

LATVIJA UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

Pievienošanas reakcijas dimetilmaleātam

MAGISTRA DARBS

Autors: Rolands Capars

Studenta apliecības Nr. rc17017

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

RĪGA

2019

ANOTĀCIJA

Pievienošanas reakcijas dimetilmaleātam. Capars R., zinātniskais vadītājs Dr. hab ķīm., prof. Zicmanis A. Maģistra darbs ķīmijā, 38 lappuses, 7 attēli, 9 tabulas, 44 literatūras avoti, 3 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā veikta informācijas apkopošana par dažādām līdz šim izpētītām reakcijām izmantojot dimetilmaleātu, kā arī jonu šķidrumiem un to izmantošanu litija jonu baterijās. Eksperimentālajā daļā tiek aplūkotas 3 dažādu imidazola atvasinājumu pievienošanas reakcijas dimetilmaleātam, kā arī dimorfolīda sintēze no iegūtajiem produktiem. Darbā tiek pētītas arī 2 dažādas 1,3-dimetilimidazola-2-karboksilāta iegūšanas reakcijas un pētītas šī produkta īpašības.

DIMETILMALEĀTS, IMIDAZOLA ATVASINĀJUMI, MORFOLĪNS, JONU ŠĶIDRUMI, KARBOKSILĀTS

ABSTRACT

Addition reactions to dimethyl maleate. Capars R., supervisor Dr. habil. chem., prof. Zicmanis A. Master's thesis in chemistry, 38 pages, 7 figures, 9 tables, 44 literature references, 3 appendices. In Latvian.

This thesis summarizes information about some known reactions with dimethyl maleate as a substrate, ionic liquids and their uses in lithium ion batteries. In the experimental, the addition of 3 different derivatives of imidazole to dimethyl maleate have been looked at, as well as derivatization of these products to dimorpholides. Also, in the experimental 2 different 1,3-dimethylimidazolium-2-carboxylate synthesis strategies have been explored as well as the properties of these compounds have been investigated.

DIMETHYL MALEATE, DERIVATIVES OF IMIDAZOLE, MORPHOLINE, IONIC LIQUIDS, CARBOXYLATE

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	5
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	7
1.1. Jonu šķidrums sintēze un izmantošana.....	7
1.2. N-Heterociklisku karbēnu sintēze no jonu šķidrums	8
1.3. Reakcijas ar dimetilmaleātu.....	10
1.4. Jonu šķidrums lietošana enerģijas akumulatoros	12
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	16
2.1. Izmantotie reaģenti, šķīdinātāji, palīgvielas	16
2.2. Izmantotā aparatūra un iestatījumi.....	18
2.3. 1,3-Dimetilimidazolijs-2-karboksilāta sintēze.....	18
2.4. 1,3-Dimetilimidazolijs metiloksalāta sintēze	19
2.5. Dimetil-2-imidazo-1-ilsukcināta sintēze.....	19
2.6. 1,3-dimetilimidazolijs-2-dimetilsukcināta sāls sintēze.....	20
2.7. N-metilimidazolijs-2-dimetilsukcināta sintēze.....	20
2.8. 2-(N-Imidazolo)-butāndiskābes dimorfolīda sintēze	21
3. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS.....	22
3.1. 1,3-Dimetilimidazolijs-2-karboksilāta sintēžu izvērtējums.....	22
3.2. Dimetilmaleāta pievienošana dažādiem imidazola atvasinājumiem.....	26
3.3. 2-(N-Imidazolo)-butāndiskābes dimorfolīda sintēzes iznākums	29
SECINĀJUMI	32
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	33
PATEICĪBAS	37
PIELIKUMI.....	38
1. pielikums	
2. pielikums	
3. pielikums	

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

AEŠH-MS – augsti efektīvā šķidrumu hromatogrāfija ar massektīvu detektoru

¹³C KMR – oglekļa kodolmagnētiskā rezonanse

ddq – 2,3-dihloro-5,6-diciano-1,4-benzohinons

¹H KMR – protonu kodolmagnētiskā rezonanse

IS – infrasarkanā spektroskopija

NHK – N-heterocikliskie karbēni

IEVADS

Mūsdienās litija jonu baterijās, tiek izmantoti viegli gaistoši un uzliesmojoši elektrolīti, kas var potenciāli apdraudēt cilvēku veselību, tāpēc arvien tiek meklēti veidi, kā aizstāt šos elektrolītus ar drošākiem, dabai draudzīgākiem elektrolītiem. Jonu šķīdumiem piemīt visas īpašības, kas varētu šos elektrolītus aizstāt. Tie ir dabai draudzīgi, nav gaistoši vai uzliesmojoši, tiem ir augsta termālā stabilitāte un laba elektrovadītspēja [1]. Ņemot vērā to, ka jonu šķīdumus ir iespējams pielāgot vajadzīgajam mērķim, tad ir iespējams tos izmantot litija jonu baterijās un izveidot tos tā, lai tie darbotos labāk, nekā līdz šim izmantotie elektrolīti. Uz imidazola bāzes veidotiem jonu šķīdumiem ir augstāka elektrovadītspēja, nekā uz citu katjonu bāzes sintezētiem jonu šķīdumiem [2].

Dimetilmaleāts ir daudzpusīgs reaģents tā π elektronu sistēmas un 2 estera daļu dēļ. Šim reaģentam ir iespējama Mihaela tipa pievienošana [3] π elektronu sistēmas dēļ, un esteru molekulas ir iespējams pāresterificēt, hidrolizēt, veidot amīdus un citus esteru atvasinājumus elektrofilās karbonilgrupas dēļ, kā arī ir iespējama Dīlsa-Aldera reakcija [4] un citas. Šo īpašību dēļ dimetilmaleāts tiek uzskatīts par iespējamu reaģentu imidazola un to atvasinājumu derivatizēšanā, lai vēlāk būtu iespējams iegūto produktu pielāgot lietošanai litija jonu baterijās kā potenciālu elektrolītu.

Darba mērķis:

Izpētīt dažādas pievienošanas reakcijas dimetilmaleātam, izmantojot imidazolu un tā atvasinājumus, kā arī sintezēt jonu šķīdumus no iegūtajiem produktiem.

Darba uzdevumi:

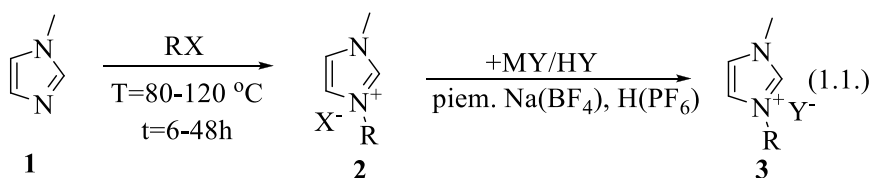
1. Apkopot literatūru par iespējamām reakcijām ar dimetilmaleātu, jonu šķīdumiem un to izmantošanu litija jonu baterijās.
2. Pārbaudīt imidazola un tā atvasinājumu reaģētspēju ar dimetilmaleātu un sintezēt dimorfolīdu no iegūtā produkta.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Jonu šķidrumu sintēze un izmantošana

Jonu šķidrums ir organisks savienojums, kurš sastāv tikai no joniem, kura kušanas temperatūra ir mazāka par 100 °C [5]. Kā pirmais šāda veida savienojumus atklāja Pauls Valdens, kurš tajā laikā pētīja neūdens šķīdumu elektrovadītspēju. Viņš 1914. gadā atklāja, ka [Et₃NH][NO₃] kušanas temperatūra ir 12 °C, kas arī bija pirmais atklātais protonais jonu šķidrums. Pauls Valdens centās pētīt šāda veida savienojumu molekulas izmēra attiecību pret to elektrovadītspēju [6]. 20 gadsimta beigās interese par jonu šķidrumiem pastiprinājās. 1980. gadu sākumā Džona Vilkesa (*John Wilkes*) grupa pirmo reizi ierosināja lietot 1,3-dialkilimidazolija katjonus jonu šķidrumu sintēzē [6].

Dialkilimidazolija jonu šķidrumi tiek sintezēti, alkilējot 1-metilimidazolu (**1**). Biežāk izmantotie alkilētāji jonu šķidrumu sintēzē ir dialkilsulfāts, dialkilkarbonāts, alkiltrifluorometānsulfonāts, kas dotu attiecīgi alkilsulfātu, alkilkarbonātu, trifluorometiānsulfonātu kā anjonus, bet ir iespējams izmantot arī halogēnalkānus alkilēšanas reakcijā, lai iegūtu halogēnīda jonu saturošus jonu šķidrumus, kuriem var piemist Luisa skābes īpašības. Ja mērķa savienojumā ir izvēlēts tāds jonu šķidruma anjons, kuru nevar iegūt alkilēšanas reakcijas rezultātā, var veikt jonu apmaiņu [7].



Jonu šķidrumus var izmantot kā šķīdinātājus ķīmisko pārvērtību veikšanai. Šos savienojumus ir iespējams pielāgot gan polāru, gan nepolāru savienojumu šķīdināšanai. Tā kā jonu šķidrumi ir lādēti, tie ar substrātu var mijiedarboties arī elektrostātiski. Joniskās dabas dēļ tie nav gaistoši un līdz ar to arī labai draudzīgi [8]. Daudzi jonu šķidrumi ir higroskopiski, kas apgrūtina to sintēzi un attīrīšanu.

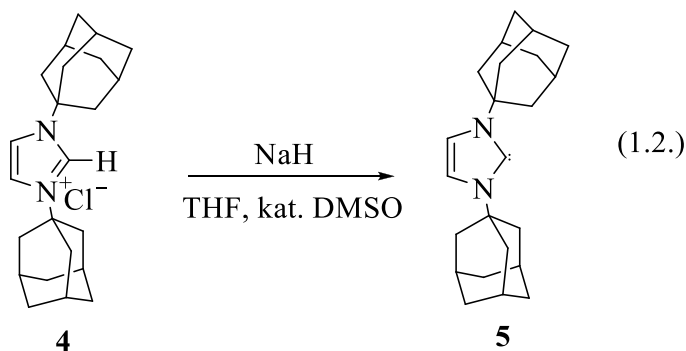
Jonu šķidrumus organiskajā sintēzē var izmantot trīs dažādos veidos: jonu šķidrumus, kuri satur alumīniju, izmanto kā Luisa skābes, jo to skābumu ir iespējams pielāgot reakcijas vajadzībām, tos var izmantot katalītiskās reakcijās un specifiskus jonu šķidrumus var izmantot kā ligandus katalīzē, katalizatorus, kā arī metālu jonu ekstrahēšanā [9]. Toms Veltons 2004. gadā ir publicējis rakstu par heksametilbenzola elektroķīmisku oksidēšanu etilpiridīnija bromīda – alumīnija(III) hlorīda jonu šķidruma klātienē. Šajā eksperimentā tika iegūts reakcijas produktu maisījums, kas sastāvēja no penta-, tetra- un tri- aizvietota benzola kā arī bija izveidojies difenilmetāns. Autori izvirzīja teoriju, ka šāds maisījums izveidojās Frīdela-

Kraftsa tipa reakciju rezultātā [10]. Ranu un Banerje 2005. gadā atklāja, ka 1-butil-3-metilimidazolijs hidroksīdu var izmantot Mihaela pievienošanas reakciju katalizēšanai, kurās izmanto 1,3-dikarbonilsavienojumus, cianoesterus, nitroalkānus, kurus pievieno konjugētiem ketoniem, karbonskābju esteriem un nitriliem [11]. Jonu šķīdumi tiek izmantoti arī Heka [12], Knēvenāgela [13], Henrija [14] un citās reakcijās.

Jonu šķīdumi tiek izmantoti arī daudzu elektroķīmisku procesu veicināšanā. 1-Butil 3-metilimidazolijs tetrafluoroborāts un heksafluorofosfāts tiek izmantots ūdens elektrolīzē aizstājot elektrolītu šķīdumus to labās elektrovadītspējas dēļ [15]. Jonu šķīdumus sāk izmantot arī litija jonu baterijās. Šobrīd visbiežāk izmantotais savienojums ir LiCoO_2 , kur katods ir kobalta oksīds un anods ir grafiits. Katods ir izvietots kārtās, starp kurām izlādes laikā no katoda uz anodu pārvietojas litija joni. Šādas sistēmas trūkumi ir zema termiskā stabilitāte, ierobežota enerģētiskā izturība un īss izmantošanas ilgums [16]. Lai novērstu šos trūkumus, tiek pētītas jonu šķīdumu izmantošanas iespējas un priekšrocības šajā jomā. Dažādi N-dialkilpirolidīnija bis(trifluorometilsulfonil)imīdi var tikt izmantoti litija jonu baterijās. Šie savienojumi ir dabai draudzīgi un nav gaistoši to zemā tvaiku spiediena dēļ, kā arī tos var izmantot kā elektrolītus litija jonu baterijās, un šādām baterijām piemīt laba elektrovadītspēja [17].

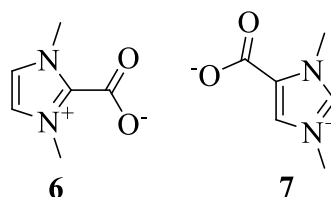
1.2. N-Heterociklisku karbēnu sintēze no jonu šķīdumiem

NHK ir netirāli, N-heterocikliski savienojumi, kuros ir divvērtīgs ogleklis, kuram ir 6 elektroni ārējā enerģijas līmenī. Šāda veida nepiesātinātība, kur neizpildās elektronu okteta likums, veicina šo savienojumu reaģētspēju, bet tajā pašā laikā arī nestabilitāti. Karbēnu sintēze pirmoreiz tika apskatīta jau 1835. gadā [18], tomēr tieši nestabilitātes dēļ pirmo karbēnu izdalīja tikai 1988. gadā, kur tika izdalīts stabils λ^3 -fosfinokarbēna- λ^5 -fosfoacetilēns [19], bet pirmais stablais NHK tika izdalīts 1991. gadā, kad tika sintezēts 1,3-diamantilimidazol-2-ilidēns (**5**) [20].



Pastāv vairāki veidi NHK iegūšanai. Var izmantot stipru bāzi 1,3-dialkilimidazola otrās vietas protona atraušanai [20], kā arī ilidēna iegūšanai var izmantot 1,3-dialkilimidazola-2-

karboksilātu, kuru ir iespējams konkrētos apstākļos dekarboksilēt. Ir izpētīts, ka no 1,3-dimetilimidazolijs-2-karboksilāta var veidoties NHK.



Tommasi un Sorrentino 2006. gadā atklāja, ka 1-metilimidazolam reaģējot ar dimetilkarbonātu temperatūrās līdz 100 °C, veidojas tikai 1,3-dimetilimidazolijs-2-karboksilāts (**6**), bet temperatūrās virs 100 °C veidojas arī tā izomērs – 1,3-dimetilimidazolijs-4-karboksilāts (**7**), kurš ir reakcijas termodinamiskais produkts un līdz ar to arī stabilāks savienojums [21]. Savienojums **6** ir satbils tīrā ūdenī un sausā acetonitrilā, bet abu šķīdinātāju maisījumā strauji sadalās, veidojot NHK, kurš uzreiz tiek protonēts maisījumā esošā ūdens dēļ [22].

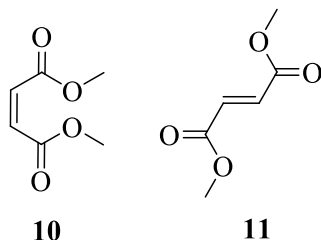
NHK visbiežāk izmanto par ligandu pārejas metālu katalizatoros. Katalizatorus ar šāda veida ligandiem parasti izmanto tādu reakciju paātrināšanā, kurās izmanto kādu skābekli saturošu bāzi. Bāze šādās reakcijās ir vajadzīga, lai aktivētu substrātu, piemēram, transmetalēšanas solī Suzuki reakcijā, vai skābes neitralizēšanā, C-C vai C-heteroatoma saišu veidošanās reakcijās, Heka reakcijā un citās [23].

NHK savu stereokīmisko un elektronisko īpašību dēļ ir kļuvuši par noderīgiem ligandiem pārejas metālu katalizētās reakcijās. NHK vara saturošu katalizatoru saimē ir kļuvuši par produktīviem ligandiem. Vara un NHK kompleksie savienojumi ir iedalīti divās grupās: neitrālie mono-NHK, piemēram, $[Cu(X)(NHK)]$, kur X ir halogēns, acetāts, vai hidroksīds, un katjonie bis-NHK atvasinājumi, piemēram, $[Cu(NHK)(L)(Y)]$, kur L ir NHK vai PR_3 un Y ir PF_6 vai BF_4 [24].

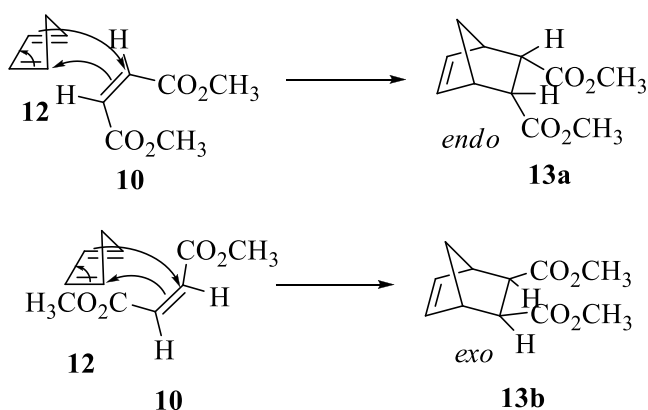
NHK ligandu ieviešana pārejas metālu katalizatoros var notikt ar Ag_2O . NHK vispirms izveido komplekso savienojumu ar sudrabu. Šādos kompleksos savienojumos var notikt ligandu apmaiņa starp Pd vai Au katalizatoriem [25]. Vēlāk tika atklāts, ka šādā veidā var iegūt Rh, Cu, Ru un Ir katalizatorus ar NHK ligandiem. Pēc šādas metodes sintezēti katalizatori var dot dažādus reakcijas blakusproduktus, piemēram Ag ierosinātu C-C saites saraušanu imidazola prekursoros [26].

Zn organisko savienojumu reaģenti ir bieži sastopami konjugētu sistēmu pievienošanā. Asimetrisku konjugātu pievienošanu padara iespējamu uz fosforamidīta-Cu bāzēta sistēma. Pirmo efektīvo 1,4-pievienošanas reakciju aprakstīja jau Vudvards (*Woodward*) [27]. Tika pētīta cikloheksēnona un $ZnEt_2$ reakcija vara triflāta un sudraba katalizatora klātienē, kur viens ligands bija N,N' -bis[2,4,6-(trimetil)fenil]imidazolijs-2-ilidēns, un tika iegūts

iespējami *cis*- un *trans*- izomēri. Šīs skābes *cis*- izomērs ir maleāts **10**, bet *trans*- izomērs – fumarāts **11**. Tā kā fumarāti ir termodinamiski stabilāki, tos var iegūt no maleātiem izomerizācijas reakcijas rezultātā.

