos, taču visos gadījumos produkta iznākums ir ļoti augsts, attiecīgi 84-99 %, kas liecina par PEG<sub>800</sub>-DJŠ(Cl) jonu šķidruma augsto katalītisko aktivitāti, kas spēj saglabāties pat pēc jonu šķidruma atkārtotajām izmantošanas reizēm.<sup>21</sup>

Lai gan jonu šķidrumi jau sekmīgi tiek izmantoti Knēvenāgela kondensācijā, tomēr reakcijas produkta iznākumus un reakcijas laiku ietekmē jonu šķidrumu strukturālās atšķirības, kas var sekmēt, gan negatīvi ietekmēt reakcijas norisi. Kā zināms, ar alkilvirknēm funkcionalizētie jonu šķidrumi jau plaši izmantoti pētījumos Knēvenāgela kondensācijā, tai skaitā, arī Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē, taču PEG funkcionalizēto jonu šķidrumu strukturālo īpašību ietekme uz Knēvenāgela kondensāciju ir mazāk izpētīta un skaidra.

Kā pozitīvu aspektu polietilēnglikola funkcionalizētajiem imidazolija rindas jonu šķidrumiem ar dimetilfosfāta anjonu var minēt to, ka šo jonu šķidrumu viskozitāte samazinās,

pieaugot sānu virknes garumam, kas ir pretēji alkilvirkņu funkcionalizēto jonu šķidrumu gadījumā, kur pieaugot sānu alkilvirknes garumam, viskozitāte pieaug (skatīt 1.16.attēlu).<sup>22</sup>



1.16.att. Dialkilimidazolijs un PEG funkcionalizēto imidazolijs dimetilfosfāta JŠ viskozitātes  $\eta$  vērtības 20 °C<sup>22</sup>

Tā kā ātrām reakcijām viskozitāte var ietekmēt molekulu difūziju, viskozitātes samazināšanās var veicināt katalītiskās reakcijas norisi. Iespējams, papildus ir sagaidāms arī bāziskais efekts no polietilēnglikola sānu virknēm.

Saistībā ar jonu šķidrumu struktūras īpašībām veikti arī pētījumi, kas ļauj daudzpusīgāk izvērtēt jonu šķidrumu kā šķīdinātāju polaritātes ietekmi uz Knēvenāgela kondensāciju. Viena no svarīgākajām skalām, ko izmanto jonu šķidrumu struktūru īpašību raksturošanai ir Kamleta-Tafta daudzparametru polaritātes skala, kuru raksturo trīs parametri, kā  $\alpha$  (ūdeņraža saišu donora īpašības jeb ūdeņraža saišu skābums),  $\beta$  (ūdeņraža saišu akceptora īpašības jeb ūdeņraža saišu bāziskums) un  $\pi^*$  (polarizējamība).<sup>23</sup>

Pētījumā [24] novērots, ka Knēvenāgela kondensācijas reakcijas norisei svarīgs ir  $\beta$  parametrs, kas galvenokārt ir atkarīgs no jonu šķidruma anjona. Pieaugot  $\beta$  vērtībai, pieaug reakcijas ātruma konstante, un šī likumsakarība ļauj paredzēt, ka bāziski jonu šķidrumi spēj labāk sadarboties ar aktīvā metilēnsavienojuma ūdeņraža atomiem, tādā veidā veicinot karbanjona veidošanos.<sup>23</sup> Gan parametra  $\beta$ , gan iepriekšminēto parametru  $\alpha$  un  $\pi^*$  eksperimentālai noteikšanai izmanto solvatohromu krāsvielu un jonu šķidrumu mijiedarbības pētījumus ar UV/Vis spektroskopiju.<sup>24</sup>

Biežāk lietotajiem un pētītajiem jonu šķidrumiem šīs vērtības ir iespējams atrast literatūras avotos, taču polietilēnglikola virknēm funkcionalizēto imidazolijs jonu šķidrumu ar

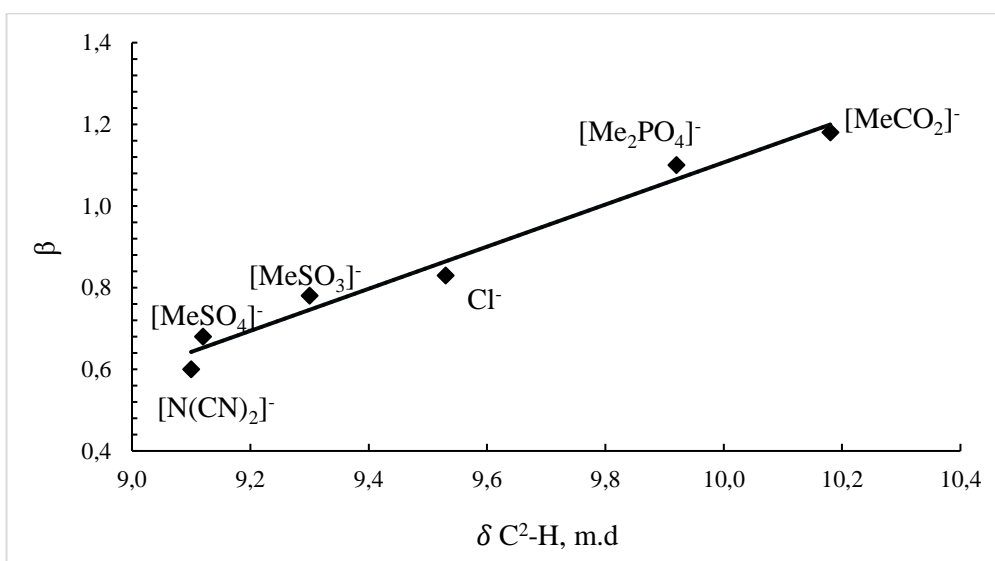
dimetilfosfāta anjonu gadījumā datu par  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  vērtībām ir ļoti maz. Tā kā ir pierādīts, ka Knēvenāgela kondensāciju visvairāk ietekmē ūdeņraža saišu bāziskums  $\beta$ , tad tā aptuvenai noteikšanai var izmantot arī empīriskus vienādojumus, ko sniedz literatūras avotos pieejamie dati, jo ir pierādīta lineāra korelācija starp  $\beta$  vērtību un imidazolijs rindas jonu šķīdumu imidazola gredzena C<sup>2</sup>-H ķīmisko nobīdi.

Imidazolijs katjons un anjons savstarpēji spēj mijiedarboties ar ūdeņraža saitēm, tādā veidā ietekmējot imidazola cikla protonu ķīmiskās nobīdes, it īpaši, imidazolijs katjona skābākā protona C<sup>2</sup>-H gadījumā, mazāk C<sup>4</sup>-H un C<sup>5</sup>-H gadījumā. Zināms, ka, veidojoties ūdeņraža saitēm, ķīmiskās nobīdes pārvietojas uz vājākiem laukiem.

Palielinoties anjona bāziskumam, novērojama izteikta C<sup>2</sup>-H protona ķīmiskās nobīdes palielināšanās, kas tuvu korelē ar jonu šķīdumu ūdeņraža saišu bāziskumu  $\beta$ , ko var izmantot jonu šķīduma katjona un anjona ūdeņražu saišu stipruma novērtēšanā. Tādiem anjoniem kā acetātam, dimetilfosfātam un halogēniem piemīt augsts ūdeņraža saišu bāziskums  $\beta$ , taču zemas  $\beta$  vērtības raksturīgas fluoru saturošajiem anjoniem [N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> un [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, kuriem raksturīgas vājas ūdeņražu saišu akceptora spējas.<sup>25</sup>

Kā viens no šāda veida piemēriem, kurā attēlota  $\beta$  vērtības atkarība no C<sup>2</sup>-H protona ķīmiskās nobīdes ir aplūkojams 1.17.attēlā, kur attēlota  $\beta$  vērtības atkarība no 1-butil-3-metilimidazolijs jonu šķīdumu imidazola cikla C<sup>2</sup>-H ķīmiskās nobīdes DMSO-d<sub>6</sub> šķīdumā ar dažādiem anjoniem. Konkrētā piemēra korelācijas koeficients ir R=0,978.<sup>26</sup>

Kā redzams, JŠ ar dažādiem anjoniem katjona C<sup>2</sup>-H ķīmiskā nobīde var atšķirties par vairāk nekā vienu miljono daļu. Tā kā izmantots viens un tas pats katjons, tad nelielas novirzes no korelācijas taisnes, visticamāk, rada katra anjona efekts.<sup>26</sup> Ir pierādīts, ka anjona ietekme uz  $\beta$  vērtību ir dominējošā, taču katjona ietekme ir sekundāra, līdz ar to mazāk būtiska.<sup>27</sup>



1.17.att.  $\beta$  vērtības atkarība no 1-butil-3-metilimidazolijs jonu šķīdumu imidazola gredzena C<sup>2</sup>-H ķīmiskās nobīdes (DMSO-d<sub>6</sub>) ar dažādiem anjoniem (R=0,978)<sup>26</sup>

Lai labāk novērtētu polietilēnglikola funkcionalizēto jonu šķidrumu ietekmi uz Knēvenāgela kondensāciju, šajā maģistra darbā tiks pētīta un savstarpēji salīdzināta Knēvenāgela kondensācijas reakcija polietilēnglikolu, spirtu un alkilvirkņu funkcionalizētajos imidazolija jonu šķidrumu vidēs ar dimetilfosfāta anjonu. Maģistra darbs ir turpinājums iesāktajam pētījumam, kas veikts jau bakalaura darbā “Knēvenāgela kondensācijas reakcijas rezultātu atkarība no jonu šķidrumu struktūras”<sup>28</sup>, kurā tika sintezēti un aprakstīti vairāki gan alkilvirkņu, gan polietilēnglikola funkcionalizētie imidazolija rindas jonu šķidrumi, taču šī maģistra darba pamatā ir Knēvenāgela kondensācijas reakcijas kinētikas pētījumi polietilēnglikola un spirta funkcionalizētajos imidazolija jonu šķidrumos, salīdzinājumam izmantojot arī ar alkilvirknēm funkcionalizētos jonu šķidrumus un šo struktūras ietekmes un mijiedarbību izvērtēšana uz šo kondensācijas reakciju.

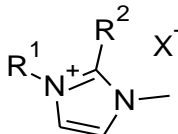
## 2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

### 2.1. Pētītie alkilvirkņu, spirta un polietilēnglikola grupu (PEG) funkcionalizētie jonu šķidrums

Maģistra darba ietvaros apskatīta skābekli saturošo imidazolija jonu šķidrumu kā katalizatoru izmantošanas iespēja tādā organiskās sintēzes reakcijā kā Knēvenāgela kondensācija, kur attiecīgi pētīta reakcijas kinētika jeb reakcijas konversija atkarībā no laika spirtu un polietilēnglikola funkcionalizēto jonu šķidrumu vidēs, galvenokārt ar dimetilfosfāta anjonu, izmantojot gāzu hromatogrāfiju. Kā salīdzinājumam apskatīta reakcijas kinētika arī alkilvirkņu funkcionalizētajos jonu šķidrums. Kā jonu šķidrums izmantoti gan bakalaura darba [28] ietvaros aprakstītie un sintezētie jonu šķidrums, gan maģistra darba ietvaros sintezētie JŠ, izmantojot bakalaura darba izstrādes posmā pielietoto metodiku (skatīt 2.1.tabulu). Papildus arī savstarpēji salīdzinātas dažu jonu šķidrumu ar dimetilfosfāta anjonu un bis(trifluormetilsulfonil)imīda anjonu protonu ķīmiskās nobīdes, lai izvērtētu iespējamās mijiedarbības, kas iespējams, vai nu sekmē vai kavē reakcijas norisi.

2.1.tabula

#### Sintezētie un pētītie jonu šķidrums



X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Raksturojums	Nr.
Cl	R <sup>1</sup> =C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	R <sup>2</sup> =H	Balta, kristāliska viela ar k.t. 65-66 °C	<b>4a</b>
	R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	R <sup>2</sup> =H	Balta, kristāliska viela ar k.t. 59-60 °C	<b>4b</b>
	R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Balta, kristāliska viela ar k.t. 55-57 °C	<b>4c</b>
	R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> =H	Balta, kristāliska viela ar k.t. 78-80 °C	<b>4d</b>
	R <sup>1</sup> =C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	R <sup>2</sup> =H	Iedzeltens, viskozs šķidrums	<b>4e</b>
	R <sup>1</sup> =C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	R <sup>2</sup> =H	Iedzeltens, viskozs šķidrums	<b>4f</b>
Br	R <sup>1</sup> =C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Balta kristāliska viela ar k.t. 94-95 °C	<b>4g</b>
[Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	R <sup>1</sup> =C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>6a</b>
	R <sup>1</sup> =C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Balta, kristāliska viela ar k.t. 92-93 °C	<b>6b</b>
	R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>6c</b>
	R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Balta, kristāliska viela ar k.t. 74-76 °C	<b>6d</b>
	R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>6e</b>
	R <sup>1</sup> =C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>6f</b>
	R <sup>1</sup> =C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>6g</b>
	R <sup>1</sup> =(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>13a</b>
	R <sup>1</sup> =(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>13b</b>
	R <sup>1</sup> =(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>~12</sub> CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>13c</b>
[NTf <sub>2</sub> ]	R <sup>1</sup> =C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>14a</b>
	R <sup>1</sup> =C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>14b</b>
	R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>14c</b>
	R <sup>1</sup> =(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> =H	Bezkrāsains, viskozs šķidrums	<b>14d</b>

Iepriekš bakalaura darba ietvaros salīdzināti izolēta produkta iznākumi Knēvenāgela kondensācijā starp *p*-metoksibenzaldehīdu un etilciānoacetātu dažāda garuma alkil- un PEG funkcionalizētos imidazolija rindas jonu šķīdumos ar dimetilfosfāta anjonu (**6a**, **6e**, **6f**, **13a**, **13c**) un hlorīda anjonu (**4a**, **4d**, **4e**), izmantojot vienādus izejvielu un JŠ kā katalizatora daudzumus (1:1:1) un reakciju veicot 15 min 80 °C.

Lai gan jau veiksmīgi veikti alkilvirkņu funkcionalizēto imidazolija dimetilfosfāta JŠ pētījumi Knēvenāgela kondensācijā starp *p*-metoksibenzaldehīdu un etilciānoetilacetātu jau iepriekš minētajos apstākļos, kur tie ir uzrādījuši augstus produkta iznākumus (līdz 92 % 1,3-dimetilimidazolija dimetilfosfāta JŠ gadījumā<sup>28</sup>), tomēr ir iespēja optimizēt reakcijas apstākļus, piemēram, reakcijas temperatūras samazināšanu līdz istabas temperatūrai un izmantotā jonu šķīduma kā katalizatora daudzuma samazināšanu. Tai skaitā ir iespējams apskatīt arī šo jonu šķīdumu atkārtotas izmantošanas iespēju reakcijas norisē. Līdz ar to iepriekš bakalaura darbā jau tika apskatīta reakcijas norise tādos pašos apstākļos dažos alkilvirkņu un PEG funkcionalizētajos imidazolija jonu šķīdumos, paredzot, ka, izmantojot PEG funkcionalizētos jonu šķīdumus, iespējams, izdosies sasniegt augstākus izolēta produkta iznākumus, palielinot PEG sānu virknes garumu.

Kā dažus no bakalaura darba galvenajiem secinājumiem var minēt, ka, balstoties pēc reakcijas pārkristalizētā produkta iznākumiem Knēvenāgela kondensācijas reakcijā starp *p*-metoksibenzaldehīdu un etilciānoacetātu, vislabākos rezultātus izdevies sasniegt jonu šķīdumos ar dimetilfosfāta anjonu, ko var pamatot ar tā bāziskumu, līdz ar to maģistra darbā reakcijas kinētika ar GH tiks novērtēta pārsvarā jonu šķīdumos ar dimetilfosfāta anjonu. Novērtējot alkilvirkņu garuma (metil-, butil-, oktil-) ietekmi, tad ļoti labi bija pamanāma sakarība, ka reakcijas iznākumi pieaug, samazinoties alkilvirknes garumam, tādā veidā samazinoties stēriskajiem traucējumiem, kas rodas garu sānu virkņu gadījumā, apgrūtinot pārejas stāvokļa/u veidošanos.

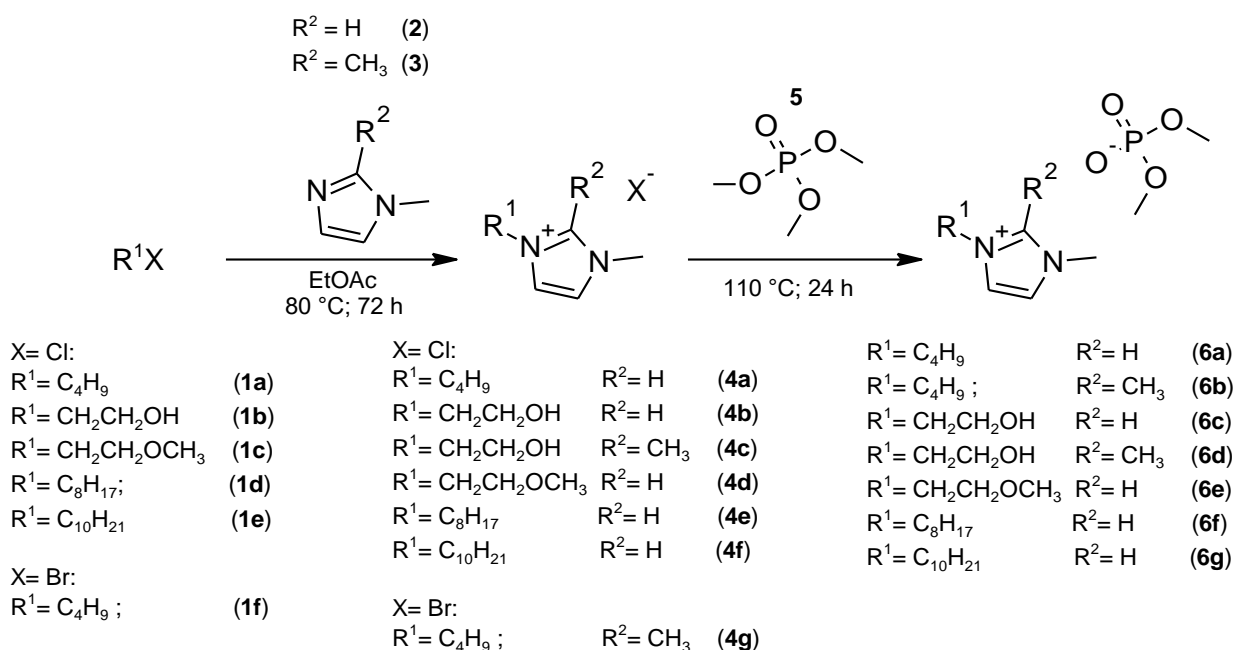
Lai gan bakalaura darbā tika izvirzīta hipotēze, ka PEG funkcionalizētā jonu šķīduma gadījumā katalītiskā aktivitāte Knēvenāgela kondensācijas reakcijā pieaugs, palielinoties polietilēnglikola virknes garumam, tā neapstiprinājās, jo izolētā produkta iznākuma gadījumā nebija novērojama tikpat laba vai vēl labāka tendence, kā alkilvirkņu funkcionalizētajos jonu šķīdumos. To, iespējams, var skaidrot ar imidazola cikla 2., 4. un 5. pozīcijas ūdeņraža atomu mijiedarbību ar PEG virknes skābekļa atomiem, kas šajā maģistra darbā tiks arī izvērtēta kā iespējamība. Jāņem vērā, ka jonu šķīdumi ar garām sānu virknēm var arī ietekmēt produkta izdalīšanu ekstrakcijas ceļā, jo ekstrakcijas laikā var veidoties micellas, kas aptver produkta molekulas un apgrūtina ekstrakciju, līdz ar to reakcijas konversija atkarībā no laika tiks izvērtēta

ar GH, kas ļaus pēc iespējas savstarpēji labāk salīdzināt skābekli saturošo jonu šķīdumu ietekmi uz *p*-metoksibenzaldehīda un etilciānoetilacetāta kondensācijas reakciju.

## 2.2. Jonu šķīdumu iegūšana

Lai pētītu Knēvenāgela kondensācijas reakcijas produktu kinētiku dažādos PEG, spirtu un alkilvirkņu funkcionalizētajos jonu šķīdumos, tika sintezēti jonu šķīdumi pēc literatūrā apskatā apkopotajām metodēm, kurās ir izmantoti komerciāli pieejami reaģenti un kuras neietver samērā skarbus vai specifiskus reakcijas apstākļus.

Visu alkilvirkņu jonu šķīdumu sintēzē izmantota attiecīgi 1-metilimidazola (**2**) vai 1,2-dimetilimidazola (**3**) sākotnēja kvaternizēšana ar alkilhalogēnīdiem, tādā veidā iegūstot imidazolijs jonu šķīdumus ar halogēnīda anjonu. Imidazolijs jonu šķīdumu iegūšanā ar dimetilfosfāta anjonu veikta halogēnīda anjona apmaiņas reakcija, izmantojot reaģentu trimetilfosfātu (**5**). Tāda pati metodika izmantota dažu skābekli saturošo jonu šķīdumu iegūšanā (**4b-4c**, **6c-6e**), kā reaģentus izmantojot 2-hloretilmetilēteri (**1c**) un 2-hloretanolu (**1b**) (skatīt 2.1.attēlu).

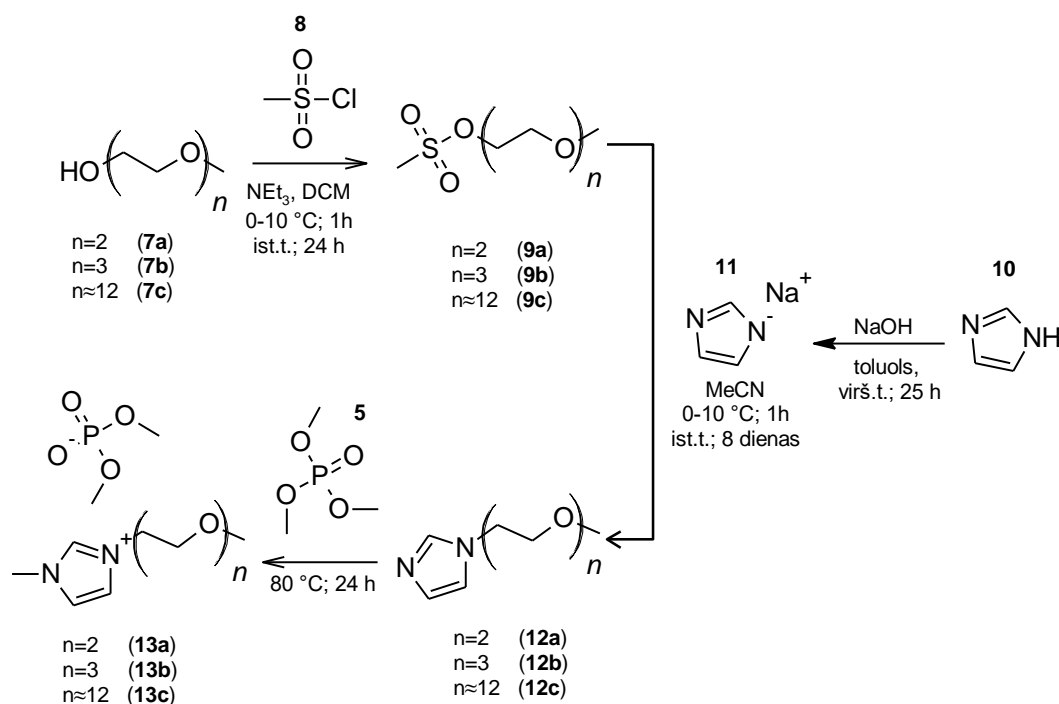


2.1.att. Jonu šķīdumu 4a-4g un 6a-6g iegūšanas shēma

Šīs metodes priekšrocības ir tādas, ka tā ir ērti realizējama laboratorijas apstākļos, bet kā galvenais trūkums uzskatāms ilgais reakcijas laiks 1-metilimidazola kvaternizēšanā, kā arī tiek izmantota samērā augsta temperatūra halogēnīda anjona apmaiņas reakcijā pret dimetilfosfātu.

PEG funkcionalizēto imidazolijs dimetilfosfāta JŠ iegūšanā sākumā tika sintezēti mezilāti, izmantojot polietilēnglikola monometilēterus (**7a-7c**) un metānsulfonilhlorīdu (**8**). Tālāk veica imidazola anjona (**11**) alkilēšanu ar mezilātiem (**9a-9c**) un tad attiecīgi tika veikta

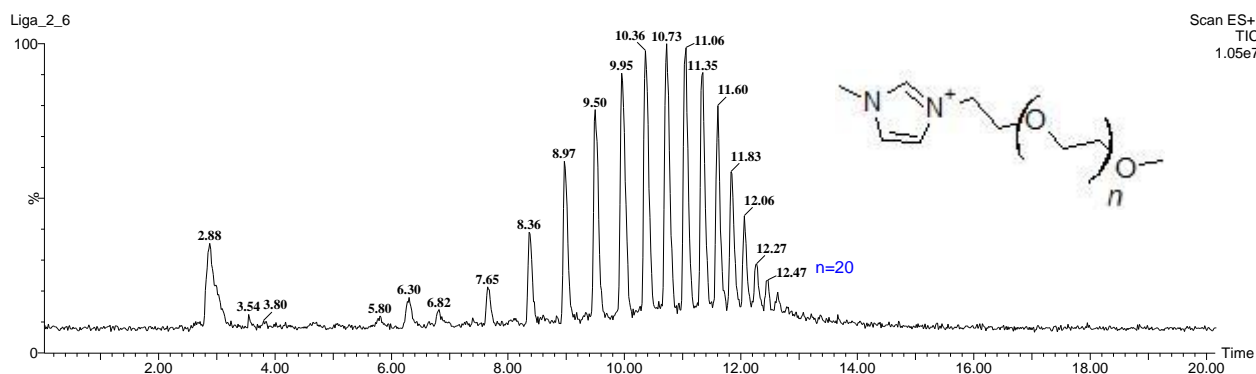
aizvietotā imidazola alkilēšana ar trimetilfosfātu (**5**), iegūstot jonu šķidrumus **13a-13c** (skatīt **2.2.attēlu**).



**2.2.att. Jonu šķidrumu 13a-13c iegūšanas shēma**

Kā šīs metodes priekšrocības var norādīt, ka metodes pirmie divi soļi tiek veikti maigos apstākļus, attiecīgi istabas temperatūrā, taču kā galvenie trūkumi jāmin ilgais reakcijas laiks imidazola anjona alkilēšanā ar mezilātu, kur reakcija ilgums sasniedza 8 dienas, līdz ar to būtu jāapsver šī sintēzes soļa optimizēšana. Salīdzinot ar alkilvirkņu funkcionalizēto jonu šķidrumu sintēzi, PEG funkcionalizēto jonu šķidrumu sintēze ir komplicētāka vairāku soļu sintēze, tomēr tā ir viegli realizējama, kā arī reaģenti ir komerciāli izdevīgi un pieejami.

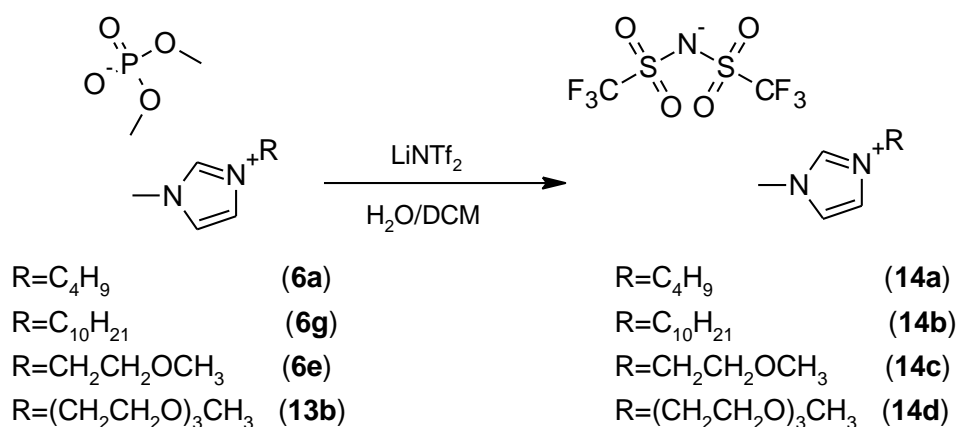
Izmantojot šo metodi tika sintezēts arī 1-metil-3-(metoksi-PEG)-imidazolijs dimetilfosfāta jonu šķidruma, kā izejvielu izmantojot poli(etilēnglikola) metilēteri ( $M_n$  550), kas ir oligomēru maisījums (skatīt **2.3.attēlu**).



**2.3.att. 1-metil-3-(metoksi-PEG)-imidazolijs dimetilfosfāta jonu šķidruma AES hromatogramma<sup>28</sup>**

Nemot vērā iegūtos datus no KMR spektroskopijas un augstefektīvās šķidrumu hromatogrāfijas-masspektrometrijas šis jonu šķidrums ir oligomēru maisījums, kurā polietilēnglikola virkne vidēji sastāv no 12 glikola fragmentiem ( $n=11$ ) [22].

Lai novērtētu un apskatītu jonu šķidrumu katjona un anjona savstarpējās mijiedarbības, jonu šķidrumi analizēti ar KMR spektroskopiju. Tā kā katjona protonu ķīmiskās nobīdes lielā mērā ir atkarīgas no anjona, salīdzināšanai sintezēti arī jonu šķidrumi ar bis(trifluormetilsulfonyl)imīda  $[\text{NTf}_2]^-$  anjonu, kas ir zināms, kā hidrofobs, mazāk bāzisks anjons, kuram raksturīgāka vājāku ūdeņraža saišu veidošanās.



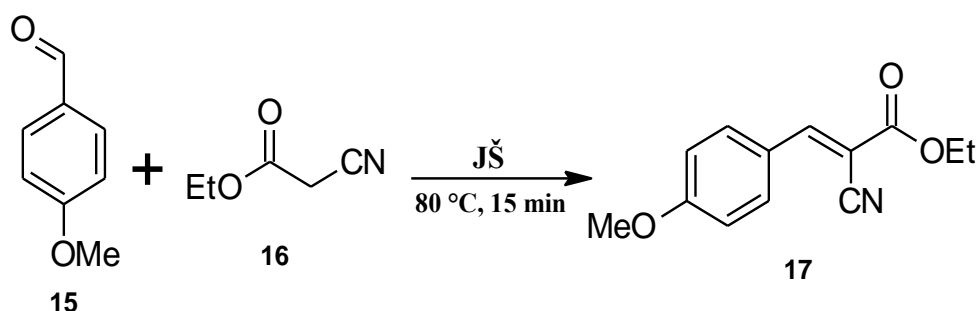
#### 2.4.att. Anjona apmaiņas reakcija no dimetilfosfāta $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$ uz bis(trifluormetilsulfonyl)imīda anjonu $[\text{NTf}_2]^-$

Jonu šķidrumus ar  $[\text{NTf}_2]^-$  anjonu ieguva dimetilfosfāta anjona apmaiņas reakcijā ar  $\text{Li}[\text{NTf}_2]$  ūdens vidē, kura rezultātā ieguva hidrofobus jonu šķidrumus, kurus atdalīja no ūdens fāzes ar dihlormetānu (skatīt 2.4.attēlu). Jonu šķidrumam  $[\text{G}_{-12}\text{C}_1\text{Im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  anjona apmaiņa netika veikta, jo, veicot  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$  anjona apmaiņu ūdens vidē uz hidrofobo  $[\text{NTf}_2]^-$  anjonu, pastāv varbūtība, ka var izmainīties polimērā esošo oligomēru maisījuma sastāvs, veicot ekstrakciju. To var izraisīt jonu šķidruma ar  $[\text{NTf}_2]^-$  anjonu sastāvā esošo oligomēru hidrofilītātes palielināšanās garo PEG sānu virkņu ietekmē, kas negatīvi ietekmētu šo dažu oligomēru ekstrakciju dihlormetāna slānī.

Pēc jonu šķidrumu sintēzes imidazolija jonu šķidrumi ar dimetilfosfāta anjonu tika pētīti Knēvenāgela kondensācijas reakcijā, kur apskatīta reakcijas kinētika ar gāzu hromatogrāfiju, ņemot vērā šo jonu šķidrumu strukturālās atšķirības. Kā minēts jau iepriekš, daļa no šiem jonu šķidrumiem tika izmantoti analīzei ar KMR spektroskopiju, kur to ķīmiskās nobīdes salīdzinātas ar analogiem jonu šķidrumiem, kas satur bis(trifluormetilsulfonyl)imīda anjonu.

## 2.3. Knēvenagela kondensācijas kinētikas pētījumi ar GH atkarībā no jonu šķidruma vides

Sintezētie jonu šķidrumi tālāk tika izmantoti Knēvenāgela kondensācijas reakcijā starp *p*-metoksibenzaldehīdu un etilciānoacetātu, izejvielas un jonu šķidrumu, izmantojot attiecībā 1:1:1 un veicot reakciju 15 min 80 °C (skatīt 2.5.attēlu). Analīzei priekš gāzu hromatogrāfijas reakcijas laikā noteiktos laika intervālos tika paņemts paraugs, ko ievietoja atdzesētā etilacetāta un piesātināta nātrija hlorīda maisījumā (3:1). Etilacetāta slāni atdalīja un iegūtos paraugus izmantoja analīzei ar gāzu hromatogrāfiju.



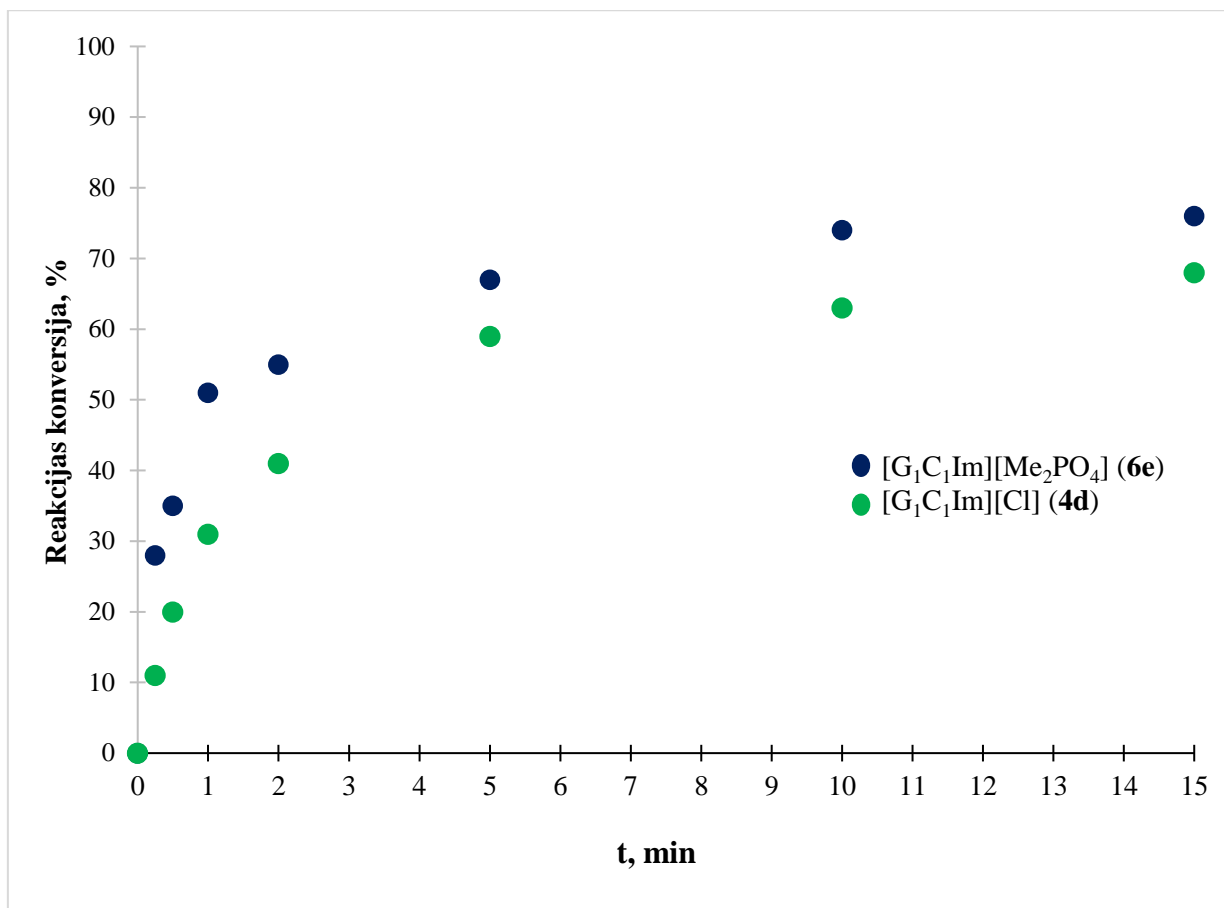
### 2.5.att. Knēvenāgela kondensācija starp *p*-metoksibenzaldehīdu un etilciānoacetātu jonu šķidrumu vidēs

Uzņemot kinētiskās līknes Knēvenāgela kondensācijas reakcijā starp *p*-metoksibenzaldehīdu un etilciānoacetātu polietilēnglikola, spirta un alkilvirkņu funkcionalizētajos imidazolija jonu šķidrumos, iegūtie dati tika apkopoti un sadalīti, novērtējot izmantoto jonu šķidrumu strukturālās īpašības:

- 1) anjona ietekme PEG funkcionalizētajos imidazolija jonu šķidrumos;
- 2) PEG virknes garuma ietekme imidazolija jonu šķidrumos ar dimetilfosfāta anjonu;
- 3) PEG un alkilvirknes veida ietekme imidazolija jonu šķidrumos ar dimetilfosfāta anjonu;
- 4) aizvietotāja ietekme pie imidazola cikla C<sup>2</sup> atoma un hidroksilgrupas ietekme sānu virknē.

### 2.3.1. Anjona ietekme PEG funkcionalizētajos imidazolija jonu šķidrumos

Lai novērtētu anjona ietekmi uz Knēvenāgela kondensācijas reakcijas konversiju, tika savstarpēji salīdzināta reakcijas konversija atkarībā no laika 1-metil-3-(2-metoksi)etilimidazolija hlorīda (**4d**) un 1-metil-3-(2-metoksi)etilimidazolija dimetilfosfāta (**6e**) jonu šķidrumos (skatīt 2.6.attēlu).

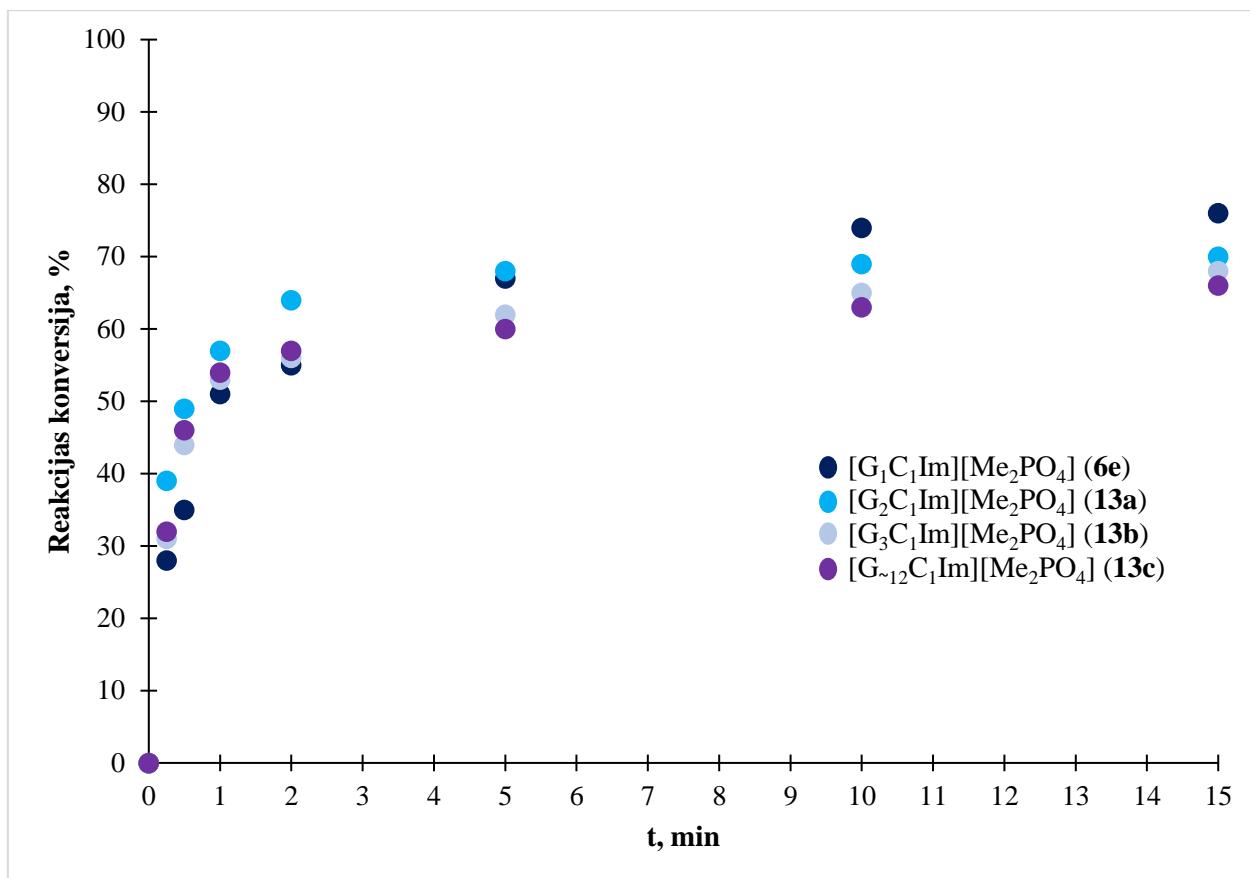


2.6.att. Knēvenāgela kondensācijas reakcijas konversija jonu šķīdumos [G<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (6e) un [G<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im][Cl] (4d)

Pēc iegūtajām kinētiskajām līknēm (skatīt 2.6.att.) var novērtēt, ka etilēnglikola funkcionizētajos jonu šķīdumos esošie anjoni ietekmē reakcijas kinētiku. Reakcija labāk noris jonu šķīdumā ar dimetilfosfāta anjonu nekā ar hlorīda anjonu. To var izskaidrot ar dimetilfosfāta labākām bāziskajām īpašībām karbanjona izveidošanai no etilciānoacetāta.

### 2.3.2. PEG virknes garuma ietekme imidazolija jonu šķīdumos ar dimetilfosfāta anjonu

Lai novērtētu polietilēnglikola virknes garuma ietekmi, reakcijas produkta iznākums atkarībā no laika pētīts visos sintezētajos polietilēnglikola funkcionizētajos jonu šķīdumos ar dimetilfosfāta anjonu, kur attiecīgi jonu šķīdumu sānu virknes veido 1 etilēnglikola fragments (JŠ 6e), 2 etilēnglikola fragmenti (JŠ 13a), 3 etilēnglikola fragmenti (JŠ 13b) un aptuveni 12 etilēnglikola fragmenti (JŠ 13c) (skatīt 2.7.attēlu).

