

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**MONOKATJONU UN DIKATJONU JONU ŠĶIDRUMU  
IZMANTOŠANA C–C SAITES VEIDOŠANAS  
REAKCIJĀS**

PROMOCIJAS DARBS

Autors: **Elīna Priede**

Studenta apliecības Nr.: eg07023

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

Rīga

2015

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas katedrā laika periodā no 2012. līdz 2015. gadam.



Pētījuma finansiālu atbalstu nodrošinājis Eiropas Sociālā fonda (ESF) projekts Nr.1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/011 „Kondensētu azīnu kā pretvēža preparātu efektoru izstrāde”.



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

**Darba recenzenti:**

- 1) Gunārs Duburs, Dr. h. ķīm., profesors, Latvijas Organiskās sintēzes institūts;
- 2) Ļubova Ignatoviča, Dr. h. ķīm., vadošā pētniece, Latvijas Organiskās sintēzes institūts;
- 3) Valdis Kokars, Dr. ķīm., profesors, Rīgas Tehniskā universitāte.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2015. gada 29. oktobrī Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē Rīgā, Jelgavas ielā 1.

Ar promocijas darbu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4.

# SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS.....	5
IEVADS .....	7
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	10
1.1. Jonu šķidrumu izmantošana organiskajā sintēzē.....	10
1.1.1. Jonu šķidrumu vispārīgs raksturojums.....	10
1.1.2. Dikatjonu jonu šķidrumu izmantošana organiskajā sintēzē.....	11
1.1.3. Dimetilfosfātu jonu šķidrumu izmantošana organiskajā sintēzē.....	14
1.2. Jonu šķidrumi C–C saites veidošanas reakcijās .....	16
1.2.1. Klaizena pārgrupēšanās jonu šķidrumu vidē .....	16
1.2.2. Knēvenāgela kondensācija jonu šķidrumu vidē .....	19
1.2.3. 1,4-Dihidropiridīnu sintēze jonu šķidrumu vidē.....	22
1.3. Jonu šķidrumu mijiedarbība ar molekulāriem savienojumiem .....	25
2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	29
2.1. Klaizena pārgrupēšanās dikatjonu jonu šķidrumu vidē.....	29
2.2. Monokatjonu jonu šķidrumu struktūras ietekme uz Knēvenāgela kondensācijas reakciju .....	36
2.3. Dimetilfosfātu jonu šķidrumu sintēze anjonu apmaiņas ceļā.....	55
2.4. Knēvenāgela kondensācija dikatjonu dimetilfosfātu jonu šķidrumos .....	58
2.5. 1,4-Dihidropiridīnu sintēze dimetilfosfātu jonu šķidrumos .....	61
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	69
3.1. Vielās un reaģenti.....	69
3.2. Aparatūra un tās iestatījumi.....	70
3.3. Jonu šķidrumu sintēze .....	71
3.3.1. Jonu šķidrumu sintēze alkilēšanas ceļā.....	71
3.3.2. Jonu šķidrumu sintēze anjonu apmaiņas ceļā .....	78
3.3.3. Dimetilfosfātu jonu šķidrumu sintēze .....	82
3.4. Klaizena pārgrupēšanās dikatjonu jonu šķidrumu klātienē.....	88
3.5. Knēvenāgela kondensācija jonu šķidrumu vidē .....	89
3.5.1. Knēvenāgela kondensācijas kinētikas pētījumi monokatjonu jonu šķidrumu vidē.....	89
3.5.2. Knēvenāgela kondensācija jonu šķidrumu $[C_4C_1im]Cl$ , $[C_1C_1im][Me_2PO_4]$ , $[(Et_2N)^2C_2C_1im]Cl$ un 85-86 vidē.....	90
3.6. 1,4-Dihidropiridīnu sintēze dimetilfosfātu jonu šķidrumos .....	91
SECINĀJUMI .....	99
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	100

PUBLIKĀCIJU UN KONFERENČU SARAKSTS .....	117
PIELIKUMI .....	119

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

AEŠH-MS – augsti efektīvā šķidrumu hromatogrāfija-masspektrometrija  
AIMS – augstas izšķirtspējas masspektrometrija  
b/ū – bezūdens  
<sup>13</sup>C KMR – oglekļa kodolmagnētiskā rezonanse  
DBU – 1,8-diazabiciklo[5.4.0]undec-7-ēns  
DEG – dietilēnglikols  
1,4-DHP – 1,4-dihidropiridīns  
DTA-TG – diferenciāli termiskā analīze-termogravimetrija  
EDDA – etilēndiamonija acetāts  
EIJ (ESI) – elektroizsmidzināšanas jonizācija  
ekv. – ekvivalents  
FT-IR – infrasarkanā Furje spektroskopija  
GH-MS – gāzu hromatogrāfija-masspektrometrija  
<sup>1</sup>H KMR – protonu kodolmagnētiskā rezonanse  
JŠ – jonu šķidrums  
k.t. – kušanas temperatūra  
LJD – liesmas jonizācijas detektors  
m.d. – miljonā daļa  
*m/z* – masas/lādiņa attiecība  
PEG – polietilēnglikols  
PSH – plānslāņa hromatogrāfija  
PTFE – politetrafluoretilēns  
TFA – trifluoetīkskābe  
TFF – trifenilfosfīts  
TGA – termogravimetriskā analīze  
UV-Vis – ultravioletais-redzamās gaismas starojums  
[b-3C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] – 1-butil-2,3- trimetilēnimidazolijs *bis*(trifluormetilsulfonil)imīds  
[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] – 1,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts  
[C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] – 1,2,3-trimetilimidazolijs dimetilfosfāts  
[C<sub>1</sub>pyr][OTs] – 1-metilpiridīnijs *p*-toluolsulfonāts  
[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][BF<sub>4</sub>] – 1-etil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts  
[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][OMs] – 1-etil-3-metilimidazolijs metānsulfonāts  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][BF<sub>4</sub>] – 1-butil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Cl – 1-butil-3-metilimidazolijs hlorīds  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Br – 1-butil-3-metilimidazolijs bromīds  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] – 1-butil-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][MeSO<sub>4</sub>] – 1-butil-3-metilimidazolijs metilsulfāts  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] – 1-butil-3-metilimidazolijs *bis*(trifluormetilsulfonil)imīds  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OMs] – 1-butil-3-metilimidazolijs metānsulfonāts  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OTs] – 1-butil-3-metilimidazolijs *p*-toluolsulfonāts  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] – 1-butil-3-metilimidazolijs heksafluorfosfāts  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im]Cl – 1-butil-2,3-dimetilimidazolijs hlorīds  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] – 1-butil-2,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr]Cl – 1-butil-1-metilpirolidīnijs hlorīds  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] – 1-butil-1-metilpirolidīnijs dimetilfosfāts  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][NTf<sub>2</sub>] – 1-butil-1-metilpirolidīnijs *bis*(trifluormetilsulfonil)imīds  
[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][OTf] – 1-butil-1-metilpirolidīnijs trifluormetānsulfonāts  
[C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im]Br – 1-heksil-3-metilimidazolijs bromīds

[C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im]Cl – 1-heksil-3-metilimidazolijs hlorīds  
[C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] – 1-heksil-3-metilimidazolijs heksafluorfosfāts  
[C<sub>7</sub>pyr]Br – 1-heptilpiridīnijs bromīds  
[(CO<sub>2</sub>H)<sup>1</sup>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im]Br – 1-karboksimetil-3-metilimidazolijs bromīds  
[(CO<sub>2</sub>Me)<sup>1</sup>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im]Cl – 1-(2-metoksi-2-oksoetil)-3-metilimidazolijs hlorīds  
[(CO<sub>2</sub>Me)<sup>1</sup>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] – 1-(2-metoksi-2-oksoetil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts  
[EtDBU][OTf] – 8-etil-1,8-diazabicyklo[5.4.0]-7-undecēnijs trifluormetānsulfonāts  
[(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl – 1-[2-(diētilamino)etil]-3-metilimidazolijs hlorīds  
[(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] – 1-[2-(diētilamino)etil]-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts  
[(HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl – 1-(2-hidroksietil)-3-metilimidazolijs hlorīds  
[(HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] – 1-(2-hidroksietil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts  
[((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)(C<sub>1</sub>)<sub>3</sub>N]Cl – (2-hidroksietil)trimetilamonija hlorīds  
[((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)(C<sub>1</sub>)<sub>3</sub>N][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] – (2-hidroksietil)trimetilamonija dimetilfosfāts  
[((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][MeSO<sub>4</sub>] – trietanolmetilamonija metilsulfāts  
[((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][OTf] – trietanolmetilamonija trifluormetānsulfonāts  
[(MeO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl – 1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolijs hlorīds  
[(MeO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] – 1-(2-metoksietil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts  
[P<sub>4444</sub>][Pro] – tetrabutilfosfonija prolināts

## IEVADS

Videi draudzīgas organiskās sintēzes izveidē būtiska loma ir jonu šķidrumiem, kuri, salīdzinot ar molekulārajiem šķīdinātājiem, ir negaistošāki un vairumā gadījumu mazāk toksiski, kā arī ļauj iegūt vēlamos produktus ar augstiem iznākumiem un selektivitāti. Šādu savienojumu aizvien pieaugošo skaitu nosaka to daudzpusīgā izmantošana vēl citās zinātnes nozarēs – elektroķīmijā, bioloģijā, analītiskajā ķīmijā u.c., kas ir pamatā arī divu salīdzinoši jaunu pētījumu novirzienu attīstībai. Tie ietver dikatjonu jonu šķidrumu un dialkylfosfāta anjonu saturošu jonu šķidrumu iegūšanu un raksturošanu, minēto sāļu izmantošanu līdz šim demonstrējot attiecīgi gāzu hromatogrāfijas stacionāro fāžu izveidē un celulozes vai citu lielmolekulāru savienojumu šķīdināšanā. Veikto pētījumu rezultāti, kas sniedz ieskatu šo jonu šķidrumu īpašībās, rada pamatotu interesi par to daudzsološām pielietojuma iespējām arī organiskajā sintēzē.

Nozīmīga reakciju kopa, kura ļauj iegūt vērtīgus starpproduktus zāļu vielu, smaržvielu, polimēru u.c. savienojumu tālākai radīšanai, ir C–C saites veidošanas reakcijas. Kaut arī literatūrā norādīti piemēri jonu šķidrumu daudzveidīgai izmantošanai šādās ķīmiskajās pārvērtībās, informācijas par dikatjonu un dimetilfosfātu sāļu lietošanu apjoms ir neliels un tādējādi rosina noskaidrot to iespējamo ieguldījumu konkrēto sintēzes metožu attīstībā. Lai veicinātu šajā darbā izstrādātā pētījuma pamatnostādņu izpratni, sniegts pārskats par jonu šķidrumu, tajā skaitā dikatjonu un dimetilfosfātu sāļu, izmantošanu C–C saites veidošanas reakcijās, kā arī skaidrotas jonu šķidrumu un tajos šķīdinātu molekulāro savienojumu iespējamās mijiedarbības, kas rada būtisku priekšstatu par ķīmisko procesu norisi jonu šķidrumu vidē.

**Darba mērķis.** Darba mērķis ir izvērtēt un salīdzināt monokatjonu un dikatjonu jonu šķidrumu, tajā skaitā arī dimetilfosfāta anjonu saturošu sāļu, izmantošanas iespējas C–C saites veidošanas reakcijās.

Mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi **darba uzdevumi**:

- 1) izstrādāt hlorīda, bromīda, heksafluorofosfāta, *bis*(trifluormetilsulfonyl)imīda vai dimetilfosfāta anjonu saturošu monokatjonu un dikatjonu jonu šķidrumu iegūšanai piemērotas metodes;
- 2) sintezēto jonu šķidrumu vidē veikt vairākas C–C saites veidošanas reakcijas – Klaižena pārgrupēšanos, Knēvenāgela kondensāciju un 1,4-dihidropiridīnu sintēzi;

- 3) nosakot produktu iznākumus vai reakcijas ātruma konstanti, kā arī veicot atbilstošus masspektrometrijas un  $^1\text{H}$  KMR spektroskopijas mērījumus, raksturot un skaidrot jonu šķidrumu struktūras ietekmi uz reakciju norisi.

#### **Zinātniskā novitāte.**

1. Sintezēti literatūrā līdz šim nenorādīti monokatjonu un dikatjonu jonu šķidrumi.
2. Izstrādāta metode strukturāli daudzveidīgu monokatjonu un dikatjonu dimetilfosfātu jonu šķidrumu iegūšanai.
3. Skaidrota imidazolija dikatjonu jonu šķidrumu struktūras nozīme Klaizena pārgrupēšanās reakcijā, un izvirzītās hipotēzes pamatotas ar masspektrometrijas pētījumu rezultātiem.
4. Pirmo reizi veikti kinētikas pētījumi Knēvenāgela kondensācijai jonu šķidrumu vidē, un iegūtie rezultāti izvērtēti, izmantojot  $^1\text{H}$  KMR spektroskopijas mērījumu datus, kā arī solvatācijas enerģijas lineārās regresijas analīzi (*linear solvation energy relationship* (LSER)).
5. Salīdzinātas dimetilfosfāta anjonu saturošu monokatjonu un dikatjonu jonu šķidrumu izmantošanas iespējas Knēvenāgela kondensācijā.
6. Piedāvāta alternatīva 1,4-dihidropiridīnu sintēzes metode, lietojot jonu šķidrumu 1-butil-3-metilimidazolija dimetilfosfātu.

**Darba praktiskā nozīme.** Darba ietvaros piedāvāta dimetilfosfātu jonu šķidrumu alternatīva sintēzes metode, kas ļauj iegūt strukturāli daudzveidīgus, tajā skaitā skābekļa funkcionālās grupas saturošus, sāļus. Demonstrēta arī 1,4-dihidropiridīnu sintēze dimetilfosfātu jonu šķidrumu vidē bez papildus katalizatora nepieciešamības. Veiktie jonu šķidrumu un tajos šķīdināto vielu mijiedarbības pētījumi ļāvuši radīt padziļinātu izpratni par C–C saites veidošanas reakcijām piemērotu jonu šķidrumu izvēli.

**Pateicība.** Pētījuma autore izsaka vislielāko pateicību šī darba vadītājam Dr. h. ķīm., prof. Andrim Zicmanim, kā arī Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes kolektīvam par darba izstrādes laikā sniegto atbalstu. Īpaša pateicība veltāma Dr. ķīm., asoc. prof. Pēterim Mekšam, Dr. ķīm. Ilvai Nakurtei un Dr. ķīm. Jurim Popelim par vērtīgajiem padomiem hromatogrāfijas un KMR spektroskopijas jomās, kā arī Dr. ķīm., prof. Andrim Actiņam un Dr. ķīm. Kasparam Veldrem par ieteikumiem kinētikas mērījumu sekmīgai veikšanai. Būtisku ieguldījumu darba izstrādē diskusiju un vairāku jonu šķidrumu dāvinājuma veidā ir sniegusi Dr. ķīm., prof. Toma Veltona (*Tom Welton*) zinātniskā grupa (*Imperial College London*). Promocijas darba izstrāde nebūtu iespējama arī bez Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes studentu Sindijas



Bričas, Niklāva Ūdra, Diānas Džabijevas, Toma Rēķa, Agra Bērziņa, Antona Podjavas un *Imperial College London* studenta Eduarda Baķa nesavtīgās palīdzības.

Pateicība izsakāma arī Eiropas Sociālajam fondam (ESF) par finansiālu atbalstu projekta Nr. 1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/011 „Kondensētu azīnu kā pretvēža preparātu efektoru izstrāde” ietvaros.

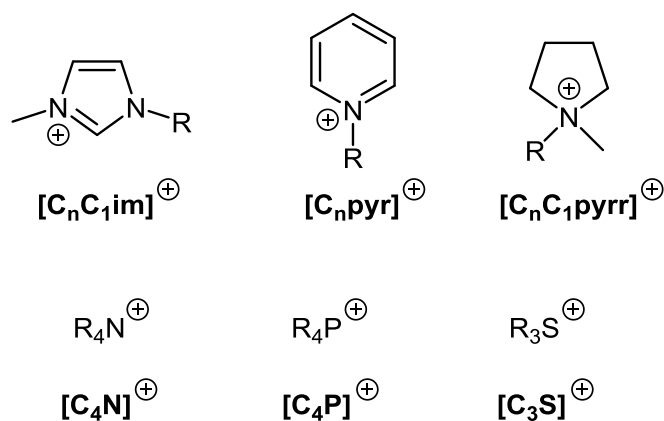
Autore pauž visdziļāko pateicību arī ģimenei par promocijas darba izstrādes laikā sniegto neizsīkstošo atbalstu.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Jonu šķidrumu izmantošana organiskajā sintēzē

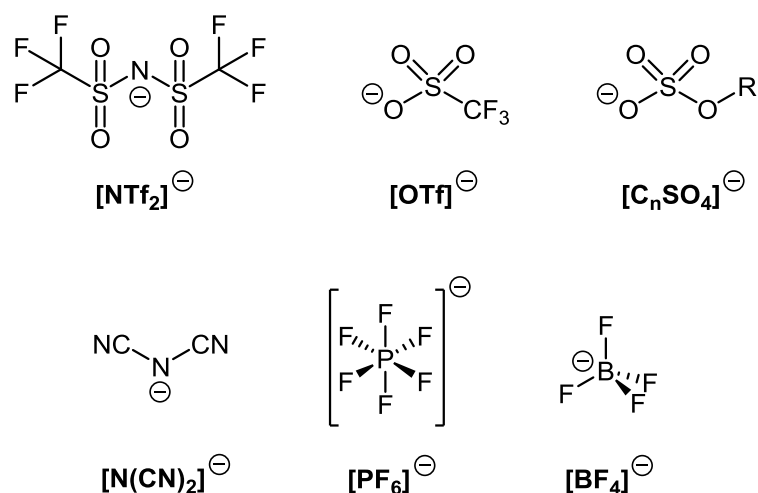
### 1.1.1. Jonu šķidrumu vispārīgs raksturojums

Jonu šķidrumi (JŠ) ir nozīmīga savienojumu grupa, kuras attīstības pirmsākumi saistāmi ar 20. gs. sākumu, kad prof. Pauls Valdens ieguva etilamonija nitrātu – sāli, kura kušanas temperatūra ir 13-14 °C. Tikai aptuveni piecdesmit gadus vēlāk, kad jauna veida bateriju elektrolītu meklējumi ASV Gaisa spēku akadēmijas zinātnisko grupu rosināja iegūt un raksturot 1-alkilpiridīnija hlorīdu un AlCl<sub>3</sub> maisījumus, sākās straujš JŠ izpētes uzplaukums [1, 1.-6. lpp.]. Līdz ar šādu savienojumu klāsta paplašināšanos radās nepieciešamība izveidot kritērijus, kas ļautu vielas klasificēt kā JŠ. Biežāk lietotā definīcija norāda, ka „JŠ ir sāļi ar kušanas temperatūru, kas zemāka par 100 °C” [1, 41. lpp.].



### 1.1. att. Biežāk izmantotie jonu šķidrumu katjoni un to apzīmējumi [2]

Turpmāko pētījumu rezultātā izstrādātās JŠ sintēzes metodes [1, 7.-21. lpp.] sniedz iespēju radīt strukturāli atšķirīgus sāļus, kuru plašāk izmantotie katjoni un anjoni norādīti 1.1. un 1.2. attēlā [2]. To iespējamo kombināciju lielais skaits ļauj iegūt savienojumus ar daudzveidīgām fizikāli ķīmiskajām īpašībām [3-4], kā arī mērķtiecīgi modelēt to uzbūvi, lai samazinātu JŠ toksiskumu un palielinātu biodegradējamību [5-7]. Minētie apsvērumi, kas vienlaikus nodrošina arī vairākas šo savienojumu priekšrocības (mazs tvaika spiediens, augsta termiskā stabilitāte, laba elektrovadītspēja u.c.) salīdzinājumā ar molekulārajiem šķīdinātājiem, ir pamatā JŠ plašai izmantošanai atšķirīgās nozarēs [1] – elektroķīmijā [8], analītiskajā ķīmijā [9-12], bioloģijā [13-14], inženierzinātnēs [15-16], kā arī neorganiskajā un organiskajā sintēzē [2, 17-18].



**1.2. att. Biežāk izmantotie jonu šķīdumu anjoni un to apzīmējumi [2]**

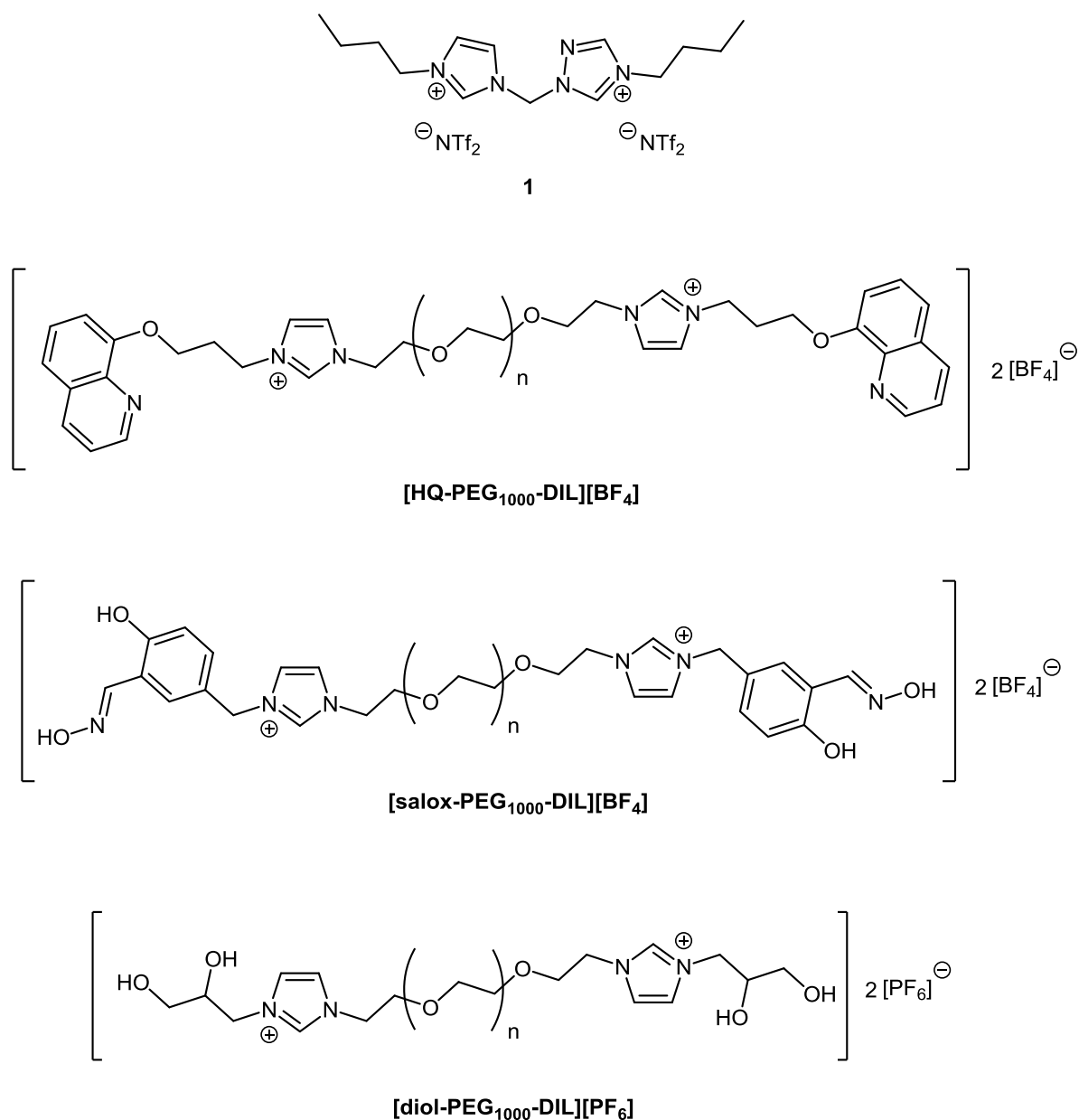
JŠ sekmīgs pielietojums organiskajā sintēzē ir demonstrēts aizvietošanas, eliminēšanas, pievienošanas, pericikliskās, skābju, bāzu vai pārejas metālu kompleksu katalizētās u.c. reakcijās [2]. Tiem piemītošās šķīdinātāja [2, 19] un/vai katalizatora [20-21] funkcijas var sekmēt vēlamu produktu veidošanos ar augstiem iznākumiem un selektivitāti, turklāt šo sāļu fizikālās īpašības vairumā gadījumu nodrošina produktu atvieglotu izdalīšanu, kā arī JŠ reģenerēšanas un atkārtotas izmantošanas iespējas [20]. Līdzīgas priekšrocības, tajā skaitā reakcijas izejvielu ielādes palielināšana, raksturīgas arī sintēzes metodēm, kuru pamatā ir JŠ struktūrai piesaistītu reaģentu vai katalizatoru lietošana [22-24]. Minēto sāļu uzbūves pielāgošana konkrētā mērķa vajadzībām veicinājusi arī funkcionalizētu JŠ izveidi [25-26].

Paplašinoties atšķirīgās zinātnes nozarēs lietoto JŠ klāstam, interesi radījuši jauna veida savienojumi – dikatjonu JŠ un dialkilfosfāta anjonu saturoši JŠ. To izmantošana līdz šim plašāk demonstrēta galvenokārt analītiskajā un bioloģiskajā ķīmijā. Piemēram, dikatjonu JŠ ievērojami augstāka termiskā stabilitāte, salīdzinot ar atbilstošajiem monokatjonu savienojumiem [27-31], ir pamatā to piemērotībai gāzu hromatogrāfijas stacionāro fāžu izveidei [32-35], un vairāki piemēri norāda sekmīgas izmantošanas iespējas arī šķīdumu hromatogrāfijā [36-37]. Otra savienojumu grupa – dialkilfosfātu JŠ tiek lietoti galvenokārt celulozes šķīdināšanas procesā [38-40]. Minēto sāļu augstā termiskā stabilitāte, teicamās vielu šķīdināšanas spējas un dikatjonu JŠ gadījumā samazināts toksiskums [41-43] rosina noskaidrot to izmantošanas iespējas arī organiskajā sintēzē.

**1.1.2. Dikatjonu jonu šķīdumu izmantošana organiskajā sintēzē**

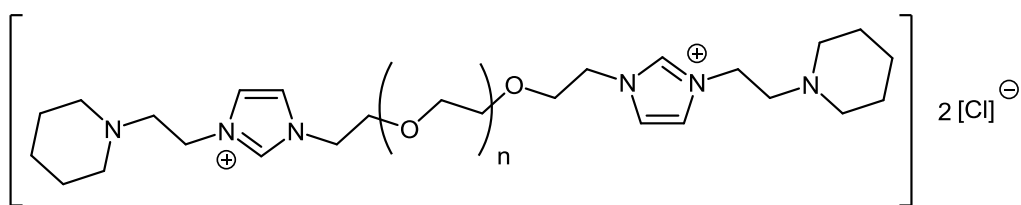
Dikatjonu JŠ pielietojums organisko savienojumu ķīmiskajās pārvērtībās ir pētīts salīdzinoši maz. Biežāk minētie piemēri atspoguļo pārejas metālu kompleksu katalizētas reakcijas, izmantojot polietilēnglikola (PEG) struktūras fragmentus saturošu sāļu veidus

ligandus. Šādi dikatjonu JŠ un to apzīmējumi norādīti 1.3. attēlā. Savienojumi **1** un [HQ-PEG<sub>1000</sub>-DIL][BF<sub>4</sub>] ir sekmīgi lietoti palādijs katalizētā Heka reakcijā, nodrošinot augstus ariljodīdu un alkēnu radīto produktu iznākumus [44-45], turklāt [HQ-PEG<sub>1000</sub>-DIL][BF<sub>4</sub>] un Cu<sub>2</sub>O veidots komplekss ļāvis veikt arī slāpekli saturošu heterociklu *N*-arilēšanu [46]. Kā vēl divas pārejas metālu veicinātas reakcijas, kurās izmantoti dikatjonu JŠ, minama Suzuki-Mijaura reakcija un vara katalizēta arilhalogenīdu aminēšana. Attiecīgi pirmajā gadījumā augstus produktu iznākumus nodrošinājusi Pd(OAc)<sub>2</sub>/[salox-PEG<sub>1000</sub>-DIL][BF<sub>4</sub>], savukārt otrajā – CuI/[diol-PEG<sub>1000</sub>-DIL][PF<sub>6</sub>] katalītiskā sistēma [47-48]. Šādu dikatjonu sāļu sekmētu reakciju galvenās priekšrocības ir pārejas metālu un JŠ veidoto kompleksu vieglā atgūstamība un to atkārtotas izmantošanas iespējas.

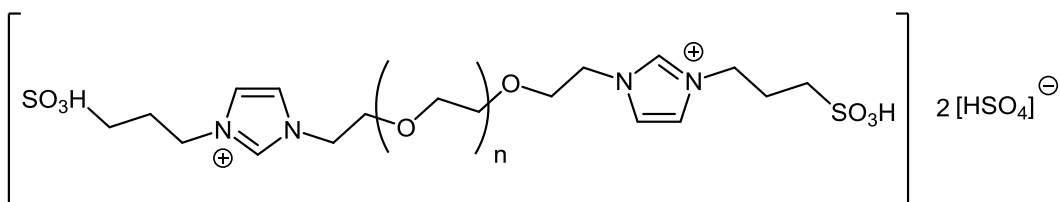


1.3. att. Pārejas metālu kompleksu katalizētās reakcijās izmantotie dikatjonu jonu šķidrums  
[44-48]

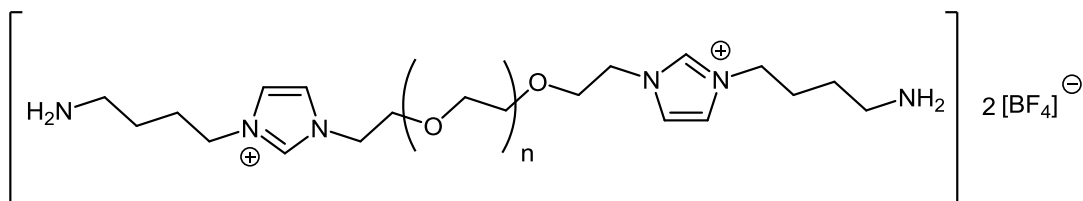
Līdzīgi JŠ, kuru imidazolija gredzenus saista PEG struktūru saturoši fragmenti, lietoti arī Knēvenāgela kondensācijā, un to katjonu 3. vietas alkilķēdē iekļautas bāziskas vai skābas funkcionālās grupas (1.4. attēls). [PEG<sub>800</sub>-DPIL][Cl] un [PEG<sub>1000</sub>-DAIL][HSO<sub>4</sub>] aromātisku aldehīdu reakciju ar aktīvu metilēngrupu saturošiem savienojumiem sekmējuši temperatūras atkarīgas divfāžu sistēmas apstākļos [49-50], savukārt [PA-PEG<sub>1000</sub>-DIL][BF<sub>4</sub>] reakciju katalizējis ūdens vidē [51]. Papildus iepriekš minētajam, Knēvenāgela kondensācija veikta 1.4. attēlā norādīto savienojumu **2-3** klātienē [52-53], turklāt JŠ **2** lietots arī trīs komponentu Biginelli reakcijā [54]. Tāpat kā pārejas metālu kompleksu katalizētās ķīmiskajās pārvērtībās, arī šajās sintēzēs iespējama dikatjonu JŠ reģenerēšana un atkārtota izmantošana, nodrošinot augstus produktu iznākumus.



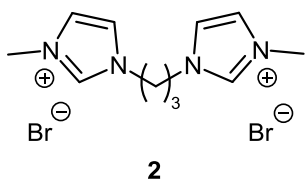
[PEG<sub>800</sub>-DPIL][Cl]



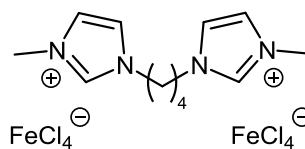
[PEG<sub>1000</sub>-DAIL][HSO<sub>4</sub>]



[PA-PEG<sub>1000</sub>-DIL][BF<sub>4</sub>]



**2**



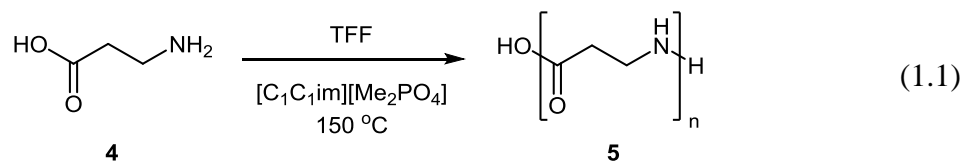
**3**

1.4. att. Kondensācijas reakcijās izmantotie dikatjonu jonu šķidrums [49-54]

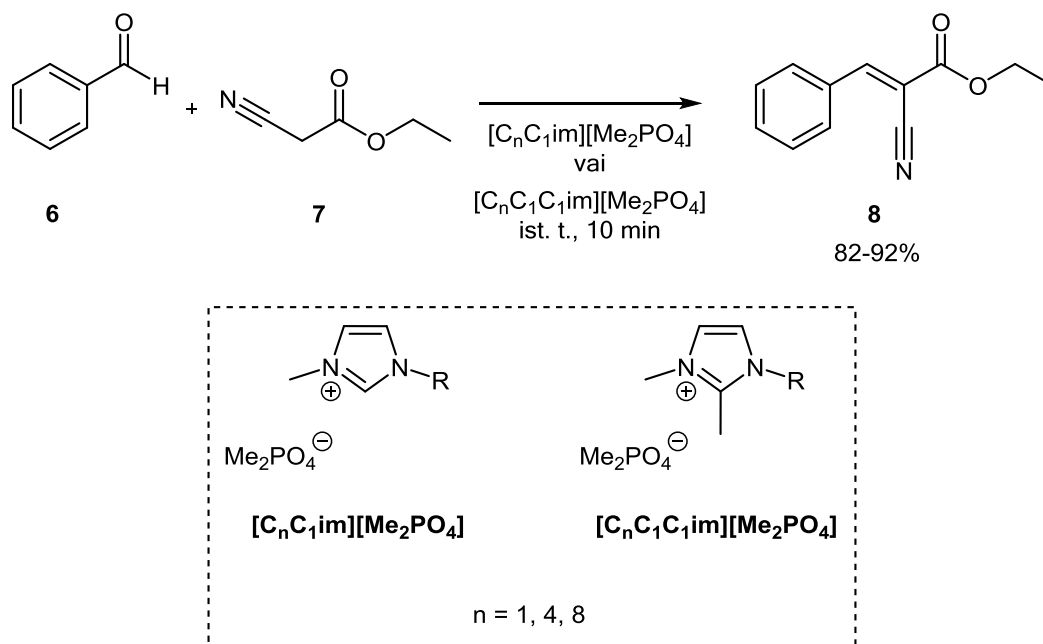
Dikatjonu JŠ lietošana organiskajā sintēzē demonstrēta arī vairāku citu reakciju piemēros – toluola oksidēšanā [55], fāžu pārnese apstākļos veiktā nukleofilā aizvietošanā [56], 1,2-azidospirtu [57] un tioamīdu iegūšanā [58], Klaizena pārgrupēšanā [59], kā arī *terc*-butildimetilsiliētera aizsarggrupas noņemšanā [60]. Attiecīgo pētījumi rezultāti liecina, ka dikatjonu JŠ struktūras modifikāciju plašās iespējas ir būtisks priekšnoteikums šo savienojumu kā daudzsološu šķīdinātāju un katalizatoru turpmākai attīstībai.

### 1.1.3. Dimetilfosfātu jonu šķīdumu izmantošana organiskajā sintēzē

Līdz šim dialkilfosfātu JŠ galvenokārt lietoti celulozes šķīdināšanā [38-40], un informācija par to izmantošanu organiskajā sintēzē ir ierobežota, sniedzot tikai dažus  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$  anjonu saturošu imidazolija sāļu vidē norītošu ķīmisko pārvērtību piemērus. JŠ  $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  klātienē ir sekmīgi veiktas vairākas peptīdsaišu veidošanas reakcijas [61-62], no kurām 1.1. vienādojumā parādīta poli( $\beta$ -alanīna) (**5**) iegūšana, karboksilgrupas aktivēšanai izmantojot trifenilfosfītu (TFF). Šāda pieeja ļāvusi sintezēt arī citām  $\alpha$ -aminoskābēm, piemēram, L-izoleicīnam un L-valīnam, atbilstošos polipeptīdus [62].

