

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**2,3-DIFENILPROPĒNNITRILA SINTĒZE
JONU ŠĶIDRUMU VIDĒS**

BAKALAURA DARBS

Autors: **Zane Maševska**

Studenta apliecības Nr.: zm14007

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

RĪGA

2017

ANOTĀCIJA

2,3-Difenilpropēnitrila sintēze jonu šķidrumu vidēs. Maševska Z., zinātniskais vadītājs prof., Dr.h.ķīm. Zicmanis A. Bakalaura darbs, 40 lappuses, 10 attēli, 14 tabulas, 35 literatūras avoti, 14 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā apkopota literatūra par Knēvenāgela kondensācijas reakcijas principiem, jonu šķidrumu iegūšanas metodēm, to fizikāli-ķīmiskajām īpašībām. Atrasta informācija par Knēvenāgela kondensācijas reakciju norisi jonu šķidrumu vidēs.

Praktiski tika sintezēti 14 dažādi bāziskie jonu šķidrums, kas savā starpā atšķiras ar struktūras elementiem. To identitāte un tīrība tika pierādīta ar ^1H KMR spektriem. Tika veikta 2,3-difenilpropēnitrila sintēze iegūto bāzisko jonu šķidrumu vidēs. Veikts izvērtējums, kā dažādie jonu šķidrumu struktūras elementi ietekmē reakcijas iznākumu.

KNĒVENĀGELA KONDENSĀCIJAS REAKCIJAS, BĀZISKIE JONU ŠĶIDRUMI,
ISTABAS TEMPERATŪRAS JONU ŠĶIDRUMI

ABSTRACT

Synthesis of 2,3-diphenylpropenenitrile in media of ionic liquids. Masevska Z., supervisor Dr.habil.chem., prof. Zicmanis A. Bachelor thesis, 40 pages, 10 figures, 14 tables, 35 literature references, 14 appendices. In Latvian.

The literature review of thesis contains general information about principles of Knoevenagel condensation reaction, as well as information about preparation and physico-chemical properties of ionic liquids. Literature data about application possibilities of ionic liquids in Knoevenagel condensation reactions have been found.

14 different ionic liquids were obtained in the laboratory, having different functional groups at their cations. Identities and purity of obtained compounds have been verified by ^1H NMR spectroscopy. Synthesis of the 2,3-diphenylpropenenitrile in media of ionic liquids was carried out. Assessment was made how various structure elements of ionic liquids affect reaction outcomes.

KNOEVENAGEL CONDENSATION REACTION, BASIC IONIC LIQUIDS, ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS

SATURA RĀDĪTĀJS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	5
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	7
1.1. Knēvenāgela kondensācijas reakcijas	7
1.2. Jonu šķidrums	8
1.2.1. Jonu šķidrums iegūšana un attīrīšana	9
1.2.2. JŠ fizikālās un ķīmiskās īpašības	10
1.2.3. Jonu šķidrums anjonu veidi	11
1.3. Knēvelāgena kondensācijas reakcija jonu šķidrums vidēs	12
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	15
2.1. Reāģenti, šķīdinātāji un palīgvielas	15
2.2. Izmantotā aparatūra un iekārtas	16
2.3. Jonu šķidrums sintēzes	17
2.4. 2,3-Difenilpropēnitrila (1-A) sintēze sintēze organiskā šķīdinātājā	20
2.5. 2,3-Difenilpropēnitrila (2-A) sintēze JŠ vidēs	20
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	22
3.1. Bāziskie jonu šķidrums	22
3.1.1. Jonu šķidrums iegūšana	23
3.1.2. JŠ ¹ H KMR spektri	25
3.2. 2,3-Difenilpropēnitrila sintēze	26
3.3. 2,3-Difenilpropēnitrila sintēze JŠ vidēs	27
3.3.1. Anjona veida un tā bāziskuma ietekme uz reakcijas iznākumu	30
3.3.2. Katjona hidrofobuma un telpiskā efekta ietekme uz reakcijas iznākumu	32
3.3.3. Ūdeņraža saites veidošanās ietekme uz reakcijas iznākumu	33
3.3.4. π-π sadarbības ietekme uz reakcijas iznākumu	34
SECINĀJUMI	36
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	37
PATEICĪBAS	40
PIELIKUMI	41

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

JŠ	jonu šķidrumi
ITJŠ	istabas temperatūrā kūstošie jonu šķidrumi
EtOAc	etilacetāts
TMF	trimetilfosfāts
DMF	dimetilfosfāts
[MMIm] [DMF]	1,3 – dimetilimidazolijs dimetilfosfāts
[MBlm] [Cl]	1-metil-3-butylimidazolijs hlorīds
[MEtOHIm] [Cl]	1-hidroksietil-3-metilimidazolijs hlorīds
[MMIm] [DMF]	1,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts
[MMEtOHIm] [Cl]	1-hidroksietil-2,3-dimetilimidazolijs hlorīds
[MOIm] [Cl]	1-metil-3-oktilimidazolijs hlorīds
[MDdIm] [Cl]	1-metil-3-dodecilimidazolijs hlorīds
[MBlm] [DMF]	1-metil-3-butylimidazolijs dimetilfosfāts
[MOIm] [DMF]	1-metil-3-oktilimidazolijs dimetilfosfāts
[MDdIm] [DMF]	1-metil-3-dodecilimidazolijs dimetilfosfāts
[MEtOHIm] [DMF]	1-hidroksietil-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts
[MMEtOHIm] [DMF]	1-hidroksietil-2,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts
[Hol] [DMF]	holīna dimetilfosfāts
DMSO	dimetilsulfoksīds
CDCl ₃	deiterēts hloroforms

IEVADS

Jonu šķidrums (JŠ) ir organiski sāļi, kas sastāv no organiska savienojuma katjona un organiska vai neorganiska anjona. Liela daļa šo sāļu parasti ir šķidrā agregātstāvoklī jau istabas temperatūrā, jo to joni ir telpiski lieli, kas noved pie niecīgām entalpijas, bet lielām entropijas izmaiņām jonu šķidrums kristālrežģos [1]. Jonu šķidrums praktiski nepiemīt tvaika spiedienu, tiem ir lieliska termostabilitāte, laba elektrovadītspēja, spēja šķīdināt dažādus ķīmiskus savienojumus, kā arī tos var atkārtoti izmantot dažādās sintēzēs. Vislielāko interesi JŠ iemantojuši ar plašu ķīmisko, fizikālo un bioloģisko īpašību klāstu, jo izmainot katjona vai anjona struktūru, ir iespējams iegūt tādu JŠ, kas konkrētajā reakcijā spēj apvienot visas nepieciešamās šķīdinātāju un katalizatoru īpašības vienā savienojumā [2].

Tā kā JŠ īpašības būtiski ietekmē katjona un anjona struktūras elementi, ir iespējamas neskaitāmas jonu šķidrums variācijas, atkarībā no nepieciešamajām īpašībām konkrētajā reakcijā. Katru gadu palielinās to publikāciju skaits, kurās aprakstītas dažādas JŠ katjonu un anjonu kombinācijas, atkarībā no tiem pievienotajām funkcionālajām grupām. Atkarībā no šīm funkcionālajām grupām, ir iespējams ietekmēt gan reakcijas starpmolekulāro iedarbību, gan JŠ pašorganizēšanos [2]. Pēdējā laikā īpaša uzmanība pievērsta imidazolija rindas jonu šķidrums, kuri kondensācijas reakcijās atkarībā no anjona un pie gredzena pievienoto funkcionālo grupu veida spēj uzrādīt stiprākas vai vājākas bāzes īpašības.

Tā kā JŠ mūsdienās vēl nav ne tuvu līdz galam izpētīti, šī bakalaura **darba mērķis** ir paplašināt zināšanas par JŠ uzbūves ietekmi uz kondensācijas reakciju norisi JŠ vidēs.

Mērķa sasniegšanai ir pakārtoti sekojoši **darba uzdevumi**:

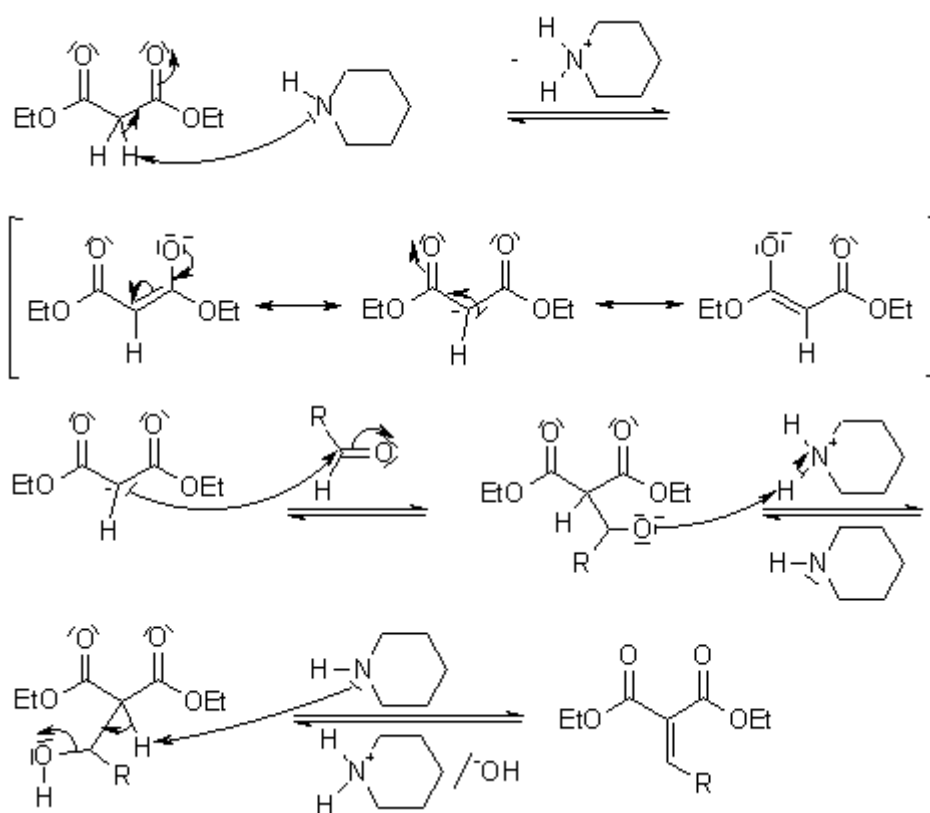
1. sintezēt imidazolija rindas jonu šķidrumus ar atšķirīgām gredzenam pievienotajām funkcionālajām grupām un anjoniem;
2. veikt 2,3-difenilpropēnitrila sintēzi iegūtajās JŠ vidēs;
3. pēc reakcijas iznākumiem un kinētiskajām līknēm novērtēt dažādu struktūras elementu ietekmi uz reakcijas norisi.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Knēvenāgela kondensācijas reakcijas

Knēvenāgela kondensācijas reakcija ir viena no svarīgākajām reakcijām C=C saites veidošanā. Reakcija nodrošina dažādu produktu rašanos, ko tālāk izmanto farmaceitisko vielu, polimēru, kosmētisko līdzekļu un parfimērijas sintēzēs [3]. Knēvenāgela kondensācijas reakcija sākas kā aktivēta metilēnsavienojuma pievienošanās reakcija aldehīdu vai ketonu karbonilgrupai, kam seko ūdens atšķelšanās un C=C saites veidošanās. Reakciju katalizē vājas bāzes - pirmējie, otrējie vai trešējie amīni, piemēram, piridīns, piperidīns, etilēndiamīns vai aminoskābes, piemēram, glicīns, β-alanīns un L-prolīns [4].

Atkarībā no izmantotās vājas bāzes un veida, kādā tiek nodrošināta ūdens atņemšana, Knēvenāgela kondensācijas reakcijā var iegūt dažādus produktus [5] - α,β-nepiesātinātu karbonilsavienojumu, tā atvasinājumus vai produktu maisījumu, kas sastāv no α,β-nepiesātinātā karbonilsavienojuma cis- un trans- izomēriem [6].



1.1. att. Knēvenāgela kondensācijas reakcijas mehānisms [7]

Knēvenāgela kondensācijas reakcijas paātrināšanai un efektivitātes uzlabošanai bieži izmanto Luisa skābes un bāzes, kā arī mikroviļņus vai ultraskaņu. Tomēr šo reakcijas katalizatoru izmantošana noved pie vairākiem trūkumiem – tie ir dārgi, reakcijas laiks ir ilgstošs un tās temperatūra ir ierobežota, kā arī nepieciešams izmantot toksiskus šķīdinātājus [8].

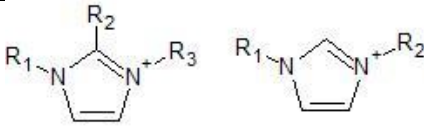
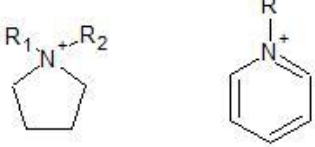
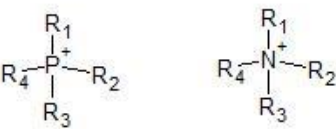
1.2. Jonu šķidrums

Pirmo jonu šķidrumu etanolamonija nitrātu (k.t. 52 – 55 °C) 1888. gadā sintezēja Gabriels un Veiners [9]. 1914. gadā Valdens atklāja pirmo istabas temperatūrā kūstošo jonu šķidrumu etilamonija nitrātu (EAN) [10]. EAN ir polārs, bezkrāsas šķidrums ar kušanas temperatūru 13 °C, kas var veidot trīsdimensionālas ūdeņraža saites. Šis atklājums ir uztverams kā pagrieziena punkts jonu šķidrumu sintēzē un izpētē. Tomēr tikai pēc 1992. gada, kad tika sintezēts pirmais jonu šķidrums ar imidazolija katjonu un acetāta $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ vai tetrafluorborāta $[\text{BF}_4]^-$ anjonu [11], interese par jonu šķidrumu praktisku pielietojumu strauji palielinājās, jo šie jonu šķidrums ir stabili gaisa un mitruma ietekmē [12].

Īpaša uzmanība veltīta jonu šķidrumiem, kuros kā katjons izmantots 1-n-alkil-3-metilimidazolija jons. Šādiem jonu šķidrumiem piemīt daudzas labvēlīgas īpašības kā, piemēram, termiskā stabilitāte, augsta jonu vadītspēja, niecīgs tvaika spiediens un plašas elektroķīmiskas īpašības. Atkarībā no anjona un alkilgrupas, kas pievienotas imidazola redzenam, tie spēj šķīdināt karbonilsavienojumus, spirtus, alkilhalogēnīdus, superkritisku CO_2 , kā arī dažādus pārejas metālu kompleksus. Šāda tipa jonu šķidrumiem var būt niecīga šķīdība dialkilēteros, alkānos un dažreiz pat ūdenī. Šāda tipa jonu šķidrums var tikt izmantoti dažādos ķīmiskos procesos kā videi labvēlīgi un vairākkārtēji izmantojami katalizatori. ITJŠ spēj aizvietot tradicionālos organiskos šķīdinātājus, kas tiek izmantoti divu fāžu (ūdens šķīdums-organiskais šķīdinātājs) sistēmās, tai skaitā arī metālu jonu selektīvajā ekstrahēšanā. Šāda tipa jonu šķidrumus sāk sekmīgi izmantot arī gāzu hromatogrāfijā kā nekustīgo fāzi, elektroķīmijā kā šķīdinātājus vai elektrolītus, kā arī dažādu vielu attīrīšanā, izmantojot puscaurlaidīgas membrānas [13].

Lielākoties jonu šķidrumos kā katjonus izmanto lielmolekulārus organiskus savienojumus, piemēram, imidazolu, piridīnu, pirolidīnu, ceturtējos amonija savienojumus vai tetraalkilfosfīnu u.c. jonus ar zemu simetriju, vājiem iekšmolekulārajiem spēkiem un mazu blīvumu. Šo iemeslu dēļ šāda tipa katjoni kavē kristālrežģu rašanos – šāda forma kļūst enerģētiski nelabvēlīga, kas noved pie zemām kušanas temperatūrām. Šo īpašību var pastiprināt arī izvēlēta anjona ietekme. 1.1. tabulā apkopoti jonu šķidrumos visbiežāk izmantotie anjoni un katjoni [12].

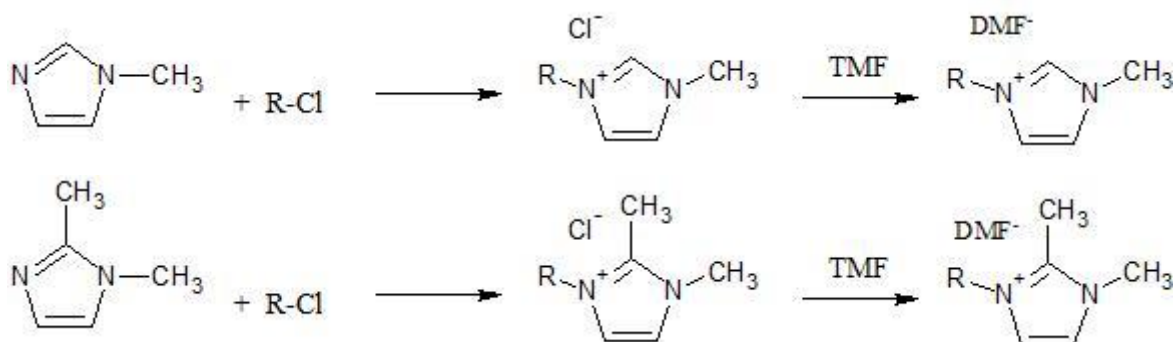
JŠ biežāk izmantotie katjoni un anjoni

Katjoni	Anjoni
	Cl ⁻ / AlCl ₃ ⁻
	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , (CN) ₂ N ⁻
	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , EtSO ₄ ⁻
	CF ₃ COO ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , CF ₃ SO ₃ ⁻
	BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻
	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻

1.2.1. Jonu šķidrumu iegūšana un attīrīšana.

Jonu šķidrumu sintēze ir 1 vai 2 soļu reakcija. Pirmais solis ir kvaternizācijas (alkilgrupas pievienošanas) reakcija starp amīnu un alkilējošu reaģentu, visbiežāk alkilhalogēniem. Gadījumos, kad tiešā reakcijā nav iespējams iegūt vēlamu anjonu, ir iespējami divi ceļi. Jonu apmaiņas reakciju var veikt ar Luisa skābēm un bāzēm vai arī anjona metatēzes ceļā. Abās reakcijās kā izejvielas izmanto jonu šķidrumus ar halogēnanjoniem [12].