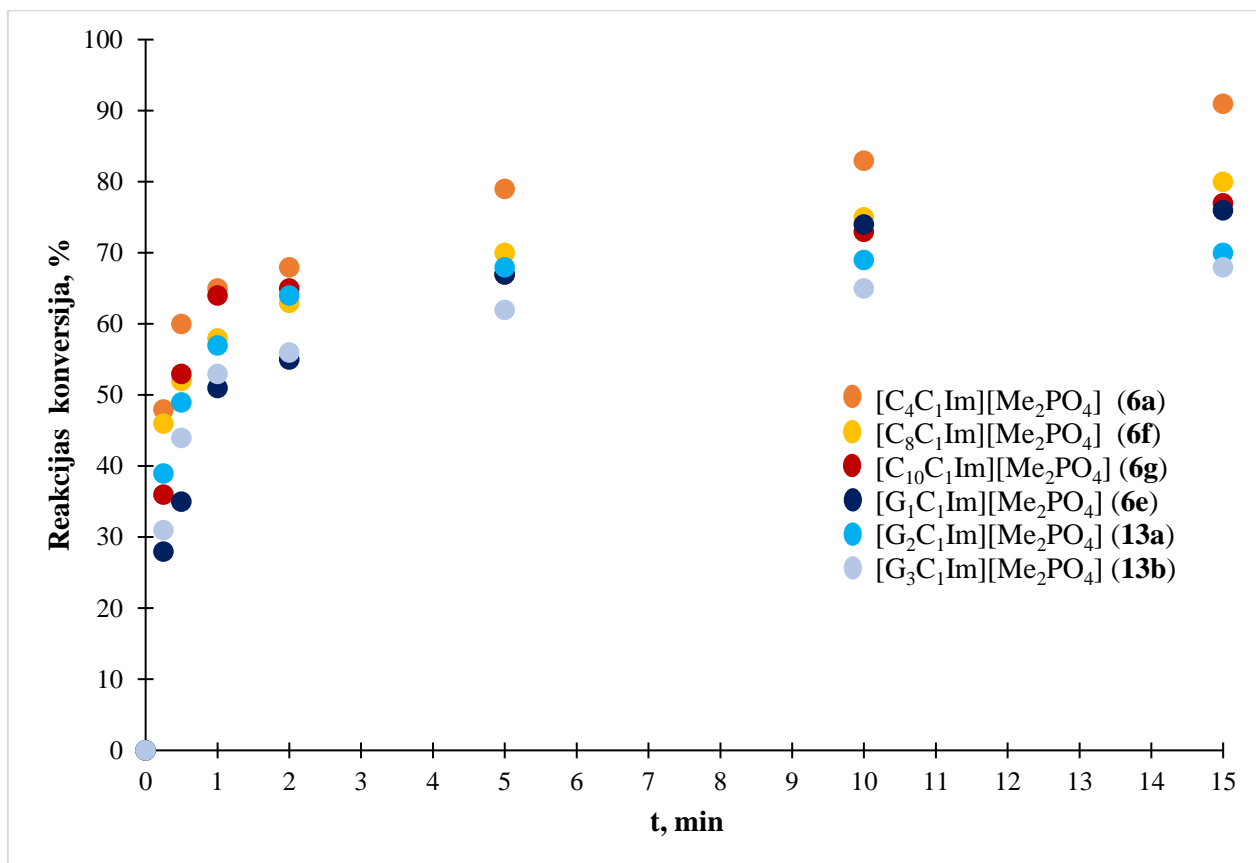


2.7.att. Knēvenāgela kondensācijas reakcijas konversija jonu šķīdumos atkarībā no polietilēnglikola virknes garuma

Kā redzams 2.7.attēlā, labāka reakcijas konversija novērojama jonu šķīdumā ar īsāko etilēnglikola virkni. Lai gan redzama sakarība, ka, palielinot polietilēnglikola virkni, reakcijas produkta iznākumi samazinās, tomēr var redzēt, ka jonu šķīdumi ar garākām PEG virknēm, kuras veido 2, 3 vai pat 12 etilēnglikola fragmenti, būtisku atšķirību nerada reakcijas kinētikā, taču PEG sānu virknes pagarināšana, tomēr nesekmē reakcijas norisi, bet gan to kavē.

### 2.3.3. PEG vai alkilvirknes veida ietekme imidazolija jonu šķīdumos ar dimetilfosfāta anjonu

Lai novērtētu, kā reakcijas kinētiku ietekmē imidazolija jonu šķīdumi ar dimetilfosfāta anjonu, kuru sānu virkni veido polietilēnglikola virkne vai alkilvirkne, savstarpēji salīdzināti 6 jonu šķīdumi, kā alkilvirkņu funkcionalizētie jonu šķīdumi [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (**6a**), [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (**6f**) un [C<sub>10</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (**6g**), un PEG funkcionalizētie jonu šķīdumi [G<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (**6e**), [G<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (**13a**), [G<sub>3</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (**13b**) (skatīt 2.8 attēlu).

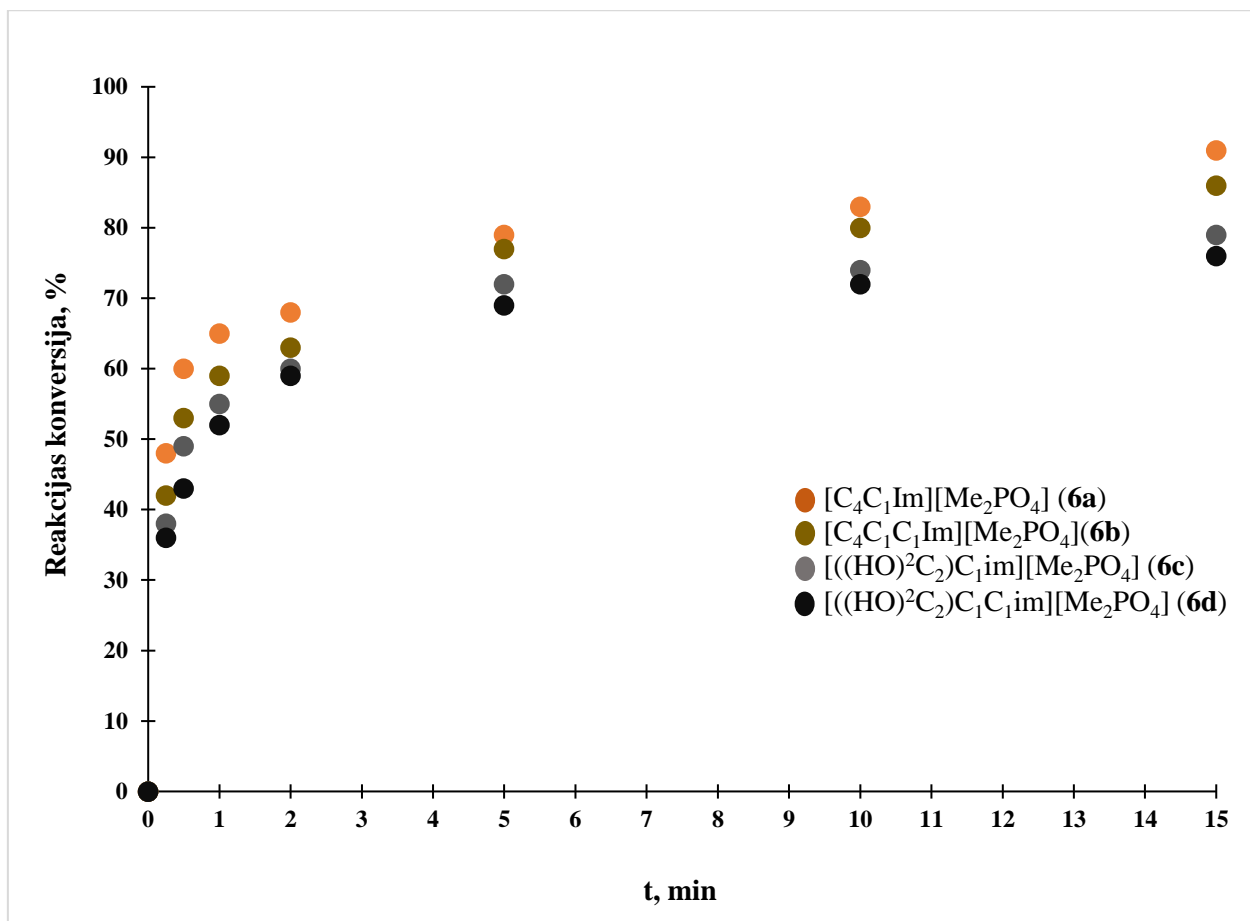


2.8.att. Knēvenāgela kondensācijas reakcijas konversija jonu šķīdumos atkarībā no alkilvirknes vai polietilēnglikola veida

Salīdzinot Knēvenāgela kondensācijas reakcijas kinētiku PEG un alkilvirkņu funkcionalizētajos jonu šķīdumos, redzams, ka alkilvirkņu funkcionalizētajos jonu šķīdumos novērojama labāka izejvielu konversija par produktu, it īpaši, 1-butil-3-metilimidazolija dimetilfosfāta (**6a**) jonu šķīdumā. Tāpat kā PEG funkcionalizēto jonu šķīdumu gadījumā, alkilvirkņu gadījumā novērojams tas, ka reakcijas konversija ir zemāka, palielinoties jonu šķīduma imidazola cikla sānu virknes garumam, bet atšķirība starp oktil- un decil- virkņu funkcionalizētajiem jonu šķīdumu nav izteikta.

#### 2.3.4. Aizvietotāja ietekme pie imidazola C<sup>2</sup> atoma un hidroksilgrupas ietekme sānu virknē

Lai novērtētu, kā reakcijas kinētiku ietekmē aizvietotājs pie C<sup>2</sup> atoma un hidroksilgrupa sānu virknē, salīdzināšanai izmantoti [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (**6a**), [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (**6b**), [((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (**6c**) un [((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (**6d**) (skatīt 2.9.attēlu).



2.9.att. Knēvenāgela kondensācijas reakcijas konversija jonu šķīdumos atkarībā no C<sup>2</sup> aizvietotāja un hidroksilgrupas ietekmes sānu virknē

Jonu šķīdumā, kurā pie C<sup>2</sup> aizvietotājs ir ūdeņradis un sānu virkne ir butilvirkne, redzams, ka reakcija notiek vislabāk. Ieviešot izmaiņas jonu šķīdumā struktūrā, kā metilgrupu pie C<sup>2</sup> atoma vai hidroksilgrupu sānu virknē, novērojama reakcijas norises pasliktināšanās. Kā redzams jonu šķīdumā **6b**, kur metilgrupa ir kā aizvietotājs pie C<sup>2</sup> atoma, nedaudz samazinās produkta iznākums, ko, iespējams, var izskaidrot ar to, ka visticamāk C<sup>2</sup> ūdeņraža atoms ir būtisks reakcijas norises pārejas stāvoklim, līdz a to aizvietotāja aizstāšana ar metilgrupu nelabvēlīgi ietekmē šī pārejas stāvokļa veidošanos.

Jonu šķīdumā **6c**, kur sānu virknē ir hidroksilgrupa, novērojama reakcijas norises būtiskāka pasliktināšanās. To, visticamāk, var pamatot ar to, ka dimetilfosfāta anjons veido ūdeņraža saites gan ar C<sup>2</sup> atoma ūdeņraža atomu, gan ar hidroksilgrupas ūdeņraža atomu, kas, iespējams, ir enerģētiski izdevīga un spēcīga sadarbība, līdz ar to tiek apgrūtināta karbanjona veidošanās no aktivētā metilēnsavienojuma, jo tiek traucēta etilciānoacetāta mijiedarbība ar dimetilfosfāta anjonu.

Apskatot piemēru, kur izmantots jonu šķīdums, kuram pie C<sup>2</sup> atoma aizvietotājs ir metilgrupa un kuram sānu virknē ir hidroksilgrupa, novērojama vissliktākā reakcijas konversija

šajos apskatītajos piemēros, ko, visticamāk, var skaidrot ar iepriekš minēto iespējamo sakarību kopējo ietekmi uz reakcija kinētiku.

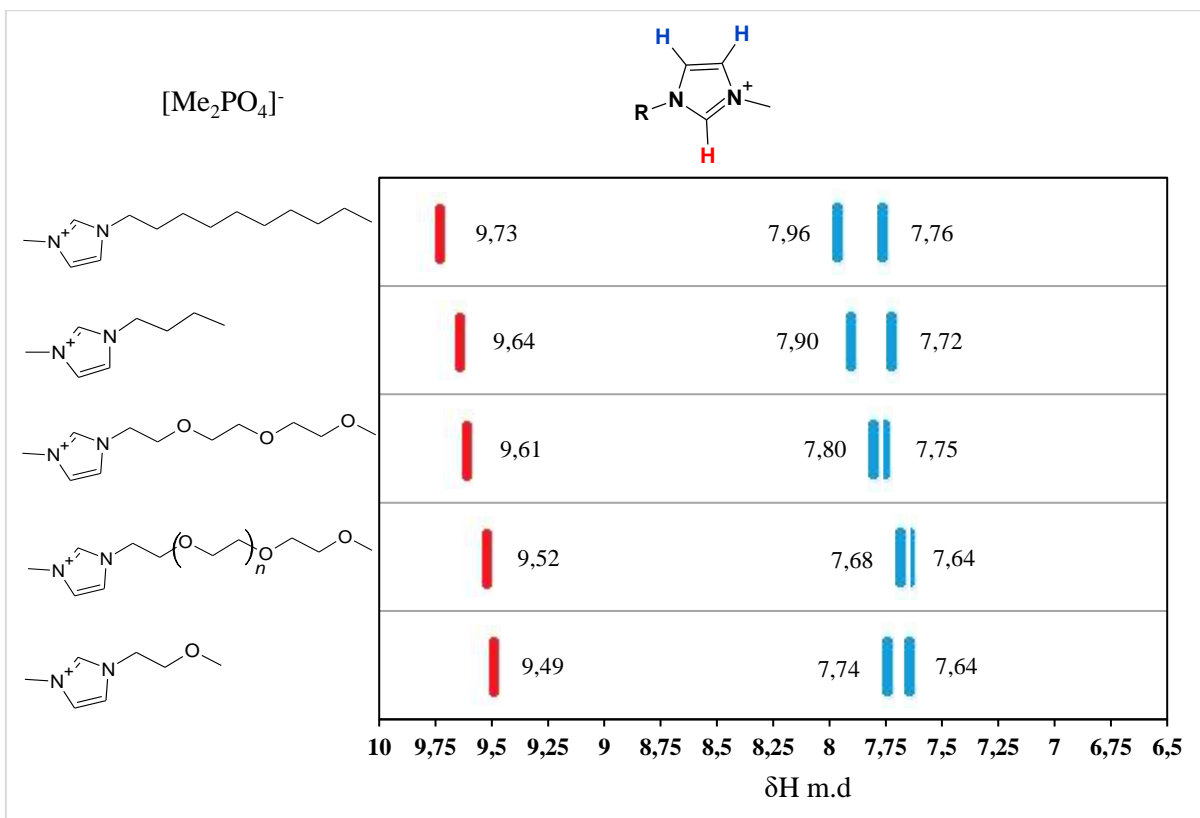
Iegūtie kondensācijas reakcijas kinētikas rezultāti jonu šķidrumu vidēs papildina un arī apstiprina bakalaura darbā iegūto informāciju, ka visveiksmīgāk Knēvenāgela kondensācijā no pētītajiem jonu šķidrumiem darbojas alkilvirkņu funkcionalizētie imidazolija jonu šķidrumi ar dimetilfosfāta anjonu un ar īsākām sānu virknēm. PEG funkcionalizēto jonu šķidrumu vidēs novērojama sliktāka reakcijas konversija, salīdzinot ar analogiem alkilvirkņu funkcionalizētajiem jonu šķidrumiem. Garāku sānu virkņu ietekmē visticamāk veidojas stēriskie traucējumi, kas kavē reakcijas norisi, kā arī PEG funkcionalizēto jonu šķidrumu gadījumā iespējamās imidazola cikla ūdeņraža atomu mijiedarbības ar paša katjona struktūras sānu virknes skābekļa atomiem, kas iespējams kavē reakcijas norisi, taču virknes pagarināšana no oktil- uz decil- vai no 2 etilēnglikola fragmentiem uz 3 vai pat 12 etilēnglikola fragmentiem sānu virknē, nerada savstarpēji ļoti būtiskas izmaiņas reakcijas konversijā. Diezgan būtisku ietekmi uz reakcijas kinētiku rada hidroksilgrupas klātbūtne, kuras dēļ visticamāk pastāv hidroksilgrupas protona un aktivētā metilēnsavienojuma konkurence par sadarbības veidošanu ar dimetilfosfāta anjonu, kas kā iespējamais variants apsvērta arī [29] literatūras avotā.

## 2.4. Jonu šķidrumu analīze ar $^1\text{H}$ KMR spektroskopiju

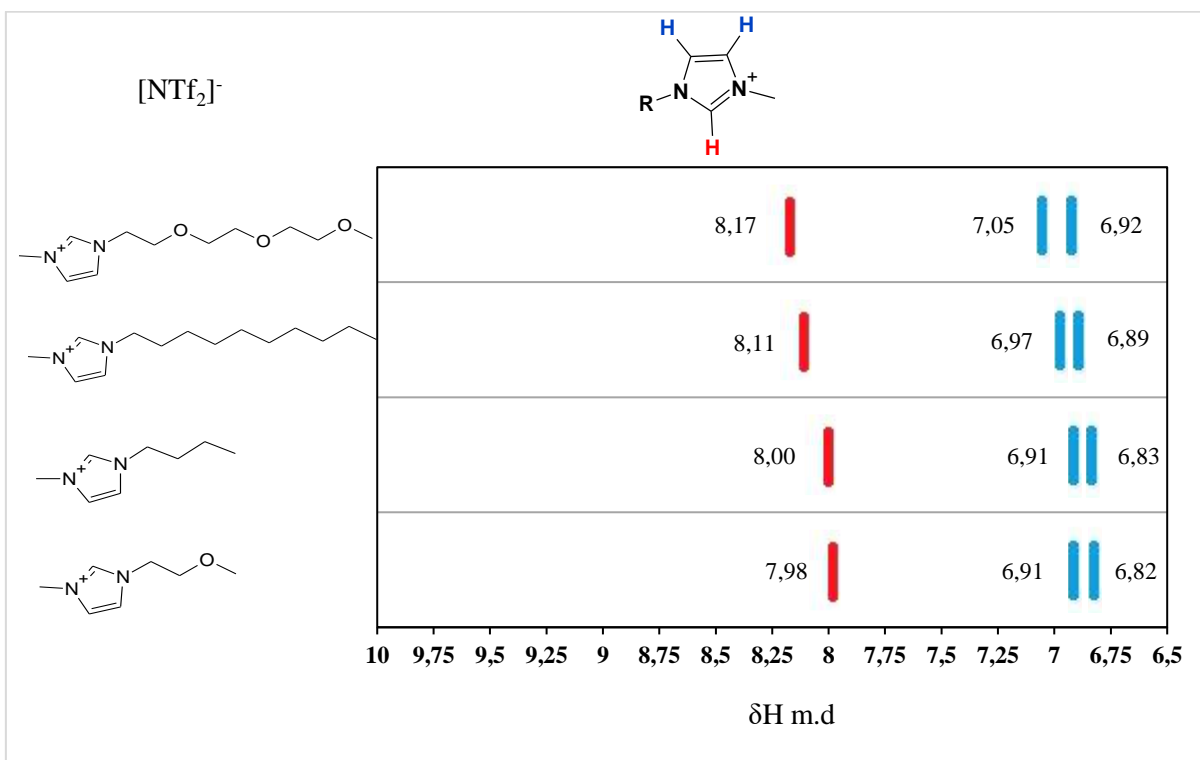
Lai apskatītu un novērtētu PEG un alkilvirkņu funkcionalizēto imidazolija jonu šķidrumu ar dimetilfosfāta anjonu imidazola cikla ķīmiskās nobīdes un izvērtētu katjona un anjona savstarpējās mijiedarbības, daži no iegūtajiem jonu šķidrumiem analizēti ar  $^1\text{H}$  KMR spektroskopiju.

Zināms, ka katjons un anjons savstarpēji mijiedarbojas ar kulona mijiedarbībām, taču ir pierādītas arī mijiedarbības ar ūdeņraža saitēm, kas novērojams starp imidazola gredzena  $\text{C}^2\text{-H}$  un  $\text{C}^4\text{-H}$ ,  $\text{C}^5\text{-H}$  ūdeņraža un anjona elektronegatīvajiem atomiem, kā slāpekļis, skābeklis un fluors. Ūdeņraža saišu veidošanās gadījumā anjona elektronegatīvais atoms no katjona protona atvelk elektronus, kas izraisa attiecīgā protona ķīmiskās nobīdes palielināšanos  $^1\text{H}$  KMR spektrā. Līdz ar to spēcīgāku ūdeņraža saišu gadījumā starp anjonu un katjonu, novērojama protona ķīmiskās nobīdes palielināšanās.<sup>30</sup>

Lai novērtētu jonu šķidruma protonu ķīmiskās nobīdes tīrus un sausus jonu šķidrumus analizēja ampulā, kā iekšējo standartu izmantojot noslēgtu deitrieta  $\text{DMSO-d}_6$  kapilāru ( $\delta\text{H}$  2.50 m.d.), tādā veidā analizējot jonu šķidrumus bezšķīdinātāja apstākļos, kuros joni nav solvatēti. Ieguva  $^1\text{H}$  KMR spektrus, kuru imidazola cikla protonu un oglekļa ķīmiskās nobīdes apkopoja grafiskā veidā ( $^1\text{H}$  KMR spektrus skatīt 2.10. un 2.11.attēlos).



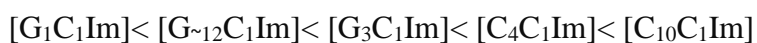
2.10.att. Alkilvirkņu un PEG funkcionalizēto jonu šķidrumu ar dimetilfosfāta anjonu imidazola cikla δH ķīmiskās nobīdes



2.11.att. Alkilvirkņu un PEG funkcionalizēto jonu šķidrumu ar bis(trifluormetilsulfonil)imīda anjonu imidazola cikla δH ķīmiskās nobīdes

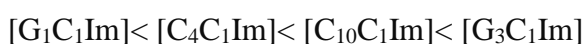
Kā redzams 2.10. un 2.11.attēlā, anjons ļoti būtiski ietekmē C<sup>2</sup>-H protona ķīmiskās nobīdes, mazāk C<sup>4</sup>-H un C<sup>5</sup>-H. Dimetilfosfāta anjona gadījumā novērojama imidazola gredzena protonu ķīmisko nobīžu palielināšanās, pat vairāk nekā par vienu miljonu daļu C<sup>2</sup>-H protona gadījumā, salīdzinājumā ar bis(trifluormetilsulfonil)imīda anjonu, ko var pamatot a [Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anjona labākām bāziskajām īpašībām un spēcīgāku ūdeņražu saišu veidošanos ar imidazolija katjonu nekā [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anjona gadījumā.

Novērtējot jonu šķidrumu sānu virkņu ietekmi uz imidazolija katjona cikla protonu ķīmiskajām nobīdēm, redzams, ka ietekme ir mazāka, taču tāpat konstatējama. Iegūtie rezultāti parāda, ka dimetilfosfāta anjona gadījumā protonu lielākas ķīmiskās nobīdes redzamas alkilvirkņu funkcionalizētajos jonu šķidrumos, nedaudz mazākas PEG funkcionalizētajos jonu šķidrumos. Attiecīgi ķīmiskās nobīdes pieaugums jonu šķidrumos ar dimetilfosfāta anjonu redzams šādā secībā:



To iespējams var skaidrot ar to, ka katjonam un anjonam savstarpēji samazinās ūdeņražsaišu mijiedarbību veidošanās iespējamība, ko visdrīzāk aprūstina katjona imidazola cikla protonu mijiedarbības ar paša katjona sānu virknes skābekļa atomiem.

Anjona [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> gadījumā, situācija nav tik viennozīmīga un galvenā atšķirība redzama PEG funkcionalizētajā jonu šķidrumā ar 3 glikola fragmentiem sānu virknē, kur attiecīgi redzama vislielākā ķīmiskā nobīde, kas neatbilst tendencei kāda redzama jonu šķidrumos ar dimetilfosfāta anjonu. Taču tālāk novērojams, ka δ C<sup>2</sup>-H ķīmiskās nobīdes samazinās virzienā līdzīgi kā jonu šķidrumos ar dimetilfosfāta anjonu. Attiecīgi ķīmiskās nobīdes pieaugums jonu šķidrumos ar bis(trifluormetilsulfonil)imīda anjonu redzams šādā secībā:



Izvērtējot polietilēnglikola sānu virknes ietekmi katjona struktūrā uz Knēvenāgela kondensāciju, būtu nepieciešams apskatīt β vērtības, kas, kā minēts iepriekš, ir svarīgs parametrs sekmīgai reakcijas norisei. Literatūras avotos pieejama informācija par alkilvirkņu funkcionalizēto jonu šķidrumu β vērtībām, it īpaši, bis(trifluormetilsulfonil)imīda anjona gadījumā. Polietilēnglikola virkņu funkcionalizēto jonu šķidrumu gadījumā, it īpaši, ar dimetilfosfātu anjonu, šīs informācijas ir ļoti maz, taču, ņemot vērā lineāro sakarību, kas pastāv starp δ C<sup>2</sup>-H un β vērtībām (un kas tika paskaidrota 1.4.sadaļā), ir iespējams izmantot literatūras avotos noteiktās β vērtības un eksperimentāli noteiktās δ C<sup>2</sup>-H ķīmiskās nobīdes grafika konstruēšanai un lineārā vienādojuma noteikšanai, lai aptuveni aprēķinātu un gūtu priekšstatu par β vērtībām jonu šķidrumos, kur šīs informācijas trūkst. Precīzai β vērtību noteikšanai var izmantot solvatohromu krāsvielu un jonu šķidrumu mijiedarbības pētījumus ar UV/Vis spektroskopiju.

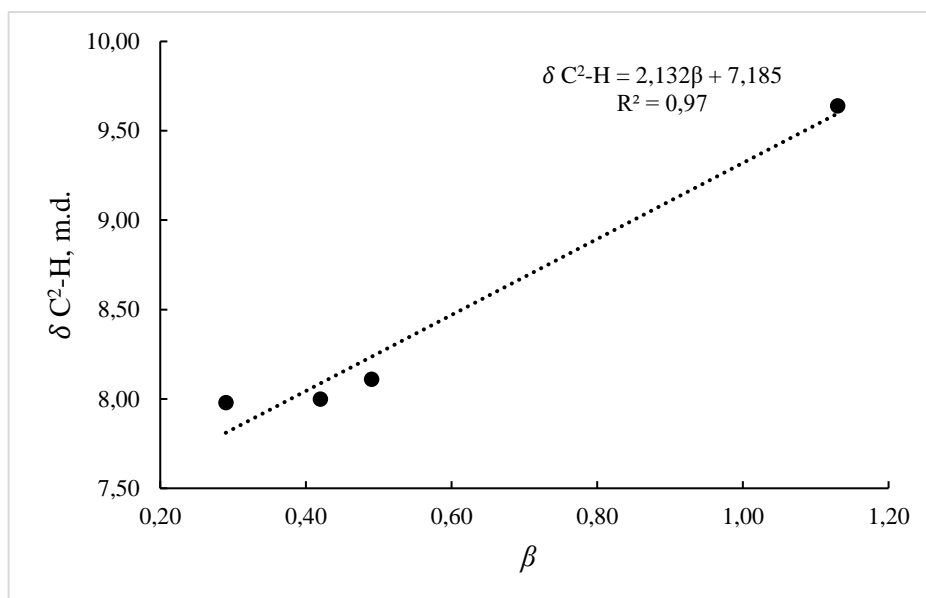
Grafika konstruēšanai literatūrā pieejamās  $\beta$  vērtības un šajā maģistra darbā eksperimentāli noteiktās  $\delta$  C<sup>2</sup>-H ķīmiskās nobīdes apkopotas 2.2.tabulā.

2.2.tabula

**Jonu šķidrumu  $\beta$  vērtības pēc literatūras datiem un eksperimentāli noteiktās jonu šķidrumu  $\delta$  C<sup>2</sup>-H ķīmiskās nobīdes**

Jonu šķidrums	$\beta$ vērtības (pēc literatūras datiem)	Eksperimentāli noteiktās $\delta$ C <sup>2</sup> -H, m.d.
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,13 <sup>27</sup>	9,64
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	0,42 <sup>24</sup>	8,00
[G <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	0,29 <sup>31</sup>	7,98
[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	0,49 <sup>24</sup>	8,11

Izmantojot 2.2. tabulā apkopotos datus, zīmēja grafiku uz x ass atliekot  $\beta$  vērtības, bet uz y ass  $\delta$  C<sup>2</sup>-H ķīmiskās nobīdes un ieguva taisnes vienādojumu (skatīt 2.12.attēlu).



2.12.att. Jonu šķidrumu  $\delta$  C<sup>2</sup>-H ķīmisko nobīžu vērtības atkarībā no jonu šķidrumu  $\beta$  vērtības

No grafika ieguva taisnes vienādojumu:

$$\delta \text{ C}^2\text{-H} = 2,132\beta + 7,185 \quad (2.1)$$

No kura izteica  $\beta$  vērtību:

$$\beta = \frac{\delta \text{ C}^2\text{-H} - 7,185}{2,132} \quad (2.2)$$

Iegūto 2.2 vienādojumu izmantoja, lai aptuveni aprēķinātu iztrūkstošās  $\beta$  vērtības jonu šķidrumiem [G<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], [C<sub>10</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], [G<sub>3</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], [G<sub>~12</sub>C<sub>1</sub>Im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] un [G<sub>3</sub>C<sub>1</sub>Im][NTf<sub>2</sub>]. Aprēķinātās vērtības apkopoja 2.3.tabulā.

**Eksperimentāli noteiktās jonu šķidrumu  $\delta$  C<sup>2</sup>-H ķīmiskās nobīdes un jonu šķidrumu aprēķinātās  $\beta$  vērtības**

Jonu šķidrums	Eksperimentāli noteiktās $\delta$ C <sup>2</sup> -H, m.d.	$\beta$ vērtības (aprēķinātās pēc 2.2 vienādojuma)
[G <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	9,49	1,08
[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> Im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	9,73	1,19
[G <sub>3</sub> C <sub>1</sub> Im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	9,61	1,14
[G <sub>~12</sub> C <sub>1</sub> Im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	9,52	1,10
[G <sub>3</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	8,17	0,46

Aprēķinātās un literatūras avotos pieejamās  $\beta$  vērtības apkopojā 2.4.tabulā, kur tās savstarpēji salīdzināja starp PEG un alkilvirkņu funkcionalizētajiem jonu šķidrumiem ar vienādu sānu virkņu garumu.

2.4.tabula

**Literatūras avotos pieejamo un aptuveni aprēķināto  $\beta$  vērtību apkopojums PEG un alkilvirkņu funkcionalizētajiem jonu šķidrumiem**

PEG funkcionalizētie imidazolija jonu šķidrumi	$\beta$ vērtības (PEG JŠ)		$\beta$ vērtības (alkilvirkņu JŠ)	Alkilvirkņu funkcionalizētie imidazolija jonu šķidrumi
[G <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,08		1,13 <sup>27</sup>	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]
[G <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	0,29 <sup>31</sup>		0,42 <sup>24</sup>	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]
[G <sub>3</sub> C <sub>1</sub> Im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,14		1,19	[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> Im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]
[G <sub>3</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]	0,46		0,49 <sup>24</sup>	[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> Im][NTf <sub>2</sub> ]
[G <sub>~12</sub> C <sub>1</sub> Im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,10			

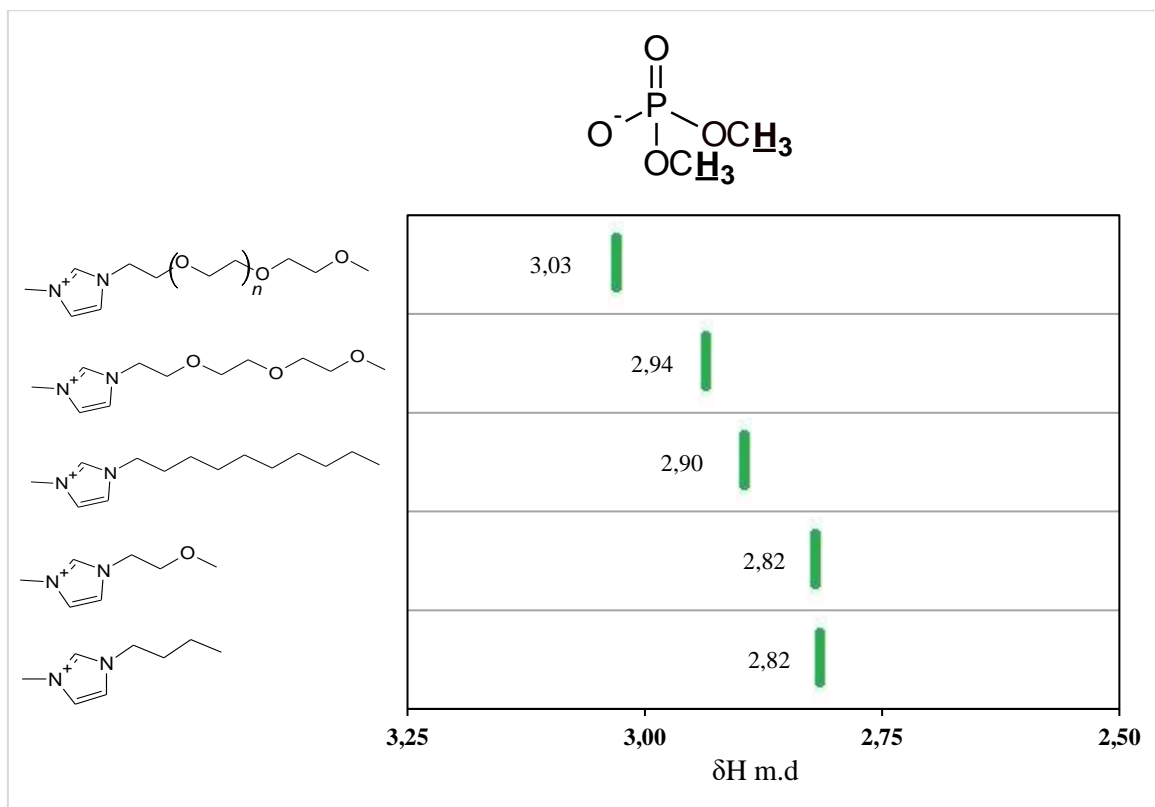
Kā var redzēt pēc 2.4.tabulas apkopojuma, kurā ietvertas literatūras avotos pieejamās  $\beta$  vērtības un aptuveni aprēķinātās  $\beta$  vērtības, novērojama tendence, ka  $\beta$  vērtības PEG funkcionalizēto jonu šķidrumu gadījumā ir mazākas nekā alkilvirkņu funkcionalizēto jonu šķidrumu gadījumā. Tas palīdz iespējams pamatot to, ka polietilēnglikola funkcionalizētajos jonu šķidrumos Knēvenāgela kondensācija nenotiek tik labi kā alkilvirkņu funkcionalizētajos jonu šķidrumos, jo PEG funkcionalizētajiem jonu šķidrumiem piemīt zemākas ūdeņraža saišu akceptora īpašības jeb ūdeņraža saišu bāziskums. Kā minēts jau iepriekš,  $\beta$  vērtībām ir būtiska ietekme Knēvenāgela kondensācijas reakcijas ātrumā, līdz ar to mazāku  $\beta$  vērtību gadījumā Knēvenāgela kondensācijas reakcijas norise tiek kavēta.

Izvērtējot šīs metodes trūkumus, jāņem vērā, ka literatūras avotos noteiktās vērtības vairāku pētījumu ietvaros konkrētam jonu šķīdumam var nedaudz atšķirties, kas ir atkarīgs no izmantotajām solvatochromām krāsvielām. Kā hromoforos pārus  $\beta$  vērtības noteikšanai visbiežāk izmanto 4-nitrofenolu/4-nitroanisolu vai 4-nitroanilīnu/*N,N*-dietil-4-nitroanilīnu. Hromoforā pāra 4-nitrofenola/4-nitroanisola gadījumā  $\beta$  vērtības mēdz būt nedaudz lielākas nekā izmantojot otru hromoforo pāri 4-nitroanilīnu/*N,N*-dietil-4-nitroanilīnu.

No literatūrā pieejamajiem datiem 2.2.tabulā primāri izvēlēti  $\beta$  vērtību dati, kas noteikti ar 4-nitroanilīnu/*N,N*-dietil-4-nitroanilīnu ( $[C_4C_1Im][Me_2PO_4]$   $\beta=1,13^{27}$  un  $[G_1C_1Im][NTf_2]$   $\beta=0,29^{31}$ ), jo tas ir literatūrā biežāk izmantoto hromoforo krāsvielu pāris ar labāku atkārtotamību. Jonu šķīduma  $[C_4C_1Im][NTf_2]$   $\beta$  vērtību dati ir plaši pieejami vairākos literatūras avotos.<sup>27</sup> Šī jonu šķīduma  $\beta$  vērtība, izmantojot hromoforo krāsvielu pāri 4-nitrofenolu/4-nitroanisolu ir  $\beta=0,41^{27}$ , izmantojot 4-nitroanilīnu/*N,N*-dietil-4-nitroanilīnu  $\beta=0,24^{27}$ , bet, izmantojot 3-(4-amino-3-metilfenil)-7-fenilbenzo[1,2-b:4,5-b']difurān-2,6-dionu (ABF) un 3-(4-*N,N*-dimetilaminofenil)-7-fenilbenzo[1,2-b:4,5-b']-difurān-2,6-dionu (DMe-ABF), noteiktā vērtība ir  $\beta=0,42^{24}$ . Apkopotajā 2.2.tabulā izvēlēta vērtība  $\beta=0,42$ , kas ir savstarpēji ļoti līdzīga vismaz divu hromoforo krāsvielu pāru ABF/DMe-ABF un 4-nitrofenola/4-nitroanisola izmantošanas gadījumā. Jonu šķīduma gadījumā  $[C_{10}C_1Im][NTf_2]$   $\beta$  vērtības dati atrasti tikai vienā literatūras avotā, kur attiecīgi vērtība ir  $\beta=0,29$ , izmantojot hromoforo krāsvielu pāri ABF/DMe-ABF.<sup>24</sup>

Neskaitot iepriekšminētos trūkumus, nav arī pilnīgi skaidrs kā  $\beta$  vērtības atkarību no jonu šķīduma imidazola cikla  $C^2$ -H ķīmiskās nobīdes, ietekmē polietilēnglikola sānu virkņu klātbūtne katjona struktūrā, ņemot vērā, ka lineārā sakarība starp  $\beta$  vērtību un  $C^2$ -H ķīmisko nobīdi galvenokārt pierādīta, izmantojot tieši alkilvirkņu funkcionalizētos jonu šķīdumus. PEG funkcionalizēto jonu šķīdumu gadījumā, it īpaši, ar garām etilēnglikola virknēm, šādas informācijas ir ļoti maz. Līdz ar to turpmākajos pētījumos noteikti jāapsver arī šo jonu šķīdumu Kamleta-Tafta daudzparametru noteikšana eksperimentāli, izmantojot solvatochromo krāsvielu un jonu šķīdumu mijiedarbības pētījumus ar UV/Vis spektroskopiju, kas ļautu izvērtēt PEG sānu virkņu ietekmi uz  $\beta$  vērtības un  $C^2$ -H ķīmiskās nobīdes lineāro sakarību. Taču, ņemot vērā, ka anjonam ir primāra ietekme uz  $\beta$  vērtību, bet katjonam sekundāra, tad visticamāk PEG virknes imidazolija katjona sānu virknē būtisku ietekmi uz lineāro sakarību nerada, tomēr ir vērts šo informāciju pārbaudīt turpmākajos pētījumos.

Apskatot 2.13.attēla grafiku, kur savstarpēji salīdzinātas dimetilfosfāta protonu ķīmiskās nobīdes, var redzēt, ka visbūtiskāk anjona protonu ķīmiskās nobīdes ietekmē virknes garums, taču mazāk – skābekļa atomu klātbūtne, taču iespējams, ka skābekļa atomu ietekme pieaug, palielinoties polietilēnglikola virknes garumam.



2.13.att. Dimetilfosfāta anjona protonu  $\delta\text{P}(\text{OCH}_3)$  ķīmiskās nobīdes alkilvirkņu un PEG funkcionalizētajos jonu šķidrumos

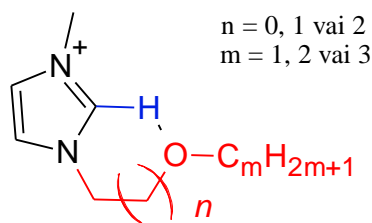
Ja izvērtē šos iegūtos datus par anjona protonu ķīmiskajām nobīdēm un to ietekmi uz Knēvenāgela kondensāciju, tad lielāku anjona protonu ķīmisko nobīžu gadījumā, kā tas ir redzams PEG funkcionalizēto jonu šķidrums gadījumā, anjona elektronu blīvums samazinās, līdz ar to, visticamāk, samazinās anjona bāziskās īpašības, kas attiecīgi negatīvi ietekmē Knēvenāgela kondensācijas norisi. Iespējams pastāv arī elektrostatisks atgrūšanās mijiedarbības starp negatīvajiem dimetilfosfāta anjoniem un katjona sānu virknē esošajiem skābekļa atomiem ar elektronu pāriem.

Apkopojot iepriekš iegūto informāciju, var apgalvot, ka PEG un spirtu funkcionalizētie imidazolijs jonu šķidrums nesekmē Knēvenāgela kondensācijas norisi tik labi kā alkilvirkņu funkcionalizētie jonu šķidrums. Hidroksilgrupas ietekmē, visticamāk, pastāv konkurējoša anjona mijiedarbība ar hidroksilgrupas ūdeņradi, kas apgrūtina karbanjona veidošanos no aktivētā metilēnsavienojuma. Polietilēnglikola funkcionalizēto jonu šķidrums gadījumā, visticamāk, negatīvi tiek ietekmēta Knēvenāgela kondensācijas reakcijas pārejas stāvokļa/u veidošanās. To, iespējams, izskaidro PEG funkcionalizēto jonu šķidrums katjona imidazola cikla ūdeņraža atomu mazākas ķīmiskās nobīdes nekā alkilvirkņu funkcionalizēto jonu šķidrums gadījumā. Tas varētu liecināt, ka PEG funkcionalizēto jonu šķidrums katjona imidazola cikla ūdeņraža atomu tieksme veidot ūdeņraža saites ar anjonu nav tik izteiktas, jo pastāv katjona blakus mijiedarbības ar tā sānu virknes skābekļiem un/vai anjona elektrostatisks

atgrūšanās no katjona sānu virknes skābekļa atomiem, kas varētu izskaidrot to, kāpēc Knēvenāgela kondensācijas norise tiek apgrūtināta.

Novērtējot jonu šķidrumu  $\beta$  vērtības, PEG funkcionalizēto jonu šķidrumu gadījumā tās ir mazākas nekā alkilvirkņu funkcionalizēto jonu šķidrumu gadījumā. Kā jau iepriekš tika minēts,  $\beta$  vērtības ietekme Knēvenāgela kondensācijas ātrumu, līdz ar to PEG funkcionalizētajiem jonu šķidrumiem ar zemākām  $\beta$  vērtībām, ir mazāks ūdeņraža saišu bāziskums jeb ūdeņraža saišu akceptora īpašības, kas nesekmē reakcijas konversiju.

Kopumā pētītie imidazolijs jonu šķidrumi ar dimetilfosfāta anjonu sekmīgi darbojas kā katalizators un reakcijas vide Knēvenāgela kondensācijā, taču reakcijas konversija atkarībā no laika viennozīmīgi ir atkarīga no jonu šķidrumu strukturālajām īpašībām, kas skābekli saturošo jonu šķidrumu gadījumā nav tik labvēlīgs reakcijas norisei kā alkilvirkņu funkcionalizēto jonu šķidrumu gadījumā iespējamo jonu šķidrumu iekšmolekulāro ūdeņraža saišu mijiedarbību dēļ. Kā pierādījumu šādām mijiedarbībām var minēt arī literatūras avotā [32] norādīto informāciju, ka ēteru funkcionalizētie jonu šķidrumi veido gan starpmolekulāras ūdeņraža saites (tāpat kā alkilvirkņu funkcionalizētie jonu šķidrumi), gan iekšmolekulāras ūdeņraža saites starp imidazolijs katjona ūdeņraža atomiem un sānu virknes ēteru skābekli/ļiem, kuru dēļ ēteru virkne saritinās ap imidazola ciklu. Sānu virknes N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR iekšmolekulārās ūdeņraža saišu mijiedarbības ietekmē var veidoties sešlocekļu cikls (skatīt 2.14.attēlu)<sup>32</sup>.