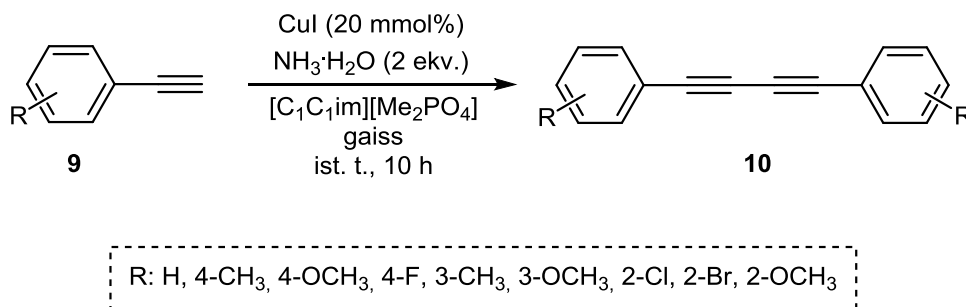


Vairāku 1,3-dialkilimidazolija dimetilfosfātu JŠ vidē, reakciju veicot istabas temperatūrā, iegūts benzaldehīda (**6**) un ciānetiķestera (**7**) Knēvenāgela kondensācijas produkts **8** (1.5. attēls) [63]. Šajā gadījumā galvenā ietekme uz savienojuma **8** veidošanos bijusi katjona 3. vietas alkilķēdes garuma izvēlei, JŠ  $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  un  $[\text{C}_1\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  jau pēc 10 minūtēm nodrošinot augstākos produkta iznākumus (91-92%).



**1.5. att. Benzaldehīda (6) un ciānetiķestera (7) Knēvenāgela kondensācija 1,3-dialkilimidazolija dimetilfosfātu vidē [63]**

Bez jau minētajām kondensācijas reakcijām literatūrā pieejami arī  $[C_1 C_1 im][Me_2 PO_4]$  veicinātas Glāzera reakcijas pētījumu rezultāti (1.6. attēls). Atšķirībā no  $[BF_4]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[OTf]^-$  un  $[NTf_2]^-$  anjonus saturošiem sāļiem, dimetilfosfātu JŠ kā šķīdinātāja izmantošana CuI katalītiska daudzuma klātienē aerobos apstākļos nodrošinājusi simetrisku 1,3-diīnu **10** veidošanos ar augstiem iznākumiem (80-94%). Piedāvātā sintēzes metode, kā bāzi lietojot  $NH_3 \cdot H_2O$ , ir piemērota gan elektrondonorus, gan elektronakceptorus aromātiskā gredzena aizvietotājus saturošu produktu iegūšanai [64].



**1.6. att. Jonu šķidrums  $[C_1 C_1 im][Me_2 PO_4]$  vidē veiktā Glāzera reakcija [64]**

Kaut arī dikatjonu JŠ un 1,3-dialkilimidazolija fosfātu izmantošanas iespējas līdz šim ir raksturotas salīdzinoši maz, 1.1.2. un 1.1.3. apakšnodaļās apkopotā informācija liecina, ka attiecīgie sāļi ir piemēroti vairākām C–C saites veidošanas reakcijām. Tādējādi šajā darbā

veiktie pētījumi minētajai ķīmisko pārvērtību kopai trīs atbilstošos piemēros veltīti Klaizena pārgrupēšanās, Knēvenāgela kondensācijas un 1,4-dihidropiridīnu (1,4-DHP) iegūšanai labvēlīgu dikatjonu un dimetilfosfātu JŠ izstrādei un to ietekmes skaidrojumam. Lai radītu izpratni par pētījuma nozīmību un ieguldījumu sintētiskās organiskās ķīmijas attīstībā, turpmāk sniegts izklāsts par literatūrā norādītajām JŠ izmantošanas priekšrocībām un ierobežojumiem šajās reakcijās.

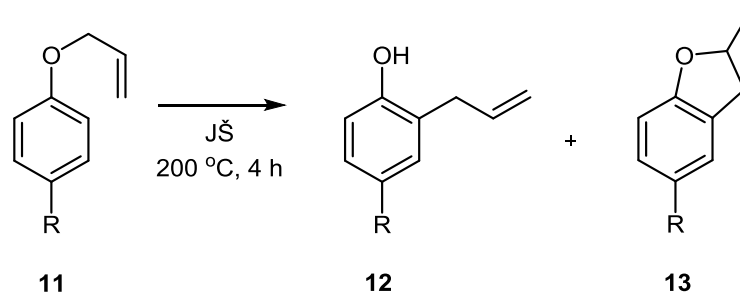
## 1.2. Jonu šķidrums C–C saites veidošanas reakcijās

### 1.2.1. Klaizena pārgrupēšanās jonu šķidrums vidē

Klaizena pārgrupēšanās ir nozīmīga C–C saites veidošanas reakcija, kura ļauj iegūt heterocikliskus un kondensētas aromātiskas struktūras saturošus savienojumus, kā arī karbonskābju atvasinājumus [65]. Pārgrupēšanās JŠ vidē parasti norisinās augstās temperatūrās (200-250 °C), un biežāk izmantotās izejvielas ir dažādi alilārlēteri. Kā piemērs minama atšķirīgu monokatjonu JŠ klātienē veikta reakcija, kurā augstākos produktu iznākumus vairumā gadījumu nodrošinājis  $[C_2C_{1im}][OMs]$  (1.1. tabula). Šajos pētījumos noskaidrots, ka alilārlēteru **11** Klaizena pārgrupēšanās galvenais blakusprodukts, kura veidošanos vairāk sekmējuši 1-alkilpiridīnija sāļi, ir produkta **12** iekšmolekulāras ciklizācijas rezultātā radies savienojums **13** [66].



## Alilarilēteru Klaizena pārgrupēšanās monokatjonu jonu šķidrumu vidē [66]

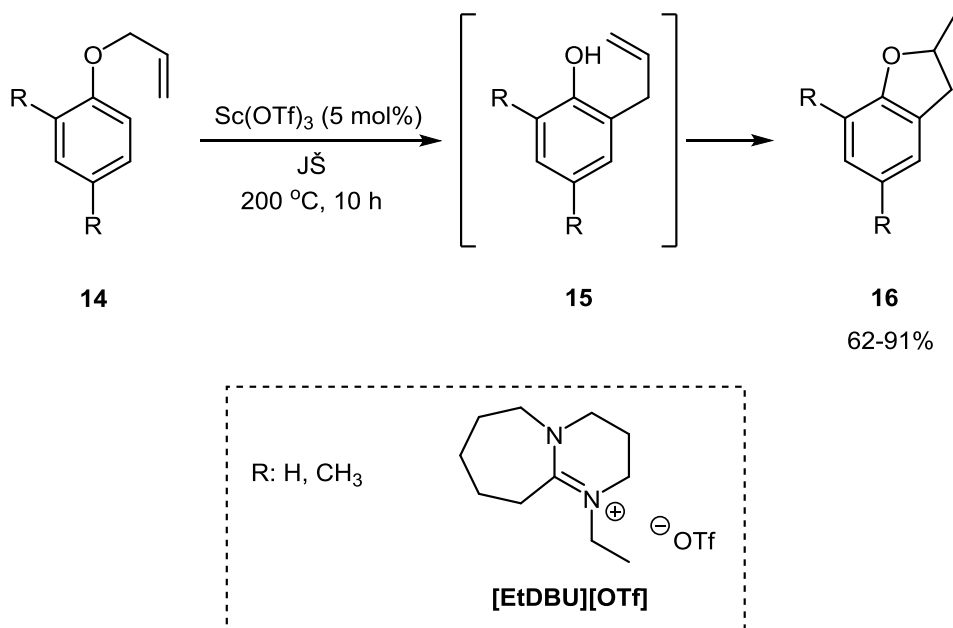


Nr. p. k.	Jonu šķidrums	R	Izejvielas <b>11</b> konversija, % <sup>a</sup>	Produkts <b>12</b> , % <sup>a</sup>	Blakusprodukts <b>13</b> , % <sup>a</sup>
1	[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][OMs]	H	93	95	5
2	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im]Br	H	100	71	11
3	[C <sub>1</sub> pyr][OTs]	H	74	0	100
4	[C <sub>7</sub> pyr]Br	H	100	2	13
5	–	H	68	99	1
6	[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][OMs]	OMe	100	61	39
7	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im]Br	OMe	58	90	10
8	[C <sub>7</sub> pyr]Br	OMe	100	44	56
9	–	OMe	98	98	2
10	[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][OMs]	NO <sub>2</sub>	96	84	16
11	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im]Br	NO <sub>2</sub>	100	79	21
12	[C <sub>7</sub> pyr]Br	NO <sub>2</sub>	100	38	62
13	–	NO <sub>2</sub>	49	41	57

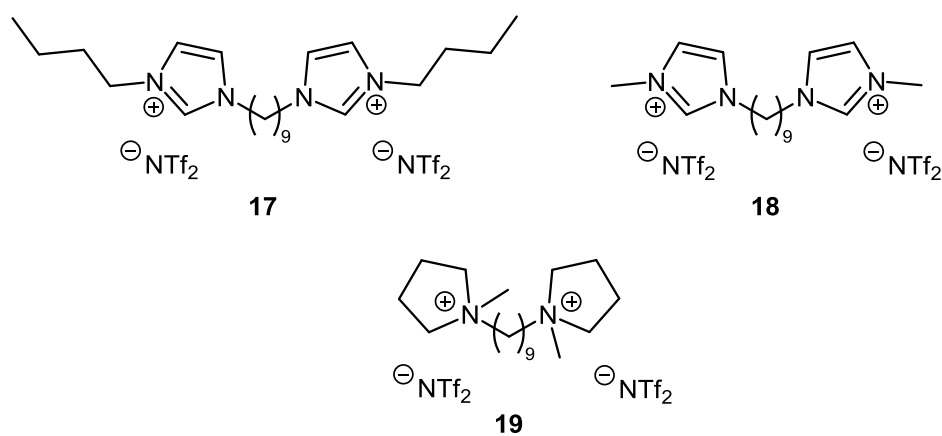
<sup>a</sup> Noteikts ar gāzu hromatogrāfiju (GH).

Šāda 2-alilfenolu iekšmolekulāra ciklizācija notikusi arī Luisa skābes Sc(OTf)<sub>3</sub> katalizētā alilarilēteru pārgrupēšanās reakcijā, kas veikta [EtDBU][OTf] vidē (1.7. attēls). JŠ un izejvielas **14** maisījumu sildot 200 °C temperatūrā, pēc 10 stundām vēlamā produkta **15** klātbūtne vairs nav konstatēta, un ar augstiem iznākumiem (62-91%) iegūti atbilstošie 2-metil-2,3-dihidrobenzo[*b*]-furāni **16** [67]. Lai sekmētu Klaizena pārgrupēšanās produkta veidošanos un novērstu blakusreakciju norisi, piedāvāta alternatīva metode, kurā lietots biciklisku 1-butil-2,3-trimetilēnimidazolijs katjonu saturošs JŠ [b-3C-im][NTf<sub>2</sub>] un sintēze veikta 250 °C temperatūrā mikroviļņu starojumā. Minētie apstākļi nodrošinājuši strukturāli atšķirīgu alilarilēteru reakciju un tiem atbilstošo alilfenolu iznākumus 69-82%, tomēr aromātiskā gredzena 2. vai 3. vietā aizvietotu izejvielu gadījumos veidojušies produktu

reģioizomēru maisījumi [68]. Abu demonstrēto sintētisko pieeju svarīgākā priekšrocība ir JŠ ([EtDBU][OTf] gadījumā arī katalizatora) reģenerēšanas un atkārtotas izmantošanas iespējas.



1.7. att. Klaizena pārgrupēšanās jonu šķidrums [EtDBU][OTf] vidē [67]

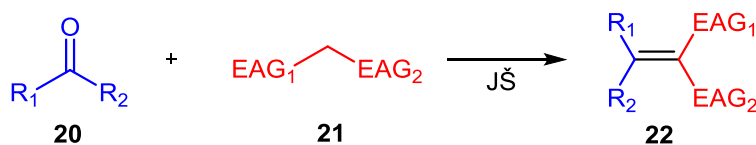


1.8. att. Alilarilēteru Klaizena pārgrupēšanā izmantotie dikatjonu jonu šķidrums [59]

Nepieciešamība Klaizena pārgrupēšanās reakciju veikt augstās temperatūrās ir veicinājusi minēto ķīmisko pārvērtību izpēti arī dikatjonu JŠ vidē. Šādi sāļi, kuriem raksturīga augsta termiskā stabilitāte (līdz pat 400 °C), ir sekmīgi izmantoti dažādu alilarilēteru pārgrupēšanai, un to struktūras norādītas 1.8. attēlā. Reakcijai piemērotākais JŠ bijis imidazolijs dikatjonu JŠ **18**. Kaut arī aromātiskā gredzena 2. vai 3. vietā aizvietotu izejvielu gadījumos atbilstošie produkti iegūti kā reģioizomēru maisījums, metodei raksturīgas vairākas priekšrocības – norise bez katalizatora nepieciešamības, ciklisku blakusproduktu neveidošanās, mazi reakcijas laiki un JŠ vairākkārtējas izmantošanas iespējas [59].

### 1.2.2. Knēvenāgela kondensācija jonu šķidrums vidē

Salīdzinot ar Klaizena pārgrupēšanos, Knēvenāgela kondensācija ir JŠ vidē plaši pētīta C–C saites veidošanas reakcija [69-70]. Atbilstoši 1.9. attēlā norādītajai vispārīgajai shēmai [71] tā ļauj iegūt vērtīgus starpproduktus zāļu vielu, smaržvielu, polimēru u.c. savienojumu tālākai sintēzei [72-73]. Tā kā informācijas par JŠ izmantošanu Knēvenāgela kondensācijā apjoms ir liels, tās atvieglotai uztveršanai reakcija attiecīgo sāļu klātienē izvērtēta atkarībā no to struktūras īpatnībām, JŠ grupējot nefunkcionalizētos un funkcionālās grupas saturošos savienojumos.



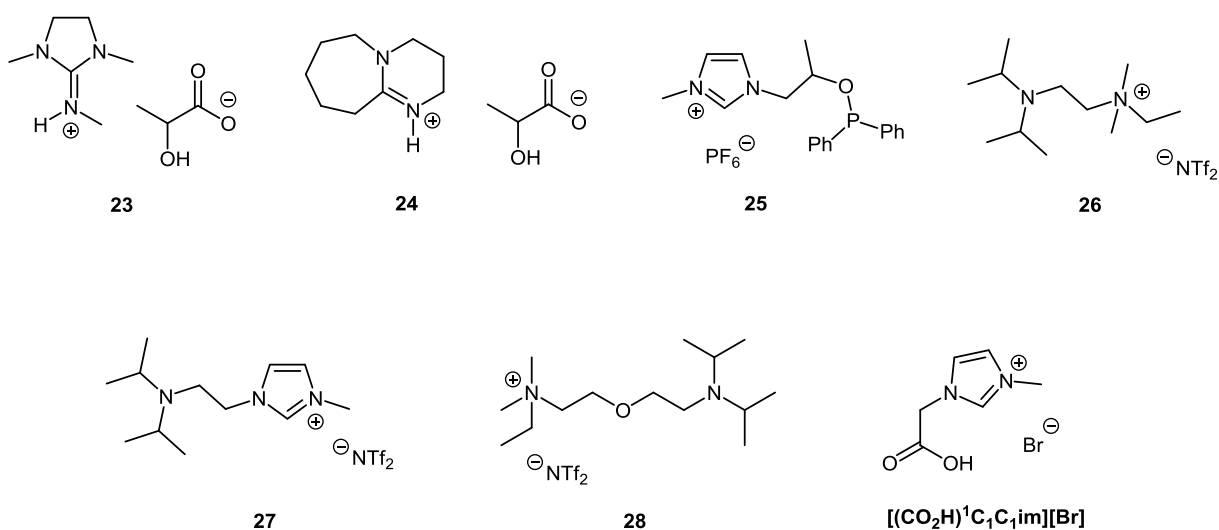
$R_1 = \text{H, alkil, aril}; R_2 = \text{H, alkil, aril}; \text{EAG}_{1-2} = \text{CO}_2\text{H, CO}_2\text{-alkil, CO}_2\text{-aril, C(O)NH-alkil, C(O)N-dialkil, C(O)N-diaril, C(O)-alkil, C(O)-aril, CN, PO(OR)}_2, \text{SO}_2\text{OR, SO}_2\text{NR}_2, \text{SO}_2\text{R, SOR, SiR}_3$

### 1.9. att. Knēvenāgela kondensācijas vispārīgā shēma [71, 242.-243. lpp.]

Kā nozīmīga JŠ kopa, kura piemērota Knēvenāgela kondensācijas veikšanai, ir dažādi 1,3-dialkilimidazolijs sāļi. Literatūrā norādītie JŠ  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$  un  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$  izmantošanas piemēri sniedz ieskatu attiecīgi L-glicīna, etilēndiamonija acetāta (EDDA), L-prolīna un  $\text{K}_2\text{CO}_3$  katalizētu ķīmisko pārvērtību produktu iegūšanā. Pirmajos trīs gadījumos dažādu alifātisku un aromātisku aldehīdu reakcija ar aktīvu metilēngrupu saturošiem savienojumiem noritējusi temperatūrās, kas zemākas par  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , savukārt kumarīnu sintēze  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$  vidē veikta mikroviļņu starojumā [74-77]. Vairāki imidazolijs JŠ ar  $[\text{OAc}]^-$ ,  $[\text{TFA}]^-$  un  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$  anjonu kā šķīdinātāji nodrošinājuši Knēvenāgela kondensācijas norisi istabas temperatūrā arī bez katalizatora nepieciešamības [63, 78]. Papildus minētajiem monokatjonu sāļiem, interese ir radījuši arī imidazolijs dikatjonu JŠ. Tā, piemēram, 1.1. apakšnodaļas 1.4. attēlā norādītā dibromīda **2** vidē ar augstiem produktu iznākumiem (83-91%) veikta 5-arilidēn-2,4-tiazolidīndionu sintēze [52], savukārt katalītiski  $[\text{FeCl}_4]^-$  anjonu saturoša JŠ **3** daudzumi ir veicinājuši aromātisku aldehīdu reakciju ar dimedonu, kas bijusi viena no 1H-indazolo[2,1-b]-ftalazīntrionu iegūšanas stadijām [53].

JŠ struktūras pielāgošana konkrētā mērķa vajadzībām var būtiski ietekmēt pētītās reakcijas norisi, līdz ar to papildus iepriekš norādītajiem 1,3-dialkilimidazolijs sāļiem, literatūrā pieejama informācija arī par bāzisku un skābu funkcionālo grupu saturošu JŠ

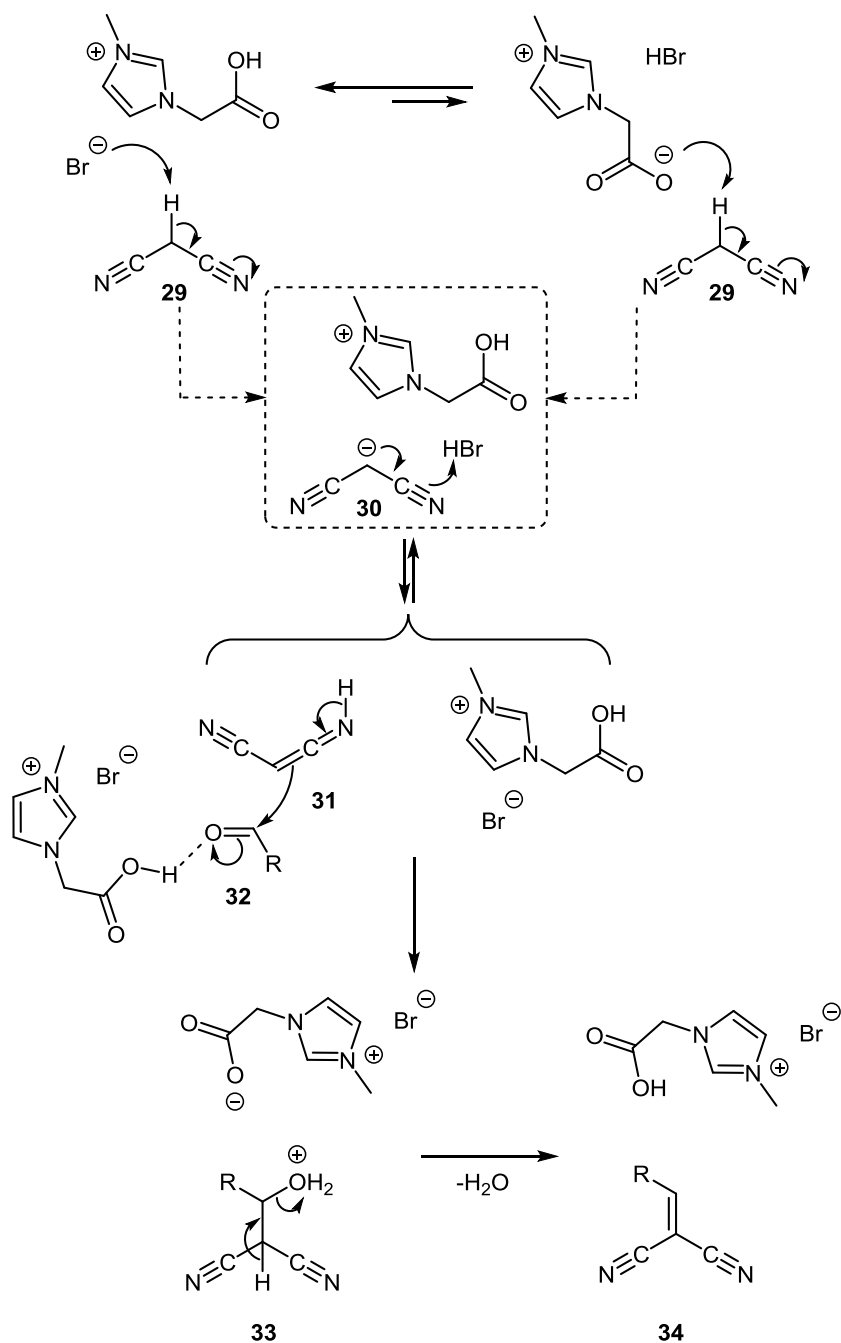
izmantošanu Knēvenāgela kondensācijā. Vairāki šādu šķīdinātāju vai katalizatoru piemēri sniegti 1.10. attēlā. Guanidīnija un no DBU atvasinātu katjonu saturoši laktāti **23** un **24** ir demonstrēti kā strukturāli atšķirīgu aromātisku aldehīdu un aktīvu metilēngrupu saturošu savienojumu reakcijai piemēroti JŠ, kas atbilstošos produktus istabas temperatūrā ļāvuši sintezēt ar augstiem iznākumiem [73, 79], savukārt Luisa bāzisks imidazolijs JŠ **25** ar fosfināta funkcionālo grupu tā katjona alkilķēdē izmantots kā katalizators sekmīgi kumarīnu atvasinājumu iegūšanai [80]. Kā būtisks ieguldījums Knēvenāgela kondensācijas izpētē minama trešējo amīna grupu saturošu sāļu **26-28** izveide. To bāzisko īpašību modifikācijas iespējas, mērķtiecīgi izvēloties katjona struktūru (alifātisku vai aromātisku) un amīna grupas alkilķēžu garumu, sniedz iespēju pielāgot šos JŠ atšķirīgas reaģētspējas substrātu izmantošanai [81]. 1.10. attēlā norādīts arī skāba JŠ piemērs –  $[(\text{CO}_2\text{H})^1\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ , kura katalītiski daudzumi ļāvuši veikt secīgu Knēvenāgela un Mihaela pievienošanas reakciju, kā izejvielas lietojot malonnitrilu, 2-naftolu un dažādus aldehīdus [82]. Bāzisku un skābu funkcionālo grupu ieviešana izmantota arī vairāku dikatjonu JŠ struktūras izveidē (1.1. apakšnodaļa, 1.4. attēls), tādējādi papildinot Knēvenāgela kondensācijai piemērotu šķīdinātāju un katalizatoru klāstu ar jauna veida savienojumiem.



1.10. att. Knēvenāgela kondensācijā izmantotu funkcionalizētu jonu šķīdumu piemēri [73, 79-82]

JŠ ietekme uz minētās reakcijas produktu veidošanos galvenokārt skaidrota, izdarot pieņēmumus par katjona un anjona iespējamo sadarbību ar izejvielām. Biežāk iztīrītā ķīmisko pārvērtību norise ietver JŠ katjona iesaistīšanos ūdeņraža saišu veidošanā ar aldehīda karbonilgrupas skābekli, palielinot C=O polarizāciju, un anjona piedalīšanos metilēngrupu

saturoša savienojuma aktivēšanā. Viens no literatūrā sniegtajiem JŠ katalizētas Knēvenāgela kondensācijas mehānismiem, kas skaidro malonnitrila (**29**) iesaistīšanos reakcijā ar aromātiskiem aldehīdiem skābes funkcionālo grupu saturoša  $[(\text{CO}_2\text{H})^1\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$  klātienē, norādīts 1.11. attēlā [82].



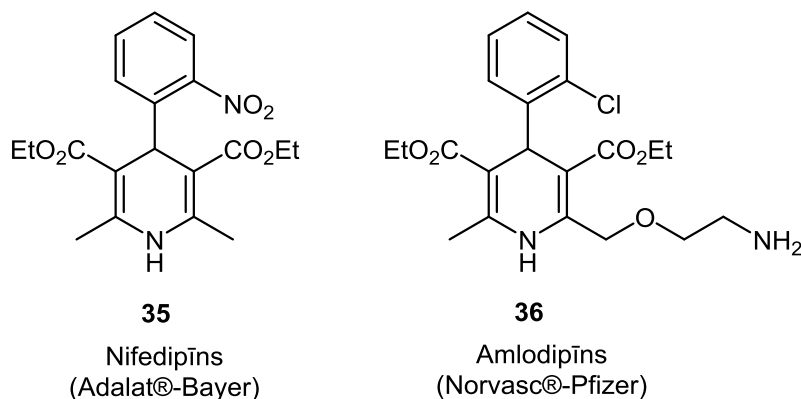
1.11. att. Jonu šķidruma  $[(\text{CO}_2\text{H})^1\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$  katalizētas Knēvenāgela kondensācijas iespējamais mehānisms [82]

JŠ izmantošanai Knēvenāgela kondensācijā ir vairākas būtiskas priekšrocības – šo sāļu kā katalizatoru vai šķīdinātāju klātienē reakciju var veikt zemās temperatūrās (vairumā

gadījumu istabas temperatūrā) īsā laika periodā, tai raksturīga produktu atvieglota izdalīšana, kā arī JŠ atgūstamība un vairākkārtējas lietošanas iespējas. Tādējādi JŠ uzskatāmi par daudzsoļiem savienojumiem arī turpmākai Knēvenāgela kondensācijas un ar to saistīto ķīmisko pārvērtību attīstībai.

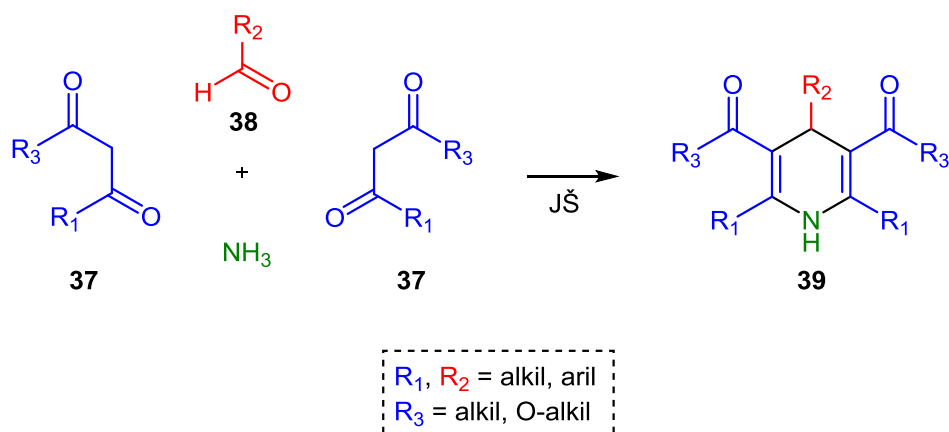
### 1.2.3. 1,4-Dihidropiridīnu sintēze jonu šķidrums vidē

Knēvenāgela kondensācija ir pamatā arī komplicētākām C–C saites veidošanas reakcijām, piemēram, 1,4-dihidropiridīnu (1,4-DHP) sintēzei, kurā ķīmiskās pārvērtības papildus ietver ēnamīna veidošanos. 1,4-DHP ir nozīmīgi heterocikliskie savienojumi, kam piemīt vērtīgas farmakoloģiskas īpašības. To pretvēža, pretiekaisuma, pretkrampju u.c. aktivitāte un spēja darboties kā Ca<sup>2+</sup> kanālu bloķētājiem ir pamatā šo savienojumu izmantošanai attiecīgi vēža terapijā, Alzheimer slimības, kardiovaskulārās sistēmas traucējumu, augsta spiediena u.c. ārstēšanā [83-87]. Papildus tam, plašs 1,4-DHP klāsts var tikt lietots kā vērtīgi starpprodukti citu savienojumu sintēzē [83] vai kā ūdeņraža ekvivalenti  $\alpha,\beta$ -nepiesātinātu karbonilsavienojumu, ciklisku un aciklisku imīnu un aktivētu alkēnu reducēšanā [88-91]. 1,4-DHP struktūras fragmentu saturošu bioloģiski aktīvu vielu piemēri – Nifedipīns (**35**) un Amlodipīns (**36**) norādīti 1.12. attēlā [92-93].



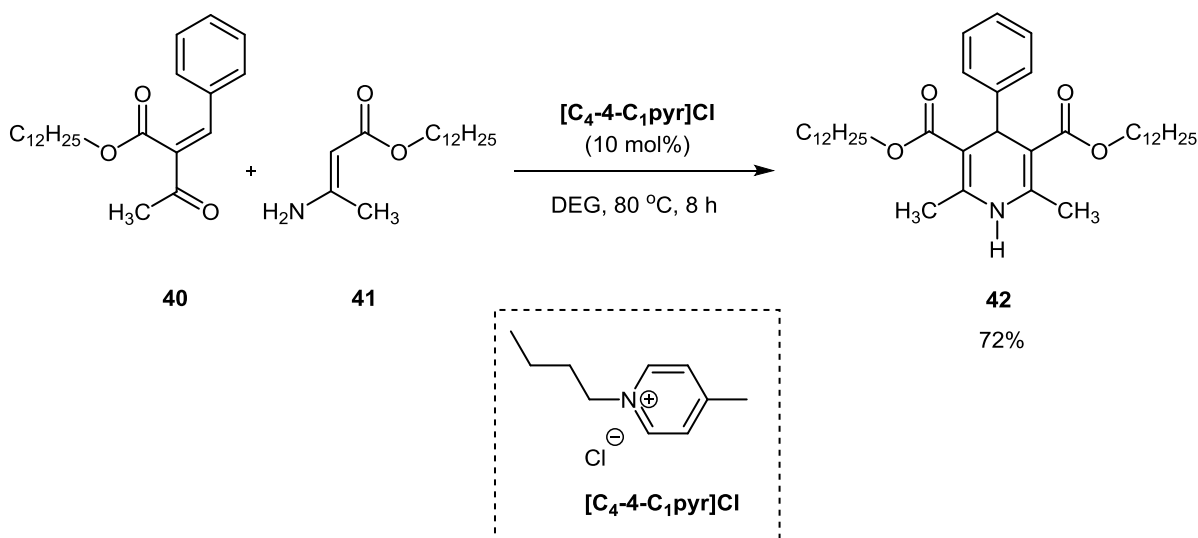
### 1.12. att. 1,4-Dihidropiridīnu struktūras fragmentu saturoši bioloģiski aktīvi savienojumi [92-93]

1,4-DHP sintēze, kuras vispārīgā shēma sniegta 1.13. attēlā, JŠ klātienē veikta atšķirīgos apstākļos, vēlamajai temperatūrai, reakcijas laikiem un izmantotajam JŠ daudzumam variējot atkarībā no reaģentu izvēles un mērķa produkta īpašībām [94]. Kaut arī JŠ klāsts ir plašs, literatūrā galvenokārt atrodami 1,4-DHP iegūšanas piemēri ietver plašāk zināmo 1,3-dialkilimidazoli un 1-alkilpiridīnija sāļu, kā arī skābu funkcionālo grupu saturošu JŠ izmantošanu [95-98].



**1.13. att. 1,4-Dihidropiridīnu sintēzes vispārīgā shēma [71, 194.-195. lpp.]**

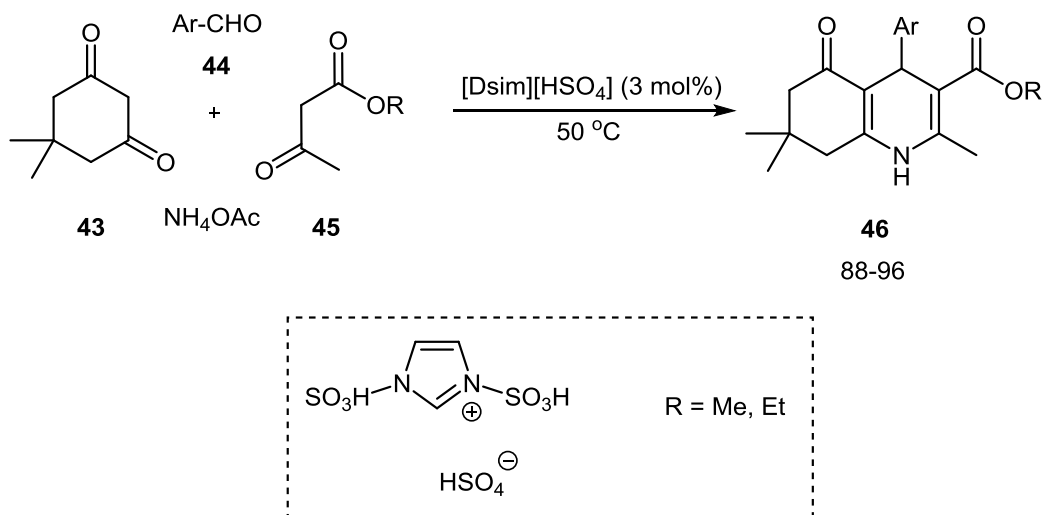
Biežāk 1,4-DHP sintēzē izmantotie JŠ ir 1,4-dialkilimidazolijs un 1-alkilpiridīnija katjonu saturoši sāļi ar  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$  un  $[\text{PF}_6]^-$  anjoniem. Kaut arī šo savienojumu struktūra ir salīdzinoši vienkārša, tie nodrošinājuši atšķirīgu produktu veidošanos ar augstiem iznākumiem bez papildus katalizatora nepieciešamības [95-98]. Atsevišķos gadījumos JŠ pats izmantots katalītiskos daudzumos. Tā, piemēram, JŠ  $[\text{C}_4\text{-4-C}_1\text{pyr}]\text{Cl}$  kā katalizators ļāvis veikt 3-okso-2-[1-fenilmetilidēn]-butānskābes dodecilestera (**40**) un 3-amino-but-2-ēnskābes dodecilestera (**41**) reakciju dietilēnglikola (DEG) vidē, iegūstot atbilstošo 1,4-DHP **42** ar 72% iznākumu (1.14. attēls) [98].



**1.14. att. 1,4-Dihidropiridīna 42 divu komponentu sintēze, kā katalizatoru lietojot jonu šķidrumu  $[\text{C}_4\text{-4-C}_1\text{pyr}]\text{Cl}$**

JŠ katalītisku daudzumu izmantošana 1,4-DHP sintēzē raksturīga arī skābes funkcionālās grupas saturošu sāļu gadījumos [99-101]. Šādu JŠ izmantošana ļauj ievērojami samazināt reakcijas laiku un/vai temperatūru. Kā piemērs 1.15. attēlā norādīts skābe JŠ

[Dsim][HSO<sub>4</sub>] izmantošanas piemērs heksahidrohinolīnu sintēzē. Šādai metodei raksturīga katalizatora neliela daudzuma (3 mol%) izmantošana salīdzinājumā ar *tradicionāli* lietoto JŠ katalītiskajiem daudzumiem (10-20 mol%). Minētais sāls veicinājis dimedona, aromātisku aldehīdu, β-ketoesteru un NH<sub>4</sub>OAc viena reaktora reakciju un nodrošinājis augstus produktu iznākumus (88-96%) [101].