1-Alkil-3-metilimidazolijs un 1-alkil-2,3-dimetilimidazolijs hlorīdus iegūst, reaģējot alkilchlorīdiem ar imidazola heterociklu, attiecīgi 1-metilimidzolu vai 1,2-dimetilimidzolu. Reakcijas temperatūrai nevajadzētu pārsniegt 80 °C, jo izmantotās alkilēšanas reakcijas augstākās temperatūrās kļūst apgriezeniskas. Veicot jonu apmaiņas reakciju ar trimetilfosfātu (TMF), iegūst JŠ, kuros kā anjons izmantots dimetilfosfāts (skat. 1.2. att.) [14].



1.2. att. 1-Alkil-3-metilimidazolijs un 1-alkil-2,3-dimetilimidazolijs JŠ iegūšanas shēmas,

kur R = CH₃; C₂H₄OH; C₄H₉; C₈H₁₇; C₁₂H₂₅

Šādā veidā iegūtie JŠ var būt gan cietas, kristāliskas vielas, gan viskozi šķidrums. Viskozos JŠ attīra, izmantojot dažādus šķīdinātājus, piemēram, etilacetātu, toluolu vai dietilēteri. Kristāliskos jonu šķidrumus attīra, tos pārkristalizējot no sausa acetonitrila vai etanola [15].

Lai jonu šķidrums attīrīšana noritētu vieglāk, jau reakcijas sākumā ir svarīgi izmantot augstas kvalitātes, tīras izejvielas, jo katrs piemaisījums ietekmē ne tikai jonu šķidruma fizikālās, bet arī ķīmiskās īpašības. Attīrīt jonu šķidrumus pat no visniecīgākajiem piemaisījumiem ir ļoti ilgstošs process, sevišķi, ja jonu šķidrums kūst jau istabas temperatūrā [12].

1.2.2. JŠ fizikālās un ķīmiskās īpašības

JŠ fizikālās un ķīmiskās īpašības ir atkarīgas no izmantotā anjona un katjona savstarpējās mijiedarbības. Ņemot vērā šo faktu, ir iespējams sintezēt tādu jonu šķidrumu, kas attiecīgajā reakcijā spēs apvienot visas organisko šķīdinātāju un katalizatoru īpašības. Turpmāk tiks apskatītas izmantojamo katjonu un anjonu ietekmes uz jonu šķidrumu fizikāli-ķīmiskajām īpašībām.

JŠ kušanas temperatūru ietekmē katjona un anjona lādiņš, izmērs, simetrija, kā arī starpmolekulārie mijiedarbības spēki. Palielinoties anjona izmēram, Kulona spēki JŠ kristālrežģī ievērojami samazinās, līdz ar to samazinās arī jonu šķidruma kušanas temperatūra. Ņemot vērā šo īpašību, var iegūt jonu šķidrumus ar vēlamu kušanas temperatūru. Piemēram, 1-etil-3-metilimidazolijs sāļu kušanas temperatūras, atkarībā no izmantotā anjona lieluma, samazinās no 87 °C līdz -14 °C sekojošā secībā: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{COO}^-$ [12]. Savukārt, pagarinot alkilķēdes garumu 1-alkil-3-metilimidazola katjonā no 8 – 10 oglekļa atomiem, kušanas temperatūras palielinās [16].

Jonu šķidrumu kušanas temperatūras ir diapazonā no -80 °C līdz 300 °C. Kušanas temperatūra nosaka zemāko punktu, kurā šo sāli var izmantot šķidrā agregātstāvoklī. Augšējā robeža parasti nosaka temperatūru, kurā JŠ pakļauts termiskai sadalīšanai, jo lielākā daļa no tiem nav gaistoši. Tomēr apgalvojums, ka JŠ nemaz nepiemīt tvaika spiediens, ir apgāzts gan teorijā, gan praksē, jo dažos gadījumos ir izdevusies sekmīga JŠ vakuumdestilācija [17, 18].

JŠ viskozitāte ir robežās no 10 mPa līdz 500 mPa apkārtējās vides temperatūrā [19]. Tā ir divas līdz pat trīs reizes lielāka nekā parastajiem organiskajiem šķīdinātājiem [20]. Salīdzinājumam, ūdens viskozitāte ir tikai 0,89 mPa. Šis ir viens no iemesliem, kas apgrūtina JŠ ērtu lietošanu organiskajā sintēzē. JŠ viskozitāti ietekmē van der Valsa spēki un ūdeņraža saišu mijiedarbība starp molekulām. Piemēram, $[\text{MBIm}]^+[\text{X}]^-$ viskozitāte samazinās sekojošā

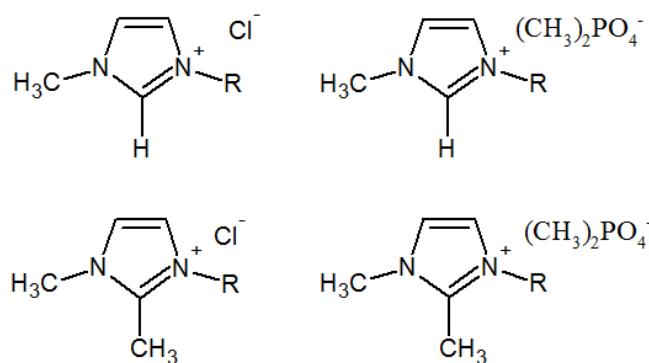
secībā, atkarībā no izmantotā anjona: $[I]^- > [PF_6]^- > [BF_4]^- > [TfO]^- > [CF_3CO_2]^-$. Pētot 1-alkil-3-metilimidazolijs katjonu ietekmi uz JŠ īpašībām, tika atklāts, ka pagarinot alkilķēdi no butil- līdz oktil-, palielinās jonu viskozitāte, savukārt blīvuma un virsmas sprieguma vērtības samazinās [21].

Ir izpētīts, ka JŠ blīvumu ietekmē katjona gredzena lielums, alkilgrupas garums katjonā, kā arī savstarpējie mijiedarbības spēki starp anjonu un katjonu. Atkarībā no 1,3-dialkilimidazolijs anjona, JŠ blīvums pieaug sekojoši: $[Cl]^- < [BF_4]^- < [C_2SO_4]^- < [PF_6]^-$ [14].

Imidazolijs JŠ polaritāte ir atkarīga no aizvietotājgrupām, kas pievienotas gredzenam, kā arī no pievienotā anjona dabas. Piemēram, tetrafluorborāta sāļi labāk šķīst ūdenī salīdzinājumā ar heksafluorfosfāta sāļiem. Iemesls šai atšķirībai ir ūdeņraža saišu stiprums, kas var rasties starp ūdeni un tetrafluorborātu [22]. 1-Alkil-3-metilimidazolijs katjonu JŠ polaritāti ietekmē gan anjons, gan alkilķēdes garums. Savukārt, atkarība no izvēlēta anjona, JŠ polaritāte samazinās sekojoši: $NO_2^- > NO_3^- > BF_4^- > Tf_2N^- > PF_6^-$ [21]. Arī JŠ šķīdību ūdenī ietekmē anjona izvēle imidazolijs rindas jonu šķīdumos. Šī iemesla dēļ tie var uzrādīt gan hidrofilas, gan hidrofobas īpašības. Tādi anjoni kā halogēni, acetāti, nitrāti un etilsulfāti veidos hidrofilus jonu šķīdumus, bet anjoni kā $[PF_6]^-$ un $[Tf_2N]^-$ pastiprinās jonu šķīduma hidrofobās īpašības [11]. Ir sagaidāms, ka JŠ, kas satur īsākas alkilķēdes, būs izteiktākas hidrofilās īpašības, savukārt garākas alkilķēdes pastiprinās JŠ hidrofobās īpašības [14].

1.2.3. Jonu šķīdumu anjonu veidi

Ir veikti dažādi pētījumi, kuros tiek pierādīta izmantotā JŠ anjona ietekme uz reakcijas produkta iznākumu. Imidazola atvasinājumu jonu šķīdumi, kuros kā anjons izmantots hlorīdjons vai DMF, tiek uzskatīti par efektīviem celulozes, lignīna un lignocelulozes biomasas šķīdinātājiem [24]. Šajā darbā tiks pētīta tieši šo divu anjonu ietekme uz reakcijas ātrumu, iznākumu un tīrību (skat. 1.2. att.).



1.3. att. Izmantoto imidazolijs JŠ iedalījums pēc anjoniem

Dialkylfosfātu klases jonu šķīdumiem ir vairākas priekšrocības, salīdzinot ar citu anjonu JŠ, jo to iegūšana ir salīdzinoši vienkārša, tie nesatur videi nevēlamos halogēnu jonus, kā arī tiem piemīt daudzas labvēlīgas fizikālās un ķīmiskās īpašības, kas ļauj to lietot temperatūrās zem 300 °C [25]. Aizvien plašāk tiek pētīta arī oglekļa dioksīda CO₂ šķīdība jonu šķīdumos, kas nodrošinātu JŠ lietošanu ērtai izplūdes gāzu uztveršanai, jo CO₂ izdalīšana no JŠ vides noris daudz maigākos apstākļos kā, piemēram, no amīnus saturošiem savienojumiem [8]. Ir izpētīts, ka tieši dialkylfosfātu klases jonu šķīdumos CO₂ šķīdība ir vislielākā [26].

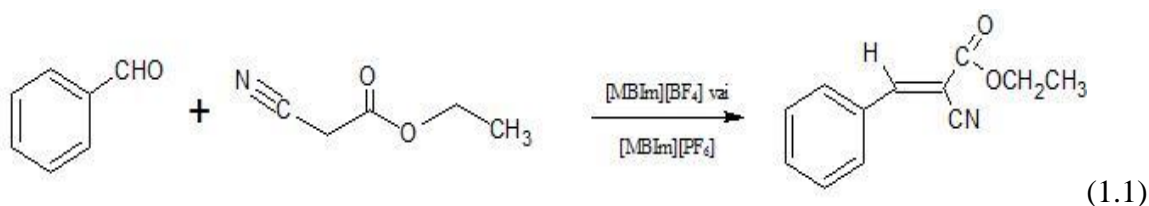
Lielākā daļa jonu šķīdumu, kas satur hlorīdjonus, viegli šķīst ūdenī, un tiem ir izteiktas hidrofobas īpašības. Tomēr to ietekme uz reakcijas iznākumiem ir salīdzinoši zema, tāpēc jonu šķīdumus, kas satur hlorīdjonu, visbiežāk pārveido jonu apmaiņas reakcijās, lai iegūtu citus jonu šķīdumus.

1.3. Knēvelāgena kondensācijas reakcija jonu šķīdumu vidēs

Zinātnieki jau ilgi meklē risinājumus, lai organiskās sintēzes padarītu “zaļākas” un efektīvākas, tāpēc īpaša nozīme tiek pievērsta JŠ izmantošanai. Tā kā Knēvenāgela reakcija ir viena no populārākajām un biežāk izmantotajām reakcijām organiskajā sintēzē, parādās aizvien vairāk publikāciju, kurās aprakstītas dažādu jonu šķīdumu ietekmes uz šī tipa reakcijām.

Kā piemēru var minēt Luisa skābes jonu šķīdumu [MBlm][Cl]·xAlCl₃ izmantošanu Knēvenāgela kondensācijā. Neskatoties uz to, ka pētītā reakcija norisēja ātrāk un vieglāk, tomēr šis JŠ ir jutīgs pret gaisu un mitrumu, tāpēc reakcijas norisei nepieciešams izmantot inerti atmosfēru, kā arī JŠ nevar atkārtoti izmantot citās sintēzēs.

Savukārt citā eksperimentā reakcijā starp benzaldehīdu un etilcianoacetātu tika izmantoti [MBlm][BF₄] un [MBlm][PF₆] jonu šķīdumi.

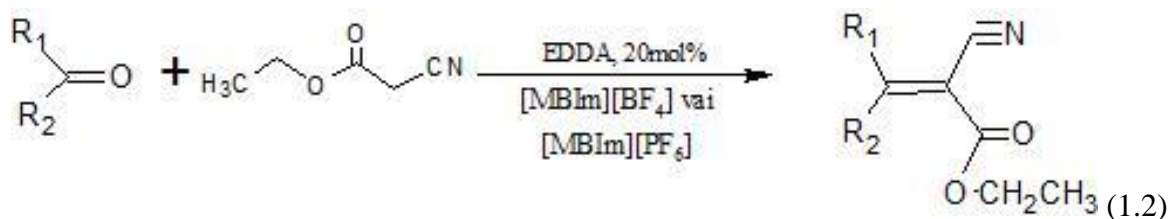


Šajā gadījumā reakcija noritēja 1 stundu istabas temperatūrā. Reakcijas produktu atdalīja ar dietilēteri, līdz ar to JŠ bija iespējams izmantot atkārtoti. 1.1. tabulā apkopoti šīs reakcijas iznākumi, un redzams, ka tie ir ļoti augsti [27].

Knēvenāgela kondensācijas reakcija starp benzaldehīdu un etilcianoacetātu dažādos JŠ

Izmantotais JŠ	JŠ atkārtotās reizes	Iznākums, %
[MBIm][BF ₄]	1	95
	2	95
	3	95
[MBIm][PF ₆]	1	92
	2	93
	3	91

Tālāk tika apskatīta Knēvenāgela kondensācija [MBIm][BF₄] un [MBIm][PF₆] jonu šķīdumu vidēs, atkarībā no dažādām funkcionālajām grupām, kas pievienotas aldehīdam.



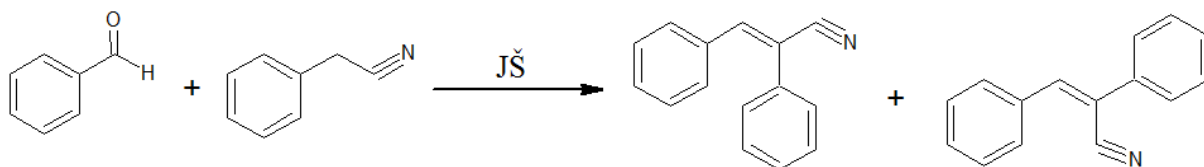
1.3. tabulā apkopota informācija, kur R₁ un R₂ ir aldehīdam pievienotās funkcionālās grupas. Kā redzams, reakciju iznākumi arī šajos gadījumos ir ļoti augsti, reakcijas laiks ir sākot no 1 un beidzot ar 10 stundām, un tā noris istabas temperatūrā. Šie faktori liek domāt, ka JŠ ir potenciāli Knēvenāgela reakcijas katalizatoru un lieliski organisko šķīdinātāju aizvietotāji.

Knēvenāgela kondensācijas reakcija starp aldehīdu vai ketonu un savienojumiem ar aktīvām metilgrupām [27]

Produkts	R ₁	R ₂	Laiks, h	Iznākums, %
3a	Ph	H	1	95
3b	p-ClC ₆ H ₄	H	1	93
3c	p-NO ₂ C ₆ H ₄	H	1	93
3d	p-MeOC ₆ H ₄	H	1	86
3l	n-C ₃ H ₇	H	2	84
3m	PhCH ₂	H	2	86
3n	Ph	CH ₃	10	82
3q	CH ₃	CH ₃	6	91

Arī citā literatūrā aprakstīta reakcija starp benzaldehīdu un etilcianoacetātu. Šajā pētījumā tika izmantoti 1,3-dialkilimidazolijs jonu šķidrums ar dažādiem anjoniem - DMF, mezilātu un tozilātu. Šī reakcija efektīvi noris istabas temperatūrā, reakcijas produkts rodas jau pēc 10 minūtēm, produktu no reakcijas maisījuma var vienkārši atdalīt, to ekstrahējot ar EtOAc. Izmantotos jonu šķidrumus pēc ekstrakcijas ir iespējams izmantot atkārtotās sintēzēs, līdz pat 5 reizēm. Jāpiemin, ka reakcijas iznākumi, pat atkārtoti izmantojot JŠ, ir 81 – 92 % robežās [28].

Meklējot informāciju par veiktajiem pētījumiem Knēvenāgela kondensācijas reakcijām JŠ vidēs, nākas secināt, ka visbiežāk ir pētīta tieši benzaldehīda un etilcianoacetāta reakcija dažādos jonu šķidrums. Tomēr Knēvenāgela kondensācijas reakcija neaprobežojas tikai ar šo divu izejvielu izmantošanu, tāpēc šajā darbā tiks pētīta benzaldehīda un benzilcianīda reakcija jonu šķidrumu vidēs (skat. 1.4. att.).



1.4. att. Knēvenāgela kondensācijas reakcija starp benzaldehīdu un benzilcianīdu [29]

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Reāģenti, šķīdinātāji un palīģvielas

- 1-metilimidazols - $C_4H_6N_2$, >99%, analītiski tīrs, *Aldrich*, (R34; R22; R24; R52/53; H302; H311; H314);
- holīna hlorīds - $(CH_3)_3N(Cl)CH_2CH_2OH$, $\geq 99\%$, *Sigma-Aldrich*;
- trimetilfosfāts - $(CH_3O)_3PO$, $\geq 99\%$, *Sigma-Aldrich* (H302, H315, H319, H340, H351; R46, R22, R40, R38, R36);
- 2-hloretanols - $ClCH_2CH_2OH$, 99%, *Sigma-Aldrich* (H226, H290, H300, H330, H310, H318, H411);
- 1-hlorbutāns - C_4H_9Cl , 99,5%, *Sigma-Aldrich* (H222, H304, H412);
- 1,2-dimetilimidazols - $C_5H_8N_2$, 98%, *Sigma-Aldrich* (H302, H315, H318);
- oktilhlorīds - $CH_3(CH_2)_7Cl$, 99%, *Aldrich* (H304, H4000, H410);
- 1-hlordodekāns - $C_{12}H_{25}Cl$, analītiski tīrs, *Aldrich* (H351, H400, H410);
- benzaldehīds - C_6H_5CHO , $\geq 99\%$, *Reagent Plus* (H302 + H312, H315);
- benzilcianīds - $C_6H_5CH_2CN$, 98%, *Aldrich* (H301 + H311, H330);
- nātrijs – Na, analītiski tīrs, *SIA Enola* (R15, R34, R14, H260, H314);
- metanols - CH_3OH , 99,8%, *LabScan* (R11, R23/24/25, R39/23,24/25, H225, H301 + H311 + H331, H370);
- etanols - CH_3CH_2OH , 97 %, *SIA Farma Balt* (H225, H319);
- etilacetāts - $CH_3COOC_2H_5$, 99,8%, *LabScan* (R11, R36, R66, R67, H225, H319, H336);
- toluols - $C_6H_5CH_3$, 99,8%, *LabScan* (H225, H315, H361d, H336, H373, H304);
- acetonitrils - CH_3CN , 99,8%, *Reaxim* (H225, H302 + H312 + H332, H319);
- dietilēteris - $(CH_3CH_2)_2O$, $\geq 99.7\%$, *Sigma-Aldrich* (R12, R19, R22, R66, R67, H224, H302, H336);
- deiterēts dimetilsulfoksīds – $(CD_3)_2SO$, 99,96%, *Aldrich*;
- deiterēts hloroforms – $CDCl_3$, 99,96%, *Aldrich* (H302, H315, H319, H331, H351, H361d, H372)
- b/ū magnija sulfāts - $MgSO_4$, $\geq 99.99\%$, *Reaxim*;
- b/ū kalcija hlorīds - $CaCl_2$, $\geq 96.0\%$, *Sigma* (R36, H319).