#### 2.14.att. Ēteru funkcionalizēto jonu šķidrumu iekšmolekulārā ūdeņraža saišu veidošanās<sup>32</sup>

Literatūras avotā minēts, ka salīdzinot ūdeņraža saišu stiprumu, izmantojot ēteru funkcionalizētos jonu šķidrumus ar dažādiem katjoniem (imidazolijs, pirolidīnijs un piridīnijs) ar bis(trifluormetilsulfonil)imīda anjonu, noskaidrots, ka ūdeņraža saišu stiprums atkarībā no katjona pieaug šādā secībā:



Cita literatūras avota [33] ietvaros apskatītas ūdeņraža saišu mijiedarbības 1-metil-3-(2-metoksi)etilimidazolijs bis(floursulfonil)imīda jonu šķidrumam DMSO šķīdinātājā. Kā salīdzinājumam izmantots 1-etil-3-metilimidazolijs bis(floursulfonil)imīds. Izmantojot Furjē transformācijas infrasarkano spektroskopiju un kvantu ķīmijas aprēķinus, noteikts, ka ēteru grupa veido ūdeņraža saiti ar imidazolijs cikla C<sup>2</sup>-H ūdeņraža atomu, kas konkurē ar starpmolekulāro mijiedarbību ar anjonu un DMSO.<sup>33</sup>

Līdz ar to var secināt, ka, ieviešot ēteru virkņu funkcionalizētas sānu virknes katjona struktūrā, iespējamās kompleksas starpmolekulāras un iekšmolekulāras mijiedarbības, kas alkilvirkņu funkcionalizēto jonu šķidrumu gadījumā ir novērojamas mazāk, līdz ar to tas ir viens no iespējamajiem iemesliem, kāpēc Knēvenāgela kondensācija šajos jonu šķidrumos norit labāk nekā polietilēnglikola virkņu funkcionalizētajos jonu šķidrumos.

Taču ņemot vērā, ka iepriekš minētajos literatūras avotos, izmantoti anjoni ar vājām ūdeņraža saišu akceptora īpašībām un īsu etilēnglikola sānu virkni katjona struktūrā, būtu ļoti nozīmīgi turpmākajos pētījumos ar spektroskopijas metodēm pierādīt šajā maģistra darbā izmantoto jonu šķidrumu molekulārās mijiedarbības garu polietilēnglikola sānu virkņu un dimetilfosfāta anjona gadījumā, kam raksturīgas labas ūdeņraža saišu akceptora īpašības. Kā arī būtu nepieciešams eksperimentāli noteikt Kamleta-Tafta daudzparametru skalas vērtības  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$ , izmantojot solvatohromu krāsvielu un jonu šķidrumu mijiedarbības pētījumus ar UV/Vis spektroskopiju, lai izvērtētu šo jonu šķidrumu polaritātes ietekmi uz Knēvenāgela kondensāciju un pārbaudītu, vai polietilēnglikola funkcionalizēto jonu šķidrumu gadījumā novērojama lineārās sakarības saglabāšanās starp  $\beta$  vērtību un imidazolija katjona C<sup>2</sup>-H protona ķīmisko nobīdi, izmantojot eksperimentālos datus.

### 3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

#### 3.1. Reāģenti, šķīdinātāji un palīgvielas

Vielas un to raksturojums:

- acetonitrils,  $C_2H_3N$ , 98%, *Alfa Aesar* (GHS02, GHS06; H225, H311; P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P302+P361+P353, P312, P361, P363);
- dietilēteris,  $C_4H_{10}O$ ,  $\geq 99,7\%$ , analītiski tīrs, *Sigma Aldrich* (GHS02, GHS07; H224, H302, H336; P210, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P270, P271, P280, P301+P312, P304+P340, P312, P330, P370+P378, P403+P233, P405, P501);
- dietilēnglikola metilēteris,  $C_3H_{12}O_3$ ,  $\geq 99,0\%$ , *ReagentPlus*<sup>®</sup> (GHS08; H361; P201, P202, P308+P313, P405, P501);
- 1,2-dihlormetāns,  $CH_2Cl_2$ ,  $>99,8\%$ , *Alfa Aesar* (GHS06, GHS07; H302, H315+H320, H351; P281, P305+P351+P338);
- 1,2-dimetilimidazols,  $C_5H_8N_2$ , 97%, *Merck*, (GHS05, GHS07; H302, H314; P280, P305+P351+P338, P310);
- etanols  $C_2H_6O$ , 96,4%, *SIA Farma Balt* (GHS02; H225; P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501);
- etilcianoacetāts  $C_5H_7NO_2$ , 98+%, *Alfa Aesar*, (GHS07; H302, H312, H332; P280);
- etilacetāts  $C_4H_8O_2$ ,  $\geq 99,5\%$ , analītiski tīrs, *Sigma Aldrich* (GHS02, GHS07; H225, H319, H336; P210, P351, P338);
- *n*-heksāns,  $C_6H_{14}$ , 99%, *Alfa Aesar* (GHS02, GHS07, GHS08, GHS09; H225, H304, H315, H336, H373, H411; P210, P241, P260, P273, P281, P301+P310, P331, P370+P378, P403+ P223, P501);
- 1-hlorbutāns  $C_4H_9Cl$ , 99%, *ReagentPlus*<sup>®</sup> (GHS02; H225; P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501);
- 1-hlordekāns  $C_{10}H_{21}Cl$ , 99%, analītiski tīrs, *Sigma-Aldrich* (GHS07, GHS09; H351, H400, H410; P201, P202, P273, P281, P308+P313, P391, P405, P501);
- 2-hloretanols,  $C_2H_5OCl$ , 99%, analītiski tīrs, *Sigma Aldrich* (GHS02, GHS06; H226, H300, H310, H330; P260, P264, P280, P284, P301+P310, P302+P350);
- 2-hloretilmetilēteris  $C_3H_7OCl$ , 98%, *Sigma Aldrich* (GHS02,GHS07; H225, H302, H315; P210, P302 + P352);

- 1-hloroktāns  $C_8H_{17}Cl$ , 99%, *ReagentPlus*<sup>®</sup> (GHS08, GHS09; H304, H410; P273, P301 + P310, P331, P391, P501);
- imidazols  $C_3H_4N_2$ ,  $\geq 99\%$ , analītiski tīrs, *Merck*, (GHS05, GHS07, GHS08; H302, H314, H360; P201, P260, P280, P305+P351+P338, P308+P313);
- kalcija hlorīds  $CaCl_2$ ,  $\geq 93,0\%$ , analītiski tīrs, *Sigma-Aldrich* (GHS07; H319; P305+P351+P338, P337+P313);
- litija bis(trifluormetilsulfonyl)imīds  $LiNTf_2$ ,  $>98\%$ , Alfa Aesar (GHS05, GHS06, GHS08; H311, H314, H373, H412; P273, P280, P301+P310, P305+P351+P338, P310);
- b/ū magnija sulfāts  $MgSO_4$ ,  $\geq 99,5\%$ , analītiski tīrs, *ReagentPlus*<sup>®</sup>;
- metānsulfonylchlorīds  $CH_3O_2SCl$ , 98%, *Alfa Aesar*, (GHS05, GHS06; H301+H311, H314, H317, H330, H335; P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353);
- 1-metilimidazols  $C_4H_6N_2$ ,  $\geq 99\%$ , analītiski tīrs, *Merck*, (GHS05, GHS06; H302, H311, H314; P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338);
- 4-metoksibenzaldehīds  $C_8H_8O_2$ , 98%, *Alfa Aesar*, (GHS08; H302; P264, P270, P301+P312, P330, P501);
- nātrija hidroksīds – NaOH,  $\geq 97,0\%$ , analītiski tīrs, *Sigma Aldrich*, (GHS05; H290, H314; P260, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338);
- sudraba nitrāts  $AgNO_3$ , analītiski tīrs, *Enola*, (GHS03, GHS05, GHS09; H272, H290, H314, H410; P210, P260, P273, P280, P303+P361+P353);
- poli(etilēnglikola) metilēteris  $CH_3(OCH_2CH_2)_nOH$ ,  $M_n$  550, *Sigma Aldrich* (GHS07; H319; P305 + P351 + P338);
- trietilamīns  $C_6H_{15}N$ ,  $\geq 99,5\%$ , *Sigma Aldrich*, (GHS02, GHS05, GHS06; H225, H302, H311+H331, H314, H335; P210, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P305+P351+P338);
- trietilēnglikola monometilēteris,  $C_7H_{16}O_4$ , 98 %, *Alfa Aesar* (GHS07; H315, H319; P264, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P321, P332+P313, P337+P313, P362);
- trimetilfosfāts  $C_3H_9O_4P$ ,  $\geq 98\%$ , analītiski tīrs, *Merck*, (GHS07, GHS08; H302, H315, H319, H340, H351; P201, P302+P352, P305+P351+P338, P308+P313).

### 3.2. Izmantotā aparatūra, iestatījumi un analīzes metodes

**<sup>1</sup>H un <sup>13</sup>C KMR spektroskopija.** Jonu šķidrums un Knēvenāgela reakcijas produkts tika analizēti ar <sup>1</sup>H KMR spektriem (300 MHz) un <sup>13</sup>C KMR spektriem (75 MHz). KMR spektru iegūšanai tika izmantota iekārta *Bruker Fourier 300*. Kā iekšējos standartus, pret kuriem tika noteiktas analizējamo jonu šķidrumu un kondensācijas reakcijas produkta ķīmiskās nobīdes, izmantoja šķīdinātājus CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub> un D<sub>2</sub>O.

Tīrus, izžāvētus jonu šķidrumus analizēja bezšķīdinātāja apstākļos KMR ampulā, kā iekšējo standartu izmantojot noslēgtu deitrēta DMSO-d<sub>6</sub> kapilāru ( $\delta$ H 2.50 m.d.). 0,6 mL jonu šķidruma ar šļirci pārvietoja uz KMR ampulu un ampulā ievietoja noslēgtu deitrēta DMSO-d<sub>6</sub> kapilāru.

Iegūtos spektrus apstrādāja un analizēja ar MestReNova v.12.0.0. datorprogrammu.

**Gāzu hromatogrāfija (GH).** Knēvenāgela kondensācijas reakcijas konversija atkarībā no laika tika pētīta ar gāzu hromatogrāfiju. Veicot reakciju jonu šķidrumu vidē, no reakcijas maisījuma ik pēc nelieliem laika intervāliem tika paņemti 3 pilieni reakcijas maisījuma, kas tika iepilināti mēģenē ar piesātinātu NaCl ūdens šķīduma un etilacetāta maisījumu (1:3), kas bija ievietots ledus vannā. Etilacetāta slāni atdalīja un tālāk analizēja ar gāzu hromatogrāfiju.

Gāzu hromatogrāfijas iekārta	Gāzu hromatogrāfs YL GC-6100 ar liesmas jonizācijas detektoru				
Datu apstrādes programma	Young Lin Autochro 3000				
Kolonna	Restek Rtx-1Ms (250 $\mu$ m $\times$ 30 m)				
Nekustīgā fāze	5% fenilmetilsiloksāns (slāņa biezums 0,25 $\mu$ m)				
Kustīgā fāze	Hēlijs				
Temperatūras gradients	Sākuma temperatūra	Iztures laiks	Karsēšanas ātrums	Beigu temperatūra	Iztures laiks
	60 °C	1,0 min	10 °C/min	280 °C	3 min
Injektora temperatūra	300 °C				
Detektora temperatūra	250 °C				
Plūsmas ātrums	1 mL/min				
Plūsmas sadalījums	2,0:1				
Šķīdinātājs	Etilacetāts				
Parauga tilpums	3 $\mu$ L				

**Kušanas temperatūra.** Kristālisko vielu kušanas temperatūra tika noteikta, izmantojot iekārtu *METTLER TOLEDO MP70* (precizitāte  $\pm 0,1$  °C).

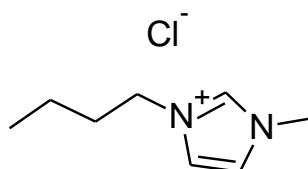
### 3.3. Jonu šķidrumu sintēze

#### 3.3.1. Kvaternizēšana ar alkilhalogenīdiem vai skābekli saturošiem alkilhalogenīdiem

##### 1-Alkil-3-metilimidazolijs hlorīdu JŠ vispārīgā sintēze (sintēzes veiktas analogiski pēc [34] un [35] avotos aprakstītās metodikas)

Pirms tam žāvētā 100 mL apaļkolbā kopā ar magnētisko maisītāju iesvēra 1-metilimidazolu (**2**) (10,00 g; 0,12 mol) un alkilhalogenīdu (0,15 mol). Maisījumam klāt pievienoja 20 mL šķīdinātāju etilacetātu. Maisījumu karsēja 72 stundas 80 °C temperatūrā, izmantojot atteces dzesinātāju un kalcija hlorīda caurulīti. Pēc reakcijas beigām, maisījumu skaloja ar 5 x 20 mL etilacetāta. Izmantojot rotācijas ietvaicētāju, atbrīvojās no šķīdinātāja paliekām. Vielu žāvēja 8 stundas vakuumā (60 °C; 0,5 mbar).

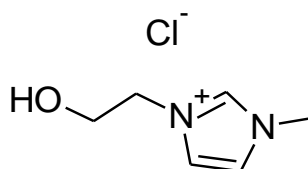
##### 1-Butil-3-metilimidazolijs hlorīds (**4a**)



1-Metilimidazolu (**2**) (10,00 g; 0,12 mol) un 1-hlorbutānu (**1a**) (13,88 g; 0,15 mol) karsēja etilacetātā 72 h 80 °C. Ieguva baltu, kristālisku vielu 18,03 g (86 %) ar k.t. 65-66 °C (lit.[36] k.t. 66-67°C).

Savienojuma **4a** <sup>1</sup>H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 0.84-0.89 (t, 3H, *J*=7.2 Hz, N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 1.16-1.28 (m, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.69-1.79 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.15-4.20 (t, 2H, *J*=7.0 Hz, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.78 (s, 1H, N-CH=CH-N), 7.86 (s, 1H, N-CH=CH-N), 9.51 (s, 1H, N-CH=N) m.d.

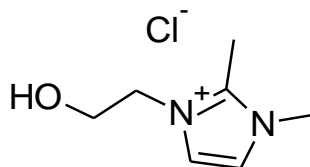
##### 1-(2-Hidroksietil)-3-metilimidazolijs hlorīds (**4b**)



1-Metilimidazolu (**2**) (10,00 g; 0,12 mol) un 2-hloretanolu (**1b**) (12,08 g; 0,15 mol) karsēja etilacetātā 72 h 80 °C. Ieguva baltu, kristālisku vielu 15,80 g (81 %) ar k.t. 59-60 °C (lit. [37] k.t. 55-58 °C).

Savienojuma **4b**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 3.68-3.74 (q, 2H,  $J=5.0$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.20-4.23 (t, 2H,  $J=5.3$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.25-5.29 (t, 1H,  $J=5.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.70 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 7.74 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 9.13 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

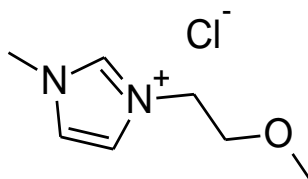
### 2,3-Dimetil-3-(2-hidroksietil)imidazolijs hlorīds (**4c**)



1,2-Dimetilimidazolu (**3**) (11,54 g; 0,12 mol) un 2-hloretanolu (**1b**) (12,08 g; 0,15 mol) karsēja etilacetātā 72 h 80 °C. Ieguva iedzeltenu, kristālisku vielu 15,42 g (79 %) ar k.t. 56-57 °C (lit.[38] k.t. 58 °C).

Savienojuma **4c**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.61 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 3.65-3.70 (q,  $J=4.9$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.77 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.19-4.22 (t,  $J=5.3$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.38-5.41 (t,  $J=5.6$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.66 (s, 2H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ) m.d.

### 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazolijs hlorīds (**4d**)

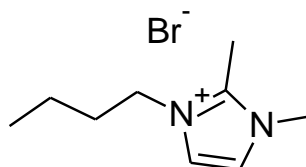


1-Metilimidazolu (**2**) (10,00 g; 0,12 mol) un 2-hloretilmetilēteri (**1c**) (14,18 g; 0,15 mol) un karsēja acetonitrilā 80 °C temperatūrā 72 h. Ieguva baltu, kristālisku vielu (17,16 g; 81%) ar k.t. 78-80 °C (lit.[35] k.t. 81 °C).

Savienojuma **4d**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 3.26 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.67-3.70 (t, 2H,  $J=5.1$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.88 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.37-4.40 (t, 2H,  $J=4.9$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.76 (s, 1H,  $\text{N-HC=CH-N}$ ), 7.81 (s, 1H,  $\text{N-HC=CH-N}$ ), 9.40 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

Savienojuma **4d**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 36.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 49.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 58.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 69.7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 123.0 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 123.8 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 137.3 ( $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

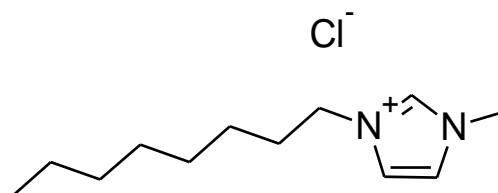
### 1-Butil-2,3-dimetilimidazolijs bromīds (4g)



1,2-Dimetilimidazolu (**3**) (11,54 g; 0,12 mol) un 1-brombutānu (**1f**) (22,5 g; 0,15 mol) karsēja etilacetātā 72 h 80 °C. Ieguva baltu, kristālisku vielu 23,95 g (86 %) ar k.t. 94-95 °C (lit.[39] k.t. 95-97 °C).

Savienojuma <sup>1</sup>H KMR spektrs: 0.87-0.92 (t, *J*=7.4 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.22-1.34 (m, *J*=7.3 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.63-1.73 (m, *J*=7.5 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.09-4.14 (t, *J*=7.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.65 (s, 1H, N-CH=CH-N), 7.68 (s, 1H, N-CH=CH-N) m.d.

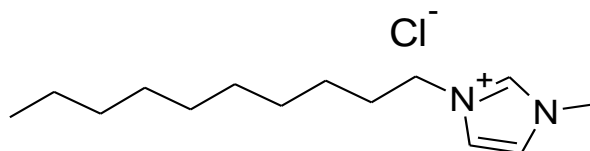
### 1-Metil-3-oktilimidazolijs hlorīds (4e)



1-Metilimidazolu (**2**) (10,00 g; 0,12 mol) un 1-hloroktānu (**1d**) (22,21 g; 0,13 mol) karsēja etilacetātā 72 h 80 °C. Ieguva iedzeltenu, viskozu šķidrumu 25,20 g (92 %).

Savienojuma **4e** <sup>1</sup>H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 0.83-0.87 (t, 3H, *J*=7.0 Hz, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>) 1.24 (m, 10H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 1.76-1.80 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.16-4.21 (t, 2H, *J*=7.1 Hz, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 7.80 (s, 1H, N-CH=CH-N), 7.87 (s, 1H, N-CH=CH-N), 9.49 (s, 1H, N-CH=N) m.d.

### 1-(1-Decil)-3-metilimidazolijs hlorīds (4f)



1-Metilimidazolu (**2**) (16,42 g; 0,20 mol) un 1-decilhlorīdu (**1e**) (44,18 g; 0,25 mol) karsēja etilacetātā 72 h 80 °C. Ieguva iedzeltenu, viskozu šķidrumu (47,10 g; 91 %).

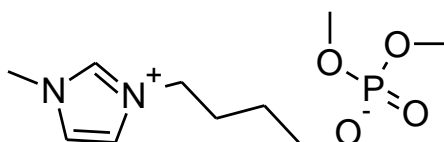
Savienojuma **4f** <sup>1</sup>H NMR spektrs (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 0.82-0.87 (t, 3H, *J*=6.9 Hz, N(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>) 1.23 (m, 14H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>), 1.75-1.82 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.14-4.19 (t, 2H, *J*=7.1 Hz, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>3</sub>), 7.76 (s, 1H, N-CH=CH-N), 7.83 (s, 1H, N-CH=CH-N), 9.37 (s, 1H, N-CH=N) m.d.

### 3.3.2. Halogenīda anjona apmaiņa pret dimetilfosfāta anjonu

#### 1-Alkil-3-metilimidazolijs dimetilfosfātu JŠ vispārīgā sintēze (sintēze veikta analogiski pēc avotos [34], [40] un [41] aprakstītās metodikas)

Izzāvētā 100 mL apaļkolbā iesvēra 1-alkil-3-imidazolijs halogenīda JŠ (0,08 mol) un klāt pievienoja trimetilfosfātu (**5**) (21,00 g; 0,15 mol). Izmantojot atteces dzesinātāju un kalcija hlorīda caurulīti, sākumā maisījumu karsēja 90 °C vienu stundu, pēc tam pakāpeniski, paceļot temperatūru, reakciju turpināja 110 °C 24 h. Lai pārlicinātos par pilnīgu anjona apmaiņu, no reakcijas maisījuma ar pipeti paņēma paraugu un uzpilināja uz pulksteņstikliņam, klāt piepilnot 0,1 M AgNO<sub>3</sub>. Ja neveidojās baltas sudraba hlorīda nogulsnes, reakciju varēja pārtraukt. Reakcijas maisījumu skaloja ar 5x20 mL etilacetāta 70 °C vai 5x20 mL heksāna 70 °C (atkarībā no jonu šķidrums skatīt aprakstus zemāk). Izmantojot rotācijas ietvaicētāju, atbrīvojās no atlikušā šķīdinātāja. Vielu žāvēja 8 stundas vakuumā (60 °C; 0,5 mbar).

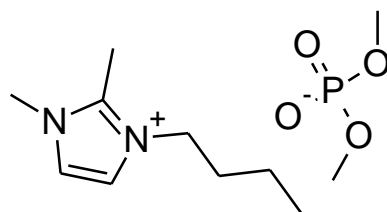
#### 1-Butil-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts (**6a**)



1-Butil-3-metilimidazolijs hlorīdu (**4a**) (14,00 g; 0,08 mol) un trimetilfosfātu (**5**) (21,00 g; 0,15 mol) karsēja sākotnēji 90 °C 1 h, pēc tam 110 °C 24 h. Maisījumu skaloja ar 5x20 mL etilacetāta 70 °C. Ieguva bezkrāsainu, viskozu šķīdumu (18,81 g; 89%).

Savienojuma **6a** <sup>1</sup>H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 0.87-0.91 (t, 3H, *J*=7.3 Hz, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 1.19-1.26 (m, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.71-1.81 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.34-3.38 (d, 6H, *J*=10.5 Hz, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.85 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.15-4.19 (t, 2H, *J*=7.4 Hz, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.73 (s, 1H, N-CH=CH-N), 7.80 (s, 1H, N-CH=CH-N), 9.37 (s, 1H, N-CH=N) m.d.

#### 1-Butil-2,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts (**6b**)

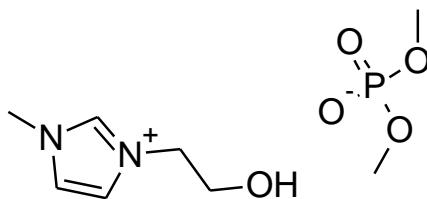


1-Butil-2,3-dimetilimidazolijs bromīdu (**4g**) (18,65 g; 0,08 mol) un trimetilfosfātu (**5**) (21,00 g; 0,15 mol) karsēja 90 °C 1 h, tad, pakāpeniski palielinot temperatūru līdz 110 °C,

turpināja karsēšanu 24 h. Ieguva baltu, kristālisku vielu 22,42 g (79 %) ar k.t. 92-93 °C (lit.[42] k.t. 93 °C).

Savienojuma **6b**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.88-0.93 (t, 3H,  $J=7.5$  Hz, N-(CH $_2$ ) $_3$ CH $_3$ ), 1.22-1.32 (m, 2H, N(CH $_2$ ) $_2$ CH $_2$ CH $_3$ ), 1.63-1.73 (m, 2H, NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$ ), 2.58 (s, 3H, CCH $_3$ ), 3.23-3.26 (d, 6H,  $J=10.4$  Hz, P(OCH $_3$ ) $_2$ ), 3.74 (s, 3H, NCH $_3$ ), 4.08-4.13 (t, 2H,  $J=7.3$  Hz, NCH $_2$ (CH $_2$ ) $_2$ CH $_3$ ), 7.64 (s, 1H, N-CH=CH-N), 7.66 (s, 1H, N-CH=CH-N) m.d.

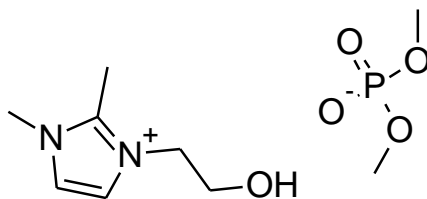
### 1-(2-Hidroksietil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts (**6c**)



1-(2-Hidroksietil)-3-metilimidazolijs hlorīdu (**4b**) (13,01 g; 0,08 mol) un trimetilfosfātu (**5**) (21,00 g; 0,15 mol) karsēja 90 °C 1 h, tad, pakāpeniski palielinot temperatūru līdz 110 °C, turpināja karsēšanu 24 h. Ieguva bezkrāsainu, viskozu šķidrumu (16,55 g; 82%).

Savienojuma **6c**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 3.29-3.32 (d, 6H,  $J=10.4$  Hz, P(OCH $_3$ ) $_2$ ), 3.64-3.68 (t, 2H,  $J=4.3$  Hz, NCH $_2$ CH $_2$ OH), 3.87 (s, 3H, NCH $_3$ ), 4.23-4.26 (t, 2H,  $J=5.2$  Hz, NCH $_2$ CH $_2$ OH) 7.74 (s, 1H, N-CH=CH-N), 7.80 (s, 1H, N-CH=CH-N), 9.41 (s, 1H, N-CH=N) m.d.

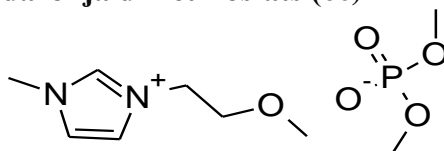
### 2,3-Dimetil-3-(2-hidroksietil)imidazolijs dimetilfosfāts (**6d**)



2,3-Dimetil-3-(2-hidroksietil)imidazolijs hlorīdu (**4c**) (14,13 g; 0,08 mol) karsēja ar trimetilfosfātu (**5**) (21,00 g; 0,15 mol) sākotnēji 90 °C 1 h, tad, pakāpeniski palielinot līdz 110 °C, turpināja karsēšanu 24 h. Ieguva baltu, kristālisku vielu 18,30 g (86 %) ar k.t. 74-76 °C.

Savienojuma **6d**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.60 (s, 3H, CCH $_3$ ), 3.23-3.27 (d, 6H,  $J=10.6$  Hz, P(OCH $_3$ ) $_2$ ), 3.64-3.68 (t, 2H,  $J=4.3$  Hz, NCH $_2$ CH $_2$ OH), 3.76 (s, 3H, NCH $_3$ ), 4.18-4.22 (t, 2H,  $J=4.3$  Hz, NCH $_2$ CH $_2$ OH) 7.63 (s, 1H, N-CH=CH-N), 7.66 (s, 1H, N-CH=CH-N) m.d.

### 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazolijs dimetilfosfāts (6e)

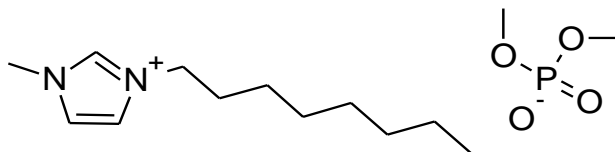


1-Metil-3-(2-metoksietilmetilimidazolijs) hlorīdam (**4d**) (14,09 g; 0,08 mol) klāt pievienoja trimetilfosfātu (**5**) (21,00 g; 0,15 mol). Maisījumu karsēja 90 °C 1 h, pēc tam pakāpeniski, paaugstinot temperatūru, reakciju turpināja 110 °C 24 h. Ieguva bezkrāsainu, viskozu vielu (14,59 g; 69 %).

Savienojuma **6e** <sup>1</sup>H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 3.26 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.29-3.33 (d, 6H, J=10.4 Hz, CH<sub>3</sub>O-P-OCH<sub>3</sub>), 3.67-3.670 (t, 2H, J=4.9 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.88 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.36-4.39 (t, 2H, J=4.8 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.77 (s, 1H, N-HC=CH-N), 7.81 (s, 1H, N-HC=CH-N), 9.47 (s, 1H, N-CH=N) m.d.

Savienojuma **6e** <sup>13</sup>C KMR spektrs (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 36.1 (NCH<sub>3</sub>), 49.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 52.0 (CH<sub>3</sub>OPOCH<sub>3</sub>), 58.4 (OCH<sub>3</sub>), 70.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 123.2 (N-CH=CH-N), 124.0 (N-CH=CH-N), 137.9 (N-CH=N) m.d.

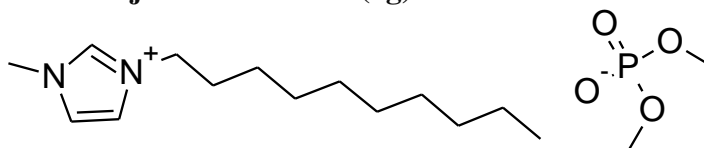
### 1-Metil-3-oktilimidazolijs dimetilfosfāts (6f)



1-Metil-3-oktilimidazolijs hlorīdu (**4e**) (18,46 g; 0,08 mol) un trimetilfosfātu (**5**) (21,00 g; 0,15 mol) karsēja sākotnēji 90 °C 1 h, pēc tam 110 °C 24 h. Maisījumu skaloja ar 12x20 mL heksāna 70 °C. Ieguva iedzeltenu, viskozu šķidrumu (22,30 g; 87%).

Savienojuma **6f** <sup>1</sup>H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 0.82-0.87 (t, 3H, J=7.0 Hz, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 1.24 (m, 10H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 1.75-1.79 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 3.30-3.34 (d, 6H, J=10.5 Hz, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.87 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.14-4.18 (t, 2H, J=7.1 Hz, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 7.75 (s, 1H, N-CH=CH-N), 7.81 (s, 1H, N-CH=CH-N), 9.44 (s, 1H, N-CH=N) m.d.

### 1-(1-Decil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts (6g)



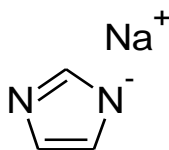
1-(1-Decil)-3-metilimidazolijs hlorīdu (**4f**) (20,00 g; 0,08 mol) un trimetilfosfātu (**5**) (21,00 g; 0,15 mol) karsēja sākotnēji 90 °C 1 h, pēc tam 110 °C 24 h. Reakcijas maisījumu

skaloja ar 12x20 mL heksāna 70 °C temperatūrā. Ieguva iedzeltenu, viskozu šķidrumu (23,64 g; 88 %).

Savienojuma **6g**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.81-0.86 (t, 3H,  $J=7.1$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ ) 1.22 (m, 14H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ ), 1.75-1.79 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ ), 3.29-3.33 (d, 6H,  $J=10.4$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ ), 3.87 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.15-4.20 (t, 2H,  $J=7.4$  Hz,  $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ ), 7.80 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 7.88 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 9.63 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

### 3.3.3. Imidazola anjona iegūšana

**Nātrija imidazolīds (11) (sintēze veikta analogiski pēc avotā [41] aprakstītās metodikas)**



Žāvskapī izkarsētā 500 mL apaļkolbā ievēra imidazolu (**10**) (60,00 g; 0,90 mol) un klāt pievienoja nātrija hidroksīdu (36,00 g; 0,90 mol) un 3 mL ūdens. Maisījumam pievienoja 250 mL toluolu un maisīja viršanas temperatūrā, izmantojot attecēs dzesinātāju un Dīna Starka uznavu ūdens uzkrāšanai. Pēc 4 h novēroja vielas kristalizēšanos uz apaļkolbas sienām. Izmantojot stikla nūjiņu, izkristalizējušos kristālus sasmalcināja un turpināja maisīt 20 h. Izmantojot rotācijas ietvaicētāju, atbrīvojās no šķīdinātāja. Kristālisko vielu žāvēja 8 stundas vakuumā (100 °C; 0,5 mbar). Ieguva baltu, kristālisku vielu (75,27 g; 95%).

Savienojuma **11**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 6.73 (s, 2H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 7.15 (s, 1H,  $\text{N=CH-N}$ ) m.d.

Savienojuma **11**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 125.3 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 144.6 ( $\text{N-C=N}$ ) m.d.

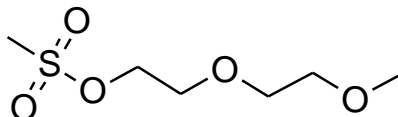
### 3.3.4. Polietilēnglikola metilēteru mezilātu iegūšana

**PEG-mezilātu vispārīgā sintēze (sintēze veikta analogiski pēc avotā [41] un [43] aprakstītās metodikas)**

Žāvskapī izkarsētā divkaklu 1000 mL apaļkolbā PEG metilēteri (0,30 mol) un trietilamīnu (30,36 g; 0,30 mol) izšķīdināja 250 mL dihlormetāna un, lēnām maisot, atdzesēja ledus vannā. No pilināmās piltuves argona atmosfērā reakcijas maisījumam pievienoja metānsulfonilhlorīdu (**8**) (47 mL; 0,30 mol). Novēroja baltas suspensijas veidošanos. Reakciju turpināja istabas temperatūrā 24 h. Reakcijas maisījumu ekstrahēja ar 120 mL ūdens. Organisko slāni atdalīja ar

dalāmo piltuvi un vēl divas reizes ekstrahēja ar ūdeni (2x60 mL) un žāvēja 24 h virs b/ū magnija sulfāta. No dihlormetāna atbrīvojās, izmantojot rotācijas ietvaicētāju. Vielu žāvēja 8 stundas vakuumā (60°C; 0,5 mbar).

### 2-(2-Metoksi)etoksietilmezilāts (9a)

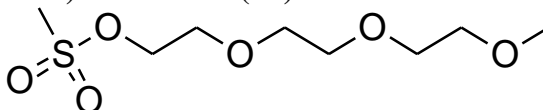


2-(2-Etoksietoksi)etanolu (**7a**) (36,07 g; 0,30 mol) un trietilamīnu (30,36 g; 0,30 mol) izšķīdināja 250 mL dihlormetāna. Lēnām pievienoja metānsulfonilhlorīdu (**8**) (47 mL; 0,30 mol) un maisīja 24 h. Ieguva brūnu, viskozu šķidrumu (46,04 g; 77 %).

Savienojuma **9a**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2.95 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{S}$ ), 3.24 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.41-3.44 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.51-3.55 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.62-3.65 (m, 2H,  $\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.22-4.26 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{OS}$ ) m.d.

Savienojuma **9a**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 37.1 ( $\text{CH}_3\text{S}$ ), 58.4 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 68.7 ( $\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 69.5 ( $\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 71.9 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) m.d.

### (2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etilmezilāts (9b)

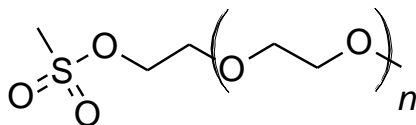


(2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etanolu (**7b**) (49,26 g; 0,30 mol) un trietilamīnu (30,36 g; 0,30 mol) izšķīdināja 250 mL dihlormetāna. Lēnām pievienoja metānsulfonilhlorīdu (**8**) (47 mL; 0,30 mol) un maisīja 24 h. Ieguva brūnu, viskozu šķidrumu (58,37 g; 74 %).

Savienojuma **9b**  $^1\text{H}$  NMR spektrs (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 3.04 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{S}$ ), 3.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.48-3.51 (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.57-3.63 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.71-3.74 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OS}$ ), 4.32-4.35 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OS}$ ) m.d.

Savienojuma **9b**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 37.6 ( $\text{CH}_3\text{S}$ ), 58.96 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 68.95 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 69.4 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.45 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.47 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 71.8 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) m.d.

### (Metoksi-PEG)-mezilāts (9c)



Polietilēnglikola metilēteri ( $M_n$  550) (**7c**) (165,3 g; 0,30 mol) un trietilamīnu (30,36 g; 0,30 mol) izšķīdināja 250 mL dihlormetāna. Lēnām pievienoja metānsulfonilhlorīdu (**8**) (47 mL; 0,30 mol) un maisīja 24 h. Ieguva brūnganu, viskozu šķidrumu (124,1 g; 66 %).

Savienojuma **9c**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 3.02-3.04 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{S}$ ), 3.31-3.33 (s, 3H,  $(\text{PEG})\text{OCH}_3$ ), 3.48-3.82 (m, 48H,  $\text{H}_{(\text{PEG})}$ ), 4.33 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{OS}$ ) m.d.

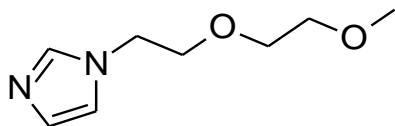
Savienojuma **9c**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 37.5 ( $\text{CH}_3\text{S}$ ), 59.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 67.5-73.6  $\text{C}_{(\text{PEG})}$  m.d.

### PEG aizvietotu imidazolu vispārīgā sintēze (sintēze veikta analogiski pēc avotā [41] aprakstītās metodikas)

250 mL divkaklu apaļkolbā iebēra nātrija imidazolīdu (**11**) (13,5 g; 0,150 mol) un pievienoja 150 mL acetonitrila. Maisījumu, lēnām maisot, atdzesēja ledus vannā. Reakcijas maisījumam Ar atmosfērā, izmantojot pilināmo piltuvi, pievienoja PEG-mezilātu (0,130 mol) un maisīja istabas temperatūrā 8 dienas. Lai atbrīvotos no kristāliskā blakusprodukta nātrija metānsulfonāta, reakcijas maisījumu filtrēja. No acetonitrila atbrīvojās, izmantojot rotācijas ietvaicētāju. Iegūto vielu pārdestilēja pazeminātā spiedienā.

#### 3.3.5. Imidazola anjona alkilēšana ar mezilātiem

##### 1-(2-Metoksi)etoksietilimidazols (**12a**)

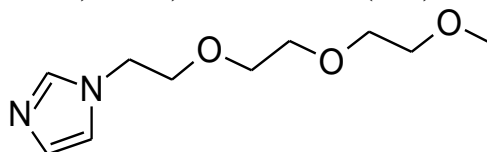


Nātrija imidazolīdu (**11**) (13,50 g; 0,15 mol) maisīja ar 2-(2-metoksi)etoksietilmezilātu (**9a**) (25,80 g; 0,13 mol) 150 mL acetonitrilā 8 dienas. Iegūto vielu pārdestilēja pazeminātā spiedienā (161 °C;  $3,0 \cdot 10^{-3}$  mbar). Ieguva viskozu, bezkrāsainu šķidrumu (14,30 g; 65 %).

Savienojuma **12a**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 3.22 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.34-3.38 (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.41-3.45 (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.57-3.61 (t, 2H,  $J=5.2$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94-3.99 (t, 2H,  $J=5.2$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.86 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 6.89 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 7.38 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

Savienojuma **12a**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 46.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 58.3 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.2 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 71.3 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 119.7 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 128.7 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 137.4 ( $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

### 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazols (12b)

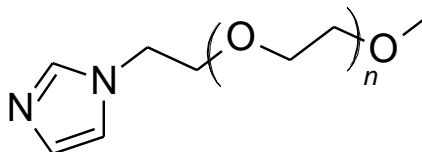


Nātrija imidazolīdu (**11**) (13,50 g; 0,15 mol) maisīja ar (2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilmezilātu (**9b**) (25,80 g; 0,13 mol) 150 mL acetonitrilā 8 dienas. Iegūto vielu pārdestilēja pazeminātā spiedienā (180 °C;  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar). Ieguva viskozu, bezkrāsainu šķidrumu (17,52 g; 63 %).

Savienojuma **12b**  $^1\text{H}$  NMR spektrs (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 3.21 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.36-3.39 (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.43-3.46 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.56-2.60 (t, 2H,  $J=4.9$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.93-3.96 (t, 2H,  $J=5.3$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.85 (s, 2H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 7.37 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

Savienojuma **12b**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 46.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 58.8 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.4 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 71.7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 119.3 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 128.9 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 137.4 ( $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

### 1-Metoksipolietilēnglikolimidazols (12c)



Nātrija imidazolīdu (**11**) (13,50 g; 0,15 mol) maisīja ar polietilēnglikola metilētera mezilātu (**9c**) (81,88 g; 0,13 mol) 150 mL acetonitrilā 8 dienas. Reakcijas blakusproduktu nofiltrēja un filtrātu izšķīdināja 50 mL dihlormetāna. Dihlormetāna slāni skaloja ar 3x25mL dejonizētu ūdeni. Organisko slāni pēc tam žāvēja diennakti ar bezūdens magnija sulfātu. Izmantojot rotācijas ietvaicētāju, iztvaicēja šķīdinātāju. Ieguva viskozu, bezkrāsainu šķidrumu (28,43 g; 36 %).

Savienojuma **12c**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 3.35 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.49-3.62 (m, 47H,  $\text{H}_{(\text{PEG})}$ ), 3.69-3.72 (t, 2H,  $J=5.0$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.05-4.09 (t, 2H,  $J=5.1$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.97 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 7.00 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 7.51 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

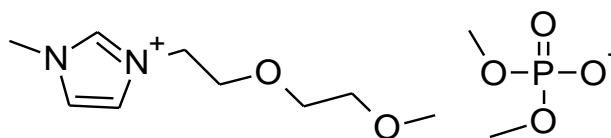
Savienojuma **12c**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 46.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 58.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 67.4-73.5 ( $\text{C}_{(\text{PEG})}$ ), 119.0 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 128.8 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 137.2 ( $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

### 3.3.6. Aizvietotā imidazola alkilēšana ar trimetilfosfātu

PEG funkcionalizētu imidazoliya dimetilfosfātu JŠ vispārīgā sintēze (sintēze veikta analogiski pēc avotā [41] aprakstītās metodikas)

50 mL apaļkolbā ar magnētisko maisītāju ielēja PEG aizvietotu imidazolu (0,025 mol) un lēnām pievienoja trimetilfosfātu (**5**) (5,60 g; 0,040 mol) un reakcijas maisījumu maisīja 80 °C temperatūrā 24 h. Pēc tam maisījumu vairākas reizes skaloja ar 4x15 mL toluola 70 °C temperatūrā vai ar 5x20 mL dietilēteri istabas temperatūrā (atkarībā no jonu šķīduma skatīt aprakstus zemāk). No pāri palikušā šķīdinātāja atbrīvojās, izmantojot rotācijas ietvaicētāju un vielu žāvēja 8 stundas vakuumā (60 °C; 0,1 mbar).

#### 1-Metil-3-(2-metoksi)etoksietilimidazoliya dimetilfosfāts (**13a**)

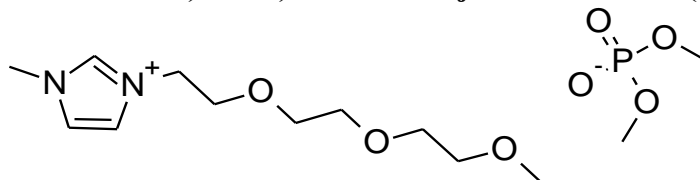


1-(2-Metoksi)etoksietilimidazolu (**12a**) (4,26 g; 0,025 mol) un trimetilfosfātu (**5**) (5,60 g; 0,040 mol) karsēja 80 °C temperatūrā 24 h. Maisījumu vairākas reizes skaloja ar 4x15 mL toluola 70 °C. Ieguva viskozu, bezkrāsainu šķidrumu (5,84 g; 75 %).

Savienojuma **13a** <sup>1</sup>H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 3.19 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.29-3.32 (d, 6H, J=10.3 Hz, CH<sub>3</sub>OPOCH<sub>3</sub>), 3.38-3.49 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.55 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.77-3.79 (t, 2H, J=4.9 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.91 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.36-4.39 (t, 2H, J=5.0 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.84 (s, 2H, N-CH=CH-N), 9.55 (s, 1H, N-CH=N) m.d.

Savienojuma **13a** <sup>13</sup>C KMR spektrs (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 35.4 (NCH<sub>3</sub>), 48.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 51.5 (CH<sub>3</sub>OPOCH<sub>3</sub>), 58.6 (OCH<sub>3</sub>), 68.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 69.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 71.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 122.6 (N-CH=CH-N), 123.5 (N-CH=CH-N), 137.4 (N-CH=N) m.d.

#### 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazoliya dimetilfosfāts (**13b**)

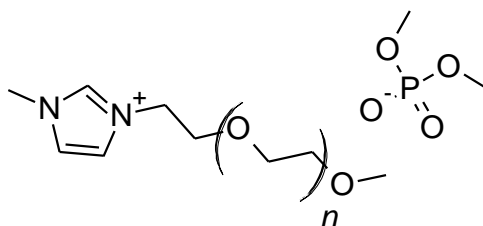


1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazolu (**12b**) (5,21 g; 0,025 mol) un trimetilfosfātu (**5**) (5,60 g; 0,040 mol) karsēja 80 °C temperatūrā 24 h. Maisījumu vairākas reizes skaloja ar 4x15 mL toluola 70 °C. Ieguva bezkrāsainu, viskozu šķidrumu (8,05 g; 91 %).