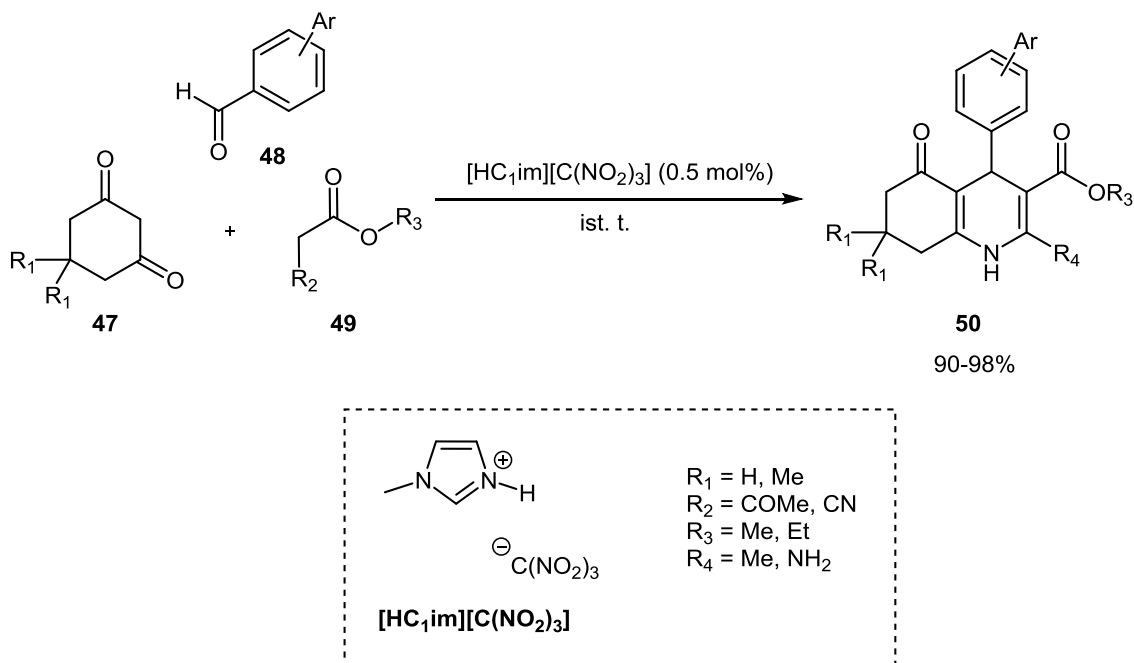


**1.15. att. Jonu šķidrums [Dsim][HSO<sub>4</sub>] izmantošana heksahidrohinolīnu iegūšanā [101]**

Kā vēl viens interesi raisošs piemērs minama polihidrohinolīnu iegūšana četru komponentu reakcijā, izmantojot JŠ [HC<sub>1</sub>im][C(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1.16. attēls). Minēto produktu augstu iznākumu (90-98%) iegūšanai bijis nepieciešami tikai 0,5 mol% JŠ, turklāt reakcija notikusi istabas temperatūrā [102].

Jonu šķidrums lietošana 1,4-DHP sintēzē reakciju vairumā gadījumu ļauj veikt bez papildus katalizatora klātienas, istabas temperatūrā, nodrošinot produktu sekmīgu veidošanos, to atvieglotu izdalīšanu no reakcijas vides un JŠ atkārtotas lietošanas iespējas.

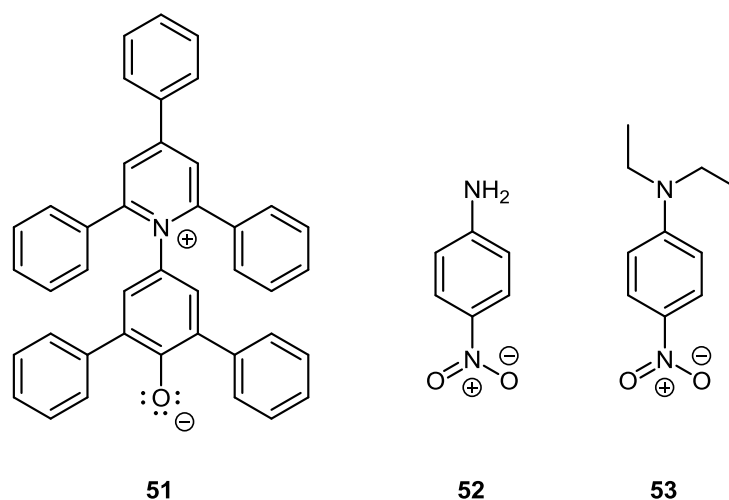




1.16. att. Jonu šķidrums  $[HC_1im][C(NO_2)_3]$  izmantošana polihidrohinoīnu iegūšanā [102]

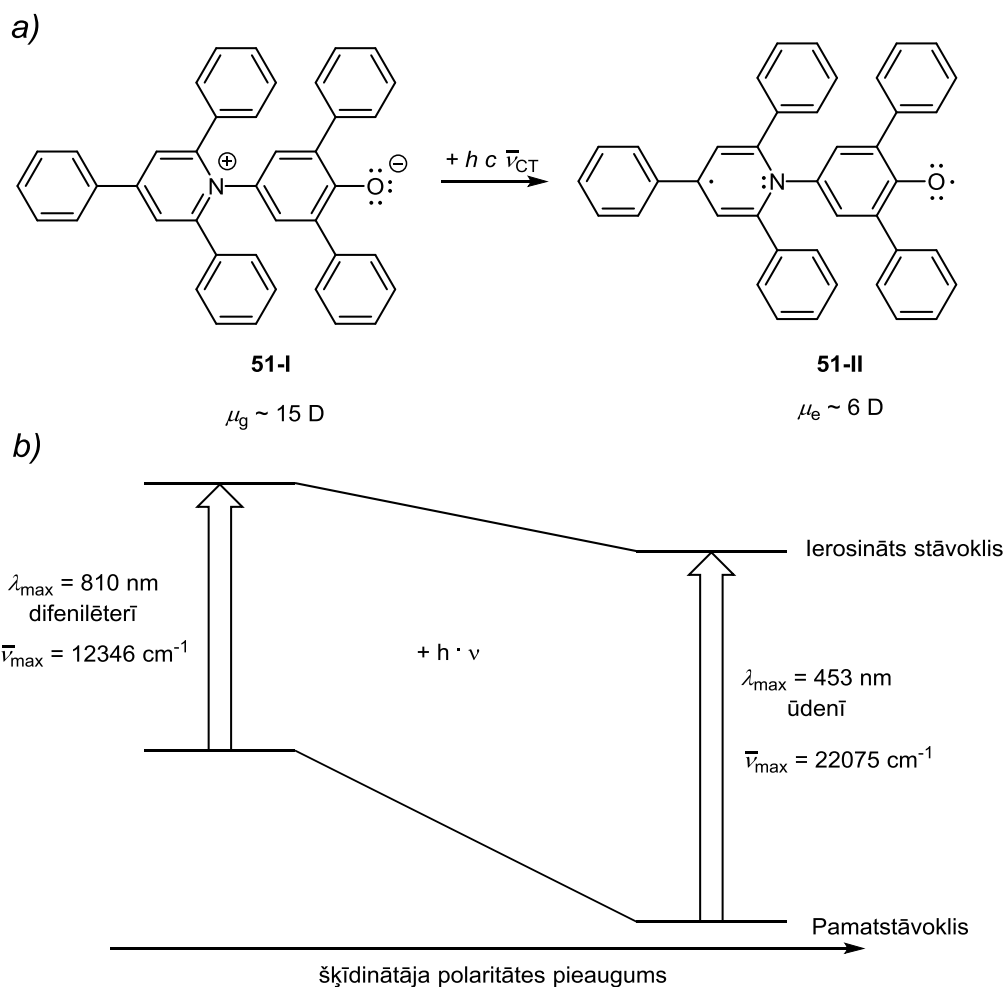
### 1.3. Jonu šķidrums mijiedarbība ar molekulāriem savienojumiem

Lai skaidrotu JŠ lomu reakciju norisē, ir svarīgi izprast to iespējamās mijiedarbības ar izejvielām. Molekulāro organisko šķīdinātāju ietekme uz tajos šķīdinātām vielām visbiežāk raksturota ar polaritāti, kas izteikta dielektriskās konstantes  $\epsilon_r$  formā. Kaut arī  $\epsilon_r$  ļauj veikt šķīdinātāju un dažādu savienojumu mijiedarbību kvalitatīvu izvērtējumu, bieži vien tās sniegtā informācija ir nepietiekama adekvātai eksperimentāli iegūto datu skaidrošanai. Šādi apsvērumi ir bijuši pamatā vairāku empīriski atvasinātu šķīdinātājus raksturojošu parametru skalu izveidei. Kā viena no biežāk minētajām ir Kamleta-Tafta skala, kura tiek plaši izmantota JŠ struktūras īpatnību raksturošanai. Tā balstīta uz mērķtiecīgi izvēlētu krāsvielu un JŠ mijiedarbības pētījumiem ar UV-Vis spektroskopiju. JŠ un tajos šķīdināto krāsvielu sadarbības izraisītās izmaiņas UV-Vis spektros ļauj skaidrot šo sāļu iespējamo ietekmi uz molekulāriem savienojumiem, izmantojot trīs parametrus –  $\alpha$  (ūdeņraža saišu skābums),  $\beta$  (ūdeņraža saišu bāziskums) un  $\pi^*$  (polarizējamība). Šo lielumu eksperimentālai noteikšanai piemērotu krāsvielu klāsts ir plašs [103], tomēr biežāk lietotās ir Reiharta krāsvielas (30) (51), 4-nitroanilīns (52) un *N,N*-dietil-4-nitroanilīns (53), kuru struktūras norādītas 1.17. attēlā [104].



1.17. att. Kamleta-Tafta parametru  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  noteikšanai biežāk izmantotās krāsvielas [104]

Reiharta krāsvielā (30) (**51**) sniedz iespēju raksturot JŠ un tajā šķīdinātās vielas dipola-dipola un dipola-inducētā dipola sadarbības. Tās struktūra satur konjugētu sistēmu ar 42  $\pi$ -elektroniem, un fenolāta skābeklim piemīt elektronu pāra donoras un ūdeņraža saišu akceptoras īpašības, kas nosaka tā iespējamu mijiedarbību ar attiecīgi elektronakceptoriem un ūdeņraža saišu donoriem šķīdinātājiem. Tā kā vielas **51** molekulā ir ievērojama pozitīvā lādiņa delokalizācija, tās sadarbība ar elektronu pāra donoriem savienojumiem ir vāja. Reiharta krāsvielai (30) (**51**) raksturīgs negatīvs solvatochromisms, kas nozīmē, ka, palielinoties šķīdinātāja polaritātei, krāsvielai atbilstošais absorbcijas maksimums novirzās uz mazāku viļņu garumu  $\lambda_{max}$ . To iespējams skaidrot ar atšķirībām dažādu šķīdinātāju sadarbībā ar savienojuma **51** izteikti dipolāro neierosināto stāvokli ( $\mu_g \approx 15$  D) un mazāk dipolāro ierosināto stāvokli ( $\mu_g \approx 6$  D) (1.18. attēls), polārākā vidē neierosinātā stāvokļa stabilizācijai esot lielākai [105].



1.18. att. a) Reiharta krāsvielas (30) (**51**) ierosinātais un pamatstāvoklis; b) šķīdinātāju ietekme uz UV-Vis absorbcijas maksimumam atbilstošo viļņa garumu  $\lambda_{max}$  [105]

Reiharta krāsvielas (30) (**51**) šķīdumu UV-Vis spektroskopijas mērījumi ir pamatā  $E_T^{30}$  un normalizētās  $E_T^N$  polaritātes skalas izveidei, kas raksturo šķīdinātāju, tajā skaitā JŠ, solvatācijas spējas. Parametru  $E_T^N$  aprēķina saskaņā ar 1.2. vienādojumu [106]:

$$E_T^N = \frac{28592 - 30,7}{32,4}, \quad (1.2)$$

kur  $E_T^N$  – normalizētais šķīdinātāju polaritātes parametrs;

$\lambda_{max}$  – Reiharta krāsvielas (30) (**51**) absorbcijas joslas maksimumam atbilstošā viļņa garums, nm.

$E_T^{30}$  un  $E_T^N$  polaritātes skala ietver informāciju gan par šķīdinātāju udeņraža saišu donorajām īpašībām, gan polarizējamību, no kurām pēdējā raksturojama, izmantojot *N,N*-diētil-4-nitroanilīnu (**53**). Tādējādi Kamleta-Tafta parametra  $\alpha$  aprēķināšanai izmantojamais 1.3. vienādojums atvasināts no  $E_T^{30}$  un  $\pi^*$  [103]:

$$\alpha = 0,0649E_T^{30} - 2,03 - 0,72\pi^*, \quad (1.3)$$

kur  $\alpha$  – ūdeņraža saišu skābums;

$E_T^{30}$  – šķīdinātāja polaritātes parametrs, kcal·mol<sup>-1</sup>;

$\pi^*$  – polarizējamība.

Kamleta-Tafta parametra  $\beta$  noteikšana balstīta uz krāsvielu 4-nitroanilīna (**52**) un *N,N*-diētil-4-nitroanilīna (**53**) izmantošanu.  $\beta$  skalas izveides pamatbūtība ir atšķirīgu šķīdinātāju izraisīto absorbcijas joslu nobīžu salīdzinājums savienojumam **52**, kuram piemīt ūdeņraža saišu donora spējas, un **53**, kam šādu īpašību nav [103].

Kamleta-Tafta parametru  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  vērtības ir noteiktas plašam JŠ klāstam. Šo savienojumu parametru  $\alpha$  galvenokārt ietekmē izvēlēta katjona uzbūve, savukārt  $\beta$  – anjona struktūra. Lielāks ūdeņraža saišu skābums raksturīgs imidazolija JŠ ar vājiem ūdeņraža saišu akceptoriem anjoniem. JŠ Kamleta-Tafta parametra  $\pi^*$  vērtība, salīdzinot ar molekulārajiem šķīdinātājiem, parasti ir liela un savstarpēji atšķiras maz. Mazāks  $\pi^*$  raksturīgs JŠ, kuru anjonu negatīvais lādiņš ir vairāk delokalizēts, piemēram, [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [103].

Šādas skalas izveide ir sekmīgi izmantota dažādu reakciju norises skaidrošanai, balstoties uz JŠ un tajos šķīdinātu molekulāru savienojumu iespējamo sadarbību skaidrojumu. Tā nodrošināšanai bieži lietota solvatācijas enerģijas lineārās regresijas analīze (*linear solvation energy relationship* (LSER) [106-110]). Tā ļauj saistīt kādu no šķīdinātāja atkarīgu reakcijas raksturlielumu ar šī šķīdinātāja Kamleta-Tafta parametriem. Vispārīgā formula Kamleta-Tafta parametru saistībai ar raksturlielumu, kas mainās atkarībā no izvēlēta šķīdinātāja, norādīta 1.4. vienādojumā [109]:

$$XYZ = XYZ_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^*, \quad (1.4)$$

kur  $XYZ$  – no šķīdinātāja atkarīgs reakcijas raksturlielums;

$XYZ_0$  – konstante;

$\alpha, \beta, \pi^*$  – Kamleta-Tafta parametri;

$a, b, s$  – koeficienti, kas raksturo Kamleta-Tafta parametru ieguldījumu  $XYZ$  vērtībā.

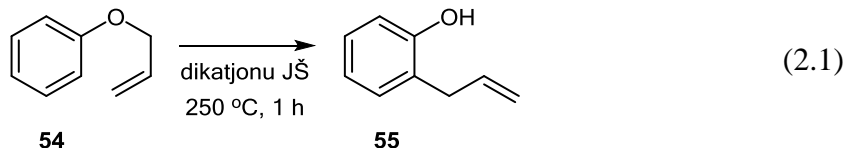
LSER ir veiksmīgi izmantots nukleofilu aizvietošanas reakciju, esterificēšanas reakciju, Menščukina reakcijas u.c. mehānismu skaidrošanā un JŠ ietekmes uz reakcijas ātrumu izvērtēšanā [107-110].

## 2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

### 2.1. Klaizena pārgrupēšanās dikatjonu jonu šķidrums vidē

Klaizena pārgrupēšanās JŠ vidē līdz šim ir pētīta maz [111], tomēr to izmantošanai salīdzinājumā ar citiem šķīdinātājiem ir vairākas priekšrocības. Kā viena no tām minams JŠ zemais tvaiku spiediens, kas reakciju ļauj veikt augstās temperatūrās (līdz 300 °C) un/vai mikroviļņu starojumā, tādējādi novēršot nepieciešamību lietot katalizatoru [59, 66, 68]. Šādu apstākļu izvēle paredz, ka izmantotajiem JŠ jāpiemīt augstai termiskajai stabilitātei, kāda bieži vien ir dikatjonu jonu šķīdriem [29]. Kaut arī literatūrā ir pieejama informācija par Klaizena pārgrupēšanos imidazolija un pirolidīnija dikatjonu JŠ klātienē [59], joprojām trūkst detalizēta skaidrojuma šo sāļu struktūras ietekmei uz produkta veidošanos, kas tādējādi kalpotu kā vadlīnijas jaunu, reakcijai piemērotu JŠ radīšanai.

Šī darba ietvaros [112] veikta 2.1. vienādojumā norādītā alilfenilētera (**54**) Klaizena pārgrupēšanās strukturāli atšķirīgu imidazolija dikatjonu JŠ klātienē (izejvielas un JŠ molārā attiecība 1:1).



Reakcijas maisījums tika sildīts 250 °C temperatūrā un produkta – 2-alilfenola (**55**) iznākums atkarībā no laika tika noteikts ar gāzu hromatogrāfijas (GH) iekšējā standarta metodi (standarts – bifēnils), aprēķinus veicot saskaņā ar 2.2. vienādojumu:

$$\eta(\mathbf{55}) = \frac{1.70 \cdot S_{55} \cdot m_{bifenils}}{S_{bifenils} \cdot m_{54}}, \quad (2.2)$$

kur  $\eta(\mathbf{55})$  – 2-alilfenola (**55**) iznākums, %;

$S_{55}$  – 2-alilfenolam (**55**) atbilstošā signāla laukums, mV·s;

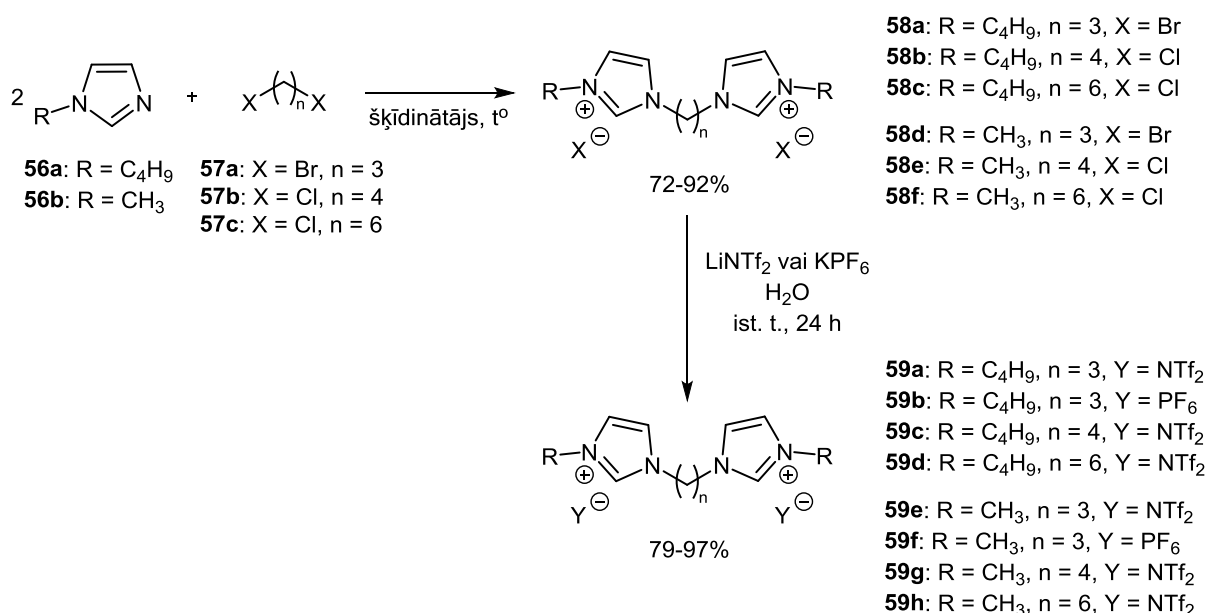
$S_{bifenils}$  – bifēnilam atbilstošā signāla laukums, mV·s;

$m_{bifenils}$  – reakcijas maisījumam pievienotā bifēnila masa, g;

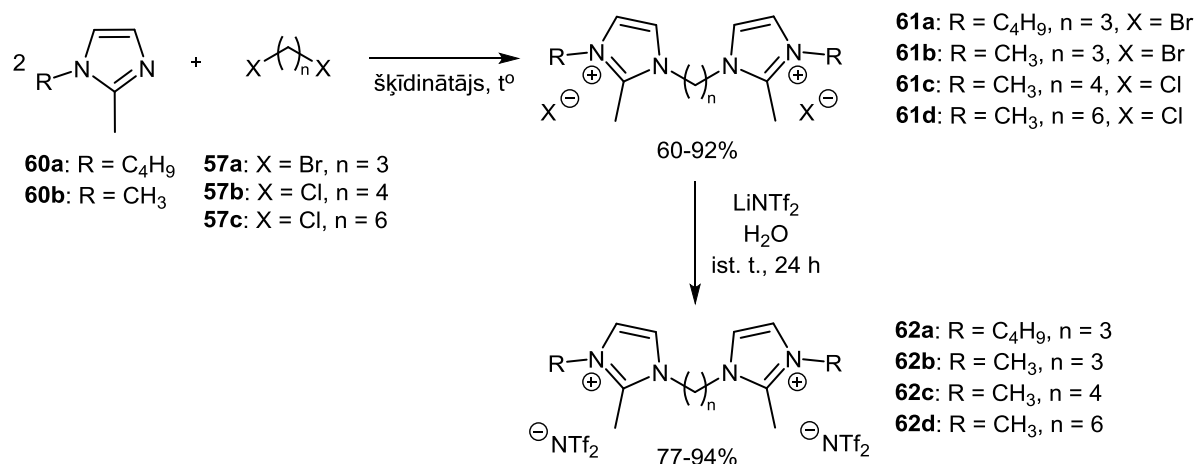
$m_{54}$  – reakcijā izmantotā alilfenilētera (**54**) masa, g.

Klaizena pārgrupēšanās pētījumos izmantotie imidazolija dikatjonu JŠ iegūti saskaņā ar 2.1. un 2.2. attēlā norādītajām reakciju shēmām.  $\alpha,\omega$ -Bis(3-alkilimidazolio-1-il)alkānu dihalogēnīdu **58a-58f** un  $\alpha,\omega$ -bis(2,3-dialkilimidazolio-1-il)alkānu dihalogēnīdu **61a-61d** sintēzes pamatā bija attiecīgo 1-alkilimidazolu **56a-56b** un 1,2-dialkilimidazolu **60a-60b**

reakcija ar  $\alpha,\omega$ -dihalogēnalkāniem **57a-57c**. Kā šķīdinātāji tika lietoti acetonitrils (MeCN), toluols vai 2-propanols, tādējādi nodrošinot vēlamo produktu veidošanos ar vidējiem un augstiem iznākumiem (60-92%). Vairumam šo sāļu kušanas temperatūra bija ievērojami augstāka par 100 °C (līdz pat 294 °C), kas tiek uzskatīta par robežvērtību JŠ definējumā [1, 41. lpp.], tādēļ tie tika klasificēti kā kausētie sāļi [1, 1.-6. lpp.] un izmantoti kā izejvielas tālākā JŠ **59a-59h** un **62a-62d** sintēzē. To iegūšanas pamatā bija ūdens vidē veikta anjonu apmaiņas reakcija ar LiNTf<sub>2</sub> vai KPF<sub>6</sub>, kas balstīta uz iepriekš aprakstītu metodoloģiju [28] un nodrošināja augstus produktu iznākumus (77-97%). Tādējādi līdz šim literatūrā piedāvātais imidazolijs dikatjonu JŠ, tajā skaitā kausēto sāļu, klāsts papildināts ar vairākiem jauniem savienojumiem (**58b**, **58c**, **59a**, **59c**, **61c**, **61d**, **62a**, **62c**, **62d**) un izvērtēts to iespējamais pielietojums Klaizena pārgrupēšanās reakcijā.



### 2.1. att. Imidazolijs dikatjonu jonu šķīdumu **58a-58f** un **59a-59h** sintēze



### 2.2. att. Imidazolijs dikatjonu jonu šķīdumu **61a-61d** un **62a-62d** sintēze

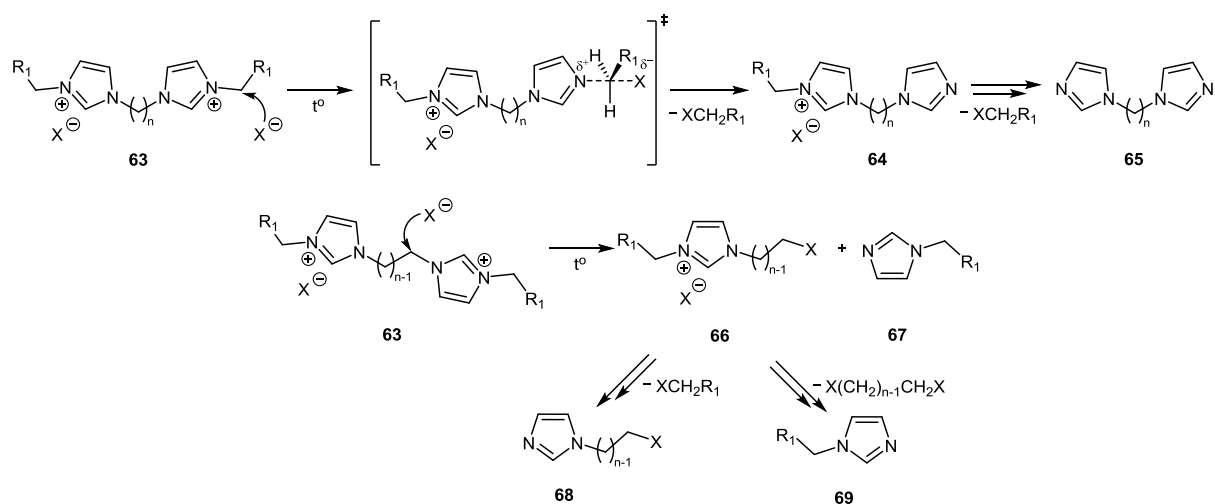
Viena no svarīgākajām imidazolijs dikatjonu JŠ priekšrocībām, kas mudināja noskaidrot to piemērotību Klaizena pārgrupēšanās reakcijai (2.1. vienādojums), bija šo sāļu paaugstinātā termiskā stabilitāte salīdzinājumā ar atbilstošo monokatjonu JŠ termisko stabilitāti [28-29]. 2.1. tabulā apkopotas visu sintezēto JŠ **58a-58f**, **59a-59h**, **61a-61d** un **62a-62d** termiskās sadalīšanās sākuma temperatūras  $T_{\text{sad.}}$ , kas noteiktas ar termogravimetrisko analīzi (TGA). Rezultāti liecina, ka imidazolijs dikatjonu JŠ termiskā stabilitāte pieaug atbilstoši šādai anjonu secībai:  $\text{Br}^- \approx \text{Cl}^- < [\text{PF}_6]^- < [\text{NTf}_2]^-$ . Saskaņā ar literatūrā pieejamo informāciju anjoni ar lielāku nukleofilitāti (šajā gadījumā  $\text{Br}^-$  un  $\text{Cl}^-$ ) var vieglāk uzbrukt alkilgrupas ogleklim pie imidazolijs gredzena slāpekļa un tādējādi veicināt JŠ sadalīšanos pēc  $S_{\text{N}}2$  mehānisma [113-114]. Tas rosina domāt, ka pētīto dikatjonu JŠ termiskās pārvērtības var vienlaikus norisināties kādā no 2.3. attēlā piedāvātajiem ceļiem.

2.1. tabula

Sintezēto imidazolijs dikatjonu jonu šķidrums termiskā stabilitāte

Nr. p. k.	Jonu šķidrums	$T_{\text{sad.}}, ^\circ\text{C}^{\text{a}}$	Nr. p. k.	Jonu šķidrums	$T_{\text{sad.}}, ^\circ\text{C}^{\text{a}}$
1	<b>58a</b>	250	12	<b>59g</b>	410
2	<b>59b</b>	310	13	<b>58f</b>	250
3	<b>59a</b>	390	14	<b>59h</b>	400
4	<b>58b</b>	250	15	<b>61a</b>	260
5	<b>59c</b>	400	16	<b>62a</b>	380
6	<b>58c</b>	210	17	<b>61b</b>	290
7	<b>59d</b>	380	18	<b>62b</b>	410
8	<b>58d</b>	290	19	<b>61c</b>	290
9	<b>59e</b>	400	20	<b>62c</b>	410
10	<b>59f</b>	330	21	<b>61d</b>	270
11	<b>58e</b>	300	22	<b>62d</b>	400

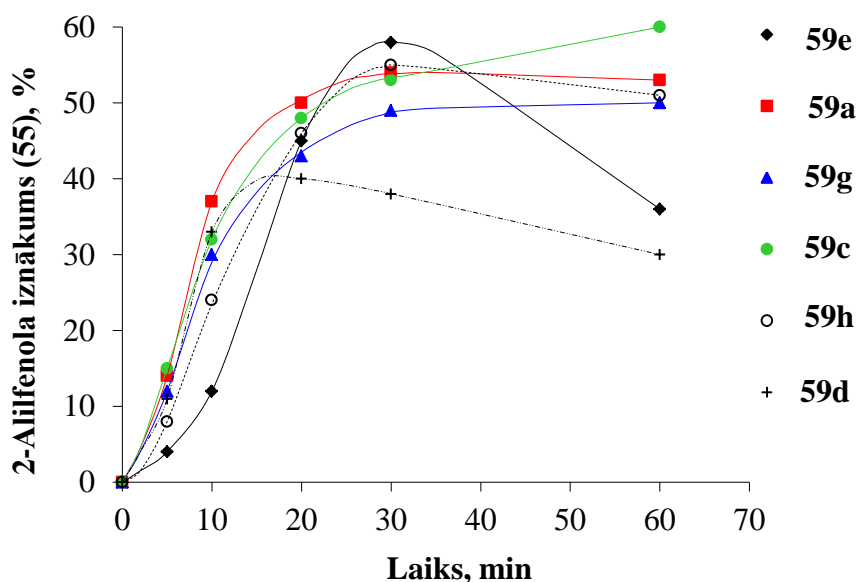
<sup>a</sup> Temperatūra, pie kuras sākās strauja JŠ sadalīšanās.



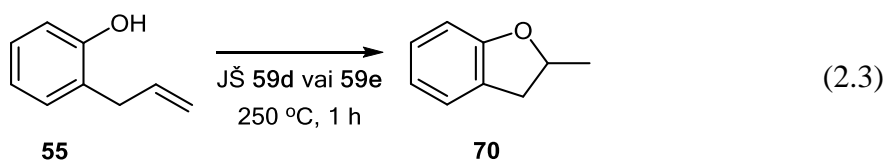
### 2.3. att. Imidazoliņa dikatjonu jonu šķidrumu iespējamā termiskā sadalīšanās pēc $S_N2$ mehānisma

Iepriekš minētie apsvērumi mudināja alilfenilētera (**54**) pārgrupēšanai par 2-alilfenolu (**55**) kā piemērotākos izvēlēties termiski stabilākos dikatjonu JŠ ar  $[NTf_2]^-$  anjonu (2.1. tabula). Lai izvērtētu šādu savienojumu katjona ietekmi uz produkta veidošanos, reakcijā tika izmantoti JŠ **59a**, **59c-59e** un **59g-59h** (2.1. attēls) ar atšķirīgiem imidazoliņa 1. un 3. vietas alkilķēžu garumiem un salīdzināts produkta iznākums atkarībā no laika. Kā liecina 2.4. attēls, vairumā gadījumu augstākais 2-alilfenola (**55**) iznākums (līdz 60%) tika sasniegts pēc 20-30 minūtēm, tomēr JŠ **59c** gadījumā, palielinot reakcijas laiku līdz 60 minūtēm, iznākums turpināja pieaugt. Pretēji tam, Klaizena pārgrupēšanos veicot JŠ **59d** un **59e** klātienē, pēc attiecīgi 20 un 30 minūtem tika konstatēta 2-alilfenola (**55**) iznākuma samazināšanās un blakusprodukta **70** (2.3. vienādojums) veidošanās. Kontroles eksperimenti, 250 °C temperatūrā 60 minūtes atsevišķi sildot tīra produkta maisījumu ar JŠ **59d** un **59e** ( $\chi_{2\text{-alilfenols}}$  (**55**) = 0,50), norādīja 28% un 44% 2-alilfenola (**55**) zudumus un tādējādi apstiprināja šo JŠ spēju veicināt savienojuma **55** iekšmolekulāru ciklizāciju. Iegūtie rezultāti mudina domāt, ka Klaizena pārgrupēšanās reakcijai piemērotāko dikatjonu JŠ katjonu struktūras izveide var tikt balstīta uz šādu pamatprincipu – jo īsāka ir imidazoliņa 3. vietas alkilķēde (R), jo garākai jābūt katjonu saistošajai alkilķēdei  $-(CH_2)_n-$  un otrādi.

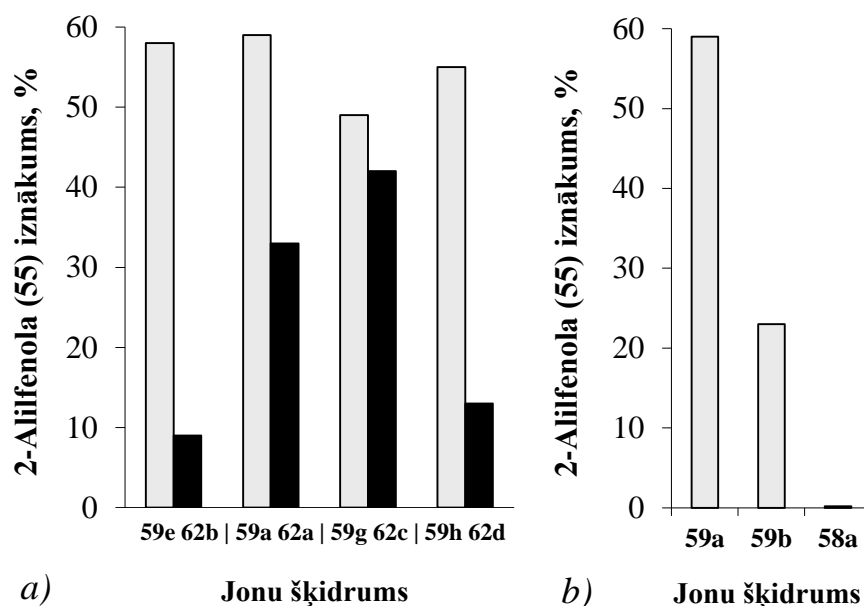




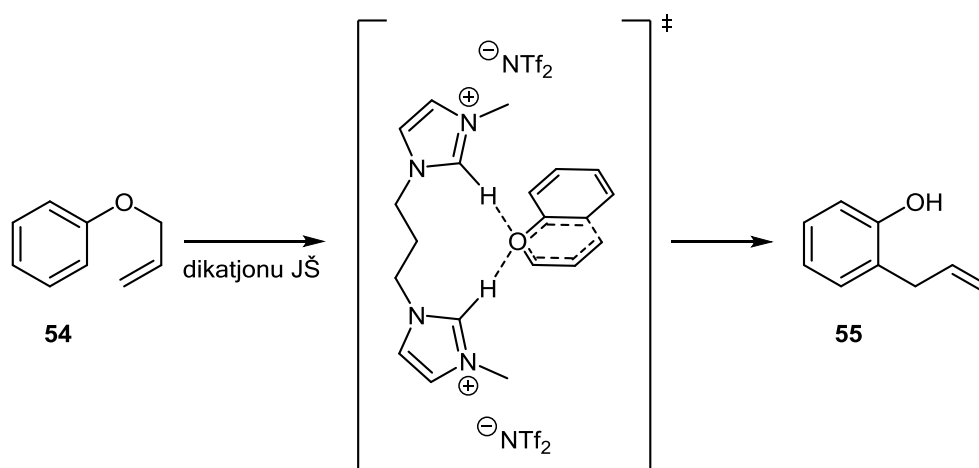
2.4. att. 2-Alilfenola (55) iznākums (%), Klaizena pārgrupēšanos veicot jonu šķidrumu 59a, 59c-59e un 59g-59h klātienē



Kā vēl viena būtiska imidazolijs dikatjonu JŠ struktūras īpatnība, kas varētu veicināt Klaizena pārgrupēšanos, tika izvērtēta katjonu spēja veidot ūdeņraža saites, jo šāda veida mijiedarbības, kā aprakstīts citur, palīdz stabilizēt periciklisku reakciju pārejas stāvokļus [115-117]. Lai noskaidrotu imidazolijs gredzena C<sup>2</sup> ūdeņraža, kas ir pietiekami skābs (DMSO vidē pK<sub>a</sub> ≈ 21-24 [118]), ietekmi uz pētīto Klaizena pārgrupēšanos, tika salīdzināti produkta iznākumi, kas iegūti JŠ ar C<sup>2</sup>-H saiti (59a, 59e, 59g, 59h) un tiem analogiskos JŠ ar C<sup>2</sup>-CH<sub>3</sub> saiti (62a-62d). 2.5. a) attēls norāda, ka JŠ 59a, 59e, 59g un 59h ļāva iegūt ievērojami augstākus 2-alilfenola (55) iznākumus nekā JŠ 62a-62d, tādējādi apstiprinot C<sup>2</sup> ūdeņraža ieguldījumu reakcijas norisē. Dikatjonu JŠ sadarbība ar skābekli reakcijas pārejas stāvoklī (2.6. attēls), visticamāk, var notikt ar abu imidazolijs gredzenu C<sup>2</sup>-H līdzdalību, līdzīgi kā, piemēram, *N,N*-difenilguanidīnija tetrakis[3,5-*bis*(trifluormetil)fenil]borāta katalizētā Klaizena pārgrupēšanās reakcijā [119].