Darbā izmantoto reāģentu, palīģvielu un šķīdinātāju fizikālās īpašības apkopotas 2.1. tabulā.

Izmantoto vielu fizikālās īpašības

Vielas nosaukums	Molmasa, g/mol	Blīvums, g/mL	Kušanas temperatūra, °C	Viršanas temperatūra, °C
1-metilimidazols	144,04	1,03	-6	198
holīna hlorīds	139,62	-	302 - 305 °C	-
trimetilfosfāts	140,07	1,197	-46	197
1-hlorbutāns	92,57	0,886	-123	77-78
2-hloretanols	80,51	1,201	-89	129
1,2-dimetilimidazols	96,13	1,084	37-39	204
1-hloroktāns	148,67	0,875	-61	183
1-hlordodekāns	204,78	0,864 - 0,867	-9	261 - 263
benzaldehīds	106,12	1,044	-26	178 - 179
benzilcianīds	117,15	1,015	-24	233 - 234
nātrijs	22,99	-	97,8	883
metanols	32,04	0,791	-98	64,7
etanols	46,07	0,789	-114	78
etilacetāts	88,11	0,902	-84	76,5 – 77,5
toluols	92,14	0,865	-93	110 - 111
acetoniitrils	41,05	0,786	-48	81 - 82
dietilēteris	74,12	0,706	-116	34,6
dimetilsulfoksīds-d ₆	84,17	1,190	-	189
hloroforms-d	120,38	1,500	-64	60,9
b/ū magnija sulfāts	120,37	-	-	-
b/ū kalcijs hlorīds	110,98	-	778	-

2.2. Izmantotā aparatūra un iekārtas

¹H KMR spektroskopija. JŠ, reakcijas produkta un izejvielu spektrus uzņēma DMSO-d₆ un CDCl₃ šķīdumos, izmantojot kodolmagnētiskās rezonanses spektrometru *Bruker Fourier 300 MHz*.

Gāzu hromatogrāfija. Paraugus analizēja ar gāzu hromatogrāfu *YL GC-6100*, kas aprīkots ar liesmas jonizācijas detektoru un kapilāro kolonnu *Restek Rtx-1 Ms* (250 μm x 30 m; tajā lietota nekustīgā fāze, kas satur 5% fenilmetilsiloksānu, slānīša biezums – 0,25 μm).

Kustīgā fāze hēlijs ar nemainīgu plūsmu 1 mL/min. Paraugus sagatavoja etilacetāta šķīdumā. Sākuma temperatūra 60 °C, temperatūras paaugstināšanas ātrums 10 °C/min, analīzes beigu temperatūra 280 °C, aiztures laiks 5 minūtes. Injektora un detektora temperatūra 300 °C, plūsmas dalījums 10:1. Paraugu ievadīšanas tilpums 2 µL. Elektroizsmidzināšanas jona avota parametri: parauga jonizācijas režīms EIJ+ un EIJ-. Parametri ir kopīgi abiem režīmiem: kapilāra spriegums – 3 kV, konusa spriegums – 25 V, Ekstraktora spriegums – 1 V, jonu avota temperatūra – 100 °C, desolvatācijas temperatūra – 400 °C, desolvatācijas gāzes plūsmas ātrums – 400 l/h. Kopējās jonu strāvas hromatogrammu apstrādā izmantojot *MASSLYNX 4.1* programmu. Iegūtos datus apstrādāja *LabSolutions GCMS solution* datu apstrādes sistēmā.

Shimadzu GCMS – QP2010 gāzu hromatogrāfijas – masspektrometrijas iekārta. *Agilent DB-5 MS* kapilārā kolonna (25 m garums, 200 µm iekšējais diametrs un 0,2 µm šķidrās fāzes slāņa biezums). Kā nesējgāzi izmantoja hēliju ar plūsmas ātrumu 1,1 mL/min pie 40,7 kPa spiediena. Vielu atdalīšanai izmantoja kolonnas temperatūras gradientu, kas ir parādīts 2.2. tabulā.

2.2. tabula.

Kolonnas temperatūras gradients

Temperatūras izmaiņas ātrums, °C/min	Temperatūra, °C	Izotermālā posma laiks, min
-	60,0	2,0
15,0	280,0	5,0

Parauga injekciju (1 µL) veica ar plūsmas dalījumu 50:1. Analīzes laikā injektora, pārejas moduļa un jonu avota temperatūra bija attiecīgi 280 °C, 250 °C un 230 °C. Vielu identifikācijai izmantoja NIST masspektru datubāzi.

Metler Toledo MP50 Melting Point System kušanas temperatūras noteicējs. Karsēšanas ātrums 2 °C/min, karsēšanas intervāls 50 °C – 200 °C. Kristālisko vielu kušanas temperatūras noteikšanas veiktas stikla kapilāros.

2.3. Jonu šķidrums sintēzes

[MBIm] [Cl] (2f) iegūšana

250 mL apaļkolbā ar magnētisko maisītāju un CaCl₂ caurulīti ievietoja 32,84 g (0,40 mol) N-metilimidazola, 44,43 g (0,48 mol) hlorbutāna un 15 mL EtOAc. Reakcijas maisījumu maisīja glicerīna vannā 72 h/80 °C. Ieguva eļļainu, dzeltenu šķidrumu, ko žāvēja rotācijas ietvaicētājā. Pēc 3 dienām iegūtais JŠ sacietēja. To pārkristalizēja ar EtOAc un acetonitrilu –

nogulsnes izšķīdināja virstoša EtOAc un acetonitrila maisījumā, līdz ieguva viendabīgu šķīdumu, kas atdziestot veidoja divus slāņus. Vielu maisījumu ievietoja saldētavā uz 24 h, novēroja iedzeltenu nogulšņu veidošanos. Nogulsnes filtrēja pazeminātā spiedienā un žāvēja vakuumā 3 stundas. Ieguva 66,69 g (87,0 %) iedzeltenas, kristāliskas vielas ar k.t. 69,1 °C (lit. [30] 66-68 °C)

¹H KMR spektrs (300 MHz, CDCl₃) δ: 10.55 (1H, s); 7.63 (1H, s); 7.47 (1H, s); 4.27 (2H, t); 4.05 (3H, s); 1.82 (2H, m); 1.30 (2H, m); 0.88 (3H, t) m.d. (skat. 1. pielikumu).

Turpmākās JŠ sintēzes tika veiktas analogiski [MBIm] [Cl] iegūšanai.

[MOIm] [Cl] (2h) iegūšana

Izmantoja 59,46 g (0,4 mol) 1-oktilhlorīda un 26,28 g (0,32 mol) 1-metilimidazola. Ieguva 54,68 g (74,1 %) dzeltenu viskozu jonu šķīdumu.

¹H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 9.57 (1H, d); 7.90 (2H, d); 7.82 (2H, d); 4.19 (2H, t); 3.88 (3H, s); 1.77 (2H, t); 1.22 (10H, m); 0.83 (3H, t) m.d. (skat. 2.pielikumu).

[MDdIm] [Cl] (2j) iegūšana

Izmantoja 19,66 g (0,096 mol) 1-hlordodekāna, 6,57 g (0,080 mol) 1-metilimidazola un 30 mL EtOAc. Ieguva 14,38 g (62,7 %) baltas, kristāliskas vielas ar k.t. 121,8 °C.

¹H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 9.21 (1H, s); 7.75 (2H, d); 4.15 (2H, t); 3.85 (3H, s); 1.77 (2H, t); 1.23 (16H, s); 0.85 (3H, t) m.d. (skat. 3.pielikumu).

[MEtOHIm] [Cl] (2l) iegūšana

Izmantoja 38,24 g (0,475 mol) 1-hloretanolu un 25,86 g (0,315 mol) 1-metilimidazolu. Ieguva 31,73 g (61,9 %) iedzeltenas, kristāliskas vielas ar k.t. 84,3 °C.

¹H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 9.13 (1H, s); 7.72 (2H, d); 5.27 (1H, t); 4.21 (2H, t); 3.86 (3H, s); 3.70 (2H, t) m.d. (skat. 4. pielikumu).

[MMEtOHIm] [Cl] (1l) iegūšana

Izmantoja 9,61 g (0,1 mol) 1,2-dimetilimidazolu un 8,05 g (0,1 mol) 1-hloretanolu. Ieguva 15,46 g (87,5 %) iedzeltenas kristāliskas vielas ar k.t. 103,4 °C.

¹H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 7.63 (1H, s); 5.25 (1H, t); 4.19 (2H, t); 3.76 (3H, s); 3.68 (2H, m); 2.59 (3H, s) m.d. (skat. 5. pielikumu).

[MMIm] [DMF] (2e) iegūšana

Sausā 50 mL apaļkolbā ar magnētisko maisītāju ievietoja 8,21 g (0,1 mol) 1-metilimidazola. Istabas temperatūrā pakāpeniski pievienoja 14,01 g (0,1 mol) TMF, reakcijas maisījumu enerģiski maisot ar magnētisko maisītāju. Kad viss TMF bija pievienots, veidojās viegli iedzeltenš homogēns šķīdums. Kolbu ar reakcijas maisījumu ievietoja glicerīna vannā un pakāpeniski sāka sildīt līdz 80 °C. Pēc 2 stundām pievienoja 2 mL acetonitrila un turpināja maisīt 80 °C/72 h. Reakcijas maisījums tika mazgāts ar toluolu (3 x 10 mL), pēc tam ar

etilacetātu (3 x 10 mL). Ar rotācijas ietvaicētāja palīdzību atbrīvojās no šķīdinātāja, pēc tam iegūtais JŠ tika žāvēts vakuumā 80 °C/3 h. Ieguva 13,74 g (61,7 %) iedzeltena viskoza šķidruma.

¹H KMR spektrs (300 MHz, CDCl₃) δ: 10.49 (1H, d); 4.73 (2H, d); 3.98 (6H, s); 3.55 (6H, m) m.d. (skat. 6. pielikumu).

[MMIm][DMF] (1e) iegūšana (analogi (2e) iegūšanai)

Izmantoja 9,61 g (0,1 mol) 1,2-dimetilimidazola un 14,01 g TMF. Ieguva 22,51 g (95,3 %) baltas kristāliskas vielas ar k.t. 88 °C.

¹H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 7.59 (2H, s); 3.75 (6H, s); 3.23 (6H, d); 2.55 (3H, s) m.d. (skat. 7. pielikumu)

[MBIm] [DMF] (2g) iegūšana

50 mL apaļkolbā ar magnētisko maisītāju ievietoja 4,24 g (0,024 mol) [MBIm] [Cl] un 8,5 g (0,061 mol) TMF. Reakcijas maisījumu karsēja glicerīna vannā 110 °C / 24 h. Izmantojot 0,02 M Ag⁺ šķīdumu, pārliicinās par reakcijas beigām. Iegūtais JŠ tika skalots ar toluolu (3 x 10 mL), pēc tam ar EtOAc (3 x 10 mL). Ar rotācijas ietvaicētāja palīdzību atbrīvojās no šķīdinātāja. Iegūtais JŠ tika žāvēts vakuumā 3 h / 80 °C. Ieguva 5,83 g (92,0 %) dzeltena viskoza šķidruma.

¹H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 9.38 (1H, s); 7.77 (2H, d); 4.17 (2H, t); 3.86 (3H, d); 3.25 (6H, d); 1.75 (2H, m); 1.24 (2H, m); 0.89 (3H, t) m.d. (skat. 8. pielikumu).

Turpmākās JŠ sintēzes tika veiktas analogiski [MBIm] [DMF] iegūšanai.

[MOIm] [DMF] (2i) iegūšana

Izmantoja 11,54 g (0,05 mol) 1-metil-3-oktilimidazolija hlorīdu un 17,51 g (0,125 mol) TMF. Ieguva 13,97 g (87,2 %) dzeltena viskoza šķidruma.

¹H KMR spektrs (300 MHz, CDCl₃) δ: 10.37 (1H, s); 7.47 (1H, d); 7.28 (1H, d); 4.14 (2H, t); 3.94 (3H, s); 3.49 (7H, d); 1.76 (2H, t); 1.14 (8H, s); 0.75 (3H, t) m.d. (skat. 9. pielikumu).

[MDdIm] [DMF] (2k) iegūšana

Izmantoja 8,61 g (0,03 mol) 1-metil-3-dodecilimidazolija hlorīdu un 10,51 g (0,075 mol) TMF. Ieguva 9,95 g (88,1 %) dzeltena viskoza šķidruma.

¹H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 9.46 (1H, s); 7.82 (1H, s); 7.75 (1H, s); 4.16 (2H, t); 3.86 (3H, s); 3.29 (7H, d); 1.77 (2H, t); 1.24 (18H, d); 0.85 (3H, t) m.d. (skat. 10. pielikumu).

[MEtOHIm] [DMF] (2p) iegūšana

Izmantoja 3,25 g (0,02 mol) 1-hidroksietil-3-metilimidazolija hlorīda un 7,00 g (0,05 mol) TMF. Ieguva 4,73 g (93,8 %) iedzeltena viskoza šķidruma.

^1H KMR spektrs (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.93 (1H, s); 7.47 (1H, t); 7.31 (1H, t); 4.35 (2H, t); 3.99 (1H, s); 3.95 (3H, s); 3.85 (2H, t); 3.59 (6H, d) m.d.

[MMEtOHIm] [DMF] (2m) iegūšana

Izmantoja 6,67 g (0,035 mol) 1-hidroksietil-2,3-dimetilimidazolija hlorīdu un 13,38 g (0,088 mol) TMF. Ieguva 8,97 g (96,2 %) iedzeltenas kristāliskas vielas ar k.t. 80,4 °C.

^1H KMR spektrs (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.50 (1H, d); 7.41 (1H, d); 4.23 (2H, t); 3.86 (1H, s); 3.81 (3H, s); 3.79 (2H, t); 3.49 (6H, d); 2.69 (3H, s) m.d.

[Hol] [DMF] (3b) iegūšana

Izmantoja 6,98 g (0,05 mol) holīna hlorīda un 17,51 g (0,12 mol) TMF. Ieguva 10,63 g (92,7 %) iedzeltenas kristāliskas vielas ar k.t. 51,3 °C.

^1H KMR spektrs (300 MHz, DMSO-d_6) δ : 5.90 (1H, s); 3.82 (2H, d); 3.40 (3H, t); 3.25 (7H, d); 3.11 (9H, s) m.d. (skat. 11. pielikumu).

2.4. 2,3-Difenilpropēnitrila (1-A) sintēze organiskā šķīdinātājā

50 mL vārglāzē ar magnētisko maisītāju ievietoja 2,12 g (0,02 mol) svaigi pārdestilēta benzaldehīda, 2,34 g (0,02 mol) benzilcianīda un 10,13 g etanola. Iegūtajam šķīdumam, to enerģiski maisot, pa pilienam pievienoja nātrija metoksīda šķīdumu. Lai iegūtu nātrija metoksīdu, 0,11 g nātrija tika izšķīdināti 7 mL metanola. Pēc visa nātrija metoksīda pievienošanas reakcijas maisījums stipri uzkarša, kļuva duļķains un pēc tam sacietēja. Mehānisko maisīšanu turpināja, cik vien ilgi iespējams, pēc tam maisīšanu veica ar stikla spieķīti, lai uzturētu homogēnu reakcijas maisījumu. Pēc tam glāzes saturu atdzesēja ledus vannā, radušos cieto vielu filtrējot atdalīja. Iegūto balto vielas masu uz filtra mazgāja vispirms ar ūdeni (10 mL), tad ar metanolu, lai atdalītu neizreaģējušās vielas. Iegūto nitrilu žāvēja 25 °C. To pārkristalizēja no etanola, iegūstot 3,43 g (84 %) baltas, kristāliskas vielas ar k.t. 85,0 °C (lit. 88 °C) [29].

^1H KMR spektrs (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (2H, t); 7.71 (2H, m); 7.57 (1H, s); 7.48 (6H, m) m.d. (skat. 12. pielikumu).

2.5. 2,3-Difenilpropēnitrila (2-A) sintēze JŠ vidēs

Tikko izkarsētā 25 mL apaļkolbā ievietoja 0,53 g (5 mmol) benzaldehīda, 0,58 g (5 mmol) benzilcianīda un 5 mmol jonu šķidrums. Apaļkolbu noslēdza ar deflegmatoru un CaCl_2 caurulīti un efektīvi maisīja 110 °C / 3h. Pēc reakcijas beigām reakcijas maisījumu ekstrahēja ar destilētu

ūdeni (10 ml) un etilacetātu (3 x 10 ml). Etilacetāta frakcijas apvienoja koniskajā kolbā un žāvēja ar b/ū magnija sulfātu 2 stundas. Izžāvēto šķīdumu filtrēja caur kroku filtru un ar rotācijas ietvaicētāja palīdzību atbrīvojās no šķīdinātāja etilacetāta. Iegūto reakcijas maisījumu žāvēja vakuumā 110 °C / 2 h. Tika iegūts reakcijas tehniskais produkts ar k.t. 86,6 °C.

¹H KMR spektrs (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.92 (2H, d); 7.70 (2H, t); 7.56 (1H, s); 7.48 (6H, m) m.d. (skat. 3.5. att.)

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Meklējot informāciju par jonu šķidrumu ietekmi Knēvenāgela kondensācijas reakcijās, ir apskatītas daudzas reakcijas. Atsevišķās publikācijās var atrast informāciju par alkilķēdes garuma vai JŠ hidrofobuma ietekmi uz dažu reakciju iznākumiem. Šī darba ietvaros tika pētīti un novērtēti jonu šķidrumu struktūras 4 faktoru ietekme uz reakciju pārejas stāvokļiem:

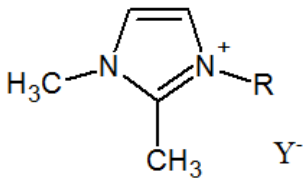
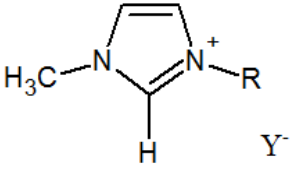
1. Anjona veida (un tā bāziskuma) ietekme;
2. Katjona hidrofobuma (arī telpiskā efekta) ietekme;
3. Ūdeņraža saites veidošanās iespējas;
4. Iespējamās π - π sadarbības ietekme.