Savienojuma **13b**  $^1\text{H}$  NMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 3.23 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.26-3.30 (d, 6H,  $J=10.5$  Hz,  $\text{CH}_3\text{OPOCH}_3$ ), 3.39-3.43 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.46-3.57 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.75-3.79 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.88 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.35-4.38 (t, 2H,  $J=5.20$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.77-7.80 (d, 2H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 9.40 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

Savienojuma **13b**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 36.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 49.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O-CH}_3$ ), 51.7-51.8 ( $\text{CH}_3\text{OPOCH}_3$ ), 58.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 68.6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 69.9-70.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 71.7 ( $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 123.2 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 123.8 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 137.7 ( $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

### 1-Metil-3-(metoksi-PEG)-imidazolijs dimetilfosfāts (**13c**)



1-Metoksipolietilēnglikolimidazolu (**12c**) (15,03 g; 0,025 mol) un trimetilfosfātu (**5**) (5,60 g; 0,040 mol) karsēja 80 °C temperatūrā 24 h. Maisījumu vairākas reizes skaloja ar 5x20 mL dietilēteri istabas temperatūrā. Ieguva viskozu, bezkrāsainu šķidrumu (14,92 g; 75 %).

Savienojuma **13c**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 3.23 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.27-3.31 (d, 6H,  $J=10.3$  Hz,  $\text{CH}_3\text{OPOCH}_3$ ), 3.42-3.57 (m, 46H,  $\text{H}_{(\text{PEG})}$ ), 3.75-3.79 (t, 2H,  $J=4.9$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.84 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.34-4.37 (t, 2H,  $J=5.0$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.71 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 7.75 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ) 9.19 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

Savienojuma **13c**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 35.9 ( $\text{NCH}_3$ ), 48.8 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 51.2 ( $\text{CH}_3\text{OPOCH}_3$ ), 58.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 67.2-73.3 ( $\text{C}_{(\text{PEG})}$ ), 122.9 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 123.6 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 137.0 ( $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

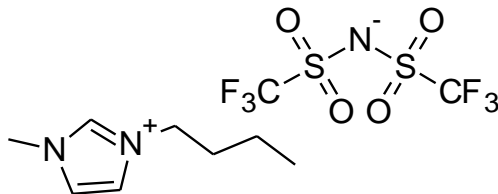
### 3.3.7. Dimetilfosfāta anjona apmaiņa pret bis(trifluormetilsulfonil)imīda anjonu

#### Alkil- un PEG funkcionalizētu imidazolijs bis(trifluormetilsulfonil)imīda JŠ vispārīgā sintēze

1-Alkil-3-metilimidazolijs dimetilfosfātu (0,008 mol) izšķīdināja 10 mL ūdens un maisījumu ielēja dalāmajā piltuvē. Klāt pievienoja  $\text{LiNTf}_2$  ūdens šķīdumu, kuru ieguva,  $\text{LiNTf}_2$  (2,30 g; 0,008 mol) izšķīdinot 2 mL dejonizēta ūdens un novēroja baltas suspensijas veidošanos. Maisījumam dalāmajā piltuvē pievienoja 12 mL dihlormetāna, kurā izšķīda anjona apmaiņā

iegūtais JŠ. Organisko slāni atdalīja un ekstrahēja ar 6x2 mL dejonizēta ūdens. Organisko slāni filtrēja caur hidrofobo filtrpapīru. Ar rotācijas ietvaicētāju atbrīvojās no šķīdinātāja. Vielu žāvēja vakuumā (60 °C; 8 h).

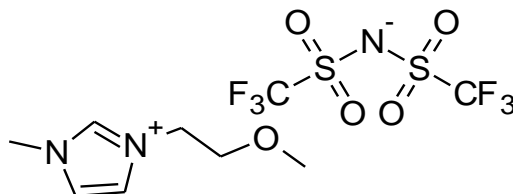
### 1-Butil-3-metilimidazolijs bis(trifluormetilsulfonyl)imīds (14a)



1-Butil-3-metilimidazolijs dimetilfosfātu (2,11 g; 0,008 mol) ūdens šķīdumam pievienoja litija bis(trifluormetilsulfonyl)imīda (2,30 g; 0,008 mol) ūdens šķīdumu. Ieguva bezkrāsainu, viskozu vielu 2,71 g (81 %).

Savienojuma **14a**  $^1\text{H}$  KMR spektrs: 0.88-0.93 (t,  $J=7.3$  Hz, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.24-1.32 (q,  $J=7.4$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.76-1.81 (q,  $J=7.3$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.85 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.14-4.19 (t,  $J=7.2$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.65 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 7.71 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 9.08 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

### 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazolijs bis(trifluormetilsulfonyl)imīds (14b)

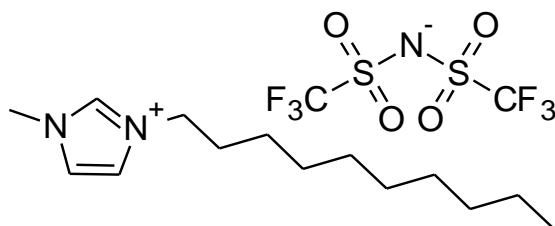


1-Butil-3-metilimidazolijs dimetilfosfātu (2,13 g; 0,008 mol) ūdens šķīdumam pievienoja litija bis(trifluormetilsulfonyl)imīda (2,30 g; 0,008 mol) ūdens šķīdumu. Ieguva bezkrāsainu, viskozu vielu 2,90 g (86 %).

Savienojuma **14b**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 3.27 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.66-3.70 (t, 2H,  $J=4.8$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.33-4.36 (t, 2H,  $J=5.1$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.67 (s, 1H,  $\text{N-HC=CH-N}$ ), 7.71 (s, 1H,  $\text{N-HC=CH-N}$ ), 9.08 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

Savienojuma **14b**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 36.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 49.1 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 58.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 70.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 113.5-126.3 (q,  $J_{\text{C-F}} = 322$  Hz,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$ ), 123.0 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 123.8 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 137.3 ( $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

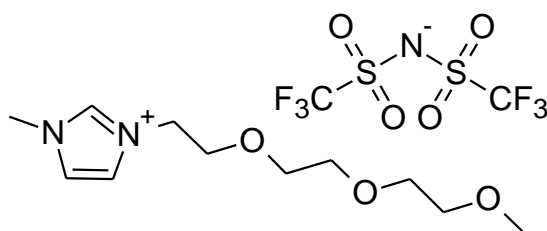
### 1-(1-Decil)-3-metilimidazolijs bis(trifluormetilsulfonil)imīds (14c)



1-(1-Decil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfātu (2,79 g; 0,008 mol) ūdens šķīdumam pievienoja litija bis(trifluormetilsulfonil)imīda (2,30 g; 0,008 mol) ūdens šķīdumu. Ieguva bezkrāsainu, viskozu vielu 3,02 g (75 %).

Savienojuma **14c**  $^1\text{H}$  KMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.83-0.87 (t, 3H,  $J=7.0$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ ), 1.24 (m, 14H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ ), 1.75-1.79 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ ), 3.84 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.12-4.16 (t, 2H,  $J=7.3$  Hz,  $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ ), 7.69 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 7.75 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 9.09 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

### 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazolijs bis(trifluormetilsulfonil)imīds (14d)



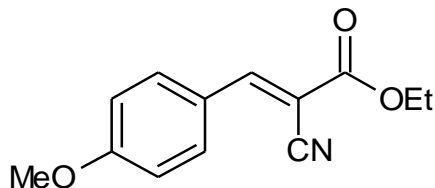
1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazolijs dimetilfosfātu (2,83 g; 0,008 mol) ūdens šķīdumam pievienoja litija bis(trifluormetilsulfonil)imīda (2,30 g; 0,008 mol) ūdens šķīdumu. Ieguva bezkrāsainu, viskozu vielu 2,89 g (71 %).

Savienojuma **14d**  $^1\text{H}$  NMR spektrs (300 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 3.24 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.40-3.44 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.47-3.51 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.54-3.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.75-3.78 (t, 2H,  $J=4.9$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.32-4.35 (t, 2H,  $J=5.1$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.69 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 7.72 (s, 1H,  $\text{N-CH=CH-N}$ ), 9.04 (s, 1H,  $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

Savienojuma **14d**  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs (75 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 36.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 49.2 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 58.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 68.6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 69.9 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 71.7 ( $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 113.5-126.3 (q,  $J_{\text{C-F}} = 322$  Hz,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$ ), 123.2 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 123.8 ( $\text{N-CH=CH-N}$ ), 137.2 ( $\text{N-CH=N}$ ) m.d.

### 3.4. Knēvenāgela kondensācija reakcija jonu šķīdumos

Etil-2-ciano-3-(4-metoksifenil)propenoāts (**17**) (sintēze veikta analogiski pēc avotā [34] aprakstītās metodikas)



Izkarsētā 25 mL apaļkolbā *p*-metoksibenzaldehīdam (**15**) (0,68 g; 0,005 mol) pievienoja jonu šķīdumu (0,005 mol) un maisīja 80°C temperatūrā, līdz maisījums kļuva homogēns. Reakcijas maisījumam pievienoja etilciānoacetātu (**16**) (0,57 g; 0,005 mol) un turpināja maisīt 80 °C 15 min. Pēc tam reakcijas maisījumu atdzesēja līdz istabas temperatūrai un, lai izšķīdinātu jonu šķīdumu, pievienoja 10 mL ūdens. Maisījumu ekstrahēja ar 5x10 mL etilacetāta. Ekstraktus apvienoja un žāvēja virs b/ū magnija sulfāta 24 h. No etilacetāta atbrīvojās, izmantojot rotācijas ietvaicētāju. Iegūto vielu pārkristalizēja no etanola. Ieguva dzeltenīgu, kristālisku vielu ar k.t. 81-83 °C (lit.[34] k.t. 83°C).

Savienojuma **17** <sup>1</sup>H NMR spektrs (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.27-1.32 (t, 3H, *J*=7.2 Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.25-4.32 (q, 2H, *J*=7.2 Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.11-7.14 (d, 2H, *J*=8.9 Hz, CH<sub>(arom)</sub>), 8.05-8.08 (d, 2H, *J*=9.0 Hz, CH<sub>(arom)</sub>), 8.27 (s, 1H, C-CH=C-CN) m.d.

## SECINĀJUMI

1. Maģistra darbā apskatītie PEG funkcionalizētie imidazolija JŠ ar dimetilfosfāta anjonu sekmīgi darbojas kā katalizatori un reakcijas vide Knēvenāgela kondensācijā, taču ar tiem nav iespējams sasniegt labākus reakcijas rezultātus kā alkilvirkņu funkcionalizēto JŠ gadījumā, jo reakcijas konversija šajās JŠ vidēs ir sliktāka.
2. Polietilēnglikola funkcionalizētajiem imidazolija JŠ negatīvi ietekmē Knēvenāgela kondensācijas kinētiku, jo tiem ir mazāks ūdeņraža saišu bāziskums ( $\beta$  vērtība Kamleta-Tafta skalā) nekā analogiem JŠ ar alkilvirknēm, ko, iespējams, ietekmē starpmolekulārās mijiedarbības, kā imidazola cikla protonu ūdeņraža saišu mijiedarbības ar sānu virknes skābekļa atomiem.
3. PEG funkcionalizētā polimēra JŠ ar dimetilfosfāta anjonu kondensācijas reakcijas konversija bija vissliktākā no izmantotajiem PEG funkcionalizētajiem JŠ, ko, visticamāk, negatīvi ietekmē gan PEG sānu virknes stēriskie traucējumi, gan iekšmolekulārās ūdeņražu saišu mijiedarbības ar imidazola cikla ūdeņraža atomiem, kas traucē pārejas stāvokļa/u veidošanos.
4. Tā kā PEG funkcionalizēto imidazolija JŠ gadījumā novērojama anjona protonu ķīmisko nobīžu palielināšanās, var spriest, ka anjona elektronu blīvums PEG sānu virkņu ietekmē samazinās, līdz ar to, visticamāk, samazinās anjona bāziskās īpašības.
5. Hidroksilgrupas klātbūtne JŠ katjona sānu virknē apgrūtina Knēvenāgela kondensācijas norisi, jo, visticamāk, pastāv konkurējoša anjona mijiedarbība ar hidroksilgrupas ūdeņraža atomiem, kas apgrūtina karbanjona veidošanos no aktivētā metilēnsavienojuma.
6. Jonu šķīdumā esošā metilgrupa pie C<sup>2</sup> atoma imidazola ciklā kavē kondensācijas reakcijas norisi, kas traucē pārejas stāvokļa/u veidošanos *p*-metoksibenzaldehīda un etilciānoacetāta kondensācijas reakcijā.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- (1) Ghandi, K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green Sustain. Chem.* **2014**, *04*, 44–53. DOI: 10.4236/gsc.2014.41008.
- (2) Emel, V. N.; Boeck, G.; Verevkin, S. P.; Ludwig, R. Volatile Times for the Very First Ionic Liquid : Understanding the Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Ethylammonium Nitrate. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11640–11645. DOI: 10.1002/chem.201403508.
- (3) Lei, Z. Introduction: Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6633–6635. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00246.
- (4) Forsyth, M.; Porcarelli, L.; Wang, X.; Goujon, N.; Mecerreyes, D. Innovative Electrolytes Based on Ionic Liquids and Polymers for Next-Generation Solid-State Batteries. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 686–694. DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00566.
- (5) Paul, B. K.; Moulik, S. P. *Ionic Liquid-Based Surfactant Science: Formulation, Characterization, and Applications*; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, 2015. DOI: 10.1002/9781118854501.
- (6) Hallett, J. P.; Welton, T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576. DOI: 10.1021/cr1003248.
- (7) Hayes, R.; Warr, G. G.; Atkin, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6357–6426. DOI: 10.1021/cr500411q.
- (8) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *39*, 206–237. DOI: 10.1002/chin.200818249.
- (9) Kim, D. J.; Oh, K. H.; Park, J. K. A general and direct synthesis of imidazolium ionic liquids using orthoesters. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4098–4101. DOI: 10.1039/c4gc00684d.
- (10) Ferraz R.; Cristina, R. F. et. al. Ionic Liquids Synthesis – Methodologies. *Org. Chem. Curr. Res.* **2015**, *04*, 1–2. DOI: 10.4172/2161-0401.1000e139.
- (11) Tang, S.; Baker, G. A.; Ravula, S.; Jones, J. E.; Zhao, H. PEG-functionalized ionic liquids for cellulose dissolution and saccharification. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2922–2932. DOI: 10.1039/c2gc35631g.
- (12) Guo, X.; Yao, W.; Chen, Y.; Fan, J.; Zhao, Y.; Wang, J. PEG-functionalized ionic liquids : A class of liquid materials for highly efficient extraction of rare earth metals from aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* **2017**, *236*, 308–313. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.04.044.
- (13) Althin, B.; Wåhlin, E.; Sillén, L. G. Studies on Ionic Solutions in Diethyl Ether. II. Silver-Silver Ion Potentials and Solubility Products of Silver Halogenides in LiClO<sub>4</sub>-Ether Medium. *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 321–334. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.03-0321.

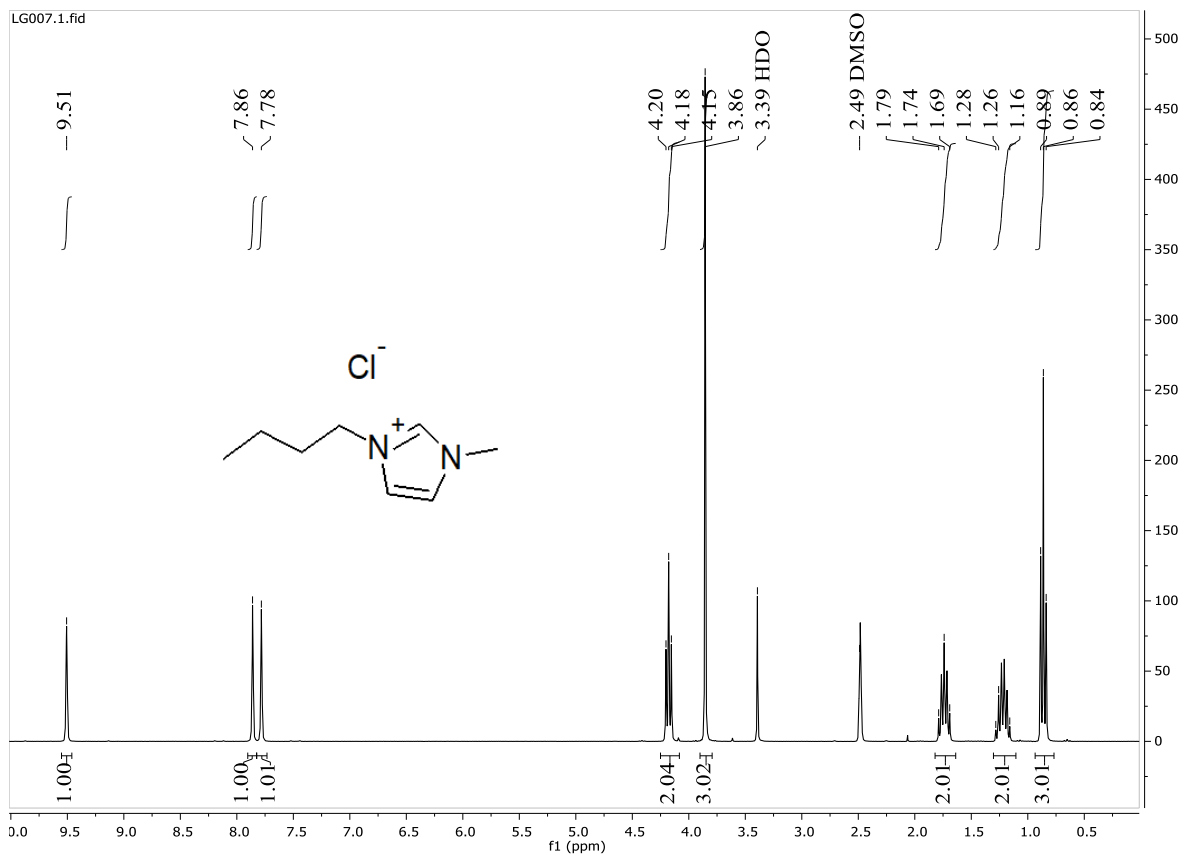
- (14) Matsuura, S.; Shibata, M.; Han, J.; Fujii, K. Polymer Gel Electrolyte Prepared by “Salting-In” Poly(ethylene glycol) into a Phosphonium-Based Ionic Liquid with a Lithium Salt. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 1276–1282. DOI: 10.1021/acsapm.9b01168.
- (15) Ueno, K.; Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. Glyme-lithium salt equimolar molten mixtures: Concentrated solutions or solvate ionic liquids? *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11323–11331. DOI: 10.1021/jp307378j.
- (16) Luo, S.; Zhang, S.; Wang, Y.; Xia, A.; Zhang, G.; Du, X.; Xu, D. Complexes of ionic liquids with poly(ethylene glycol)s. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1888–1891. DOI: 10.1021/jo902521w.
- (17) Tang, S.; Baker, G. A.; Zhao, H. Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: Attractive properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4030–4066. DOI: 10.1039/c2cs15362a.
- (18) Sheldon, R. Catalytic reactions in ionic liquids. *Chem. Commun.* **2001**, No. 23, 2399–2407. DOI: 10.1039/b107270f.
- (19) Hu, X.; Ngwa, C.; Zheng, Q. A Simple and Efficient Procedure for Knoevenagel Reaction Promoted by Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Curr. Org. Synth.* **2016**, 101–110.
- (20) Su, C.; Chen, Z.-C.; Zheng, Q.-G. Organic Reactions in Ionic Liquids: Knoevenagel Condensation Catalyzed by Ethylenediammonium Diacetate. *Synthesis (Stuttg.)* **2003**, *2003*, 0555–0559. DOI: 10.1055/s-2003-37643.
- (21) Luo, J.; Xin, T.; Wang, Y. A PEG bridged tertiary amine functionalized ionic liquid exhibiting thermoregulated reversible biphasic behavior with cyclohexane/isopropanol: Synthesis and application in Knoevenagel condensation. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 269–273. DOI: 10.1039/c2nj40890b.
- (22) 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. DOI: 10.1039/b611974c.
- (23) Priede, E.; Brica, S.; Bakis, E.; Udris, N.; Zicmanis, A. Ionic liquids as solvents for the Knoevenagel condensation: understanding the role of solvent–solute interactions. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 9132–9142. DOI: 10.1039/C5NJ01906K.
- (24) Spange, S.; Lungwitz, R.; Schade, A. Correlation of molecular structure and polarity of ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 137–143. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.06.016.
- (25) Cláudio, A. F. M.; Swift, L.; Hallett, J. P.; Welton, T.; Coutinho, J. A. P.; Freire, M. G. Extended scale for the hydrogen-bond basicity of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 6593. DOI: 10.1039/c3cp55285c.
- (26) Brandt, A. Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass. **2011**.
- (27) Ab Rani, M. A.; Brant, A.; Crowhurst, L.; Dolan, A.; Lui, M.; Hassan, N. H.; Hallett, J.

- P.; Hunt, P. A.; Niedermeyer, H.; Perez-Arlandis, J. M.; Schrems, M.; Welton, T.; Wilding, R. Understanding the polarity of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16831. DOI: 10.1039/c1cp21262a.
- (28) Gradovska, L. Knēvenāgela kondensācijas reakcijas rezultātu atkarība no jonu šķīdumu struktūras. Bakalaura darbs, Latvijas Univeristāte, Rīga, 2019.
- (29) Priede, E. Monokatjonu un dikatjonu jonu šķīdumu izmantošana C-C saites veidošanas reakcijās. Promocijas darbs, Latvijas Universitāte, Rīga, 2015.
- (30) M. Lopes, M.; V. Barrulas, R.; G. Paiva, T.; S.D. Ferreira, A.; Zanatta, M.; C. Corvo, M. Molecular Interactions in Ionic Liquids: The NMR Contribution towards Tailored Solvents. In *Nuclear Magnetic Resonance*; IntechOpen, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.89182.
- (31) Zhang, S.; Chen, Z.; Qi, X.; Deng, Y. Distinct influence of the anion and ether group on the polarity of ammonium and imidazolium ionic liquids. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1043. DOI: 10.1039/c2nj20965a.
- (32) Chen, Z.; Huo, Y.; Cao, J.; Xu, L.; Zhang, S. Physicochemical Properties of Ether-Functionalized Ionic Liquids: Understanding Their Irregular Variations with the Ether Chain Length. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 11589–11596. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02875.
- (33) Zhou, Y.; Xu, X.; Wang, Z.; Gong, S.; Chen, H.; Yu, Z.; Kiefer, J. The effect of introducing an ether group into an imidazolium-based ionic liquid in binary mixtures with DMSO. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 15734–15742. DOI: 10.1039/D0CP01568G.
- (34) Brica, S.; Freimane, L.; Kulikovska, L.; Zicmanis, A. N,N'-Dialkylimidazolium Dimethyl Phosphates – Promising Media and Catalysts at the Same Time for Condensation Reactions. *Chem. Sci. Int. J.* **2017**, *19*, 1–9. DOI: 10.9734/csji/2017/34482.
- (35) Liu, Y.-R.; Thomsen, K.; Nie, Y.; Zhang, S.-J.; Meyer, A. S. Predictive screening of ionic liquids for dissolving cellulose and experimental verification. *Green Chem.* **2016**, *18*, 6246–6254. DOI: 10.1039/c6gc01827k.
- (36) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F. Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids. *Org. Synth.* **2004**, *79*, 236–236. DOI: 10.1002/0471264180.os079.28.
- (37) Chaker, Y.; Ilikti, H.; Debdab, M.; Moumene, T.; Belarbi, E. H.; Wadouachi, A.; Abbas, O.; Khelifa, B.; Bresson, S. Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1113*, 182–190. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.02.017.
- (38) Debdab, M.; Mongin, F.; Bazureau, J. Ionic-Liquid-Supported Synthesis of Amines and Derivatives. *Synthesis (Stuttg.)* **2006**, *2006*, 4046–4052. DOI: 10.1055/s-2006-950309.

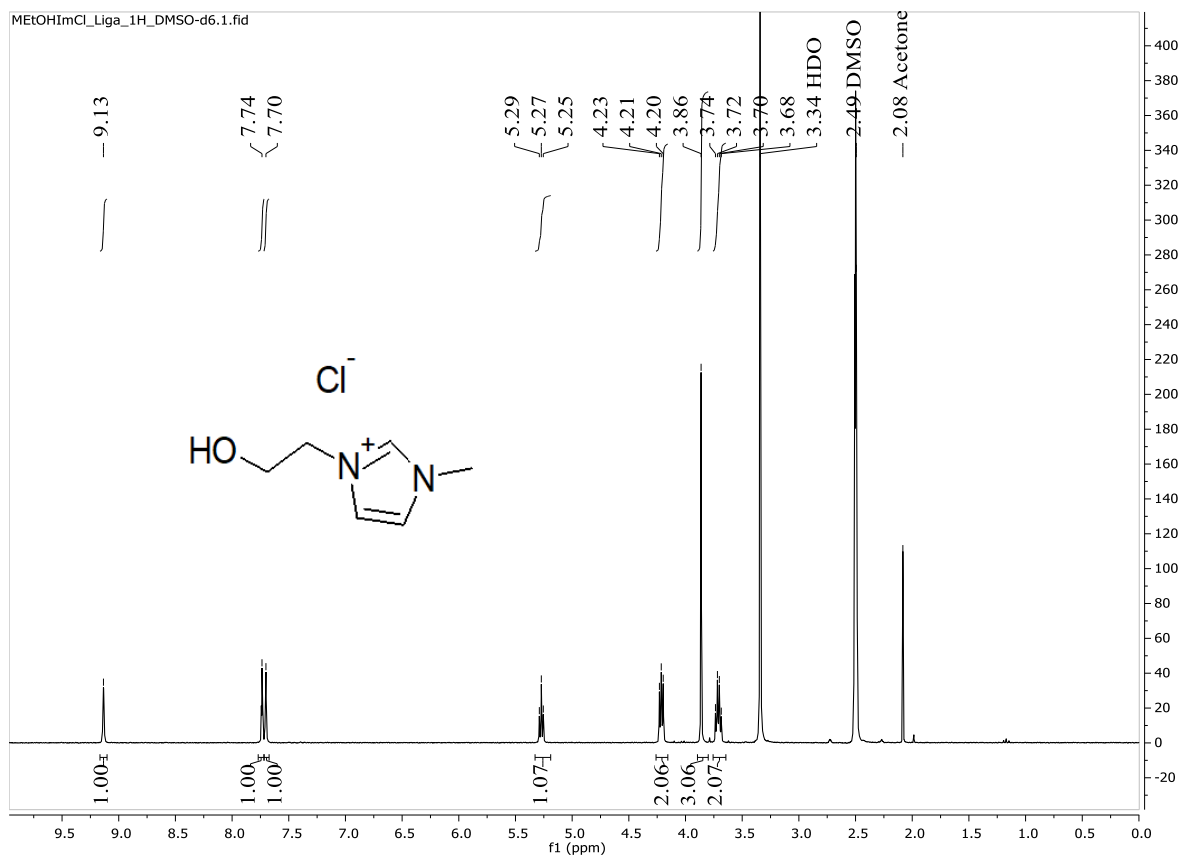
- (39) Kutuniva, J.; Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Asikkala, J.; Kärkkäinen, J.; Lajunen, M. K. Synthesis And Structural Characterization Of 1-Butyl-2,3-Dimethylimidazolium Bromide And Iodide. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **2007**, *62*, 868–870. DOI: 10.1515/znb-2007-0618.
- (40) Zeltkalne, S.; Zicmanis, A. Different Influence of Structure Elements of Ionic Liquids on the Knoevenagel Condensation Reactions. *Green Sustain. Chem.* **2018**, *08*, 320–333. DOI: 10.4236/gsc.2018.84022.
- (41) Chavan, S. N.; Mandal, D. Combined effect of ether and siloxane substituents on imidazolium ionic liquids. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 64821–64831. DOI: 10.1039/c5ra07466e.
- (42) Priede, E.; Bakis, E.; Zicmanis, A. When Chlorides are the Most Reactive: A Simple Route towards Diverse Mono- and Dicationic Dimethyl Phosphate Ionic Liquids. *Synlett* **2014**, *25*, 2447–2450. DOI: 10.1055/s-0034-1379018.
- (43) Harris, J. M.; Struck, E. C.; Case, M. G.; Paley, M. S.; Yalpani, M.; Van Alstine, J. M.; Brooks, D. E. Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol) derivatives. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **2003**, *22*, 341–352. DOI: 10.1002/pol.1984.170220207.

## **PIELIKUMS**

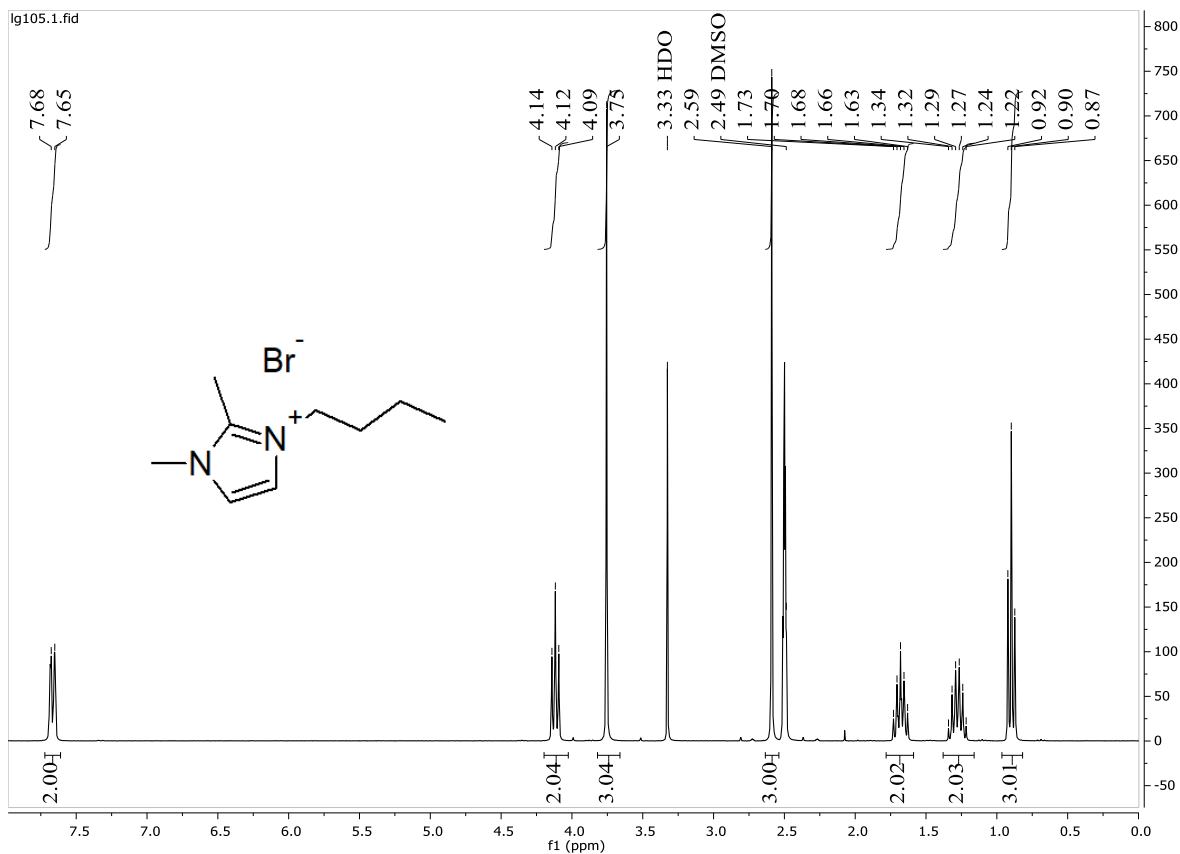
**$^1\text{H}$  un  $^{13}\text{C}$  KMR spektri**



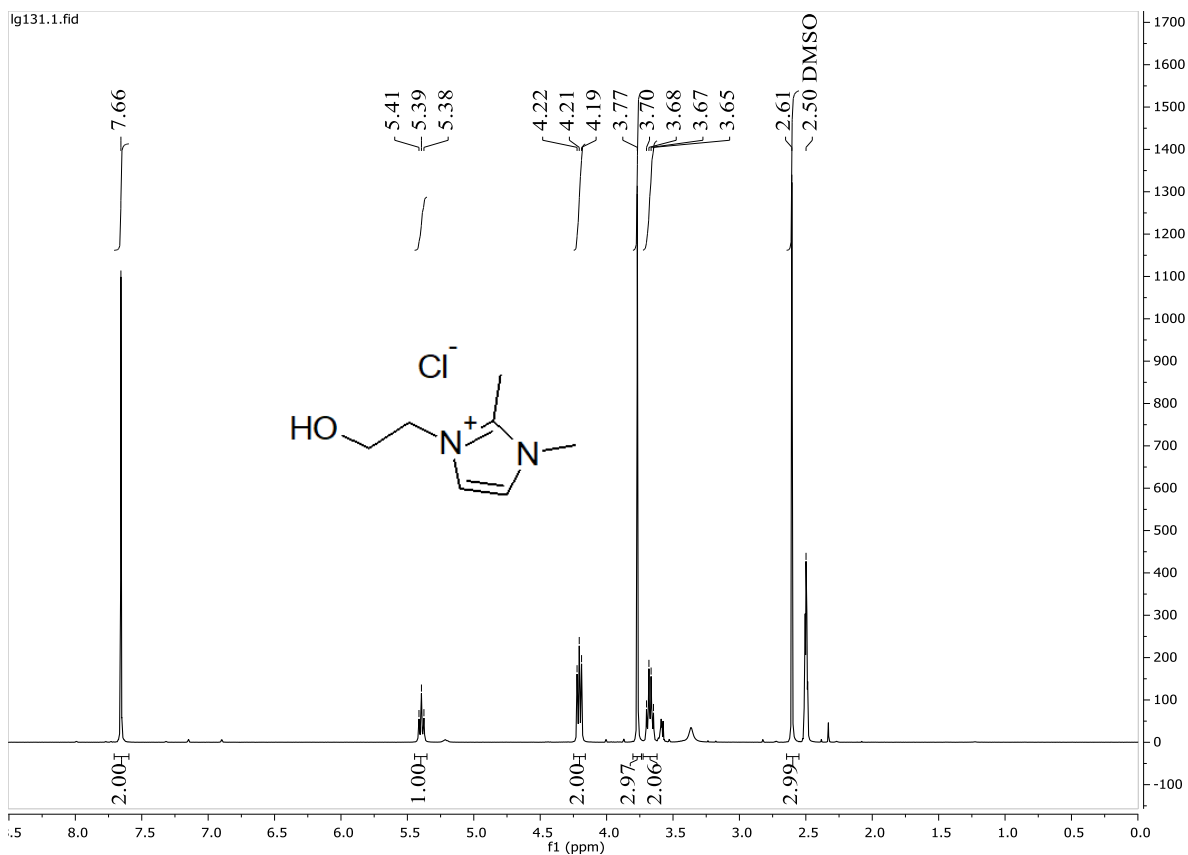
1.att. 1-Butil-3-metilimidazolijs hlorīds (4a) <sup>1</sup>H KMR spektrs



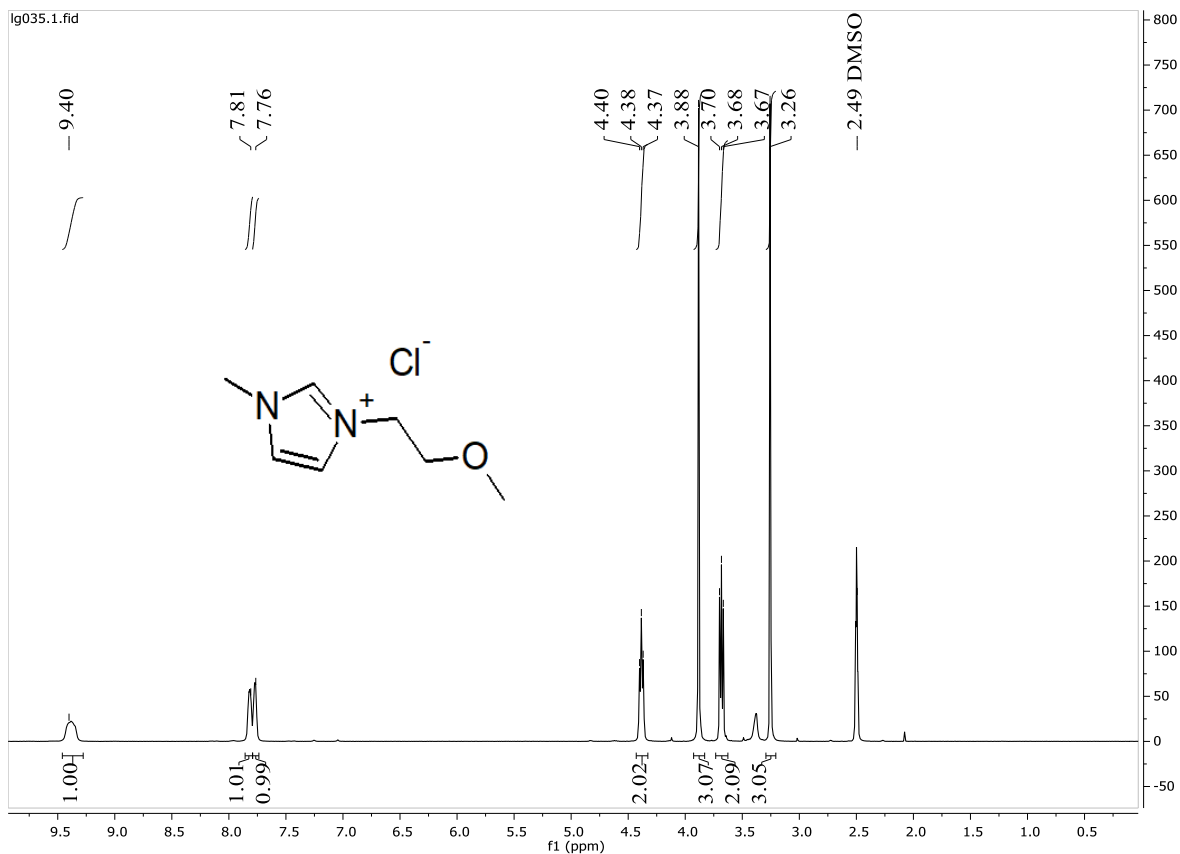
2.att. 1-(2-Hidroksietil)-3-metilimidazolijs hlorīds (4b) <sup>1</sup>H KMR spektrs



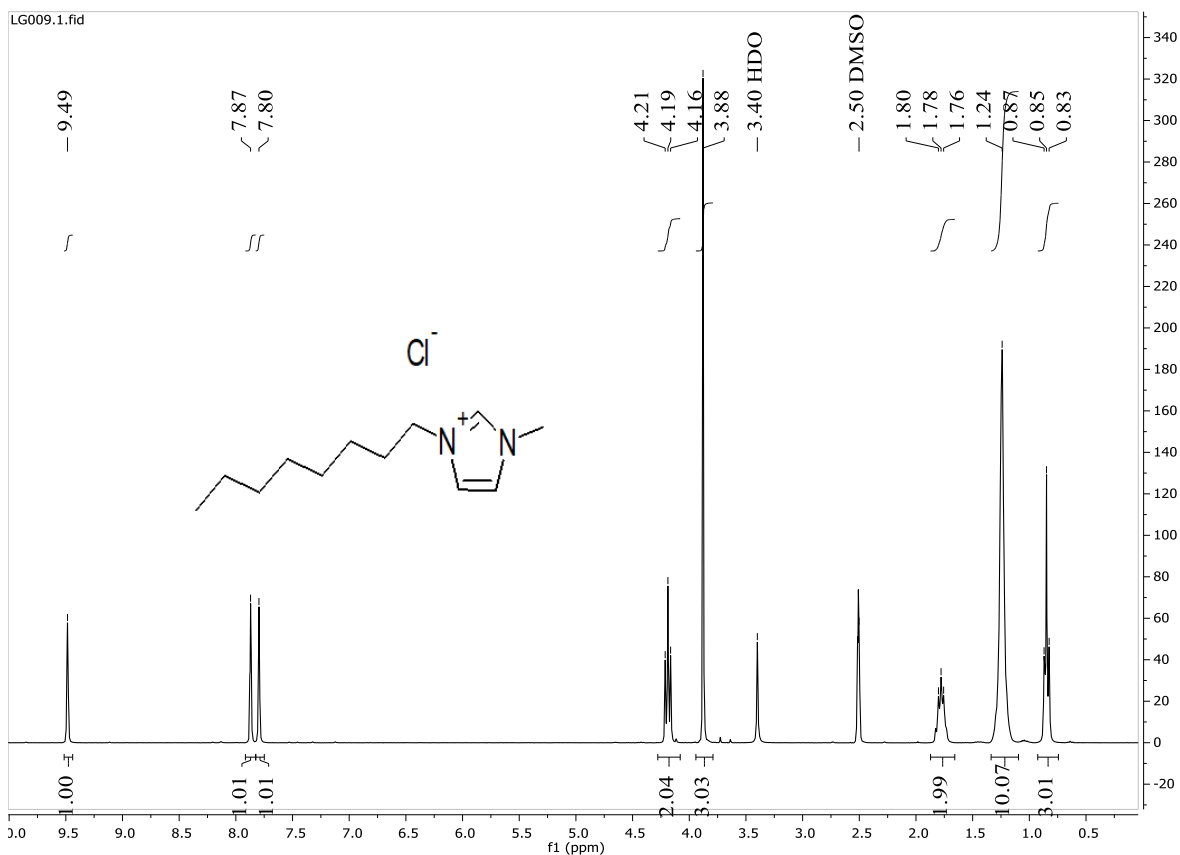
3.att. 1-Butil-2,3-dimetilimidazolija bromīds (4g)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



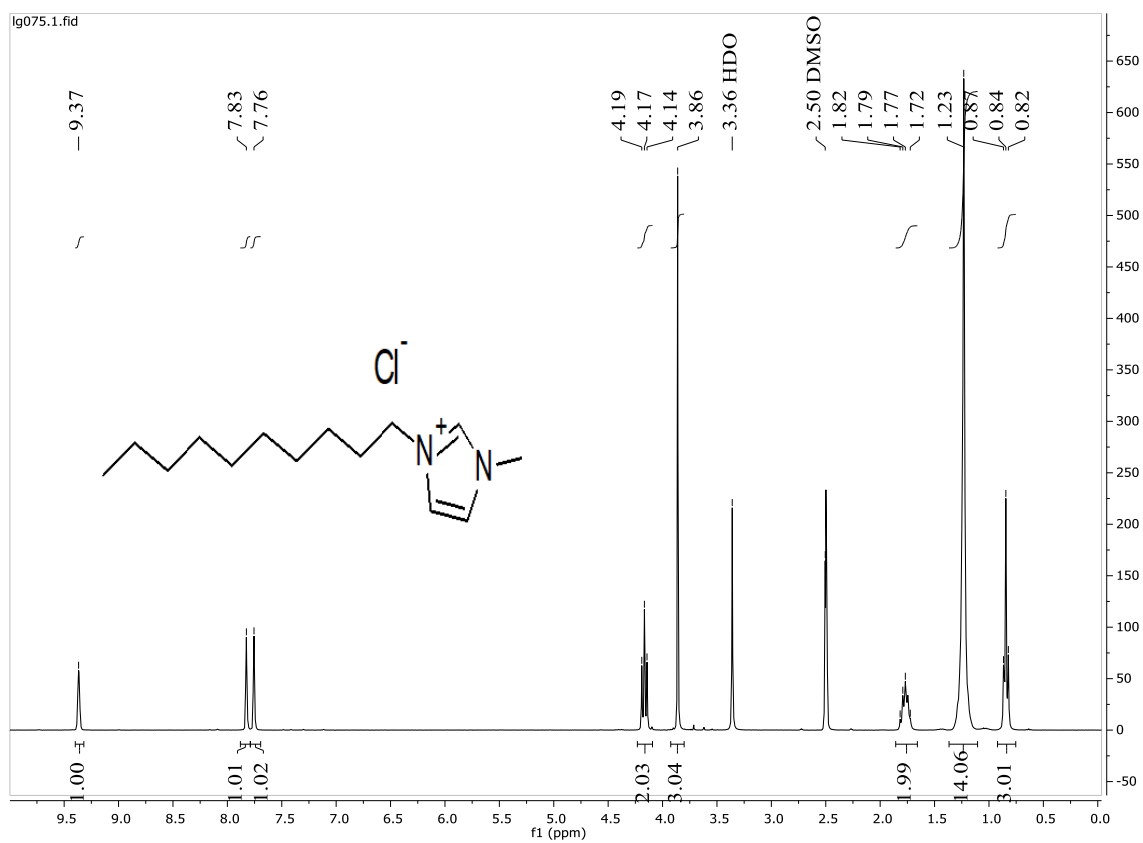
4.att. 1,2-Dimetil-3-(2-hidroksietil)imidazolija hlorīda (4c)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