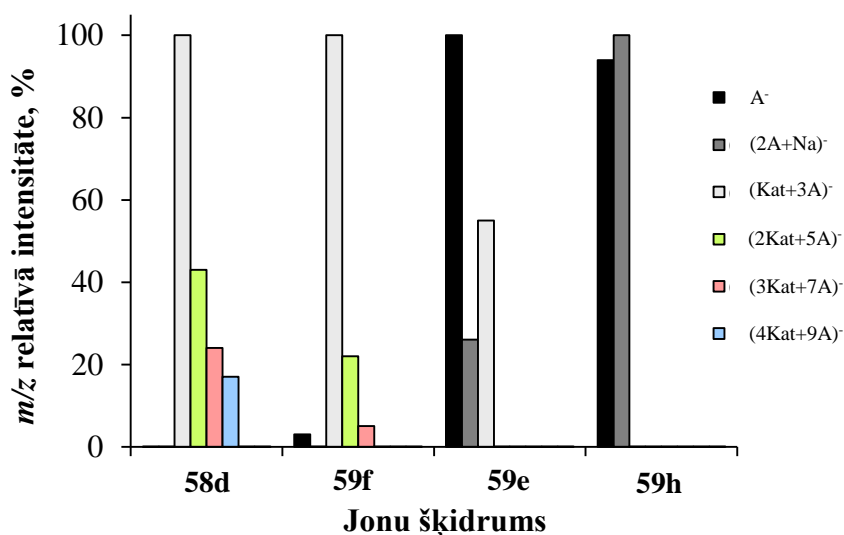
2.5. att. a) 2-Alilfenola (55) iznākums (%), Klaizena pārgrupēšanos veicot jonu šķidrumu 59a, 59e, 59g, 59h un 62a-62d klātienē; b) 2-alilfenola (55) iznākums (%), Klaizena pārgrupēšanos veicot jonu šķidrumu 59a, 59b un 58a klātienē



2.6. att. Imidazoliņa dikatjonu jonu šķidrumu iespējamā sadarbība ar skābekli Klaizena pārgrupēšanās pārejas stāvoklī, parādīta jonu šķidruma 59e piemērā

Lai alilfenilētera (**54**) pārgrupēšanai piemērotu imidazoliņa dikatjonu JŠ struktūras priekšnosacījumus izvērtētu daudzpusīgi, tika noskaidrota arī to anjona ietekme. 2.5. b) attēls parāda produkta iznākumus pēc 30 minūtēm, reakciju veicot sāļu **59a**, **59b** un **58a** ar vienādu 1,3-bis(3-butylimidazolio-1-il)propāna katjonu un dažādiem anjoniem ( $[\text{NTf}_2]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) klātienē. Kā liecina rezultāti, vissekmīgāko 2-alilfenola (**55**) veidošanos nodrošināja JŠ **59a** ar  $[\text{NTf}_2]^-$  anjonu. Ievērojami mazāks produkta iznākums tika iegūts, izmantojot JŠ **59b** ar  $[\text{PF}_6]^-$  anjonu, savukārt  $\text{Br}^-$  anjonu saturoša JŠ **58a** klātienē produkta veidošanās netika konstatēta. Salīdzinājumā ar stēriski lielo  $[\text{NTf}_2]^-$ , kura negatīvais lādiņš ir delokalizēts starp

sulfonilgrupu skābekļiem un slāpekli [120],  $[\text{PF}_6]^-$  un  $\text{Br}^-$  ir daudz nukleofilāki anjoni, kas vairumā gadījumu nosaka to stiprāku sadarbību ar atbilstošo JŠ katjoniem. Šādu mijiedarbību pamatā ir gan Kulona spēki, gan ūdeņraža saišu veidošanās, no kuriem pēdējai ir vislielākā ietekme uz JŠ struktūru un fizikālajām īpašībām [121-124]. Tā kā imidazolijs dikatjonu JŠ  $\text{C}^2\text{-H}$  var būt būtiska loma Klaizena pārgrupēšanās pārejas stāvokļa stabilizēšanā, tā iesaistīšanās enerģētiski izdevīgākas ūdeņraža saites veidošanā ar anjonu, visticamāk, apgrūtinās šāda veida mijiedarbību. Līdzīgi apsvērumi ir ļāvuši skaidrot dažādu imidazolijs monokatjonu JŠ ietekmi uz Dīlsa-Aldera reakcijas norisi [115]. Lai šādu pamatojumu attiecinātu uz 2.5. b) attēlā norādītajiem rezultātiem, vairāku darbā izmantoto JŠ katjonu un anjonu iespējamā mijiedarbība tika pētīta ar masspektrometriju elektroizsmidzināšanas jonizācijas (EIJ) negatīvajā režīmā. Šī metode ļāva identificēt brīvus anjonus ( $\text{A}^-$ ), kā arī atšķirīga sastāva katjonu-anjonu klasterus ( $(\text{Kat}+3\text{A})^-$ ,  $(2\text{Kat}+5\text{A})^-$ ,  $(3\text{Kat}+7\text{A})^-$  u.c.). To  $m/z$  relatīvā intensitāte un sadalījums (2.7. attēls) norādīja, ka JŠ **58d**, **59e**, **59f** un **59h** katjonu un anjonu sadarbība kļūst stiprāka, palielinoties anjona nukleofilumam šādā secībā:  $[\text{NTf}_2]^- < [\text{PF}_6]^- < \text{Br}^-$ . Iegūtie rezultāti ir saskaņā ar literatūrā aprakstītajiem monokatjonu JŠ katjonu-anjonu mijiedarbības pētījumiem [125] un apstiprina iepriekš izvirzīto hipotēzi par JŠ **59a**, **59b** un **58a** katjonu-anjonu sadarbību.



2.7. att. Jonu šķidrumu **58d**, **59e**, **59f** un **59h** veidoto katjonu-anjonu klasteru  $m/z$  relatīvā intensitāte (%) un sadalījums elektroizsmidzināšanas jonizācijas negatīvajā režīmā iegūtajos masspektros

Iegūtā informācija par katjonu-anjonu mijiedarbību atkarībā no anjonu nukleofiluma saskan arī ar iepriekš paustajām atziņām par imidazolijs dikatjonu JŠ termisko stabilitāti. Salīdzinot ar JŠ **59a** un **59b**, **58a** sadalīšanās sākas jau 250 °C temperatūrā (2.1. tabula, Nr. 1-

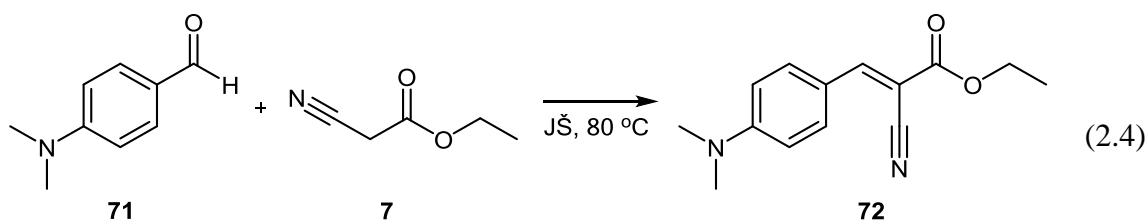
3), kāda tika veikta arī Klaizena pārgrupēšanās. Tādējādi kā vēl viens produkta neveidošanās iemesls JŠ **58a** klātienē var būt tā termiskā sadalīšanās un līdz ar to reakcijas norisei nepieciešamo JŠ struktūras īpatnību zudums.

Alilfenilētera (**54**) pārgrupēšanai par 2-alilfenolu (**55**) piemērotu imidazolija dikatjonu JŠ izpēte ļāvusi ne vien iegūt strukturāli daudzveidīgus, literatūrā līdz šim nenorādītus sāļus, bet arī noskaidrot būtiskākos katjona un anjona uzbūves priekšnosacījumus, kas nodrošinātu pēc iespējas augstākus produkta iznākumus. Līdz ar to kā piemērotākie šai reakcijai atzīstami dikatjonu JŠ ar imidazolija C<sup>2</sup>-H saiti un [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anjonu, un katjonu struktūras izveidē vēlams šāds pamatprincips – jo īsāka ir imidazolija 3. vietas alkilķēde (R), jo garākai jābūt katjonus saistošajai alkilķēdei (-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-) un otrādi.

## **2.2. Monokatjonu jonu šķidrums struktūras ietekme uz Knēvenāgela kondensācijas reakciju**

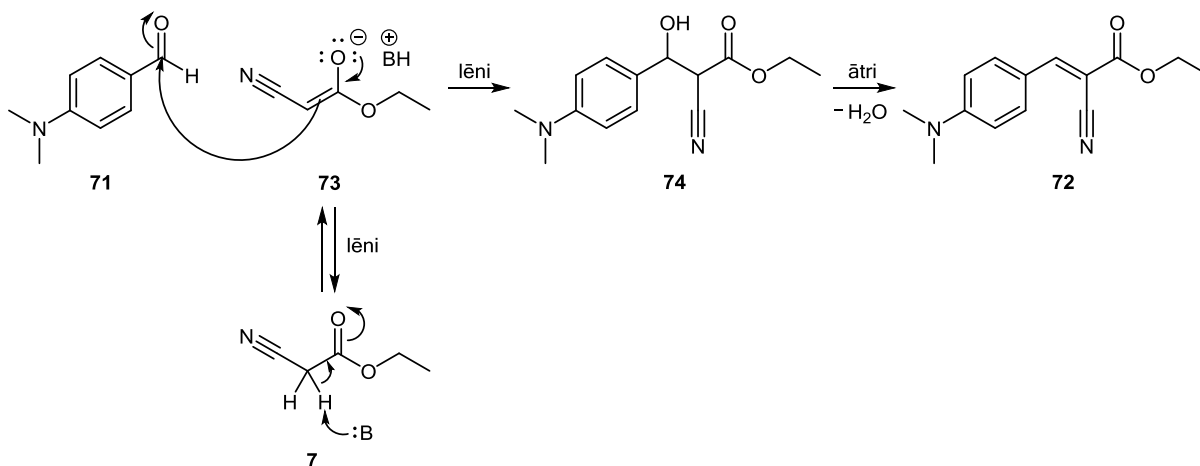
Imidazolija dikatjonu JŠ sekmīga izmantošana Klaizena pārgrupēšanā mudināja paplašināt to lietošanas iespējas un noskaidrot šāda veida savienojumu ietekmi arī uz citu C-C saites veidošanas reakciju – Knēvenāgela kondensāciju. Līdz ar to tālākie pētījumi [126] mērķtiecīgi tika veikti, vispirms noskaidrojot reakcijai piemērotāko monokatjonu JŠ struktūras īpatnības un pēc tam tās pielāgojot dikatjonu JŠ. Tādējādi ir sniegts gan priekšstats par JŠ kā Knēvenāgela kondensācijai piemērotu šķīdinātāju uzbūves nosacījumiem (2.2. apakšnodaļa), gan monokatjonu un dikatjonu JŠ savstarpējs salīdzinājums (2.4. apakšnodaļa).

2.4. vienādojumā attēlota atšķirīgu imidazolija un pirolidīnija monokatjonu JŠ vidē veiktā Knēvenāgela kondensācija. Lai rezultātu izklāstu padarītu vieglāk uztveramu, šajā un turpmākajās apakšnodaļās monokatjonu JŠ norādīti, izmantojot literatūrā biežāk lietotos katjonu un anjonu apzīmējumus (2.2. tabula). Pētījuma galvenais mērķis bija noskaidrot Knēvenāgela kondensācijai piemērotu JŠ struktūras īpatnības un šo sāļu lomu ķīmisko pārvērtību norisē, tādēļ to izvērtēšanai kā kvantitatīvs un salīdzināms raksturlielums tika lietota reakcijas ātruma konstante. Tā kā JŠ bija pārākumā un izejvielu sākuma koncentrācijas atkarībā no konkrētā eksperimenta variēja robežās 0,2-0,8 M, maisījuma paaugstinātā viskozitāte radīja ar tā viendabīguma nodrošināšanu un paraugu korektu paņemšanu saistītas grūtības. Lai novērstu šos traucējošos faktorus, Knēvenāgela kondensācija tika veikta 80 °C temperatūrā.



Sākotnējie kontroles eksperimenti, izmantojot aldehīdus ar atšķirīgiem elektrondonoriem vai elektronakceptoriem aromātiskā gredzena aizvietotājiem, liecināja, ka 4-(dimetilamino)benzaldehīds (**71**), Knēvenāgela kondensāciju veicot bez papildus katalizatora, nodrošināja samērojamus reakcijas ātrumus visos pētītajos JŠ. Kā aktīvu metilēngrupu saturošs savienojums šajā gadījumā tika izvēlēts ciānetiķesteris (**7**), kas atšķirībā no tam līdzīgām izejvielām, piemēram, acetilacetona, acetetiķestera un dietilmalonāta, nodrošināja selektīvu *trans*- produkta **72** veidošanos (struktūra pierādīta ar <sup>1</sup>H KMR spektroskopiju) un tā neiesaistīšanos tālākā Mihaela pievienošanas reakcijā, veidojot nevēlamus blakusproduktus. Šie sekmīgi ķīmisko pārvērtību izpētei labvēlīgie faktori tomēr neļāva Knēvenāgela kondensāciju veikt pseido-pirmās pakāpes reakcijas apstākļos, jo produkta **72** veidošanās JŠ [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] un [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] vidē pat vienādu 4-(dimetilamino)benzaldehīda (**71**) un ciānetiķestera (**7**) daudzumu gadījumā noritēja ātri. Līdz ar to atšķirīgos eksperimentos viena no izejvielām tika ņemta nelielā pārkāpumā (līdz 2,0 ekv.), tādējādi nodrošinot sintētiskajā organiskajā ķīmijā biežāk lietotos reakcijas apstākļus.

Bāzes katalizēta Knēvenāgela kondensācija, kas veikta molekulārajos organiskajos šķīdinātājos, cietfāzu katalizatoru klātienē vai fāzu pārnese apstākļos, tiek uzskatīta par bimolekulāru otrās pakāpes reakciju, kuras parciālā pakāpe attiecībā pret katru no izejvielām ir 1 [127-129]. Šajos piemēros kā ātrumu limitējošais solis pieņemts aktīvu metilēngrupu saturoša savienojuma radītā karbanjona nukleofilais uzbrukums aldehīda karbonilgrupas ogleklim, kā tas 4-(dimetilamino)benzaldehīda (**71**) un ciānetiķestera (**7**) gadījumā norādīts 2.8. attēlā.



2.8. att. Knēvenāgela kondensācijas ātrumu limitējošais solis 4-(dimetilamino)benzaldehīda (71) un ciānetiķestera (7) reakcijas piemērā

Šajā darbā pētītā Knēvenāgela kondensācija JŠ vidē, līdzīgi kā minēts iepriekš, atbilda otrās pakāpes reakcijai. 4-(Dimetilamino)benzaldehīda (71) un ciānetiķestera (7) koncentrācijas tika noteiktas ar gāzu hromatogrāfijas (GH) standartpiedevu metodi (standarts – bifenils), aprēķinus veicot saskaņā ar 2.5. un 2.6. vienādojumu:

$$[A] = \frac{\gamma_{st} \cdot V_{st} \cdot (2.656 \cdot \frac{S_A}{S_{st}} - 0.007)}{113.13 \cdot V_{par.}} \quad (2.5)$$

$$[B] = \frac{\gamma_{st} \cdot V_{st} \cdot (1.443 \cdot \frac{S_B}{S_{st}} - 0.067)}{149.20 \cdot V_{par.}}, \quad (2.6)$$

kur  $[A]$  – ciānetiķestera (7) koncentrācija laikā  $t$ , mol/L;

$[B]$  – 4-(dimetilamino)benzaldehīda (71) koncentrācija laikā  $t$ , mol/L;

$\gamma_{st}$  – bifenila standartšķīduma koncentrācija, g/L;

$V_{st}$  – paraugam pievienotā bifenila standartšķīduma tilpums,  $\mu$ L;

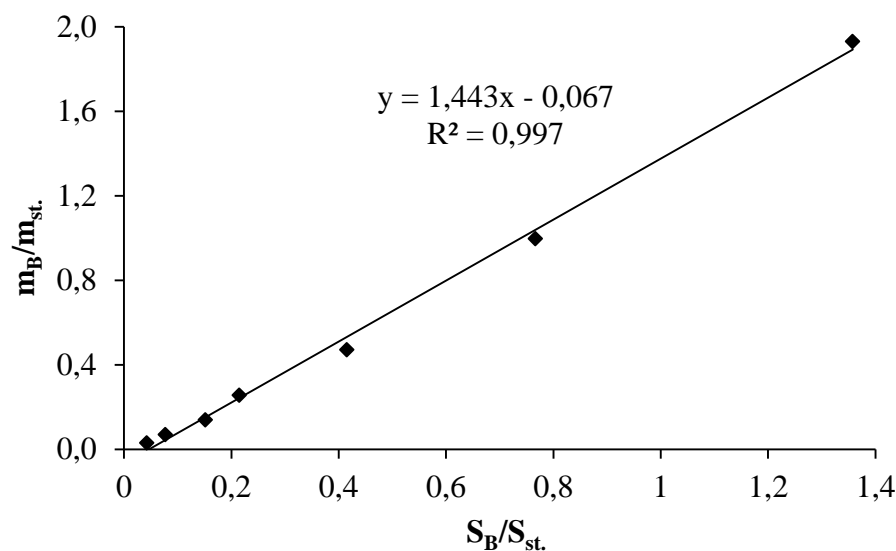
$V_{par.}$  – no reakcijas maisījuma paņemtā parauga tilpums,  $\mu$ L;

$S_A$  – ciānetiķesterim (7) atbilstošā signāla laukums, mV·s;

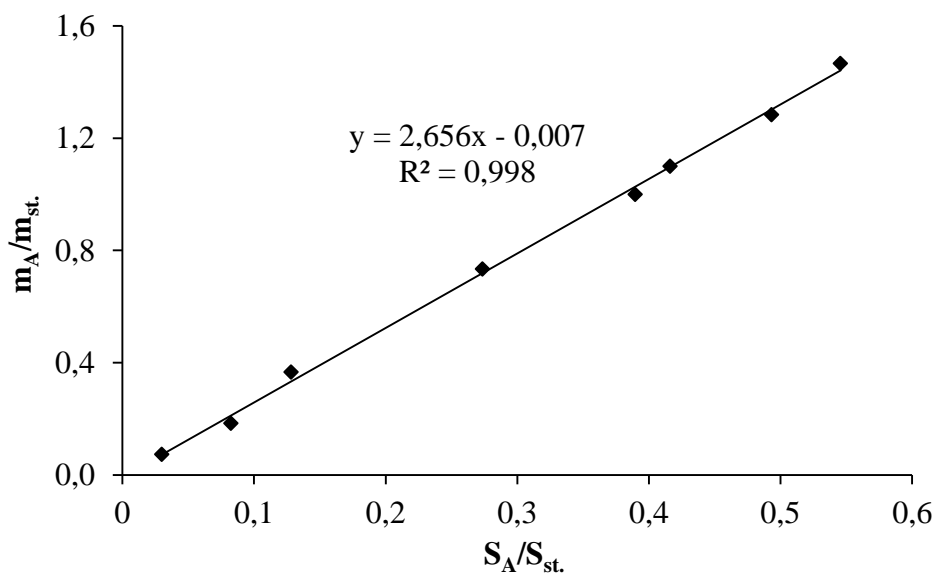
$S_B$  – 4-(dimetilamino)benzaldehīdam (71) atbilstošā signāla laukums, mV·s;

$S_{st}$  – bifenilam atbilstošā signāla laukums, mV·s.

Standartpiedevu metodē izmantotās 4-(dimetilamino)benzaldehīda (71) un ciānetiķestera (7) kalibrēšanas taisnes un to vienādojumi norādīti 2.9. un 2.10. attēlā.



2.9. att. 4-(Dimetilamino)benzalheīda (71) standartpiedevu metodē izmantotā kalibrēšanas taisne



2.10. att. Ciānētiķestera (7) standartpiedevu metodē izmantotā kalibrēšanas taisne

Tā kā izejvielu sākuma koncentrācijas bija izvēlētas atšķirīgas, reakcijas kinētiskais vienādojums (2.7.) un ātruma konstantes vienādojums (2.12.) tika iegūti šādā ceļā:

$$-\frac{dx}{dt} = -k_2([A]_0 - x)([B]_0 - x) \quad (2.7)$$

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k_2 \cdot dt \quad (2.8)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k_2 \int_0^t dt \quad (2.9)$$

$$\int_0^t \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left( \ln \frac{[A]_0}{([A]_0 - x)} - \ln \frac{[B]_0}{([B]_0 - x)} \right) \quad (2.10)$$

$$\int_0^t \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} \quad (2.11)$$

$$k_2 = \frac{1}{t([B]_0 - [A]_0)} \ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]}, \quad (2.12)$$

kur  $x$  – laikā  $t$  izreaģējušās izejvielas koncentrācija, mol/L;

$k_2$  – otrās pakāpes reakcijas ātruma konstante,  $M^{-1}min^{-1}$ ;

$[A]_0$  – ciānietiķestera (**7**) sākuma koncentrācija, mol/L;

$[B]_0$  – 4-(dimetilamino)benzaldehyda (**71**) sākuma koncentrācija, mol/L.

Pārveidojot 2.12. vienādojumu formā

$$\ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = k_2([B]_0 - [A]_0)t \quad (2.13)$$

un grafiski attēlojot sakarību starp  $\ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]}$  un  $t$ , iegūtās taisnes slīpuma koeficients  $k$  ļāva aprēķināt reakcijas ātruma konstanti  $k_2$  [130]:

$$k_2 = \frac{k}{[B]_0 - [A]_0}. \quad (2.14)$$

JŠ  $[C_6C_{1im}]Br$  un  $[C_6C_{1im}]Cl$  ( $[B]_0 > [A]_0$ ), kā arī JŠ  $[C_1C_{1im}][Me_2PO_4]$  un  $[C_4C_{1pyrr}][Me_2PO_4]$  ( $[B]_0 < [A]_0$ ) vidē veiktajai Knēvenāgela kondensācijai atbilstošo grafiku piemēri sniegti attiecīgi 2.11. un 2.12. attēlā. Tā kā dimetilfosfātu JŠ klātienē reakcija norisinājās ātri, izejvielu  $[A]_0$  un  $[B]_0$  noskaidrošana bija apgrūtināta un 2.12. attēlā norādītie grafiki tika konstruēti, balstoties uz pirmajā reakcijas maisījuma paraugā (ņemts pēc 1 minūtes) noteiktajām koncentrācijām. Iegūtās konstantes  $k_2$  apkopotas 2.2. tabulā, kurā sniegti arī tām atbilstošie drošības intervāli  $\Delta k_2$ . Kinētikas mērījumi katrā JŠ tika veikti kopumā trīs reizes un  $\Delta k_2$  pie ticamības līmeņa 95% aprēķināts, izmantojot 2.15. vienādojumu:

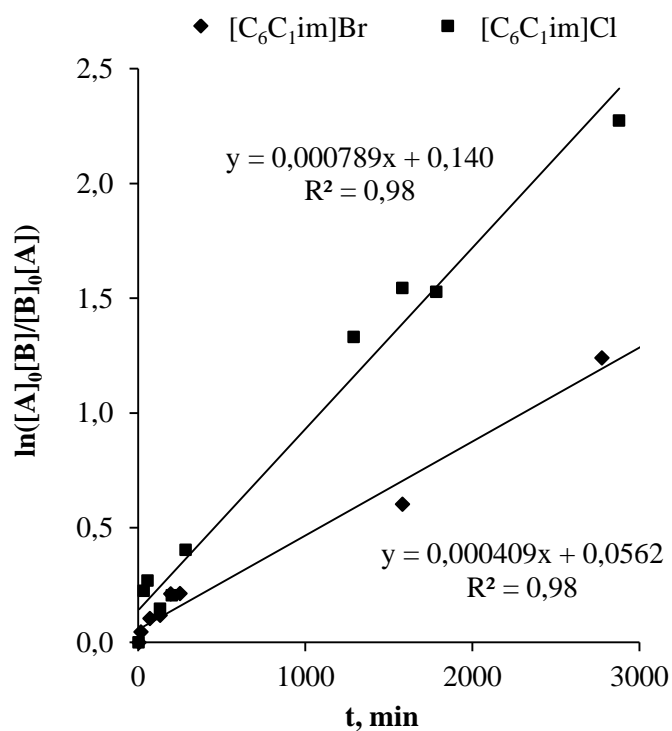
$$\Delta k_2 = 2,920 \cdot \sqrt{\frac{(k_{2vid.} - k_{21})^2 + (k_{2vid.} - k_{22})^2 + (k_{2vid.} - k_{23})^2}{6}}, \quad (2.15)$$

kur  $\Delta k_2$  – reakcijas ātruma konstantes drošības intervāls,  $M^{-1}min^{-1}$ ;

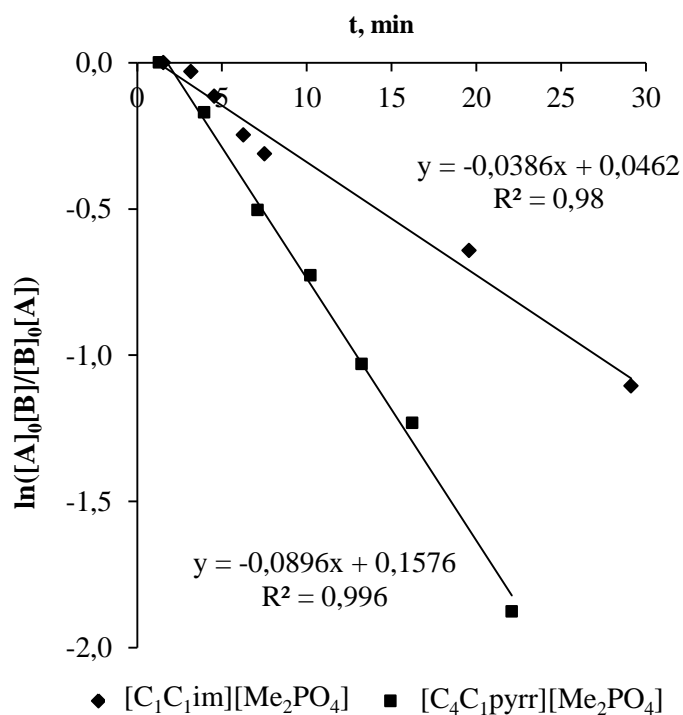
$k_{2vid.}$  – reakcijas ātruma konstantes vidējais aritmētiskais,  $M^{-1}min^{-1}$ ;

$k_{21}, k_{22}, k_{23}$  – atsevišķos mērījumos iegūtās reakcijas ātruma konstantes,  $M^{-1}min^{-1}$ .





2.11. att. Grafiks  $\ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]}$  atkarībai no laika  $t$ , Knēvenāgela kondensāciju veicot JŠ  $[C_6C_1im]Br$  un  $[C_6C_1im]Cl$  vidē ( $[B]_0 > [A]_0$ )



2.12. att. Grafiks  $\ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]}$  atkarībai no laika  $t$ , Knēvenāgela kondensāciju veicot JŠ  $[C_1C_1im][Me_2PO_4]$  un  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]$  vidē ( $[B]_0 < [A]_0$ )

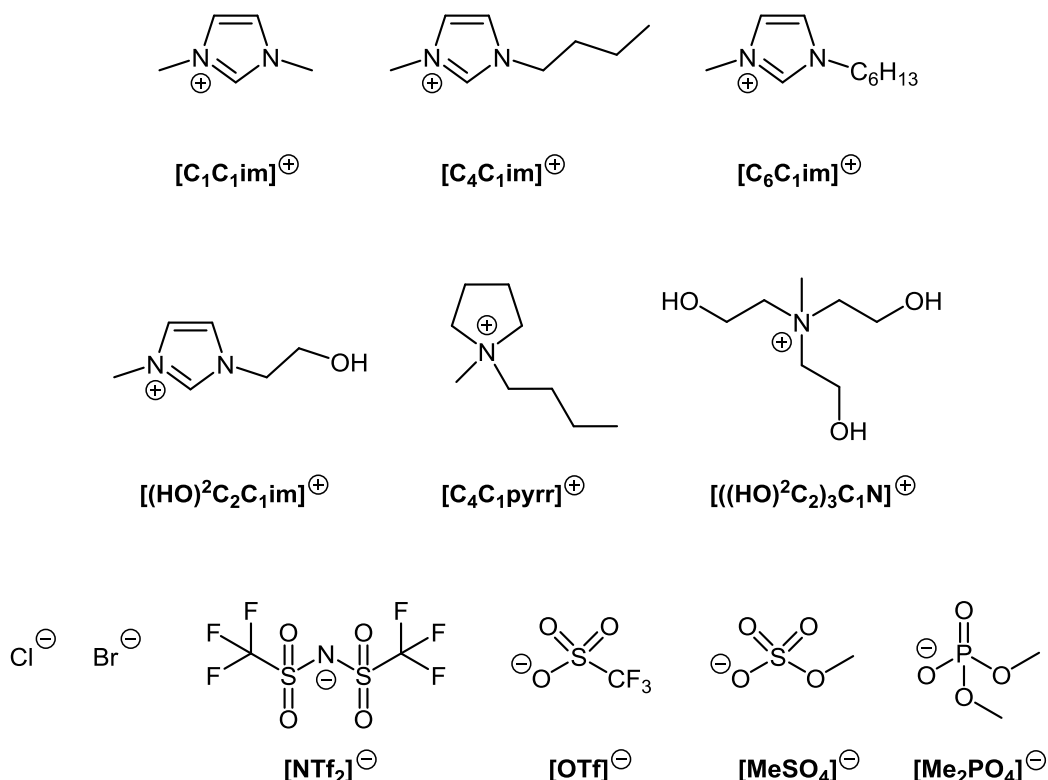
**4-(Dimetilamino)benzalheīda (71) un ciānētiķestera (7) reakcijas ātruma konstante  $k_2$  jonu šķīdumos ar atšķirīgiem Kamleta-Tafta parametriem<sup>a</sup>**

Nr. p. k.	Jonu šķīdums	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$	$k_2,$ $M^{-1}min^{-1}$	$\Delta k_2,$ $M^{-1}min^{-1}$
1	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im]Br	0,46	0,77	1,06	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
2	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im]Cl	0,44	0,97	1,02	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
3	[C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	0,48	1,04	1,05	$6,6 \cdot 10^{-1}$	$0,5 \cdot 10^{-1}$
4 <sup>b</sup>	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrr][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] <sub>0,2</sub> [NTf <sub>2</sub> ] <sub>0,8</sub>	0,41	0,94	0,94	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$0,4 \cdot 10^{-1}$
5	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrr][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	0,26	1,14	1,01	2,2	0,1
6 <sup>c</sup>	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	0,61	0,23	0,99	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>
7 <sup>c</sup>	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][MeSO <sub>4</sub> ]	0,53	0,66	1,06	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Kamleta-Tafta parametri  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  iegūti saskaņā ar literatūrā [103] norādītu metodi. <sup>b</sup> Turpmākā rezultātu izvērtējumā ņemta vērā binārā maisījuma [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sub>0,2</sub>[NTf<sub>2</sub>]<sub>0,8</sub> Kamleta-Tafta parametru neatbilstība tīru tā komponentu JŠ  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  noteikšanas likumībām [131-132]. <sup>c</sup> Norādīti literatūrā pieejamie Kamleta-Tafta parametri  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  [103]. <sup>d</sup> Produkta veidošanās netika konstatēta pat pēc 48 stundām.

Iegūtie rezultāti norādīja ievērojamu atšķirību reakcijas ātruma konstantēs, kas noteiktas, Knēvenāgela kondensāciju veicot Cl<sup>-</sup> un Br<sup>-</sup> anjonus saturošu JŠ (2.2. tabula, Nr. 1-2) un dimetilfosfātu JŠ (2.2. tabula, Nr. 3 un 5) vidē. Padziļinātu interesi par JŠ kā šķīdinātāju ietekmi uz pētāmo reakciju radīja arī fakts, ka imidazolija sāļu ar [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> un [MeSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anjoniem (2.2. tabula, Nr. 6-7) klātienē produkta **72** veidošanās netika konstatēta pat pēc 48 stundām, turpretī JŠ binārais maisījums [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sub>0,2</sub>[NTf<sub>2</sub>]<sub>0,8</sub> (2.2. tabula, Nr. 4) nodrošināja Knēvenāgela kondensācijas ātruma konstanti, kas samērojama ar JŠ [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] gadījumā iegūto  $k_2$ . Literatūrā piedāvātie skaidrojumi JŠ iespējamai lomai šīs reakcijas veicināšanā ietver tiem piemītošo ūdeņraža saišu donoro un akceptoru īpašību izvērtējumu, balstoties uz Kamleta-Tafta polaritātes parametriem  $\alpha$  un  $\beta$ . Kā piemērs minama *N,N*-dimetiletanolamonija karboksilātu katalizēta Knēvenāgela kondensācija, kuras norise skaidrota ar JŠ anjona spēju sadarboties ar aktīvu metilēngrupu saturošo savienojumu, veicinot karbanjona rašanos, un katjona iespējamu mijiedarbību ar aldehīda karbonilgrupu, palielinot tās polarizāciju [133]. Līdzīgi pieņēmumi attiecināti arī uz JŠ [P<sub>444</sub>][Pro] ietekmi uz attiecīgo reakciju, kurā prolināta anjona otrējā amīna grupa un karboksilātgrupa vienlaikus var nodrošināt iepriekš minēto savienojumu aktivēšanu [134]. Kaut arī šādi apsvērumi rada priekšstatu par JŠ varbūtējo lomu Knēvenāgela kondensācijas norisē, pietiekami argumentētu

pierādījumu katjonu un anjonu mijiedarbībai ar izejvielām ir salīdzinoši maz [135-136]. Līdz šim piedāvātie skaidrojumi diemžēl nerādīja pilnīgu izpratni par 2.2. tabulā apkopotajiem rezultātiem, kuri liecināja, ka JŠ  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]$  ar mazu  $\alpha$  un lielu  $\beta$  vērtību nodrošināja lielāku Knēvenāgela kondensācijas ātruma konstanti  $k_2$  nekā JŠ  $[C_1C_1im][Me_2PO_4]$  ar lielu  $\alpha$  un  $\beta$ . Tas mudināja noteikt reakcijas sekmīgai norisei svarīgākos JŠ struktūras elementus un to funkcijas skaidrot ar šķīdinātāja un šķīdināmās vielas mijiedarbību raksturojošiem mērījumiem.



**2.13. att. Šķīdinātāja un šķīdināmo vielu – benzaldehīda (6) un ciānetiķestera (7) mijiedarbību izpētē izmantoto jonu šķidrums katjonu un anjonu struktūras un to apzīmējumi**

Tā kā 2.4. vienādojumā norādītā reakcija tika veikta bez papildus katalizatora, dimetilfosfātu JŠ vidē noteiktās salīdzinoši lielās ātruma konstantes liecināja par šo sāļu struktūras īpatnību spēju veicināt minētās ķīmiskās pārvērtības. Lai to apstiprinātu un piedāvātu šķīdinātāja-šķīdināmās vielas mijiedarbību skaidrojumu, kā Knēvenāgela kondensācijā plaši izmantotas un tādējādi reprezentatīvas izejvielas tika izvēlēts benzaldehīds (6) un ciānetiķesters (7), kuru atsevišķi šķīdumi ( $\chi = 0,17$ ) strukturāli dažādos JŠ (2.13. attēls) tika analizēti ar  $^1H$  un  $^{13}C$  KMR, kā arī FT-IR spektroskopiju<sup>1</sup>. Iespējamās ūdeņraža saišu veidošanās korekts izvērtējums tika nodrošināts, izmantojot vienkāršāko aromātisko

<sup>1</sup> Mērījumus veica doktorantūras students Eduards Baķis (*Imperial College London*).

aldehīdu un spektroskopiskos mērījumus veicot neatšķaidītu JŠ vidē. Tādējādi pirmajā gadījumā tika novērsta citu funkcionālo grupu traucējošā ietekme uz karbonilgrupas C=O un JŠ mijiedarbības noskaidrošanu, savukārt otrā pieceja ļāva izvairīties no maisījuma komponentu un deiterēto šķīdinātāju iespējamās sadarbības. Atšķirīgu JŠ ietekmi uz izvēlētajām izejvielām visuzskatāmāk bija iespējams raksturot ar to radītajām izmaiņām aldehīda ( $\text{CHO}$ ) un aktīvās metilēngrupas ( $\text{NCC}\underline{\text{H}}_2\text{C}$ ) protonu  $^1\text{H}$  KMR ķīmiskajās nobīdēs  $\delta_{\text{H}}$  (ppm). Kaut arī  $^{13}\text{C}$  KMR un FT-IR spektroskopijas mērījumu rezultāti bija saskaņā ar  $^1\text{H}$  KMR spektroskopijas datiem, attiecīgo ķīmisko nobīžu  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) un viļņu skaitļu  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) izmaiņas bija salīdzinoši mazas un netika izvērtētas atsevišķi (2.3. un 2.4. tabula).