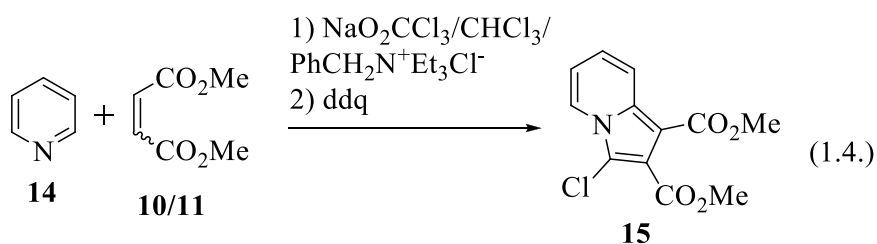


Izmantojot dimetilmaleātu (**10**), var veikt dažādas reakcijas. Viena no tām ir Dīlsa-Aldera reakcija, kurā tas tiek izmantots kā dienofils ciklopievienošanas reakcijā. Dimetilmaleāta (**10**) π elektronu sistēma palielina šīs molekulas stabilitāti un samazina nukleofilitāti, bet šī īpašība neietekmē reakcijas produkta veidošanos. Dīlsa-Aldera reakcijas var notikt divējādi, radot divus produkta izomērus, proti, produkta *cis*- un *trans*- izomērus. Ja notiek *syn*- jeb *endo*-pievienošana, rodas *cis*- izomērs, bet, ja notiek *anti*- jeb *exo*-pievienošana, rodas *trans*- izomērs. Tā kā dimetilmaleāta (**10**) konformācija ir nemainīga, Dīlsa-Aldera reakcijā rodas tikai produkta *cis*- izomērs, jo dimetilmaleāts ir but-2-ēn-1,4-diskābes dimetilestera *cis*- izomērs [4].

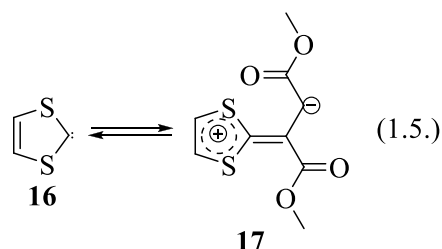


1.2. att. Dīlsa-Aldera reakcijas mehānismi *endo*- un *exo*- produktu iegūšanai

Dimetilmaleātu (**10**) vai dimetilfumarātu (**11**) var izmantot arī piridīnija ilīdu sintēzē. Karbēniem reaģējot ar dažādi aizvietotiem piridīniem, veidojas slāpekļa ilīdi, kurus var stabilizēt, izmantojot aktivētus alkēnus. Apstrādājot dažādi aizvietotus piridīnus ar dimetilmaleātu (**10**) vai dimetilfumarātu (**11**), kā arī ar nātrija trihloracetātu, veidojas dihidroindolizīni [30].



Dimetilmaleāta (**10**) izmomerizācijas reakcijā ir iespējams izmantot karbēnus. Tā kā karbēns ir nukleofils, tas var pievienoties dimetilmaleātam Mihaela tipa pievienošanas reakcijā, kas būtu apgriezēnska, kurā vispirms rodas cviterjons, kurš pastāv pietiekami ilgi, lai notiktu saites rotācija [3]. Harzlers 1970. gadā publicēja rakstu par to, ka notika dimetilmaleāta izomerizācijas reakcija, izmantojot 1,3-ditiofēna karbēnu (**16**) [31].

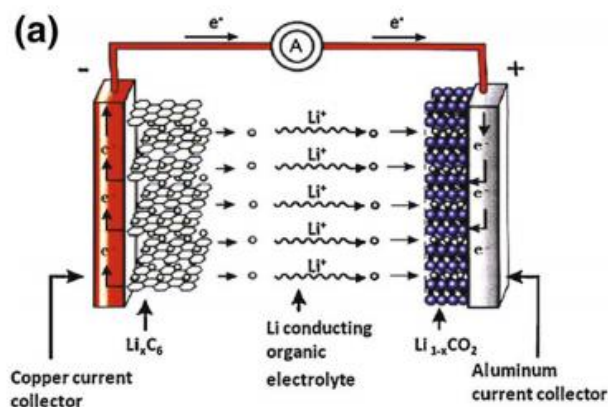


1.4. Jonu šķidrumu lietošana enerģijas akumulatoros

Jonu šķidrumu izmantošanai atkārtojami uzlādējamās baterijās ir vairākas priekšrocības. Tie nav uzliesmojoši, tiem ir zems tvaiku spiediens, augsta termālā stabilitāte, laba elektroķīmiskā stabilitāte, zema toksicitāte, salīdzinoši augstas kušanas temperatūras, kas palielina šķidruma viskozitāti, augsts jonu saturs, tos ir iespējams pielāgot jebkuram materiālam, kā arī nav nepieciešami šķīdinātāji, jo pats jonu šķidrums pilda šo funkciju [32]. Šobrīd populārākās baterijas ir litija jonu baterijas, kuras arī visbiežāk tiek izmantotas telefonos, fotoaparātos un citās elektroiekārtās ar atkārtojami uzlādējamu bateriju, un jonu šķidrums var padarīt šos akumulatorus drošākus un ilgtspējīgākus.

Mūsdienu litija jonu baterijās par katodu parasti izmanto kāda metāla oksīdu, bet par anodu izmanto grafitu. Pēdējos gados arvien biežāk notiek augsta sprieguma katodu (>4V) un augstas kapacitātes anodu pilnveidošana [1]. Kā elektrolītus jaunākajās litija jonu baterijās izmanto organiskus karbonātus, piemēram, etilēnkarbonātu, dietilkarbonātu, etilmetilkarbonātu, un kādu litija sāli. Viena no šādu elektrolītu sistēmu priekšrocībām ir laba jonu vadītspēja, bet tām ir arī daudz trūkumu, piemēram, elektrolīti ir gaistoši un viegli uzliesmojoši. Šīs īpašības samazina temperatūras diapazonu, kurā var strādāt ar šāda veida akumulatoriem [33]. Šo iemeslu dēļ notiek darbs pie jaunu elektrolītu ieviešanas litija jonu baterijās, kas uzlabotu to drošību un palielinātu to izmantošanas temperatūras diapazonu.

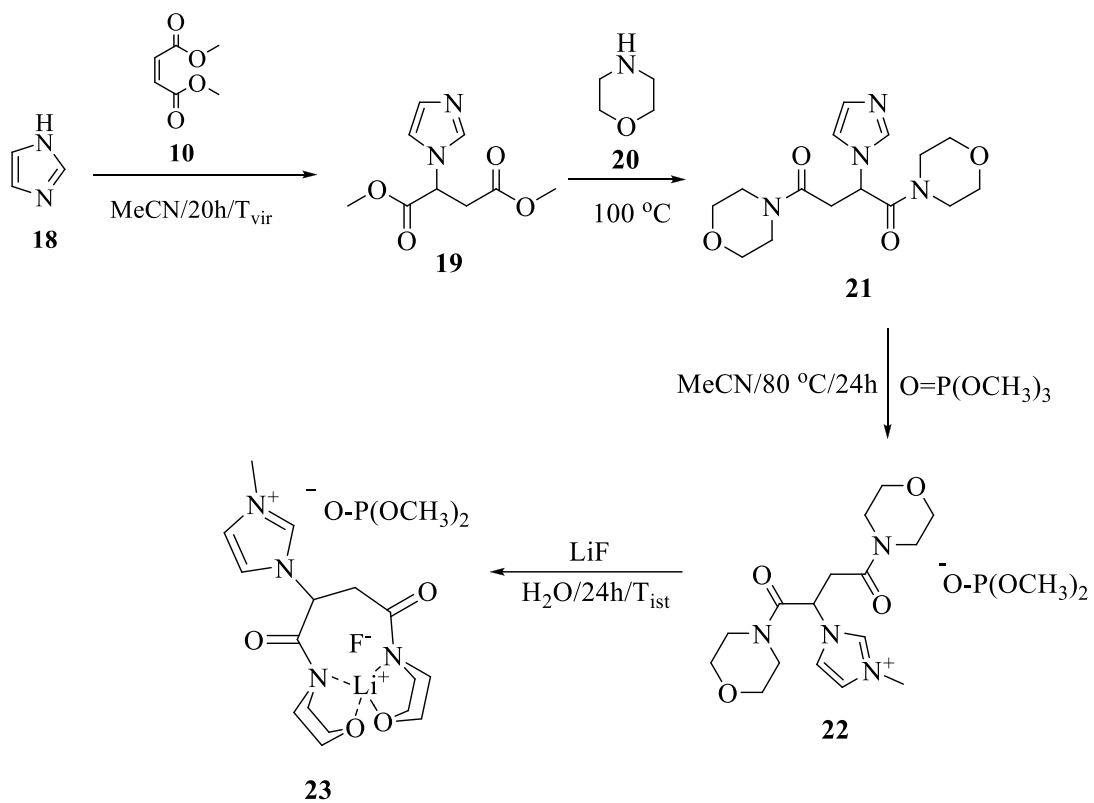
Minēto elektrolītu aizstāšanai tiek ieviesti jonu šķidrums, kuru īpašības atbilst iepriekš minēto kritēriju izpildei [34].



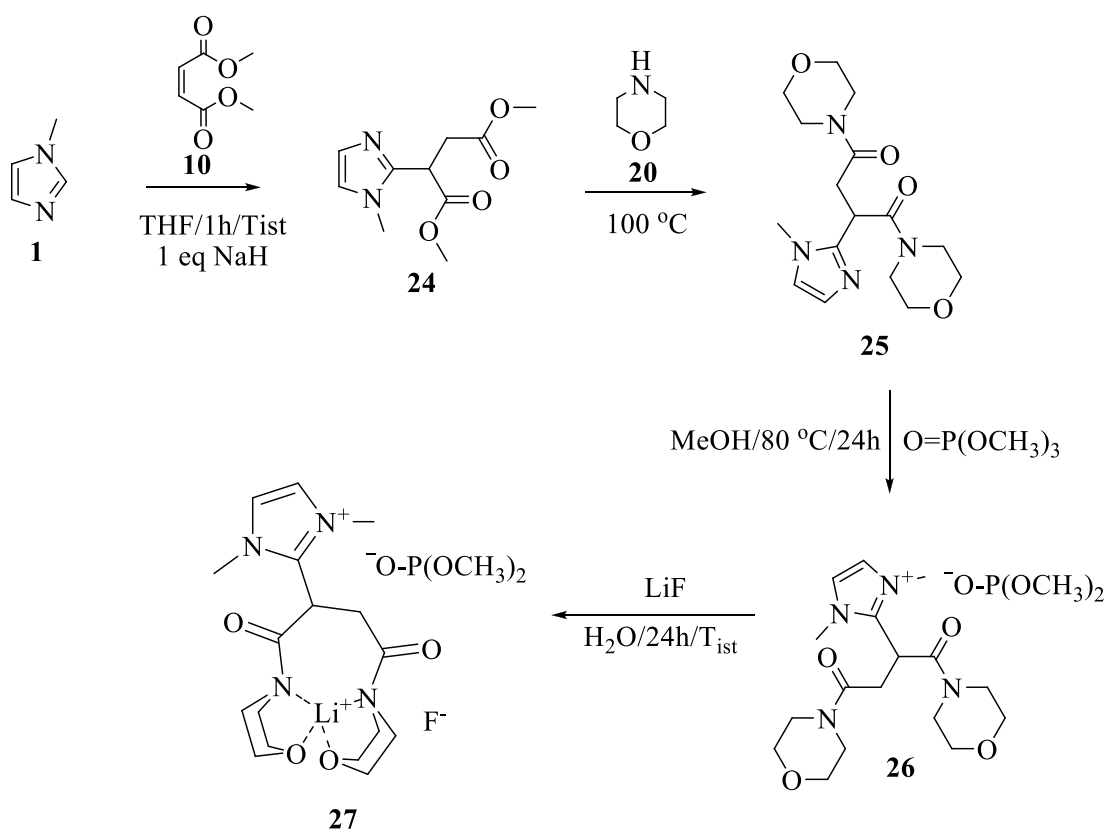
1.3.att. Litija jonu baterijas uzbūve [34]

Šobrīd tiek intensīvi pētīta gan protonu, gan aprotonu jonu šķidrums izmantošana litija jonu baterijās. Tiek pētīta imidazolija, pirolidīnija, piperidīnija un citu katjonu saturošu jonu šķidrums izmantošana tajās, kā arī katjona-anjona sadarbības ietekme uz paša jonu šķidruma elektrovadītspēju, gaistamību, termālo stabilitāti un citām īpašībām. Izmantojot jonu šķidrumus ar imidazolija katjoniem par elektrolītiem litija jonu baterijās, tiem ir augstāka elektrovadītspēja, bet šim mērķim izmantojot pirolidīnija vai piperidīnija katjonus, panāk augstāku elektroķīmisko stabilitāti [2]. Arī no jonu šķidrumā izmantotā anjona ir atkarīgas tā elektroķīmiskās un termālās īpašības. Jonu šķidrumā izmantojot PF_6^- anjonu, tā termiskā stabilitāte ir zemāka, nekā izmantojot bis(trifluorometil)sulfonimīda anjonu (TFSI⁻). Aprotonu jonu šķidrumu, kuru anjons ir bis(fluorosulfonyl)imīds (FSI⁻), viskozitāte ir zemāka nekā tādos jonu šķidrumos, kuru anjons ir TFSI⁻ [35]. Tā kā viena no jonu šķidrumu labajām īpašībām ir to pielāgojamība dažādiem mērķiem, tad šādām sistēmām ir liels potenciāls izmantošanai baterijās par elektrolītiem, kā arī, ņemot vērā minētos piemērus, ir iespējams paredzēt to īpašības.

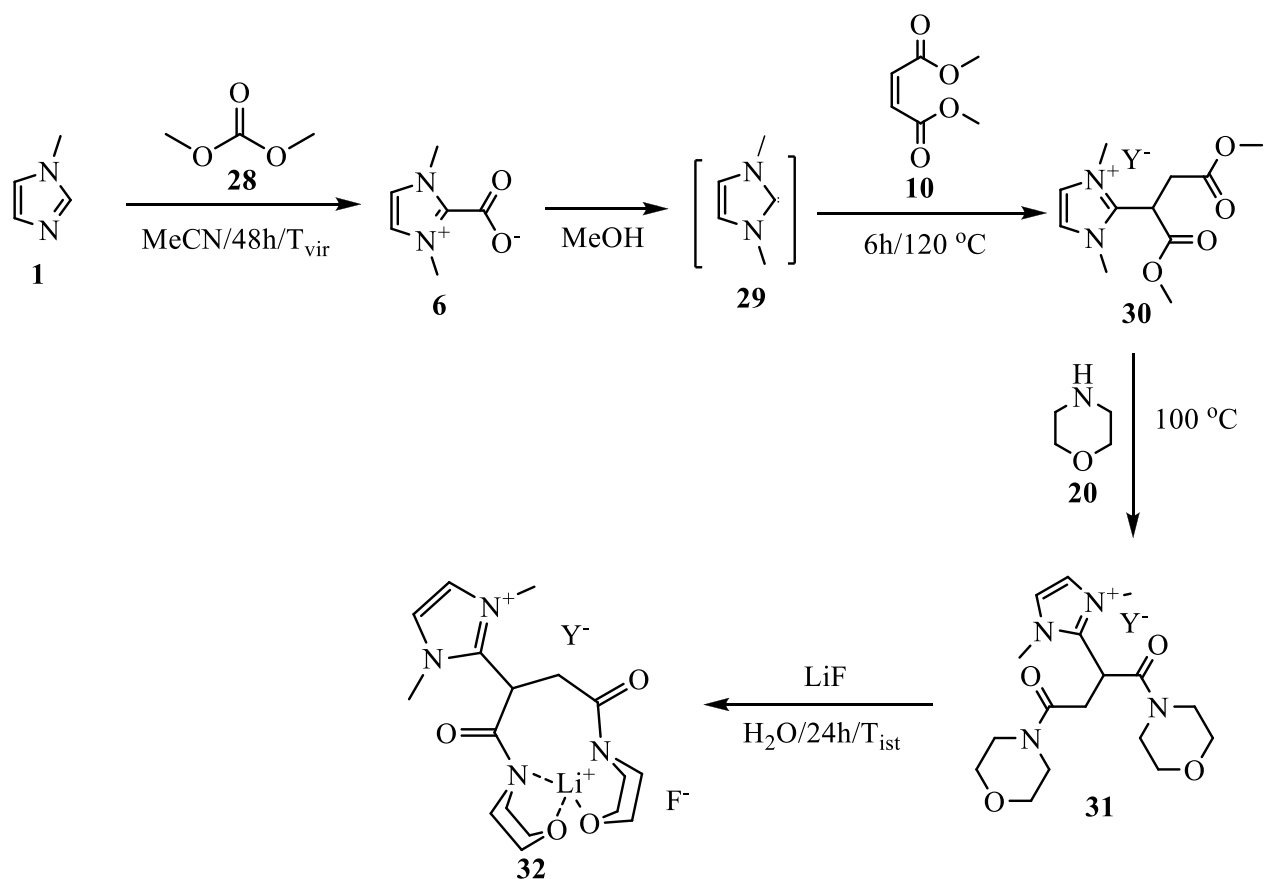
1,3-Dialkilimidazolija jonu šķidrumu pētīšana un to izmantošana elektroķīmijā šobrīd tiek pētīta gan eksperimentāli laboratorijā [36], gan teorētiski, izmantojot DFT aprēķinus [37]. Šādu jonu šķidrumu priekšrocība ir tas, ka 1,3-dialkilimidazolija katjonu otrās vietas protons ir pieejamāks, nekā citos N-heterocikliskos savienojumos, un, ieviešot šajā vietā kādu nukleofilu aizvietotāju, ir iespējams panākt lādiņa delokalizāciju katjonā un uzlabot reducēšanās stabilitāti šādos jonu šķidrumos [38].