3.1. Bāziskie jonu šķidrumi

Lai spētu izpētīt visas iepriekšminētās jonu šķidrumu struktūras īpašības, darbā tika izvēlētas divas JŠ rindas, kas sintezētas no 1-metilimidazola un 1,2-dimetilimidazola (skat. 3.1. tabulu).

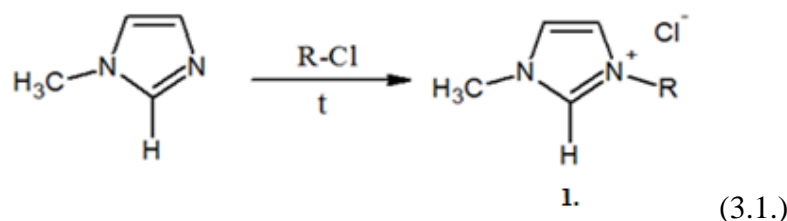
3.1. tabula.

Izmantoto jonu šķidrumu rindas

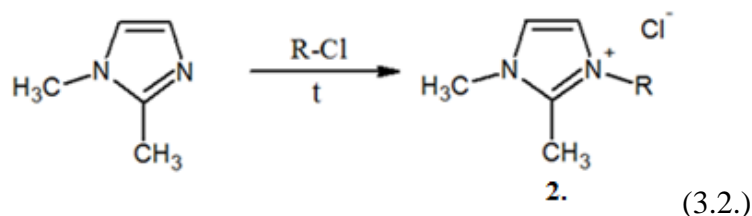
 1.		 2.	
1e)	R = CH ₃ ; Y = DMF	2e)	R = CH ₃ ; Y = DMF
1l)	R = CH ₂ CH ₂ OH; Y = Cl	2f)	R = C ₄ H ₉ ; Y = Cl
1m)	R = CH ₂ CH ₂ OH; Y = DMF	2g)	R = C ₄ H ₉ ; Y = DMF
		2h)	R = C ₈ H ₁₇ ; Y = Cl
		2i)	R = C ₈ H ₁₇ ; Y = DMF
		2j)	R = C ₁₂ H ₂₅ ; Y = Cl
		2k)	R = C ₁₂ H ₂₅ ; Y = DMF
		2l)	R = CH ₂ CH ₂ OH; Y = Cl
		2m)	R = CH ₂ CH ₂ OH; Y = DMF

3.1.1. Jonu šķidrumu iegūšana

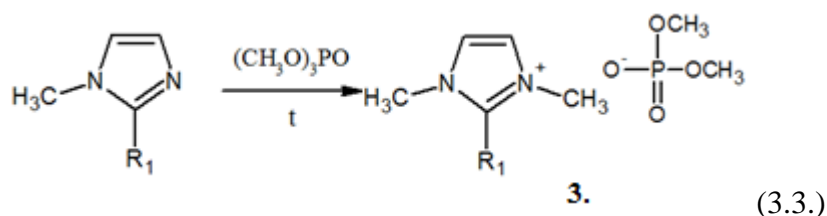
Izvēlēto jonu šķidrumu iegūšanai tika izvēlētas 2 metodes. Pirmā metode bija amīnu alkilēšana (JŠ hlorīdu vai dimetilfosfātu iegūšanai). Pēc 3.1. vienādojuma shēmas tika iegūti (**2f**), (**2h**), (**2j**), (**2l**) jonu šķidrumi, kur $R = C_4H_9, C_8H_{17}, C_{12}H_{25}, CH_2CH_2OH$.



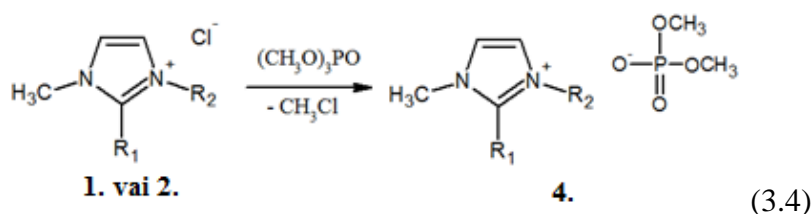
Līdzīgi tika iegūts arī (**1l**) jonu šķidrums, tikai šajā gadījumā pie imidazola 2-C atoma pievienota metilgrupa:



Lai iegūtu (**1e**) un (**2e**) jonu šķidrumus, alkilhlorīda vietā tika izmantots trimetilfosfāts, līdz ar to tiešā ceļā iegūstot JŠ ar DMF anjonu. 3.3. vienādojumā attēlota vispārīga šo divu JŠ iegūšanas metode, kur $R_1 = H$ vai CH_3 attiecīgajiem jonu šķidrumiem:



Kā otra JŠ iegūšanas metode tika izmantota JŠ hlorīda jona alkilēšana (jonu apmaiņas reakcija). Pēc 3.4. vienādojuma vispārīgās shēmas tika iegūti (**2g**), (**2i**), (**2k**), (**1m**) un (**2m**) jonu šķidrumi, kur $R_1 = CH_3$ vai H ; $R_2 = C_4H_9, C_{12}H_{25}, CH_2CH_2OH$:



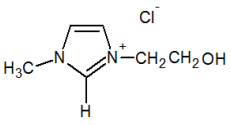
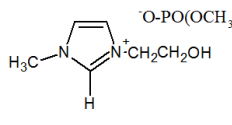
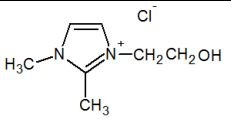
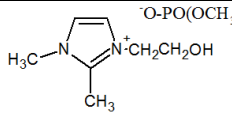
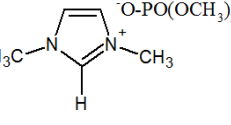
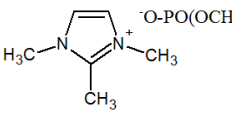
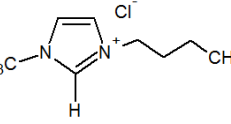
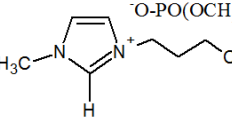
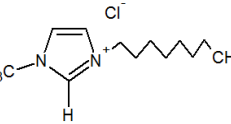
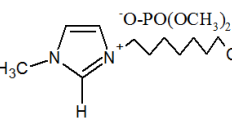
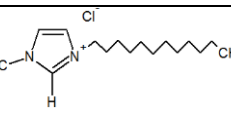
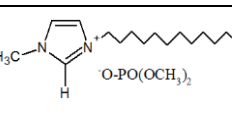
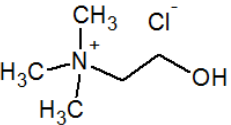
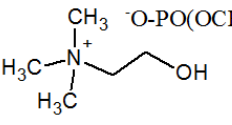
Jonu šķidrumu sintēzēs tika izmantots rūpnieciski ražots 1-metilimidazols vai 1,2-dimetilimidazols un dažādi alkilhlorīdi, kā arī trimetilfosfāts. Lai atbrīvotos no piemaisījumiem vai neizreaģējušajām izejvielām reakcijas maisījumos, izmantoja toluolu vai etilacetātu. JŠ pārkristalizēšanai izmantoja acetonitrilu. Ar rotācijas ietvaicētāja palīdzību atbrīvojās no izmantoto šķīdinātāju palikušiem daudzumiem pēc dekantācijas vai filtrēšanas, bet JŠ

atbrīvošanu no mitruma panāca ar žāvēšanu pazeminātā spiedienā. Iegūto JŠ tīrību un identitāti pierādīja ar ^1H KMR spektriem

Iegūto JŠ struktūrformulas, molmasu vērtības un iznākumi uzskatāmi parādīti 3.2. tabulā. Jāpiemin, ka holīna hlorīda jonu šķidrums netika sintezēts laboratorijā, bet izmantots kā gatavs jonu šķidrums, kas pasūtīts no *Sigma-Aldrich*.

3.2. tabula.

Sintezētie bāziskie jonu šķidrums

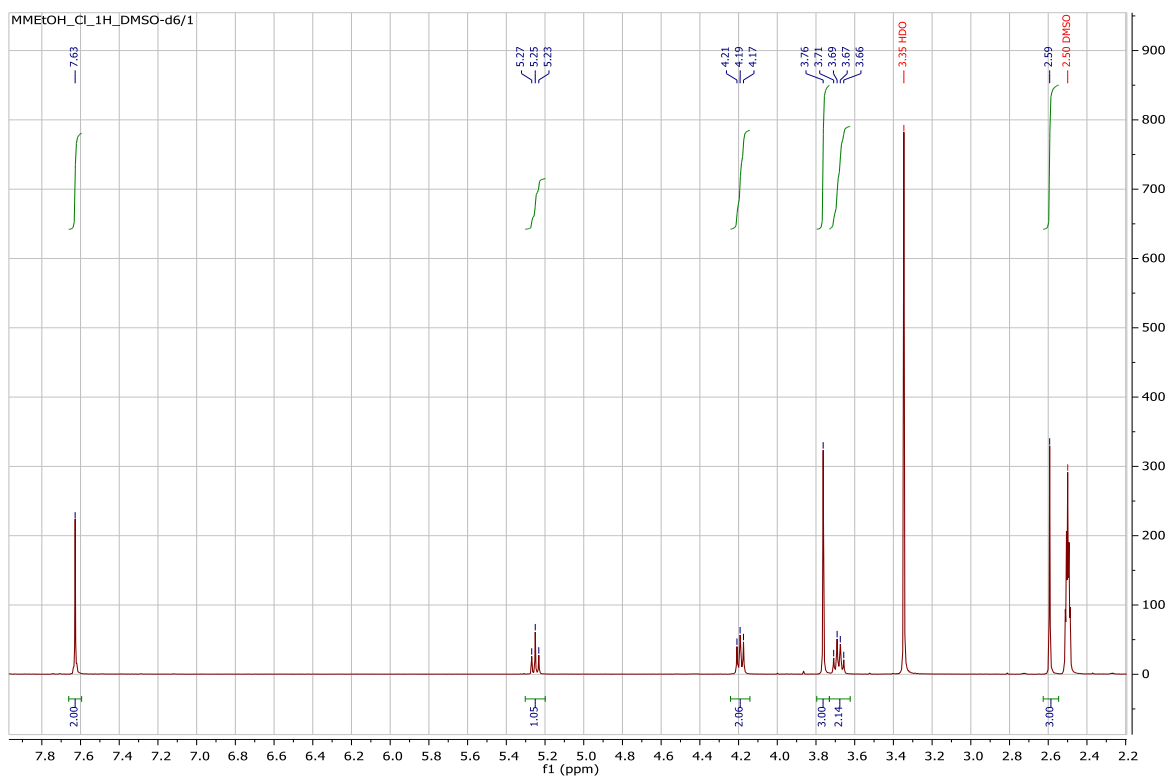
Jonu šķidrums	Molmasa, g/mol	Iznākums, %	Jonu šķidrums	Molmasa, g/mol	Iznākums, %
 [MEtOHIm][Cl]	162,62	61,9	 [MEtOHIm][DMF]	252,21	93,8
 [MMEtOHIm][Cl]	176,64	87,5	 [MMEtOHIm][DMF]	266,23	96,2
 [MMIm][DMF]	222,18	61,7	 [MMMIm][DMF]	236,20	95,3
 [MBIm][Cl]	174,67	87,0	 [MBIm][DMF]	264,26	92,0
 [MOIm][Cl]	230,78	74,1	 [MOIm][DMF]	320,36	87,2
 [MDdIm][Cl]	286,88	62,7	 [MDdIm][DMF]	376,47	88,1
 [Holīna][Cl]	139,62	-	 [Holīna][DMF]	229,21	96,2

Kā redzams, iegūtie jonu šķidrumu iznākumi ir salīdzinoši augsti (robežās no 61 – 96 %). Salīdzinoši viszemākie iznākumi ir tieši tiem jonu šķidrumiem, kurus bija nepieciešams pārkristalizēt. Visaugstākie iznākumi ir tiem jonu šķidrumiem, kas iegūti jonu apmaiņas reakcijā – var uzskatīt, ka visas reakcijas notikušas līdz galam. Tomēr jāņem vērā, ka mazgājot iegūtos JŠ ar organiskajiem šķīdinātājiem, arī rodas lielāki vai mazāki vielas zudumi, atkarībā no to šķīdības izmantotajos šķīdinātājos.

Jāuzsver, ka neviena JŠ sintēzei nebija nepieciešami īpaši bargi apstākļi – visas reakcijas notika 80 – 110 °C robežās. Arī reakcijas laiks bija sākot no 3 – 72 h, kas organiskajās sintēzēs ir salīdzinoši neilgs process.

3.1.2. JŠ ¹H KMR spektri

Kā jau iepriekš minēts, JŠ tīrība un identitāte tika pierādīta, uzņemot ¹H kodolu magnētiskās rezonanses spektrus. Kā piemēru var minēt jonu šķidruma (**10**) spektru. Pie ķīmiskās nobīdes 7,63 redzami abi pie imidazola gredzena 5. un 4. vietas piesaistītie H protoni. Pie ķīmiskās nobīdes 4,18 un 3,67 redzami sānu virknes hidroksietilgrupas 1. un 2. vietā piesaistītie H protoni. Pie ķīmiskās nobīdes 5,25 ir attēlots OH grupas protons. Savukārt pie ķīmiskās nobīdes 2,58 un 3,76 ir redzami metilgrupu, kas piesaistītas imidazola gredzenam attiecīgi 2 un 3 vietā, protonu rezonanses signāli.

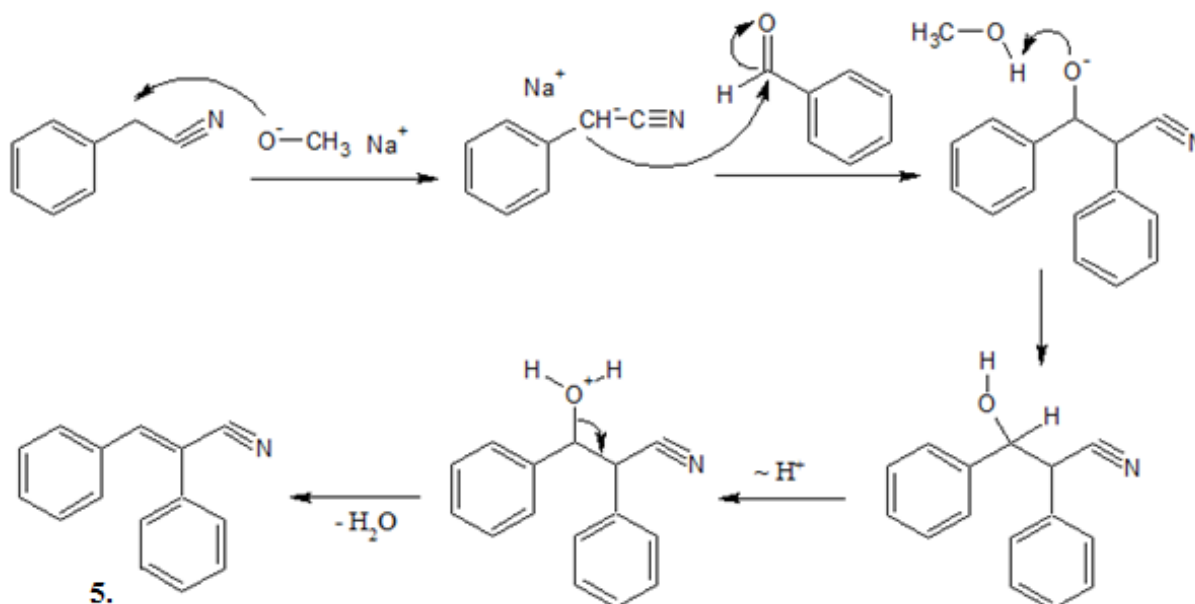


3.1. att. 1-Hidroksietil-2,3-dimetilimidazolijs hlorīda ¹H KMR spektrs

^1H KMR spektros bieži uzrādās arī šķīdinātāju signāli, šajā gadījumā pie ķīmiskās nobīdes 2,50 redzams nepietiekoši deiterētais dimetilsulfoksīds, bet pie ķīmiskās nobīdes 3,35 redzams ūdens (mitruma) protonu signāls, kas uzrādās spektrā, jo DMSO kāri piesaista atmosfēras mitrumu. Kā otrs šķīdinātājs ^1H kodolu magnētiskās rezonanses spektru uzņemšanai tika izmantots deiterēts hloroforms. Tajā parasti ir mazāk “nevēlamo” protonu rezonanses signālu.

3.2. 2,3-Difenilpropēnitrila sintēze

Sākotnēji tika veikta 2,3-difenilpropēnitrila sintēze stipras bāzes katalizatora (nātrija metoksīda) klātienē, kas notika pēc klasiskā Knēvenāgela kondensācijas reakcijas mehānisma (skat. 3.2. att.).



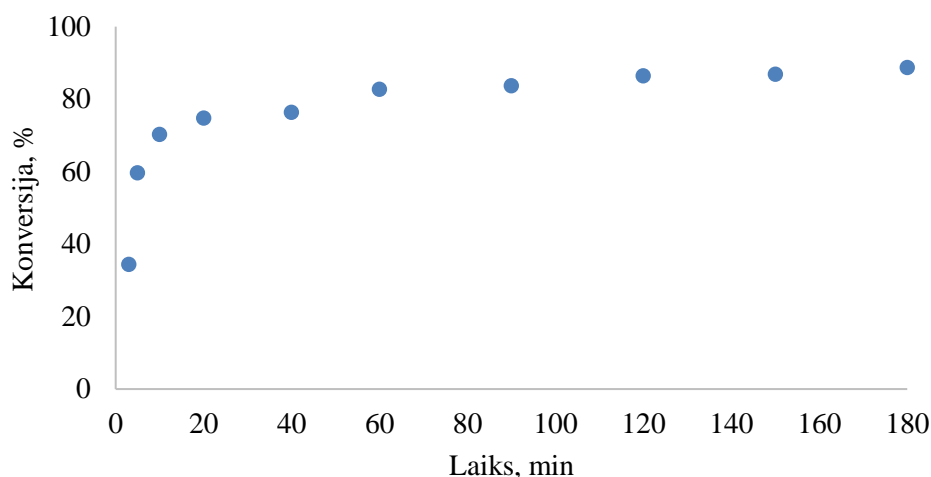
3.2. att. 2,3-Difenilpropēnitrila sintēzes reakcijas mehānisms

Šajā sintēzē kā izejvielas izmantoja benzaldehīdu un benzilcianīdu. Benzaldehīds pirms lietošanas tika pārdestilēts vakuumā, jo gaisa skābekļa ietekmē pat istabas temperatūrā tas ātri oksidējas par benzoscābi [31]. Nepārdestilēts benzaldehīds, kura sastāvā ir nezināms daudzums benzoscābes, radītu neprecizitātes izejvielu molārajās attiecībās. Literatūrā [29] kā izmantotā bāze minēts nātrija etoksīds, bet mūsu eksperimentos sintēzē tika izmantots nātrija metoksīds vienkārši ērtības dēļ. Abām šīm vielām ir izteiktas bāzes īpašības, kas spēj viegli atraut protonu no benzilcianīda aktīvās metilgrupas, izveidojot karbanjonu.