Lai skaidrotu JŠ struktūras saistību ar  $^1\text{H}$  KMR spektros noteiktajām ķīmisko nobīžu atšķirībām,  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CHO}$ ) un  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{NCC}\underline{\text{H}}_2\text{C}$ ) tika attiecinātas pret katrā gadījumā izmantotā JŠ Kamleta-Tafta parametriem  $\alpha$  (ūdeņraža saišu skābums) un  $\beta$  (ūdeņraža saišu bāziskums). 2.14. attēls norāda lineāru sakarību ( $R^2 = 0,986$ ) starp  $\beta$  un  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{NCC}\underline{\text{H}}_2\text{C}$ ), liecinot, ka bāziskāki JŠ ar ciānetiķesteri (**7**) spēj mijiedarboties spēcīgāk nekā JŠ ar mazām  $\beta$  vērtībām. Šāda sadarbība, visticamāk, skaidrojama ar ūdeņraža saišu veidošanos starp JŠ anjoniem un aktīvās metilēngrupas ūdeņražiem, kuru  $^1\text{H}$  KMR ķīmiskās nobīdes salīdzinājumā ar ciānetiķestera (**7**) pārējo protonu  $\delta_{\text{H}}$  dažādos JŠ atšķirās visvairāk. No pētīto šķīdinātāju klāsta interesi radīja  $[(\text{HO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$ , kas neiekļāvās iepriekš minētajā lineārajā sakarībā (2.14. attēls). Tam līdzīgu JŠ struktūras pētījumi liecina, ka anjons piedalās ūdeņraža saites veidošanā galvenokārt ar  $-\text{OH}$  grupu nevis katjona  $\text{C}^2-\text{H}$ , kā tas raksturīgs funkcionālās grupas nesaturošiem imidazolija JŠ [137-139]. Šajā gadījumā, salīdzinot tīru  $[(\text{HO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  un  $[(\text{HO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$   $^1\text{H}$  KMR spektrus, tika konstatētas gan hidroksilgrupas (attiecīgi 6.86 ppm un 2.87 ppm), gan imidazolija  $\text{C}^2$  protona (attiecīgi 9.47 ppm un 7.88 ppm) ķīmisko nobīžu atšķirības, kas liecināja par  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$  anjona spēju sadarboties ar abiem ūdeņraža donorajiem katjona struktūras elementiem. To apstiprināja arī JŠ  $[(\text{HO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  un  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  atbilstošo  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{NCHN}$ ) vērtības (attiecīgi 9.47 ppm un 10.25 ppm). Tādējādi ciānetiķestera (**7**) traucētu mijiedarbību ar  $[(\text{HO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$ , kā to norāda 2.14. attēls, varētu skaidrot ar JŠ katjonu un anjonu enerģētiski izdevīgu un līdz ar to spēcīgu sadarbību, kuru aktīvās metilēngrupas protoniem ar ūdeņraža saišu veidošanu ir grūti izjaukt. Minētie apsvērumi uzskatāmi atspoguļoti 2.15. attēlā.

Benzaldehīda (6) ( $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{O}}$ ) un jonu šķīdrumu ( $\text{N}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{N}}$ ,  $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{3}$ ,  $\text{O}\underline{\text{H}}$ ) protonu  $^1\text{H}$  KMR ķīmiskās nobīdes  $\delta_{\text{H}}$ , benzaldehīda (6)  $\underline{\text{C}}=\underline{\text{O}}$  oglekļa  $^{13}\text{C}$  KMR ķīmiskās nobīdes  $\delta_{\text{C}}$  un  $\text{C}=\text{O}$  grupas viļņu skaits  $\nu^{\text{a}}$

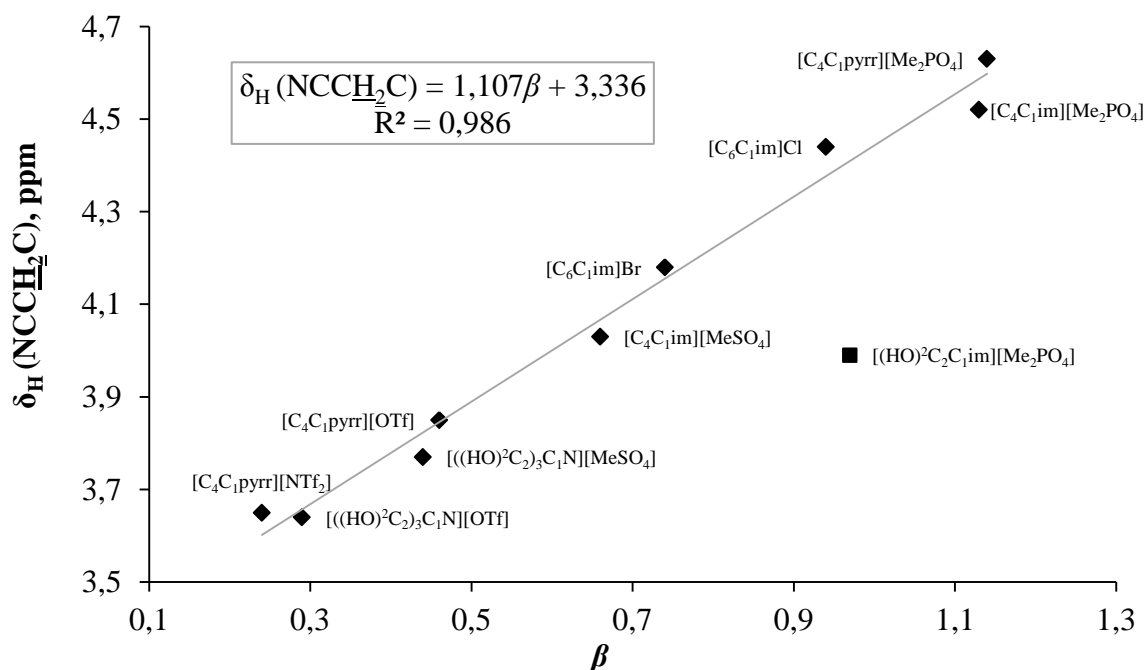
Nr. p. k.	Šķīdinātājs	$\delta_{\text{H}}$ ( $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{O}}$ ), ppm	$\delta_{\text{H}}$ ( $\text{N}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{N}}$ ), ppm <sup>b</sup>	$\delta_{\text{H}}$ ( $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{3}$ ), ppm <sup>b</sup>	$\delta_{\text{H}}$ ( $\text{O}\underline{\text{H}}$ ), ppm <sup>b</sup>	$\delta_{\text{C}}$ ( $\underline{\text{C}}=\underline{\text{O}}$ ), ppm	$\nu$ ( $\text{C}=\text{O}$ ), $\text{cm}^{-1}$
1	–	9,45	–	–	–	191,2	1696
2	HMDSO <sup>c</sup>	10,53	–	–	–	–	1712
3	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im]Cl	10,28	10,61 (10,63)	–	–	192,9	1695
4	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrr][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	10,26	–	3,30 (3,31)	–	193,5	1695
5	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im]Br	10,17	10,10 (10,23)	–	–	192,7	1695
6	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	10,11	10,30 (10,25)	3,35 (3,31)	–	192,4	1697
7	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrr][OTf]	10,01	–	–	–	192,4	1695
8	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][MeSO <sub>4</sub> ]	9,98	9,13 (8,43)	3,93 (3,53)	–	192,8	1697
9	[(HO) <sup>2</sup> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	9,86	9,47 (9,47)	3,21 (3,22)	6,89 (6,86)	–	1697
10	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrr][NTf <sub>2</sub> ]	9,82	–	–	–	191,9	1697
11	[((HO) <sup>2</sup> C <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>1</sub> N][MeSO <sub>4</sub> ]	9,81	–	3,54 (3,27)	4,52 (4,20)	193,4	1697
12	[((HO) <sup>2</sup> C <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>1</sub> N][OTf]	9,76	–	–	4,14 (4,11)	193,5	1697

<sup>a</sup> Benzaldehīda (6) šķīdumi ( $\chi = 0,17$ ) strukturāli atšķirīgos JŠ tika analizēti ar  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  KMR un FT-IR spektroskopiju. <sup>b</sup> Iekavās norādītas  $^1\text{H}$  KMR ķīmiskās nobīdes  $\delta_{\text{H}}$  atbilstošajiem protoniem tiros JŠ. <sup>c</sup> Kā šķīdinātājs izmantots heksametildisiloksāns.

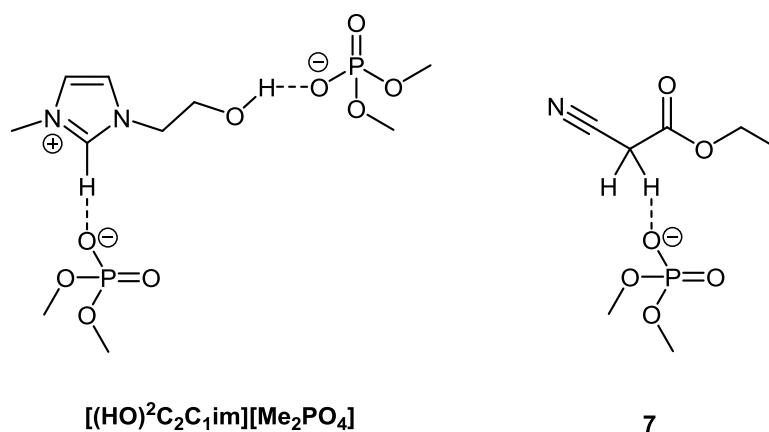
Ciānetiķestera (7) (NCCH<sub>2</sub>C) un jonu šķidrums (NCHN, OCH<sub>3</sub>, OH) protonu <sup>1</sup>H KMR ķīmiskās nobīdes δ<sub>H</sub>, ciānetiķestera (7) C=O oglekļa <sup>13</sup>C KMR ķīmiskās nobīdes δ<sub>C</sub> un C≡N grupas viļņu skaitlis ν<sup>a</sup>

Nr. p. k.	Šķīdinātājs	δ <sub>H</sub> (NCCH <sub>2</sub> C), ppm	δ <sub>H</sub> (NCHN), ppm <sup>b</sup>	δ <sub>H</sub> (OCH <sub>3</sub> ), ppm <sup>b</sup>	δ <sub>H</sub> (OH), ppm <sup>b</sup>	δ <sub>C</sub> (C=O), ppm	ν (C≡N), cm <sup>-1</sup>
1	–	6,39	–	–	–	163,5	2265
2	HMDSO <sup>c</sup>	3,85	–	–	–	–	2265
3	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrr][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	4,63	–	3,33 (3,31)	–	164,6	2263
4	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	4,52	10,21 (10,25)	3,37 (3,31)	–	164,3	2260
5	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im]Cl	4,44	10,58 (10,63)	–	–	164,2	2258
6	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im]Br	4,18	10,23 (10,23)	–	–	163,8	2262
7	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][MeSO <sub>4</sub> ]	4,03	9,15 (8,43)	3,96 (3,53)	–	164,0	2262
8	[(HO) <sup>2</sup> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	3,99	9,51 (9,47)	3,28 (3,22)	6,89 (6,86)	–	2256
9	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrr][OTf]	3,85	–	–	–	163,6	2262
10	[((HO) <sup>2</sup> C <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>1</sub> N][MeSO <sub>4</sub> ]	3,77	–	3,55 (3,27)	4,52 (4,20)	164,0	2268
11	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrr][NTf <sub>2</sub> ]	3,65	–	–	–	163,2	2262
12	[((HO) <sup>2</sup> C <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>1</sub> N][OTf]	3,64	–	–	4,13 (4,11)	163,9	2263

<sup>a</sup> Ciānetiķestera (7) šķīdumi (χ = 0,17) strukturāli atšķirīgos JŠ tika analizēti ar <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C KMR un FT-IS spektroskopiju. <sup>b</sup> Iekavās norādītas <sup>1</sup>H KMR ķīmiskās nobīdes δ<sub>H</sub> atbilstošajiem protoniem tīros JŠ. <sup>c</sup> Kā šķīdinātājs izmantots heksametildisiloksāns.



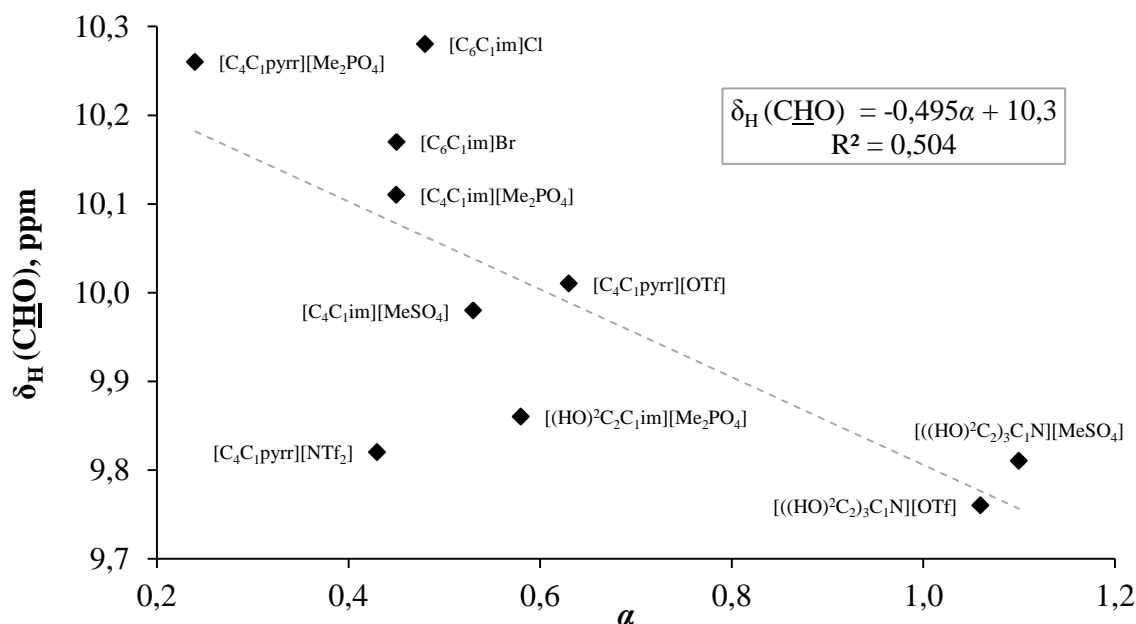
2.14. att. Ciānētiķestera (7) metilēngrupas protonu <sup>1</sup>H KMR ķīmiskās nobīdes δ<sub>H</sub>(NCCH<sub>2</sub>C) dažādos jonu šķidrumos atkarībā no to Kamleta-Tafta parametra β



2.15. att. Jonu šķidruma [(HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] katjona un ciānētiķestera (7) molekulas iespējamās mijiedarbības ar [Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anjoniem

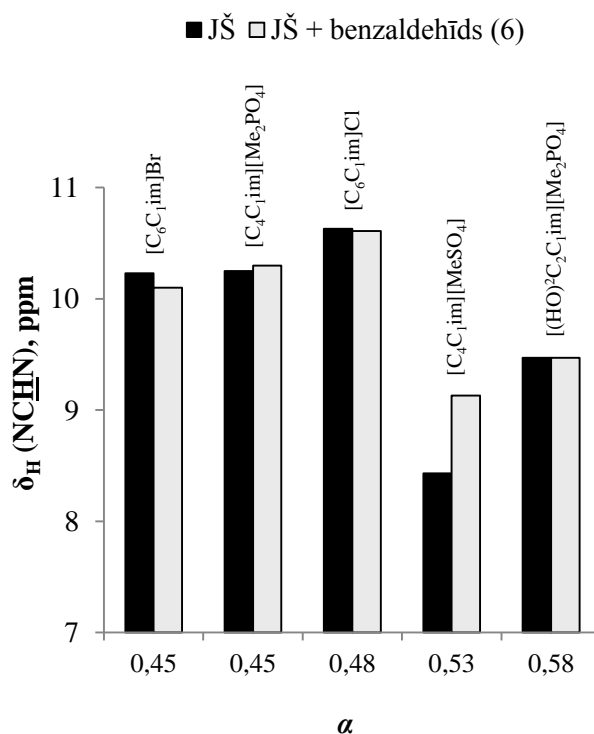
Kaut arī [(HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]<sup>+</sup> katjona –OH grupa var būt iesaistīta ūdeņraža saišu veidošanā ar [Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anjonu (2.15. attēls), JŠ [(HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] ietekme uz benzaldehīda (6) protona ķīmisko nobīdi δ<sub>H</sub>(CH<sub>2</sub>O) liecināja par tā iespējamu sadarbību arī ar C=O grupas skābekli (2.16. attēls). 2.17. attēlā apkopotie rezultāti norāda, ka benzaldehīda (6) šķīdināšana šī JŠ vidē nav radījusi katjona C<sup>2</sup> protona δ<sub>H</sub>(NCHN) izmaiņas, tā liecinot, ka [Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anjons un aldehīds, visticamāk, var konkurēt par sadarbību ar hidroksilgrupas ūdeņradi. JŠ [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] un [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][MeSO<sub>4</sub>], kuru katjoni nesatur funkcionālās grupas, aldehīda C=O grupas aktivēšanā, kā to apstiprina 2.17. attēlā redzamās ķīmiskās nobīdes δ<sub>H</sub>(NCHN),

piedalās galvenokārt ar imidazolija C<sup>2</sup>-H, turklāt JŠ un benzaldehīda (6) mijiedarbības izraisītās  $\delta_{\text{H}}$  (NCHN) izmaiņas ir lielākas, pieaugot JŠ ūdeņraža saišu skābumam  $\alpha$  ([C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] un [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][MeSO<sub>4</sub>] attiecīgi 0,45 un 0,53). Atšķirībā no iepriekš minētajiem JŠ ar skābekli saturošiem anjoniem, aldehīda šķīdināšana imidazolija sāļos ar Cl<sup>-</sup> un Br<sup>-</sup> anjoniem radīja niecīgas  $\delta_{\text{H}}$  (NCHN) izmaiņas. Izvērtējot 2.14. un 2.16. attēlā sniegto informāciju, secināms, ka, atšķirībā no  $\delta_{\text{H}}$  (NCCH<sub>2</sub>C) un  $\beta$  nepārprotamas korelācijas, JŠ un benzaldehīda (6) mijiedarbību likumsakarības, balstoties tikai uz <sup>1</sup>H KMR spektroskopijas mērījumu rezultātiem, ir grūti paredzamas. Līdzīgi apsvērumi attiecināmi arī uz JŠ ūdeņraža saišu skābuma  $\alpha$  ieguldījumu ciānetiķestera (7) aktivēšanā, par kuru liecināja izmaiņas [MeSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anjonu saturošu JŠ imidazolija C<sup>2</sup> ūdeņraža vai -OH grupas ūdeņraža ķīmiskajās nobīdēs  $\delta_{\text{H}}$  (NCHN) un  $\delta_{\text{H}}$  (OH), kā tas uzskatāmi parādīts 2.18. attēlā. Rezultāti mudina domāt, ka JŠ [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][MeSO<sub>4</sub>] un [((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][MeSO<sub>4</sub>] ar ciānetiķesteri (7) spēj mijiedarboties spēcīgāk nekā tiem atbilstošie JŠ ar [Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> un [OTf]<sup>-</sup> anjoniem, turklāt minētās likumsakarības apstiprināja arī izmaiņas savienojuma 7 C=O grupas oglekļa ķīmiskajā nobīdē  $\delta_{\text{C}}$  (2.4. tabula). Ciānetiķestera (7) un JŠ sadarbības pamatā, visticamāk, ir ūdeņraža saites veidošanās starp JŠ katjonu un C=O grupas skābekli, kas tādējādi var veicināt aktīvu metilēngrupu saturošā savienojuma enolizāciju, kā tas demonstrēts JŠ [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][MeSO<sub>4</sub>] piemērā (2.19. attēls).

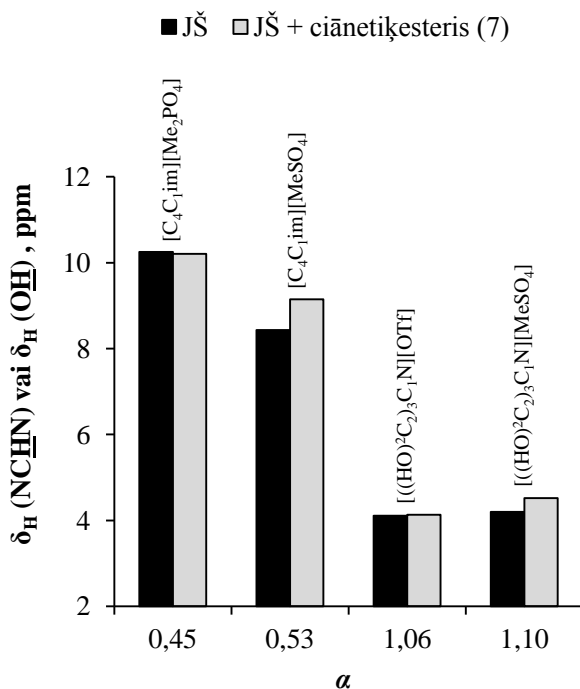


2.16. att. Benzaldehīda (6) protona <sup>1</sup>H KMR ķīmiskās nobīdes  $\delta_{\text{H}}$  (CHO) dažādos jonu šķīdumos atkarībā no to Kamleta-Tafta parametra  $\alpha$

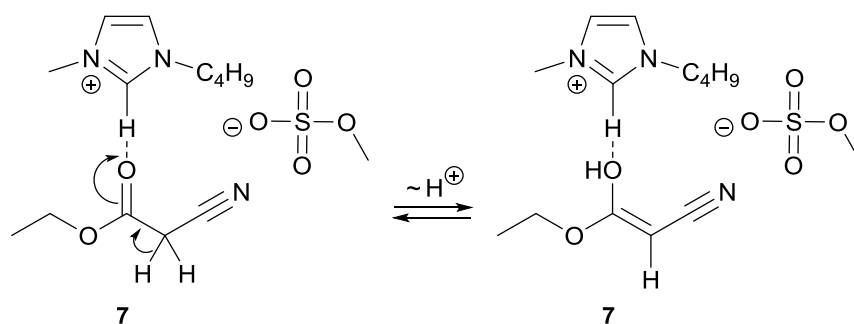




2.17. att. Imidazoliņa C<sup>2</sup> ūdeņraža <sup>1</sup>H KMR ķīmiskās nobīdes  $\delta_H$  (NCHN) tīros jonu šķīdumos un to benzaldehīda (6) šķīdumos ( $\chi = 0, 17$ ) atkarībā no jonu šķīdumu Kamleta-Tafta parametra  $\alpha$

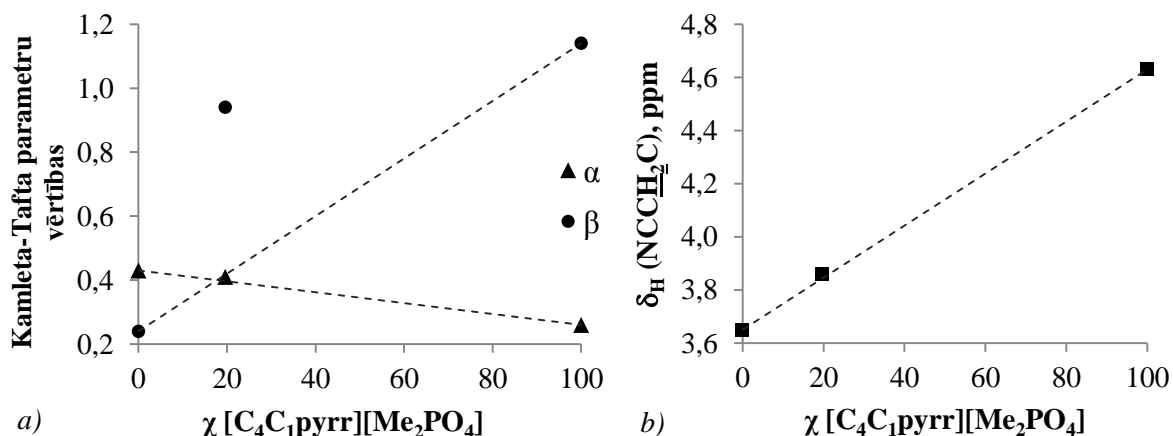


2.18. att. Imidazoliņa C<sup>2</sup> ūdeņraža vai hidroksilgrupas protona <sup>1</sup>H KMR ķīmiskās nobīdes  $\delta_H$  (NCHN) un (OH) tīros jonu šķīdumos un to ciānetķestera (7) šķīdumos ( $\chi = 0, 17$ ) atkarībā no jonu šķīdumu Kamleta-Tafta parametra  $\alpha$



2.19. att. Jonu šķidrums  $[C_4C_1im][MeSO_4]$  veicināta ciānetiķestera (7) enolizācija

JŠ un tajos šķīdināto Knēvenāgela kondensācijas izejvielu mijiedarbību izpētē ir būtiski ņemt vērā 2.2. tabulā norādītā binārā maisījuma  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]_{0,2}[NTf_2]_{0,8}$  parametru neatbilstību tīru tā komponentu JŠ Kamleta-Tafta parametru noteikšanas likumībām [131-132]. Kā redzams 2.20. a) attēlā, maisījuma  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]_x[NTf_2]_y$  ūdeņraža saišu skābums  $\alpha$  mainās proporcionāli JŠ  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]$  moldaļai, savukārt ūdeņraža saišu bāziskums  $\beta$ , palielinoties  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]$  moldaļai, pieaug nelineāri. Šāds uz solvatohromisma pētījumiem balstītu polaritāšu skalu trūkums, kas  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]_{0,2}[NTf_2]_{0,8}$  gadījumā radies, Reiharta krāsvielai sadarbojoties galvenokārt ar  $[Me_2PO_4]^-$  anjonu, var novest pie maldinošām Kamleta-Tafta parametru vērtībām. Līdz ar to 2.2. tabulā minētie maisījuma  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  netika izmantoti  $^1H$  KMR spektroskopijā iegūto rezultātu skaidrošanai. Kaut gan pastāvēja šādi ierobežojumi, savienojuma 7 metilēngrupas protonu ķīmiskā nobīde  $\delta_H$  ( $NCC\dot{H}_2C$ ) maisījumā  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]_x[NTf_2]_y$ , mainoties proporcionāli JŠ  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]$  moldaļai (2.20. b) attēls), kalpoja kā papildus apstiprinājums  $[Me_2PO_4]^-$  anjona lomai ciānetiķestera (7) aktivēšanā.



2.20. att. a) Kamleta-Tafta parametri  $\alpha$  un  $\beta$  atkarībā no  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]$  moldaļas jonu šķidrums maisījumā  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]_x[NTf_2]_y$ ; b) ciānetiķestera (7) metilēngrupas protonu  $^1H$  KMR ķīmiskā nobīde  $\delta_H$  ( $NCC\dot{H}_2C$ ) (7,  $\chi = 0, 17$ ) atkarībā no  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]$  moldaļas jonu šķidrums maisījumā  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]_x[NTf_2]_y$

Ar  $^1\text{H}$  KMR spektroskopiju noskaidrotās likumsakarības JŠ un Knēvenāgela kondensācijas izejvielu mijiedarbībai atkarībā no šķīdinātāja Kamleta-Tafta parametriem  $\alpha$  un  $\beta$  kalpoja kā pamats 2.2. tabulā norādīto rezultātu izvērtēšanai. Tie liecināja, ka reakcijas ātruma konstante  $k_2$  pieaug, palielinoties JŠ  $\beta$  vērtībai, un tādējādi bija saskaņā ar iepriekš paustajām atziņām par bāzisku JŠ spēju vieglāk sadarboties ar ciānetiķestera (7) aktīvās metilēngrupas ūdeņražiem un veicināt attiecīgā karbanjona rašanos. Salīdzinoši lēnā reakcija norise  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$  vidē un produkta 72 neveidošanās  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{MeSO}_4]$  klātienē norādīja, ka Kamleta-Tafta parametra  $\beta$  zemākā vērtība, kas vēl ļauj sekmīgi veikt pētīto Knēvenāgela kondensāciju JŠ vidē bez katalizatora, ir aptuveni 0,77. Atšķirībā no ūdeņraža saišu bāziskuma, parametra  $\alpha$  ieguldījums reakcijas norisē nebija viennozīmīgi skaidrs, tomēr  $^1\text{H}$  KMR spektroskopijas rezultāti liecināja par JŠ un benzaldehīda iespējamu sadarbību. Līdz ar to 2.21. attēlā JŠ  $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  piemērā piedāvāts pieļaujama 4-(dimetilamino)benzaldehīda (71) un ciānetiķestera (7) reakcijas mehānisms.

Lai apstiprinātu JŠ Kamleta-Tafta parametra  $\beta$  galveno lomu Knēvenāgela kondensācijas veicināšanā, tika pielietota solvatācijas enerģijas lineārās regresijas analīze (*linear solvation energy relationship* (LSER) [107-110]). Reakcijas veikšana bez katalizatora samazināja tai piemērotu, tajā skaitā molekulāro, šķīdinātāju klāstu un līdz ar to sašaurināja attiecīgo parametru  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  vērtību kopu. Papildus tam, izvērtējumā netika iekļauts arī binārais maisījums  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Me}_2\text{PO}_4]_{0,2}[\text{NTf}_2]_{0,8}$ , kura sadarbība ar solvatochromiskajām krāsvielām neatbilda polaritātes skalas izveidē ietvertajām mijiedarbībām. Kaut arī šādu ierobežojumu dēļ solvatācijas enerģijas lineārās regresijas analīzi nebūtu korekti izmantot kā rezultātu vienīgo apstrādes metodi, tā sniedza papildus apstiprinājumu ar  $^1\text{H}$  KMR spektroskopijas rezultātiem skaidrotajai JŠ ūdeņraža saišu bāziskuma  $\beta$  nozīmei Knēvenāgela kondensācijas ātruma ietekmēšanā. Vispārīgā formula Kamleta-Tafta parametru saistībai ar raksturlielumu, kas mainās atkarībā no izvēlētajā šķīdinātāja, norādīta 2.16. vienādojumā [109]:

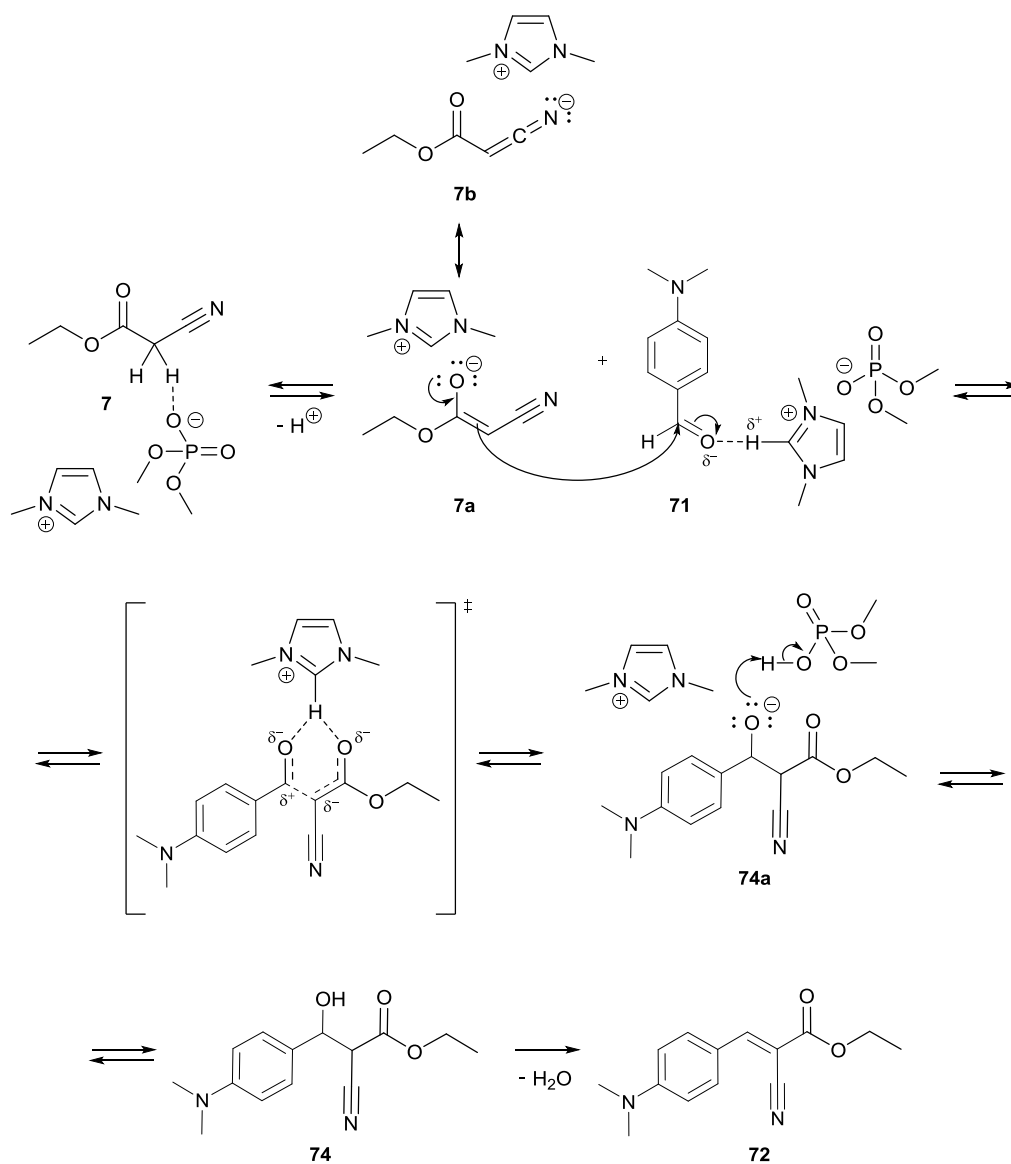
$$XYZ = XYZ_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^*, \quad (2.16)$$

kur  $XYZ$  – no šķīdinātāja atkarīgs reakcijas raksturlielums;

$XYZ_0$  – konstante;

$\alpha, \beta, \pi^*$  – Kamleta-Tafta parametri;

$a, b, s$  – koeficienti, kas raksturo Kamleta-Tafta parametru ieguldījumu  $XYZ$  vērtībā.



2.21. att. 4-(Dimetilamino)benzalhēda (71) un cianetiķestera (7) reakcijas pieļaujama mehānisms jonu šķidrums  $[C_1C_{1im}][Me_2PO_4]$  vidē

Šajā gadījumā kā  $XYZ$  tika izvēlēts reakcijas ātruma konstantes naturāllogaritms  $lnk_2$  un mainīgo  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  koeficientu  $a$ ,  $b$ ,  $s$  noteikšana ar regresijas analīzi tika veikta, izmantojot lietojumprogrammu Microsoft Excel 2007. Tādējādi pie ticamības līmeņa 95% tika pārbaudīta visu Kamleta-Tafta parametru un to savstarpējo kombināciju korelācija ar  $lnk_2$ . Iegūtie vienādojumi, koeficientiem atbilstošās p-vērtības (nozīmības līmenis) un atbilstošo korelācijas koeficientu  $R^2$  vērtības norādītas 2.5. tabulā.

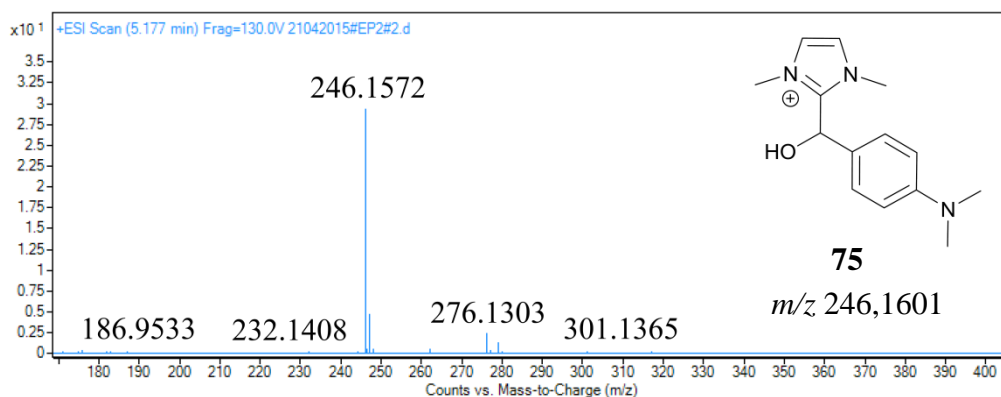
**Knēvenāgela kondensācijā izmantoto jonu šķidrumu Kamleta-Tafta parametru korelācija ar  $\ln k_2$**

Nr. p. k.	Kamleta-Tafta parametri	Vienādojums $XYZ = XYZ_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^*$	p-vērtība $XYZ_0$	$R^2$
1	$\alpha$	$\ln k_2 = 5,56 - 20,59\alpha$	$XYZ_0 = 0,59$ $\alpha = 0,43$	0,33
2	$\beta$	$\ln k_2 = -23,89 + 21,60\beta$	$XYZ_0 = 0,05$ $\beta = 0,06$	0,88
3	$\pi^*$	$\ln k_2 = 63,38 - 64,02\pi^*$	$XYZ_0 = 0,60$ $\pi^* = 0,58$	0,18
4	$\alpha, \beta$	$\ln k_2 = -26,04 + 2,63\alpha + 22,70\beta$	$XYZ_0 = 0,34$ $\alpha = 0,90$ $\beta = 0,28$	0,88
5	$\alpha, \pi^*$	$\ln k_2 = -3,58 - 22,32\alpha + 9,51\pi^*$	$XYZ_0 = 0,99$ $\alpha = 0,71$ $\pi^* = 0,97$	0,33
6	$\beta, \pi^*$	$\ln k_2 = -98,11 + 28,38\beta + 65,34\pi^*$	$XYZ_0 = 0,23$ $\beta = 0,11$ $\pi^* = 0,30$	0,98

Kā liecina 2.5. tabulā apkopotie lineārās regresijas analīzes rezultāti, Knēvenāgela kondensācijas ātrumu visbūtiskāk var ietekmēt JŠ ūdeņraža saišu bāziskums  $\beta$ . Šo Kamleta-Tafta parametru ietverošā vienādojuma  $XYZ_0$  un koeficienta  $b$  p-vērtības vislabāk atbilst izvēlētajam nozīmības līmenim ( $p < 0,05$ , ticamības līmenis 95%) un  $R^2$  ir 0,88 (2.5. tabula, Nr. 2). Kaut arī atsevišķos gadījumos korelācijas koeficienta vērtība ir vienāda vai lielāka par 0,88 (2.5. tabula, Nr. 4 un 6) ir svarīgi ņemt vērā, ka  $R^2$  interpretācija dažādos lineārās regresijas analīzes gadījumos var atšķirties. Piemēram, situācijā, kad izteiksmē ir viens mainīgais ( $y = ax + b$ ), lielāka  $R^2$  vērtība nozīmē, ka punkti atrodas tuvāk aprēķinātajai taisnei, savukārt vairāku mainīgo gadījumā ( $XYZ = XYZ_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^*$ ) augstāku  $R^2$  vērtību nosaka lielāks izmantoto parametru skaits neatkarīgi no to fizikālās jēgas un ticamības [103]. Līdz ar to kā galvenais kritērijs 2.5. tabulā norādīto datu izvērtēšanai tika lietotas konstantes  $XYZ_0$  un koeficientu  $a, b, c$  p-vērtības, kuras bija vismazākās Kamleta-Tafta parametra  $\beta$  gadījumā. Tā kā  $\pi^*$  izmantoto JŠ klāsta ietvaros praktiski nemainījās, tā

izmantošana kombinācijas  $\{\alpha, \beta, \pi^*\}$  korelācijai ar  $\ln k_2$  bija ierobežota un atbilstošo vienādojumu ar lineārās regresijas analīzi noskaidrot neizdevās. Šie rezultāti sniedza vērtīgu informāciju par ūdeņraža saišu bāziskumu  $\beta$  kā galveno sekmīgai Knēvenāgela kondensācijas norisei nepieciešamo JŠ struktūras nosacījumu, tomēr solvatācijas enerģijas lineārās regresijas analīzē izmantoto datu nelielā apjoma dēļ attiecīgo izvērtējumu būtu vēlams saistīt ar šīs apakšnodaļas ietvaros iztirzātajiem JŠ un reakcijas izejvielu mijiedarbības pētījumiem.