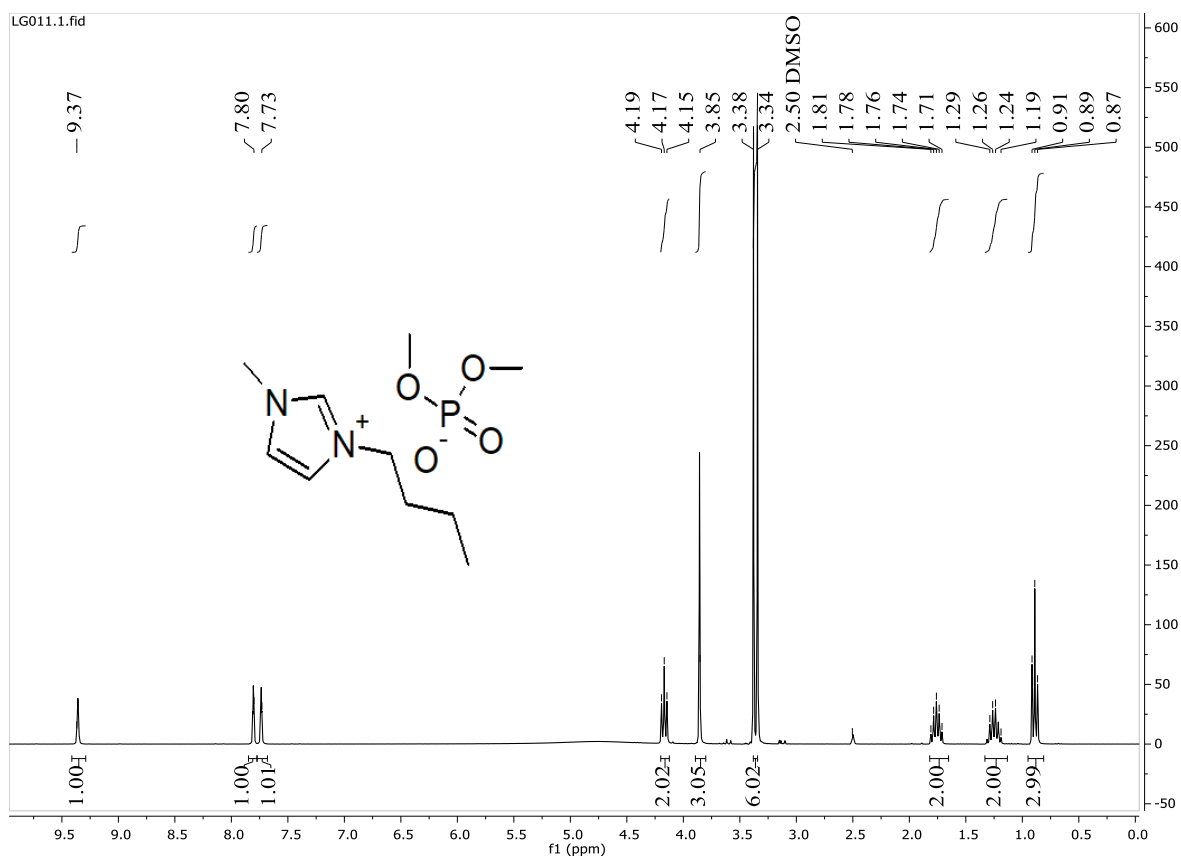
5.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazolija hlorida (4d)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



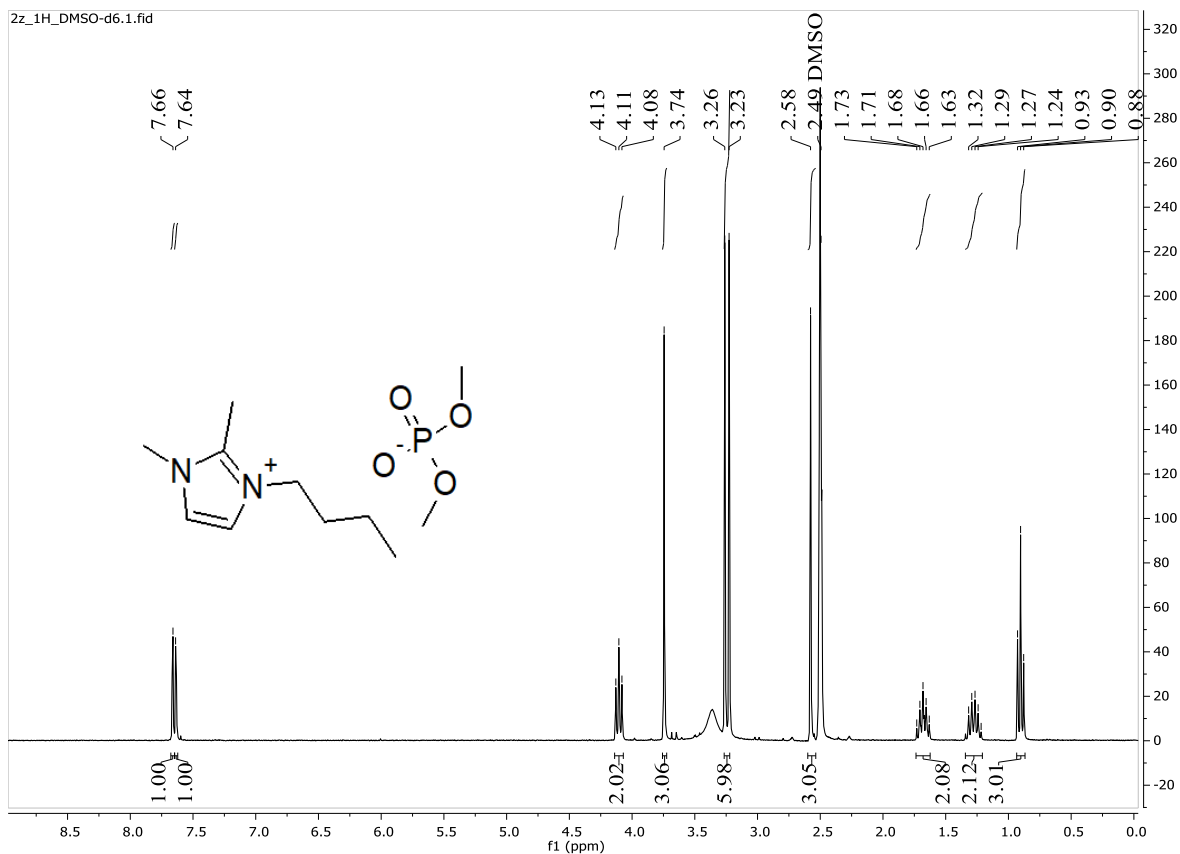
6.att. 1-Metil-3-oktilimidazolija hlorida (4e)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



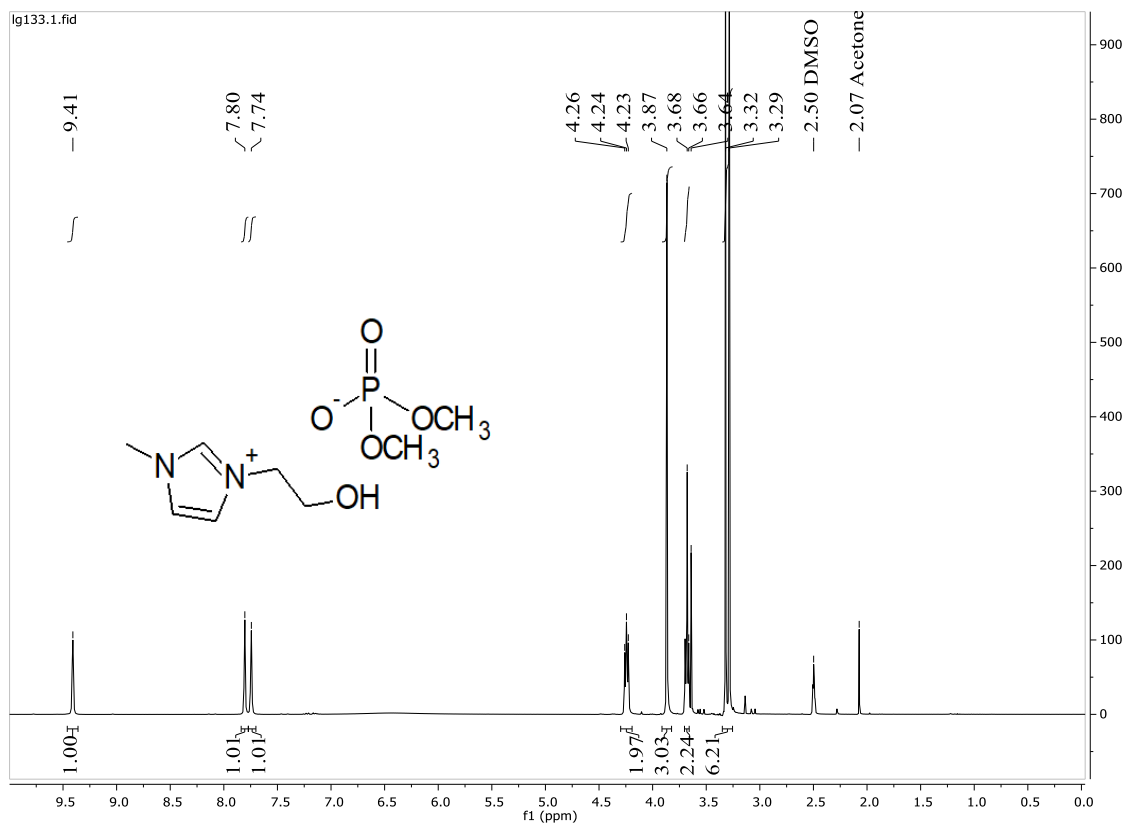
7.att. 1-(1-Decil)-3-metilimidazoliya hlorida (4f)  $^1\text{H}$  KMR spektres



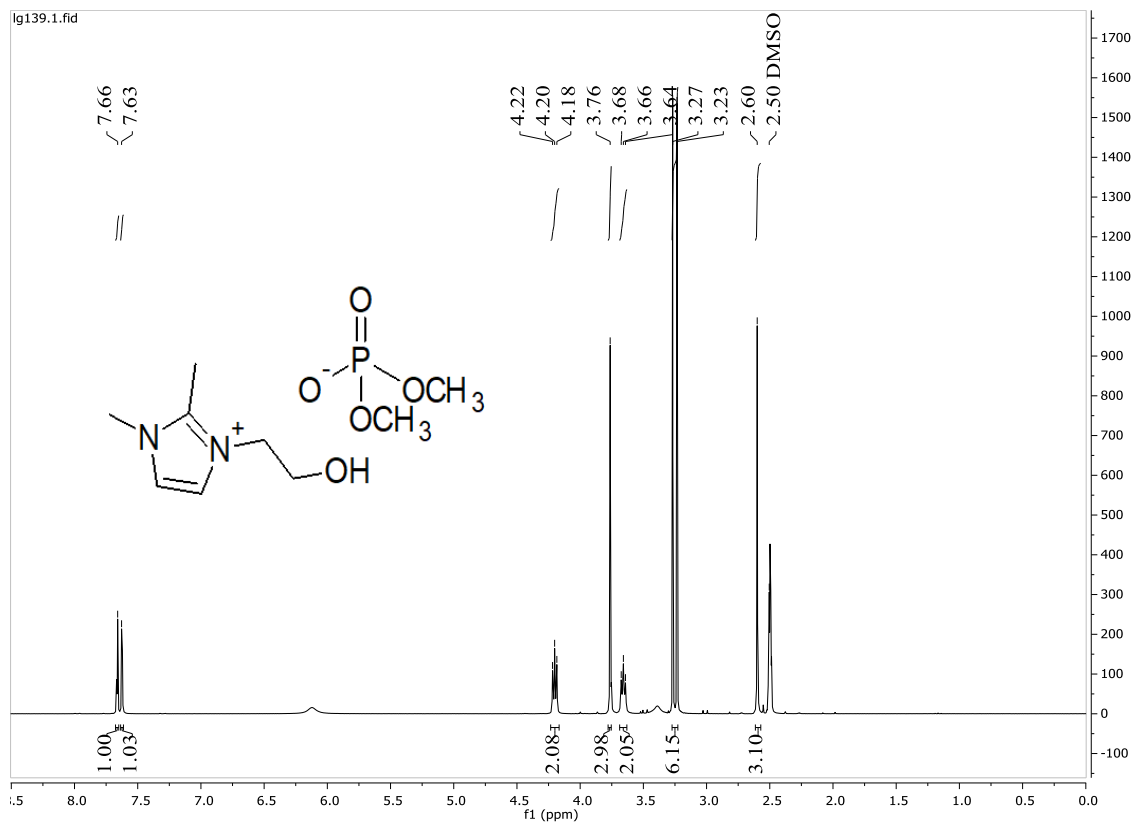
8.att. 1-Butil-3-metilimidazoliya dimetilfosfata (6a)  $^1\text{H}$  KMR spektres



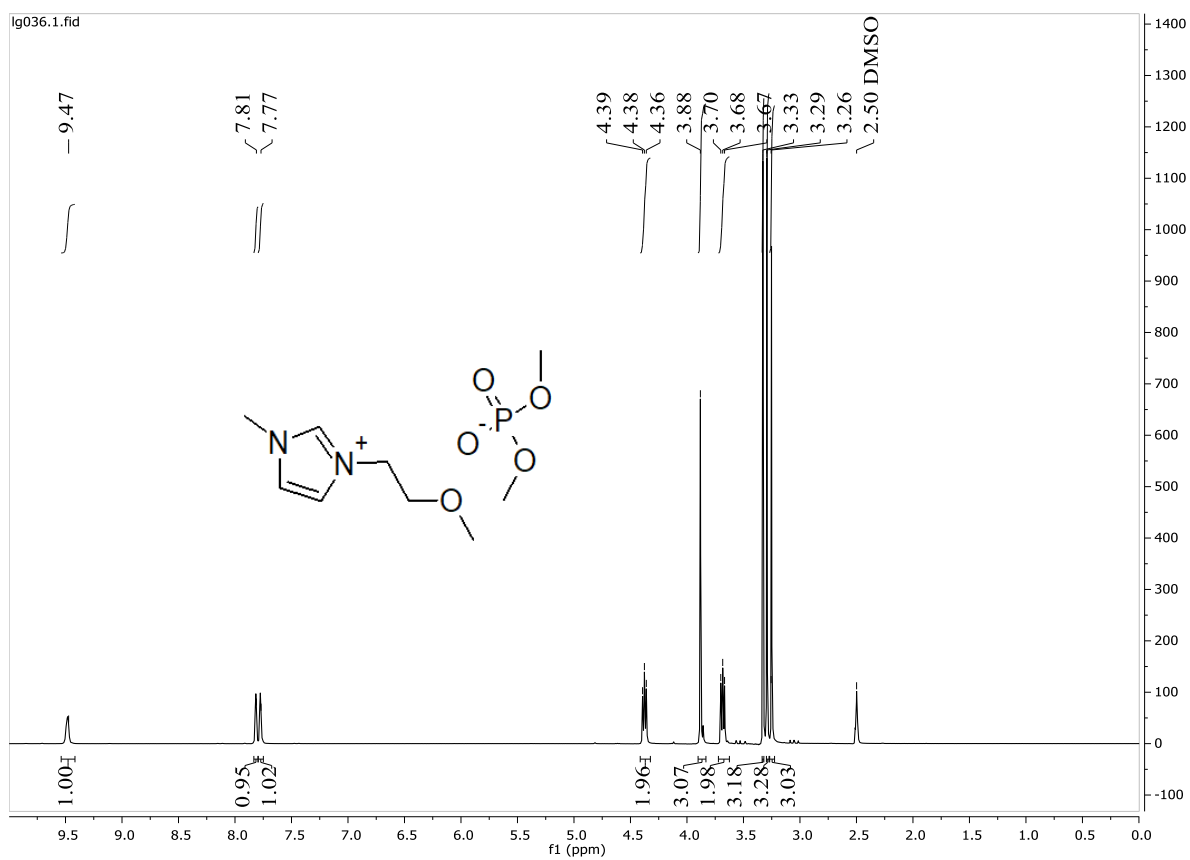
9.att. 1-Butil-2,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāta (6b) <sup>1</sup>H KMR spektrs



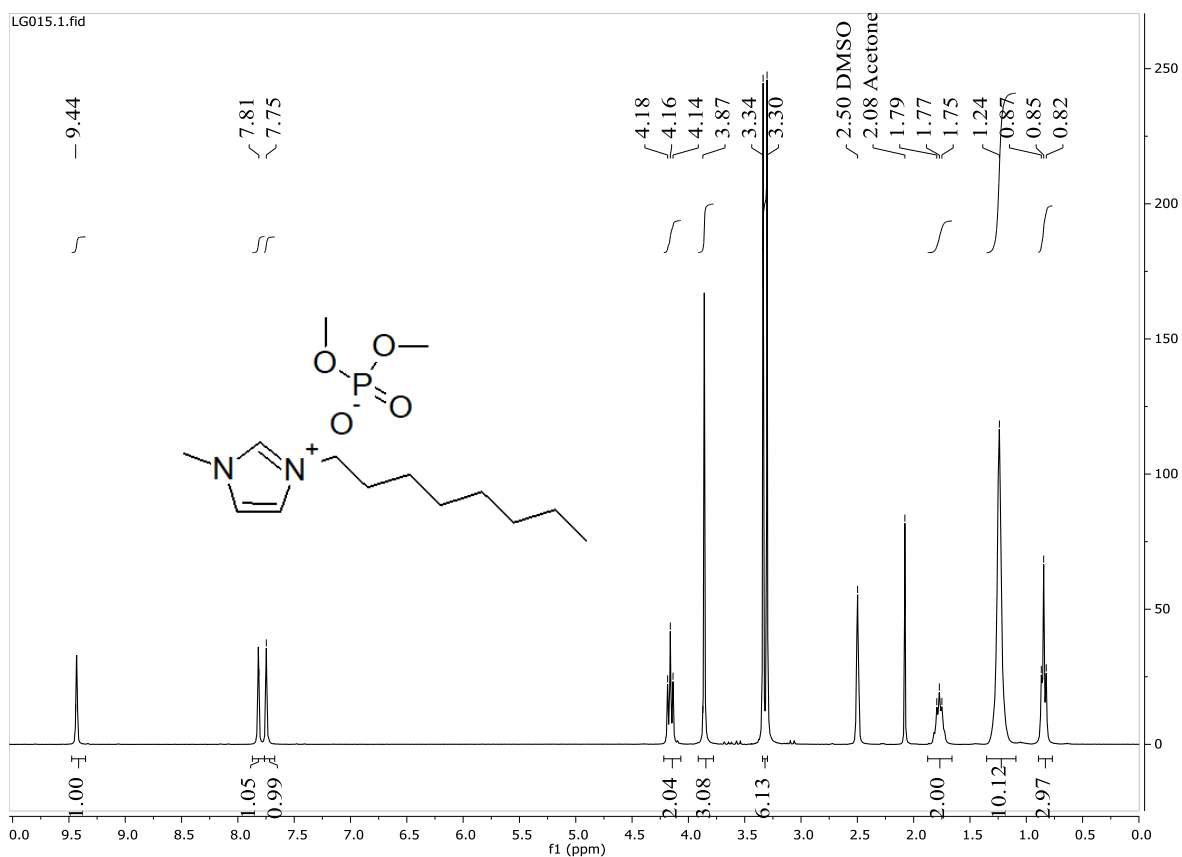
10.att. 1-(2-Hidroksietil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāta (6c) <sup>1</sup>H KMR spektrs



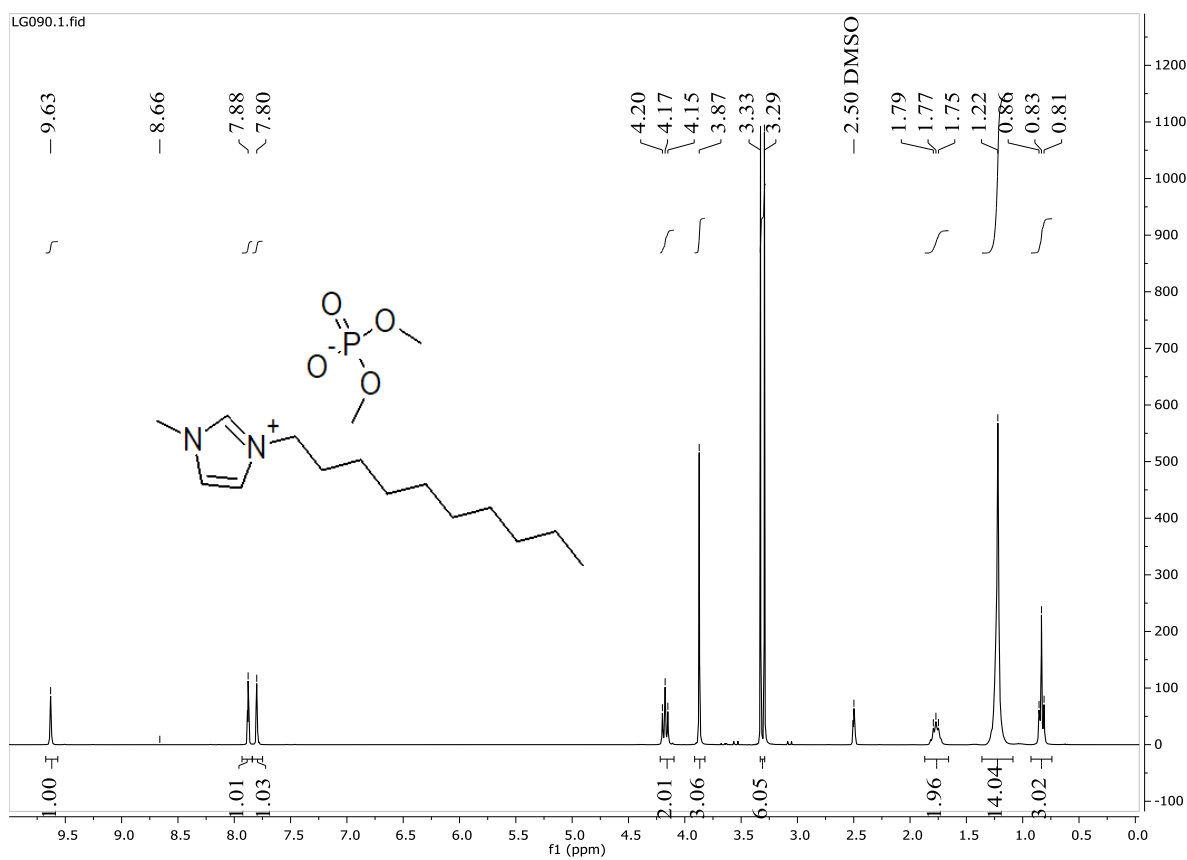
11.att. 2,3-Dimetil-3-(2-hidroksietil)imidazolija dimetilfosfāts (6d)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



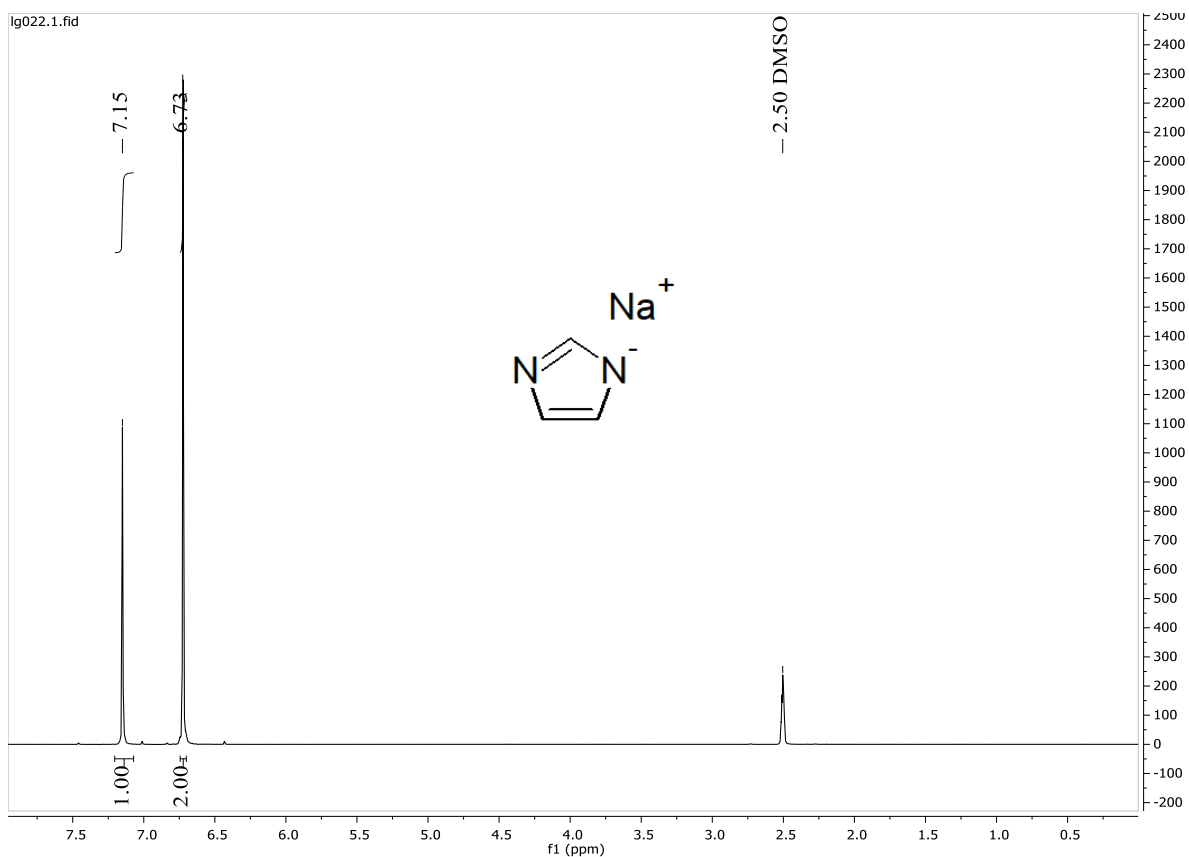
12.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazolija dimetilfosfāta (6e)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



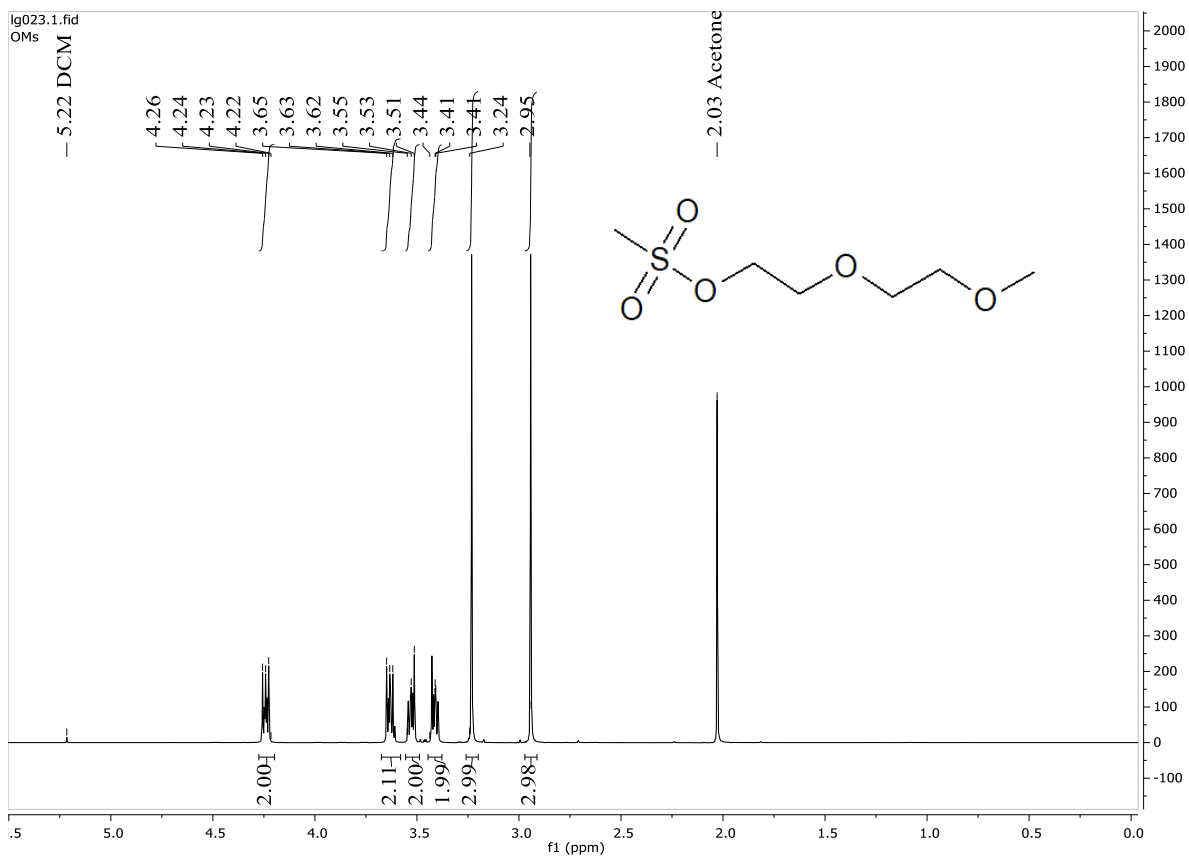
13.att. 1-Metil-3-oktilimidazolijs dimetilfosfāta (6f)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



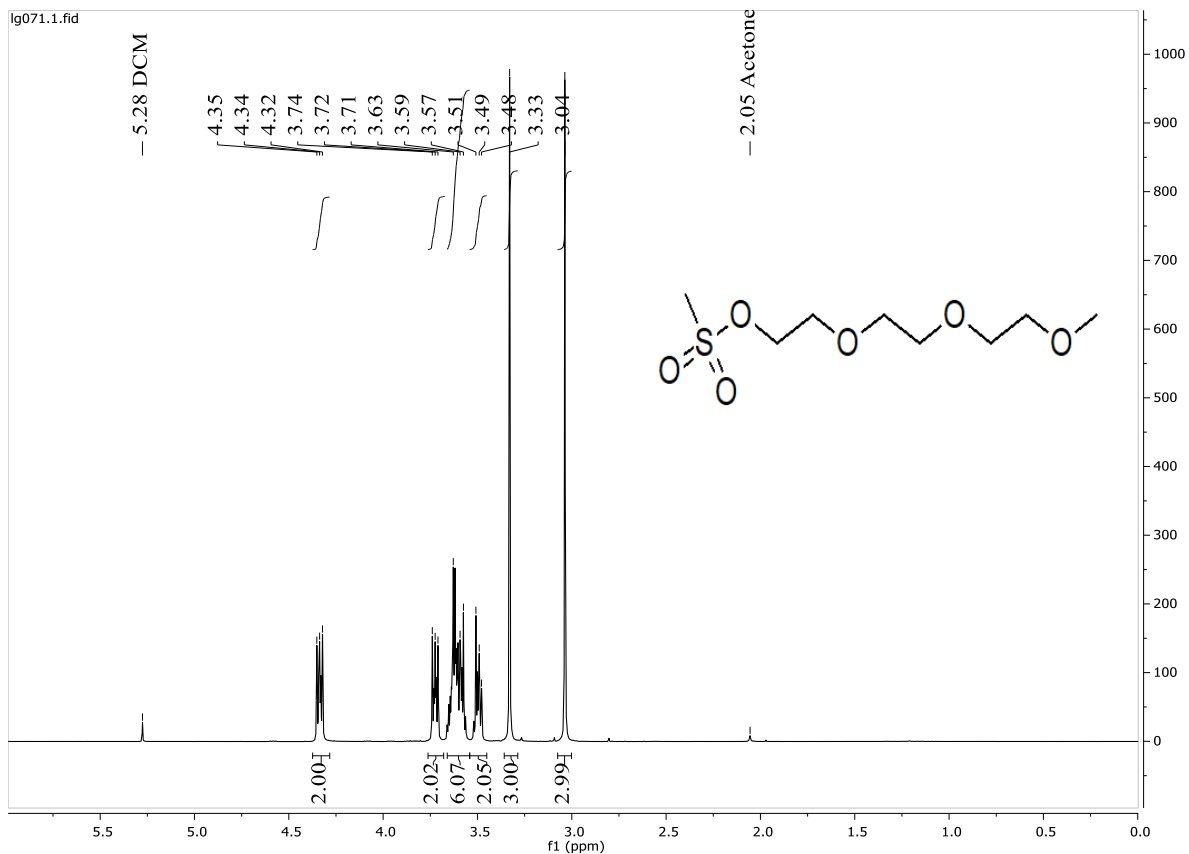
14.att. 1-(1-Decil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāta (6g)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



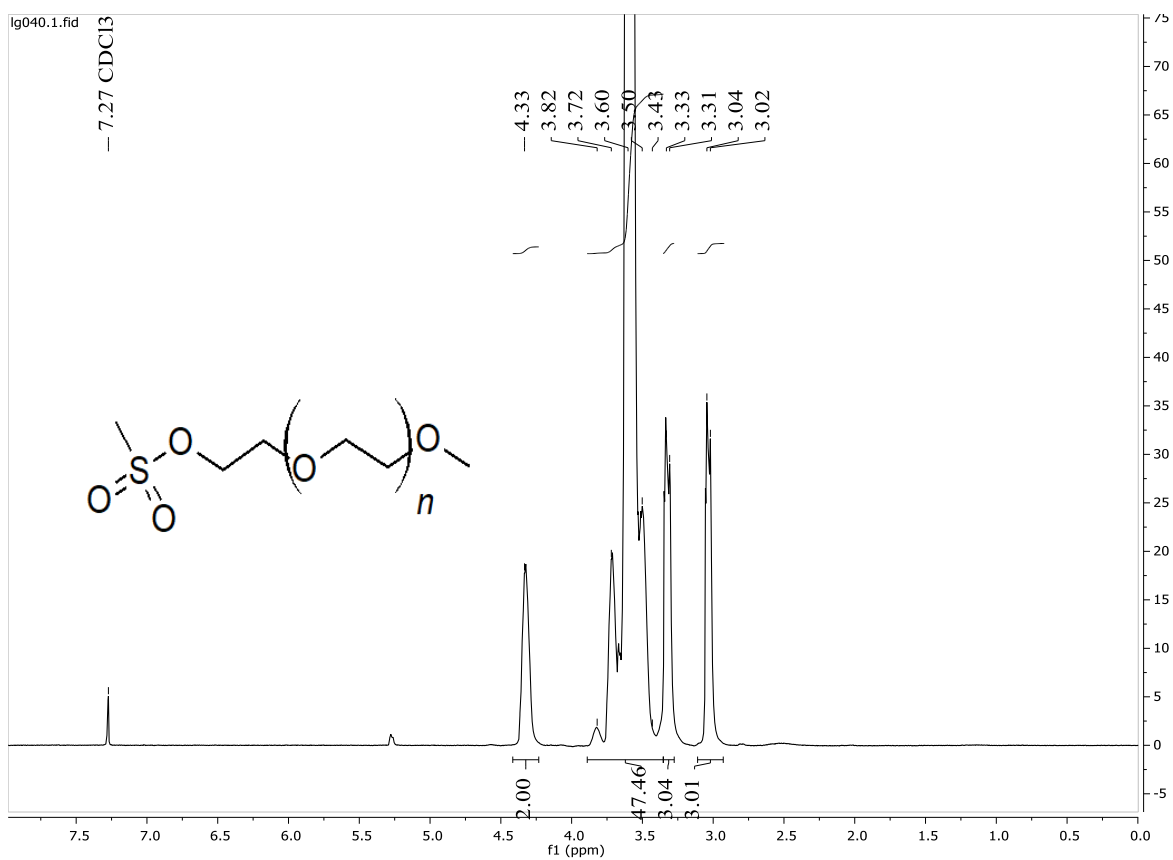
15.att. Nātrija imidazolīda (11) <sup>1</sup>H KMR spektrs



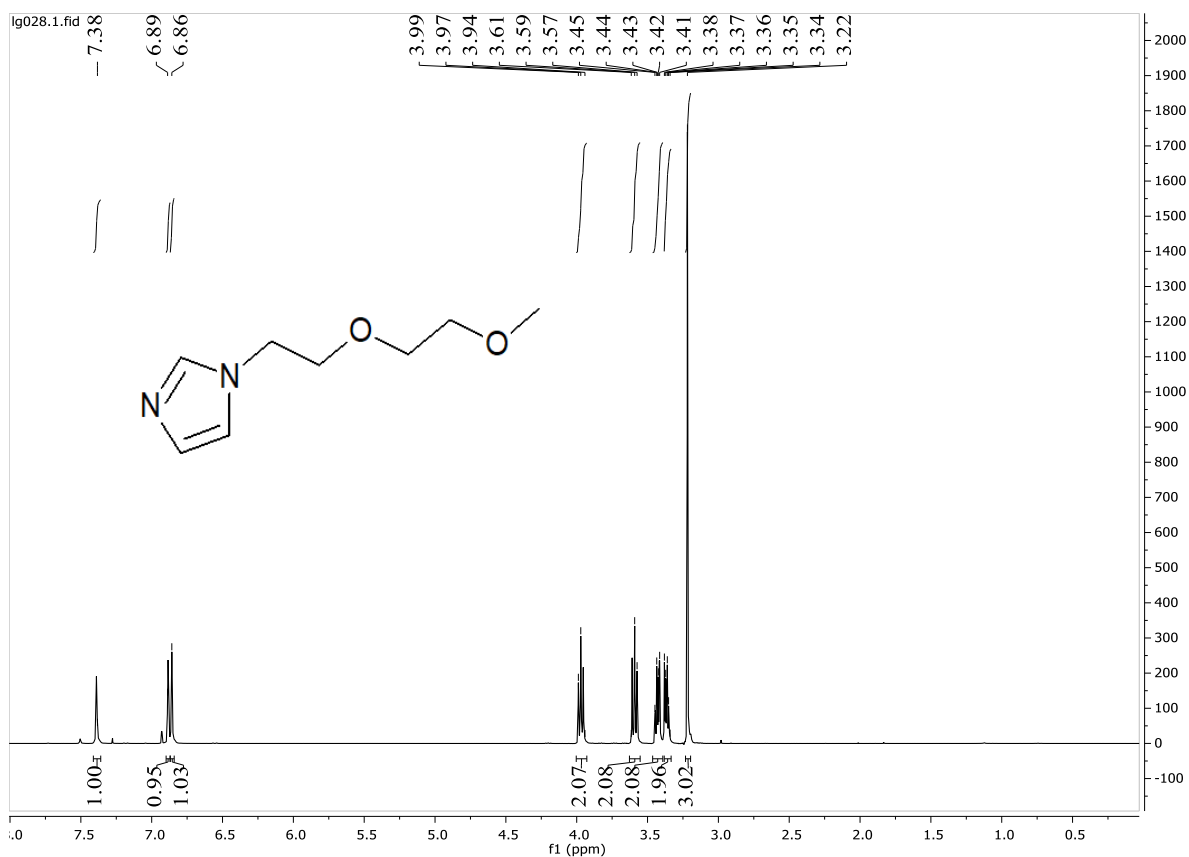
16.att. 2-(2-Metoksi)etoksietilmezilāta (9a) <sup>1</sup>H KMR spektrs



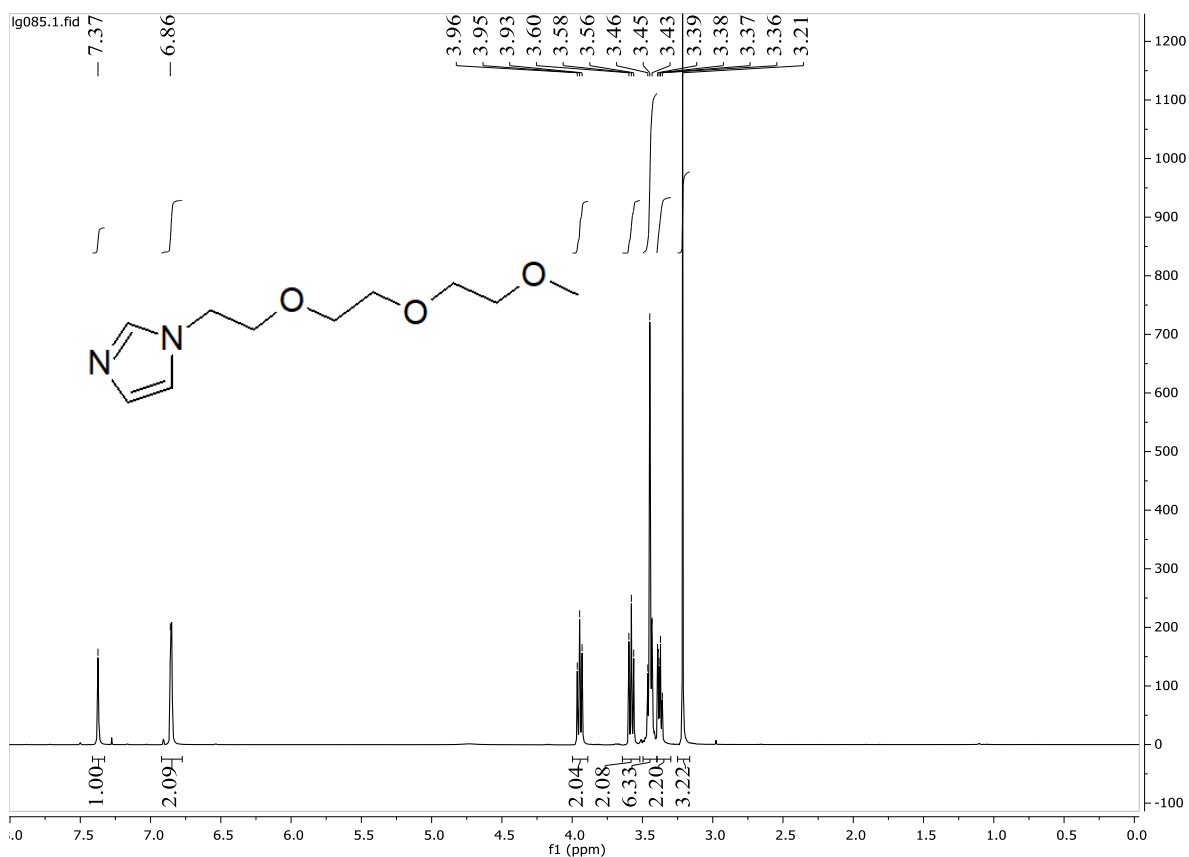
17.att. (2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etilmezilāta (9b)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