1.4.att. Plānotā reakcijas shēma imidazola pievienošanai dimetilmaleātam



1.5.att. Plānotā reakcijas shēma N-metilimidazola pievienošanai dimetilmaleātam



1.6.att. Plānotā reakcijas shēma 1,3-dimetilimidazolij-2-karboksilāta pievienošanai dimetilmaleātam

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotie reaģenti, šķīdinātāji, palīgvielas

- Acetonitrils – CH_3CN , 98%, LabScan, (GHS02, GHS07, H225, H302, H312, H332, H319), žāvēts ar CaH_2 , destilēts;
- dietilēteris – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, analītiski tīrs, Chempur, (GHS02, GHS07, H224, H302, H336), žāvēts ar P_2O_5 , destilēts;
- dihlormetāns – CH_2Cl_2 , analītiski tīrs, Chempur, (GHS07, GHS08, H315, H319, H336, H351), žāvēts ar P_2O_5 , destilēts;
- dimetilmaleāts – $\text{CH}_3\text{OCOCH}=\text{CHCOOCH}_3$, 96%, Alfa Aesar, (GHS07, GHS08, H302, H317, H319, H335, H373);
- dimetiloksalāts – $\text{CH}_3\text{OCOCOOCH}_3$ 99%, Alfa Aesar, (GHS07, H319);
- dimetilsulfoksīds – $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $\geq 99\%$, Chempur, (H227);
- 1,4-dioksāns – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 99,5%, Alfa Aesar, (GHS02, GHS07, GHS08, H225, H319, H335, H351), žāvēts ar KOH , destilēts;
- etilacetāts – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\geq 99,5\%$, LabScan, (GHS02, GHS07, H225, H319, H336), žāvēts ar P_2O_5 , destilēts;
- fosfora pentoksīds – P_2O_5 , 99%, Merck, (GHS05, H314);
- imidazols – $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, 99%, Merck, (GHS05, GHS07, GHS08), pārkristalizēts no etanola;
- kalcija hidrīds – CaH_2 , 95%, Alfa Aesar, (GHS02, H260);
- kālija hidroksīds – KOH , 90%, Chempur,
- kālija *treš*-butoksīds – $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$, 99%, Alfa Aesar, (GHS02, GHS05, H228, H260, H314);
- metanols – CH_3OH , analītiski tīrs, Chempur (GHS02, GHS06, GHS08, H225, H301, H331, H370);
- N-metilimidazols – $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 99%, Merck, (GHS05, GHS06, H302, H311, H314) žāvēts ar CaH_2 , destilēts 4 mmHG spiedienā, viršanas temperatūra šādā spiedienā bija 53-57 °C;
- morfolīns – $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$, 99%, Merck, (GHS02, GHS05, GHS06, H226, H302, H311, H314, H331), žāvēts ar CaH_2 , destilēts;
- nātrija hidrīds – NaH , 57-63% dispersija minerāleļļā, Alfa Aesar, (GHS02, H260);
- nātrijs – Na , 99,9%, Alfa Aesar, (GHS02, GHS05, H260, H314);
- pallādijs acetāts – $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$, 98%, Sigma Aldrich, (GHS05, H318);

- tetrahidrofurāns – C_4H_8O , analītiski tīrs, Fluorochem, (GHS02, GHS07, GHS08, H225, H302, H319, H335, H351), žāvēts ar P_2O_5 , destilēts;
- toluols – $C_6H_5CH_3$, 99%, Merck, (GHS02, GHS07, GHS08, H225, H304, H315, H336, H361d, H373);
- trietilamīns – $(C_2H_5)_3N$, 99%, Alfa Aesar, (GHS02, GHS05, GHS06, H225, H302, H311, H331, H314, H335), žāvēts ar CaH_2 , destilēts.

2.1.tabula

Darbā izmantoto vielu fizikālās īpašības [28]

Viela	M, g·mol ⁻¹	ρ, g·cm ⁻¹	T _{kuš} °C	T _{virš} °C
acetonitrils	41,05	0,79	-45	82
dietilēteris	74,12	0,71	-116	35
dihlormetāns	84,93	1,33	-97	40
dimetilmaleāts	144,13	1,15	-17	205
dimetiloksalāts	118,09		54	166
dimetilsulfoksīds	78,13	1,10	19	189
1,4-dioksāns	88,11	1,03	12	101
etilacetāts	88,11	0,90	-84	77
fosfora pentoksīds	141,94		340	
imidazols	68,08		90	256
kalcija hidrīds	42,09		190	
kālija hidroksīds	56,11		361	
kālija <i>treš</i> -butoksīds	112,21		257	
metanols	32,04	0,79	-98	65
N-metilimidazols	82,10	1,03	-6	198
morfolīns	87,12	1,00	-6	129
nātrija hidrīds	24,00		800	
nātrijs	22,99		98	
pallādijs acetāts	224,51		220	
tetrahidrofurāns	72,11	0,89	-108	66
toluols	92,14	0,87	-93	110
trietilamīns	101,19	0,73	-115	89

2.2. Izmantotā aparatūra un iestatījumi

Produktu un izejvielu ^1H KMR un ^{13}C KMR spektrus uzņēma DMSO- d_6 , CDCl_3 , D_2O , $\text{CH}_3\text{OH}-d_4$, šķīdumos, izmantojot KMR spektrometru *Bruker Fourier 300* MHz. Norādītos šķīdinātājus izmantoja kā iekšējos standartus, pret kuriem tika mērītas ķīmiskās nobīdes.

Infrasarkanā spektra uzņemšanai izmantoja iekārtu *PerkinElmer FT-IR/FIR Spectrometer Frontier*. Spektrus uzņēma no 4000 līdz 600 cm^{-1} diapazonā ATR režīmā.

Reakciju maisījumu analīzei izmantoja AEŠH *Waters Alliance 2690* hromatogrāfu, kurš aprīkots ar masselektīvu detektoru *Waters Micromass Quattro Micro API*, tā skenēšanas diapazons – no 70 līdz 500 m/z vienībām, kolonna *Waters X-terra C18* (2,1·150 mm, 3 μm), tā netika sildīta hromatogrammas laikā. Kustīgā fāze – 0,1% HCOOH šķīdums ūdenī (A) un 0,1% HCOOH šķīdums acetonitrilā (B), kustīgās fāzes plūsmas ātrums – 20 mL/min. Eluēšanas veids – gradients.

2.2. tabula

Eluēšanas gradienta apstākļi

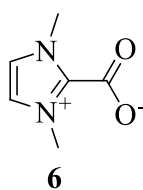
Laiks, min	B, %
0	2
10	90
20	90

1 mg parauga atšķaida ar ūdeni līdz 10 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ koncentrācijai. Elektroizsmidzināšanas jona avota parametri: parauga jonizācijas režīms EI $^+$: kapilāra spriegums – 3,2 kV, konusa spriegums – 25 kV, ekstraktora spriegums – 1 V, jonu avota temperatūra – 100 °C, desolvatācijas temperatūra – 400 °C, desolvatācijas gāzes plūsmas ātrums – 400 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. Kopējās jonu strāvas hromatogrammu apstrādā, izmantojot *MASSLYNX 4.1* programmu.

Vielas attīrīja izmantojot *BIOTAGE Isolera One* automātisko *flash* hromatogrāfu.

2.3. 1,3-Dimetilimidazolijs-2-karboksilāta sintēze

1. variants



Izkarsētā 10 ml spiediena ampulā ielēja N-metilimidazolu (**1**) (1,71 ml, 21,4 mmol) un dimetilkarbonātu (**28**) (2,41 ml, 28,5 mmol) un 3 ml metanola. Reakcijas maisījumu izskaloja ar argonu un 48 stundas karsēja 90 °C temperatūrā. Pēc reakcijas beigām iegūto šķīdumu pārnesa izkarsētā 12,5 ml

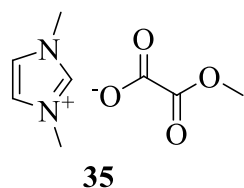
apaļkolbā un ietvaicēja šķīdinātāju. Iegūtās nogulsnes 2 reizes skaloja ar 5 ml sausa etilacetāta un filtrēja, izmantojot paaugstinātu argona spiedienu. Ieguva 0,80 g, (25,7%) iedzeltena, kristāliska savienojuma **6**.

2. variants

Izkarsētā 12,5 ml apaļkolbā ievietoja N-metilimidazolu (**1**) (1,14 ml, 14,3 mmol) un dimetiloksalātu (**34**) (2,70 g, 22,8 mmol). Apaļkolbu noslēdza ar septu un reakciju veica argona atmosfērā 3 stundas. Pēc reakcijas beigām iegūtās nogulsnes 3 reizes skaloja ar 5 ml sausa acetonitrila. Reakcijas produktu žāvēja, izmantojot rotācijas ietvaicētāju, un uzglabāja vakumeksikatorā. Ieguva 1,05 g (53%) iedzeltena, kristāliska savienojuma **6**.

Savienojuma **6** ^1H KMR spektrs: (300 MHz, D_2O , δ) 3.97 (s, 6H), 7.36 (s, 2H) m.d.;
savienojuma **6** IS (ATR, cm^{-1}): 3104 (C=N), 2975 (C-H), 1643 (C=O).

2.4. 1,3-Dimetilimidazolijs metiloksalāta sintēze

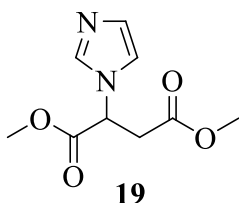


35

Izkarsētā 10 ml spiediena ampulā ievietoja N-metilimidazolu (**1**) (1,14 ml, 14,3 mmol) un dimetiloksalātu (**34**) (2,70 g, 22,8 mmol). Ampulu noslēdza un karsēja glicerīna vannā 125 °C 3 stundas. Iegūto reakcijas maisījumu 3 reizes skaloja ar 5 ml sausa acetonitrila. Ieguva 1,45 g (73%) savienojuma **35** kā iedzeltenu eļļu.

Savienojuma **35** ^1H KMR spektrs: (300 MHz, CDCl_3 , δ) 3.70 (s, 3H), 3.98 (s, 6H), 7.40 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 10.54 (s, 1H) m.d.

2.5. Dimetil-2-imidazo-1-ilsukcināta sintēze



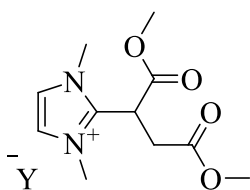
19

Izkarsētā 25 ml apaļkolbā ievietoja imidazolu (**18**) (0,19 g, 2,83 mmol), dimetilmaleātu (**10**) (0,30 ml, 2,35 mmol) un 4,5 ml sausa acetonitrila. Kolbu savienoja ar atteces dzesinātāju un CaCl_2 caurulīti, un reakcijas maisījumu vārīja 20 stundas. Reakcijas beigās šķīdinātāju ietvaicēja un iegūto dzeltenbrūno eļļu 15 minūtes maisot skaloja ar 10 ml sausa dietilētera. Šķīdinātāju dekantēja no tajā neizšķīdušās eļļas. Reakcijas produkta attīrīšanai izmantoja tiešās fāzes kolonnu hromatogrāfiju, par eluentu izmantojot dihlormetānu un metanolu attiecībā 97:3. Ieguva 0,36 g (72%) dzeltenas eļļas **19**.

Savienojuma **19** ^1H KMR spektrs (300 MHz, CDCl_3 , δ): 2.98 (dd, $J=16.9$; 7.6 Hz, 1H), 3.26 (dd, $J=16.9$, 6.7 Hz, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 5.24 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 6.98 (t, $J=1.3$ Hz, 1H), 7.08 (t, $J=1.1$ Hz, 1H), 7.57 (t, $J=1.1$ Hz, 1H) m.d.;

savienojuma **19** IS (ATR, cm^{-1}): 3115 (C=N), 2955 (C-H), 1733 (C=O), 1227 (C-N).

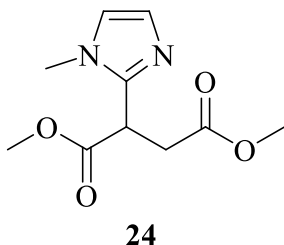
2.6. 1,3-Dimetilimidazolijs-2-dimetilsukcināta sāls sintēze



Izkarsētā 25 ml apaļkolbā, kas savienota ar atteces dzesinātāju un CaCl_2 caurulīti, ievietoja 1,3-dimetilimidazolijs-2-karboksilātu (**6**) (1,16 g, 8,29 mmol), ielēja dimetilmaleātu (**10**) (1,04 ml, 8,29 mmol), 5 ml MeOH un 5 ml MeCN. Reakcijas maisījumu vārīja 60 minūtes un reakcijas maisījumu ietvaicēja. Radušās nogulsnes 3 reizes skaloja ar 5 ml etilacetāta un filtrēja pazeminātā spiedienā. Reakcijas produkta attīrīšanai bija iespējams izmantot arī sausu MeCN, THF un 1,4-dioksānu. Ieguva 0,89 g (45%) baltas kristāliskas vielas, kas nebija vēlams savienojums **30**, bet bija radies NHK dimerizācijas produkts **36**. Šī reakcija tika izmēģināta arī atšķirīgos apstākļos, kuri ir apkopoti 3.6. tabulā.

Reakcijas produkta **37** ^1H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d_6 , δ): 3.69 (s, 12H), 7.52 (s, 4H) m.d.

2.7. N-Metilimidazolijs-2-dimetilsukcināta sintēze



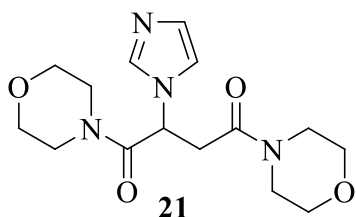
Izkarsētā 25 ml apaļkolbā ar septu ielēja svaigi destilētu N-metilimidazolu (**1**) (1,1 ml, 13,8 mmol), 5 ml sausa THF un NaH (0,66 g, 27,6 mmol), Reakcijas maisījumu maisīja 30 minūtes istabas temperatūrā, argona atmosfērā. Reakcijas maisījumam pievienoja dimetilmaleātu (**10**) (1,72 ml, 13,8 mmol) un reakcijas maisījumu maisīja istabas temperatūrā 1 stundu. Pēc reakcijas beigām dzelteno šķīdumu filtrēja, un filtrātā radās jaunas nogulsnes, kurs filtrēja atkāroti. Otrās nogulsnes skaloja ar nelielu tilpumu ledus auksta THF. Ieguva 0,48 g (24%) baltas kristāliskas vielas, kas nebija paredzētais savienojums **24**, bet dimetilfumarāts (**11**). Šī reakcija tika izmēģināta arī atšķirīgos apstākļos, kuri norādīti 3.5. tabulā

Reakcijas produkta **11** ^1H KMR spektrs: (300 MHz, CDCl_3 , δ) 3.79 (s, 6H), 7.36 (s, 2H) m.d.;

Reakcijas produkta **11** ^{13}C KMR spektrs: (75 MHz, CDCl_3 , δ) 52.43, 133.50, 165.47 m.d.

2.8. 2-(N-Imidazolo)-butāndiskābes dimorfolīda sintēze

1. variants



Izkarsētā 10 ml mēģenē, kura savienota ar atces dzesinātāju un CaCl_2 caurulīti, ievietoja dimetil-2-imidazo-1-ilsukcinātu (**19**) (0,33 g, 1,55 mmol), morfolīnu (**20**) (0,27 ml, 3,10 mmol) un 2 ml metanola. Reakcijas maisījumu vārīja 20 stundas. Reakcijas beigās šķīdinātāju ietvaicēja, izmantojot rotācijas ietvaicētāju. Ieguva 0,49 g (98%) reakcijas produktu maisījuma.

2. variants

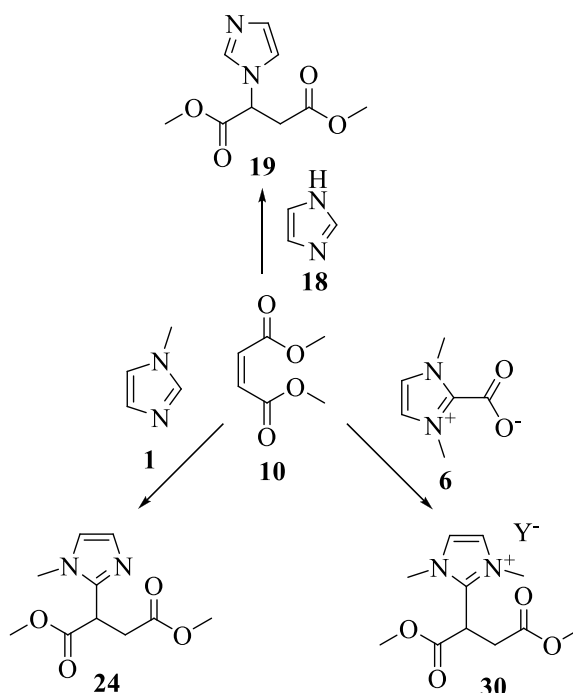
Izkarsētā 10 ml mēģenē ievietoja savienojumu (**19**) (0,36 g, 1,18 mmol) un morfolīnu (**20**) (0,35 ml, 4,02 mmol), un mēģeni noslēdza ar kalcija hlorīda caurulīti. Reakcijas maisījumu karsēja 120 °C temperatūrā 6 stundas. Pēc reakcijas beigām, kad reakcijas maisījums kļuva ļoti viskozs un tumši brūns, to 3 reizes skaloja ar 2 ml dietilētera. Iegūto produktu žāvēja, izmantojot rotācijas ietvaicētāju. Ieguva 0,29g (54%) reakcijas produktu maisījuma.

3. variants

Izkarsētā 25 ml apaļkolbā ielēja morfolīnu (**20**) (1,07 ml, 12,4 mmol), 6 ml THF un kālija *treš*-butoksīda (1,39 g, 12,4 mmol). Reakcijas maisījumu maisīja 30 minūtes istabas temperatūrā, pēc tam maisījumam pievienoja savienojumu (**19**) (1,32 g, 6,20 mmol). Reakcijas maisījumu turpināja maisīt 15 minūtes, līdz beidz rasties nogulsnes, un tad tas tika filtrēts pazeminātā spiedienā. Nogulsnes uz filtra skaloja ar nelielu daudzumu auksta THF. Ieguva 1,34 g (67%) reakcijas produktu maisījuma.

3. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

Maģistra darba pētījumā tiek izmēģinātas trīs dažādas imidazola atvasinājumu pievienošanas reakcijas dimetilmaleātam (**10**), proti, imidazola (**18**) pievienošana, izmantojot uz slāpekļa atoma esošo elektronu pāri, karbēna **6** pievienošana, izmantojot heterocikla C₂ vietas oglekļa atoma elektronu pāri, un N-metilimidazola pievienošanas reakcija. Dimetilfumarāta pievienošana imidazolam (**18**) ir aprakstīta literatūrā [39], bet šajā darbā tiek pētītas pievienošanas reakcijas dimetilmaleātam (**10**), tāpēc reakcijas apstākļi mazliet atšķiras no literatūrā aprakstītā.