Kaut arī JŠ ūdeņraža saišu skābuma ietekme uz Knēvenāgela kondensācijas ātrumu nebija viennozīmīgi novērtējama, ir būtiski ņemt vērā tā iespējamo lomu blakusprocesu veicināšanā. Literatūrā norādīti vairāki piemēri JŠ reakcijai ar aldehīda grupu saturošiem savienojumiem, kuru sekmējis 1,3-dialkilimidazolijs  $C^2$  ūdeņraža salīdzinoši lielais skābums [140] un bāzisku anjonu ( $[OAc]^-$ ,  $[Me_2PO_4]^-$ ) klātbūtne [141-142]. Lai pārliecinātos par šāda veida blakusproduktu iespējamo veidošanos JŠ  $[C_1C_1im][Me_2PO_4]$  un  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]$  vidē, attiecīgie reakcijas maisījumi pēc pēdējo kinētikas mērījumu paraugu paņemšanas tika analizēti ar augsti efektīvo šķidrums hromatogrāfiju-masspektrometriju (AEŠH-MS), un  $[C_1C_1im][Me_2PO_4]$  gadījumā nelielos daudzumos (<10%) tika detektēts 2.22. attēlā norādītais katjons **75**. Ņemot vērā, ka aldehīda **71** un ciānetiķestera (**7**) koncentrācijas reakcijas gaitā mainījās līdzīgi un bija saskaņā arī ar produkta **72** koncentrācijas pieaugumu, turklāt 1,3-dialkilimidazolijs katjonu skābums (DMSO vidē  $pK_a \approx 21-24$  [118]) ir ievērojami mazāks nekā ciānetiķestera (**7**) skābums (DMSO vidē  $pK_a \approx 13.1$  [143]),  $[Me_2PO_4]^-$  sekmētām karbanjona veidošanās procesam vajadzētu norisināties ievērojami straujāk nekā blakusprodukta rašanās reakcijai. Tādējādi ciānetiķestera (**7**) pievienošana 4-(dimetilamino)benzaldehīda (**71**) maisījumam ar JŠ  $[C_1C_1im][Me_2PO_4]$ , visticamāk, rada apstākļus, kad blakusreakcijas ātrums var tikt uzskatīts par neievērojamu.



2.22. att.  $[C_1C_1im][Me_2PO_4]$  un 4-(dimetilamino)benzaldehīda (**71**) veidotā blakusprodukta katjona **75** masspektrs, kas iegūts elektroizmīdināšanas jonizācijas pozitīvajā režīmā

Knēvenāgela kondensācijā lietoto monokatjonu JŠ izvērtējums sniedz priekšstatu par šo šķīdinātāju mijiedarbību ar izejvielām un ļauj paredzēt svarīgākās reakcijas sekmīgai norisei nepieciešamās JŠ struktūras īpatnības. <sup>1</sup>H KMR spektroskopijas mērījumu rezultāti un solvatācijas enerģijas lineārās regresijas analīze liecina par ūdeņraža saišu bāziskumu  $\beta$  kā pētītajām ķīmiskajām pārvērtībām svarīgāko JŠ raksturlielumu. Līdz ar to gūtās atziņas tālāk izmantotas Knēvenāgela kondensācijai piemērotu dikatjonu JŠ izstrādē.

### 2.3. Dimetilfosfātu jonu šķīdrumu sintēze anjonu apmaiņas ceļā

Knēvenāgela kondensācijas kinētikas pētījumi apliecināja, ka  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$  anjonu saturoši JŠ kā šķīdinātāji spēj nodrošināt ievērojami lielāku reakcijas ātrumu nekā JŠ ar  $\text{Cl}^-$  vai  $\text{Br}^-$  anjoniem. Lai attīstītu šo daudzsološo savienojumu tālāku izpēti un pielietošanu kondensācijas reakcijās, ir svarīgi nodrošināt ērtu un vienkāršu metodi, kas ļautu iegūt strukturāli atšķirīgus dimetilfosfātu JŠ. Kā viena no tādām ir minama 1-alkilimidazolu reakcija ar dažādiem trialkilfosfātiem [144], tomēr jāņem vērā, ka šādas pieejas galvenais ierobežojums ir alkilējošo reaģentu salīdzinoši nelielais klāsts un tādējādi arī samazināta katjonu struktūras daudzveidība. Literatūrā atrodami vairāki piemēri, kuri kā risinājumu minētajam demonstrē helogenīdjonus saturošu JŠ reakciju ar dialkilsulfātiem, alkilsulfonātiem, oksonija sāļiem [145], trialkilfosfātiem [146] un dialkilsulfonātiem [147]. No attiecīgās informācijas gūtās atziņas kalpoja kā pamats šī pētījuma izstrādē [148]. Tā ietvaros demonstrēta metode JŠ anjonu apmaiņai ar  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$ , kas piemērota daudzveidīgu monokatjonu un dikatjonu, tajā skaitā arī funkcionalizētu, dimetilfosfātu JŠ iegūšanai. Plašās katjonu modelēšanas iespējas ļāva papildināt JŠ klāstu ar vairākiem literatūrā līdz šim neminētiem savienojumiem.

Lai izstrādātu metodi strukturāli atšķirīgu dimetilfosfātu JŠ iegūšanai, sākotnēji tika noskaidroti imidazolijs monokatjonu JŠ **77a-77d** sintēzei piemēroti apstākļi, kā izejvielas izmantojot tiem atbilstošos JŠ ar  $\text{Cl}^-$  anjonu (2.23. attēls). Sildot **76a-76d** ar trimetilfosfātu ( $\text{Me}_3\text{PO}_4$ ), aptuveni 80 °C temperatūrā sākās strauja gāzes (hlormetāna) izdalīšanās, kas pēc neilga laika kļuva ievērojami lēnāka. Pilnīgai līdzsvara novirzīšanai produktu rašanās virzienā un hlorīdjonu izraģēšanai, kā to apstiprināja reakcijas maisījuma analīze ar  $\text{AgNO}_3$  testu, bija nepieciešams  $\text{Me}_3\text{PO}_4$  pārākums (1,5-2,0 ekv.) un 100-110 °C temperatūra, kas ļāva iegūt **77a**, **77b** un **77d** (2.6. tabula, Nr. 1, 2 un 4) ar augstiem iznākumiem (>99%). JŠ **77c** gadījumā (2.6. tabula, Nr. 3) hlorīdjonu apmaiņa ar  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$  tika veikta MeCN vidē tā viršanas temperatūrā, jo reakcijas norisei bez šķīdinātāja bija vajadzīga augsta temperatūra (>120 °C) un ilgs reakcijas laiks, kas noveda pie izteiktas produkta iekrāsošanās. Šie piemēri apstiprināja

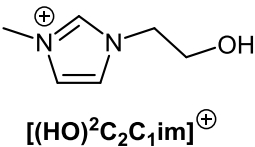
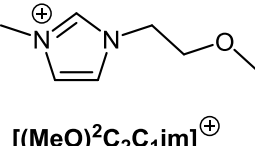
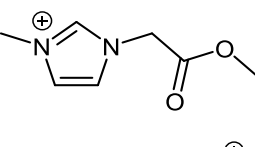
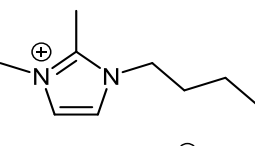
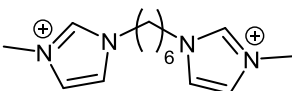




veidošanos. Sildīšanas laiks, kas bija nepieciešams reakcijas pilnīgai norisei, atšķirās atkarībā no izmantoto izejvielu struktūras. Piemēram, dikatjonu JŠ **78a-78c** ar  $\text{Me}_3\text{PO}_4$  reaģēja ievērojami lēnāk nekā tiem atbilstošie monokatjonu JŠ. To iespējams skaidrot ar salīdzinoši lielāku hlorīdjonu saturu šajos prekursoru JŠ un savienojuma **78c** gadījumā arī ar ūdeņraža saišu pastāvēšanu starp katjona 3. vietas alkilķēžu hidroksilgrupām un  $\text{Cl}^-$  anjoniem, tā samazinot to reaģētspēju. Lai reakciju paātrinātu, tika lietots  $\text{Me}_3\text{PO}_4$  pārākums 3,0-4,0 ekv. Tādējādi metode ļāva iegūt literatūrā līdz šim neminētus dikatjonu JŠ **79a-79c** ar  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$  anjonu (2.6. tabula, Nr. 5-7). Hlorīdjonu apmaiņas ceļā sintezētie savienojumi **77a-77d**, **79a-79c**, **80** un **81** bija bezkrāsaini, viskozi šķidrums vai baltas, cietas vielas ar zemām kušanas temperatūrām (2.6. tabula).

2.6. tabula

Hlorīdjonu apmaiņas ar  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$  ceļā iegūtie monokatjonu un dikatjonu jonu šķidrums

Nr. p. k.	Jonu šķidrums <sup>a</sup>	Katjona struktūra	$\text{Me}_3\text{PO}_4$ , ekv.	T, °C <sup>b</sup>	Laiks, h	k.t., °C
1	<b>77a</b>	 $[(\text{HO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^{\oplus}$	2,0	80/ 110	2	bezkrāsains, viskozs šķidrums
2	<b>77b</b>	 $[(\text{MeO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^{\oplus}$	2,0	80/ 110	4	bezkrāsains, viskozs šķidrums
3	<b>77c</b>	 $[(\text{CO}_2\text{Me})^1\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^{\oplus}$	2,0	82 <sup>c</sup>	2	bezkrāsains, viskozs šķidrums
4	<b>77d</b>	 $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^{\oplus}$	1,5	75/ 100	2	93 <sup>d</sup>
5	<b>79a</b>		3,0	90/ 120	4	bezkrāsains, viskozs šķidrums

Nr. p. k.	Jonu šķidrums <sup>a</sup>	Katjona struktūra	Me <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ekv.	T, °C <sup>b</sup>	Laiks, h	k.t., °C
6	<b>79b</b>		4,0	85/ 100	8	bezkrāsains, viskozs šķidrums
7	<b>79c</b>		4,0	100/ 120	2	bezkrāsains, viskozs šķidrums
8	<b>80</b>		2,0	90/ 110	2	55 <sup>d</sup>
9	<b>81</b>		1,5	80/ 110	2	balta, cieta viela <sup>e</sup>

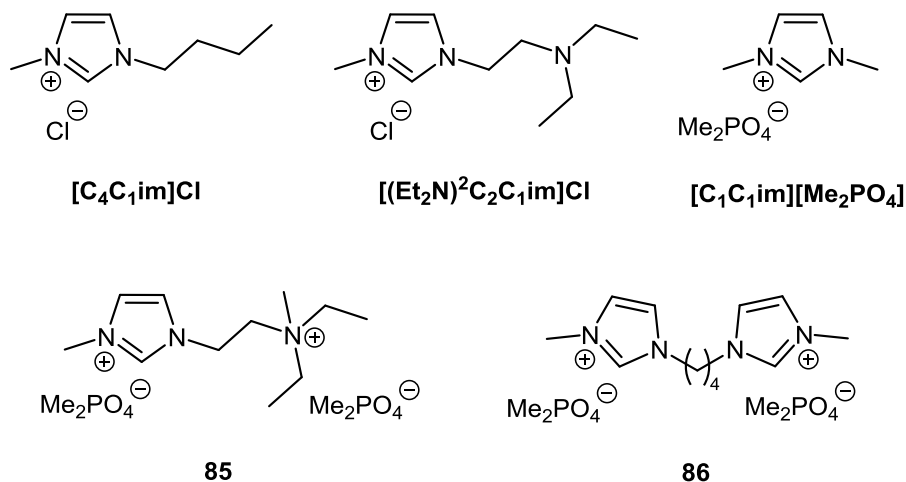
<sup>a</sup> Pēc žāvēšanas (0,6 mbar, 100 °C, 8 stundas) izmērītais ūdens saturs JŠ bija <1000 m.d. (noteikts ar Karla Fišera titrēšanu). <sup>b</sup> Temperatūra, kādā no reakcijas maisījuma sāka izdalīties gāze / temperatūra, kādā tika veikta reakcija. <sup>c</sup> JŠ **77c** sintēze tika veikta MeCN vidē tā viršanas temperatūrā. <sup>d</sup> JŠ kušanas temperatūras noteiktas ar diferenciāli termisko analīzi-termogravimetriju (DTA-TG). <sup>e</sup> JŠ **81** kušanas temperatūras noteikšana bija apgrūtināta tā izteikti higroskopisko īpašību dēļ.

Kā svarīgākās šīs metodes priekšrocības minama tās vienkāršība, augstie produktu iznākumi (>99%), kā arī izmantoto substrātu strukturālā daudzveidība, vieglā pieejamība un vairumā gadījumu arī zemās izmaksas. Tas sekmējis jauna veida imidazolijs dikatjonu JŠ ar [Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anjonu iegūšanu. Tā kā skābekļa funkcionālo grupu ieviešana imidazolijs JŠ katjona alkilķēdēs var būtiski samazināt JŠ toksiskumu un palielināt to biodegradējamību [151-154], 2-hidroksietil-, 2-metoksietil- un 2-metoksi-2-oksoetil- grupas saturošu savienojumu **77a-77c**, **79c** un **80** sintēžu piemēri liecina arī par šajā pētījumā demonstrētās metodes ieguldījumu videi draudzīgu JŠ izstrādē.

## 2.4. Knēvenāgela kondensācija dikatjonu dimetilfosfātu jonu šķidrums

2.2. apakšnodaļā iztirzātie Knēvenāgela kondensācijas kinētikas pētījumi norādīja, ka monokatjonu JŠ ar [Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anjonu, nodrošinot salīdzinoši lielus reakcijas ātrumus, ir

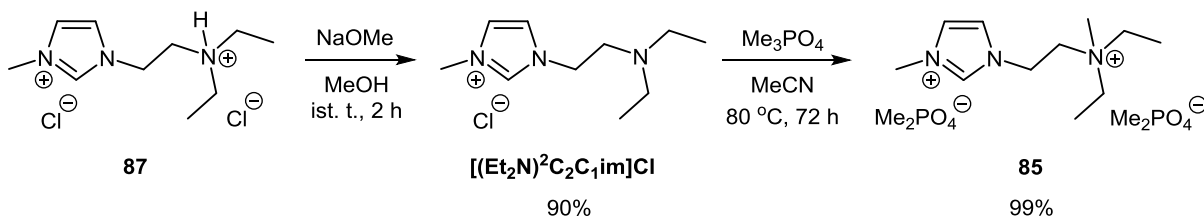
uzskatāmi par tai piemērotiem šķīdinātājiem. Literatūrā demonstrētā  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  un  $[\text{FeCl}_4]^-$  saturošu dikatjonu JŠ izmantošana Knēvenāgela kondensācijā [52-53] radīja pamatotu interesi par tiem līdzīgu sāļu ietekmi uz reakcijas norisi, kā anjonu izvēloties  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$ . Izstrādātā metode dimetilfosfātu JŠ iegūšanai (2.3. apakšnodaļa) nodrošināja jaunu dikatjonu savienojumu sintēzes iespējas, līdz ar to tālākie pētījumi [155] balstīti uz divu šādu strukturāli atšķirīgu JŠ izveidi, to pielietojumu Knēvenāgela kondensācijā un salīdzinājumu ar atbilstošajiem monokatjonu JŠ.



#### 2.25. att. Knēvenāgela kondensācijā izmantotie imidazolijs monokatjonu un dikatjonu jonu šķidrums

Iepriekš minētā 4-(dimetilamino)benzaldehīda (**71**) un ciānētiķestera (**7**) reakcija (2.2. apakšnodaļa, 2.4. vienādojums) šajā gadījumā tika veikta 2.25. attēlā norādītajos imidazolijs sāļos, izejvielu un JŠ molāro attiecību izvēloties 1:10. Monokatjonu JŠ  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  un  $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  sintēze atbilda literatūrā [103, 144] norādītām metodēm, savukārt  $[(\text{Et}_2\text{N})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  iegūšanai tika piedāvāta alternatīva pieeja (2.26. attēls), nodrošinot vēlāmā savienojuma veidošanos maigos apstākļos, kas visbiežāk ir bezkrāsainu, UV-Vis spektroskopijas [103, 156-157] un kinētikas [107, 158-159] mērījumiem piemērotu JŠ sintēzes svarīgs priekšnoteikums. Reakcija tika veikta, istabas temperatūrā MeOH šķīdumā deprotonējot 1-[2-(dietilamino)etil]-3-metilimidazolijs hlorīda hidrohlorīdu (**87**) (1,2 ekv.) ar NaOMe (1,0 ekv.). Sintēzes apstākļu optimizēšanas gaitā izdarītie novērojumi liecināja, ka izejvielas **87** pārākums ļauj izvairīties no produkta nevēlamas iekrāsošanās, ko, visticamāk, var izraisīt imidazolijs gredzena salīdzinoši skābā C<sup>2</sup> ūdeņraža [118] un stipras bāzes mijiedarbības rezultātā radušies *N*-heterociklisko karbēnu piemaisījumi [140]. Iegūtais  $[(\text{Et}_2\text{N})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  tālāk tika izmantots arī literatūrā līdz šim neminēta dikatjonu JŠ **85** sintēzē, vienlaicīgi veicot  $\text{Cl}^-$  anjona apmaiņu ar  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$  un dietilamino- grupas alkilēšanu,

kas nodrošināja augstu produkta iznākumu (99%). 2.3. apakšnodaļā norādītā dimetilfosfātu JŠ iegūšanas metode ļāva sintezēt arī savienojumu **86**.



#### 2.26. att. Jonu šķidrumu [(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl un **85** sintēze

Lai savstarpēji salīdzinātu jauniegūtos dikatjonu JŠ **85** un **86** ar monokatjonu [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Cl, [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] un [(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl, to ietekme uz reakciju tika izvērtēta, balstoties uz 4-(dimetilamino)benzalhēda (**71**) konversiju atkarībā no laika. Tā aprēķināta saskaņā ar 2.17. vienādojumu, izmantojot ar GH iegūtos datus:

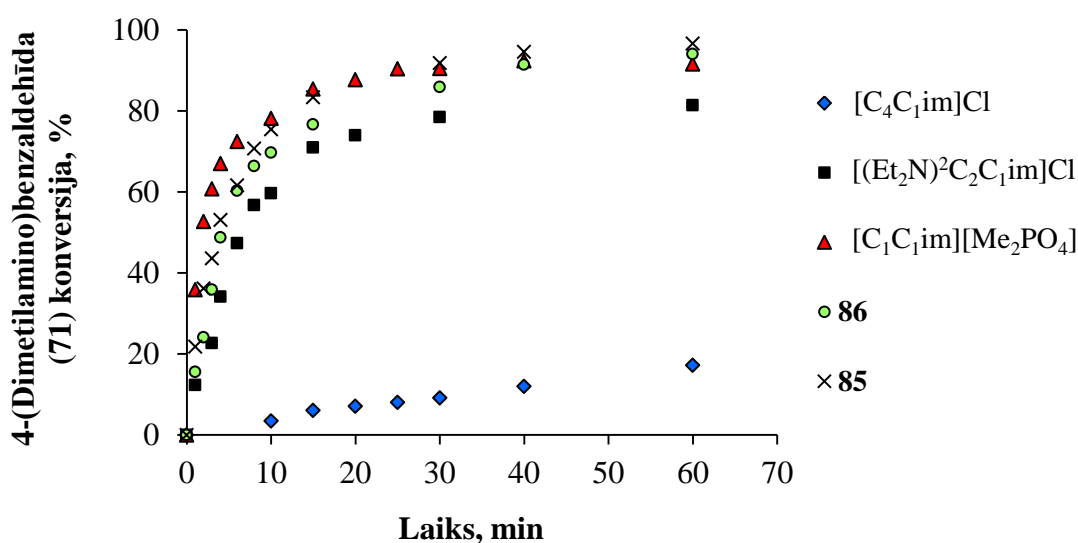
$$X = \frac{S_{71}}{S_{71} + S_{72}} \cdot 100\%, \quad (2.17)$$

kur  $X$  – 4-(dimetilamino)benzalhēda (**71**) konversija, %;

$S_{71}$  – 4-(dimetilamino)benzalhēdam (**71**) atbilstošā signāla laukums, mV·s;

$S_{72}$  – produktam **72** atbilstošā signāla laukums, mV·s.

Alhēda **71** konversija, kas noteikta JŠ [(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl un **85-86** gadījumos pēc 40 minūtēm (2.27. attēls), bija saskaņā ar attiecīgajiem izolētā Knēvenāgela kondensācijas produkta **72** iznākumiem (80-94%).



2.27. att. 4-(Dimetilamino)benzalhēda (**71**) konversija jonu šķidrumu [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Cl, [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], [(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl, **85** un **86** vidē atkarībā no laika

Kā liecina 2.27. attēls, augstākā aldehīda **71** konversija tika sasniegta aptuveni pēc 40 minūtēm, reakciju veicot dimetilfosfātu JŠ  $[C_1C_1im][Me_2PO_4]$  un **85-86** klātienē, turklāt monokatjonu un dikatjonu JŠ nodrošināja līdzīgus izolētā produkta **72** iznākumus (attiecīgi 93%, 94% un 87%). Kaut gan literatūrā pieejamā informācija norāda, ka imidazolijs gredzena alkilķēdē ievadīta trešējā amīna grupa var veicināt bāzes katalizētas ķīmiskās pārvērtības [81, 160],  $[(Et_2N)^2C_2C_1im]Cl$  vidē izejvielas konversija pēc 40 minūtēm (80%) bija mazāka nekā šim JŠ atbilstošajā dikatjonu savienojumā ar  $[Me_2PO_4]^-$  anjonu (95%). Saskaņā ar iepriekš veiktajiem reakcijas kinētikas pētījumiem (2.2. apakšnodaļa), vismazākā 4-(dimetilamino)benzaldehīda (**71**) konversija tika noteikta  $[C_4C_1im]Cl$  gadījumā (12%).

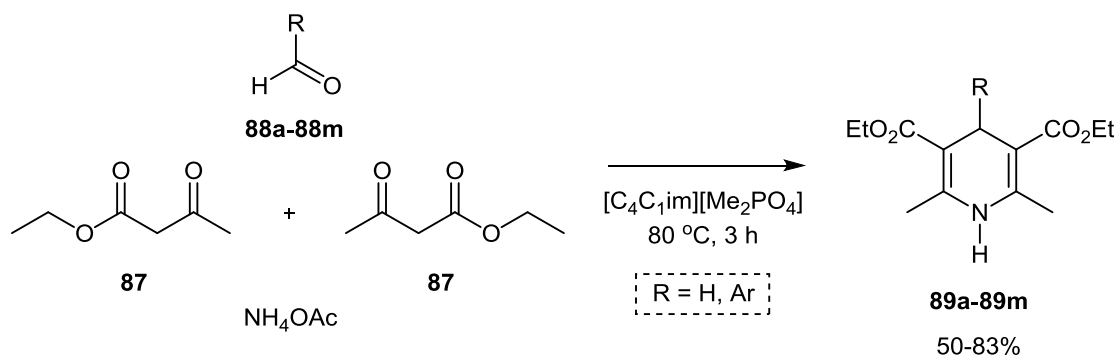
Iegūtie rezultāti norāda, ka Knēvenāgela kondensācijā sekmīgi izmantojamu JŠ izveidē būtiska nozīme ir bāziskas funkcionālās grupas ieviešanai katjona struktūrā, tomēr galvenā loma reakcijas veicināšanā ir anjonam. Piedāvātais imidazolijs sāļu salīdzinājums apstiprina, ka gan monokatjonu, gan dikatjonu dimetilfosfātu JŠ ir uzskatāmi par šai reakcijai piemērotiem šķīdinātājiem, kas nodrošina augstus produkta iznākumus. Pētījuma gaitā demonstrētā aromātisku un alifātisku struktūras fragmentu un  $[Me_2PO_4]^-$  anjonu saturoša dikatjonu JŠ sintēze ļāvusi papildināt līdz šim zināmo zemas kušanas temperatūras sāļu klāstu ar jauna veida savienojumu.

## 2.5. 1,4-Dihidropiridīnu sintēze dimetilfosfātu jonu šķīdumos

4-(Dimetilamino)benzaldehīda (**71**) un ciānetiķestera (**7**) reakcijas izpēte dimetilfosfātu JŠ vidē rosināja noskaidrot to lietošanas iespējas arī komplicētākos C–C saites veidošanas procesos, piemēram, 1,4-DHP sintēzē, kurā ķīmiskās pārvērtības ietver ne vien Knēvenāgela kondensāciju, bet arī ēnamīna rašanos. Kaut gan literatūrā norādīti atšķirīgi piemēri JŠ izmantošanai 1,4-DHP iegūšanā [94, 96-98, 100-102, 161-164], tie neietver informāciju par  $[Me_2PO_4]^-$  anjonu saturošu JŠ ietekmi uz minēto reakciju. Līdz ar to šajā pētījumā [165] piedāvāta jauna, alternatīva metode 1,4-DHP sintēzei, demonstrētas tās priekšrocības un izvērtēti iespējamie ierobežojumi.

Lai noskaidrotu dimetilfosfātu JŠ piemērotību 1,4-DHP iegūšanai, kā sākotnējais kontroles eksperiments  $[C_4C_1im][Me_2PO_4]$  klātienē tika veikta acetetiķestera (**87**) reakcija ar 4-metoksibenzaldehīdu (**881**) un  $NH_4OAc$  (2.28. attēls). Izejvielu pilnīgai izreaģēšanai, kā liecināja plānslāņa hromatogrāfija (PSH), bija nepieciešamas 3 stundas, un augstākais produkta **891** iznākums (2.7. tabula, Nr. 3) tika iegūts, lietojot 1,0 ekv. aldehīda **881**, 2,0 ekv. acetetiķestera (**87**), 1,5 ekv.  $NH_4OAc$  un 2,0 ekv.  $[C_4C_1im][Me_2PO_4]$ . Tā kā JŠ  $[C_4C_1im][Me_2PO_4]$ ,  $[(HO)^2C_2(C_1)_3N][Me_2PO_4]$ ,  $[C_4C_1pyrr][Me_2PO_4]$  un **79a** ar atšķirīgiem

katjoniem (2.29. attēls) nodrošināja līdzīgus 1,4-DHP **89i** iznākumus, tad turpmākai metodes pielietojuma demonstrēšanai tika izmantots jau iepriekš minētais  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$ .



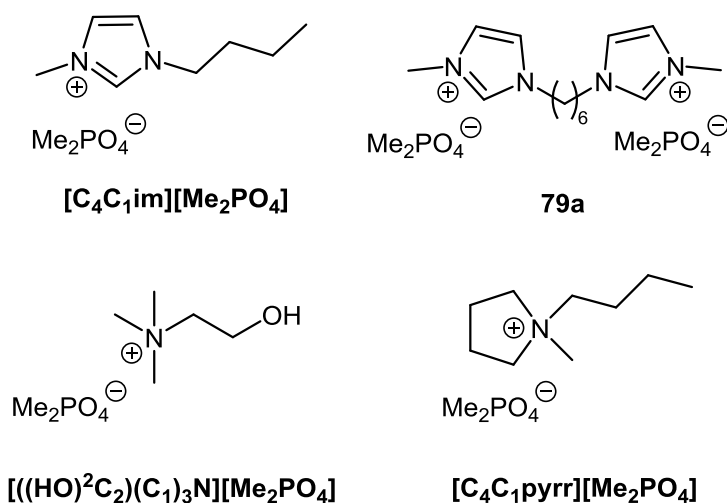
2.28. att. 1,4-Dihidropiridīnu **89a-89m** sintēze jonu šķidruma  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  klātienē

2.7. tabula

1,4-Dihidropiridīna **89i** iznākums (%) atkarībā no reakcijā izmantotā jonu šķidruma  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  daudzuma

Nr. p. k.	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$ , ekv.	Produkta <b>89i</b> iznākums, % <sup>a</sup>
1	0,5	41
2	1,0	49
3	2,0	60
4	4,0	49

<sup>a</sup> Izolētā produkta **89i** iznākums.




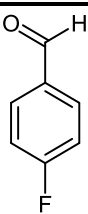
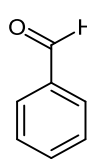
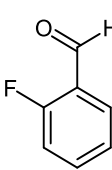
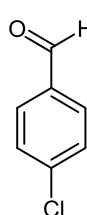
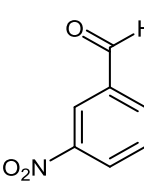
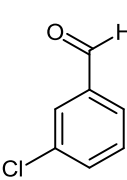
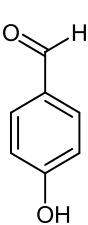
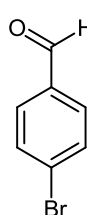
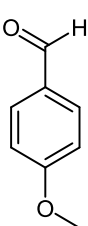
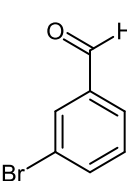
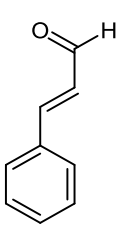
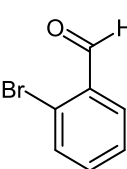
2.29. att. 1,4-Dihidropiridīna **89i** sintēzē izmantoto dimetilfosfātu jonu šķidrumu struktūras

Kā būtiskas šajā pētījumā piedāvātās savienojuma **89i** iegūšanas metodes priekšrocības uzskatāma produkta vienkāršotā izdalīšanas procedūra, hidrofilo JŠ  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$

šķīdinot ūdenī, kā arī iespēja minēto viena reaktora trīs komponentu reakciju veikt bez papildus katalizatora. Tas mudināja noskaidrot izvēlēto apstākļu piemērotību citu strukturāli atšķirīgu 1,4-DHP sintēzei. 2.8. tabulā norādīts izmantoto aldehīdu klāsts, kuri reakcijā ar acetetiķesteri (**87**) un NH<sub>4</sub>OAc ļāva iegūt produktus **89a-89m** ar vidējiem līdz augstiem iznākumiem. 1,4-DHP **89a** (2.8. tabula, Nr. 1) tika sintezēts, lietojot formaldehīda (**88a**) pārākumu, ko nodrošināja urotropīna (**90**) (1,0 ekv.) reakcija ar [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] vidē esošo ūdeni (2.18. vienādojums), kura sākotnējais daudzums, izejvielām stājoties kondensācijas reakcijā, palielinās. Gadījumā, kad tika izmantoti 0,2 ekv. savienojuma **90**, formāli nodrošinot stehiometrisku aldehīda **88a** daudzumu, produkta **89a** iznākums bija ievērojami mazāks (54%). 2.8. tabulā apkopotie rezultāti ļauj secināt, ka piedāvātā 1,4-DHP sintēzes metode, izmantojot JŠ [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], nodrošina produktu veidošanos no plaša aromātisko aldehīdu klāsta.

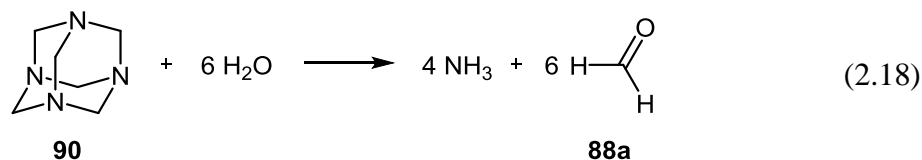
1,4-Dihidropiridīnu 89a-89m iznākumi (%), sintēzi veicot jonu šķidrums [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]

## klātienē

Nr. p. k.	Aldehīds	Produkts	Iznākums, % <sup>a</sup>	Nr. p. k.	Aldehīds	Produkts	Iznākums, % <sup>a</sup>
1 <sup>b</sup>		<b>89a</b>	83	8		<b>89h</b>	62
2		<b>89b</b>	61	9		<b>89i</b>	64
3		<b>89c</b>	80	10		<b>89j</b>	64
4		<b>89d</b>	66	11		<b>89k</b>	51
5		<b>89e</b>	73	12		<b>89l</b>	60
6		<b>89f</b>	73	13		<b>89m</b>	50
7		<b>89g</b>	71				

<sup>a</sup> Izolētā produkta **89** iznākums. <sup>b</sup> Kā formaldehīda (**88a**) avots reakcijas vidē tika izmantots urotropīns (**90**) (1,0 ekv.).





Saskaņā ar literatūrā pieejamo informāciju 1,4-DHP sintēzē izmantoto aromātisko aldehīdu gredzenā esošo aizvietotāju radītie elektroniskie un stēriskie efekti var būtiski ietekmēt vēlamo produktu iznākumus [166-171]. Līdz ar to, 2.28. attēlā norādīto reakciju veicot ar strukturāli atšķirīgiem aldehīdiem **88b-88i**, bija sagaidāma 1,4-DHP **89b-89i** iznākumu palielināšanās atbilstoši šādai funkcionālo grupu secībai:  $-\text{OH} < -\text{OMe} < -\text{F} < -\text{Cl} < -\text{Br} < -\text{NO}_2$ . Lai apstiprinātu iepriekš minēto pieņēmumu un nodrošinātu iegūto rezultātu korektu salīdzinājumu, sintēze visos gadījumos tika veikta identiskos apstākļos – 80 °C temperatūrā, 3 stundas (2.28. attēls). 2.8. tabulā (Nr. 2-12) norādītie dati vairumā gadījumu bija saskaņā ar aromātisko aldehīdu prognozēto reaģētspējas tendenci, proti, attiecīgās izejvielas bez aizvietotāja (2.8. tabula, Nr. 2) vai ar elektrondonoru funkcionālo grupu (2.8. tabula, Nr. 11-12) noteica zemākus produktu iznākumus nekā aldehīdi ar negatīvu indukcijas efektu veicinošu aizvietotāju (2.8. tabula, Nr. 3-9). Atšķirībā no šādiem izejvielu struktūras elektroniskajiem faktoriem, aizvietotāju stērisko efektu ietekme uz 1,4-DHP iznākumiem, mainot  $-\text{F}$  un  $-\text{Br}$  pozīciju aldehīdu **88e-88i** aromātiskajā gredzenā, bija niecīga (2.8. tabula, Nr. 5-9). Īpašu interesi radīja acetetiķestera (**87**) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$  reakcija ar 3-nitrobenzaldehīdu (**88j**), kuram atbilstošā produkta **89j** iznākums bija salīdzinoši mazs un tādējādi neatbilda sākotnēji paredzētajai elektronakceptorās  $-\text{NO}_2$  grupas ietekmei uz **89j** veidošanos (2.8. tabula, Nr. 10). Papildus tam, 1,4-DHP sintēzē izmantojot 4-nitrobenzaldehīdu (**88n**), attiecīgo produktu **89n** izdalīt nebija iespējams, jo reakcijas maisījums pēc 3 stundu ilgas sildīšanas 80 °C temperatūrā, kā norādīja AEŠH analīžu rezultāti, sastāvēja galvenokārt no starpproduktiem **91-93** un blakusproduktiem **94-97**. To iespējamās struktūras, kas pamatotas ar AIMS datiem, norādītas 2.9. tabulā.