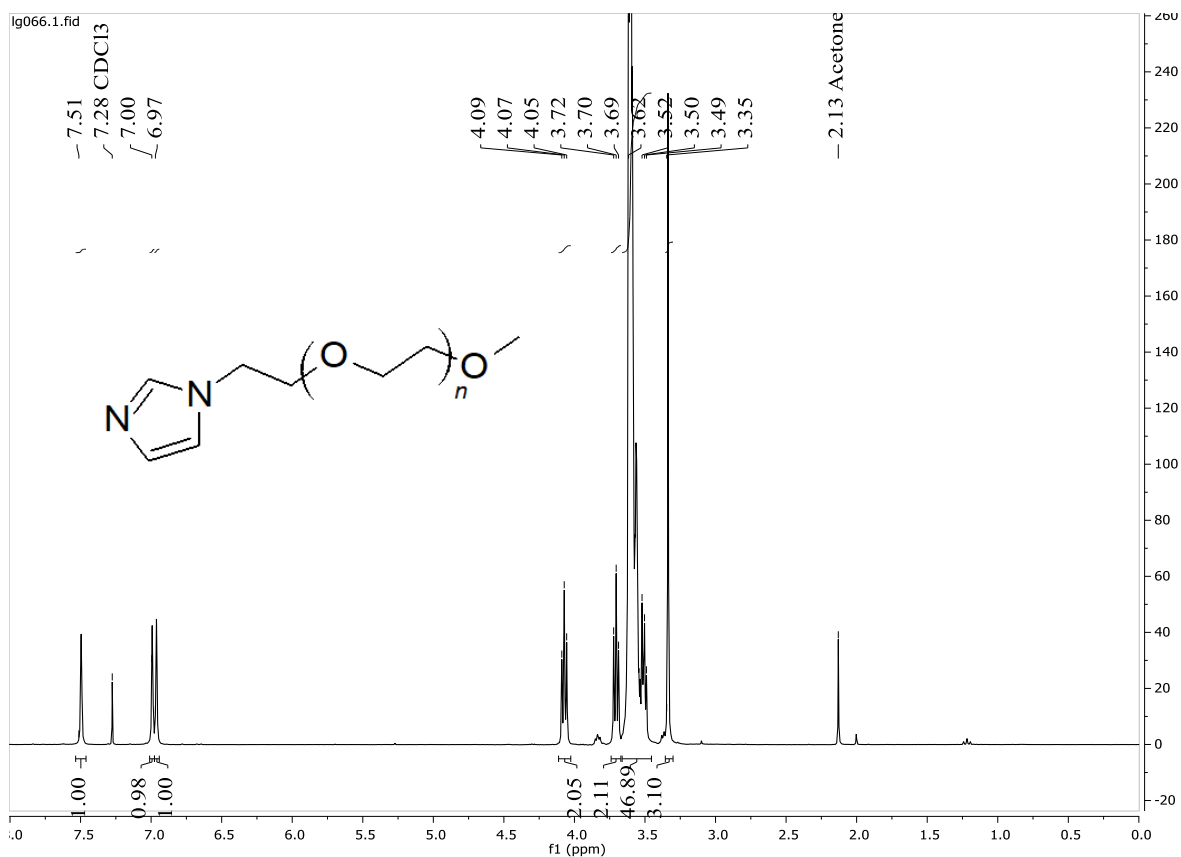
18.att. (Metoksi-PEG)-mezilāta (9c)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



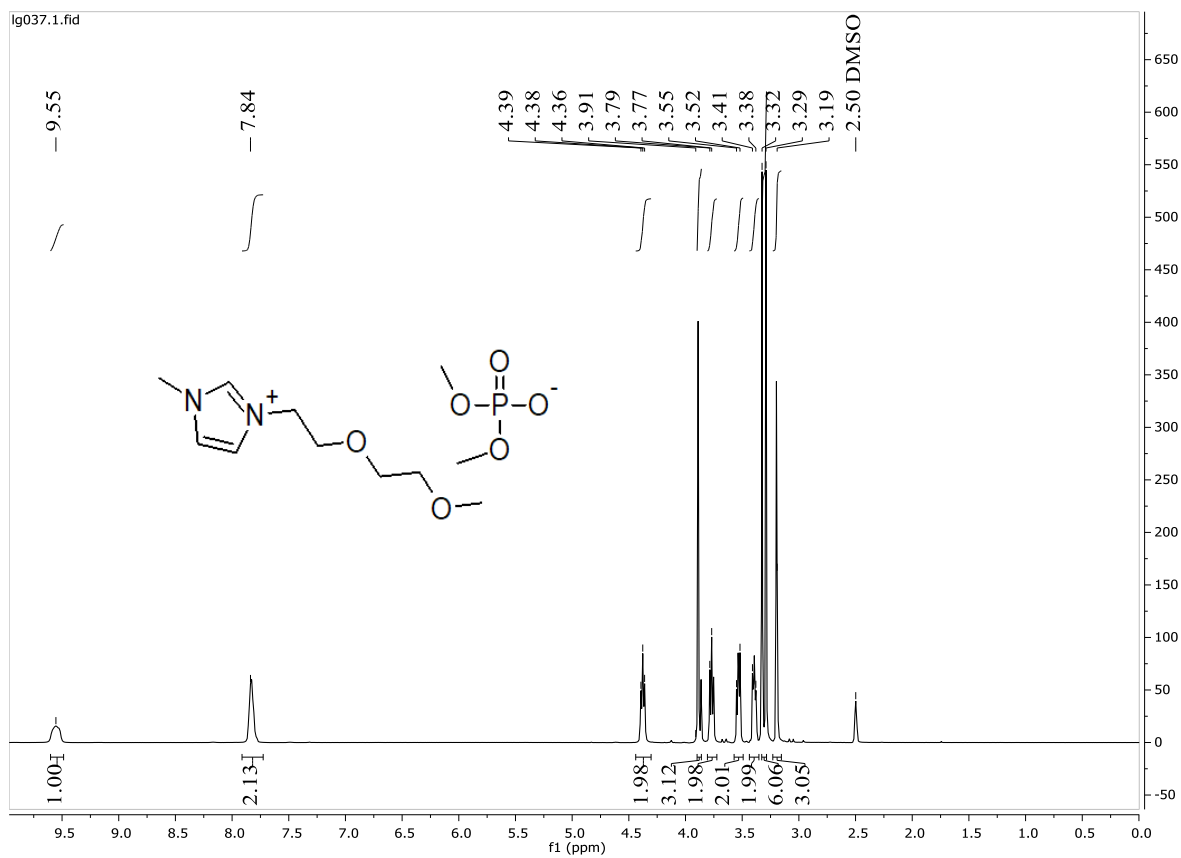
19.att. 1-(2-Metoksi)etoksietilimidazola (12a) <sup>1</sup>H KMR spektrs



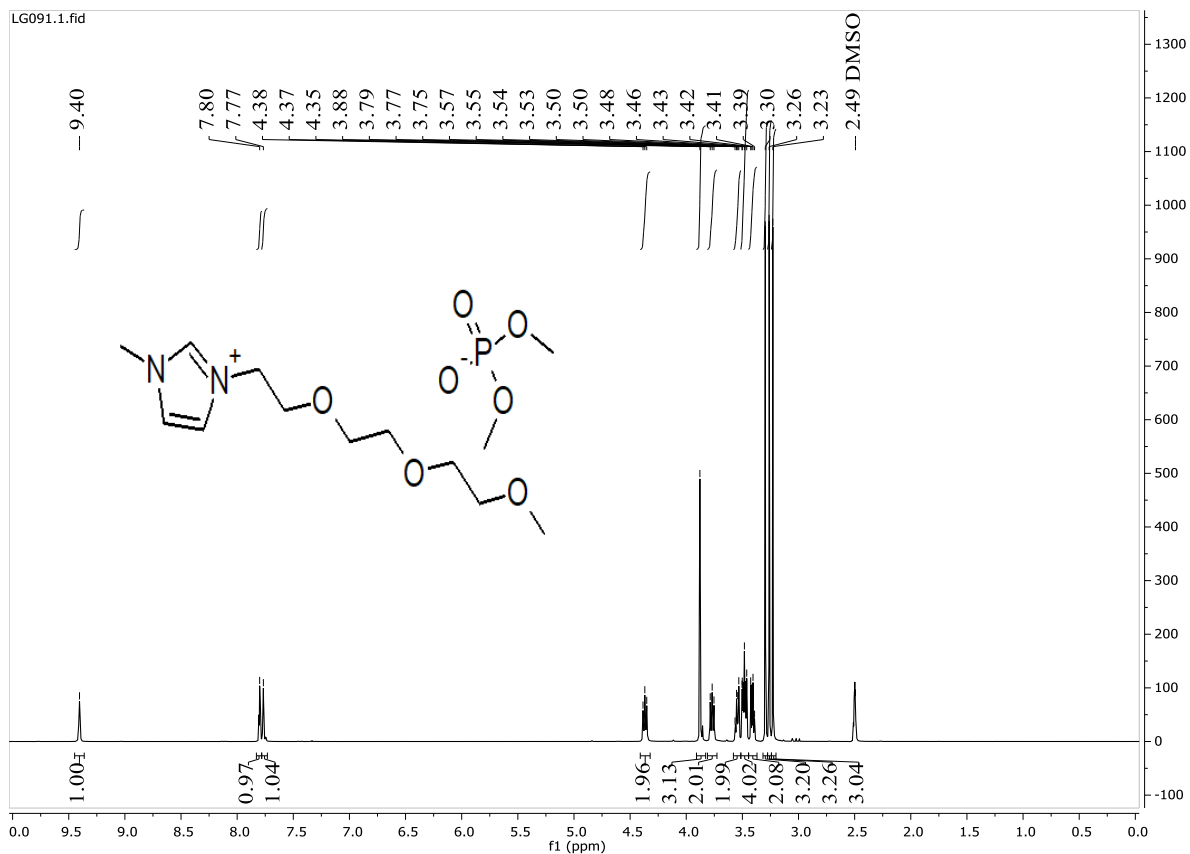
20.att. (2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etilimidazola (12b) <sup>1</sup>H KMR spektrs



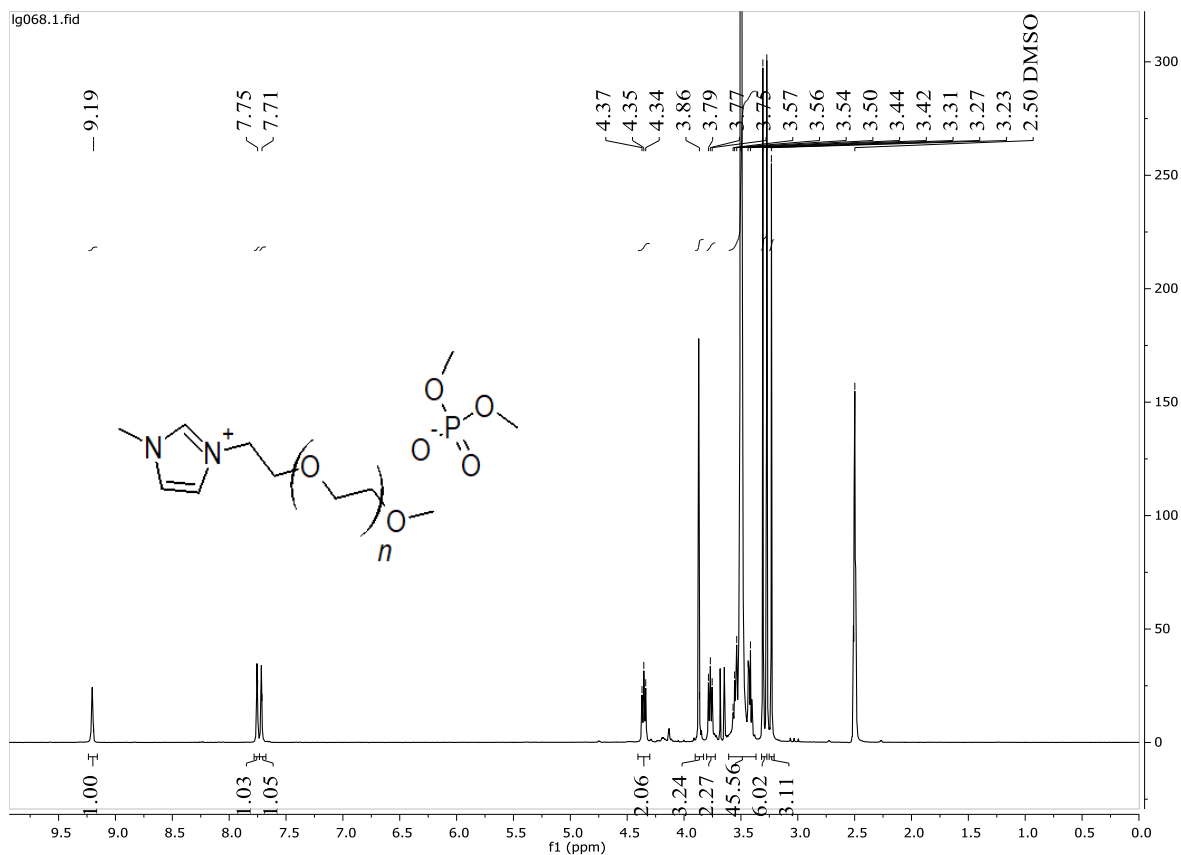
21.att. 1-Metoksipolietilēnglikolimidazola (12c) <sup>1</sup>H KMR spektrs



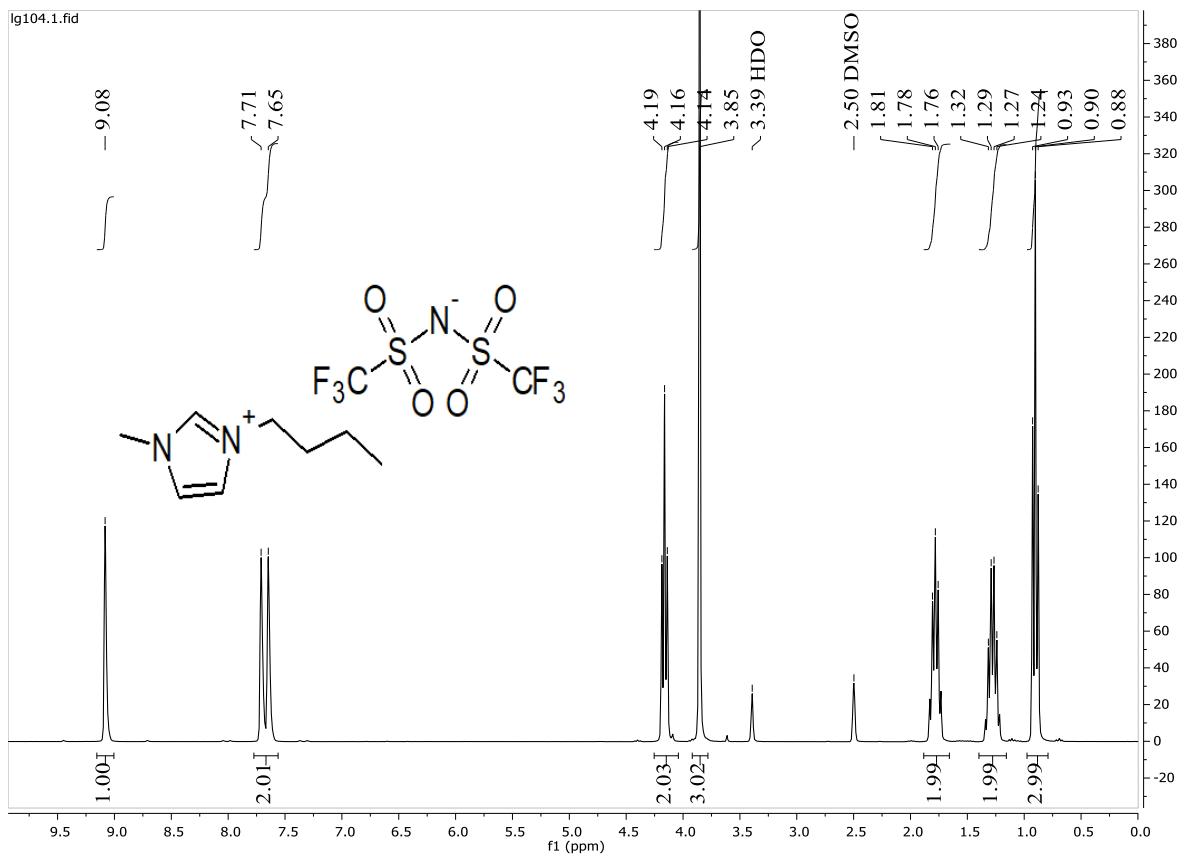
22.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etoksietilimidazoliņa dimetilfosfāta (13a) <sup>1</sup>H KMR spektrs



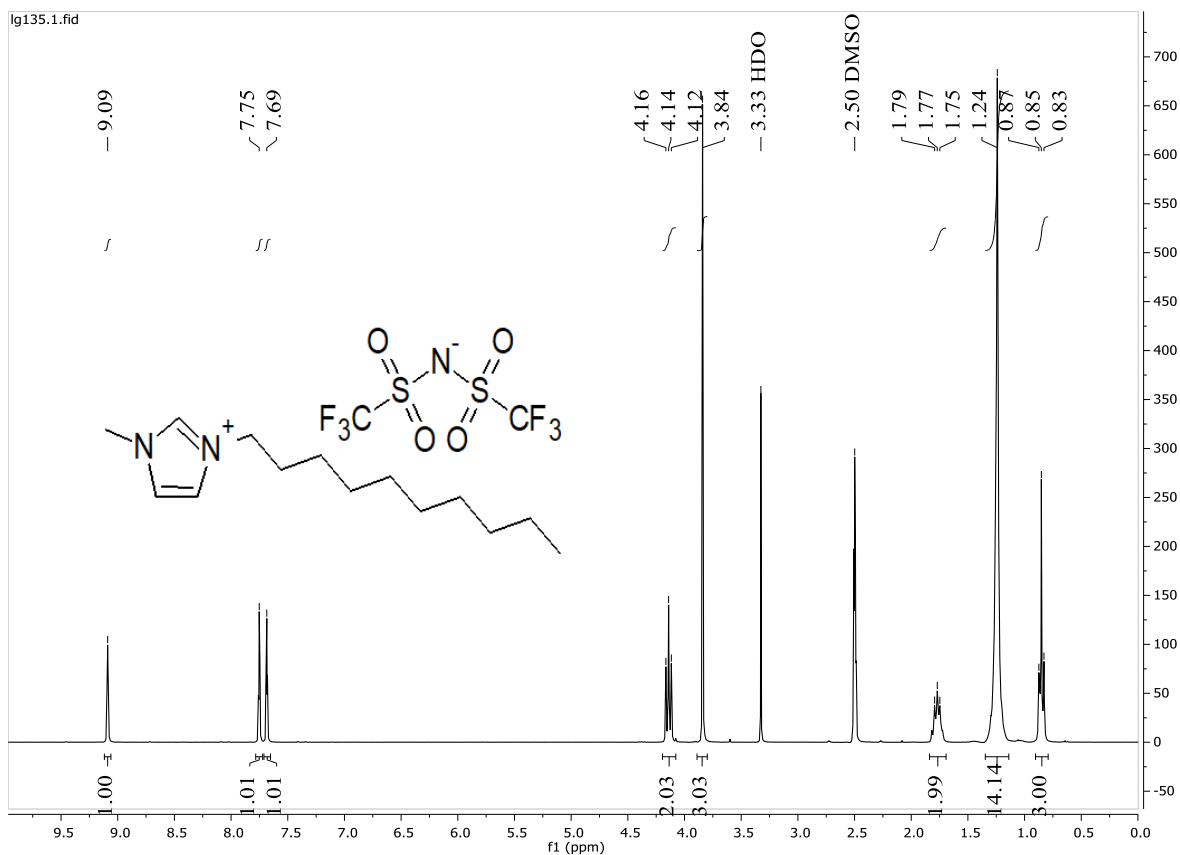
23.att. 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazolija dimetilfosfata (13b)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



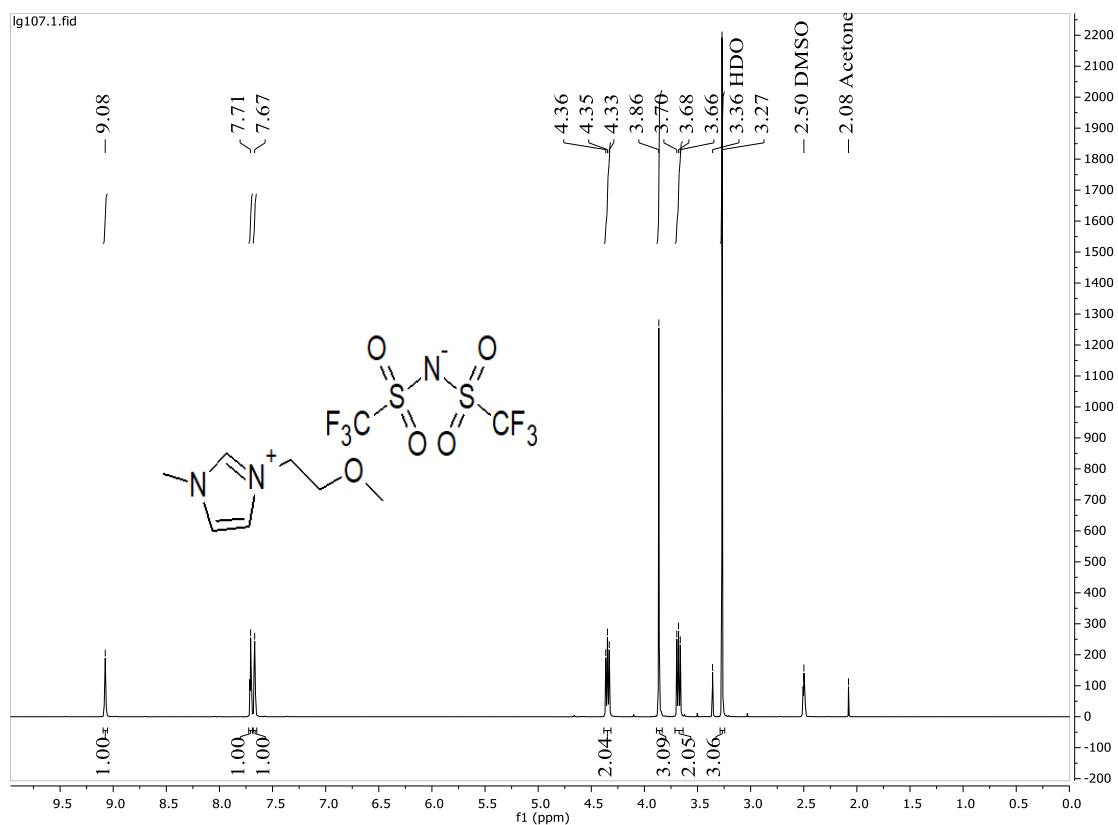
24.att. 1-Metil-3-(metoksi-PEG)imidazolija dimetilfosfata (13c)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



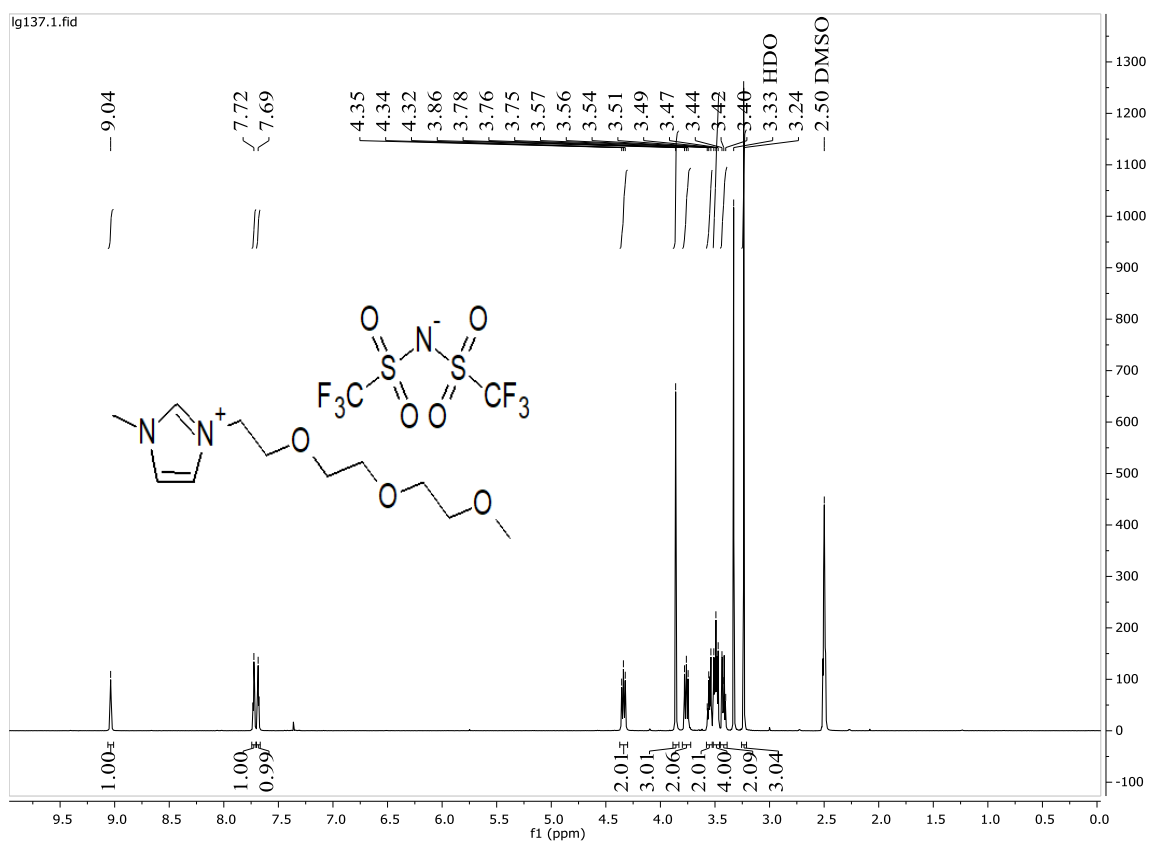
25.att. 1-Butil-3-metilimidzolija bis(trifluormetilsulfonyl)imīda (14a)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



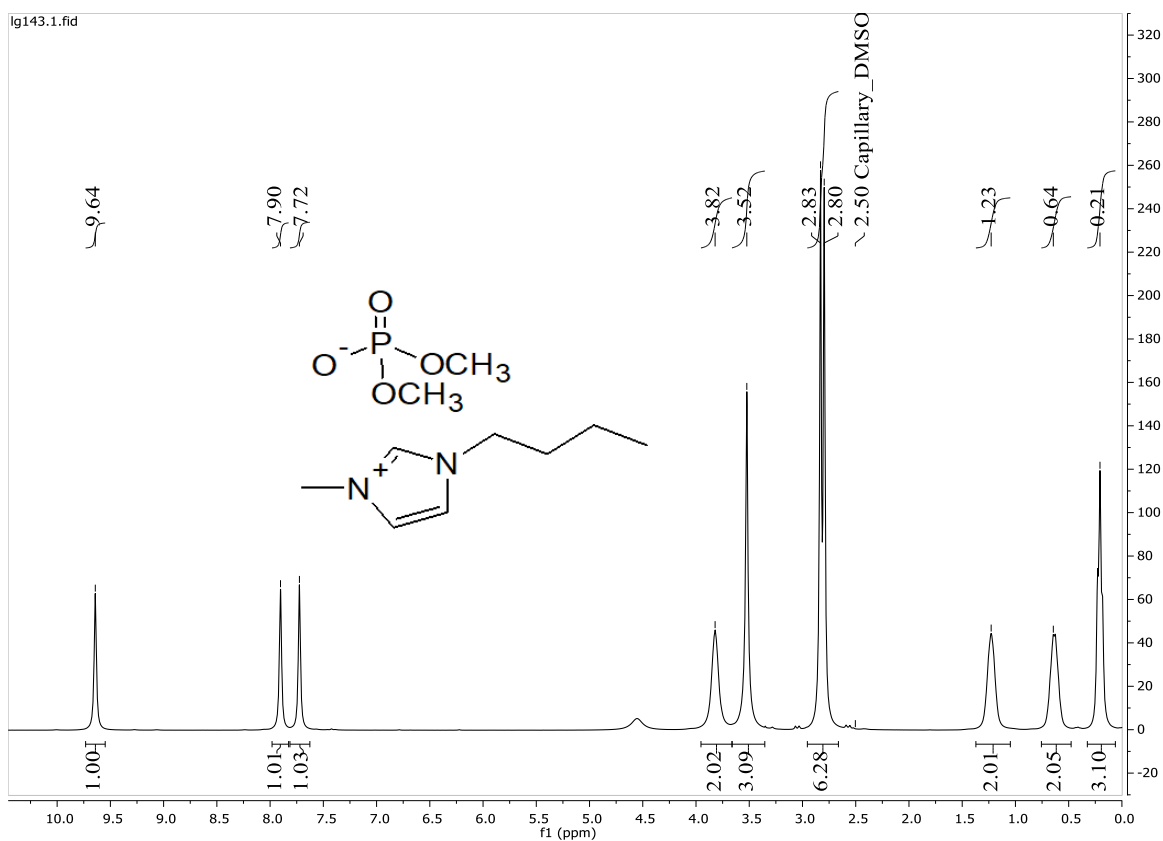
26.att. 1-(1-Decil)-3-metilimidzolija bis(trifluormetilsulfonyl)imīds (14c)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



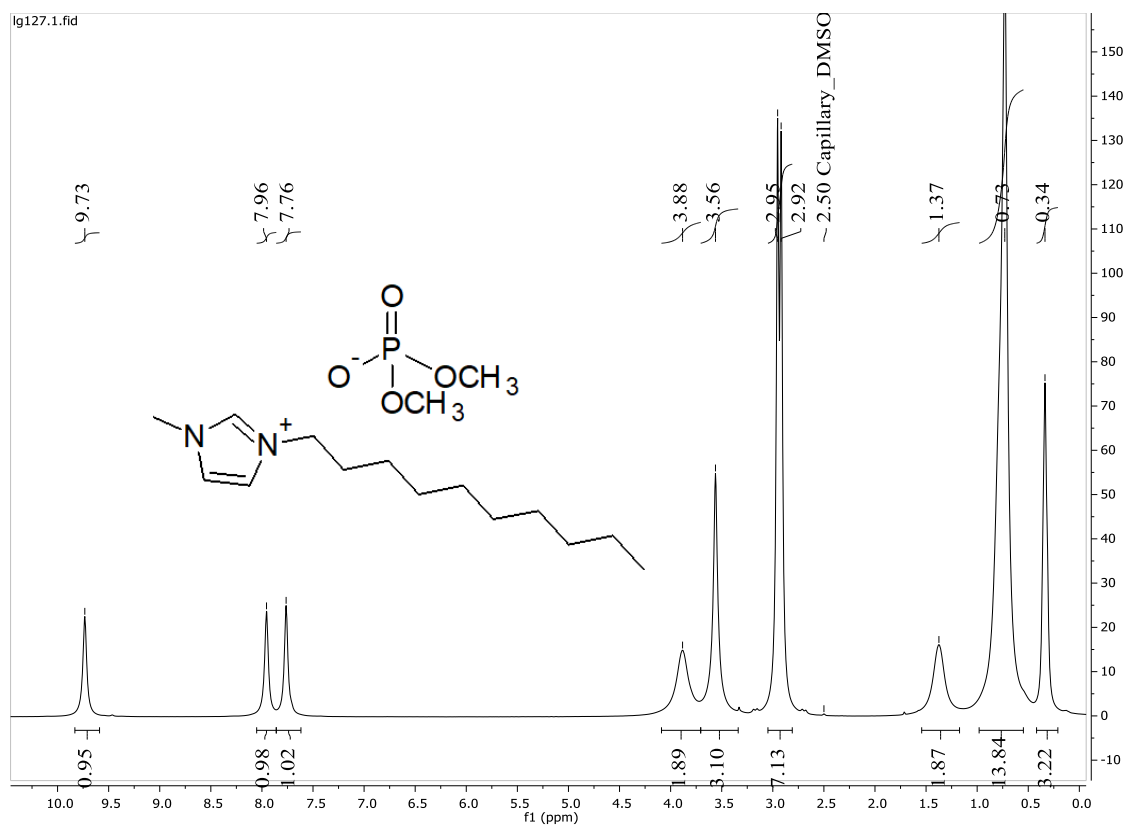
27.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazolija bis(trifluormetilsulfonil)imids (14b)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



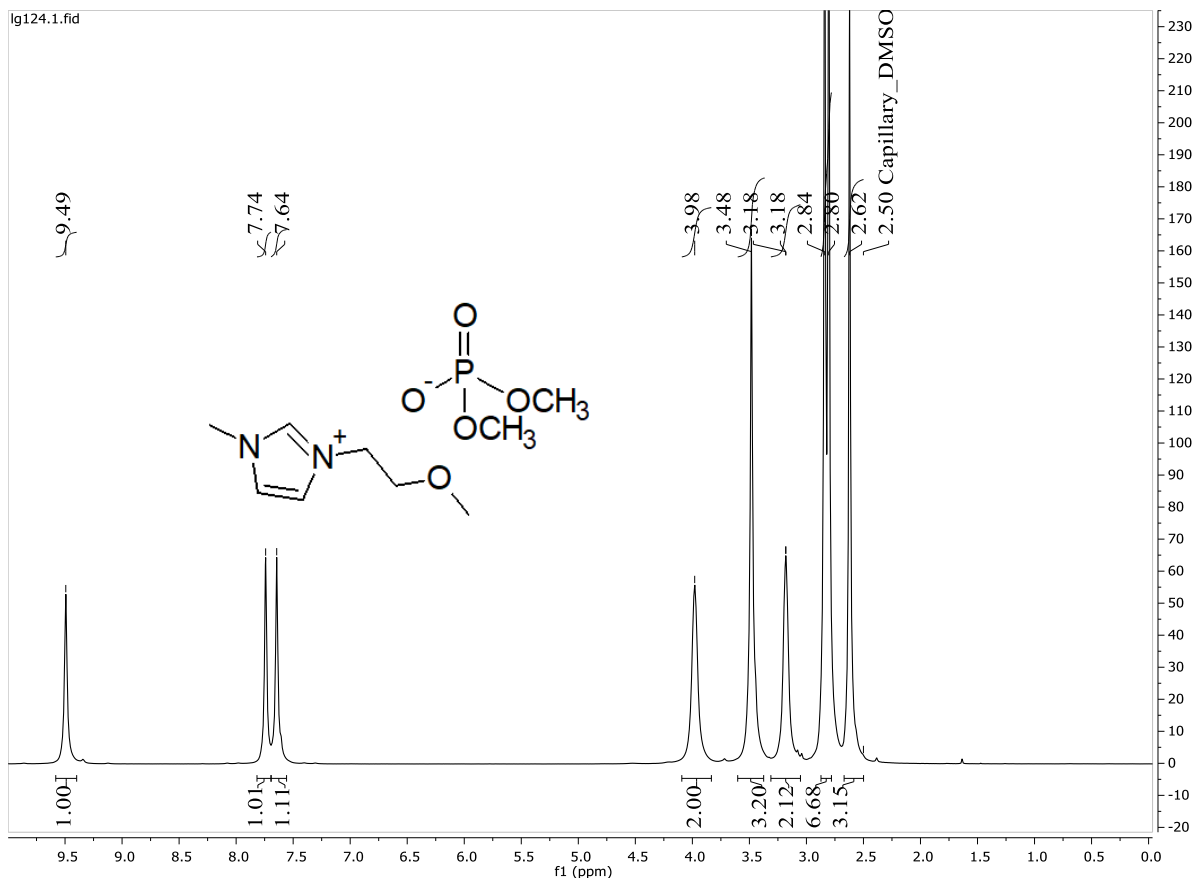
28.att. 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etil)imidazolija bis(trifluormetilsulfonil)imids (14d)  $^1\text{H}$  KMR spektrs



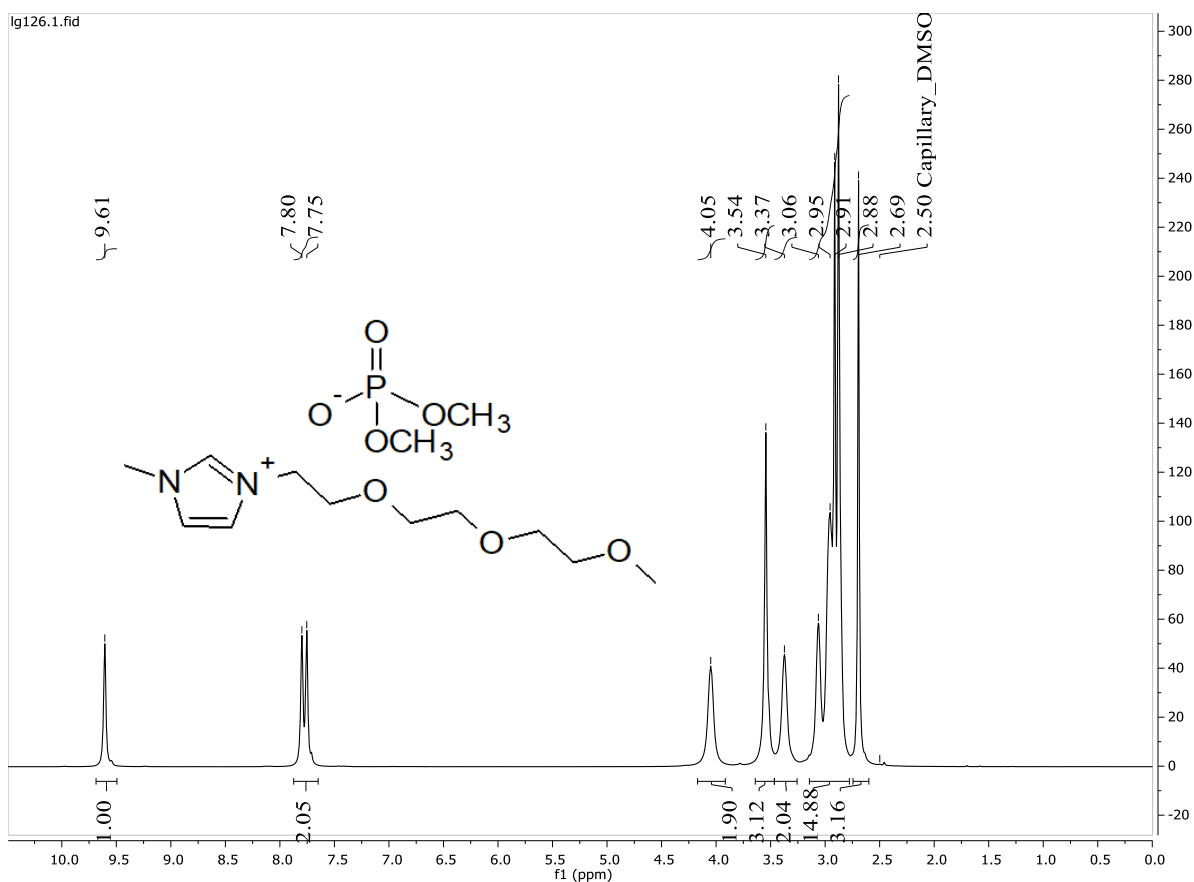
29.att. 1-Butil-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts (6a)  $^1\text{H}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



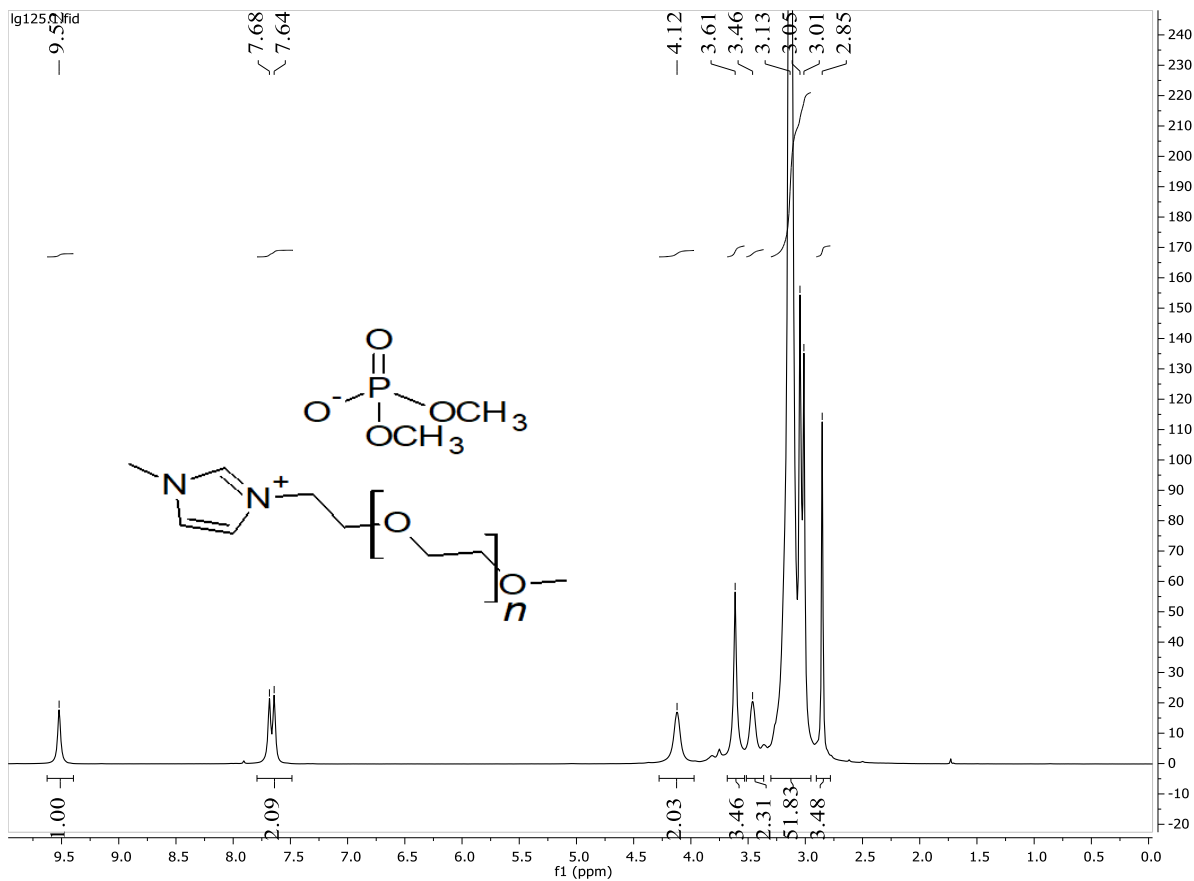
30.att. 1-(1-Decil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts (6g)  $^1\text{H}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



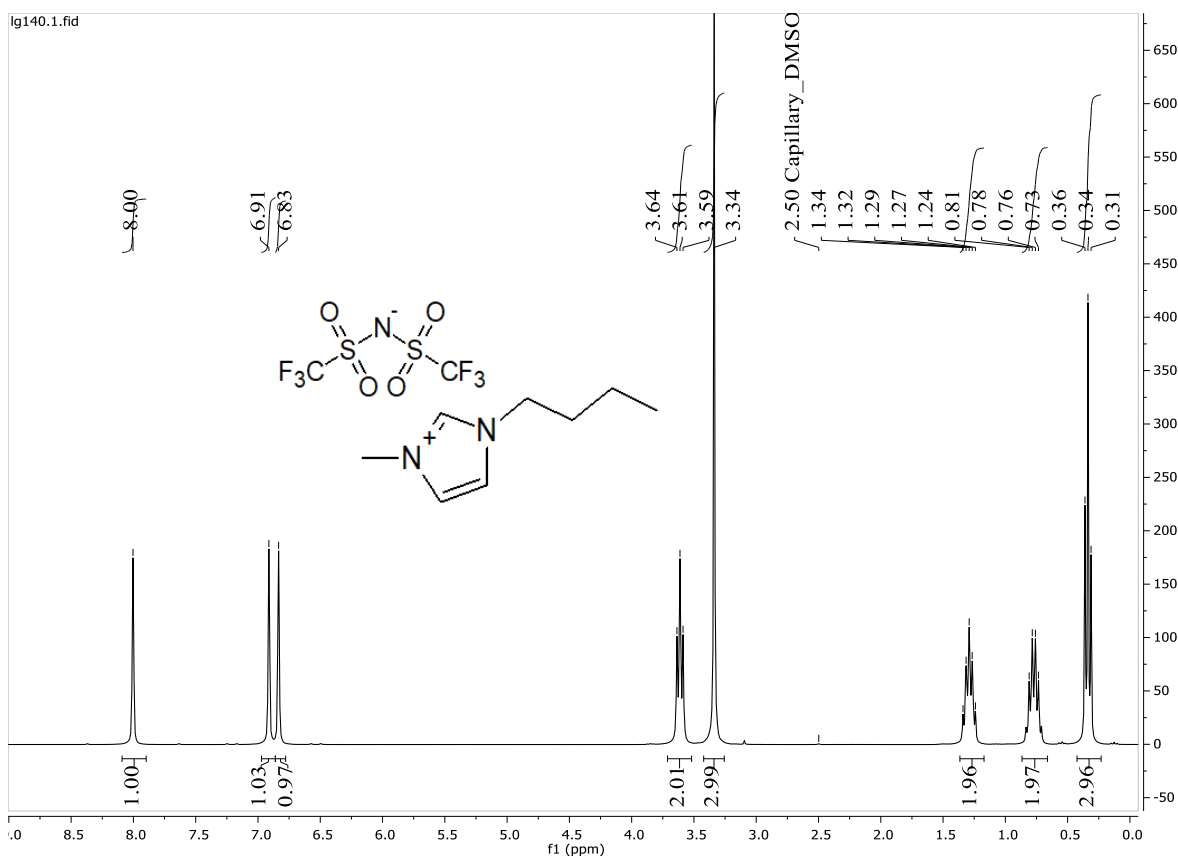
31.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazolijs dimetilfosfāta (6e)  $^1\text{H}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