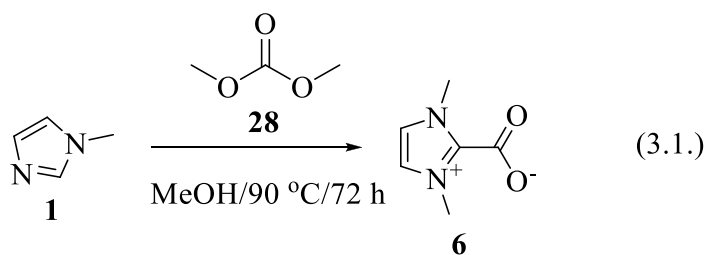
3.1.att. Pētītās pievienošanas reakcijas dimetilmaleātam (**10**)

Vēlējāties pēc dimetilmaleāta (**10**) pievienošanas imidazolam (**18**) tālāk veikt tā estera daļu reakciju ar morfolīnu (**20**), lai pēc tam varētu veidot iegūtā dimorfolīda komplekso savienojumu ar litija jonu. Morfolīnu izvēlējamies, jo litija jons dimorfolīdā varētu koordinatīvi saistīties gan ar morfolīna cikla slāpekļa, gan skābekļa atomu, bet morfolīns (**20**), savukārt, var ieņemt vannas konformāciju, kad tiks veidots kompleksais savienojums ar litiju.

3.1. 1,3-Dimetilimidazolijs-2-karboksilāta sintēžu izvērtējums

Darba ietvaros tika sintezēts savienojums **6** kā potenciāls pievienošanas reaģents dimetilmaleātam (**10**). Tā kā šāda veida citverjons var maigos apstākļos, piemēram, protonā šķīdinātājā istabas temperatūrā vai ūdens un kāda polāra aprotona šķīdinātāja šķīdumā, dekarboksilēties, veidojot karbēnu, tieši šāds reaģents tika sintezēts. Tika izmēģinātas divas

sintēzes savienojuma **6** iegūšanai: par metilēšanas reaģentu izmantojot dimetilkarbonātu (**28**) vai dimetiloksalātu (**33**).



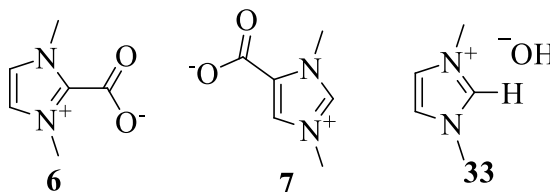
Literatūrā nebija aprakstītā vienota metode savienojuma **6** sintēzei, izmantojot dimetilkarbonātu (**28**), tāpēc reakcijas pilnveidošanai tā tika veikta atšķirīgās temperatūrās. Šo reakciju iznākumi apkototi 3.1. tabulā.

3.1.tabula

N-Metilimidazola alkilēšanas reakcijas iznākums atkarībā no reakcijas vides temperatūras

T, °C	Šķīdinātājs	Reakcijas iznākums, g	Reakcijas iznākums, %
80	MeOH	0,17	5,67
90	MeOH	0,8	26,7
100	MeOH	1,28	42,7
110	MeOH	1,13	37,7
120	MeOH	1,64	54,7

3.1. tabulā redzams, ka, palielinot 3.1. reakcijas vides temperatūru, palielinās arī tās fiziskais iznākums, bet tika novērota arī blakusprodukta – 1,3-dimetilimidazolija-4-karboksilāta (**7**) rašanās. Savienojuma **6** daudzums reakcijas maisījumā tika aprēķināts pēc ¹H KMR integrālo intensitāšu attiecības, ņemot vērā savienojuma **7** kā arī savienojuma **6** dekarboksilēšanas produktu **33**, kuras parādītas 3.2. tabulā. Iznākumu aprēķināšanai tika izmantotas savienojuma **6** un **33** imidazola C₄ un C₅ integrālās intensitātes, kā arī savienojuma **7** imidazola C₅ protons. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.3. tabulā.



Ķīmiskās nobīdes un signālu integrālās intensitātes vērtības sintēzes 3.1. patiesā iznākuma aprēķināšanai

T °C	Šķīdinātājs	nobīde 6	nobīde 7	nobīde 33	Integr 6	Integr 7	Integr 33
80	MeOH	7,364	-	-	2	-	-
90	MeOH	7,365	-	7,403	2		0,14
100	MeOH	7,372	7,717	-	2	0,19	-
110	MeOH	7,374	7,717	-	2	0,18	-
120	MeOH	7,372	7,714	-	2	0,23	-
90	MeOH	7,362	-	-	2	-	-
90	MeCN	7,364	7,718	-	2	0,08	-
90	1,4-dioksāns	7,364	7,718	-	2	0,02	-
90	-	7,368	7,716	7,405	2	0,05	0,22

3.3. tabula

Aprēķinātie patiesie reakcijas iznākumi, ņemot vērā savienojuma 7 rašanos.

T, °C	Šķīdinātājs	6, %	7, %	dekarb %	iznākums, %
80	MeOH	100	0	0	5,7
90	MeOH	100	0	3,50	25,7
100	MeOH	84,03	16,0	0	37,3
110	MeOH	84,75	15,3	0	32,6
120	MeOH	81,30	18,7	0	48,4

Apkopojot 3.1. un 3.3. tabulā parādītos rezultātus, šai reakcijai par labāko tika izvēlēta 90 °C temperatūra, kā arī tika novērots, ka augstākās temperatūrās veidojas vairāk savienojuma 6. Veicot reakciju tieši šajā temperatūrā tika iegūts arī optimālākais rezultāts bez savienojuma 7 rašanās. Veicot šos eksperimentus, tika novērots arī tas, ka 1,3-dimetilimidazolijs-4-karboksilāts (7) ir šīs reakcijas termodinamiskais produkts, bet 1,3-dimetilimidazolijs-2-karboksilāts (6) ir kinētiskais produkts.

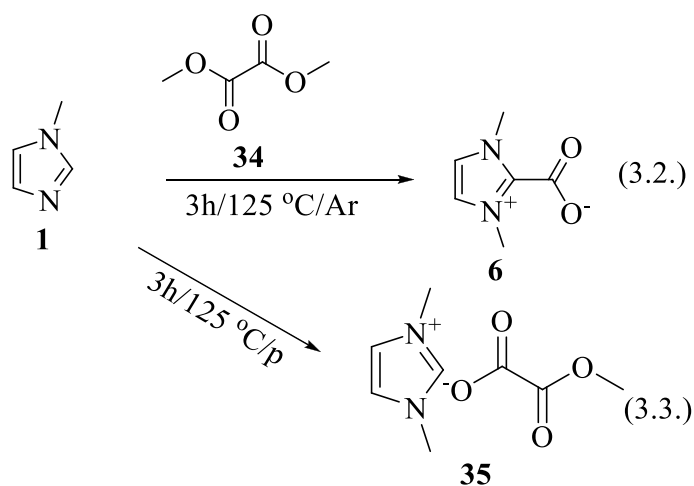
Reakcijas optimizēšanai tā arī tika izmēģināta dažādos šķīdinātājos. Kā jau iepriekš minēts, protonos šķīdinātājos vai tādos, kuri satur ūdeni, 1,3-dimetilimidazolijs-2-karboksilāts (6) dekarboksilējas, veidojot savienojumu 33, tāpēc reakcijai tika izmantoti sausi šķīdinātāji. Tika pārbaudīti acetonitrils, 1,4-dioksāns un metanols, kā arī reakcija tika veikta bez jebkāda šķīdinātāja. Visas šīs sintēzes tika veiktas 90 °C temperatūrā, kura tika atzīta par piemērotāko temperatūru reakcijas veikšanai. Šķīdinātāja optimizācijas eksperimentu rezultāti ir apkopoti 3.4. tabulā.

**N-Metilimidazola alkilēšanas reakcijas iznākums atkarībā no reakcijas vides
temperatūras**

Šķīdinātājs	6, %	7, %	33 %	Iznākums, %
MeOH	100	0	0	22,33
MeCN	92,6	7,4	0	10,33
1,4-dioksāns	98,0	2,0	0	7,00
-	95,2	4,8	5,50	18,00

Veikto eksperimentu rezultāti apstiprina literatūrā [20] izteikto hipotēzi par to, ka mazāk polāros šķīdinātājos šai reakcijai ir zemāks iznākums, kā arī tiek novērota savienojuma **7** veidošanās, tāpēc reakcijas veikšanai par šķīdinātāju tika izvēlēts polārais, protonais šķīdinātājs metanols.

Analizējot šo sintēzi, izmantojot ^1H KMR, tika apstiprināta arī cita literatūrā [20] izvirzīta hipotēze par to, ka reakcijas vēlamais produkts dekarboksilējas “slapjos” organiskos šķīdinātājos. Uzņemot ^1H KMR spektru MeOH- d_4 , kurš vienmēr satur nedaudz ūdens, tika novērots dekarboksilēšanās produkts. Lai izvairītos no šīs problēmas, spektri tika uzņemti D_2O , jo produkts ir stabils tūrā ūdenī un sausā organiskajā šķīdinātājā, bet abu maisījumā notiek dekarboksilēšanas reakcija.

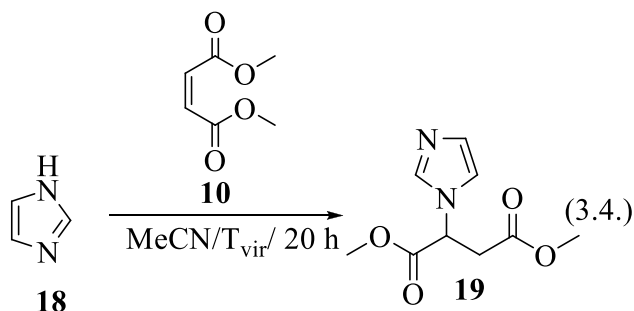


Ar mērķi iegūt augstāku produkta iznākumu N-metilimidazola (**1**) alkilēšana tika veikta, izmantojot dimetiloksalātu par alkilētāju reaģentu. Reakcijas apstākļus jau iepriekš bija pētījusi Amanda Ozola, kad izstrādāja savu maģistra darbu [40], bet mēs centāmies reakciju paātrināt, palielinot reakcijas vides temperatūru, kā arī centāmies veikt reakciju atmosfēras spiedienā inetrā atmosfērā, kā arī paaugstinātā spiedienā. Veicot šo reakciju atmosfēras spiedienā un argona atmosfērā, tika iegūts vēlamais savienojums **6** ar 53% iznākumu, kā arī netika novērota 1,3-dimetilimidazolijs-4-karboksilāta (**7**) veidošanās. Veicot reakciju paaugstinātā spiedienā, tika iegūts noderīgs jonu šķidrums – 1,3-dimetilimidazolijs

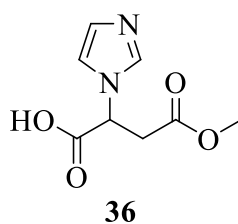
metiloksalāts (**35**). Paaugstinot reakcijas vides temperatūru, tiek veicināta metiloksalātjona sadalīšanās par CO₂, CO un metanolu, kur CO₂ reaģētu 1,3-dimetilimidazolijs katjona otrajā vietā, bet paaugstinātais spiediens kavē metiloksalātjona sadalīšanos, padarot šādu jonu šķīdumu izdalāmu no reakcijas maisījuma. Iegūtā jonu šķīduma ¹H KMR spektrs parādīts 1. pielikumā.

3.2. Dimetilmaleāta pievienošana dažādiem imidazola atvasinājumiem.

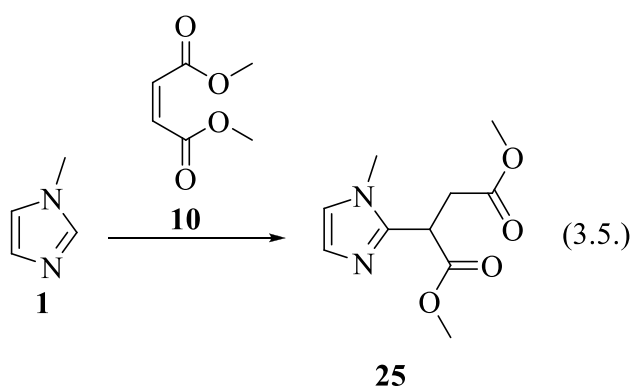
Darba gaitā tika apskatītas trīs dažādas pievienošanas reakcijas dimetilmaleātam (**10**), izmantojot trīs dažādus imidazola atvasinājumus – imidazolu (**18**), N-metilimidazolu (**1**) un 1,3-dimetilimidazolijs-2-karboksilātu (**6**). Katra no šīm reakcijām noteiktos apstākļos deva atšķirīgu rezultātu. Kā jau iepriekš minēts, dimetilmaleāta (**10**) π elektronu sistēma palielina šīs molekulas stabilitāti un samazina nukleofilitāti, bet ar to ir iespējams veikt Dīlsa-Aldera vai izomerizācijas reakcijas [4].



Reakcija starp imidazolu (**18**) un dimetilmaleātu (**10**) notiek kā Mihaela pievienošanas reakcija, kurā imidazols (**18**) darbojas kā Mihaela akceptors, bet dimetilmaleāts (**10**) kā Mihaela donors. Pati reakcija notiek pēc Mihaela pievienošanas reakcijas mehānisma, un šāda veida reakcijas katalizē bāze, kas vispirms deprotonē Mihaela donoru. Šīs reakcijas gaitai tika sekots līdz ar plānslāņa hromatogrāfiju, lai precizētu reakcijai nepieciešamo laiku. Reakcijas maisījums tika analizēts, izmantojot AEŠH-MS. Hromatogrammā (2. pielikums) ir redzamas 3 joslas. Viena atbilst vēlamajam produktam, otra – neizreāģējušam imidazolam, bet trešā – vēlamā produkta daļējas hidrolīzes produktam **36**. Imidazola pievienošanās ievērojami palielina tam tuvākās estera daļas karbonilgrupas elektrofilumu, tāpēc šī daļa varēja viegli reaģēt ar jebkādu nukleofilu, kas šajā gadījumā bija ūdens no gaisa mitruma, tāpēc bija svarīgi šo reakcijas maisījumu pēc iespējas vairāk uzturēt vidē, kurā nav gaisa mitruma.



Tā kā šīs reakcijas produkts vislabāk tiek attīrīts, izmantojot preparatīvo šķīdumu hromatogrāfiju, bet turpmākiem eksperimentiem bija nepieciešams lielāks šīs reakcijas produkta daudzums, tika meklētas arī alternatīvas produkta **19** attīrīšanai. Tā kā reakcijas produkts viegli hidrolizējas, tika izmēģināts to skalot ar kādu sausu organisko šķīdinātāju, proti, dietilēteri. Šajā šķīdinātājā reakcijas maisījums šķīda tikai daļēji, proti, izšķīda imidazols un vēlamais produkts **19**. Ietvaicējot šķīdinātāju, ar kuru tika skalots reakcijas maisījums tika novērots, ka pēc šķīdinātāja ietvaicēšanas bija atlikusi dzeltena eļļa, kurā bija tajā nešķīstošas nogulsnes. Žāvējot reakcijas produktu, izmantojot rotācijas ietvaicētāju, tika novērots, ka nogulsnes ar laiku sublimējās uz apaļkolbas sieniņām. Sublimētās nogulsnes bija imidazols (**18**), un attīrīto reakcijas produktu ar Pastēra pipeti izdevās pārvietot uz citu trauku un izmantot turpmākām sintēzēm.



Darbā tika pārbaudīts arī cita imidazola atvasinājuma pievienošanas iespēja, proti, vai dimetilmaleāta (**10**) pievienošanas reakcija var notikt ar N-metilimidazolu (**1**). Veikto reakciju apstākļi apkopoti 3.5. tabulā.

3.5.tabula

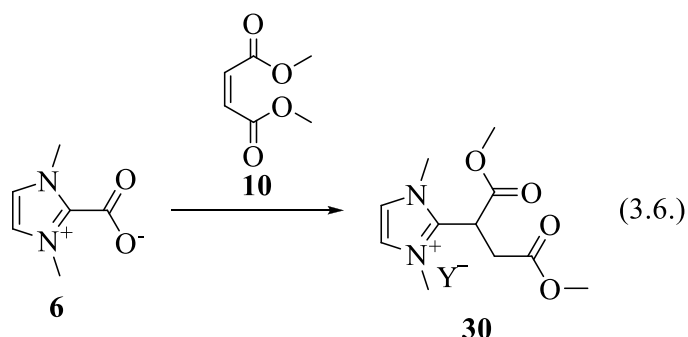
Izmēģinātie dimetilmaleāta reakcijas ar N-metilimidazolu apstākļi

1, ml	1, mmol	10, ml	10, mmol	T, °C	Šķīdinātājs	Bāze	Katalizators
0,3	3,81	0,48	3,81	100	-	-	-
0,36	4,4	0,55	4,4	25	MeOH	-	-
0,36	4,4	0,55	4,4	65	MeOH	-	1 mol% Pd(OAc) ₂
0,7	8,84	0,8	10,6	25	THF	1eq K ₂ OtBu	-
0,7	8,84	0,8	10,6	-10	THF	1eq K ₂ OtBu	-
1,1	13,8	1,73	13,8	25	THF	2 eq NaH	-

Izrādījās, ka reakcijas, kurās netika izmantota papildus pievienota bāze, nenotiek. Tas tika pārbaudīts, izmantojot ¹H KMR. Šāda reakcija nenotiek, jo dimetilmaleāts (**10**) nav pietiekami labs nukleofils, lai reaģētu ar N-metilimidazolu (**1**). Arī izmantojot Pd(OAc)₂ par katalizatoru, šajā reakcijā netika iegūts pozitīvs iznākums. Vēlējāmie pārliecināties par to,

vai dimetilmaleāta (**10**) koordinācija ar šo katalizatoru pietiekoši palielinās tā reaģētspēju, bet šis katalizators neveicināja pievienošanas reakciju.

Tā kā mēģinājumi palielināt dimetilmaleāta (**10**) reaģētspēju bija neveiksmīgi, mēģinājām palielināt N-metilimidazola (**1**) nukleofilumu, izmantojot bāzi, kas būtu pietiekami stipra, lai atrautu N-metilimidazola (**1**) C₂ protonu. Izmantojot kālija *treš*-butoksīdu kā bāzi, reakcija notika uzreiz un tā bija eksotermiska, tāpēc nākamajā eksperimentā veicām reakciju temperatūrā zem 0 °C, lai būtu iespējams kontrolēt reakciju. Pēc reakcijas beigām iegūtais reakcijas maisījums tika analizēts, izmantojot AEŠH-MS, kurš parādīts 2. pielikumā. Šo reakcijas maisījumu neizdevās sadalīt ar AEŠH kolonnu, tāpēc šī reakcijas maisījuma attīrīšana netika veikta. Veicot reakciju, izmantojot NaH par bāzi, tika iegūtas baltas nogulsnes, kuras analizēja izmantojot ¹H KMR un ¹³C KMR un ieguvām dimetilfumarātu (**7**), par ko pārliecinājāmies, salīdzinot iegūtos spektrus ar datubāzē atrodamajiem spektriem. Dimetilmaleāta (**10**) izomerizācijas reakcija nevar notikt bez pievienošanās N-metilimidazolam (**1**), tātad pievienošana bija notikusi, bet reakcijas produkts **25** nebija pietiekami stabils un tika iegūts dimetilmaleāta (**10**) izomerizācijas produkts. Literatūrā [31] ir pieminēta karbēna izmantošana dimetilmaleāta izomerizācijā, bet šajā pētījumā par karbēnu tika izmantots 1,3-ditiols (**16**). Par N-metilimidazola iespējamo izmantošanu šādās reakcijās literatūra netika atrasta.