## 1,4-Dihidropiridīna 89n sintēzē radušos starpproduktu 91-93 un blakusproduktu 94-97

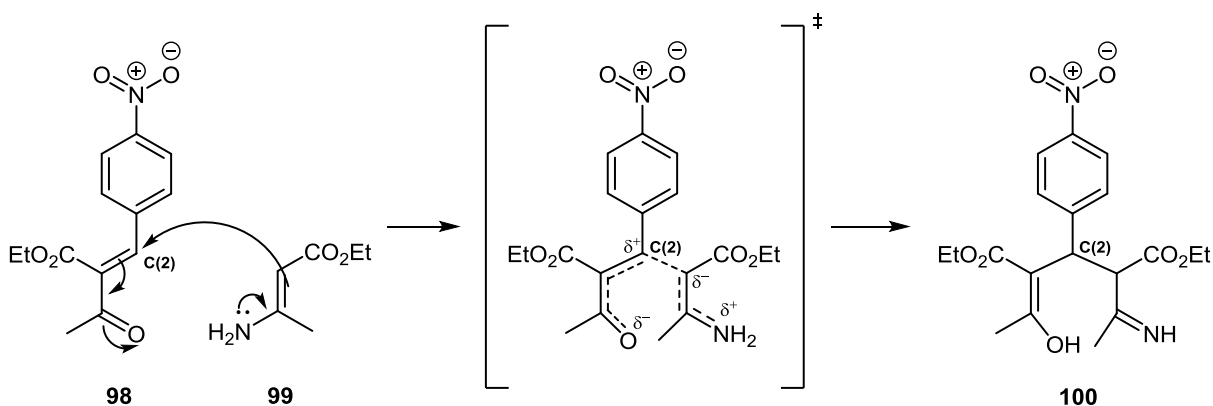
## iespējamās struktūras

Nr. p. k.	Struktūra <sup>a,b</sup>	Nr. p. k.	Struktūra <sup>a,b</sup>
1	<p><b>91</b></p> <p>[M+H]<sup>+</sup> m/z aprēķināts: 263,1026 [M+H]<sup>+</sup> m/z noteikts: 263,1020</p>	5	<p><b>94</b></p> <p>[M+H]<sup>+</sup> m/z aprēķināts: 373,1394 [M+H]<sup>+</sup> m/z noteikts: 373,1399</p>
2	<p><b>92</b></p> <p>[M+H]<sup>+</sup> m/z aprēķināts: 394,1496 [M+H]<sup>+</sup> m/z noteikts: 394,1491</p>	6	<p><b>95</b></p> <p>[M+H]<sup>+</sup> m/z aprēķināts: 414,1296 [M+H]<sup>+</sup> m/z noteikts: 414,1286</p>
3	<p><b>93</b></p> <p>[M+H]<sup>+</sup> m/z aprēķināts: 393,1656 [M+H]<sup>+</sup> m/z noteikts: 393,1651</p>	7	<p><b>96</b></p> <p>[M+H]<sup>+</sup> m/z aprēķināts: 655,2610 [M+H]<sup>+</sup> m/z noteikts: 655,2610</p>
4	<p><b>89n</b></p> <p>[M+H]<sup>+</sup> m/z aprēķināts: 375,1551 [M+H]<sup>+</sup> m/z noteikts: 375,1560</p>	8	<p><b>97</b></p> <p>[M+H]<sup>+</sup> m/z aprēķināts: 657,2290 [M+H]<sup>+</sup> m/z noteikts: 657,2288</p>

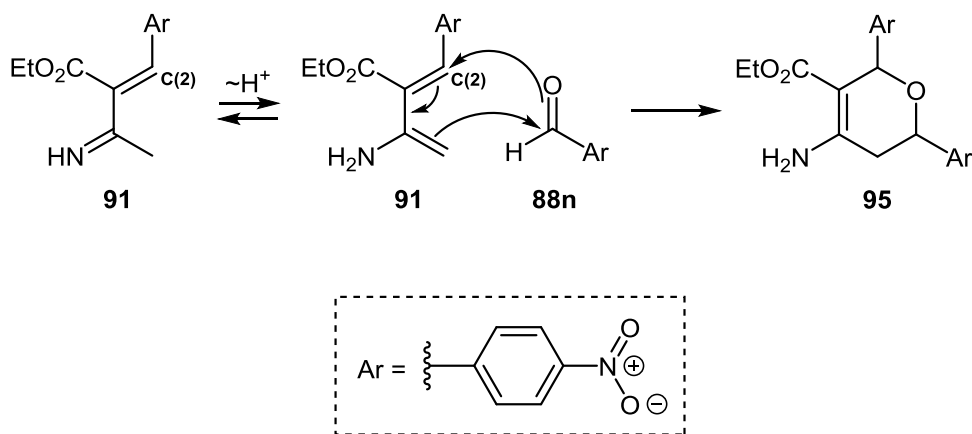
<sup>a</sup> Reakcijas maisījums analizēts ar AEŠH, un savienojumu **89n**, **91-93** un **94-97** struktūras apstiprinātas ar AIMS datiem. <sup>b</sup> Ar = 4-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

1,4-DHP veidošanās mehānisma pētījumi liecina, ka -NO<sub>2</sub> grupa ar tās izteiktajām elektronakceptorajām īpašībām var traucēt reakcijas pārejas stāvokļa pozitīvā lādiņa stabilizāciju [168]. 4-Nitrobenzalhīda (**88n**) veidoto starpproduktu **98** un **99** reakcijas pārejas stāvoklis atspoguļots 2.30. attēlā. Samazinātais lādiņa blīvums uz savienojumu **98** un **91** C(2) oglekļa, visticamāk, ir arī ar AEŠH noteikto blakusproduktu veidošanās

priekšnosacījums, kas var veicināt Mihaela pievienošanas reakciju (2.9. tabula, Nr. 7-8), kā arī savienojuma **95** rašanos (2.9. tabula, Nr. 6). 4-Nitrobenzalhēda (**88n**) spēju iesaistīties sešlocekļu cikla veidošanā ar starpproduktu **91** (2.31. attēls) apstiprināja literatūrā pieejamā informācija par **91** reakciju ar 2-metoksibenzaldehīdu [172]. Līdzīgi apsvērumi ļauj skaidrot arī *trans*-kanēļaldehīda (**88m**) veidotā 1,4-DHP **89m** salīdzinoši zemo iznākumu (2.8. tabula, Nr. 13), ko var sekmēt aldehīda un tam atbilstošā produkta C=C saites stāšanās nevēlamā Mihaela pievienošanas reakcijā ar acetetiķesteri vai kādu no pietiekami skābu ūdeņradi saturošiem starpproduktiem.



2.30. att. 4-Nitrobenzalhēda (**88n**) veidoto starpproduktu **98** un **99** reakcijas pārejas stāvoklis



2.31. att. 1,4-Dihidropiridīna **89n** sintēzes blakusprodukta **95** veidošanās

Šajā darbā veiktajos Knēvenāgela kondensācijas pētījumos gūtās atziņas par  $[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$  anjona lomu reakcijas veicināšanā, tika pārbaudītas arī 1,4-DHP sintēzē. 2.28. attēlā norādītā trīs komponentu reakcija, kā izejvielas izmantojot acetetiķesteri (**87**), 4-hlorbenzalhēdu (**88c**) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , tika veikta  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$  katjonu un atšķirīgus anjonus saturošu JŠ klātienē, kā arī bez šķīdinātāja. Iegūtie rezultāti apstiprināja, ka augstāko produkta **89c** iznākumu spēj nodrošināt  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  (2.10. tabula, Nr. 1), savukārt hidroforu JŠ gadījumos (2.10.

tabula, Nr. 4-5) tas ir ievērojami mazāks, ko daļēji var ietekmēt arī produkta izdalīšanas atšķirīgo metožu izvēle. No hidrofilēm JŠ reakcijas beigās atbrīvojās, tos šķīdinot destilētā ūdenī, turpretī no [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] un [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] vides savienojumu **89c** izolēja attiecīgi to ekstrahējot ar *tert*-butilmetilēteri vai JŠ šķīdinot EtOH un produktu izgulsnējot -20 °C temperatūrā.

2.10. tabula

**1,4-Dihidropiridīna (89c) iznākumi (%), reakciju veicot jonu šķīdumos ar [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]<sup>+</sup> katjonu un atšķirīgiem anjoniem**

Nr. p. k.	Jonu šķīdums	Produkta <b>89c</b> iznākums, % <sup>a</sup>
1	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	80
2	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im]Cl	73
3	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im]Br	74
4	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	61
5	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	31
6	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][OMs]	68
7	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][OTs]	70
8	Reakcija bez šķīdinātāja	37

<sup>a</sup> Izolētā produkta **89c** iznākums.

Šajā apakšnodaļā ietvertā informācija ļāvusi izstrādāt jaunu metodi 1,4-DHP sintēzei dimetilfosfātu JŠ klātienē. Tajos iegūto produktu augstākus iznākumus nodrošina aromātiskie aldehīdi ar negatīvu indukcijas efektu veicinošiem aizvietotājiem (-F, -Cl, -Br), tomēr -NO<sub>2</sub> gadījumā attiecīgā 1,4-DHP sintēzi ierobežo funkcionālās grupas izteikto elektronakceptoru īpašību veicinātas blakusreakcijas. Metodes galvenās priekšrocības – izvairīšanās no papildus katalizatora lietošanas, vienkāršota produkta izdalīšanas procedūra un plašs izmantojamo aldehīdu klāsts – liecina par šīs pieejas ieguldījumu sintētiskās organiskās ķīmijas attīstībā.

### 3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

#### 3.1. Vielas un reaģenti

Imidazols, 99%, *Sigma-Aldrich*; 1-metilimidazols, žāvēts 24 h uz KOH, tad destilēts; 1-butylimidazols, žāvēts 24 h uz KOH, tad destilēts; 1,2-dimetylimidazols, 98%, *Sigma-Aldrich*; 1-butil-2-metylimidazols, sintezēts pēc apraksta [173]; 1-hlorbutāns, >99%, *Alfa Aesar*; 1-hlorheksāns, 96%, *Alfa Aesar*; 1-bromheksāns, 99%, *Alfa Aesar*; 1,3-dibrompropāns, 98%, *Alfa Aesar*; 1,4-dihlorbutāns, 97%, *Alfa Aesar*; 1,6-dihlorheksāns, 98%, *Alfa Aesar*; trimetilfosfāts, 97%, *Sigma-Aldrich*; 2-hloretanols, 99%, *Alfa Aesar*; 2-hloretilmetilēteris, 98%, *Alfa Aesar*; metil-2-hloracetāts, >99%, *Alfa Aesar*; 2-(dietilamino)etilhlorīda hidrogēnhlorīds, >98%, *Alfa Aesar*; metil-*p*-toluolsulfonāts, 98%, *Sigma-Aldrich*; metilmetānsulfonāts, 99%, *Sigma-Aldrich*; dimetilsulfāts, ≥99%, *Sigma-Aldrich*; (2-hidroksietil)trimetilamonija hlorīds, >98%, *Alfa Aesar*; alilfenilēteris, 99%, *Alfa Aesar*; bifenils, ≥99%, *Sigma-Aldrich*; ciānetiķesteris, >98%, *Alfa Aesar*; acetetiķesteris, 99%, *Sigma-Aldrich*; heksametilēntetramīns (urotropīns), >99%, *Alfa Aesar*; benzaldehīds, mazgāts ar 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ūdens šķīdumu, piesātinātu Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> šķīdumu un destilētu ūdeni, žāvēts 24 h uz b/ū MgSO<sub>4</sub>, tad destilēts; 4-(dimetilamino)benzaldehyds, 98%, *Alfa Aesar*; 4-hlorbenzaldehyds, divreiz sublimēts; 3-hlorbenzaldehyds, 97%, *Alfa Aesar*; 4-brombenzaldehyds, >98%, *Alfa Aesar*; 3-brombenzaldehyds, 97%, *Alfa Aesar*; 2-brombenzaldehyds, 98%, *Alfa Aesar*; 4-fluorbenzaldehyds, 98%, *Alfa Aesar*; 2-fluorbenzaldehyds, 97%, *Alfa Aesar*; 3-nitrobenzaldehyds, 99%, *Alfa Aesar*; 4-hidroksibenzaldehyds, pārkristalizēts no paskābināta (0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ūdens; 4-metoksibenzaldehyds, 98%, *Sigma-Aldrich*; *trans*-3-fenil-2-propenāls (*trans*-kanēļaldehīds), >98%, *Alfa Aesar*; 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridīnio-1-il)fenolāts (Reiharta krāsviela (30)), 90%, *Sigma-Aldrich*; *N,N*-dietil-4-nitroanilīns, 97%, *Fluorochem*; 4-nitroanilīns, ≥99%, *Sigma-Aldrich*; litija *bis*(trifluormetilsulfonil)imīds (LiNTf<sub>2</sub>), >98%, *Alfa Aesar*; kālija heksafluorfosfāts (KPF<sub>6</sub>), 98%, *Sigma-Aldrich*; amonija acetāts (NH<sub>4</sub>OAc), 97%, *Alfa Aesar*; sudraba nitrāts (AgNO<sub>3</sub>), ≥99%, *Sigma-Aldrich*; nātrijs (minerāleļļā), ≥99%, *Sigma-Aldrich*; nātrija hidrīds (NaH), 60% suspensija minerāleļļā, *Sigma-Aldrich*; celīts (Celite<sup>®</sup> 512 Medium), *Sigma-Aldrich*; bāziskais alumīnija oksīds (0.063-0.200 mm), *Merck Millipore*; etanols, 96,4%, *SIA Farma Balt*; dietilēteris, >99%, *Ing. Petr Švec-PENTA*; *tert*-butilmetilēteris, >99%, *Merck Millipore*; 2-propanols, ≥99%, *Sigma-Aldrich*; toluols, destilēts

no P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; etilacetāts, destilēts no P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; acetonitrils, destilēts no P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; dihlormetāns, mazgāts ar nelielām konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> porcijām, tad destilētu ūdeni, 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ūdens šķīdumu, NaHCO<sub>3</sub> un vēlreiz ar ūdeni, žāvēts 24 h uz b/ū CaCl<sub>2</sub>, tad destilēts no P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; metanols, žāvēts, vārot ar Mg(OMe)<sub>2</sub>, tad pārdestilēts; acetons, žāvēts 24 h uz 4Å molekulārajiem sietiem, nofiltrēts, tad pārdestilēts. JŠ [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr]Cl, [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][OTf], [((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][OTf] un [((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>N][MeSO<sub>4</sub>] bija dāvinājums no prof. Toma Veltona (*Tom Welton, Imperial College London*) vadītās zinātniskās grupas.

### 3.2. Aparatūra un tās iestatījumi

**<sup>1</sup>H un <sup>13</sup>C KMR spektroskopija.** <sup>1</sup>H (400 MHz) un <sup>13</sup>C (100 MHz) KMR spektri vielu šķīdumiem D<sub>2</sub>O, CDCl<sub>3</sub> vai DMSO-*d*<sub>6</sub> iegūti ar *Varian 400 MR* spektrometru, un ķīmiskās nobīdes (δ, ppm) norādītas attiecībā pret šķīdinātāja signālu. Konstantes *J* mērītas hercos (Hz). Vielu šķīdumiem D<sub>2</sub>O <sup>13</sup>C KMR spektru δ<sub>C</sub> noteiktas, kā standartu izmantojot 1,4-dioksānu (δ<sub>C</sub> = 67.2 ppm). JŠ un Knēvenāgela kondensācijā lietoto izejvielu mijiedarbību pētījumiem nepieciešamie <sup>1</sup>H (400 MHz) un <sup>13</sup>C (100 MHz) KMR spektri uzņemti ar *400 MHz Bruker BioSpin GmbH* spektrometru. To δ<sub>H</sub> norādītas attiecībā pret MeCN signālu. MeCN paraugā ievadīts noslēgta kapilāra veidā un tā δ<sub>H</sub> (2.80 ppm) iepriekš noteikta attiecībā pret CDCl<sub>3</sub> signālu. <sup>13</sup>C KMR spektru δ<sub>C</sub> norādītas attiecībā pret DMSO-*d*<sub>6</sub> signālu (šķīdinātājs paraugā ievadīts noslēgta kapilāra veidā).

**IS Furje spektroskopija (FT-IR).** Spektri iegūti ar *PerkinElmer FT-IR/FIR Frontier* instrumentu spektrālajā apgabalā 4000-650 cm<sup>-1</sup>.

**UV-Vis spektroskopija.** Mērījumi veikti ar *PerkinElmer Lambda 25* spektrofotometru, lietojot *Quartz SUPRASIL<sup>®</sup> UV/Vis* kivetes (1 mm or 10 mm).

**Kušanas temperatūras.** Pārkristalizētu vielu kušanas temperatūras noteiktas ar *Stuart SMP3* aparātu.

**Diferenciāli termiskā analīze-termogravimetrija (DTA-TG).** Higroskopisku JŠ gadījumos to kušanas temperatūras noteiktas ar *SII NanoTechnology Exstar6000 TG/DTA6300* iekārtu. Paraugi (~10 mg katrs) sildīti nenoslēgtos alumīnija tīģelīšos N<sub>2</sub> atmosfērā (plūsmas ātrums 300±20 mL/min). Izmantotais temperatūras režīms: 30...300 °C, temperatūras pieauguma ātrums 10 °C/min. Dikājonu JŠ termiskās stabilitātes pētījumi veikti iepriekš minētajos apstākļos, paraugus karsējot 50...500 °C temperatūrā.

**Karla Fišera titrēšana.** Ūdens saturs JŠ paraugos (~1,2 g katrs) noteikts ar Karla Fišera volumetrisko titrēšanu, izmantojot *Metrohm Titrando 836* aparātu un *Hydranal<sup>®</sup>-Composite 5* reaģentu.

**Gāzu hromatogrāfija.** Maisījumu kvantitatīva analīze veikta ar *YL6100 GC* gāzu hromatogrāfu, kas aprīkots ar *Equity<sup>TM</sup>-5* kolonnu (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) un liesmas jonizācijas detektoru (LJD). Inžektora temperatūra uzturēta 300 °C un nesējgāzes (He) plūsmas ātrums – 1 mL/min. Klaizena pārgrupēšanās paraugu analīzei izvēlētais režīms: 60 (iztures laiks 1 min)...280 °C (iztures laiks 5 min), temperatūras pieauguma ātrums 10 °C/min. Knēvenāgela kondensācijas pētījumos lietotais režīms: 100 °C (iztures laiks 1 min)...280 °C (iztures laiks 12 min), temperatūras pieauguma ātrums 15 °C/min.

**Gāzu hromatogrāfija-masspektrometrija (GH-MS).** Klaizena pārgrupēšanās reakcijas paraugu kvalitatīvai analīzei izmantots *Shimadzu GC-2010* gāzu hromatogrāfs, kas aprīkots ar *Restek Rtx<sup>®</sup>-1 Ms* kolonnu (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) un *Shimadzu GC/MS-QP2010* masspektrometru.

**Plānslāņa hromatogrāfija (PSH).** Reakciju norise monitorēta, izmantojot *Merck* silikagela plāksnes F<sub>254</sub> (20 cm × 20 cm) un vielas detektējot ar UV starojumu (254 nm) vai plāksnīti attīstot joda kamerā.

**Augsti efektīvā šķidrums hromatogrāfija (AEŠH).** Paraugu sastāvs noteikts ar *Agilent 1290 Infinity LC* aparātu, kas aprīkots ar *Waters Xterra C18* kolonnu (3,5 μm, 150 × 2,1 mm). Kā eluents izmantots MeCN un 0,01% TFA ūdens šķīdums gradienta apstākļos.

**Augstas izšķirtspējas masspektrometrija (AIMS).** Savienojumu analīze veikta ar *Agilent 6230 TOF LC/MS* masspektrometru. Dikationu JŠ veidoto katjonu-anjonu klasteru pētījumos izmantoti attiecīgo vielu 10<sup>-3</sup> M šķīdumi MeCN/H<sub>2</sub>O maisījumā (tilpumu attiecība 1:1). Spektrometrā ievadītais paraugu tilpums izvēlēts 5 μL un plūsmas ātrums uzturēts 5 μL/min. Masspektru iegūšanai elektroizsmidzināšanas jonizācijas (EIJ) negatīvajā režīmā izmantoti šādi parametri: desolvatācijas gāzes plūsmas ātrums 10 mL/min un temperatūra 200 °C, jonizācijas spriegums 0...130 V. Kā izsmidzināšanas gāze lietota N<sub>2</sub> ar plūsmas ātrumu 8 mL/min un temperatūru 200 °C. Masspektri iegūti *m/z* apgabalā 50...3000.

**Kolonnu hromatogrāfija.** Tiešās fāzes kolonnu hromatogrāfija veikta ar *Biotage Isolera One* aparātu, izmantojot *Biotage SNAP 10 g* kolonnu. Izvēlētais eluents – MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gradienta apstākļos, plūsmas ātrums 12 mL/min, UV absorbcija 254 nm un 280 nm.

### 3.3. Jonu šķidrums sintēze

#### 3.3.1. Jonu šķidrums sintēze alkilēšanas ceļā

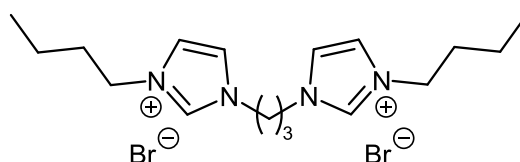
JŠ [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Cl, [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im]Cl, [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Br, [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im]Br, [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OMs], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OTs] un [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][MeSO<sub>4</sub>] ieguva saskaņā ar literatūrā [103] pieejamām metodēm. JŠ

$[(HO)^2C_2C_1im]Cl$  [174],  $[(MeO)^2C_2C_1im]Cl$  [175],  $[(CO_2Me)^1C_1C_1im]Cl$  [176] un  $[C_4C_1C_1im]Cl$  [104] sintezēja atbilstoši citos pētījumos norādītajiem aprakstiem.

### Vispārīgais apraksts halogēnīdjonus saturošu dikatjonu jonu šķidrumu **58a-58f** un **61a-61d** sintēzei

Izkarsētā 100 mL apaļkolbā iesvēra 1-alkil- vai 1,2-dialkilimidazolu **56** vai **60** (30,0 mmol) un argona plūsmā to iešķīdināja sausā MeCN (25 mL). Iegūtajam šķīdumam istabas temperatūrā pa pilienam pievienoja atbilstošo  $\alpha,\omega$ -dihalogēnalkānu **57a-57c** (15,0 mmol) un reakcijas maisījumu 24 stundas vārīja ar atces dzesinātāju. Pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai radušās nogulsnes filtrēja un uz filtra mazgāja ar dietilēteri ( $2 \times 15$  mL). No šķīdinātāja atlikuma atbrīvojās pazeminātā spiedienā un vielu žāvēja vakuumā (0,6 mbar, 70 °C, 4 stundas). Atsevišķos gadījumos veiktās sintēzes vispārīgā apraksta modifikācijas norādītas kopā ar JŠ analīžu rezultātiem.

#### 1,3-Bis(3-butylimidazolio-1-il)propāna dibromīds (**58a**)



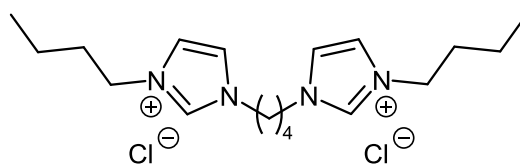
**58a**

Savienojumu **58a** sintezēja no 1-butylimidazola (**56a**) (3,73 g; 30,0 mmol) un 1,3-dibrompropāna (**57a**) (3,03 g; 15,0 mmol). Ieguva 5,74 g (85%) baltas, cietas vielas. Pēc pārkristalizēšanas no MeCN/MeOH noteiktā k.t. 124-125 °C.

$^1H$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.91 (t, 6H,  $J = 7.4$  Hz), 1.28 (sext, 4H,  $J = 7.4$  Hz), 1.79 (quint, 4H,  $J = 7.4$  Hz), 2.43 (quint, 2H,  $J = 7.1$  Hz), 4.22 (dt, 8H,  $J = 30.3, 7.1$  Hz), 7.85 (d, 4H,  $J = 1.6$  Hz), 9.34 (s, 2H) m.d.;

AIMS ( $m/z$ ):  $[M]^+$  aprēķināts  $[C_{17}H_{29}N_4]^+$ : 289,2387. Noteikts: 289,2401.

#### 1,4-Bis(3-butylimidazolio-1-il)butāna dihlorīds (**58b**)



**58b**

Savienojumu **58b** sintezēja no 1-butylimidazola (**56a**) (3,73 g; 30,0 mmol) un 1,4-dihlorbutāna (**57b**) (1,91 g; 15,0 mmol), kā šķīdinātāju izmantojot sausu toluolu (25 mL). Reakcijas maisījumu 24 stundas sildīja glicerīna vannā 95 °C temperatūrā. Pēc atdzesēšanas līdz ~60 °C temperatūrai toluola slāni dekantēja un produktu, intensīvi maisot, mazgāja ar

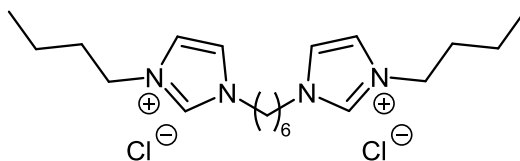


vairākām karsta toluola (~90 °C) porcijām (3 × 15 mL). Ieguva 4,05 g (72%) viegli iedzeltena, viskoza šķidrums.

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 0.89 (t, 6H, *J* = 7.4 Hz), 1.25 (sext, 4H, *J* = 7.5 Hz), 1.87-1.72 (m, 8H), 4.20 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz), 4.29 (t, 4H, *J* = 6.0 Hz), 7.89-7.83 (m, 2H), 7.95-7.89 (m, 2H), 9.70 (s, 2H) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 303,2543. Noteikts: 303,2539.

### 1,6-Bis(3-butylimidazolio-1-il)heksāna dihlorīds (58c)



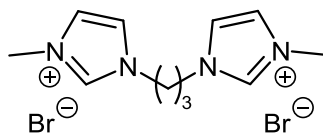
58c

Savienojumu **58c** sintezēja no 1-butylimidazola (**56a**) (3,73 g; 30,0 mmol) un 1,6-dihlorheksāna (**57c**) (2,33 g; 15,0 mmol), kā šķīdinātāju izmantojot 2-propanolu (25 mL). Reakcijas maisījumu 16 stundas vārīja ar atteces dzesinātāju. Pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai 2-propanola slāni dekantēja un produktu, intensīvi maisot, mazgāja ar vairākām dietilētera porcijām (3 × 20 mL). Ieguva 5,26 g (87%) viegli iedzeltena, viskoza šķidrums.

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 0.90 (t, 6H, *J* = 7.4 Hz), 1.32-1.18 (m, 8H), 1.87-1.71 (m, 8H), 4.18 (td, 8H, *J* = 7.2, 2.4 Hz), 7.83-7.80 (m, 2H), 7.86-7.83 (m, 2H), 9.42 (s, 2H) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 331,2856. Noteikts: 331,2854.

### 1,3-Bis(3-metylimidazolio-1-il)propāna dibromīds (58d)



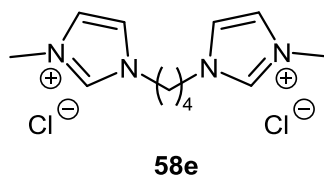
58d

Savienojumu **58d** sintezēja no 1-metylimidazola (**56b**) (2,46 g; 30,0 mmol) un 1,3-dibrompropāna (**57a**) (3,03 g; 15,0 mmol). Ieguva 5,05 g (92%) baltas, cietas vielas. Pēc pārkristalizēšanas no MeCN/MeOH noteiktā k.t. 161-162 °C (lit. [28] k.t. 161-162 °C).

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 2.39 (quint, 2H, *J* = 6.8 Hz), 3.87 (s, 6H), 4.31-4.17 (m, 4H), 7.75 (s, 2H), 7.81 (s, 2H), 9.24 (s, 2H) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 205,1448. Noteikts: 205,1438.

### 1,4-Bis(3-metilimidazolio-1-il)butāna dihlorīds (58e)

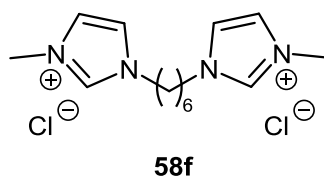


Savienojumu **58e** sintezēja no 1-metilimidazola (**56b**) (2,46 g; 30,0 mmol) un 1,4-dihlorbutāna (**57b**) (1,91 g; 15,0 mmol). Ieguva 4,02 g (92%) baltas, cietas vielas. Pēc pārkristalizēšanas no MeCN/MeOH noteiktā k.t. 182-183 °C.

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 1.86-1.73 (m, 4H), 3.88 (s, 6H), 4.28 (s, 4H), 7.76 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 9.50 (s, 2H) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 219,1604. Noteikts: 219,1594.

### 1,6-Bis(3-metilimidazolio-1-il)heksāna dihlorīds (58f)

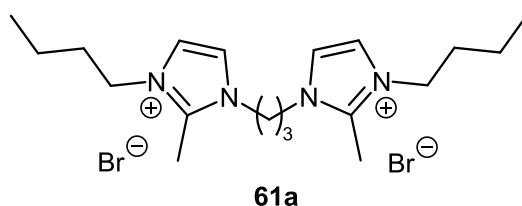


Savienojumu **58f** sintezēja no 1-metilimidazola (**56b**) (2,46 g; 30,0 mmol) un 1,6-dihlorheksāna (**57c**) (2,33 g; 15,0 mmol). Ieguva 4,17 g (87%) baltas, cietas vielas. Pēc pārkristalizēšanas no MeCN/MeOH noteiktā k.t. 154-156 °C (lit. [28] k.t. 154-156 °C).

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 1.33-1.19 (m, 4H), 1.85-1.71 (m, 4H), 3.87 (s, 6H), 4.19 (t, 4H, *J* = 7.1 Hz), 7.76 (s, 2H), 7.87 (s, 2H), 9.48 (s, 2H) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 247,1917. Noteikts: 247,1929.

### 1,3-Bis(3-butil-2-metilimidazolio-1-il)propāna dibromīds (61a)

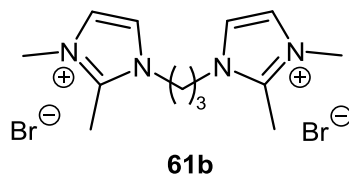


Savienojumu **61a** sintezēja no 1-butil-2-metilimidazola (**60a**) (4,15 g; 30,0 mmol) un 1,3-dibrompropāna (**57a**) (3,03 g; 15,0 mmol), kā šķīdinātāju izmantojot 2-propanolu (25 mL). Reakcijas maisījumu 24 stundas vārīja ar atteces dzesinātāju. Pēc atdzesēšanas līdz ~60 °C temperatūrai 2-propanola slāni dekantēja un produktu, intensīvi maisot, mazgāja ar vairākām karsta toluola (~90 °C) porcijām (3 × 15 mL). Ieguva 4,73 g (64%) viegli iedzeltena, viskoza šķidruma.

$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 0.95-0.86 (m, 6H), 1.30 (sext, 4H,  $J = 7.5$  Hz), 1.77-1.63 (m, 4H), 2.34-2.20 (m, 2H), 2.67 (s, 6H), 4.12 (t, 4H,  $J = 7.4$  Hz), 4.24 (t, 4H,  $J = 7.5$  Hz), 7.75 (dd, 4H,  $J = 14.5, 2.1$  Hz) m.d.;

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_4]^+$ : 317,2700. Noteikts: 317,2681.

### 1,3-Bis(2,3-dimetilimidazolio-1-il)propāna dibromīds (61b)

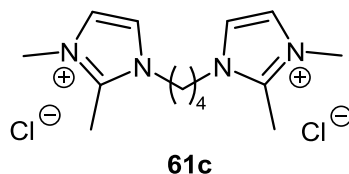


Savienojumu **61b** sintezēja no 1,2-dimetilimidazola (**60b**) (2,88 g; 30,0 mmol) un 1,3-dibrompropāna (**57a**) (3,03 g; 15,0 mmol), kā šķīdinātāju izmantojot 2-propanolu (25 mL). Reakcijas maisījumu 16 stundas vārīja ar atteces dzesinātāju. Pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai radušās nogulsnes filtrēja un uz filtra mazgāja ar aukstu 2-propanolu ( $2 \times 10$  mL). Ieguva 5,44 g (92%) baltas, cietas vielas ar k.t. 293-294 °C (sadā.) (lit. [28] k.t. 298 °C).

$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.21 (quint, 2H,  $J = 7.5$  Hz), 2.62 (s, 6H), 3.76 (s, 6H), 4.22 (t, 4H,  $J = 7.4$  Hz), 7.66 (d, 2H,  $J = 2.1$  Hz), 7.71-7.67 (m, 2H) m.d.;

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_4]^+$ : 233,1761. Noteikts: 233,1755.

### 1,4-Bis(2,3-dimetilimidazolio-1-il)butāna dihlorīds (61c)

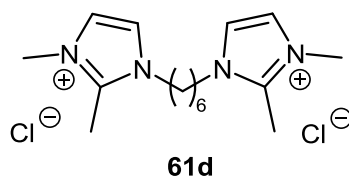


Savienojumu **61c** sintezēja no 1,2-dimetilimidazola (**60b**) (2,88 g; 30,0 mmol) un 1,4-dihlorbutāna (**57b**) (1,91 g; 15,0 mmol) līdzīgā veidā kā **61b**. Ieguva 2,87 g (60%) baltas, cietas vielas ar k.t. 249-250 °C.

$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.79-1.66 (m, 4H), 2.61 (s, 6H), 3.76 (s, 6H), 4.19 (t, 4H,  $J = 5.8$  Hz), 7.69 (dd, 4H,  $J = 24.0, 2.0$  Hz) m.d.;

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_4]^+$ : 247,1917. Noteikts: 247,1896.

### 1,6-Bis(2,3-dimetilimidazolio-1-il)heksāna dihlorīds (61d)

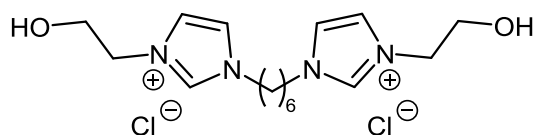


Savienojumu **61d** sintezēja no 1,2-dimetilimidazola (**60b**) (2,88 g; 30,0 mmol) un 1,6-dihlorheksāna (**57c**) (2,33 g; 15,0 mmol) līdzīgā veidā kā **61b**. Ieguva 4,22 g (81%) baltas, cietas vielas ar k.t. 149-150 °C.

$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.29 (quint, 4H,  $J = 3.7$  Hz), 1.70 (quint, 4H,  $J = 7.0$  Hz), 2.59 (s, 6H), 3.76 (s, 6H), 4.11 (t, 4H,  $J = 7.3$  Hz), 7.68 (dd, 4H,  $J = 17.4, 2.1$  Hz) m.d.;

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_4]^+$ : 311,1997. Noteikts: 311,1997.

### 1,6-Bis[3-(2-hidroksietil)imidazolio-1-il]heksāna dihlorīds (**78c**)



**78c**

Savienojumu **78c** sintezēja saskaņā ar literatūrā [177] norādītas metodes modifikāciju. Izkarsētā 250 mL apaļkolbā iesvēra iepriekš pagatavotu [149] 1,6-bis(imidazol-1-il)heksānu (**83b**) (11,60 g; 53,1 mmol) un argona plūsmā to iešķīdināja sausā toluolā (50 mL). Iegūtajam šķīdumam istabas temperatūrā pa pilienam pievienoja 2-hloretanolu (12,83 g; 159,2 mmol) un reakcijas maisījumu 20 stundas vārīja ar atceces dzesinātāju. Pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai toluola slāni dekantēja, un produktu, intensīvi maisot, mazgāja ar vairākām karsta EtOAc (~70 °C) porcijām (3 × 30 mL). No šķīdinātāja atlikuma atbrīvojās pazeminātā spiedienā un iegūto brūno, viskozo eļļu attīrīja ar aktīvo ogli saskaņā ar literatūrā [178] norādītu metodi. Produktu žāvēja vakuumā (0.6 mbar, 100 °C, 5 stundas) un ieguva 19,47 g (97%) savienojuma **26c** kā baltu, cietu vielu ar k.t. 146 °C (noteikta ar DTA-TG).

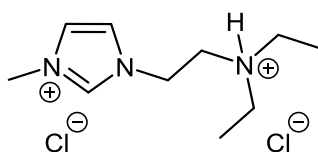
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.27 (t, 4H,  $J = 7.1$  Hz), 1.80 (t, 4H,  $J = 6.9$  Hz), 3.73 (d, 4H,  $J = 3.0$  Hz), 4.18 (t, 4H,  $J = 7.2$  Hz), 4.23 (t, 4H,  $J = 5.0$  Hz), 5.35 (s, 2H), 7.77 (t, 2H,  $J = 1.7$  Hz), 7.81 (t, 2H,  $J = 1.7$  Hz), 9.28 (s, 2H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 24.7, 29.0, 48.5, 51.6, 59.2, 122.1, 122.8, 136.4 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3229 (OH), 1662 (C=N), 1560 (C=C);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2]^+$ : 307,2129. Noteikts: 307,2128.