32.att. 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etil)imidazolijs dimetilfosfāta (13b)  $^1\text{H}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



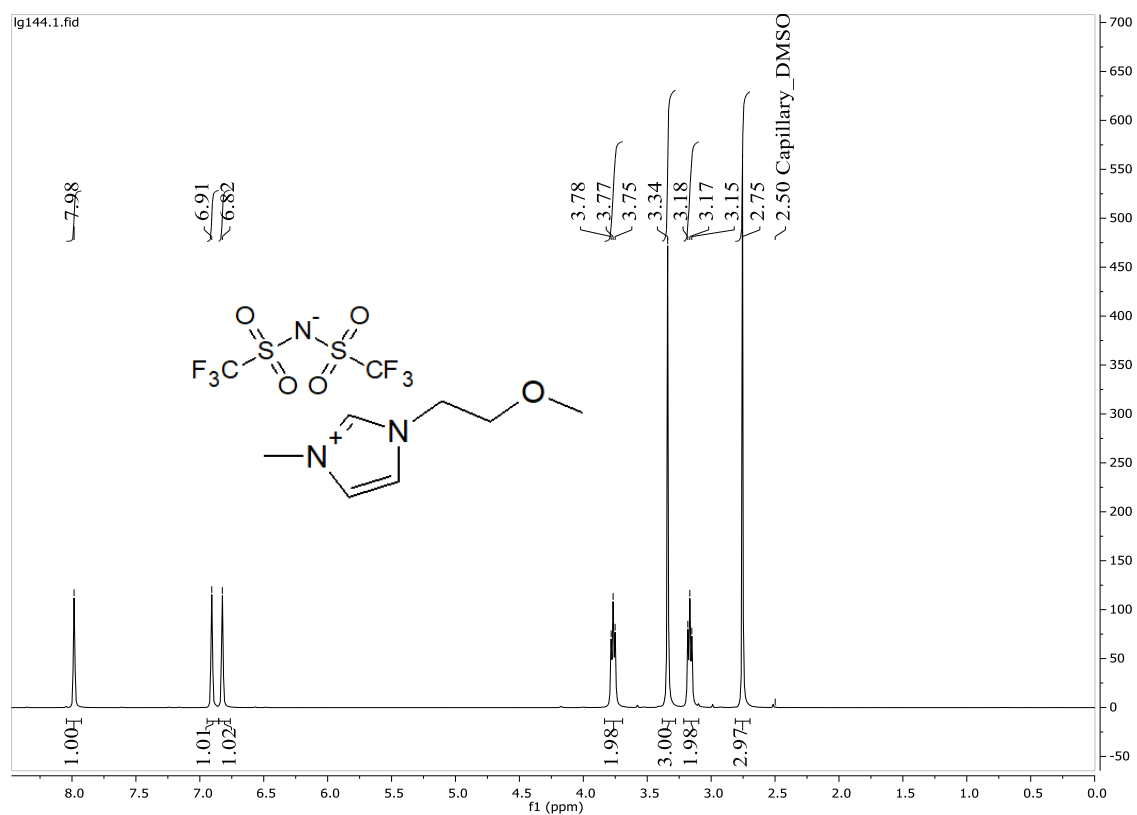
33.att. 1-Metil-3-(metoksi-PEG)imidazolijs dimetilfosfāta (13c) <sup>1</sup>H KMR spektrs kapilārajā DMSO



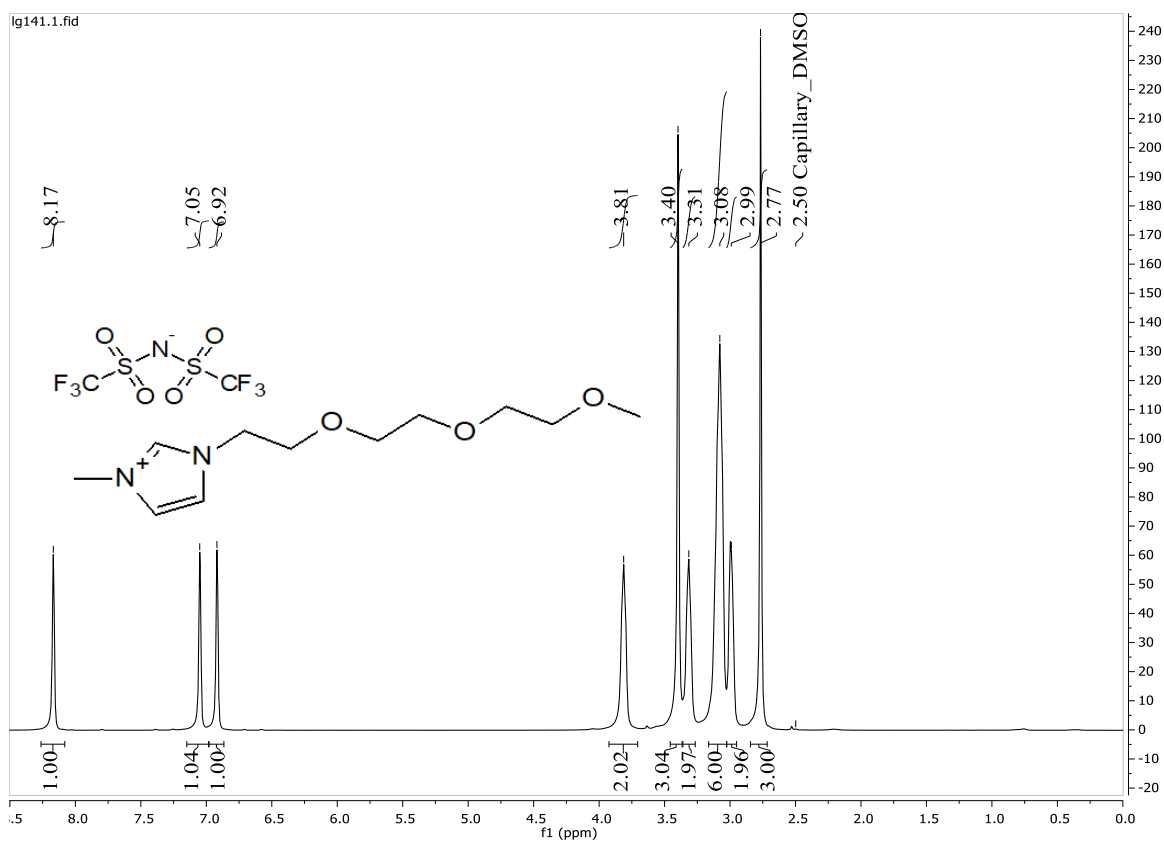
34.att. 1-Butil-3-metilimidazolijs bis(trifluormetilsulfonil)imīda (14a) <sup>1</sup>H KMR spektrs kapilārajā DMSO



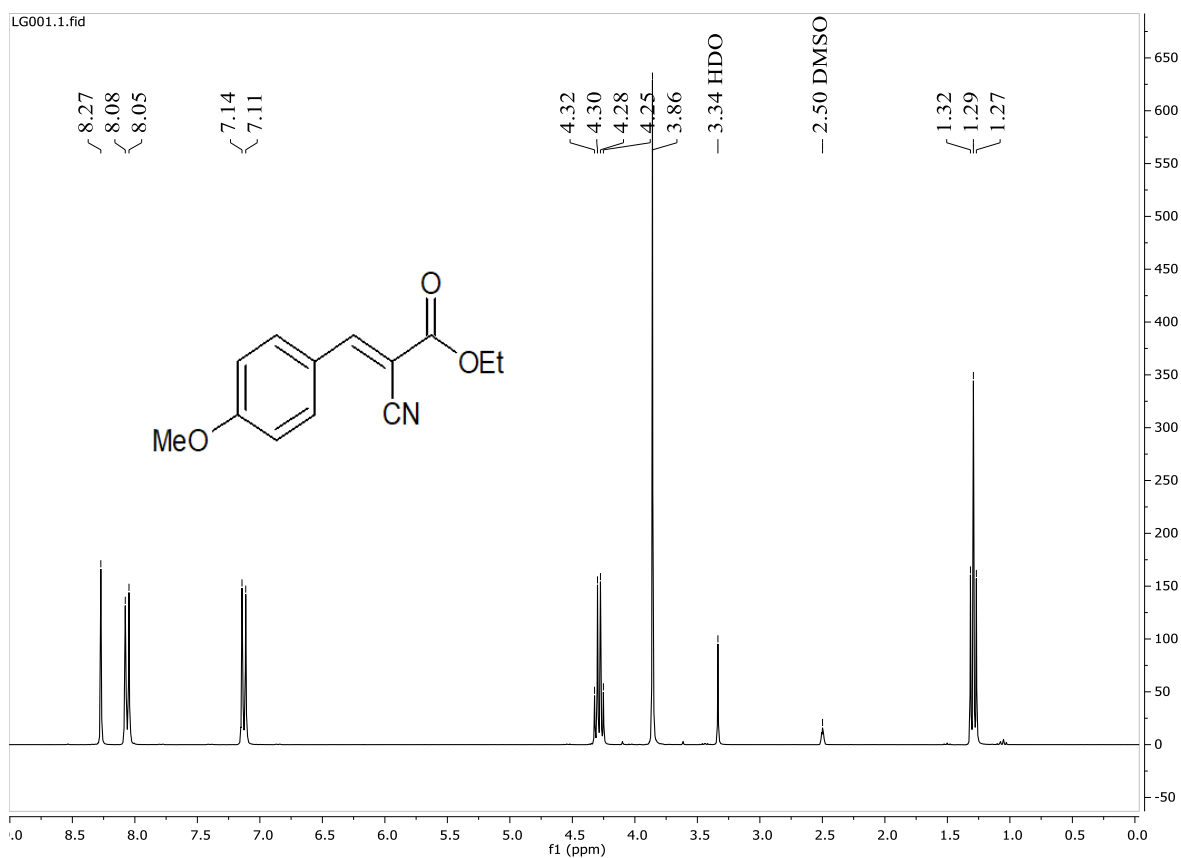
35.att. 1-(1-Decil)-3-metilimidzoliija bis(trifluormetilsulfonil)imīds (14c)  $^1\text{H}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



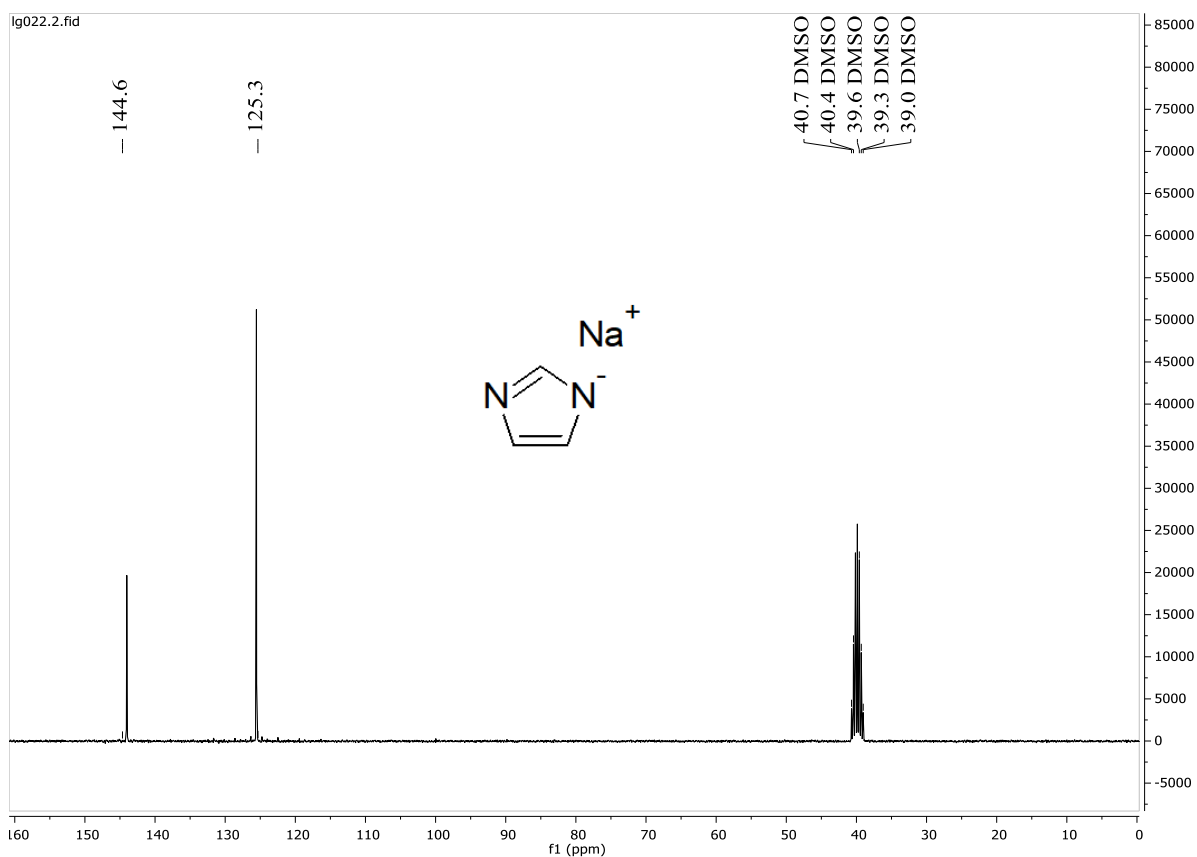
36.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidzoliija bis(trifluormetilsulfonil)imīds (14b)  $^1\text{H}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



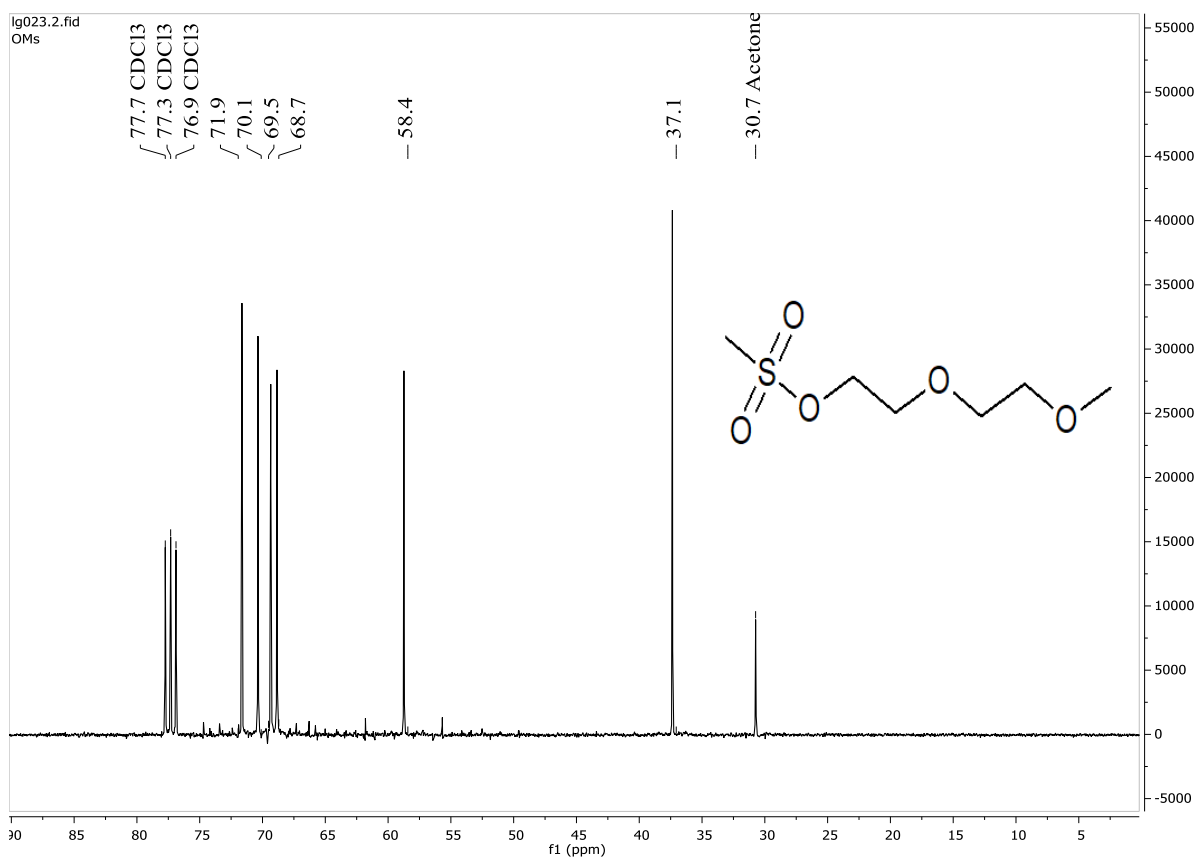
37.att. 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazoli)ja bis(trifluormetilsulfoņi)imīds (14d) <sup>1</sup>H KMR spektrs



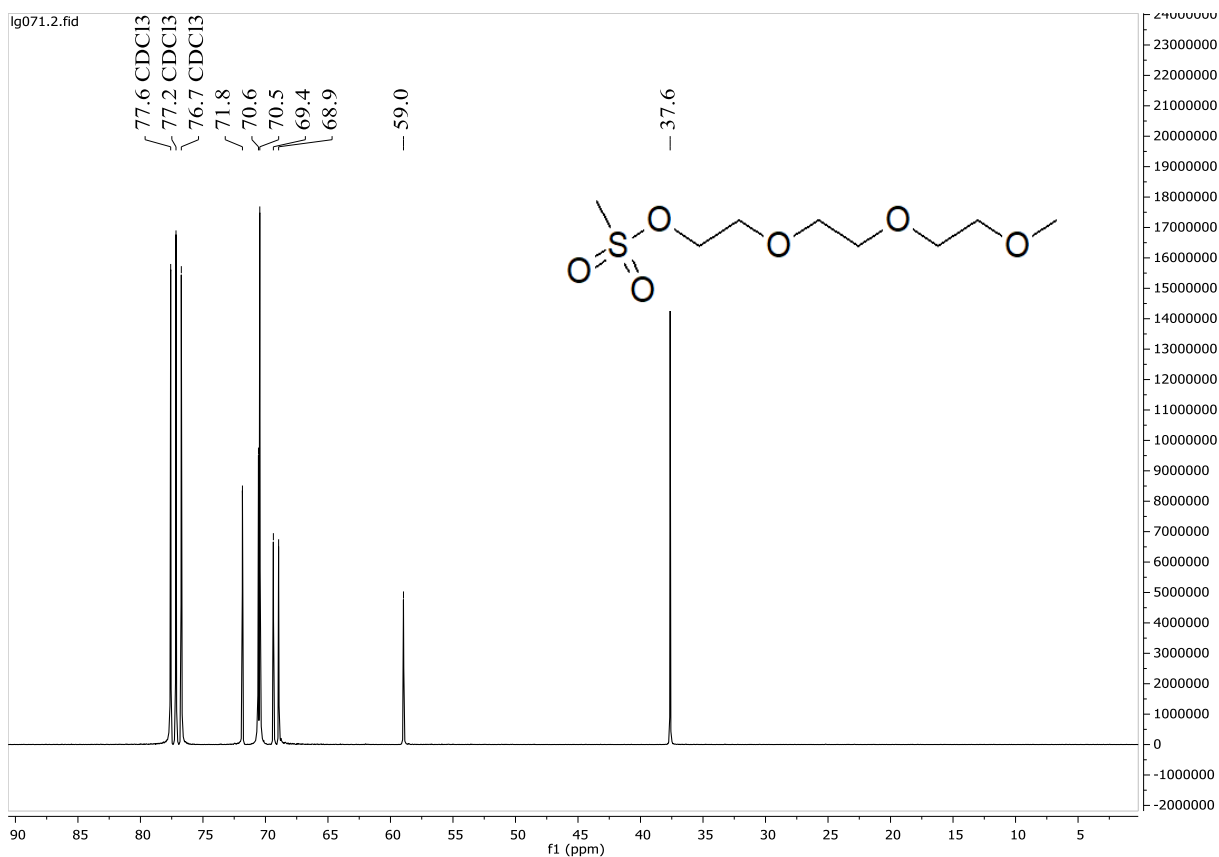
38.att. Etil-2-ciano-3-(4-metoksifenil)-2-propenoāta (16) <sup>1</sup>H KMR spektrs



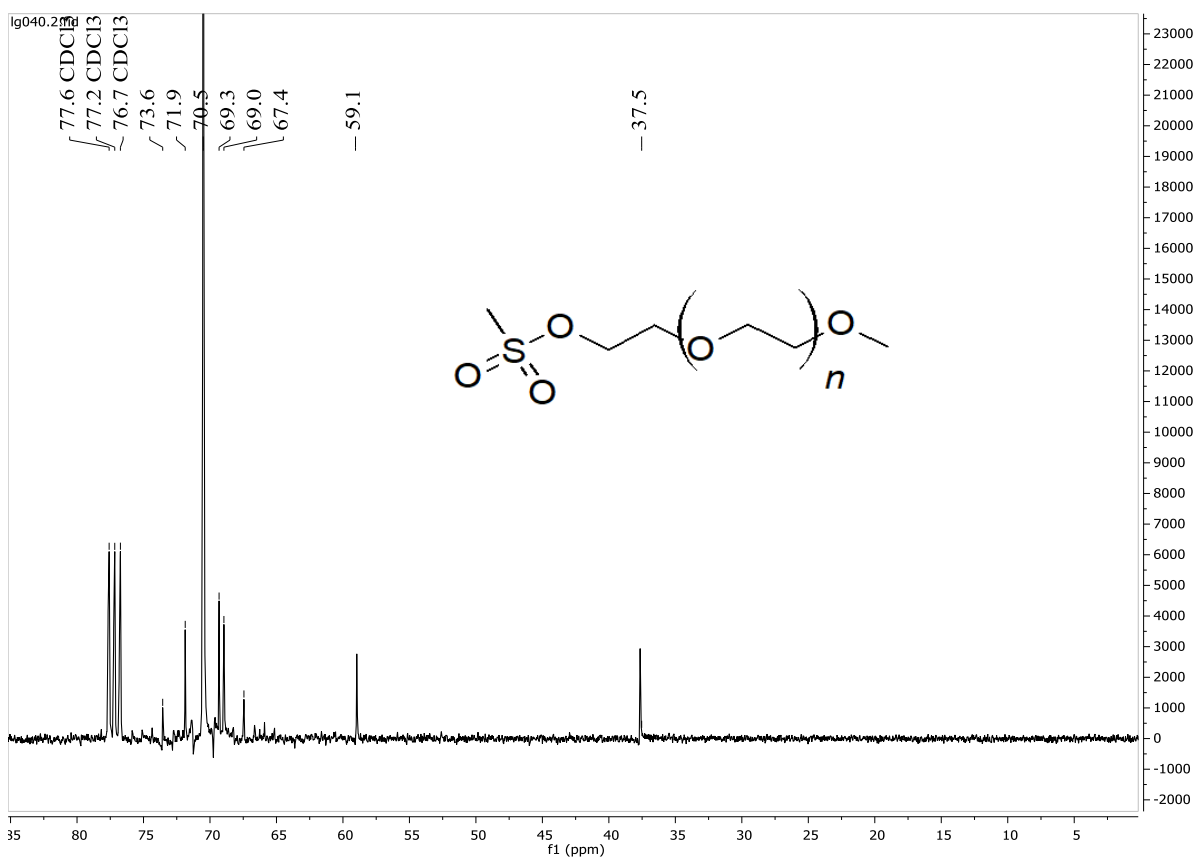
39.att. Nātrija imidzolīda (11) <sup>13</sup>C KMR spektrs



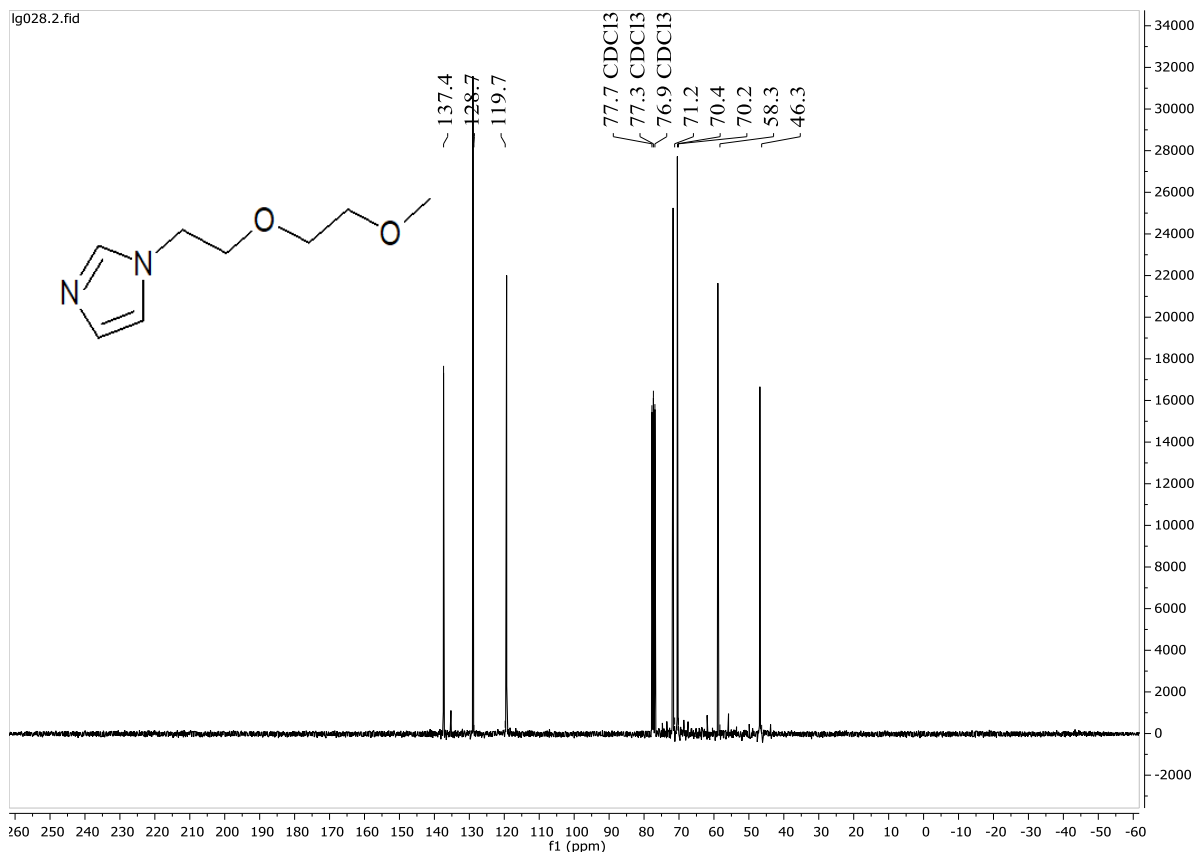
40.att. 2-(2-Metoksi)etoksietilmezilāta (9a) <sup>13</sup>C KMR spektrs



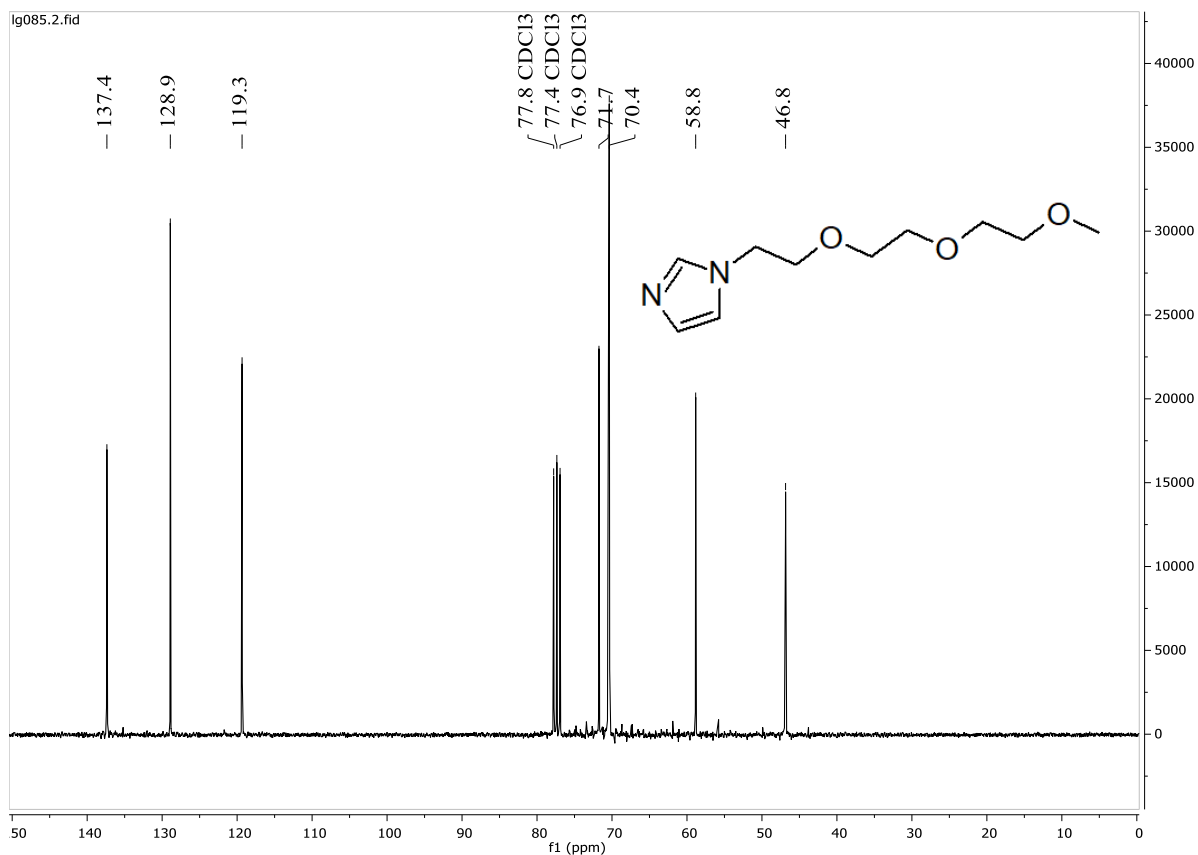
41.att. (2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etilmezilāta (9b) <sup>13</sup>C KMR spektrs



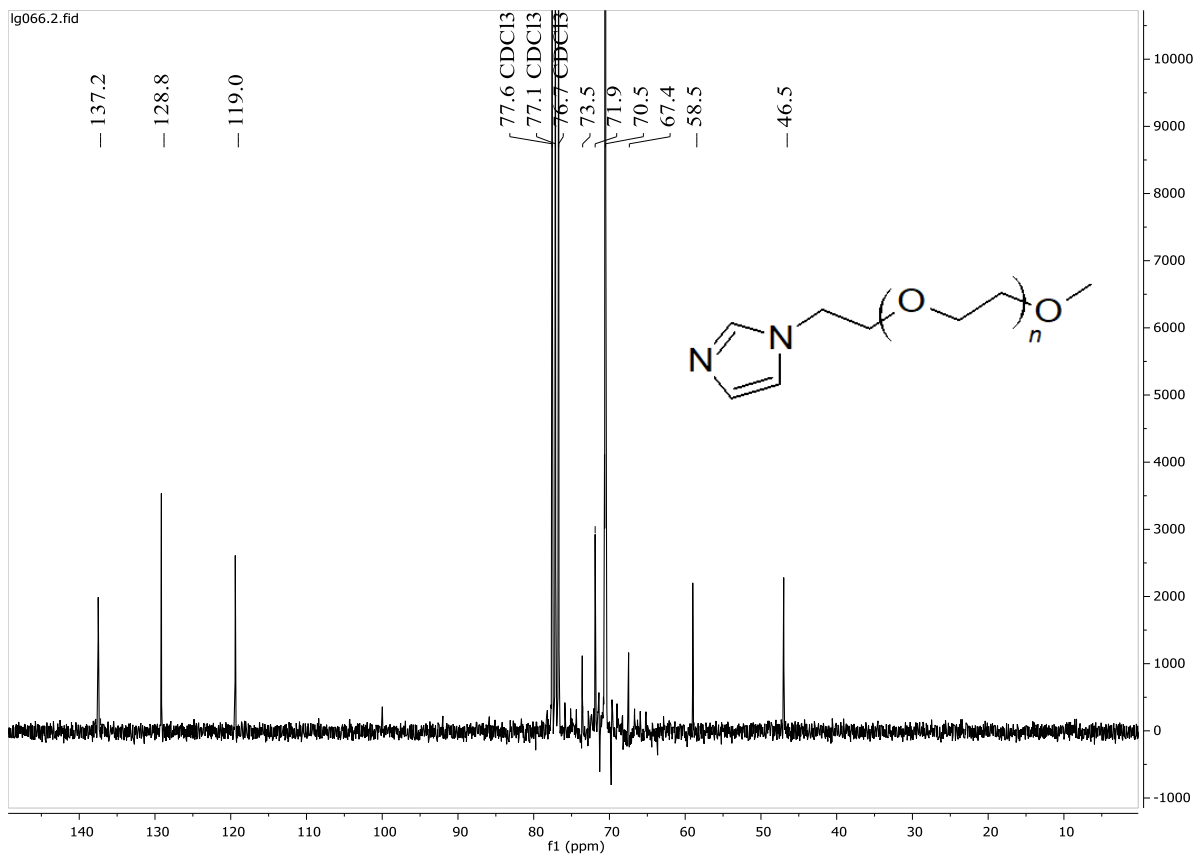
42.att. (Metoksi-PEG)-mezilāta (9c) <sup>13</sup>C KMR spektrs



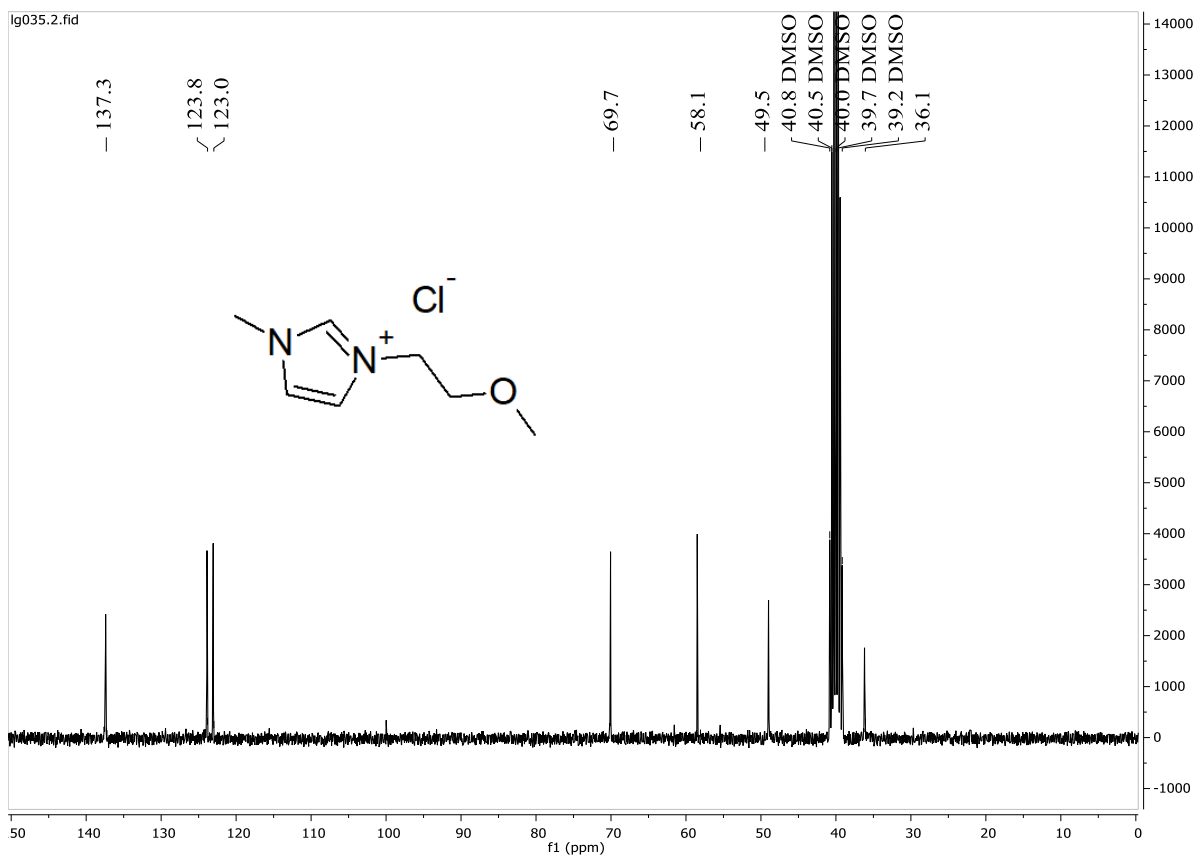
43.att. 1-(2-Metoksi)etoksietilimidazola (12a)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs



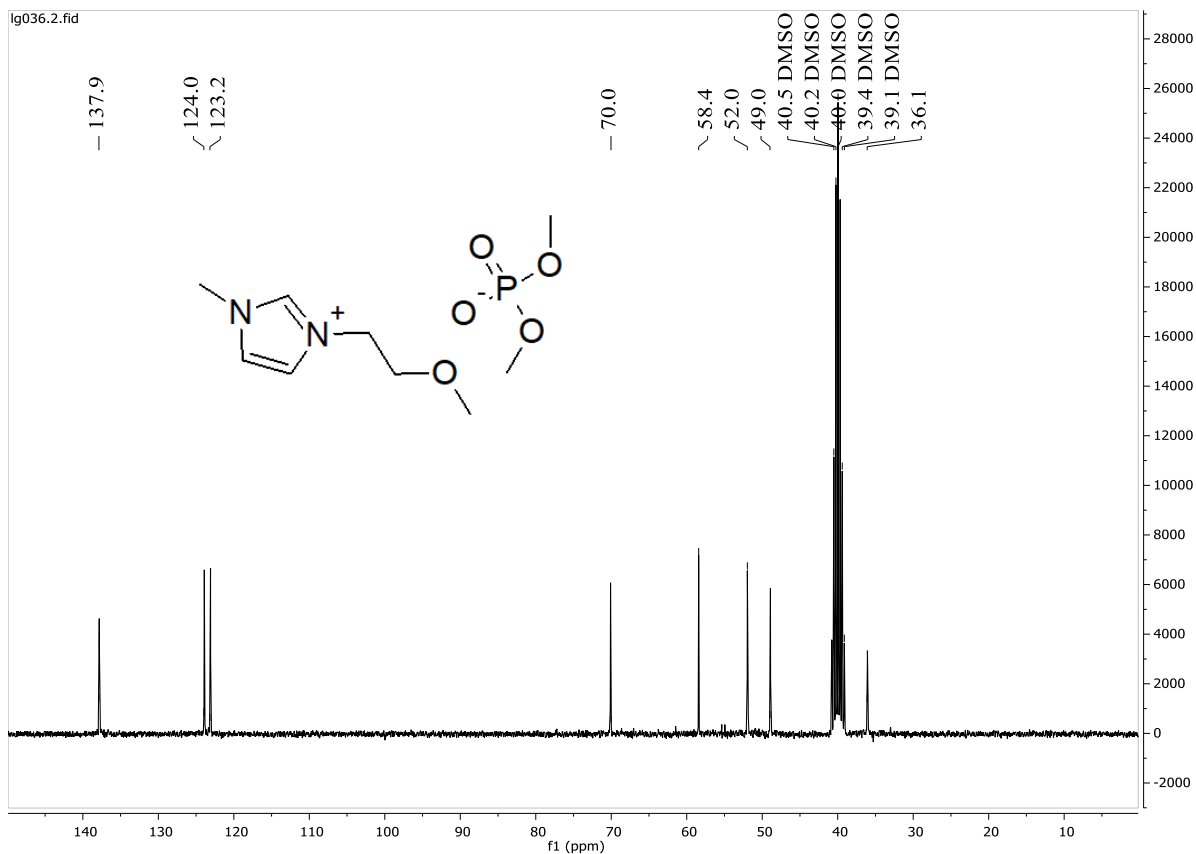
44.att. (2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etilimidazola (12b)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs



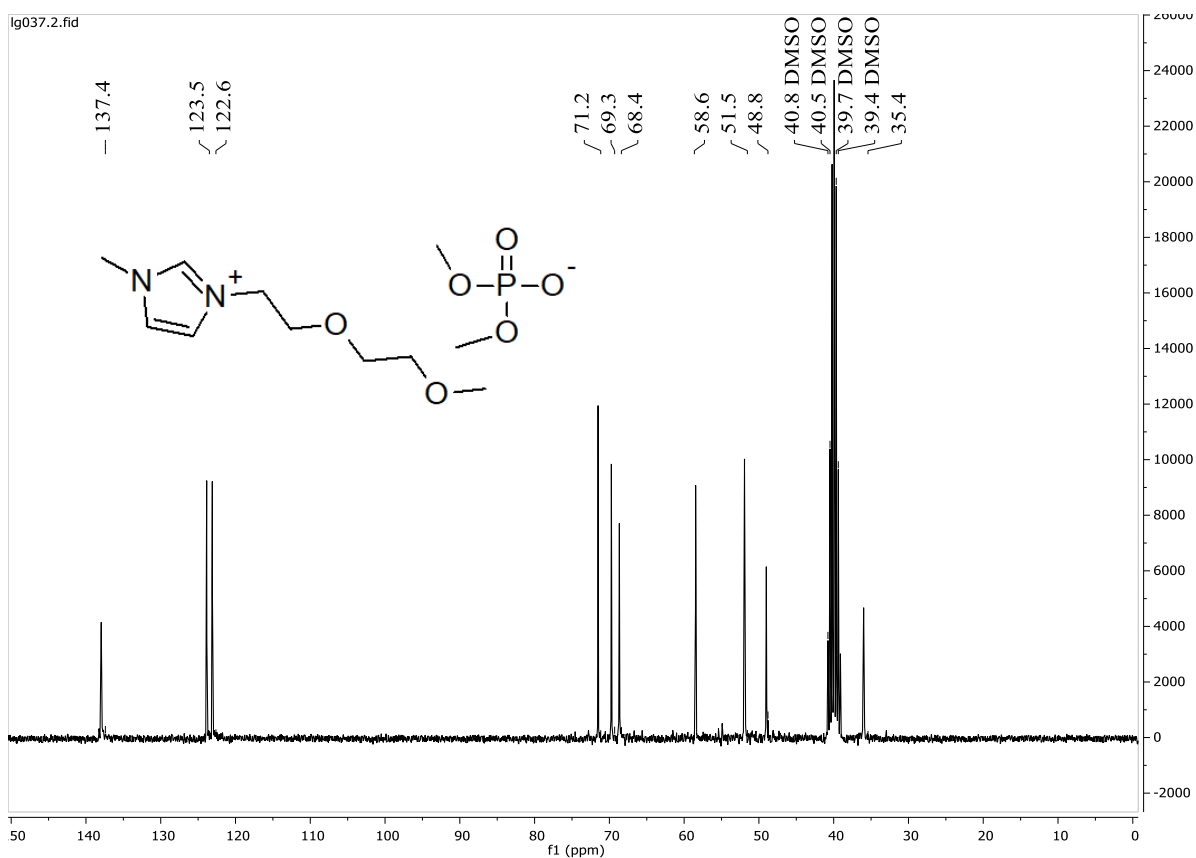
45.att. 1-Metoksipolietilēnglikolimidazola (12c)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs