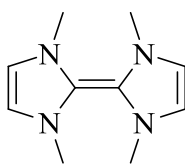
Darbā tika pārbaudīta arī 1,3-dimetilimidazolija-2-karboksilāta (**6**) reakcija ar dimetilmaleātu (**10**). Izmēģinātie reakcijas apstākļi apkopoti 3.6. tabulā.

3.6. tabula

Izmēģinātie dimetilmaleāta reakcijas ar 1,3-dimetilimidazolija-2-kaboksilātu apstākļi

6 , g	6 , mmol	10 , ml	10 , mmol	t, h	T °C	Šķīdinātājs	Katalizators
0,7	4,97	0,52	4,14	4	T _{virš}	MeOH	
0,7	4,97	0,52	4,14	4	T _{virš}	MeOH	Pd(OAc) ₂
0,52	3,73	0,39	3,11	24	25	MeOH	DMSO
1,16	8,29	1,03	0,829	1	T _{virš}	MeOH/MeCN	
1,16	8,29	1,25	16,6	12	120	-	
1,16	8,29	1,03	0,829	12	120	-	

Sākotnēji šī reakcija tika izmēģināta protonā šķīdinātājā, lai veicinātu savienojuma **6** dekarboksilēšanu un karbēna veidošanos, kurš varētu reaģēt ar dimetilmaleātu (**10**). Abas izejvielas tika izšķīdinātas metanolā, un reakcijas maisījums tika maisīts, pakāpeniski paaugstinot reakcijas vides temperatūru līdz šķīdinātāja viršanas temperatūrai. Reakcijai sekoja līdz, izmantojot ¹H KMR. Reakcija istabas temperatūrā nenotiek, jo šādā temperatūrā nenotiek savienojuma **6** dekarboksilēšana, bet, veicot reakciju metanola viršanas temperatūrās, vēlamā reakcijas produkta **30** rašanās netika novērota, bet tika novērota reakcijas blakusprodukta **37** rašanās. Pievienojot reakcijas maisījumam 1 mol% Pd(OAc)₂, lai stabilizētu karbēnu un nepieļautu blakusreakciju notikšanu, kā arī reakciju veicot šķīdinātāja viršanas temperatūrā, radušais karbēns koordinējas pie katalizatora, bet tālāka reakcija nenotiek, jo Pd katalizatori ar NHK ligandu, visticamāk, ir pārāk stabili, lai notiktu reakcija ar dimetilmaleātu (**10**). Veicot reakciju metanola un acetonitrila maisījumā, tika iegūtas baltas nogulsnes pēc šķīdinātāja ietvaicēšanas, kuras tika skalotas ar dažādiem polāriem aprotoniem šķīdinātājiem. Iegūtajām nogulsnēm tika uzņemti ¹H KMR spektri, bet iegūtais produkts izrādījās tikai karbēna dimerizācijas reakcijas produkts **37**. Vēl tika šī reakcija tika izmēģināta 120 °C temperatūrā, bet šajā reakcijā arī radās reakcijas maisījums, kuru diemžēl neizdevās attīrīt ne skalojot reakcijas maisījumu, ne hromatografējot to.

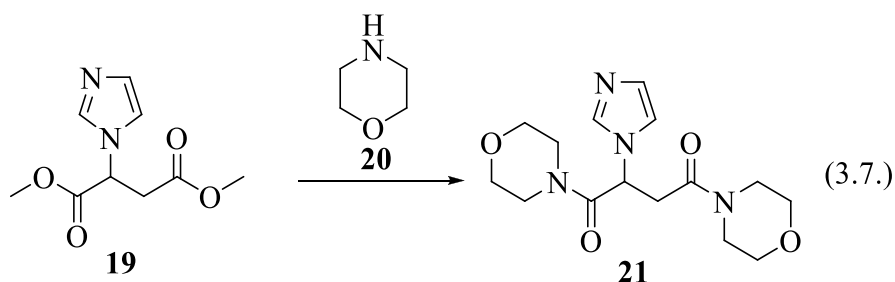


37

Katra no augstākminētajām reakcijām deva atšķirīgu produktu, un vēlamais reakcijas produkts tika iegūts tikai vienā no tām. Tāpēc izvēlējamies savienojumu **19** tālākai pētījuma veikšanai.

3.3. 2-(N-Imidazolo)-butāndiskābes dimorfolīda sintēzes iznākums

Tā kā veicot dimetilmaleāta (**10**) pievienošanu kādam no 3 izvēlētajiem imidazola atvasinājumiem tika iegūts tikai viens pozitīvs rezultāts, proti, savienojums **19**, tad tieši šo savienojumu izmantojām tālākā reakcijā ar morfolīnu (**20**). Izmēģinātie reakcijas apstākļi apkopoti 3.7. tabulā.



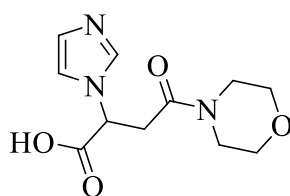
3.7.tabula

Izmēģinātie 2-(N-imidazolo)-butāndiskābes dimorfolīda (21) sintēzes apstākļi

18, g	18, mmol	23, ml	23, mmol	t, h	T °C	Šķīdinātājs	Bāze
1,2	5,64	0,99	11,2	24	25	MeOH	-
1,39	6,51	1,12	13	24	T _{virš}	MeOH	-
2,04	9,61	1,65	19,2	6	120	-	-
1,32	6,2	1,07	12,4	24	T _{virš}	MeCN	4 eq NEt ₃
1,32	6,2	1,07	12,4	0,3	25	THF	2eq KOtBu
1,32	6,2	1,07	12,4	24	T _{virš}	MeOH	5mol% NaOMe
0,33	1,55	0,27	3,1	16	T _{virš}	MeCN	-
0,33	1,55	0,27	3,1	16	T _{virš}	EtOAc	-
0,33	1,55	0,27	3,1	16	100	EtOAc	-
0,33	1,55	0,27	3,1	16	100	MeCN	-
0,33	1,55	0,27	3,1	16	100	-	-
0,33	1,55	0,27	3,1	16	100	MeOH	-

Esteru reakcijas ar otrējiem amīniem bieži vien notiek pat istabas temperatūrā, spirta šķīdumā, tāpēc izvēlējamies šādus reakcijas apstākļus, lai pārbaudītu, vai šī reakcija notiek arī ar pētāmo diesteri **19**. Veicot šādas reakcijas maisījuma analīzi ar ¹H KMR, novērojām, ka reakcija nav notikusi, tāpēc nākamā reakcija, kas tika izmēģināta, tika izpildīta šķīdinātāja viršanas temperatūrā. Šādos apstākļos reakcija arī nenotiek, jo, veicot ¹H KMR analīzi, spektrā bija atrodams tikai substrāts **19**.

Darba gaitā mēģinājām veikt reakciju 120 °C temperatūrā, inertā atmosfērā, lai nepieļautu savienojuma **19** hidrolīzi. Reakcijas produkts bija ļoti viskoza, bieza, tumši brūna eļļa. Šīs reakcijas maisījums tika analizēts, izmantojot AEŠH-MS, kura hromatogramma parādīta 2. pielikumā. Analizējot hromatogrāfijas joslas, tika konstatēts, ka galvenais reakcijas produkts ir savienojums **38**, kurš ir savienojuma **36** reakcijas ar morfolīnu (**20**) produkts. Vēlamais reakcijas produkts **21** arī tika novērots šajā reakcijā, bet tā hromatogrāfijas josla pārklājās ar citu šīs reakcijas blakusprodukta joslu, tāpēc pagaidām neizdevās šī produkta attīrīšana hromatogrāfiski.



38

Amīdu veidošanā, izmantojot otrējos amīnus, dažkārt tiek izmantotas bāzes un citi katalizatori [41-44], tāpēc tālākos šīs reakcijas pētījumos tika izmēģinātas 3 dažādas bāzes, kā arī reakcija tika veikta dažādos šķīdinātājos, jo, iespējams, sausu, polāru aprotonu šķīdinātāju lietošana samazinātu savienojuma **19** daļējās hidrolīzes risku. Šai reakcijā par katalizatoriem pievienojot trietilamīnu vai nātrija metoksīdu, nekas nenotika, bet, par bāzi izmantojot kālija *treš*-butoksīdu, bija novērojama strauja reakcijas maisījuma krāsas maiņa no gaiši dzeltenas uz tumši sarkanbrūnu, kā arī radās nogulsnes. Radušās nogulsnes viegli reaģēja ar gaisa mitrumu vai skābekli, kas tika novērots to filtrēšanas laikā, kad tās strauji mainīja krāsu no gaiši brūnas uz tumši brūnu, kā arī filtrātā radās jaunas nogulsnes, kuras tika filtrētas atsevišķi, šoreiz nepieļaujot to saskari ar gaisu. Nogulsnes tika analizētas, izmantojot ¹H KMR. Spektrā redzami divi izteikti signāli, kuru integrālās intensitātes attiecības ir 1:2. Iespējams, ka šādos apstākļos notiek dimetil-2-imidazo-1-ilsukcināta (**19**) sadalīšanās atpakaļ par imidazolu (**18**) un dimetilfumarātu (**11**), kurš tiek aizskalots kopā ar šķīdinātāju. Spektrā redzami arī citi signāli, tātad nogulsnēs ir vēl kāds cits piemaisījums, kurš tām piešķir brūno krāsu.

Šī reakcija arī tika veikta sausos aprotonos šķīdinātājos, kā arī spiediena ampulā, 100 °C temperatūrā. Minētās reakcijas tika veiktas 16 stundas, un neattīrītie reakcijas produkti tika analizēti ar ¹H KMR, kura piemēri parādīti 1. pielikumā. Šajos spektros redzams, ka reakcijas nav notikušas pilnībā, jo spektros vēl redzamas savienojuma **18** estera metoksigrupas. Arī šādos apstākļos neizdevās iegūt tīru reakcijas produktu, tāpēc pie šīs reakcijas apstākļu optimizācijas vēl ir jāstrādā.

Veicot augstāk aprakstītos eksperimentus, tika iegūti gan pozitīvi, gan negatīvi rezultāti. Ir izpētītas savienojuma **6** sintēzes iespējas, kā arī imidazola (**18**) un tā atvasinājumu pievienošana dimetilmaleātam (**10**) ir devusi dažādus rezultātus. Savienojuma **10** izomerizēšanas reakcija, izmantojot NHK, nav aprakstīta literatūrā un var būt jauna pētījuma sākums. Darbs pie savienojuma **10** pievienošanas imidazola atvasinājumu otrajā vietā arī var tikt turpināts. Tā kā vēlamā dimorfolīda **21** sintēzē tika novērota vienas estera daļas pārvēršanās par morfolīdu, tad šo reakciju arī ir iespējams turpināt pētīt un piemeklēt nepieciešamos reakcijas apstākļus sākotnēji gaidītā dimorfolīda sintēzes veikšanai.

SECINĀJUMI

1. 1,3-Dimetilimidazolijs-2-karboksilāta sintēzes iznākums ir augstāks, izmantojot dimetiloksalātu kā alkilētāju reaģentu dimetilkarbonāta vietā; reakcijas produkts strauji dekarboksilējas šķīdinātājos, kuri satur ūdeni.
2. Veicot 1,3-dimetilimidazolijs-2-karboksilāta sintēzi temperatūrās virs 100 °C, veidojas arī reakcijas izomērais termodinamiskais produkts – 1,3-dimetilimidazolijs-4-karboksilāts.
3. Pievienošanas reakcijās dimetilmaleātam vienīgais vēlamais produkts rodas, par reaģentu izmantojot imidazolu; izmantojot N-metilimidazolu, dimetilmaleāts tiek izomerizēts un veidojas dimetilfumarāts; izmantojot 1,3-dimetilimidazolijs-2-karboksilātu, veidojas tikai starpprodukta karbēna dimerizācijas produkts.
4. Iegūtā imidazola pievienošanas produkta reakcija ar morfolīnu pagaidām nav devusi gaidīto dimorfolīdu, tāpēc jāturpina darbs pie šīs reakcijas pilnveidošanas un tās produktu attīrīšanas.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Scorsati, B, Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power sources*. **2010**, *195*, 2419-2430.
2. Lewandowski, A.; Swiderska-Mocek, A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries – an overview of electrochemical studies. *J. Power sources*. **2009**, *194*, 601-609.
3. Nakai, T.; Okawara, M. Dimethylaminu- α -methylthio-carbene. carbene-induced Izomerization of Dimethyl Maleate. *Chem. Commun.* **1970**, *703*, 907-908.
4. Savin, K. A. Pericyclic reactions. In *Writing reaction mechanisms in organic chemistry*; Lilly, E. and Company, Butler university; Academic press: Cambridge, Massachusetts, 2014; pp 293-353.
5. Introduction to Ionic Liquids. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/ionic-liquids0.html> (skatīts 02.04.2019).
6. Welton, T. Ionic liquids: a brief history. *Biophys. Rev.* **2018**, *10*, 691-706.
7. Zimmerman, J.; Ondruschka, B.; Stark, A. Efficient Synthesis of 1,3-Dialkylimidazolium-Based Ionic Liquids: The Modified Continuous Radziszewski Reaction in a microreactor Steup. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 1102-1109.
8. Kunz, W.; Hackl, K. The hype with ionic liquids as solvents. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *661*, 6-12.
9. Qureshi, Z. S.; Deshmukh; K; Bhanage, B. M. Applications of ionic liquids in organic synthesis and catalysis. *Clean Technol. Envir.* **2013**, *16*, 1487-1513.
10. Welton; T. Ionic liquids in catalysis. *Coordin. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459-2477.
11. Brindban; C. R.; Banerjee; S. Ionic Liquid as Catalyst and Reaction Medium. The Dramatic Influence of a Task-Specific Ionic Liquid, [bmIm]OH, in Michael Addition of Active Methylene Compounds to Conjugated Ketones, Carboxylic Esters, and Nitriles. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3049-3052
12. Kaufman, D. E.; Nouroozian, M; Henze, H. Molten Salts as Efficient Medium for Palladium Catalysed CC Coupling reactions. *Synlett.* **1996**, *11*, 1091-1092.
13. Ranu, B. C.; Jana, R. ionic Liquid as Catalyst and Reaction Medium – A Simple, Efficient and Green Procedure for Knoevenagel Condensation of Aliphatic and Aromatic Carbonyl Compounds Using a Task-Specific Basic Ionic Liquid. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 3767-3770.
14. Kumar, A.; Pawar, S. S. Catalyzing Henry reactions in chloroaluminate ionic liquids. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, *235*, 244-248.

15. de Souza, R. F.; Padilha, J. C.; Goncalves, R. S.; Rault-Berthelot, J. Dialkylimidazolium ionic liquids as electrolytes for hydrogen production from water electrolysis. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 211-216
16. BU-205: Types of Lithium-ion.
https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion (Skatīts 02.04.2019.)
17. Benedicte, C. M.; Simona, S. C.; David, V. Undeniable Contribution of Aprotic Room Temperature ionic Liquids in the Security of Li-Ion Batteries. In *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*. Handy S. T., Ed InTech, Croatia, 2011; pp 47-73.
18. Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An overview of N-heterocyclic carbenes. *Nature*. **2014**, *510*, 485-496.
19. Igau, A.; Antonie, G.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. Analogous α, α' -Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable λ^3 -Phosphinocarbene- λ^5 -Phosphaacetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6466.
20. Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
21. Tommasi, I.; Sorrentino, F. Synthesis of 1,3-dialkylimidazolium-2-carboxylates by direct carboxylation of 1,3-dialkylimidazolium chlorides with CO₂. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6453-6456.
22. Denning, D. M.; Falvey, D. E. Solvent-Dependant Decarboxylation of 1,3-Dimethylimidazolium-2-Carboxylate. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4293-4299.
23. Chernyshev, V. M.; Khazipov, O. V.; Shevchenko, M. A.; Chernenko, A. Y.; Astakhov, A. V.; Eremin, D. B.; Pasyukov, D. V.; Kashin, A. S.; Ananikov, V. P. Revealing the unusual role of bases in activation/deactivation of catalytic systems: O-NHC coupling in M/NHC catalysis. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5564-5577.
24. Lazreg, F.; Nahra, F.; Cazin, S. J. C. Copper-NHC complexes in catalysis. *Coordin. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 48-79.
25. Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. Silver(I) N-Heterocyclic Carbenes. *Comment. Inorg. Chem.* **2010**, *3-4*, 75-129.
26. Voutchkova, A.; M.; Feliz, M.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. Imidazolium carboxylates as versatile and selective N-heterocyclic carbene transfer agents: synthesis, mechanism, and applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834-12846.
27. Fraser, P. K.; Woodward, S. Strong ligand accelerated catalysis by an Arduengo-type carbene in copper-catalysed conjugate addition. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2747-2749.
28. Menon, R. S.; Biju, A. T.; Nair, V. Recent advances in N-heterocyclic carbene (NHC)-catalysed benzoin reactions. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 444-461.

29. Sigma Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/european-export.html> (skatīts 04.04.2019.).
30. Comins, D. L.; Joseph, S. P. Pyridines and their Benzo Derivatives: Reactivity at the ring. In *Comprehensive heterocyclic chemistry II*. Pergamon, Oxford, 1996; Vol. 5, pp 37-89.
31. Hartzler, H. D. Nucleophilic 1,3-dithiolium carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1412-1413.
32. Webber, A.; Blomgren, G. E. Ionic Liquids from Lithium Ion and Related Batteries. In *Advances in Lithium-Ion Batteries*; van Schalkwijk W. A.; Scorsati B. Eds.; Springer, Boston, 2002; pp 185-232.
33. Thackeray, M. M.; Wloverton, C.; Isaacs, E. D. Electrical energy storage for transportation – approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energ. Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7854-7863.
34. Balducci, A. Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries. *Top Curr Chem.* **2017**, *375*, 1-27.
35. Balducci, A.; Jeong, S.; Kim, G.; Passerini, S.; Winter, M.; Schmuck, M.; Appetecchi, G.; Marcilla, R.; Merceyreyes, D.; Barsukov, V. Development of safe, green and high performance ionic liquids based batteries. *J. Power Sources.* **2011**, *196*, 9719-9730.
36. Papovic, S.; Cvjeticanin, N.; Gadzuric, S.; Bester-Rogac, M. Physiochemical and electrochemical characterisation of imidazolium based IL+GBL mixtures as electrolytes for lithium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 28139-28152.
37. Kazemiabnavi, S.; Zhang, Z.; Thornton, K.; Banerjee, S. Electrochemical Stability Window of imidazolium-Based Ionic Liquids as Electrolytes for Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. B.* **2016**, *120*, 5691-5702.
38. Seki, S.; Ohno, Y.; Kobayashi, Y.; Miyashiro, Y.; Usami, A.; Mita, Y.; Tokuda, H.; Watanabe, M.; Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Hattori, M.; Terada, J. Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquid for Lithium Secondary Batteries: Effects of Lithium Salt Concentration.. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A173-A177.
39. Zadarenko, P.; Soledad, Gil M.; Ballesteris, P. Synthesis and Regioselective Hydrolysis of 2-Imidazol-1-ylsuccinic Esters. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6268-6273.
40. Ozola, A. Imidazolija sāļu ietekme dažādās kondensācijas reakcijās. Maģistra darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2017.
41. Kim, B. R.; Lee, H.-G.; Kang, S.-B.; Sung, G. H.; Kim, J.-J.; Park, J. K.; Lee, S.-G.; Yoon, Y.-J. *tert*-Butoxide-Assisted Amidation of esters under Green Conditions. *Synthesis*, **2012**, *44*, 42-50.
42. Yang, X.; Birman, V. B. Acyl Transfer Catalysis with 1,2,4-Triazole Anion. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1499-1502.