Sintēzes rezultātā ieguva baltu, kristālisku vielu, kuras identitāti un tīrību pierādīja ^1H KMR spektrs (skat. 12. pielikumu).

3.3. 2,3-Difenilpropēnitrila sintēze JŠ vidēs

Pirms visu JŠ izmantošanas 2,3-difenilpropēnitrila sintēzē, bija jāizvēlas labākie reakcijas apstākļi – reakcijas temperatūra un ilgums. Šo apstākļu noskaidrošanai tika nolemts veikt reakciju [MMMI_m][DMF] vidē 3 stundas 110 °C. Lai noteiktu 2,3-difenilpropēnitrila rašanās ātrumu, tā koncentrāciju reakcijas maisījumā mērīja ar gāzu hromatogrāfiju. Reakcijai uzņēma kinētisko līkni, lai izprastu, vai abas izejvielas ir izreaģējušas un ir radies reakcijas produkts.



3.3. att. Konversijas atkarība no reakcijas laika kondensācijas reakcijā [MMMI_m][DMF] vidē

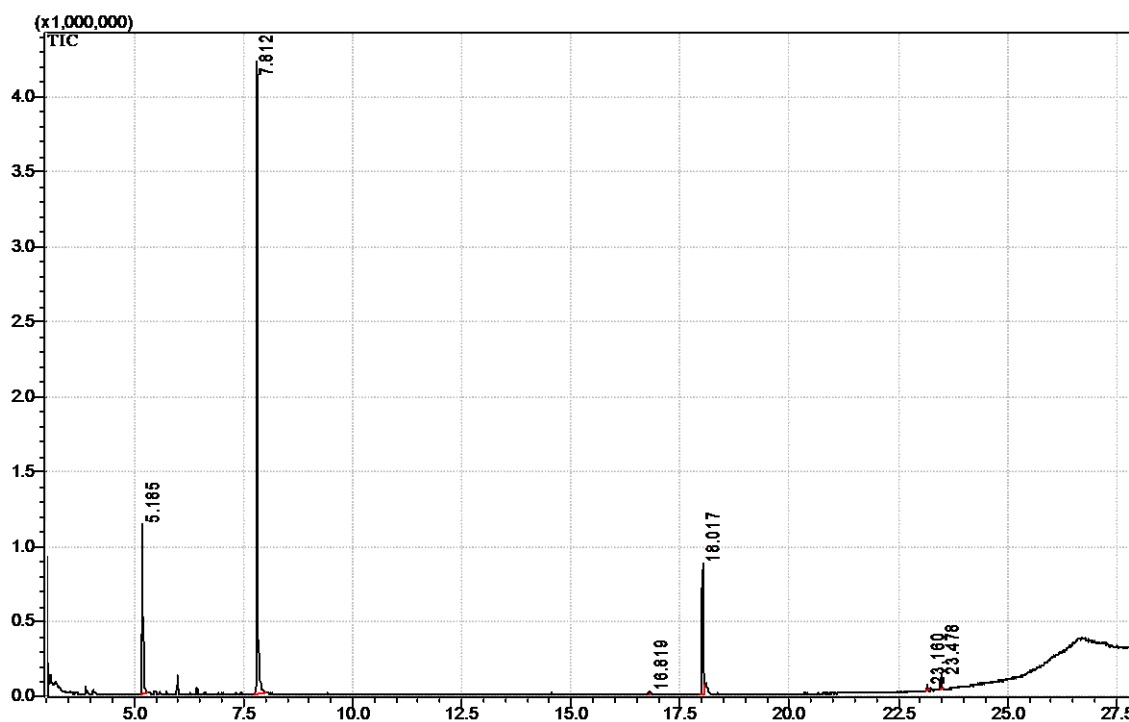
Kā redzams 3.3. attēlā, laikā no 60 – 180 minūtei konversija palielinās vairs tikai nedaudz, tomēr reakcija nebeidzās pat pēc 60 minūtēm, jo hromatogrammā tajā laikā vēl uzrādījās pietiekami liels benzaldehīda signāls. Šis signāls bija pilnībā izzudis tikai pēc 180 minūtēm, kas liecina par reakcijas norisi līdz galam.

Veicot gāzu hromatogrāfiju, paraugā, kas paņemts pēc 180 minūtēm, hromatogrammā pie produkta izdalīšanās laika uzrādījās divi signāli. Tas lika domāt, ka ir radies reakcijas produktu maisījums, tāpēc paraugs tika papildus analizēts ar masspektrometrijas metodi (skat. 3.4. att.).

Masspektra analīze

Izdalīšanās laiks, min	Laukums, %	Vielas nosaukums
5,185	17,30	Benzaldehīds
7,812	66,09	Benzilcianīds
18,017	14,64	<i>trans</i> -2,3-Difenilpropēnitrils
23,478	1,20	<i>cis</i> -2,3-Difenilpropēnitrils

3.3. tabulā apkopota informācija par masspektrā uzrādīto vielu izdalīšanās laikiem un signālu laukumiem. Kā redzams, izvirzītā hipotēze par divu reakcijas produktu rašanos ir apstiprinājusies. Abiem produktiem bija vienādas molmasas (skat. 13. - 14. pielikumus). Tomēr jāņem vērā, ka *trans*-izomērs rodas aptuveni 10 reizes lielākā daudzumā kā *cis*-izomērs (salīdzinot signālu laukumus). Tas liek domāt, ka *trans*-izomērs ir gan termodinamiski, gan enerģētiski stabilākais reakcijas produkts.



3.4. att. Reakcijas maisījumā esošo vielu izdalīšanās laiki.

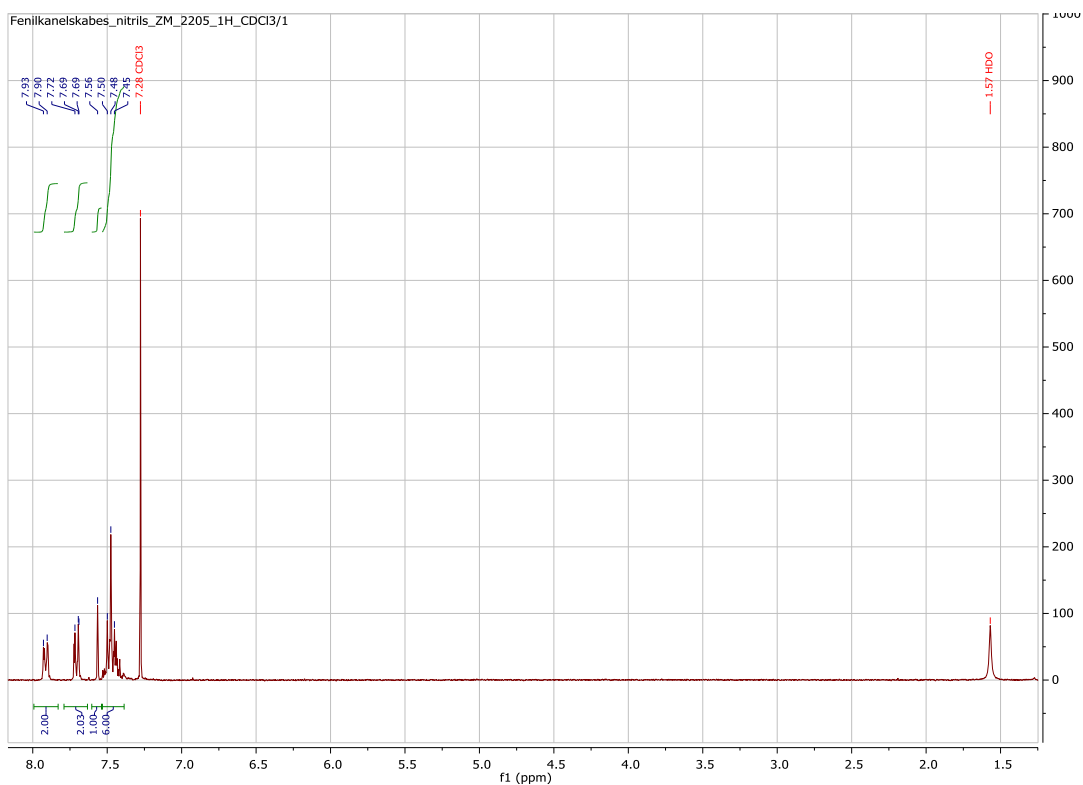
Kad reakcijas apstākļi bija aptuveni noskaidroti, veica 2,3-difenilpropēnitrila (izomēru maisījuma) sintēzi visās iepriekš sintezēto JŠ vidēs. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.3. tabulā.

Reakciju tehniskie iznākumi atkarībā no JŠ vides.

Nr.p.k.	JŠ saīsinājums	Iznākums, %
1e	[MMMIm][DMF]	66,3
1l	[MMEtOHIm][Cl]	17,5
1m	[MMEtOHIm][DMF]	51,6
2e	[MMIm][DMF]	38,0
2f	[MBIm][Cl]	30,2
2g	[MBIm][DMF]	40,9
2h	[MOIm][Cl]	22,4
2i	[MOIm][DMF]	61,4
2j	[MDdIm][Cl]	26,2
2k	[MDdIm][DMF]	29,2
2l	[MEtOHIm][Cl]	26,3
2p	[MEtOHIm][DMF]	29,2
3a	[Hol][Cl]	36,1
3b	[Hol][DMF]	52,6

Tabulā apkopoti iegūtie reakcijas tehnisko produktu iznākumi, jo reakcijas produkts no laboratorijā pieejamajiem šķīdinātājiem vai nu vispār nepārkristalizējas (etilacetāts, toluols) vai pārkristalizējas ļoti lēni (etanola-ūdens maisījumā), pat vairākas diennaktis -25 °C temperatūrā; taču šādos apstākļos pēc kristalizācijas iegūtās nogulsnes bija sīki dispersas, kas radīja lielus vielas zudumus un tādējādi traucēja JŠ ietekmes novērtēšanai.

Iegūtajam reakcijas produktam tika uzņemts ¹H KMR spektrs, lai pārlicinātos par tā identitāti un tīrību. Salīdzinot JŠ vidē sintezētā produkta un pēc klasiskā Knēvenāgela kondensācijas mehānisma sintezētā produkta ¹H KMR spektrus, var secināt, ka to ķīmiskās nobīdes pilnībā sakrīt (atšķiras par ±0.01 ķīmiskās nobīdes vienībām, kas būtu kļūdas robežās). Līdz ar to var apgalvot, ka JŠ vidēs tiešām rodas 2,3-difenilpropēnitriils.



3.5. att. JŠ vidē sintezēta 2,3-difenilpropēnitrila ¹H KMR spektrs

3.3.1. Anjona veida un tā bāziskuma ietekme uz reakcijas iznākumu

Izpētot veikto reakciju iznākumus, var secināt, ka JŠ esošajam anjonam ir būtiska nozīme uz reakcijas iznākumu. 3.4. tabulā uzskatāmi attēloti reakciju iznākumi atkarībā no izmantotajiem JŠ (un to anjoniem).

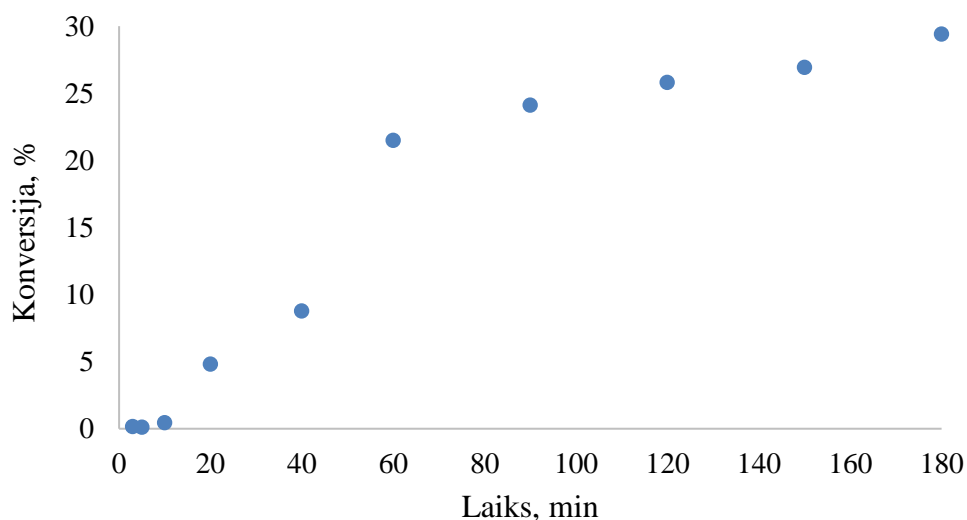
3.4. tabula

Reakciju iznākumi atkarībā no izmantotā anjona

JŠ ar [Cl] anjonu	Iznākums, %	JŠ ar [DMF] anjonu	Iznākums, %
[MEtOHIm][Cl]	25,3	[MEtOIm][DMF]	30,2
[MMEtOHIm][Cl]	17,5	[MMEtOHIm][DMF]	51,6
[MBlm][Cl]	30,2	[MBlm][DMF]	40,9
[MOIm][Cl]	22,4	[MOIm][DMF]	61,4
[MDdIm][Cl]	26,3	[MDdIm][DMF]	29,2
[Hol][Cl]	36,1	[Hol][DMF]	52,6
-	-	[MMIm][DMF]	38,0
-	-	[MMIm][DMF]	66,3

Kā redzams, ja JŠ satur hlorīdjonu, reakciju iznākumi ir ievērojami mazāki nekā gadījumos, kad tajos pašos jonu šķīdumos kā anjons izmantots dimetilfosfāts. Vislielāko interesi izraisīja fakts, ka, izmantojot JŠ ar hlorīdjonu kā anjonu, tiek iegūts kondensācijas reakcijas produkts. Kā zināms, HCl ir stipra skābe ($pK_a = -8,0$) [30], kas ūdenī pilnība disociē jonus, līdz ar to Cl^- jonam ūdens šķīdumā nav bāzisku īpašību. Lai notiktu Knēvenāgela kondensācijas reakcija, ir nepieciešams katalizators ar bāziskām īpašībām, piemēram, izmantotajam nātrija metoksīda anjonam CH_3O^- $pK_a = 15$ [31]. Tāpēc varētu domāt, ka hlorīdjonam JŠ vidēs tomēr ir, kaut nedaudz, bāziskas īpašības, par ko liecina fakts, ka ir iegūti kaut vai nelieli kondensācijas reakcijas iznākumi. Mums nav izdevies atrast literatūrā ziņas par to, ka hlorīda joni katalizētu kondensācijas reakcijas organiskā šķīdinātāja vai ūdens vidē.

Lai pilnīgāk pierādītu šo negaidītās pārvērtības hipotēzi, tika uzņemta kinētiskā līkne $[MBIm][Cl^-]$ jonu šķīdumā notikušajai reakcijai. Kā redzams 3.6. attēlā, kinētiskā līkne lēnām pieaug. Konversijas iznākums nav augsts, kas liecina par zemu produkta koncentrāciju ņemtajos produktos, tomēr tā pierāda, ka produkts ir radies. Šī kinētiskā līkne pierāda arī iepriekš minēto, ka Cl^- joniem nepiemīt stipras bāziskas īpašības, jo konversija 180 minūtēs, kas $[MMIm][DMF]$ vidē bija izvēlēts kā reakcijas beigu punkts, bija tikai 30%. Spriežot pēc līknes pieaugšanas tendences, varētu uzskatīt, ka ilgākā laikā konversija arī JŠ vidē turpinātu palielināties. Tomēr šī darba mērķis ir pētīt JŠ struktūras elementu ietekmi uz reakcijas norisi, nevis iegūt augstus reakcijas iznākumus.



3.6. att. Konversijas atkarība no reakcijas laika $[MBIm][Cl^-]$ vidē

Izvērtējot DMF anjona ietekmi uz reakcijas iznākumu, var secināt, ka tam piemīt vēlamās bāziskās īpašības, jo tieši reakcijām, kuru sintēzē izmantots šis anjons, ir vislielākie iegūtie

iznākumi. Literatūrā [6] atrodams, ka jonu šķidruma [MMIm][DMF] pKa vērtība ir 1,29. Savienojumu ar šādu pKa vērtību drīzāk varētu uzvert kā skābi, nevis bāzi, kā arī šī vērtība ir gandrīz 15 reizes mazāka kā klasiskajās Knēvenāgela kondensācijās izmantoto bāzu pKa vērtība. Tomēr tieši šajā jonu šķidrumā ir iegūts vislielākais reakcijas iznākums, kas liek domāt par JŠ anjona būtisku labvēlīgo ietekmi uz kondensācijas reakcijas lēnāko pārejas stāvokli.

3.3.2. Katjona hidrofobuma un telpiskā efekta ietekme uz reakcijas iznākumu

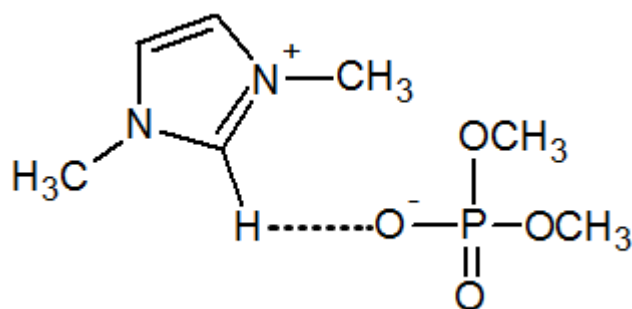
Lai spētu objektīvi novērtēt katjona hidrofobuma ietekmi uz reakcijas iznākumu, vispirms savā starpā var salīdzināt (**1e**) un (**2e**) jonu šķidrumus, jo to vienīgā struktūras atšķirība ir pie imidazola C₂ atoma pievienotā funkcionālā grupa, attiecīgi CH₃ vai H.

3.5. tabula

Reakcijas tehniskie iznākumi atkarībā no katjona hidrofobuma

1-metilimidazola rindas JŠ	Iznākums, %	1,2-dimetilimidazola rindas JŠ	Iznākums, %
[MMIm][DMF]	38,0	[MMMIm][DMF]	66,3

Kā redzams, ja imidazola gredzenā pie C₂ atoma pievienota metilgrupa, reakcijas iznākumi kļūst ievērojami lielāki. Tas mudina domāt, konkrēto kondensācijas reakciju pozitīvi ietekmē katjona hidrofobums. Šī īpašība varētu būt saistīta ar ūdeņraža saites veidošanos starp anjonu (šajā gadījumā dimetilfosfātu) un pie imidazola gredzena C₂ atoma pievienoto ūdeņraža atomu [34].