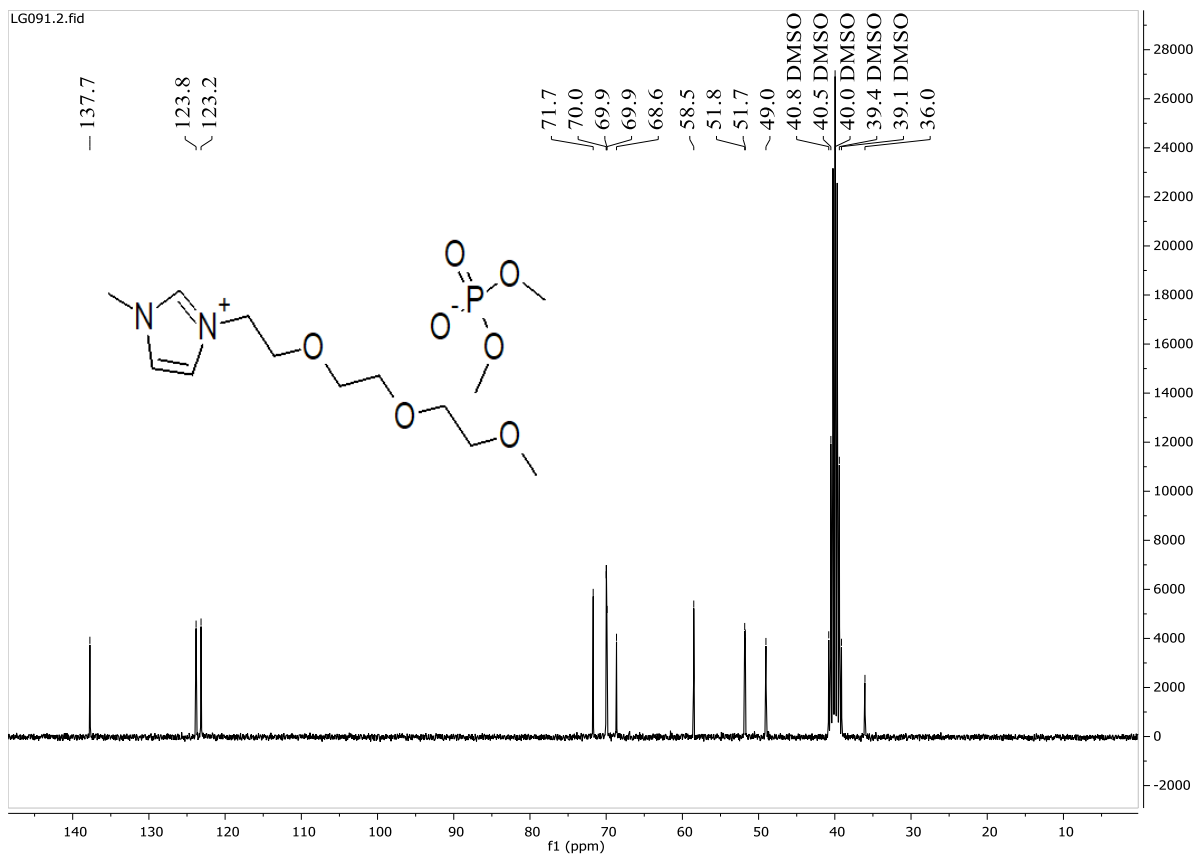
46.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazolijs hlorīda (4d)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs



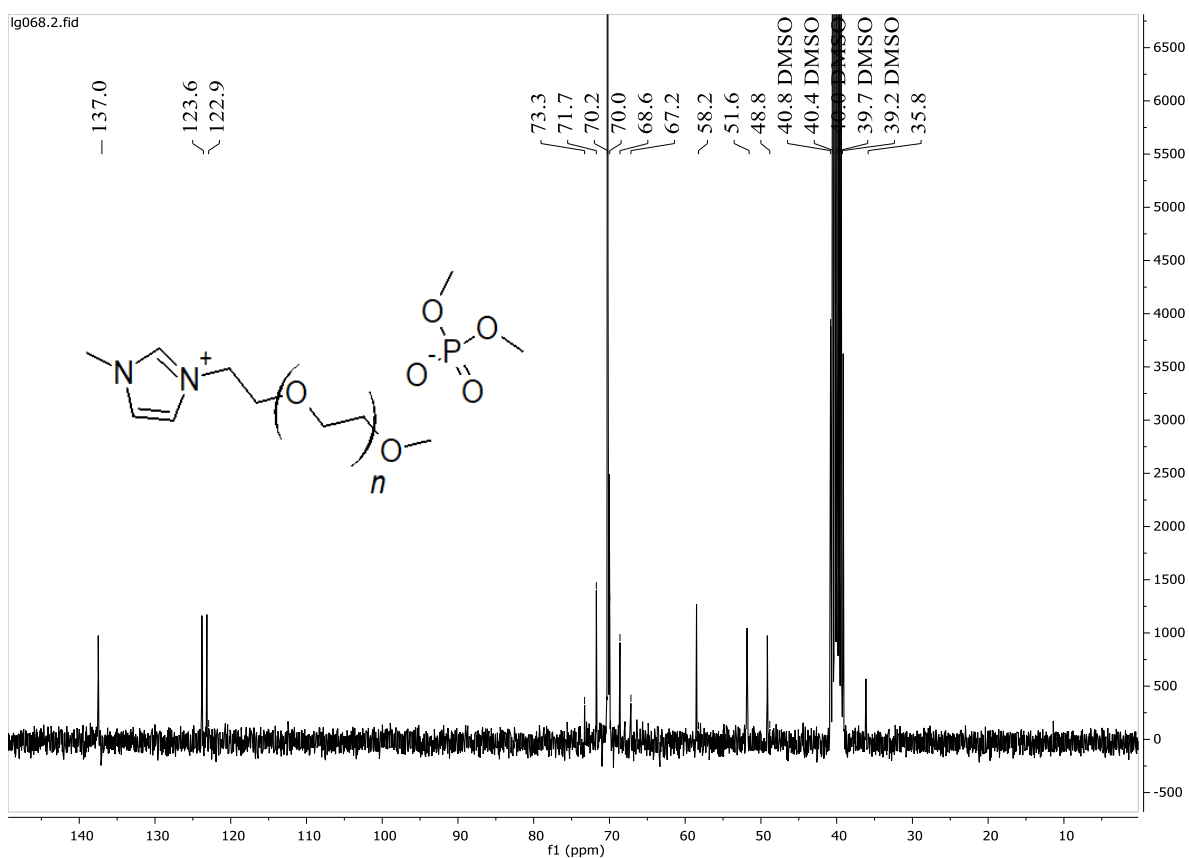
47.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazoliya dimetilfosfata (6e)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs



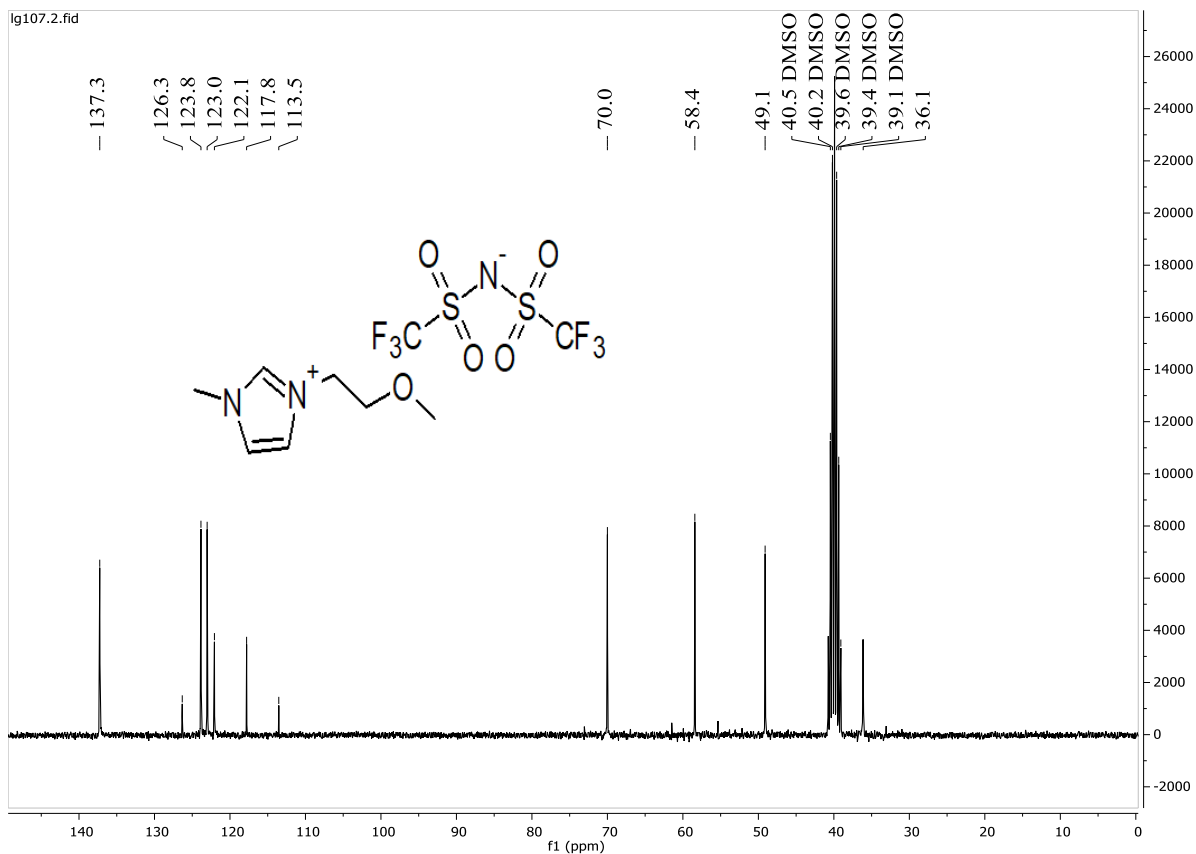
48.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etoksietilimidazoliya dimetilfosfata (13a)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs



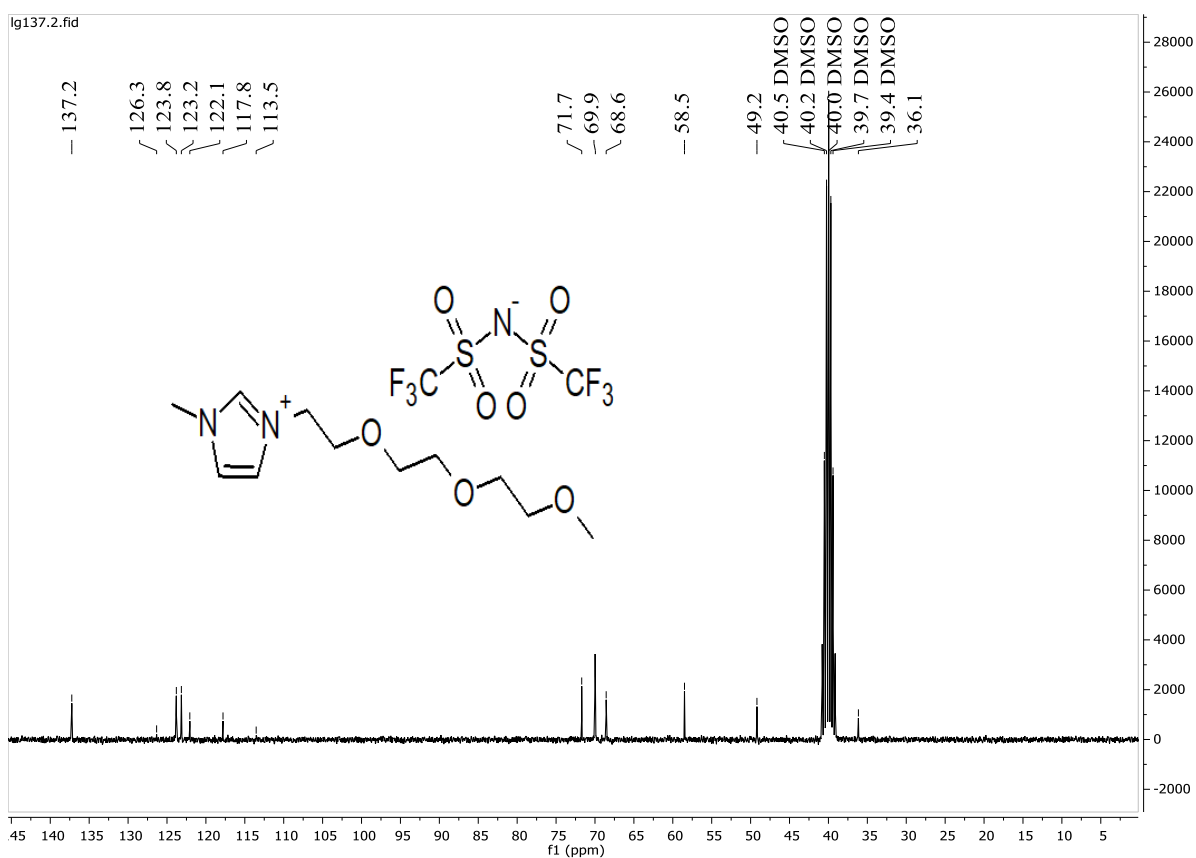
49.att. 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazoliija dimetilfosfāta (13b) <sup>13</sup>C KMR spektrs



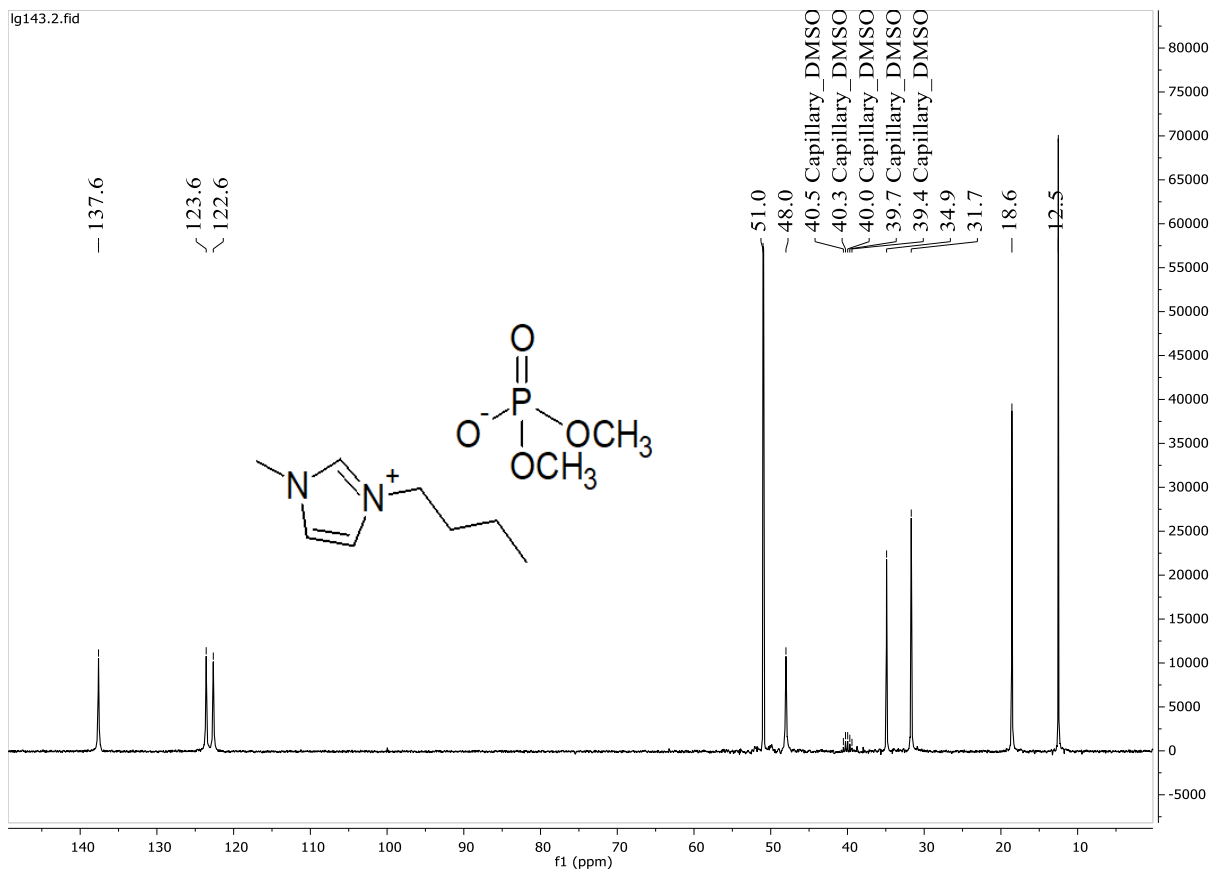
50.att. 1-Metil-3-(metoksi-PEG)imidazoliija dimetilfosfāta (13c) <sup>13</sup>C KMR spektrs



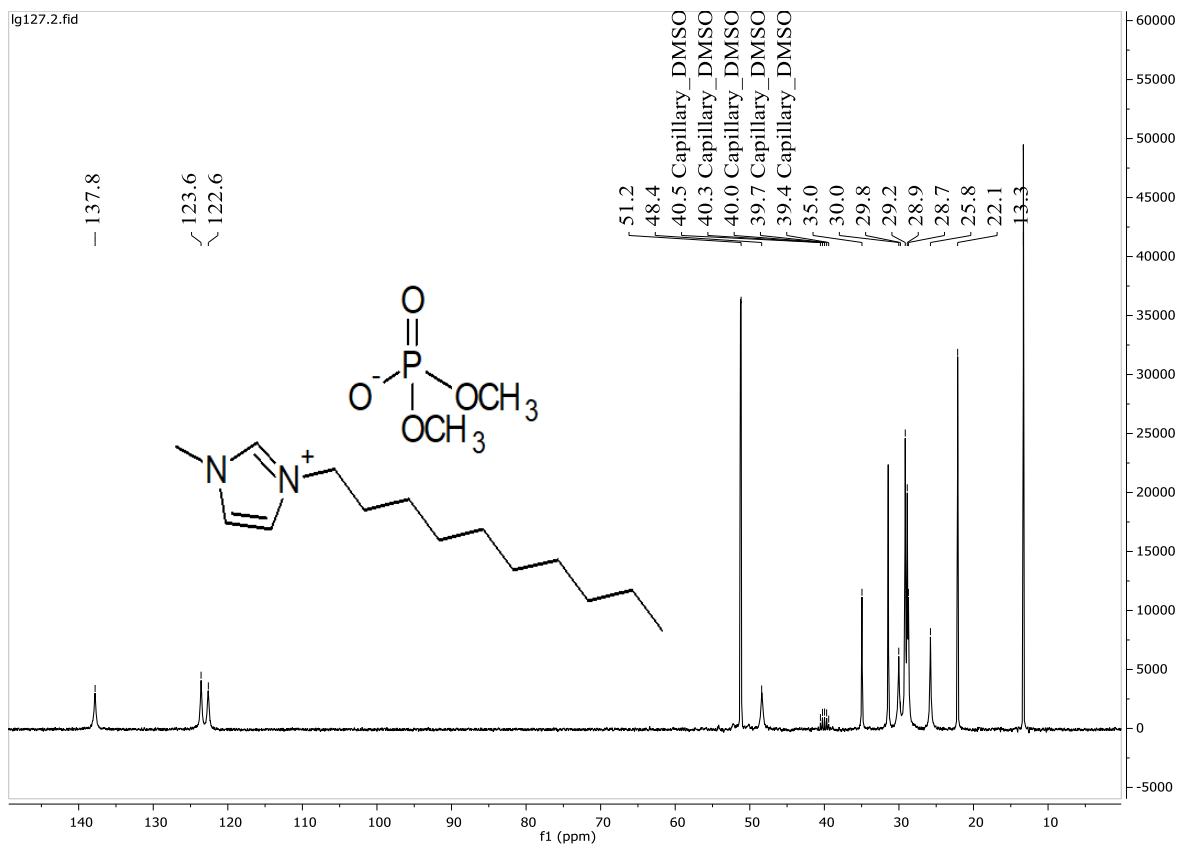
51.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazolijs bis(trifluormetilsulfoni)imīds (14b)  
<sup>13</sup>C KMR spektrs



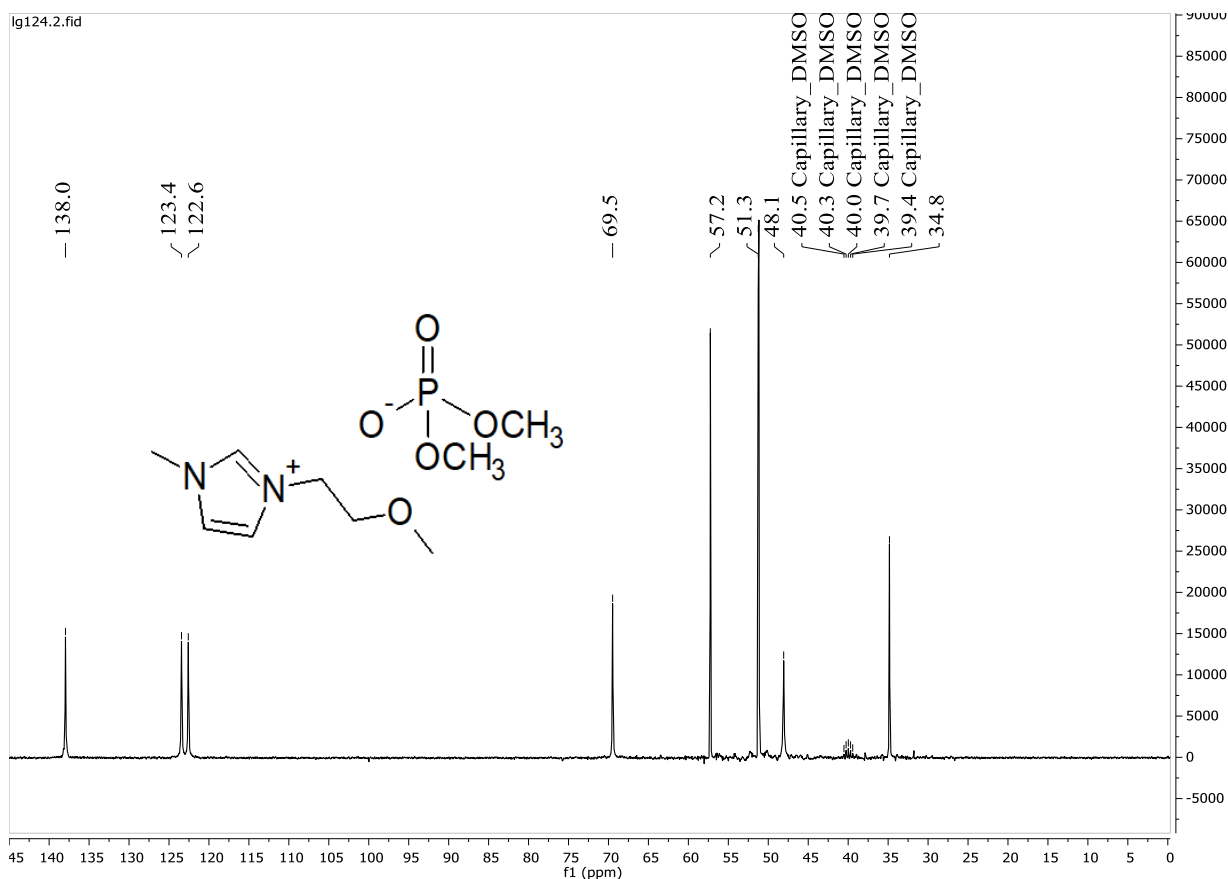
52.att. 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etil)imidazolijs bis((trifluormetilsulfoni)imīds)  
(14b) <sup>13</sup>C KMR spektrs



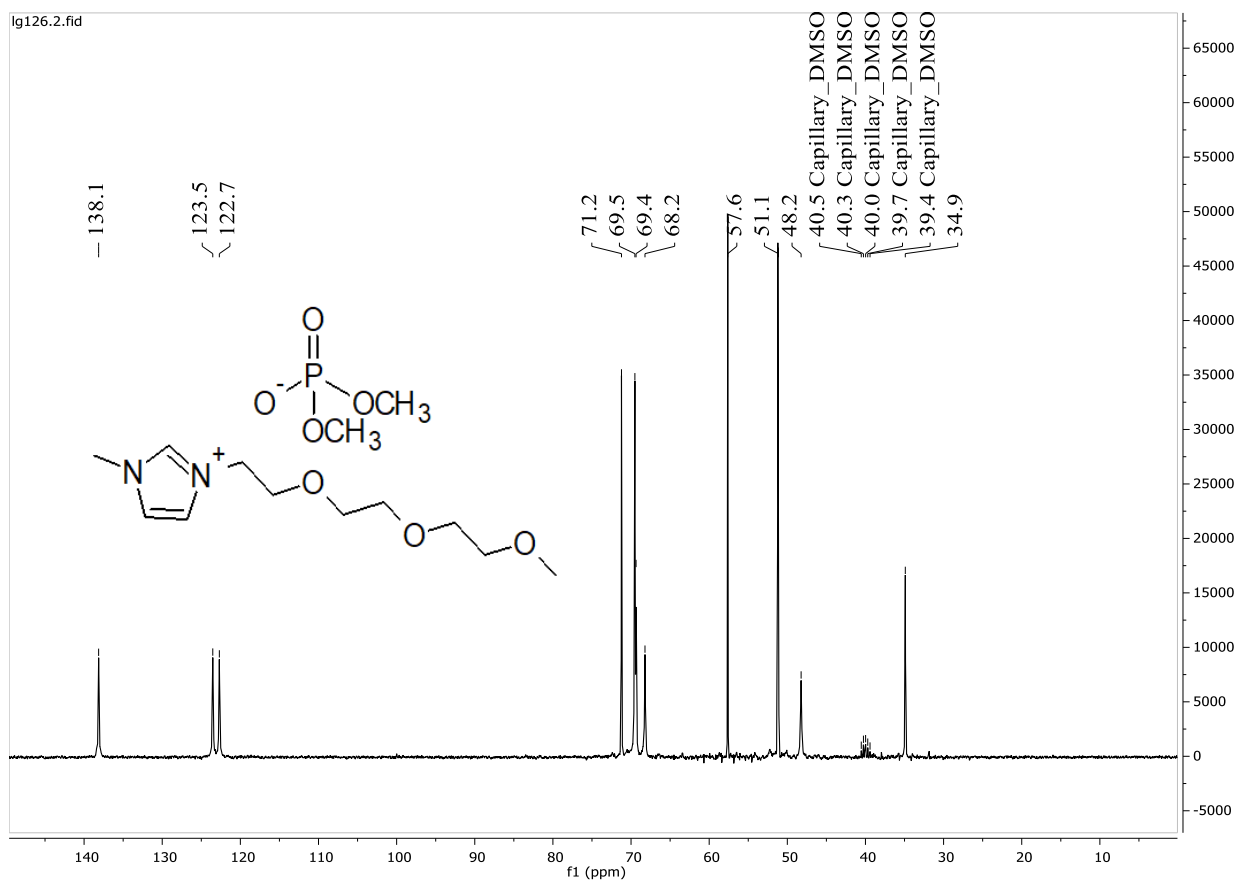
53.att. 1-Butil-3-metilimidazoliņa dimetilfosfāta (6a)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



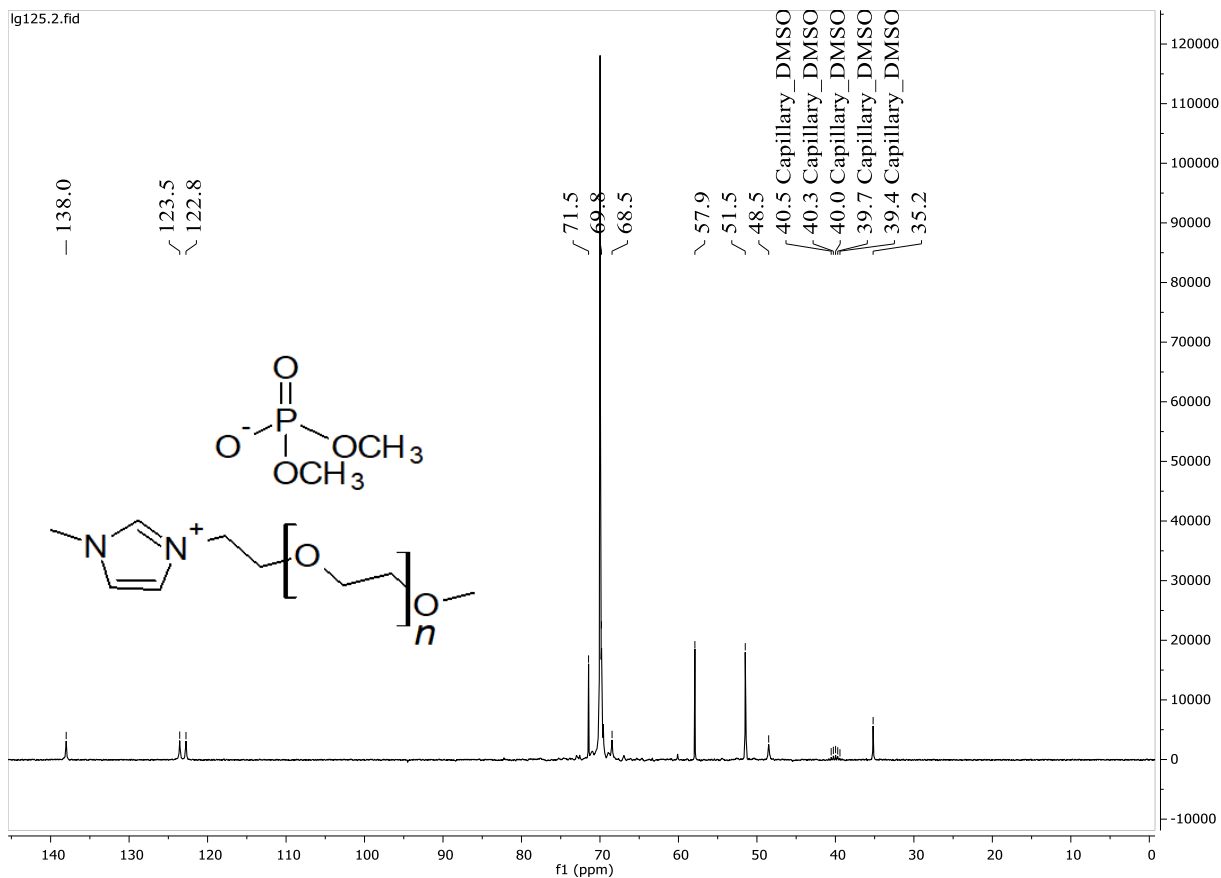
54.att. 1-(1-Decil)-3-metilimidazoliņa dimetilfosfāta (6g)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



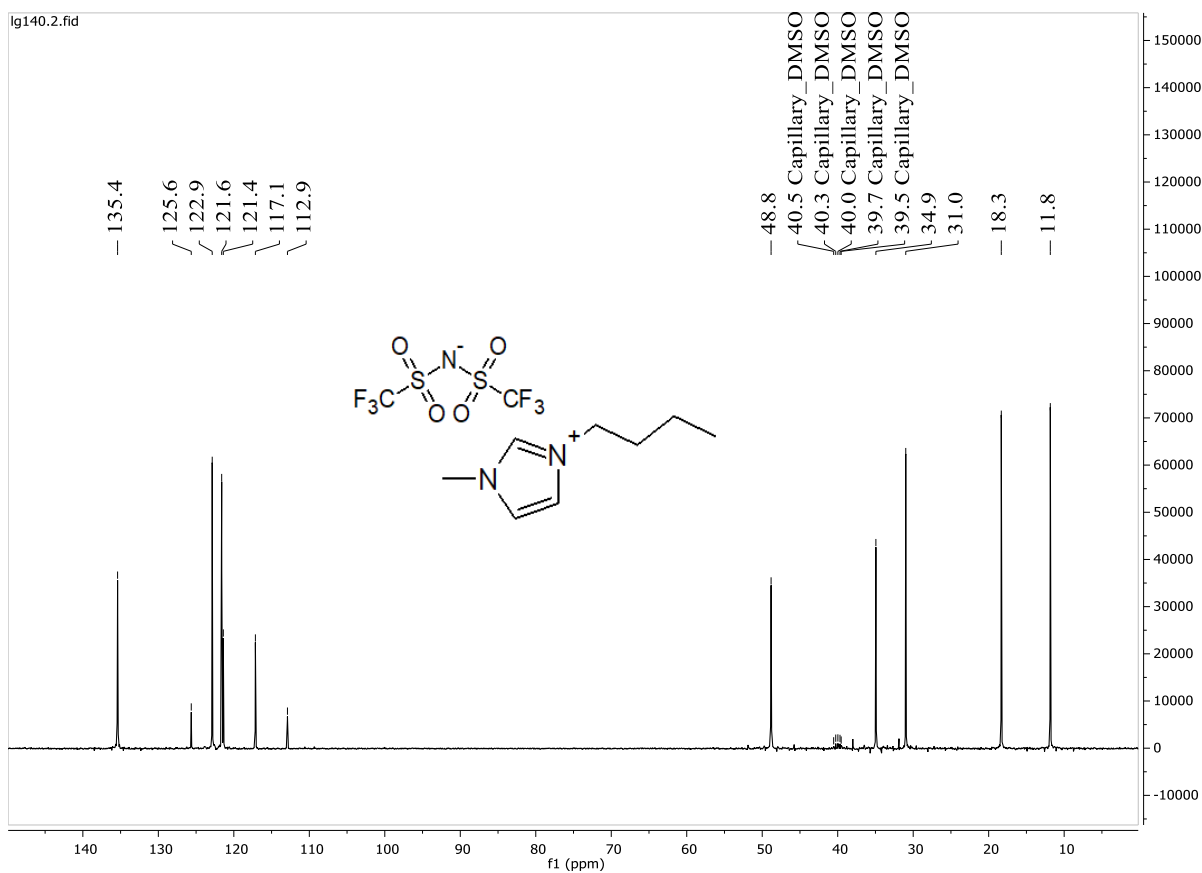
55.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazolijs dimetilfosfāta (6e)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



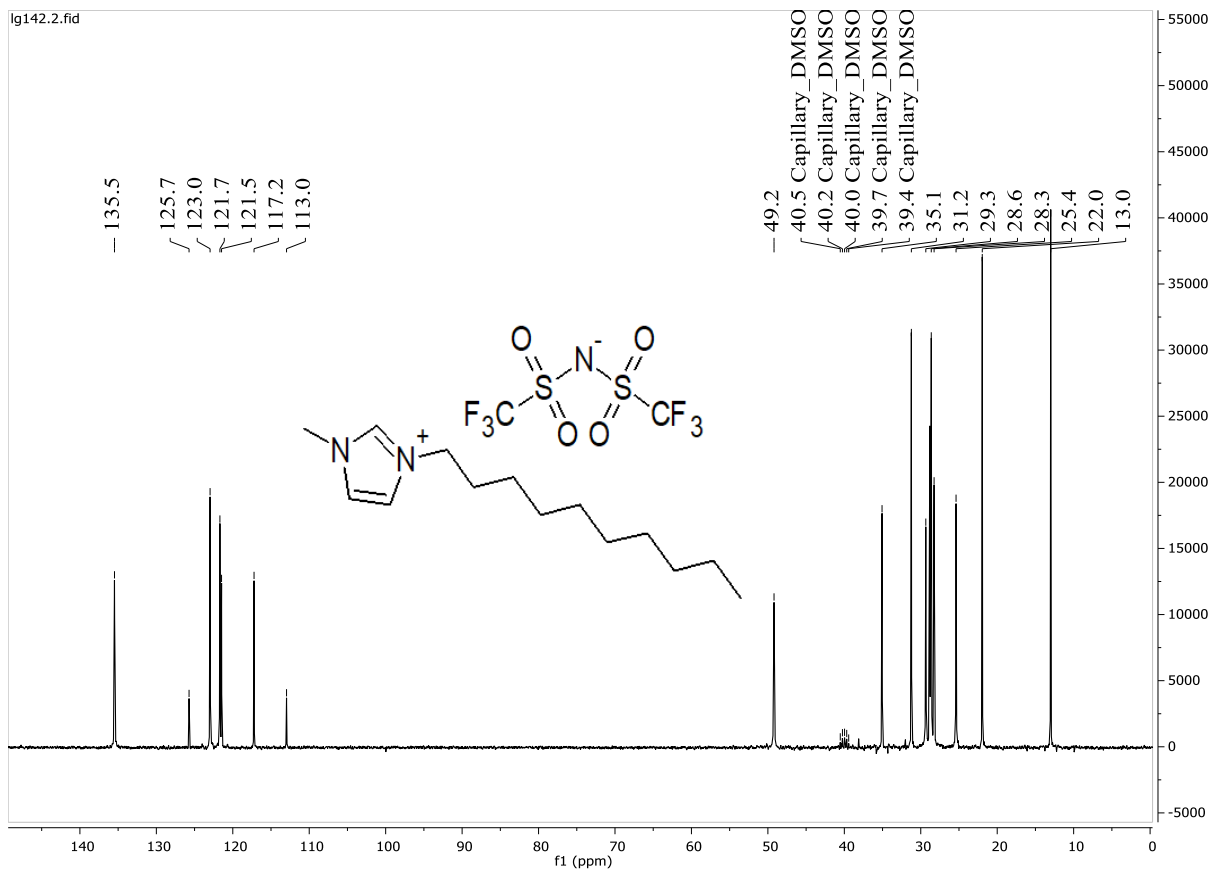
56.att. 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazolijs dimetilfosfāta (13b)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



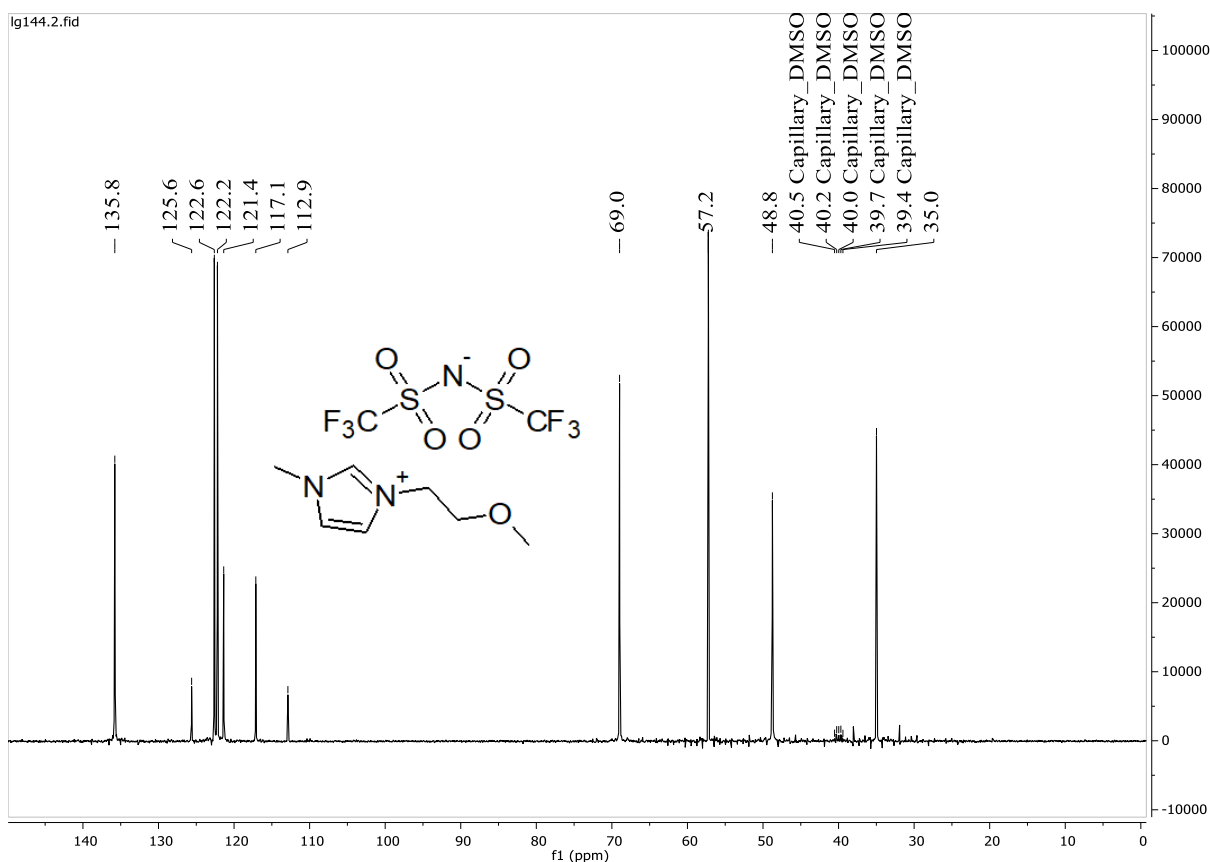
57.att. 1-Metil-3-(metoksi-PEG)imidzolijs dimetilfosfāta (13c)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



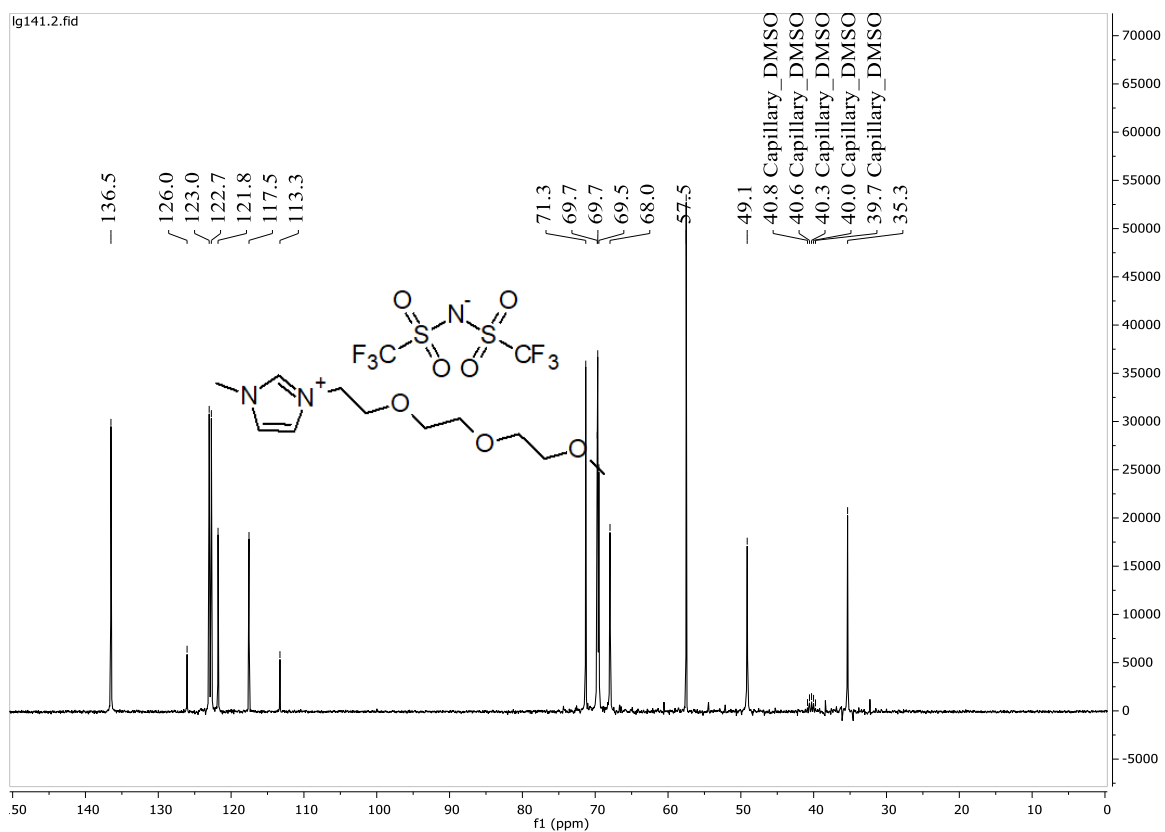
58.att. 1-Butil-3-metilimidzolijs bis(trifluorometilsulfonil)imīda (14a)  $^{13}\text{C}$  KMR spektrs kapilārajā DMSO



59.att. 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazoli) bis(trifluormetilsulfonil)imīda (14d) <sup>13</sup>C KMR spektrs



60.att. 1-Metil-3-(2-metoksi)etilimidazoli) bis(trifluormetilsulfonil)imīda (14b) <sup>13</sup>C KMR spektrs kapilārajā DMSO



61.att. 1-Metil-3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etilimidazoli) bis(trifluormetilsulfoni)imīds (14d)  
<sup>13</sup>C KMR spektrs

Maģistra darbs „Skābekļa atomu saturošie imidazolija sāļi kondensācijas reakcijās”  
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: \_\_\_\_\_ Līga Gradovska  
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs, Dr.h.ķīm., prof. Andris Zicmanis: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Vadītājs, Dr.chem. Eduards Baķis: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents, docents, Dr. chem. Artis Kinēns: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: \_\_\_\_\_ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts kursa darba gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

\_\_\_\_\_ protokols Nr. \_\_\_\_\_ (ieraksta sekretārs)  
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretārs: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)