43. Movassaghi, M.; Schmidt, M. A. N-Heterocyclic Carbene-Catalysed Amidation of Unactivated Ester with Amino Alcohols. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2453-2456.
44. Lalli, C.; Trabocchi, A.; Gloria, M.; Guarna, A. LiNTf₂-Catalysed Aminolysis of Lactones with Stoichiometric Quantities of amines. *Synlett.* **2008**, 189-192.

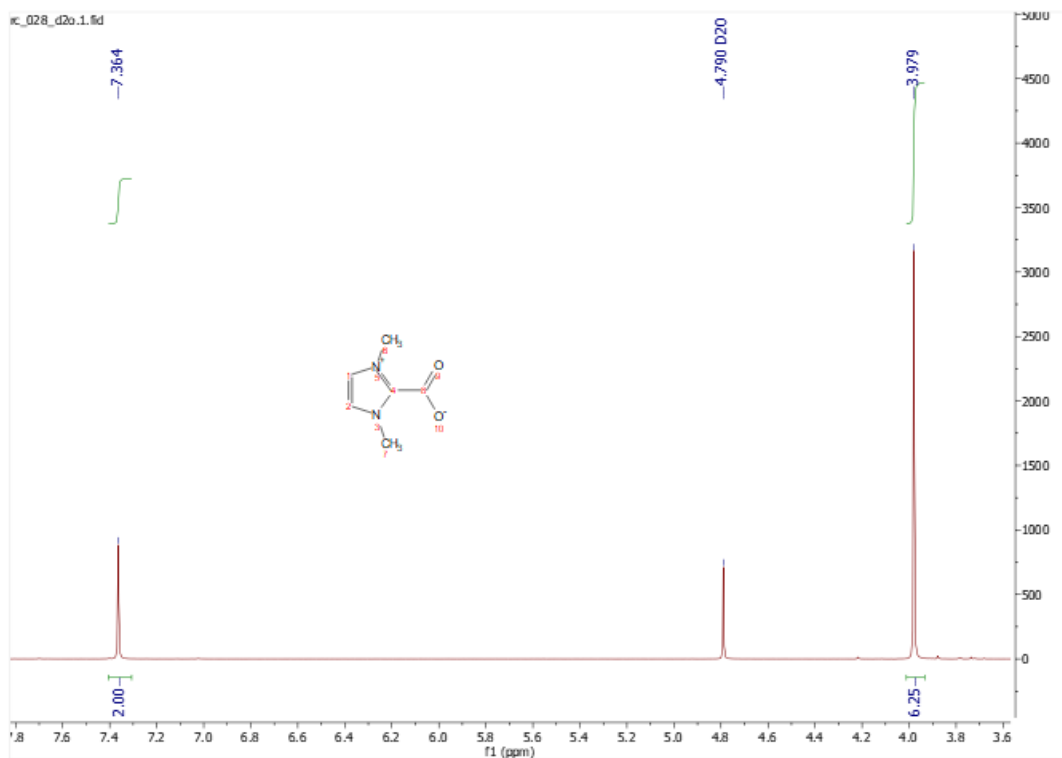
PATEICĪBAS

Pētījuma autori izsaka pateicību Dr.ķīm. A. Podjavam par AEŠH-MS eksperimentu veikšanu.

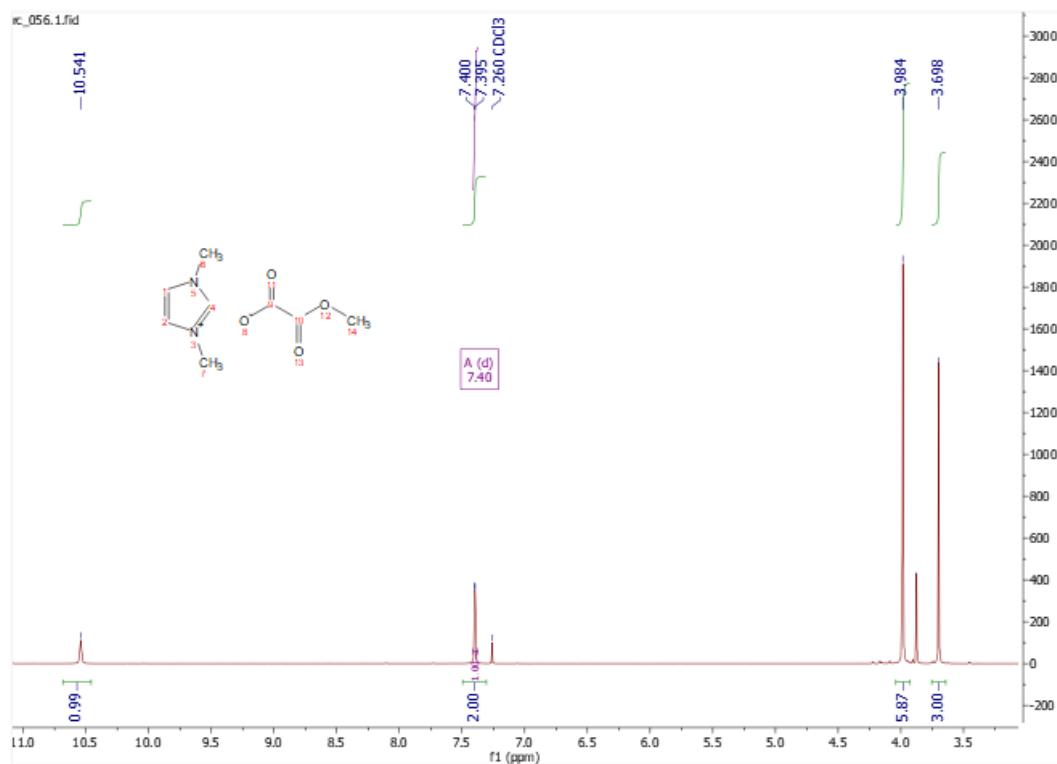
PIELIKUMI

1. pielikums

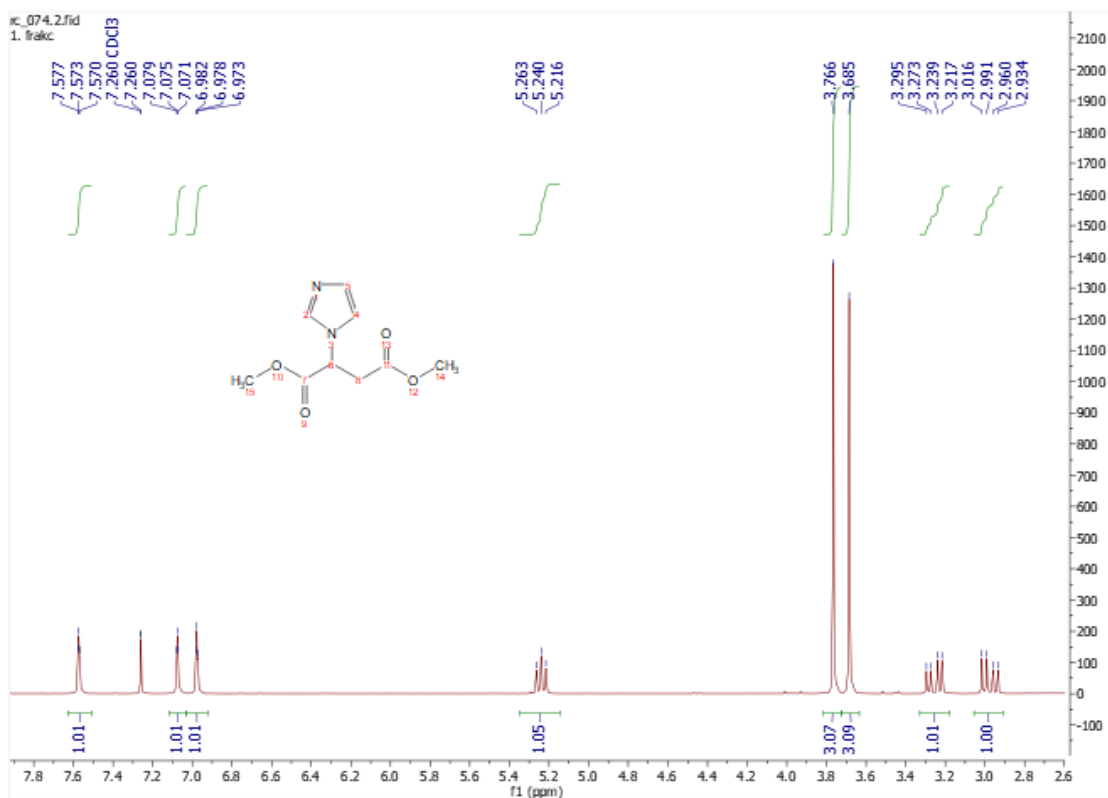
Sintezēto produktu un reakcijas maisījumu ^1H KMR un ^{13}C KMR spektri



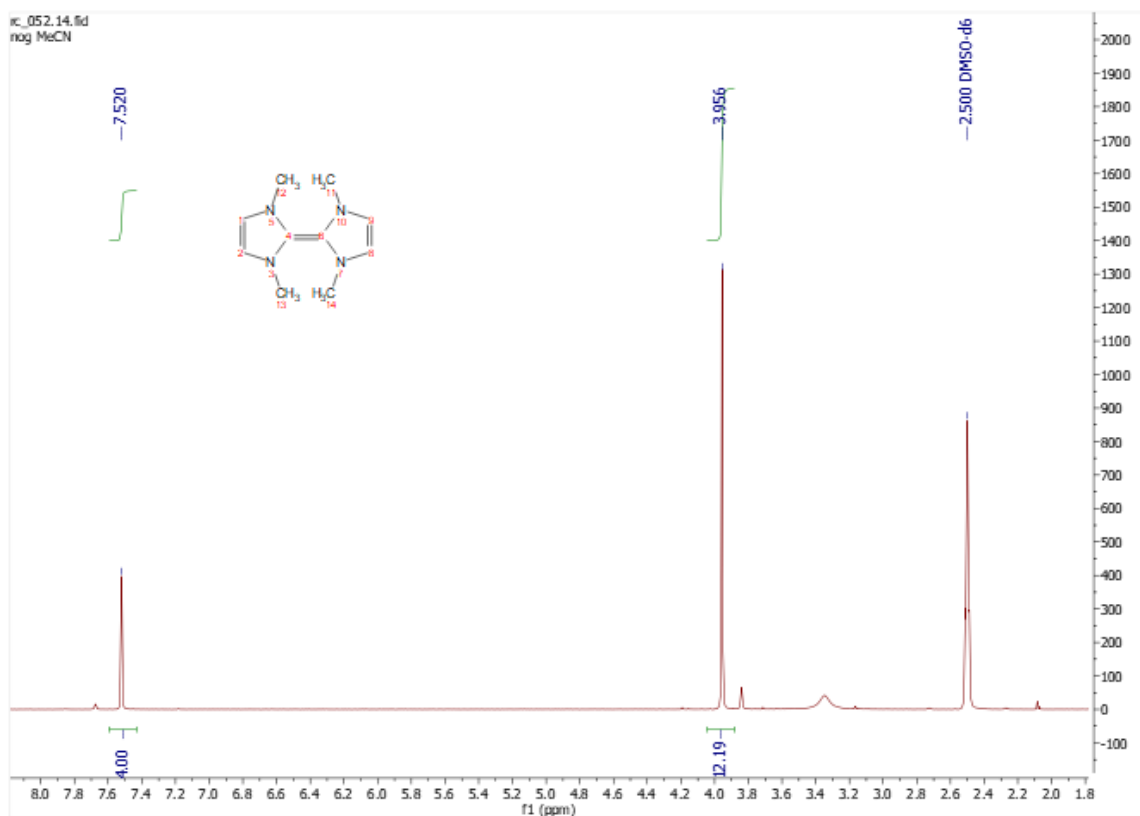
1.att. 1,3-Dimetilimidazolijs-2-karboksilāts (6) ^1H KMR spektrs



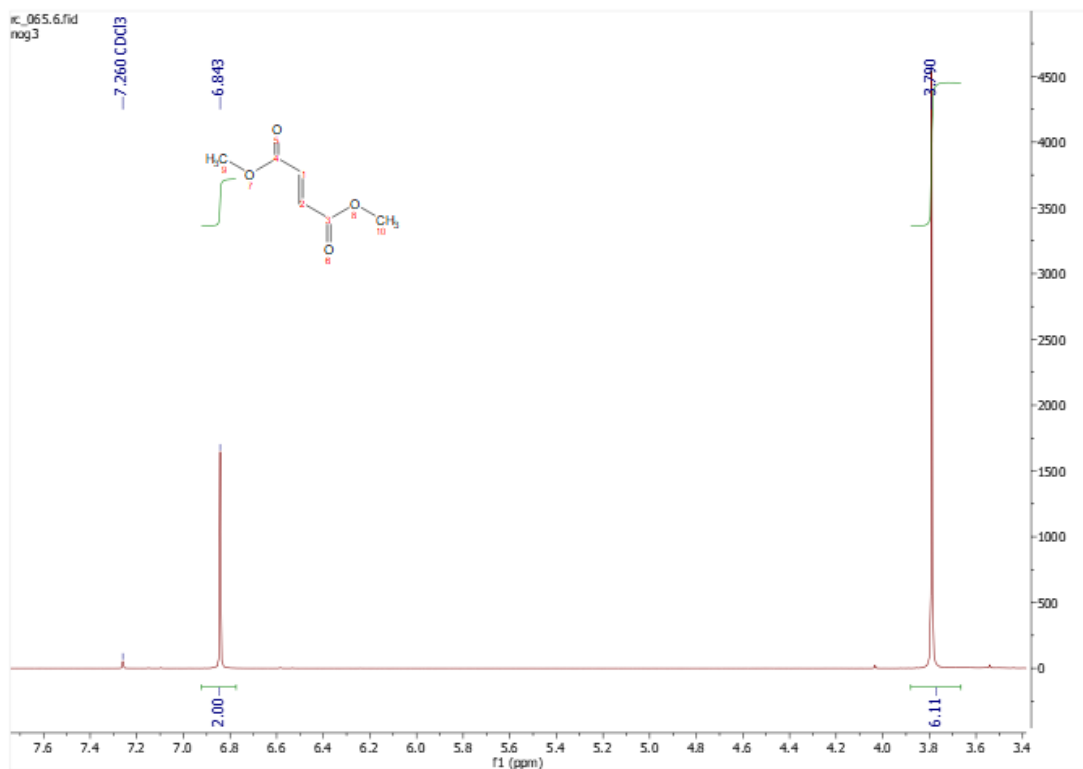
2.att. 1,3-Dimetilimidazolijs metiloksalāts (35) ^1H KMR spektrs



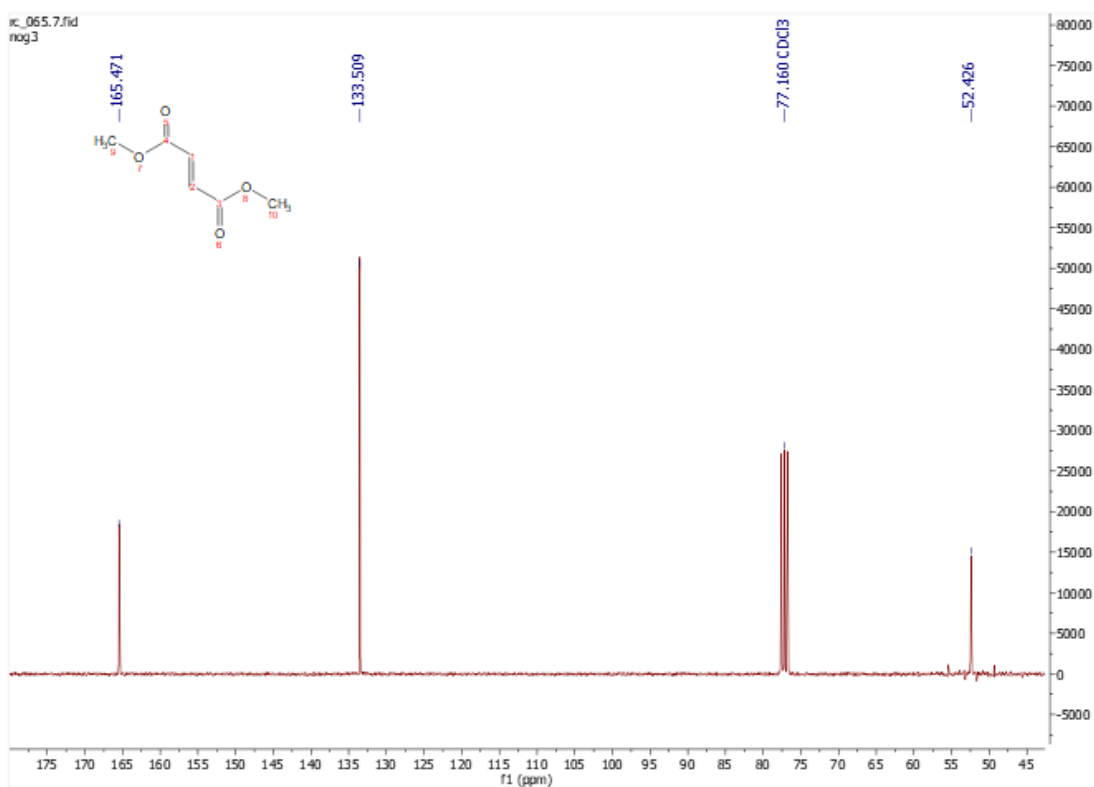
3.att. Dimetil-2-imidazo-1-ilsukcināta (19) ^1H KMR spektrs