Ja veidojas šī ūdeņraža saite, samazinās anjona bāziskās īpašības, tas kļūst nedaudz skābāks, līdz ar to nespēj pilnvērtīgi katalizēt reakcijas norisi. Savukārt gadījumā, kad pie C₂ atoma pievienota metilgrupa, šī ūdeņraža saite nespēj veidoties. To izskaidro fakts, ka metilgrupas C-H saitē elektronu blīvums ir aptuveni saites vidū, jo abu atomu elektronegativitātes ir līdzīgas – ogleklim 2,55 un ūdeņraža atomam 2,20 [35]. Tāpēc dimetilfosfātjonam šāda tipa JŠ nesamazinās tā sākotnējās bāziskās īpašības.

Katjona telpiskā efekta ietekmi uz reakcijas iznākumu var salīdzināt, salīdzinot pie 1-metilimidazola gredzena N₃ atoma pievienoto alkilķēžu garumus. Šīs īpašības izpētei tika izmantoti 3.6. tabulā apkopotie JŠ.

3.6. tabula.

Katjona telpiskā efekta ietekme uz reakcijas iznākumu

Jonu šķidrums	Iznākums, %
[MMIm][DMF]	38,0
[MBlm][DMF]	40,9
[MOIm][DMF]	61,4
[MDdIm][DMF]	29,2

Ja alkilķēdes garums palielinās no 1 līdz 8 oglekļa atomiem, reakcijas iznākumi palielinās. Būtu jādomā, ka šāda sakarība turpinātos arī garākām alkilķēdēm, jo, palielinoties metilēngrupu skaitam, palielinās hidrofobās īpašības [2]. Tomēr redzams, ka 12 C atomus garas alkilķēdes pievienošana 1-metilimidazola gredzena N₃ atomam būtiski samazina reakcijas iznākumu. Kā iemesls šai parādībai varētu būt garās, 12 oglekļa atomus saturošās alkilķēdes linearitātes trūkums. Īsākās ķēdēs ir vieglāk saglabāt 109,5 ° leņķi starp -CH₂-CH₂- saitēm. Palielinoties oglekļa atomu skaitam, linearitāte izzūd, jo ķēdes gals sāk savērties, veidojot iekšmolekulāras ūdeņraža saites starp alkilķēdes metilēngrupu ūdeņraža atomiem. Šī iemesla dēļ palielinās jonu šķidruma katjona telpiskais izmērs, kas apgrūtina gan katjona, gan anjona darbību reakcijas katalīzē.

3.3.3. Ūdeņraža saites veidošanās ietekme uz reakcijas iznākumu.

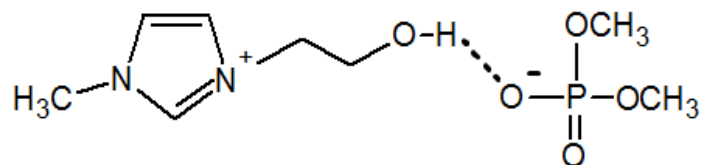
Lai novērtētu ūdeņraža saites veidošanos uz reakcijas iznākumu, tika sintezēti (**1e**), (**2e**), (**1m**) un (**2m**) jonu šķidrums.

3.7. tabula.

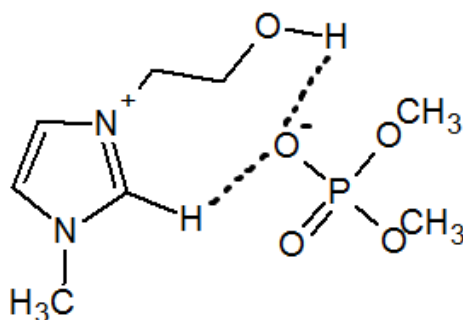
Ūdeņraža saites veidošanās ietekme uz reakcijas iznākumu

Jonu šķidrums	Iznākums, %	Jonu šķidrums	Iznākums, %
[MMIm][DMF]	38,0	[MMMIm][DMF]	66,3
[MEtOHIm][DMF]	30,2	[MMEtOHIm][DMF]	51,6

Ja katjonam pievienotās alkilķēdes galā novietota -OH funkcionālā grupa, reakcijas iznākums kļūst mazāks. To varētu izskaidrot ar otra veida ūdeņraža saites rašanos. Šajā gadījumā dimetilfosfātons veido ūdeņraža saiti ar -OH grupas ūdeņraža atomu:



Līdzīgi kā iepriekš izskaidrotajā par katjona hidrofobuma īpašībām, arī šajā gadījumā dimetilfosfātonam kaut kādā mērā zūd bāziskās īpašības. Interesanti ir arī fakts, ka [MEtOHIm][DMF] vidē reakcijas iznākums ir viszemākais no visiem 4 aplūkotajiem JŠ. Tas mudina domāt, ka šajā JŠ anjons spēj veidot pat divas ūdeņraža saites – gan ar -OH grupas, gan 1-metilimidazola gredzena C₂ atomam pievienoto ūdeņraža atomu, piemēram tā, kā parādīts zemāk.



Ja DMF šajā jonu šķīdumā tiešām spēj veidot divas ūdeņraža saites ar katjonu, tad anjona negatīvais lādiņš stipri samazinātos - tam praktiski pazustu visas bāzes īpašības. Tomēr redzams, ka reakcijas iznākums šajā vidē vēl ir 30%, kas atkal liek domāt par anjona ietekmi uz reakcijas lēnāko stadiju, kā arī par anjona bāzisko īpašību samazināšanos dažādu katjonu klātbūtnē.

3.3.4. π - π sadarbības ietekme uz reakcijas iznākumu.

Lai spētu izvērtēt šo ietekmi, savā starpā tika salīdzināts imidazolijs katjona JŠ ar (2-hidroksietil)trimetilamonija katjona jonu šķīdumu, par anjoniem izvēloties dimetilfosfātonus.

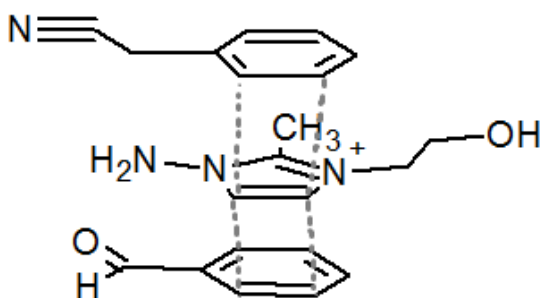
3.8. tabula.

π - π sadarbības ietekme uz reakcijas iznākumu.

Jonu šķīdums	Iznākums, %	Jonu šķīdums	Iznākums, %
[MMEtOHIm][DMF]	51,6	[MMEtOHIm][Cl]	17,5
[Hol][DMF]	52,6	[Hol][Cl]	36,1

Kā redzams tabulā, ja salīdzināto katjonu JŠ satur DMF anjonu, reakciju iznākumi ir salīdzinoši augsti. Bet šajā gadījumā jāņem vērā arī paša katjona īpašību ietekme uz reakcijas iznākumu. Apskatot tos JŠ, kuros kā anjons izmantots hlorīdjons, var uzskatāmāk redzēt aromātiskā gredzena jeb π - π sadarbības iespējamo ietekmi uz reakcijas iznākumu.

Imidazola gredzens acīmredzami kavē reakcijas norisi, veidojot π - π saites ar reakcijas izejvielu benzola gredzeniem.



Šāda struktūru savstarpējā sadarbība atgādina “sendviča” struktūru, kas kavē visu jonu savstarpējās iedarbības reakcijas katalīzei. Jāņem vērā arī fakts, ka imidazola gredzens ir telpiski lielāks nekā (2-hidroksietil)trimetilamonija jons.

Tā kā abas izejvielas ir aromātiski savienojumi, var secināt, ka to sekmīgai kondensācijai vēlams izmantot nearomātiskus katjonus saturošus JŠ, kas neveido π - π sadarbību ar kondensācijas reakcijas dalībnieku pārejas stāvokļiem, līdz ar to nekavē reakcijas ātrumu.

SECINĀJUMI

1. Dimetilfosfātjonu saturošu jonu šķidrumu ērtai un salīdzinoši vienkāršai iegūšanai vienlīdz sekmīgi var izmantot divas metodes:
 - 1) amīnu alkilēšanu ar trimetilfosfātu;
 - 2) amīnu alkilēšanu ar hloralkānu, kam seko iegūto sāļu hlorīda jona alkilēšanu ar trimetilfosfātu.
2. Bāziskāka anjona jonu šķidrumā Knēvenāgela kondensācijas reakcijas dod lielāku iznākumu.
3. Šo kondensācijas reakcijas iznākumu pozitīvi ietekmē jonu šķidruma katjona hidrofobums, bet negatīvi - katjona izmēru palielināšanās.
4. Ūdeņraža saites veidošanās starp katjonu un anjonu samazina Knēvenāgela kondensācijas reakcijas iznākumu.
5. Arī π - π sadarbība starp katjona un izejvielu aromātiskajiem gredzeniem samazina reakcijas iznākumu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Krossing, I.; Slattery, J.M.; Dagueuet, C.; Dyson, P.J.; Oleinikova, A.; Weingärtner, H. Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13427–13434.
2. Frizzo, P.C.; Tier, A.Z.; Bender, R.C.; Gindri, M.I.; Villetti, A.M.; Zanatta, N.; Bonaccorso, G.H.; Marcos, A.P. Structural and Physical Aspects of Ionic Liquid Aggregates in Solution. *InTech* **2016**, 161-198.
3. Priede, E.; Briča, S.; Udris, N.; Zicmanis, A. Designing highly efficient solvents for the Knoevenagel condensation: two novel dicationic dimethyl phosphate ionic liquids. *ARKIVOC* **2015**, 243.
4. Hu, X.M.; Zhao, Y.; Gao, Y.F.; Xiao, Y.B.; Zhang, B.X. Knoevenagel Reactions in Ionic Liquids. *Advanced Materials Research* **2012**, 557.
5. Knoevenagel Condensation. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. **2010**, *361*, 1621–1626.
6. <http://www.snypa.co.uk/concept/synth/knoevenagel.php> [skatīts 17.05.2017.].
7. <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/knoevenagel-condensation.shtm> [skatīts 17.05.2017.].
8. Vernere, A. Dialkilfosfātu rindas jonu šķidrums izmantošanas iespēju pētīšana. Maģistra darbs. Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte, 2016.
9. Gabriel, S. Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 566.
10. Walden, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull Acad Imp Sci, Saint Petersburg* **1914**, 405–422.
11. Plechkova, N.V.; Seddon, K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123.
12. Gonsior, N. Ionic liquids. Modern methods of synthesis, polymerization, characterization and application. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Dissertation, 2010.
13. Branco, L.C.; Joafo, N.R.; Moura, J.; Ramos, C.A. Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671.
14. Woon, S.O. Synthesis and applications of imidazolium-based ionic liquids and their polymer derivatives. *Scholars' Mine* **2012**, 125.
15. Briča, S. Bāziskie jonu šķidrums organiskajā sintēzē. Bakalaura darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2014.

16. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*. 2nd ed., Wiley-VCH, Germany, **2008**.
17. Earle, M. J.; Esperanca, J. M.; Gilea, M. A.; Lopes J. N.C.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* **2006**, *439*, 831-834.
18. Belieres, J.P.; Angell, C.A. J. Protic Ionic Liquids: Preparation, Characterization, and Proton Free Energy Level Representation. *Phys. Chem.* **2007**, *111*, 4926–4937.
19. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
20. Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A.A.H.; Majer, V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chem.* **2006**, *8*, 172.
21. Tao, R.; Miao, S.; Liu, Z.; Xie, Y.; Han, B.; An, G.; Ding, K. Nanoparticles immobilized on sepiolite by ionic liquids: efficient catalysts for hydrogenation of alkenes and Heck reactions. *Green Chem.* **2009**, *11*, 96-101.
22. Roszak, R.; Trzeciak, A. M.; Pernak, J.; Borucka, N., Effect of chiral ionic liquids on palladium-catalyzed Heck arylation of 2,3-dihydrofuran. *Appl. Catal.* **2011**, 148-155.
23. Carmichael, A. J.; Seddon, K. R. Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye. *Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 591.
24. George, A.; Tran, K.; Morgan, T. J.; Benke, P. I.; Berrueco, C.; Lorente, E.; Wu, B.C.; Keasling, J. D.; Simmons, B. A.; Holmes, M. B. The effect of ionic liquid cation and anion combinations on the macromolecular structure of lignins. *Green Chem.* **2011**, *13*, 3375-3385.
25. 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.
26. Palgunadi, J.; Kang, J. E.; Nguyen, D. Q.; Kim, J. H.; Min, B. K.; Lee, S. D.; Kim, H.; Kim, H. S. Solubility of CO₂ in dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids. *Thermochim. Acta* **2009**, 94-98.
27. Su, C.; Chen, Z.C.; Zhengc, Q.G. Organic Reactions in Ionic Liquids: Knoevenagel Condensation Catalyzed by Ethylenediammonium Diacetate. Synthesis. *PAPER* **2003**, 555-559.
28. Zicmanis, A.; Anteina, L. Dialkylimidazolium dimethyl phosphates as solvents and catalysts for the Knoevenagel condensation reaction. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *5*, 2027–2028.

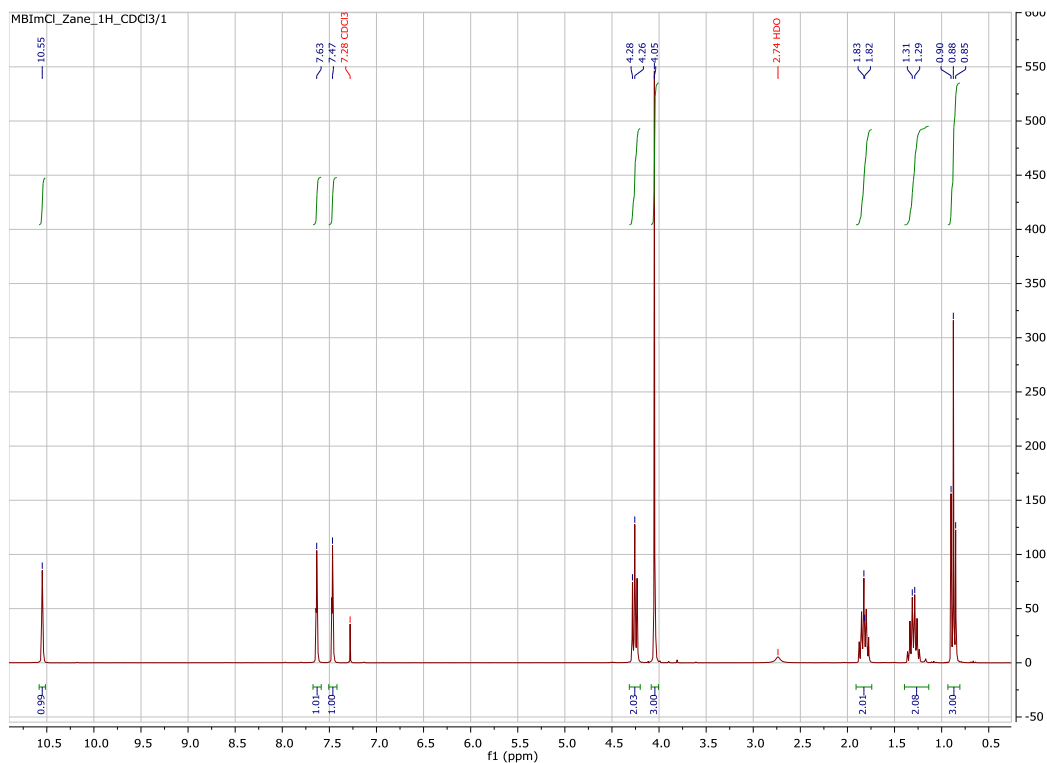
29. Sintezi Organiceskih Preparatov, sbornik 4, izd. Inostranoi literaturi. *Moskva*, **1953**, 362-363.
30. Harjani, J. R.; Susheel, J. N.; Manikrao, M. S. Transprotection of silyl ethers of nucleosides in FeCl₃ based ionic liquids. *Pub.Med.* **2005**, *24*, 819-822.
31. Sankar, M.; Nowicka, E.; Carter, E.; Murphy, D. M.; Knight, D. W.; Bethell, D.; Hutchings, G. J. The benzaldehyde oxidation paradox explained by the interception of peroxy radical by benzyl alcohol. *Nature Communications* **2014**, *5*.
32. Ripin, D. H.; Evans, D. A. pKa's of inorganic and oxo acids, *Chem.206*. Pieejams tiešsaistē:http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf (skatīts 25.05.2017.).
33. Ohshima, T.; Hayashi, Y.; Agura, K.; Fujii, Y.; Yoshiyama, A.; Mashima, K. Sodium methoxide: simple but highly efficient catalyst for the direct amidation of esters. *Chem. Commun.* **2012**, *4*, 5434-5436.
34. Ludwig, R.; Paschek, D. Applying the Inductive Effect for Synthesizing Low-Melting and Low-Viscosity Imidazolium-Based Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 516–519.
35. Lodish, H.; Berk, A.; Zipursky, S.L. *Molecular Cell Biology*. New York: W. H. Freeman, 2000; 4th ed.

PATEICĪBAS

Pētījuma autore izsaka visdziļāko pateicību R. Klūgam par vielu ^1H KMR spektru uzņemšanu, S. Bričai par palīdzību protonu spektru iegūšanā, analizēšanā un apmācību darbam ar gāzu hromatogrāfu, Dr. A. Podjavam par vielu masspektroskopijas analīzēm, kā arī LU Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas katedras kolektīvam par atbalstu un palīdzību darba izstrādes laikā.