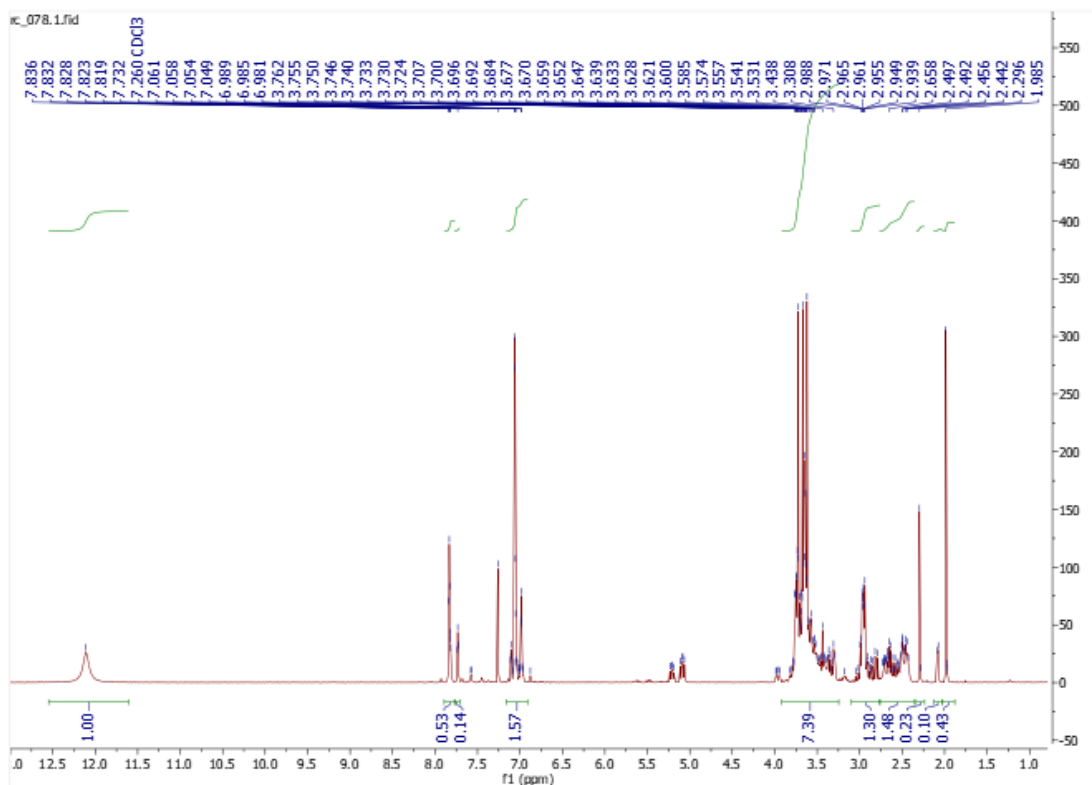
4.att. NHK dimerizācijas reakcijas produkta (37) ^1H KMR spektrs



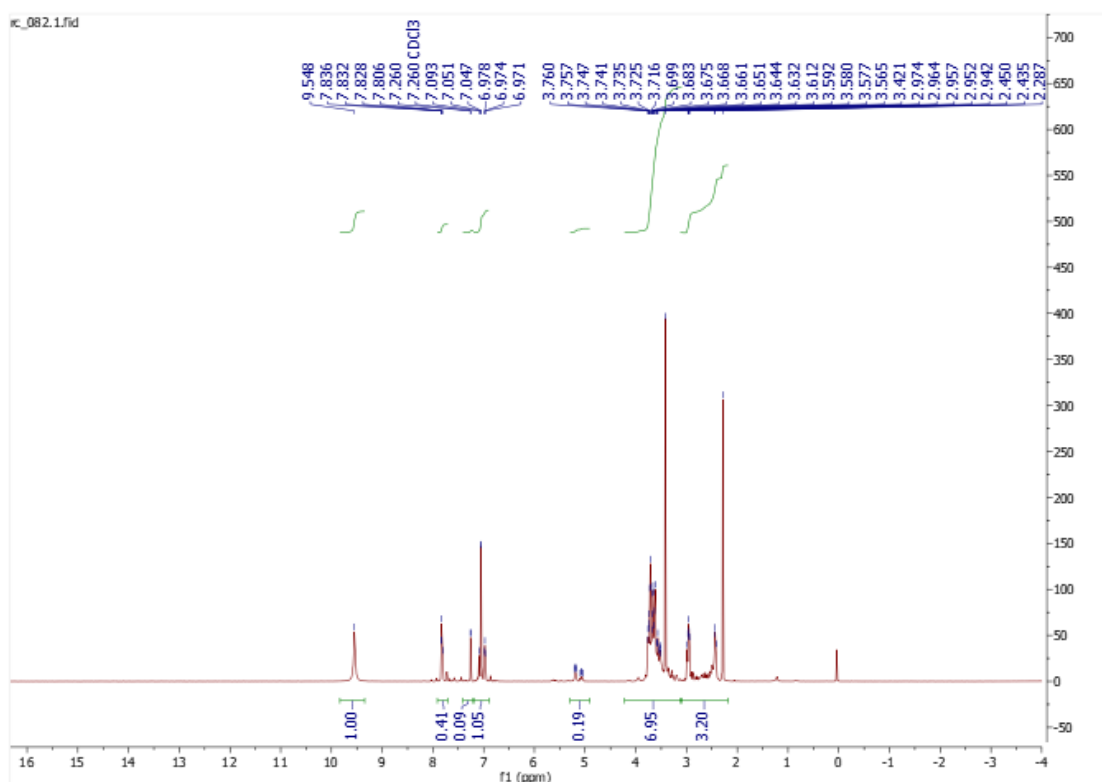
5.att. Dimetilfumarāta (11) ¹H KMR spektrs



6.att. Dimetilfumarāta (11) ¹³C KMR spektrs

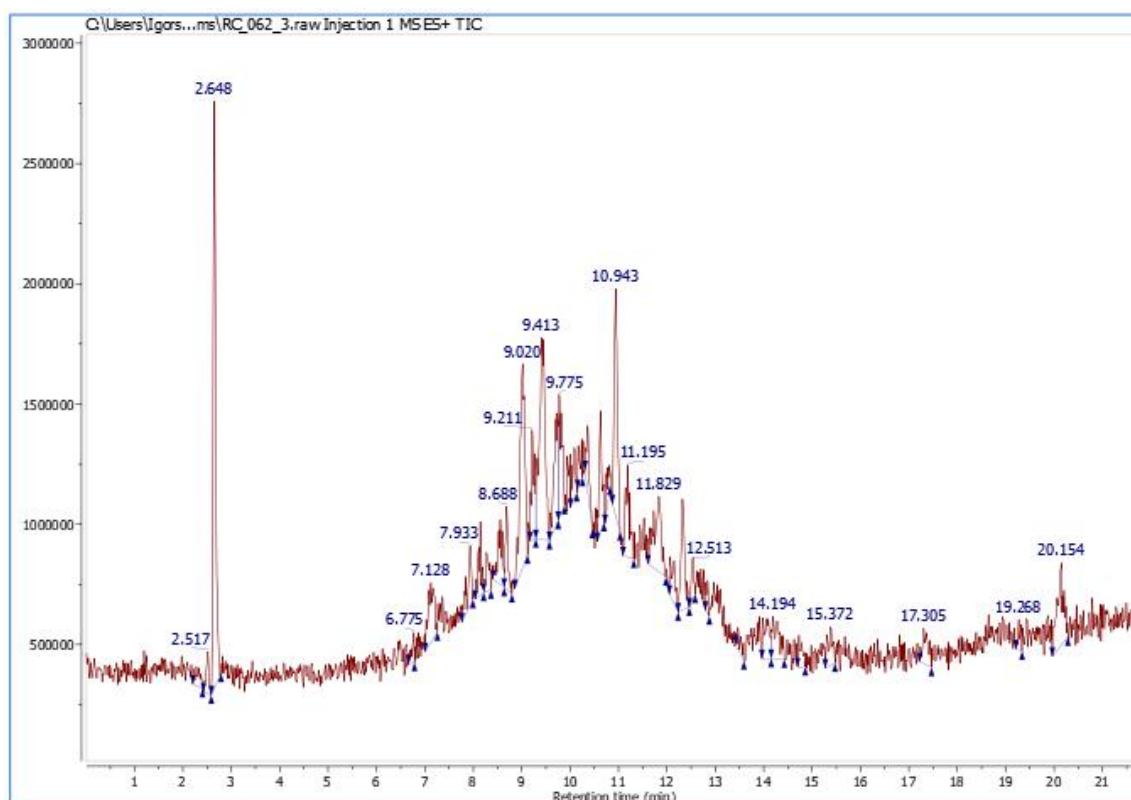


7.att. Savienojuma (19) un morfolīna reakcijas maisījuma ¹H KMR spektrs (reakcija veikta acetonitrila šķīdumā, viršanas temperatūrā)

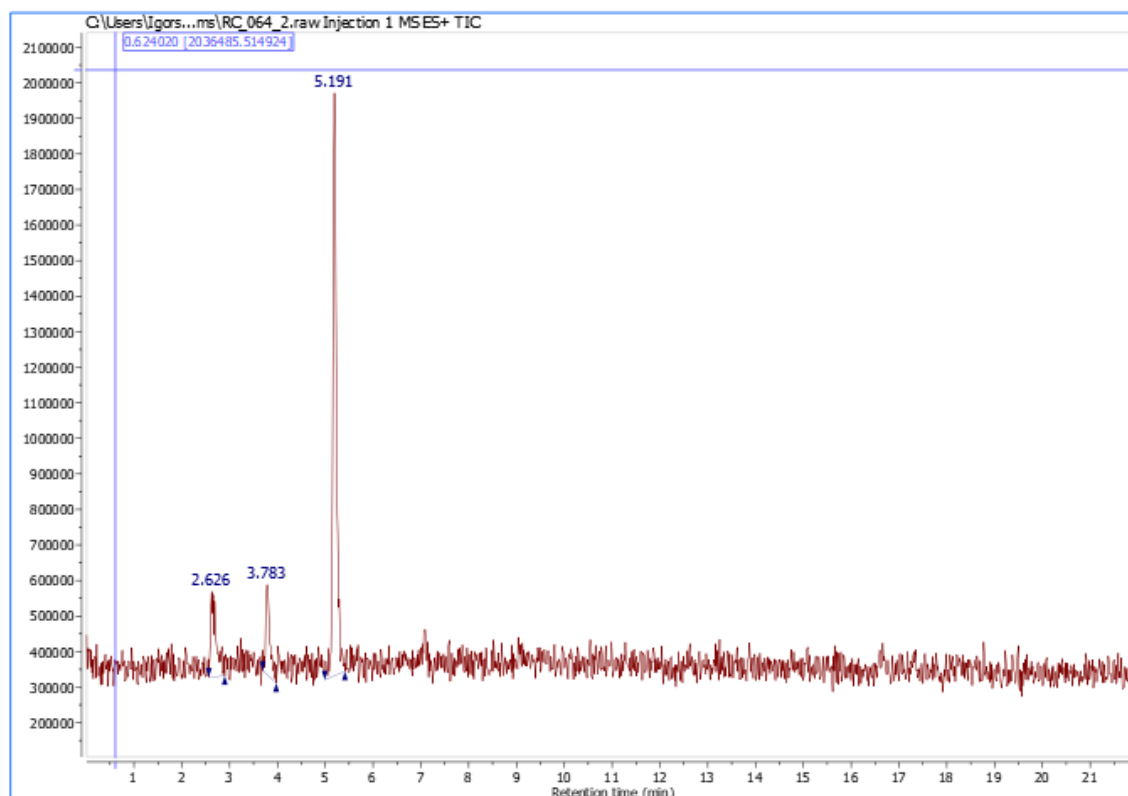


8.att. Savienojuma (19) un morfolīna sakausēšanas reakcijas maisījuma ¹H KMR spektrs (reakcija veikta 100 °C temperatūrā)

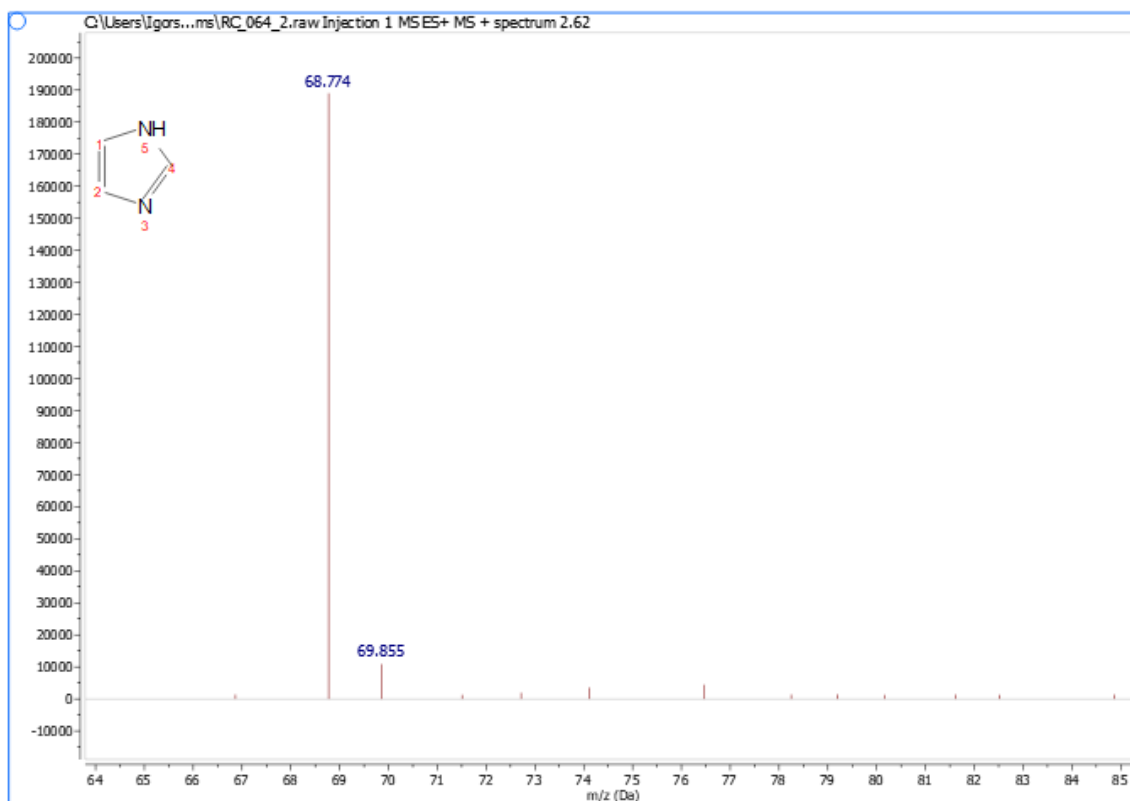
Analizēto reakcijas maisījumu AEŠH-MS



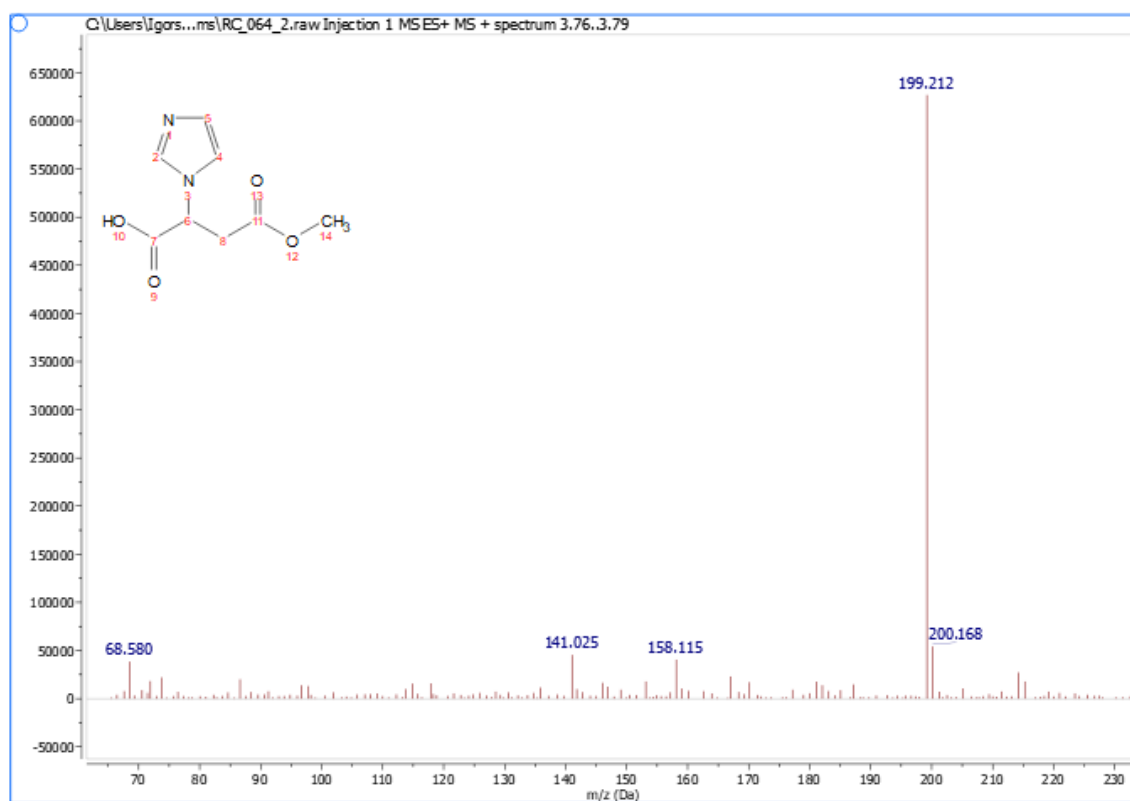
1.att. N-Metilimidazola (1) un dimetilmaleāta (10) sakausēšanas reakcijas AEŠH-MS.