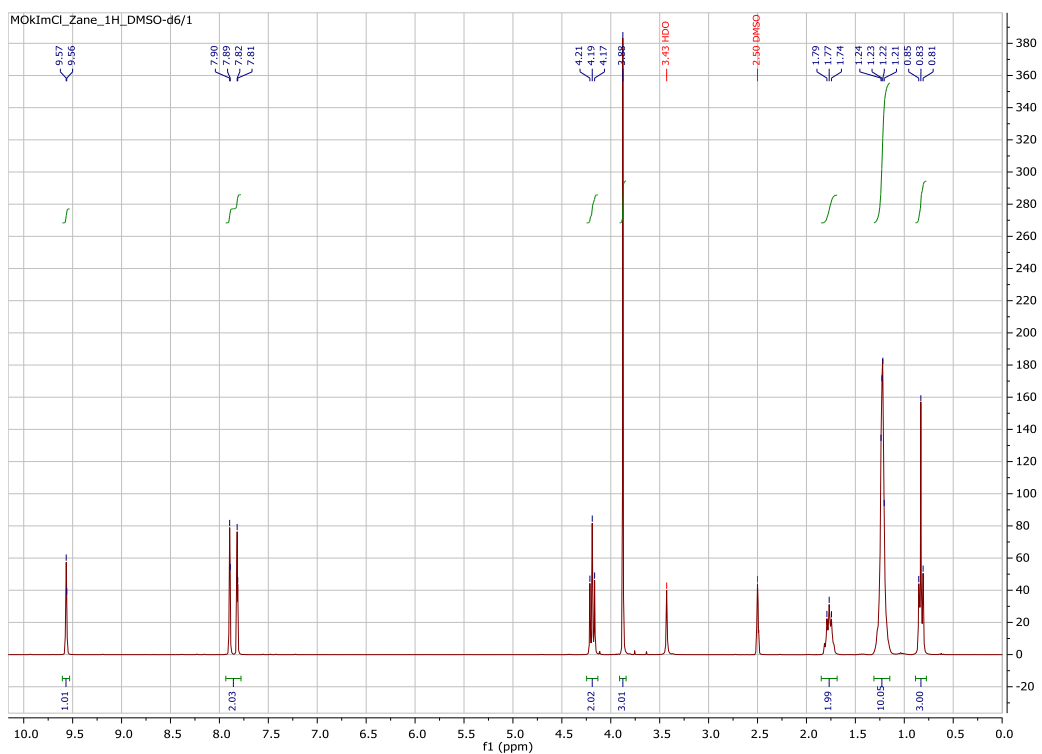
PIELIKUMI

1. pielikums



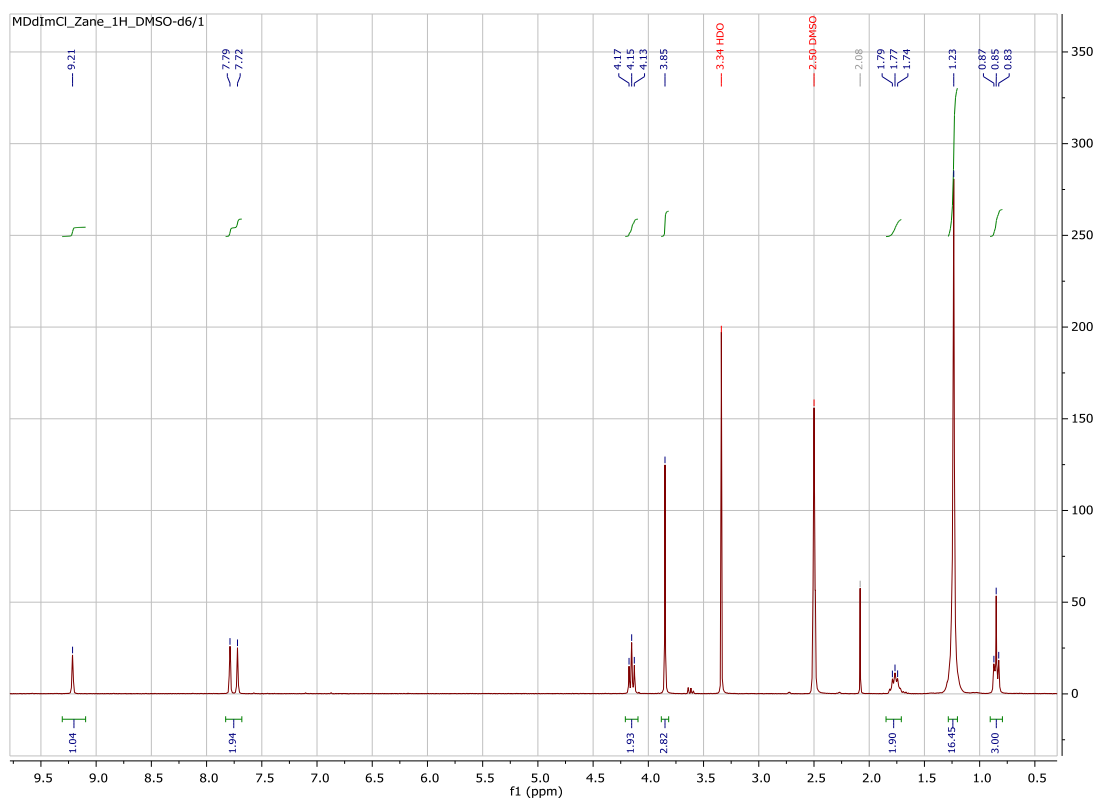
[MBIm][Cl] (2f) ^1H KMR spektrs

2. pielikums



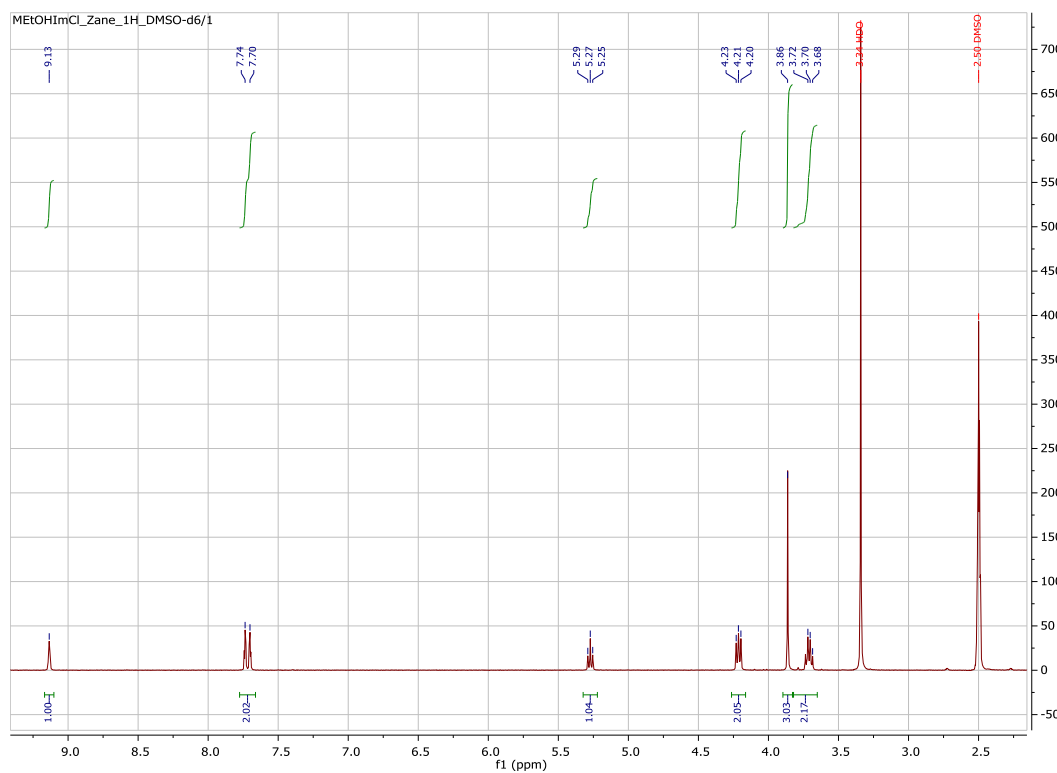
[MOIm][Cl] (2h) ^1H KMR spektrs

3. pielikums



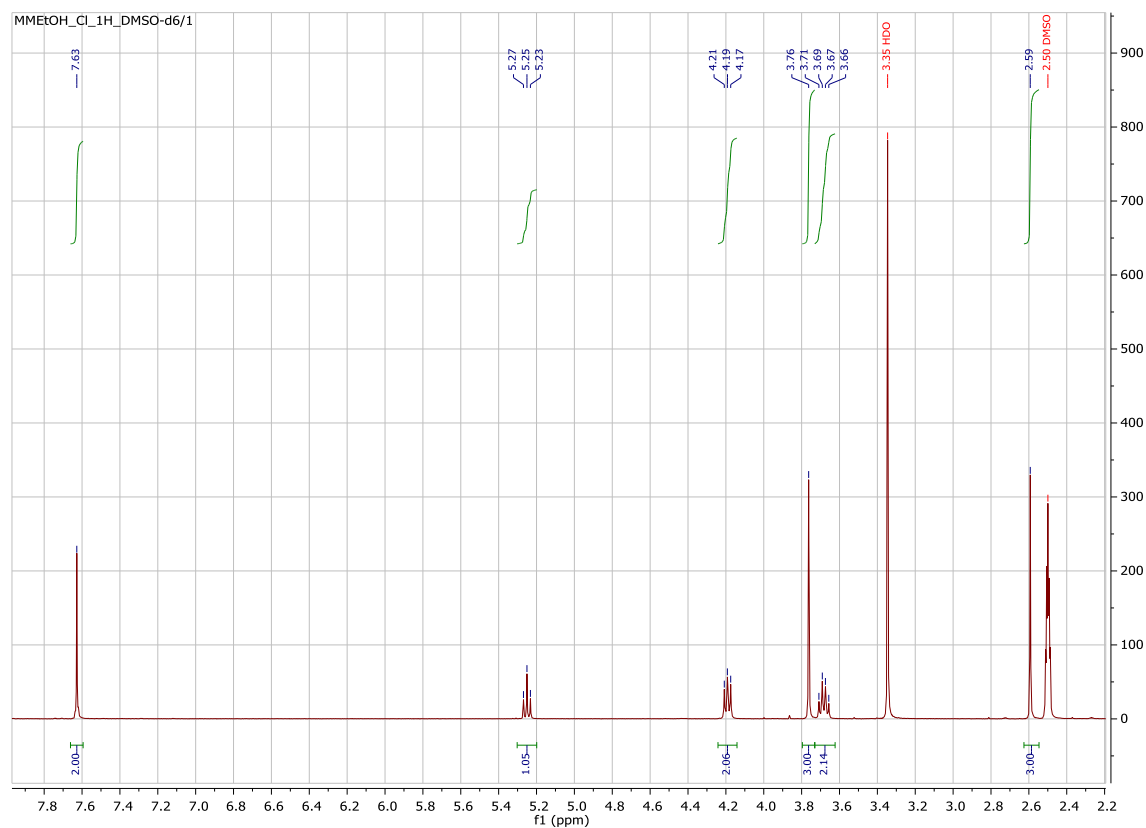
[MDdIm][Cl] (**2j**) ¹H KMR spektrs

4. pielikums



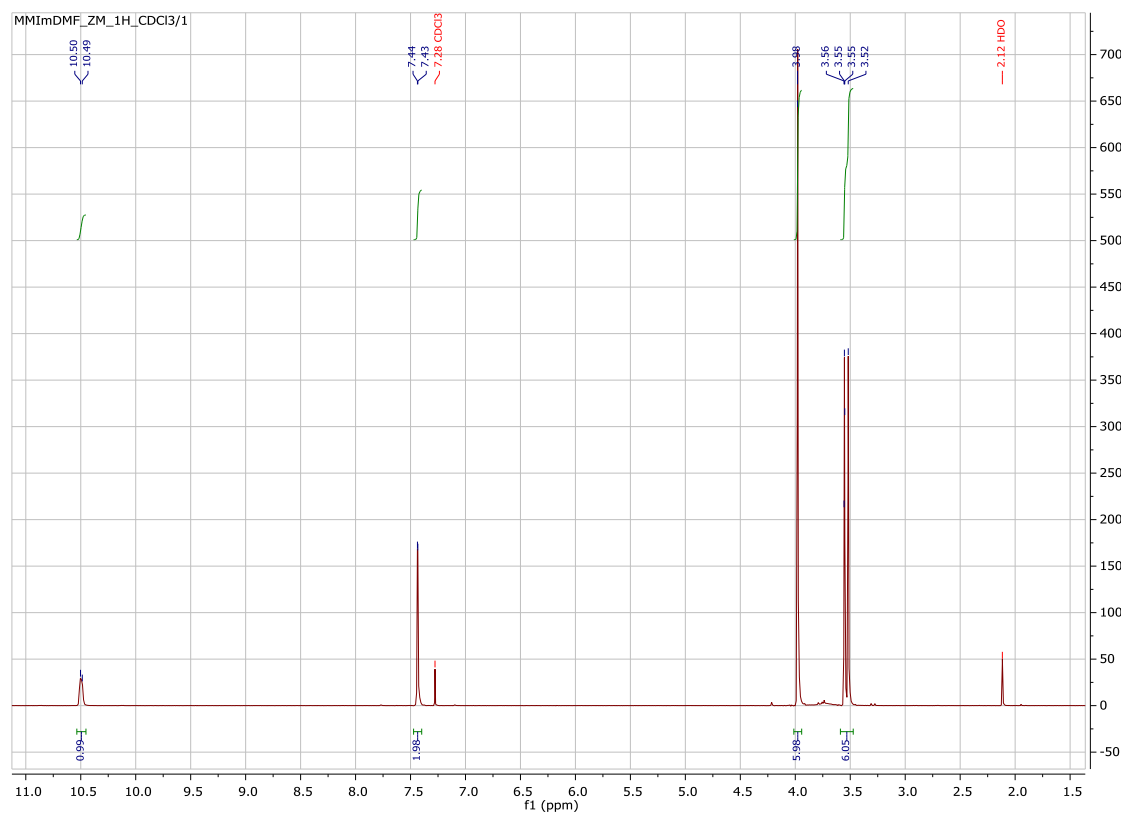
[MEtOHIm][Cl] (**2l**) ¹H KMR spektrs

5. pielikums



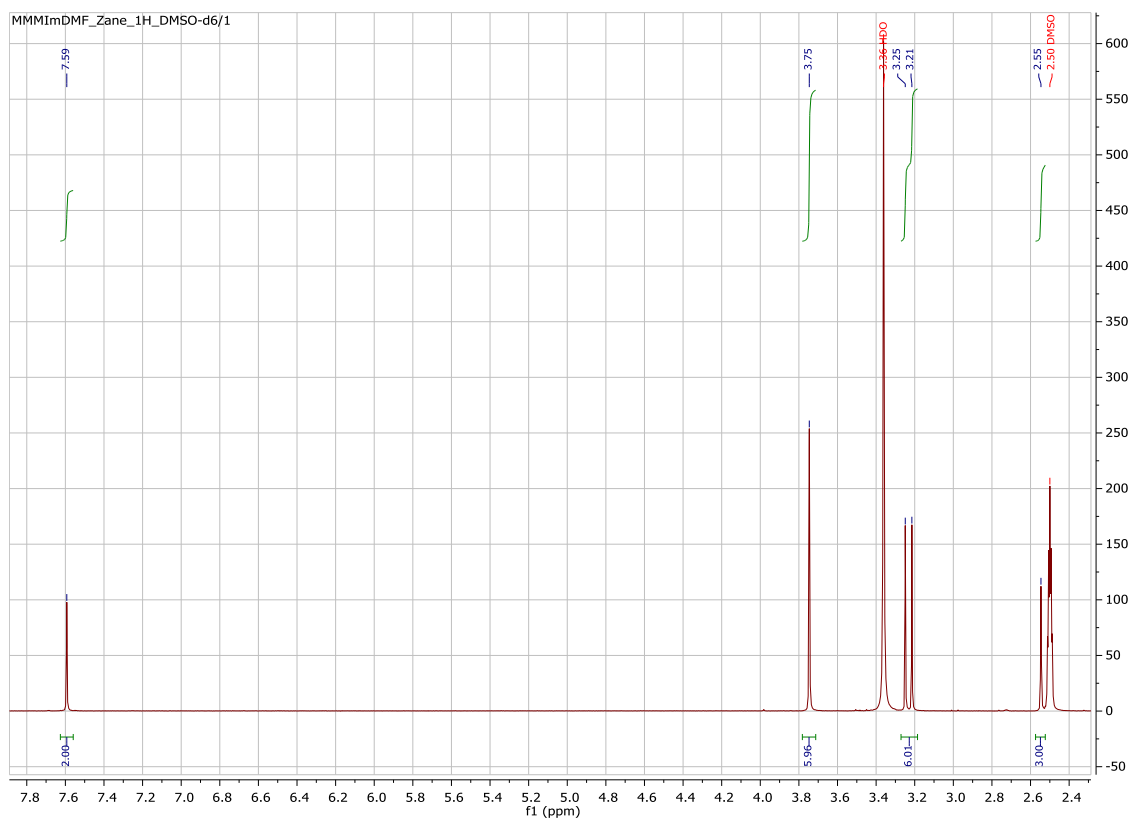
[MMEtOHIm][Cl] (**1I**) ¹H KMR spektrs

6. pielikums



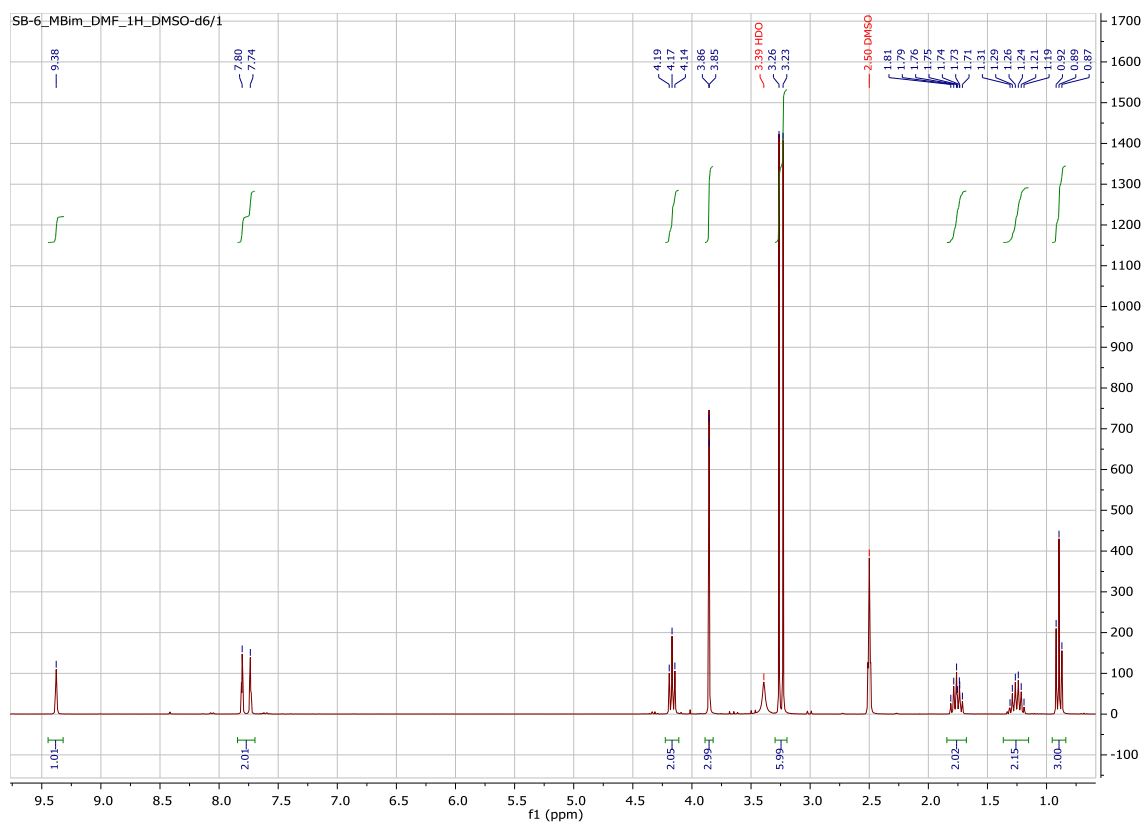
[MMIm][DMF] (**2e**) ¹H KMR spektrs

7. pielikums



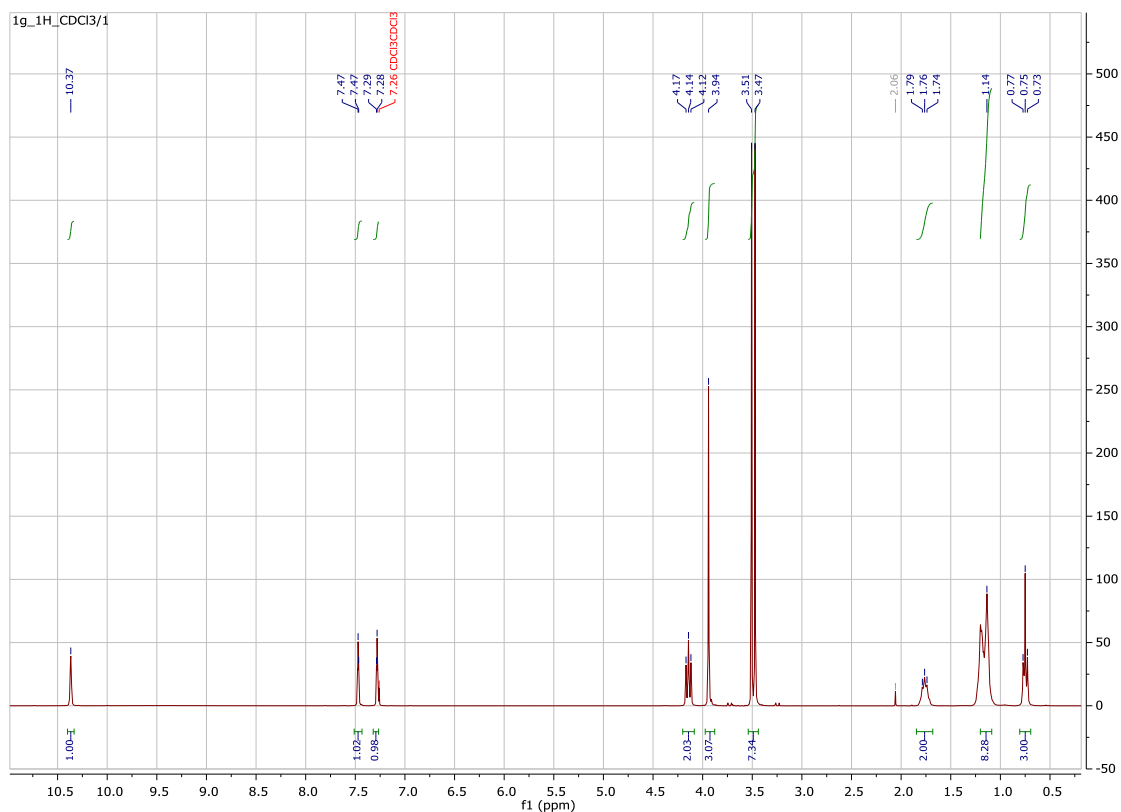
[MMMIm][DMF] (1e) ¹H KMR spektrs

8. pielikums



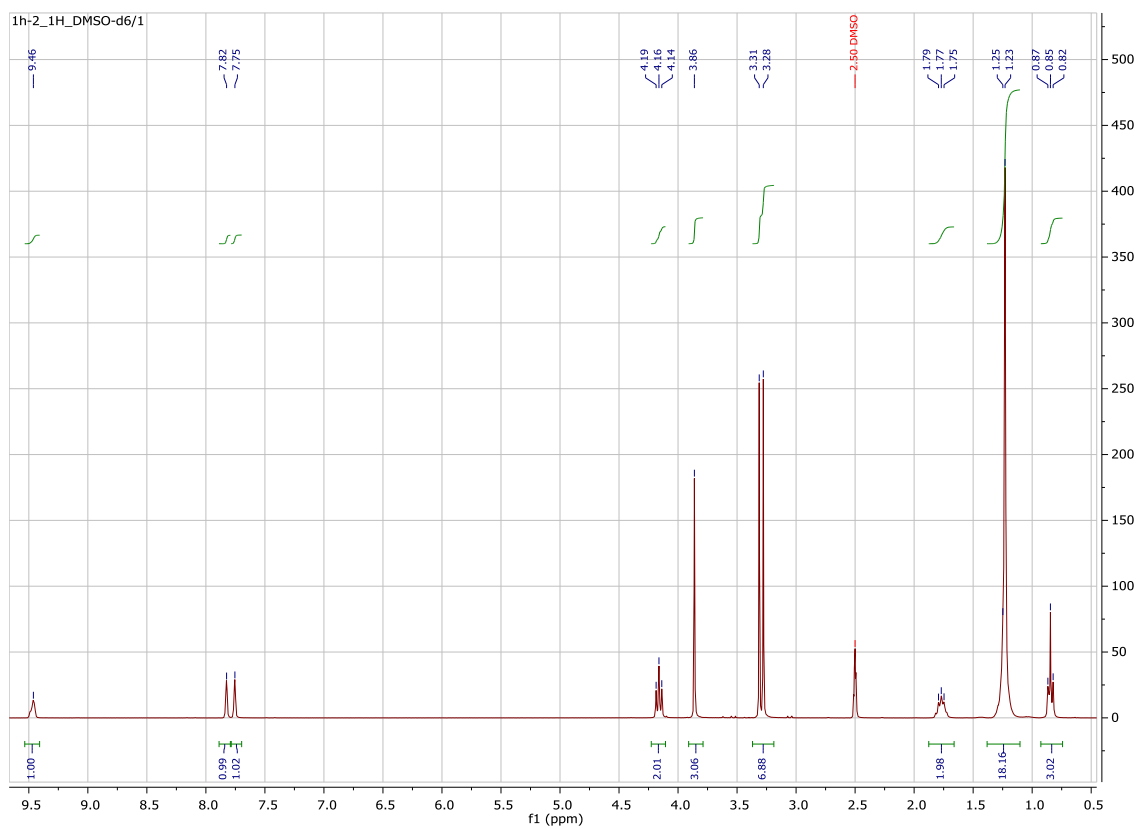
[MBIm][DMF] (2g) ¹H KMR spektrs

9. pielikums



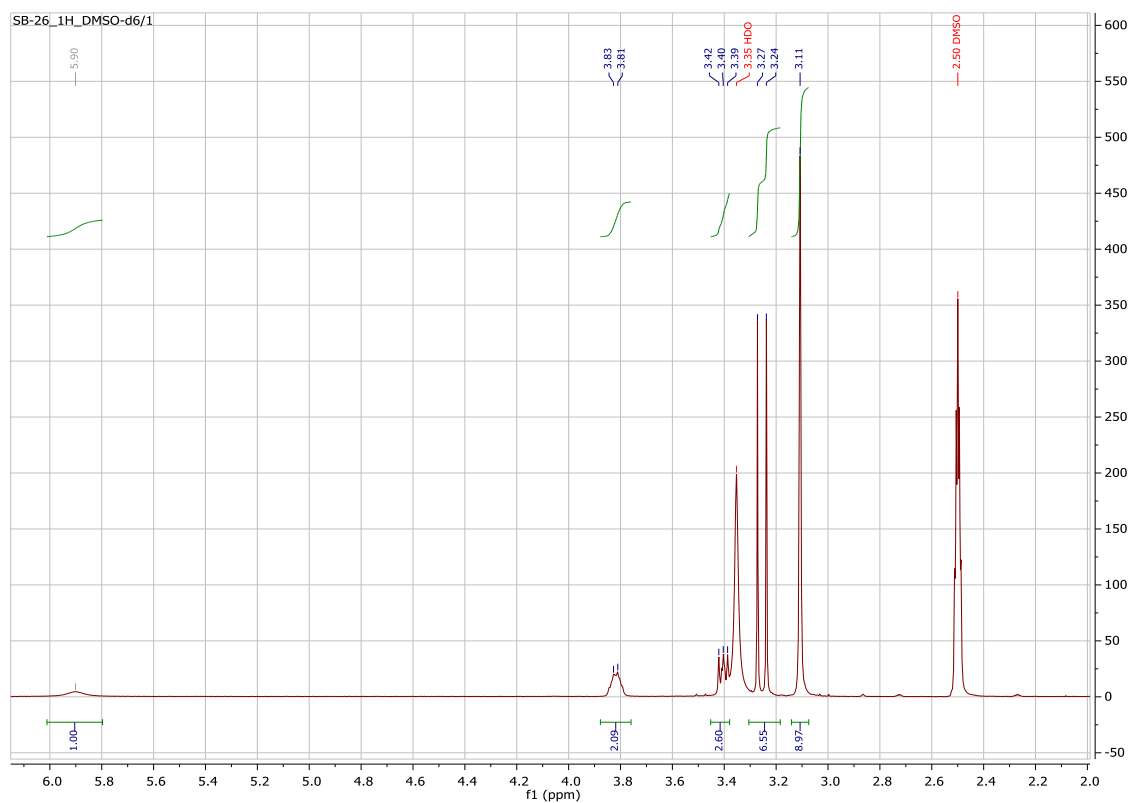
[MOIm][DMF] (2i) ¹H KMR spektrs

10. pielikums

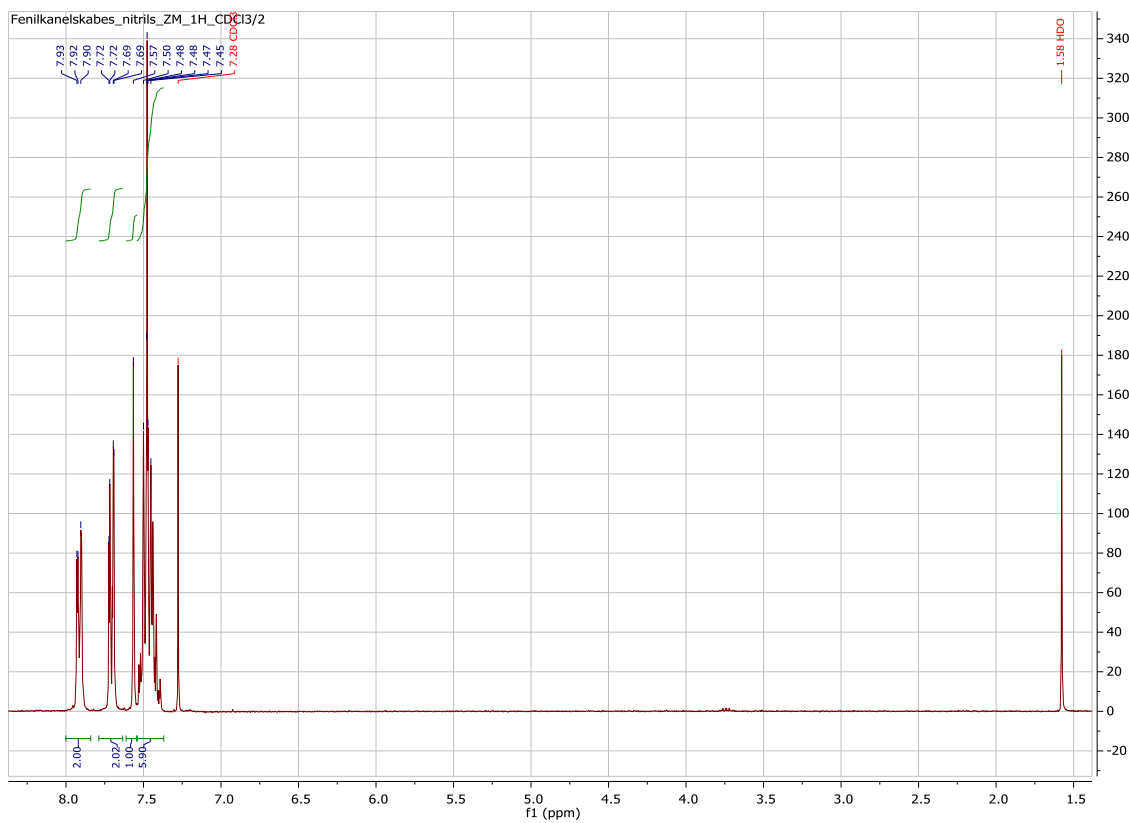


[MDdIm][DMF] (2k) ¹H KMR spektrs

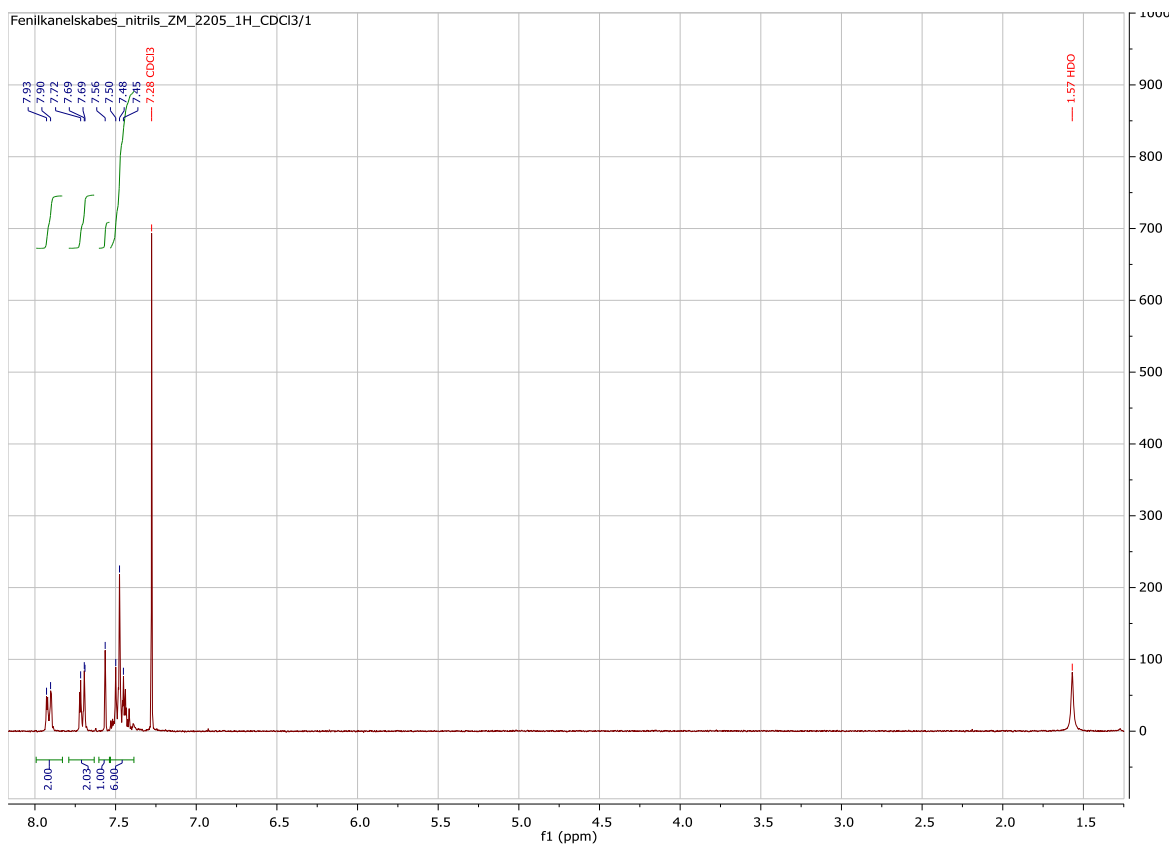
11. pielikums

[Hol][DMF] (**3b**) ¹H KMR spektrs

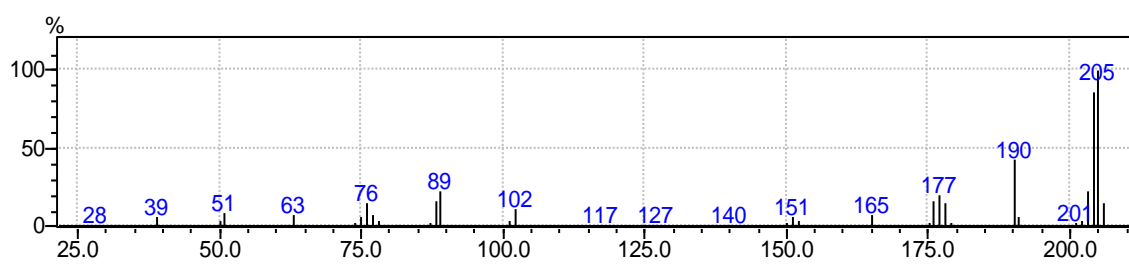
12. pielikums

2,3-Difenilpropēnitrila (**1-A**) ¹H KMR spektrs

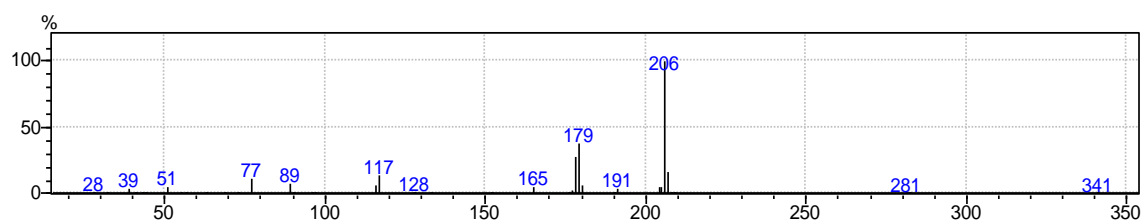
12. pielikums

2,3-Difenilpropēnitrila (2-A) ^1H KMR spektrs

13. pielikums

Masspektrs vielai, ar izdalīšanās laiku 18,0 min (*trans*-izomērs)

14. pielikums

Masspektrs viela, ar izdalīšanās laiku 23,5 min (*cis*-izomērs)

Bakalaura darbs „**2,3-Difenilpropēnitrila sintēze jonu šķidrums vidēs**” izstrādāts LU
Ķīmijas fakultātē.

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs, prof. Dr.h.chem. Andris Zicmanis: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents docents, Dr.chem. Jāzeps Logins: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

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

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

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

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