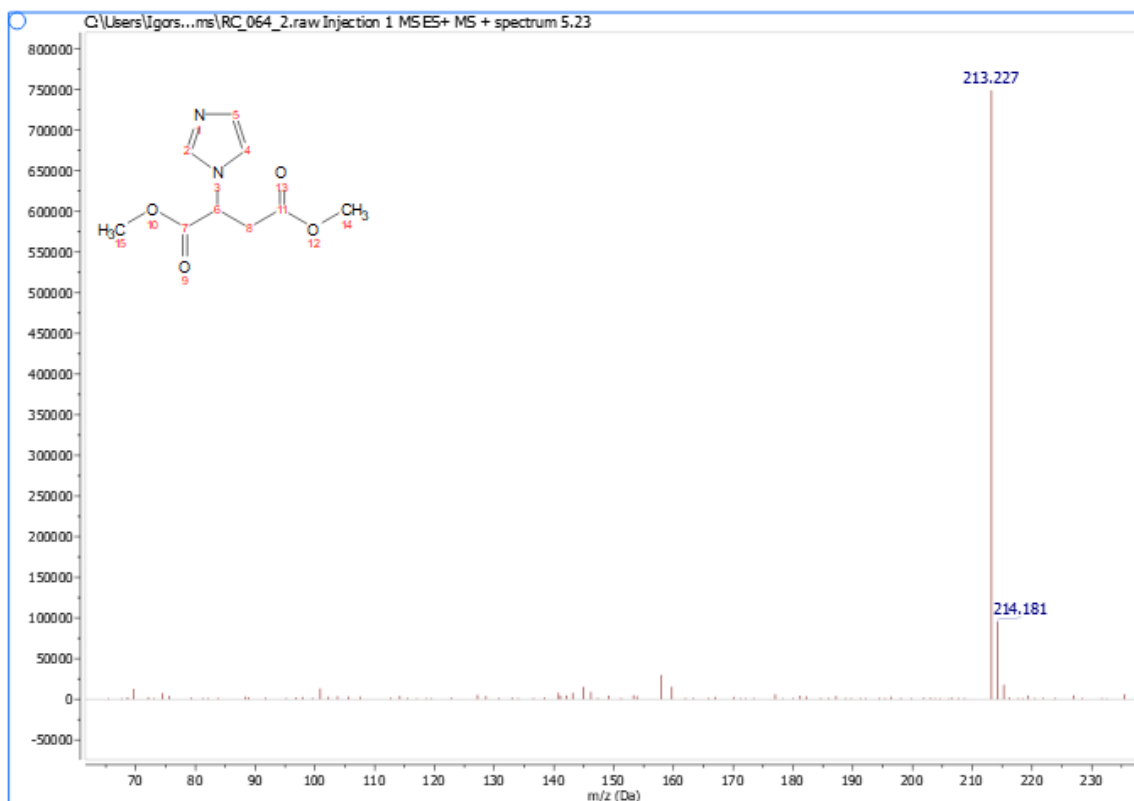
2.att. Imidazola (18) un dimetilmaleāta (10) reakcijas maisījuma AEŠH-MS.



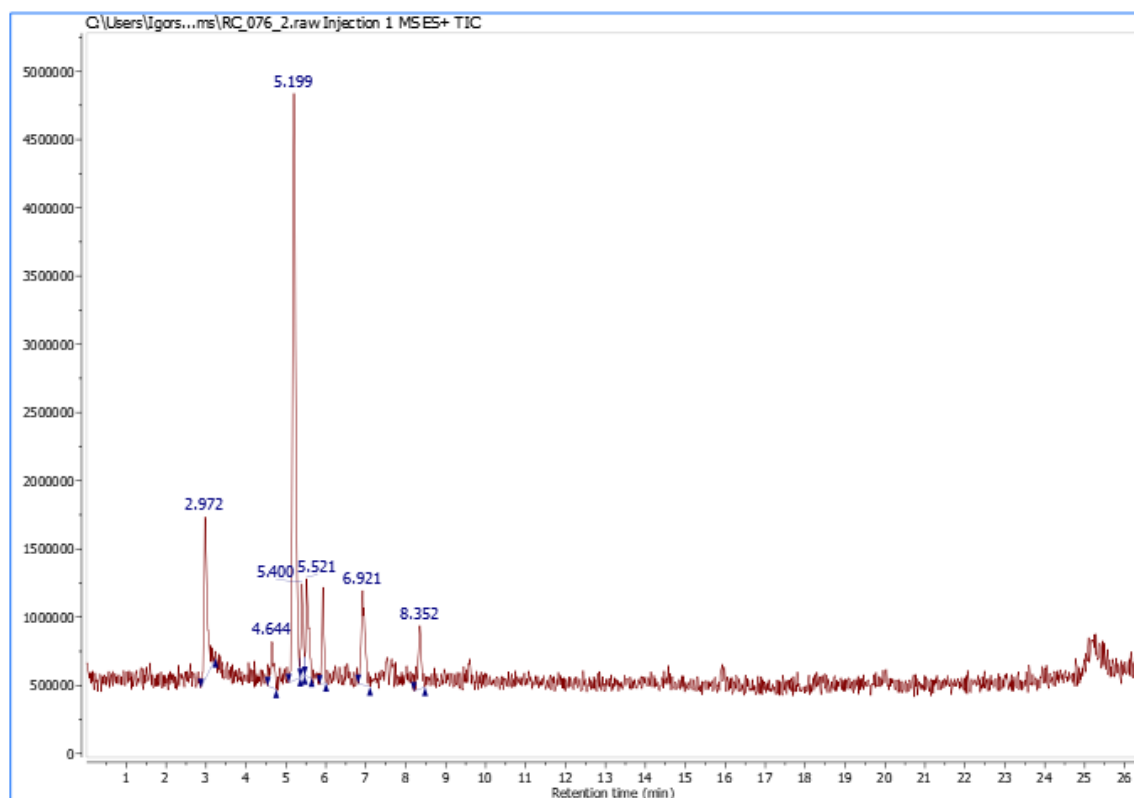
3.att. Imidazola (18) masspektrs (izdalīšanas laiks 2,62 minūtes)



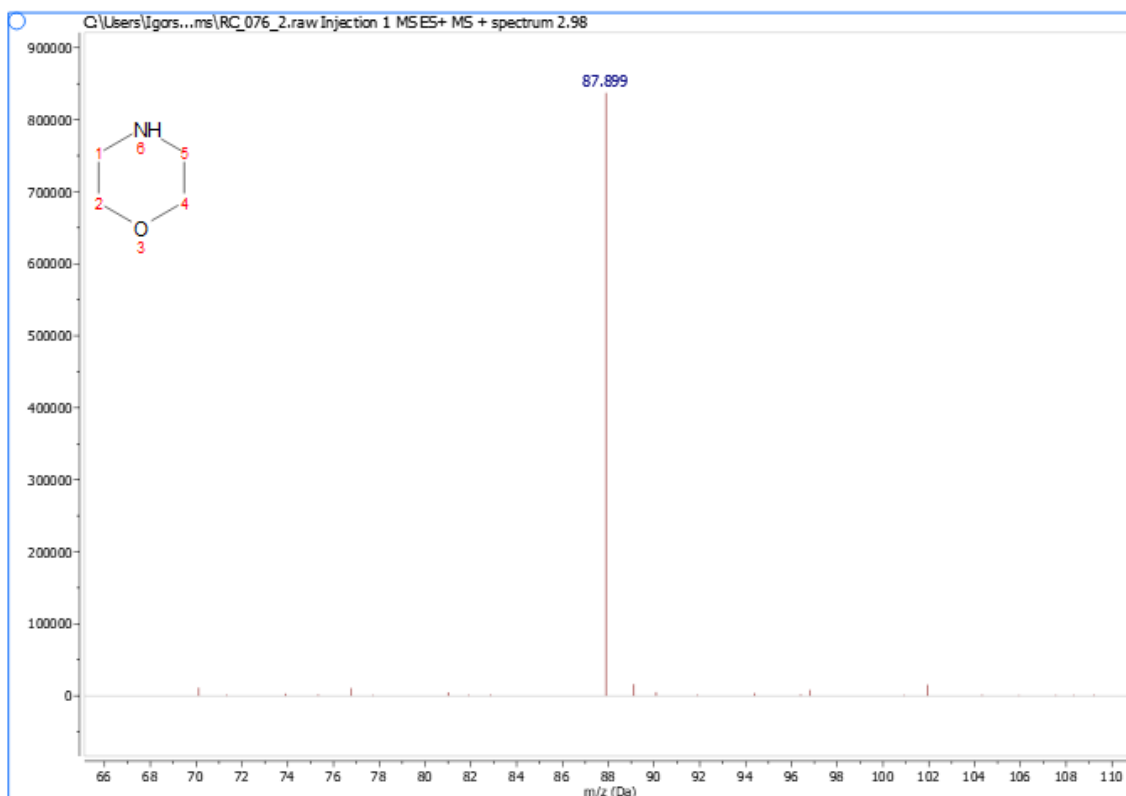
4.att. Savienojuma 36 masspektrs (izdalīšanas laiks 3,78 minūtes)



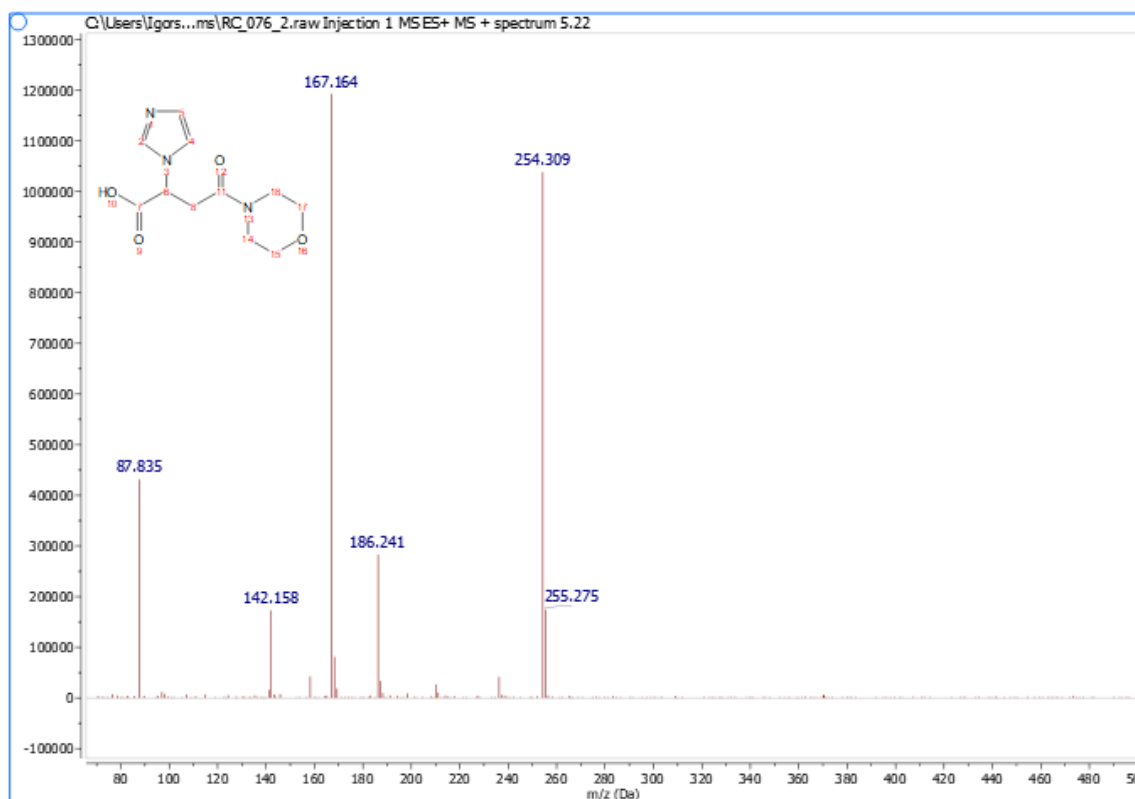
5.att. Dimetil-2-imidazo-1-ilsukcināta (19) masspektrs (izdalīšanas laiks 5,19 minūtes)



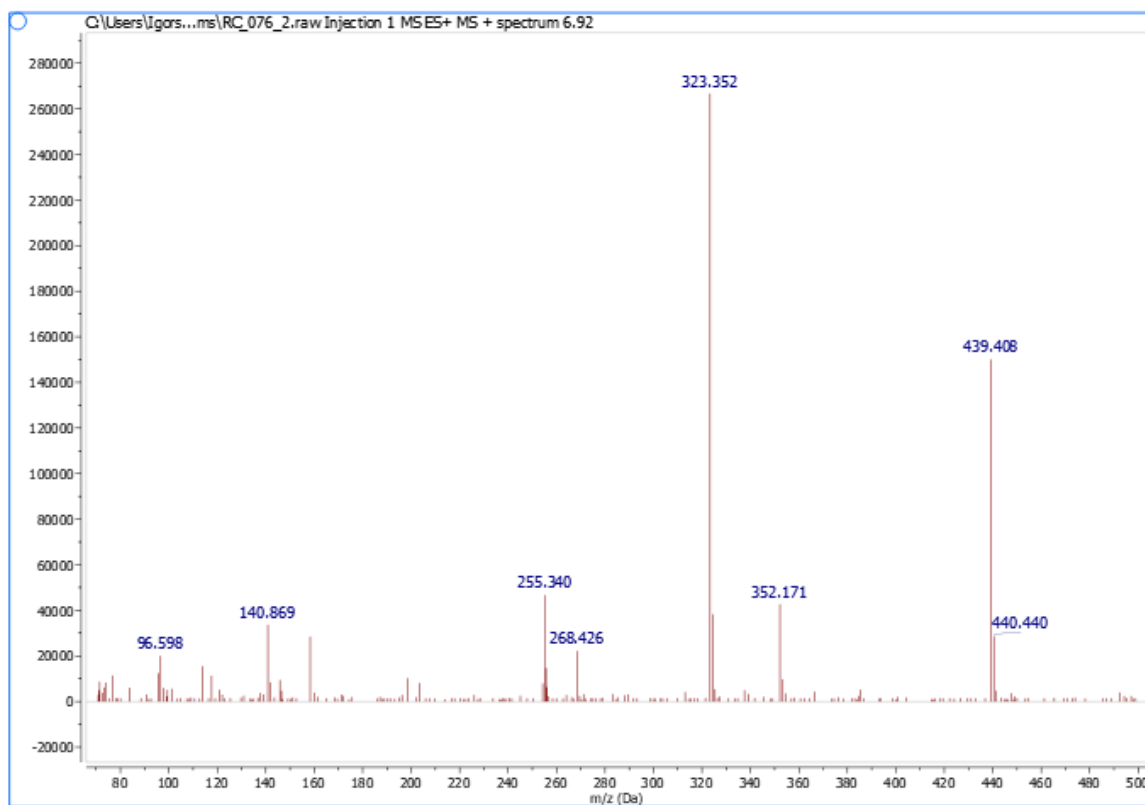
6.att. Savienojuma 19 un morfolīna sakausēšanas reakcijas AEŠH-MS (reakcija veikta 120 °C)



7.att. Morfolīna (20) masspektrs (izdalīšanas laiks 2,98 minūtes)

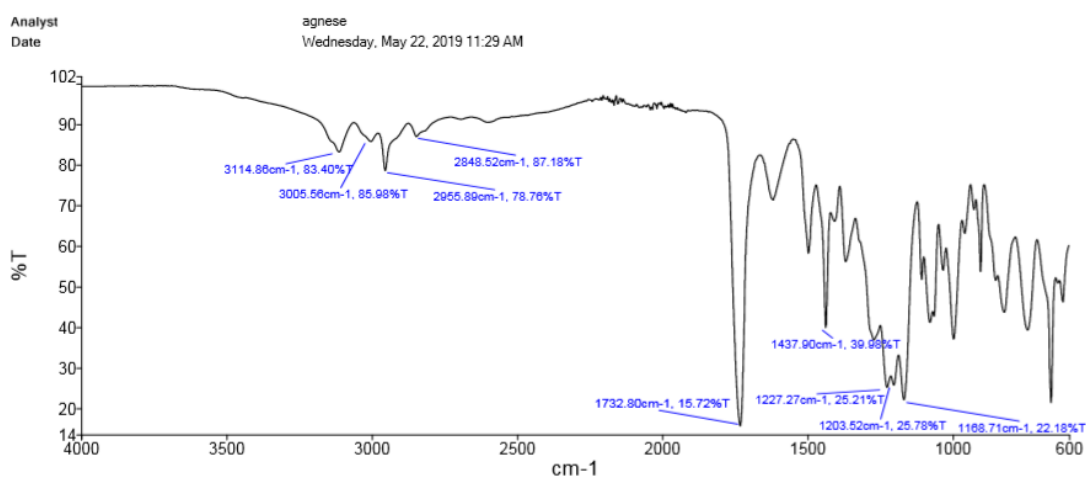


8.att. Savienojuma 38 masspektrs (izdalīšanas laiks 5,22 minūtes)

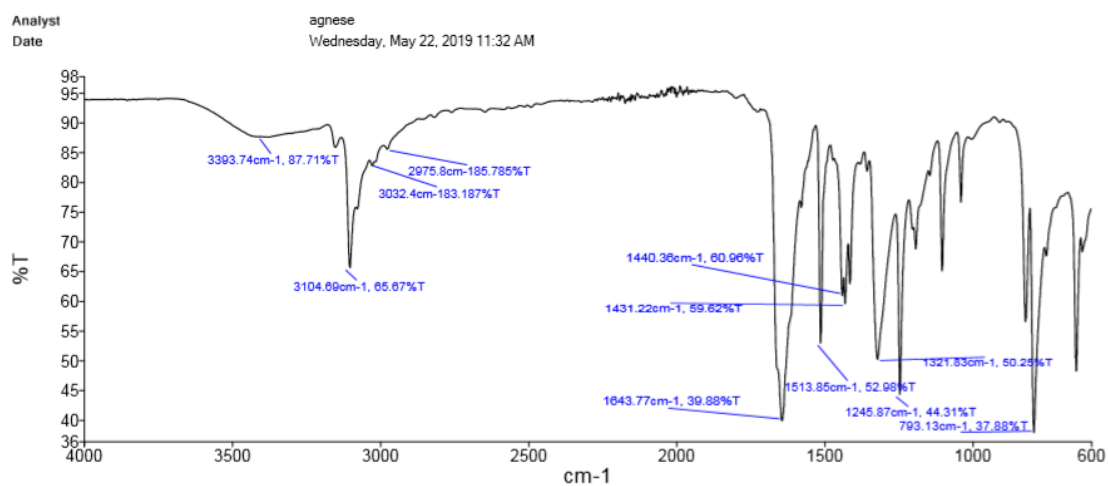


9.att. Vēlamā reakcijas produkta 31 ($m/z=323$) un neidentificēta piemaisījuma ($m/z=439$) hromatogrāfijas joslas masspektrs (izdalīšanas laiks 6,92 minūtes)

Sintezēto produkti IS spektri



1.att. 1,3-Dimetilimidazolijs-2-karboksilāta IS spektrs



2.att. Dimetil-2-imidazo-1-ilsukcināta (19) IS spektrs

Maģistra darbs „Pievienošanas reakcijas dimetilmaleātam” 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: _____ Rolands Capars

(*personiskais paraksts*)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs, Dr. h. ķīm. prof. Andris Zicmanis: _____

(*personiskais paraksts*) (*datums*)

Recenzents, Dr.ķīm. prof. Edgars Sūna: _____

(*personiskais paraksts*) (*datums*)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (*datums*)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne

(*personiskais paraksts*)

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (*ieraksta sekretārs*)

(*datums*) (*protokola Nr.*)

Komisijas sekretāre, lektore: _____

(*personiskais paraksts*) (*paraksta atšifrējums*)