### 1-[2-(Dietilamino)etil]-3-metilimidazolijs hlorīda hidrohlorīds (**87**)



**87**

Izkarsētā 100 mL apaļkolbā iesvēra 1-metilimidazolu (**56b**) (3,98 g; 48,5 mmol) un 2-(dietilamino)etilhlorīda hidrohlorīdu (8,35 g; 48,5 mmol), ko argona plūsmā iešķīdināja sausā

MeCN (30 mL). Reakcijas maisījumu 48 stundas vārīja ar atteces dzesinātāju. Pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai radušās nogulsnes filtrēja un uz filtra mazgāja ar sausu EtOAc (15 mL). Produktu pārkristalizēja no EtOH un žāvēja vakuumā (0,6 mbar, 100 °C, 5 stundas). Ieguva 8,09 g (66%) savienojuma **87** kā baltu, cietu vielu ar k.t. 197–200 °C.

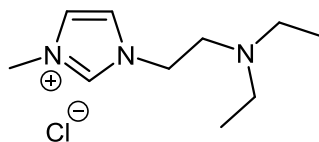
<sup>1</sup>H–KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 1.24 (t, 6H, *J* = 7.2 Hz), 3.16 (s, 4H), 3.60 (d, 2H, *J* = 4.9 Hz), 3.85 (s, 3H), 4.73 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 7.75 (s, 1H), 7.99 (s, 1H), 9.45 (s, 1H), 11.40 (s, 1H) m.d.;

<sup>13</sup>C–KMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 8.2, 35.9, 43.0, 46.6, 49.5, 122.2, 123.8, 137.8 m.d.;

FT-IR (ATR film, cm<sup>-1</sup>): 3449 (NH), 1641 (C=N), 1576 (C=C);

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: 182,1657. Noteikts: 182,1651.

### 1-[2-(Dietilamino)etil]-3-metilimidazolijs hlorīds [(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl



[(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl

Izkarsētā 100 mL apaļkolbā ielēja sausu MeOH (20 mL), kam argona plūsmā, kolbas saturu intensīvi maisot un dzesējot ledus vannā, pakāpeniski pievienoja nātriju (0,46 g; 20,0 mmol). Kad visa gāze bija izdalījusies, istabas temperatūrā pa pilienam pievienoja 1-[2-(dietilamino)etil]-3-metilimidazolijs hlorīda hidrohlorīda (**87**) (5,13 g; 20,2 mmol) šķīdumu sausā MeOH (30 mL) un maisīšanu istabas temperatūrā turpināja vēl 2 stundas. Radušās NaCl nogulsnes filtrēja uz celīta un celīta slāni mazgāja ar sausu MeOH (10 mL). Apvienotos filtrātus ietvaicēja pazeminātā spiedienā un iegūtajam heterogēnajam maisījumam pievienoja sausu acetonu (30 mL). Nogulsnes atkārtoti filtrēja uz celīta un celīta slāni mazgāja ar sausu acetonu (20 mL). Apvienotos šķīdumus filtrēja caur PTFE filtru (poru diametrs 0,45 μm) un ietvaicēja pazeminātā spiedienā. Produktu žāvēja vakuumā (0,6 mbar, 75 °C, 12 stundas) un ieguva 3,92 g (90%) savienojuma [(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl kā bezkrāsainu, viskozu šķīdumu.

<sup>1</sup>H–KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 0.85 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 2.46 (q, 4H, *J* = 7.1), 2.71 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz), 3.87 (s, 3H), 4.20 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz), 7.70 (t, 1H, *J* = 1.6 Hz), 7.77 (t, 1H, *J* = 1.7 Hz), 9.18 (s, 1H) m.d.;

<sup>13</sup>C–KMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 11.6, 35.6, 46.2, 47.3, 51.8, 122.6, 123.1, 136.9 m.d.;

FT-IR (ATR film, cm<sup>-1</sup>): 1670 (C=N), 1570 (C=C);

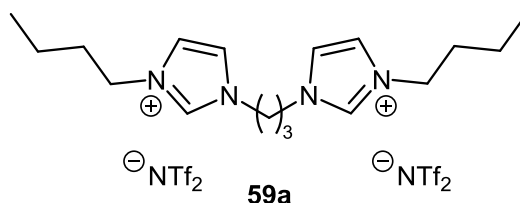
AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: 182,1657. Noteikts: 182,1653.

### 3.3.2. Jonu šķidrums sintēze anjonu apmaiņas ceļā

JŠ [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] sintezēja atbilstoši literatūrā [179] pieejamai metodei.

Dikatjonu JŠ **59a**, **59c-59e**, **59g-59h** un **62a-62d** sintezēja saskaņā ar literatūrā [28] norādītu aprakstu. JŠ **59b** un **59f** ieguva līdzīgi kā demonstrēts iepriekš [28], HPF<sub>6</sub> aizstājot ar KPF<sub>6</sub> un reakcijas laiku pagarinot līdz 24 stundām. Halogenīdjonu piemaisījumu klātbūtni visos sintezētajos JŠ pārbaudīja ar AgNO<sub>3</sub> testu.

#### 1,3-Bis(3-butylimidazolio-1-il)propāna bis(trifluormetilsulfonil)imīds (**59a**)

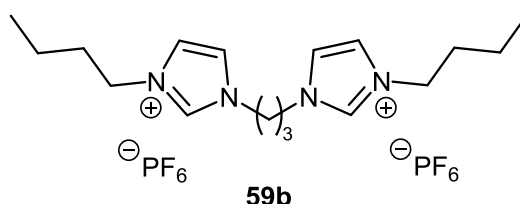


Savienojumu **59a** sintezēja no 1,3-bis(3-butylimidazolio-1-il)propāna dibromīda (**58a**) (4,50 g; 10,0 mmol) un LiNTf<sub>2</sub> (5,74 g; 20,0 mmol). Ieguva 8,25 g (97%) viegli iedzeltena, viskoza šķidrums.

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 0.92 (t, 6H, *J* = 7.4 Hz), 1.28 (sext, 4H, *J* = 7.5 Hz), 1.79 (quint, 4H, *J* = 7.4 Hz), 2.40 (quint, 2H, *J* = 7.1 Hz), 4.19 (dt, 8H, *J* = 21.5, 7.1 Hz), 7.77 (s, 2H), 7.82 (s, 2H), 9.16 (s, 2H) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 289,2387. Noteikts: 289,2372.

#### 1,3-Bis(3-butylimidazolio-1-il)propāna heksafluorfosfāts (**59b**)

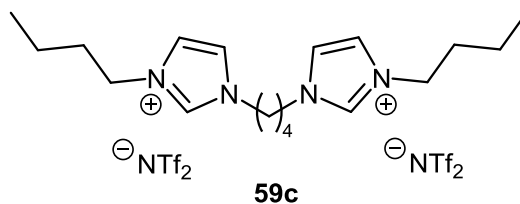


Savienojumu **59b** sintezēja no 1,3-bis(3-butylimidazolio-1-il)propāna dibromīda (**58a**) (4,50 g; 10,0 mmol) un KPF<sub>6</sub> (3,68 g; 20,0 mmol). Ieguva 4,59 g (79%) baltas, cietas vielas ar k.t. 96-97 °C (lit. [180] k.t. 96-98 °C).

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 0.92 (t, 6H, *J* = 7.4 Hz), 1.28 (sext, 4H, *J* = 7.6 Hz), 1.86-1.68 (m, 4H), 2.39 (quint, 2H, *J* = 7.1 Hz), 4.19 (dt, 8H, *J* = 19.3, 7.2 Hz), 7.80 (dt, 4H, *J* = 22.9, 1.7 Hz), 9.15 (s, 2H) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 289,2387. Noteikts: 289,2368.

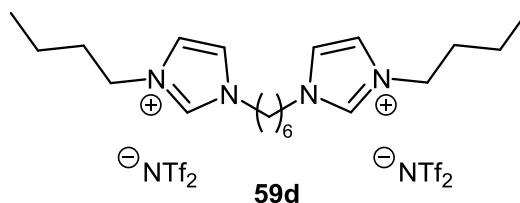
### 1,4-Bis(3-butylimidazolio-1-il)butāna bis(trifluormetilsulfonil)imīds (**59c**)



Savienojumu **59c** sintezēja no 1,4-bis(3-butylimidazolio-1-il)butāna dihlorīda (**58b**) (3,75 g; 10,0 mmol) un LiNTf<sub>2</sub> (5,74 g; 20,0 mmol). Ieguva 8,13 g (94%) viegli iedzeltena, viskoza šķidrums.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 0.91 (t, 6H, *J* = 7.4 Hz), 1.27 (sext, 4H, *J* = 7.5 Hz), 1.87-1.73 (m, 8H), 4.26-4.11 (m, 8H), 7.76 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 9.16 (s, 2H) m.d.;  
AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 303,2543. Noteikts: 303,2531.

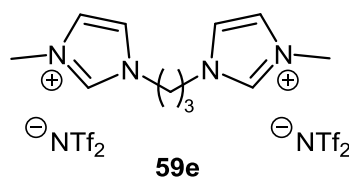
### 1,6-Bis(3-butylimidazolio-1-il)heksāna bis(trifluormetilsulfonil)imīds (**59d**)



Savienojumu **59d** sintezēja no 1,6-bis(3-butylimidazolio-1-il)heksāna dihlorīda (**58c**) (4,03 g; 10,0 mmol) un LiNTf<sub>2</sub> (5,74 g; 20,0 mmol). Ieguva 8,75 g (98%) viegli iedzeltena, viskoza šķidrums.

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 0.90 (t, 6H, *J* = 7.4 Hz), 1.36-1.17 (m, 8H), 1.84-1.74 (m, 8H), 4.23-4.09 (m, 8H), 7.77 (dt, 4H, *J* = 6.9, 1.8 Hz), 9.16 (s, 2H) m.d.;  
AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 331,2856. Noteikts: 331,2859.

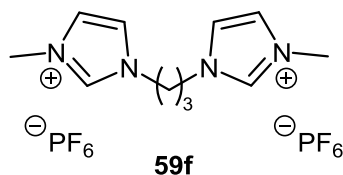
### 1,3-Bis(3-metilimidazolio-1-il)propāna bis(trifluormetilsulfonil)imīds (**59e**)



Savienojumu **59e** sintezēja no 1,3-bis(3-metilimidazolio-1-il)propāna dibromīda (**58d**) (3,66 g; 10,0 mmol) un LiNTf<sub>2</sub> (5,74 g; 20,0 mmol). Ieguva 6,52 g (85%) baltas, cietas vielas ar k.t. 49-50 °C.

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 2.36 (quint, 2H, *J* = 7.0 Hz), 3.86 (s, 6H), 4.20 (t, 4H, *J* = 7.0 Hz), 7.73 (s, 4H), 9.07 (s, 2H) m.d.;  
AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 205,1448. Noteikts: 205,1458.

### 1,3-Bis(3-metilimidazolio-1-il)propāna heksafluorfosfāts (59f)

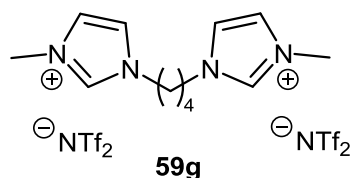


Savienojumu **59f** sintezēja no 1,3-bis(3-metilimidazolio-1-il)propāna dibromīda (**58d**) (3,66 g; 10,0 mmol) un KPF<sub>6</sub> (3,68 g; 20,0 mmol). Ieguva 4,12 g (83%) baltas, cietas vielas ar k.t. 135-136 °C (lit. [28] k.t. 131 °C).

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 2.36 (quint, 2H, *J* = 7.0 Hz), 3.86 (s, 6H), 4.20 (t, 4H, *J* = 6.9 Hz), 7.74 (s, 4H), 9.08 (s, 2H) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 205,1448. Noteikts: 205,1471.

### 1,4-Bis(3-metilimidazolio-1-il)butāna bis(trifluormetilsulfonil)imīds (59g)

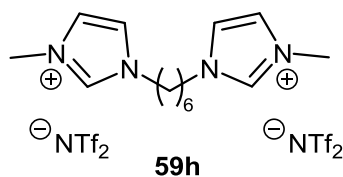


Savienojumu **59g** sintezēja no 1,4-bis(3-metilimidazolio-1-il)butāna dihlorīda (**58e**) (2,91 g; 10,0 mmol) un LiNTf<sub>2</sub> (5,74 g; 20,0 mmol). Ieguva 7,26 g (93%) baltas, cietas vielas ar k.t. 57-58 °C (lit. [181] k.t. 54-56 °C).

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 1.85-1.67 (m, 4H), 3.85 (s, 6H), 4.19 (t, 4H, *J* = 6.0 Hz), 7.72 (dt, 4H, *J* = 9.0, 1.8 Hz), 9.07 (s, 2H) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 219,1604. Noteikts: 219,1588.

### 1,6-Bis(3-metilimidazolio-1-il)heksāna bis(trifluormetilsulfonil)imīds (59h)



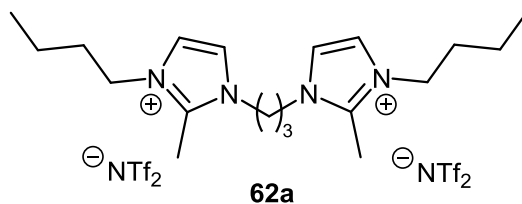
Savienojumu **59h** sintezēja no 1,6-bis(3-metilimidazolio-1-il)heksāna dihlorīda (**58f**) (3,19 g; 10,0 mmol) un LiNTf<sub>2</sub> (5,74 g; 20,0 mmol). Ieguva 7,45 g (92%) bezkrāsaina, viskoza šķidrums.

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 1.35-1.18 (m, 4H), 1.89-1.69 (m, 4H), 3.85 (s, 6H), 4.14 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz), 7.71 (dt, 4H, *J* = 17.3, 1.8 Hz), 9.08 (s, 2H) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 247,1917. Noteikts: 247,1901.



### 1,3-Bis(3-butil-2-metilimidazolio-1-il)propāna bis(trifluormetilsulfonil)imīds (62a)

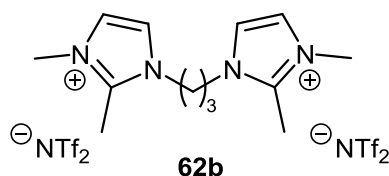


Savienojumu **62a** sintezēja no 1,3-bis(3-butil-2-metilimidazolio-1-il)propāna dibromīda (**61a**) (4,78 g; 10,0 mmol) un LiNTf<sub>2</sub> (5,74 g; 20,0 mmol). Ieguva 6,77 g (77%) viegli iedzeltēna, viskoza šķidrums.

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 0.92 (t, 6H, *J* = 7.4 Hz), 1.30 (sext, 4H, *J* = 7.5 Hz), 1.75-1.65 (m, 4H), 2.23 (quint, 2H, *J* = 7.5 Hz), 2.62 (s, 6H), 4.11 (t, 4H, *J* = 7.4 Hz), 4.17 (t, 4H, *J* = 7.6 Hz), 7.68 (dd, 4H, *J* = 20.5, 2.1 Hz) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 317,2700. Noteikts: 317,2682.

### 1,3-Bis(2,3-dimetilimidazolio-1-il)propāna bis(trifluormetilsulfonil)imīds (62b)

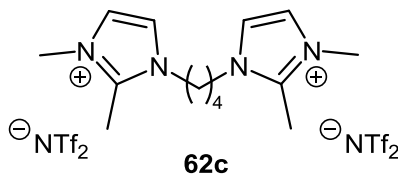


Savienojumu **62b** sintezēja no 1,3-bis(2,3-dimetilimidazolio-1-il)propāna dibromīda (**61b**) (3,94 g; 10,0 mmol) un LiNTf<sub>2</sub> (5,74 g; 20,0 mmol). Ieguva 7,39 g (93%) baltas, cietas vielas ar k.t. 90-91 °C (lit. [28] k.t. 90-91 °C).

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 2.20 (quint, 2H, *J* = 7.5 Hz), 2.59 (s, 6H), 3.75 (s, 6H), 4.17 (t, 4H, *J* = 7.5 Hz), 7.62 (dd, 4H, *J* = 12.7, 2.1 Hz) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 233,1761. Noteikts: 233,1762.

### 1,4-Bis(2,3-dimetilimidazolio-1-il)butāna bis(trifluormetilsulfonil)imīds (62c)

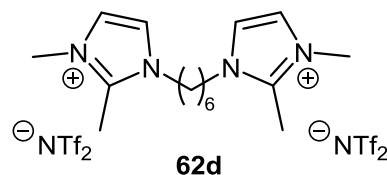


Savienojumu **62c** sintezēja no 1,4-bis(2,3-dimetilimidazolio-1-il)butāna dihlorīda (**61c**) (3,19 g; 10,0 mmol) un LiNTf<sub>2</sub> (5,74 g; 20,0 mmol). Ieguva 7,60 g (94%) baltas, cietas vielas ar k.t. 126-127 °C.

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 1.81-1.63 (m, 4H), 2.57 (s, 6H), 3.75 (s, 6H), 4.13 (s, 4H), 7.61 (dd, 4H, *J* = 7.5, 2.1 Hz) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 247,1917. Noteikts: 247,1924.

### 1,6-Bis(2,3-dimetilimidazolio-1-il)heksāna bis(trifluormetilsulfonil)imīds (62d)



Savienojumu **62d** sintezēja no 1,6-bis(2,3-dimetilimidazolio-1-il)heksāna dihlorīda (**61d**) (3,47 g; 10,0 mmol) un LiNTf<sub>2</sub> (5,74 g; 20,0 mmol). Ieguva 7,36 g (88%) bezkrāsaina, viskoza šķidrums.

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 1.29 (quint, 4H, *J* = 3.7 Hz), 1.76-1.62 (m, 4H), 2.57 (s, 6H), 3.74 (s, 6H), 4.09 (t, 4H, *J* = 7.3 Hz), 7.63-7.60 (m, 4H) m.d.;

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 275,2230. Noteikts: 275,2232.

#### 3.3.3. Dimetilfosfātu jonu šķidrumu sintēze

Visi sintezētie un žāvētie dimetilfosfātu JŠ tika uzglabāti eksikatorā virs P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

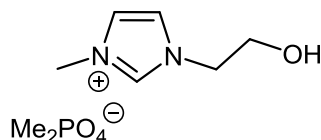
JŠ [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] un [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] ieguva saskaņā ar literatūrā [144] norādītu metodi.

#### Vispārīgais apraksts dimetilfosfātu jonu šķidrumu 77a-77b, 77d, 79a-79c, 80-81 un 86 sintēzei

Lai nodrošinātu bezkrāsainu dimetilfosfātu JŠ sintēzi, tiem atbilstošos izejvielu JŠ attīrīja ar aktīvo ogli atbilstoši literatūrā [178] norādītai metodei vai pārkristalizēja. Visus hlorīdjonus saturošos JŠ pirms to izmantošanas tālākā reakcijā žāvēja vakuumā (0,6 mbar, 60-100 °C, 12-24 stundas).

25 mL apaļkolbā, kura aprīkota ar deflegmatoru un CaCl<sub>2</sub> caurulīti, iesvēra hlorīdjonus saturošu monokatjonu JŠ (10,0 mmol) vai dikatjonu JŠ (5,0 mmol) un Me<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1,5-4,0 ekv.). Kolbas saturu, to intensīvi maisot, 2-8 stundas sildīja glicerīna vannā 82-120 °C temperatūrā. Iegūtajam tehniskajam produktam pielēja toluolu (5 mL) un maisot vārīja ~5 minūtes. Karsto toluola slāni dekantēja un procedūru atkārtoja vēl 4 reizes. No šķīdinātāja atlikuma atbrīvojās pazeminātā spiedienā un vielu žāvēja vakuumā (0,6 mbar, 100 °C, 8 stundas). Hlorīdjonu piemaisījumu klātbūtni visos sintezētajos JŠ pārbaudīja ar AgNO<sub>3</sub> testu.

### 1-(2-Hidroksietil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts $[(\text{HO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$



77a

Savienojumu  $[(\text{HO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  sintezēja no 1-(2-hidroksietil)-3-metilimidazolijs hlorīda  $[(\text{HO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  (1,63 g; 10,0 mmol) un  $\text{Me}_3\text{PO}_4$  (2,80 g; 20,0 mmol). Reakcijas maisījumu 2 stundas sildīja glicerīna vannā 110 °C temperatūrā. Ieguva 2,51 g (>99%) bezkrāsaina, viskoza šķidrums.

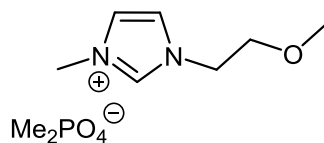
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 3.43 (dd, 6H,  $J = 10.6, 1.9$  Hz), 3.73 (t, 2H,  $J = 4.3$  Hz), 3.85 (s, 3H), 4.26 (t, 2H,  $J = 4.2$  Hz), 6.11 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.54 (s, 1H), 9.71 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 36.0, 52.0, 52.3, 52.4, 60.0, 122.9, 123.1, 138.0 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3086 (OH), 1570 (C=C), 1234 (P=O), 1038 (P-O);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}]^+$ : 127,0866. Noteikts: 127,0865.

### 1-(2-Metoksietil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts $[(\text{MeO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$



77b

Savienojumu  $[(\text{MeO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  sintezēja no 1-(2-metoksi)-3-metilimidazolijs hlorīda  $[(\text{MeO})^2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  (1,77 g; 10,0 mmol) un  $\text{Me}_3\text{PO}_4$  (2,80 g; 20,0 mmol). Reakcijas maisījumu 4 stundas sildīja glicerīna vannā 110 °C temperatūrā. Ieguva 2,65 g (>99%) bezkrāsaina, viskoza šķidrums.

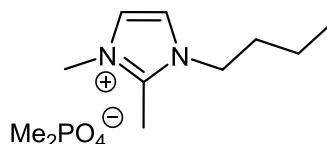
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 3.26 (d, 6H,  $J = 2.7$  Hz), 3.28 (s, 3H), 3.68 (t, 2H,  $J = 5.0$  Hz), 3.86 (s, 3H), 4.35 (t, 2H,  $J = 5.0$  Hz), 7.72 (dt, 2H,  $J = 13.6, 1.7$  Hz), 9.18 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 35.6, 48.5, 51.4, 51.5, 58.0, 69.7, 122.7, 123.5, 137.5 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1570 (C=C), 1241 (P=O), 1119 (C-O), 1040 (P-O);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}]^+$ : 141,1022. Noteikts: 141,1018.

### 1-Butil-2,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]



77d

Savienojumu [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] sintezēja no 1-butil-2,3-dimetilimidazolijs hlorīda [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im]Cl (1,89 g; 10,0 mmol) un Me<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2,10 g; 15,0 mmol). Reakcijas maisījumu 2 stundas sildīja glicerīna vannā 100 °C temperatūrā. Ieguva 2,76 g (>99%) baltas, cietas vielas ar k.t. 93 °C (noteikta ar DTA-TG).

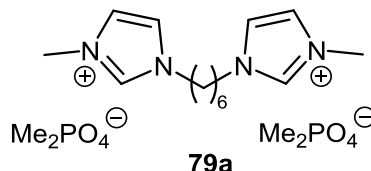
<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 0.90 (t, 3H, *J* = 7.4 Hz); 1.28 (quint, 2H, *J* = 7.5 Hz), 1.63-1.73 (m, 2H), 2.58 (s, 3H), 3.24 (d, 6H, *J* = 10.3 Hz), 3.75 (s, 3H), 4.11 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz), 7.66 (dd, 2H, *J* = 9.6, 2.0 Hz) m.d.;

<sup>13</sup>C-KMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 9.1, 13.4, 18.9, 31.2, 34.6, 47.2, 51.2, 120.9, 122.4, 144.2 m.d.;

FT-IS (ATR film, cm<sup>-1</sup>): 1588 (C=C), 1247 (P=O), 1045 (P-O);

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 153,1386. Noteikts: 153,1382.

### 1,6-Bis(3-metilimidazolio-1-il)heksāna bis(dimetilfosfāts) (79a)



79a

Savienojumu **79a** sintezēja no 1,6-bis(3-metilimidazolio-1-il)heksāna dihlorīda (**78a**) (1,60 g; 5,0 mmol) un Me<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2,10 g; 15,0 mmol). Reakcijas maisījumu 4 stundas sildīja glicerīna vannā 120 °C temperatūrā. Ieguva 2,50 g (>99%) bezkrāsaina, viskoza šķidrums.

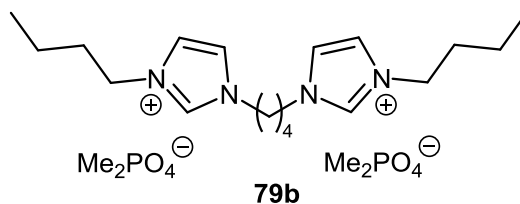
<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.39 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz), 1.91 (t, 4H, *J* = 6.9 Hz), 3.56 (d, 12H, *J* = 10.5 Hz), 4.00 (s, 6H), 4.31 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz), 7.37 (t, 2H, *J* = 1.7 Hz), 7.74 (t, 2H, *J* = 1.8 Hz), 10.56 (s, 2H) m.d.;

<sup>13</sup>C-KMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 24.6, 29.3, 36.2, 49.2, 52.7, 52.8, 122.8, 123.3, 138.7 m.d.;

FT-IS (ATR film, cm<sup>-1</sup>): 1570 (C=C), 1242 (P=O), 1040 (P-O);

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 247,1917. Noteikts: 247,1918.

### 1,4-Bis(3-butylimidazolio-1-il)butāna bis(dimetilfosfāts) (79b)



Savienojumu **79b** sintezēja no 1,4-bis(3-butylimidazolio-1-il)butāna dihlorīda (**78b**) (1,88 g; 5,0 mmol) un  $\text{Me}_3\text{PO}_4$  (2,80 g; 20,0 mmol). Reakcijas maisījumu 8 stundas sildīja glicerīna vannā 100 °C temperatūrā. Ieguva 2,77 g (>99%) bezkrāsaina, viskoza šķidrums.

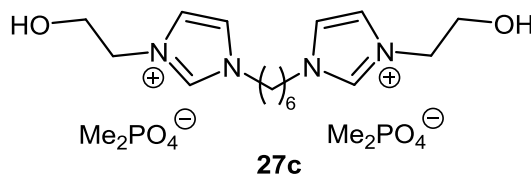
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ ): 0.89 (t, 6H,  $J = 7.4$  Hz), 1.27 (sext, 4H,  $J = 7.4$  Hz), 1.75-1.85 (m, 4H), 1.87 (s, 4H), 3.55 (d, 12H,  $J = 10.1$  Hz), 4.18 (t, 4H,  $J = 7.1$  Hz), 4.23 (s, 4H), 7.49 (d, 4H,  $J = 10.9$  Hz), 8.79 (s, 2H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 1,4-dioksāns,  $\delta$ ): 13.2, 19.4, 26.9, 31.8, 49.3, 50.0, 53.4, 122.8, 123.2, 135.9 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1662 (C=N), 1565 (C=C), 1241 (P=O), 1043 (P-O);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{N}_4]^+$ : 303,2543. Noteikts: 303,2545.

### 1,6-Bis[3-(2-hidroksietil)imidazolio-1-il]heksāna bis(dimetilfosfāts) (79c)



Savienojumu **79c** sintezēja no 1,6-bis[3-(2-hidroksietil)imidazolio-1-il]heksāna dihlorīda (**78c**) (1,90 g; 5,0 mmol) un  $\text{Me}_3\text{PO}_4$  (2,80 g; 20,0 mmol). Reakcijas maisījumu 2 stundas sildīja glicerīna vannā 120 °C temperatūrā. Ieguva 2,77 g (>99%) bezkrāsaina, viskoza šķidrums.

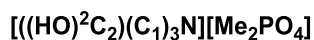
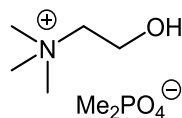
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 1.26 (t, 4H,  $J = 6.9$  Hz), 1.79 (t, 4H,  $J = 6.8$  Hz), 3.28 (d, 12H,  $J = 10.4$  Hz), 3.71 (t, 4H,  $J = 5.1$  Hz), 4.17 (t, 4H,  $J = 7.2$  Hz), 4.23 (t, 4H,  $J = 5.0$  Hz), 5.83 (s, 2H), 7.78 (dt, 4H,  $J = 9.9, 1.8$  Hz), 9.37 (s, 2H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 24.7, 29.0, 48.5, 51.5, 59.3, 122.1, 122.8, 136.8 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3200 (OH), 1565 (C=C), 1233 (P=O), 1038 (P-O);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2]^+$ : 307,2129. Noteikts: 307,2128.

**(2-Hidroksietil)trimetilamonija dimetilfosfāts [((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)(C<sub>1</sub>)<sub>3</sub>N][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]**



80

Savienojumu [((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)(C<sub>1</sub>)<sub>3</sub>N][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] sintezēja no (2-hidroksietil)trimetilamonija hlorīda [((HO)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>)(C<sub>1</sub>)<sub>3</sub>N]Cl (1,40 g; 10,0 mmol) un Me<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2,80 g; 20,0 mmol). Reakcijas maisījumu 2 stundas sildīja glicerīna vannā 110 °C temperatūrā. Ieguva 2,29 g (>99%) baltas, cietas vielas ar k.t. 55 °C (noteikta ar DTA-TG).

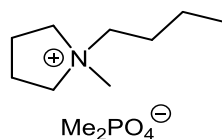
<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 3.13 (s, 9H), 3.29 (d, 6H, *J* = 10.4 Hz), 3.39-3.46 (m, 2H), 3.77-3.84 (m, 2H), 6.50 (s, 1H) m.d.;

<sup>13</sup>C-KMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 51.3, 51.4, 53.0, 53.1, 55.1, 67.0 m.d.;

FT-IS (ATR film, cm<sup>-1</sup>): 3152 (OH), 1232 (P=O), 1038 (P-O);

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>NO]<sup>+</sup>: 104,1070. Noteikts: 104,1077.

**1-Butil-1-metilpirolidīnija dimetilfosfāts [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]**



81

Savienojumu [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] sintezēja no 1-butil-1-metilpirolidīnija hlorīda [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr]Cl (1,78 g; 10,0 mmol) un Me<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2,10 g; 15,0 mmol). Reakcijas maisījumu 2 stundas sildīja glicerīna vannā 110 °C temperatūrā. Ieguva 2,65 g (>99%) baltas, cietas vielas (k.t. noteikšana ar DTA-TG bija apgrūtināta JŠ [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] izteikto higroskopisko īpašību dēļ).

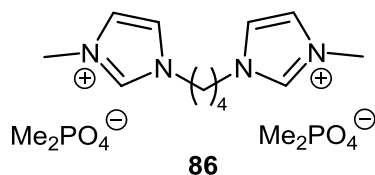
<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 0.92 (t, 3H, *J* = 7.4 Hz), 1.31 (sext, 2H, *J* = 7.5 Hz), 1.60-1.73 (m, 2H), 2.07 (s, 4H), 3.00 (s, 3H), 3.26 (d, 6H, *J* = 10.3 Hz), 3.31-3.38 (m, 2H), 3.40-3.55 (m, 4H) m.d.;

<sup>13</sup>C-KMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 13.5, 19.3, 21.0, 25.0, 47.3, 51.2, 62.7, 63.2 m.d.;

FT-IS (ATR film, cm<sup>-1</sup>): 1247 (P=O), 1045 (P-O);

AIMS (*m/z*): [M]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>N]<sup>+</sup>: 142,1590. Noteikts: 142,1594.

### 1,4-Bis(3-metilimidazolio-1-il)butāna bis(dimetilfosfāts) (**86**)



Savienojumu **86** sintezēja no 1,4-bis(3-metilimidazolio-1-il)butāna dihlorīda (**58e**) (1,46 g; 5,0 mmol) un  $\text{Me}_3\text{PO}_4$  (2,80 g; 20,0 mmol). Reakcijas maisījumu 4 stundas sildīja glicerīna vannā 110 °C temperatūrā. Ieguva 2,34 g (>99%) bezkrāsaina, viskoza šķidrums.

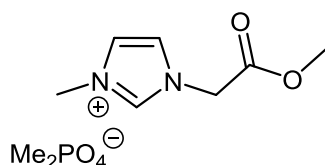
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ ): 1.79 (s, 4H), 3.28 (d, 12H,  $J = 10.3$  Hz), 3.86 (s, 6H), 4.24 (s, 4H), 7.72 (s, 2H), 7.82 (s, 2H), 9.47 (s, 2H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ ): 25.9, 35.7, 47.7, 51.3, 122.3, 123.6, 137.2 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1579 (C=C), 1241 (P=O), 1037 (P-O);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_4]^+$ : 219,1604. Noteikts: 219,1603.

### 1-(2-Metoksi-2-oksoetil)-3-metilimidazolijs dimetilfosfāts $[(\text{CO}_2\text{Me})^1\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$



**77c**

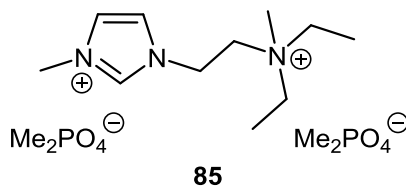
25 mL apaļkolbā iesvēra 1-(2-metoksi-2-oksoetil)-3-metilimidazolijs hlorīdu  $[(\text{CO}_2\text{Me})^1\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$  (1,91 g; 10,0 mmol) un  $\text{Me}_3\text{PO}_4$  (2,80 g; 20,0 mmol), ko iešķīdināja MeCN (4 mL). Reakcijas maisījumu 2 stundas vārīja ar atces dzesinātāju, kas savienots ar  $\text{CaCl}_2$  caurulīti, tad ietvaicēja pazeminātā spiedienā un kolbas saturu, to intensīvi maisot, istabas temperatūrā mazgāja ar toluolu ( $5 \times 5$  mL). No šķīdinātāja atlikuma atbrīvojās pazeminātā spiedienā un dzeltenu eļļu attīrīja ar aktīvo ogli MeOH šķīdumā saskaņā ar literatūrā [178] norādītu metodi. Hlorīdjonu piemaisījumu klātbūtni JŠ pārbaudīja ar  $\text{AgNO}_3$  testu. Produktu žāvēja vakuumā virs  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,6 mbar, ist. t., 24 stundas) un ieguva 2,76 g (98%) savienojuma  $[(\text{CO}_2\text{Me})^1\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  kā bezkrāsainu, viskozu šķidrumu.

$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ ): 3.24 (d, 6H,  $J = 10.3$  Hz), 3.75 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 5.27 (s, 2H), 7.73 (s, 2H), 9.18 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ ): 35.8, 49.3, 51.2, 51.3, 52.7, 123.4, 123.8, 138.3, 167.6 m.d.;

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ : 155,0815. Noteikts: 155,0805.

### 1-[2-(Dietilmetilamonija)etil]-3-metilimidazolijs bis(dimetilfosfāts) (**85**)



25 mL apaļkolbā iesvēra 1-[2-(dietilamino)etil]-3-metilimidazolijs hlorīdu  $[(Et_2N)^2C_2C_1im]Cl$  (3,89 g; 17,9 mmol) un  $Me_3PO_4$  (7,51 g; 53,6 mmol), ko iešķīdināja MeCN (7 mL). Reakcijas maisījumu 72 stundas sildīja glicerīna vannā 80 °C temperatūrā un pēc tam ietvaicēja pazeminātā spiedienā. Kolbas saturu, intensīvi maisot, istabas temperatūrā mazgāja ar dietilēteri (5 mL). Tā slāni dekantēja, JŠ pielēja toluolu (5 mL) un maisot vārīja ~5 minūtes. Karsto toluola slāni dekantēja un procedūru atkārtoja vēl 6 reizes. No šķīdinātāja atlikuma atbrīvojās pazeminātā spiedienā un vielu žāvēja vakuumā (0,6 mbar, 80 °C, 12 stundas). Ieguva 7,94 g (99%) savienojuma **85** kā baltu, cietu vielu ar k.t. 79 °C (noteikta ar DTA-TG).

$^1H$ -KMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 1.36 (t, 6H,  $J = 7.2$  Hz), 3.27 (s, 3H), 3.55 (d, 12H,  $J = 10.5$  Hz), 3.67-3.58 (m, 2H), 3.79-3.68 (m, 2H), 3.91 (s, 3H), 4.28-4.19 (m, 2H), 5.25-5.16 (m, 2H), 7.15 (s, 1H), 8.86 (s, 1H), 10.67 (s, 1H) m.d.;

$^{13}C$ -KMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 8.2, 36.4, 42.5, 47.4, 52.6, 52.7, 57.2, 59.7, 122.4, 125.8, 139.7 m.d.;

FT-IS (ATR film,  $cm^{-1}$ ): 1579 (C=C), 1240 (P=O), 1036 (P-O);

AIMS ( $m/z$ ):  $[M]^+$  aprēķināts  $[C_{11}H_{22}N_3]^+$ : 196,1814. Noteikts: 196,1790.

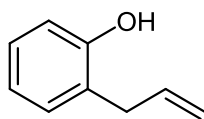
### 3.4. Klaizena pārgrupēšanās dikatjonu jonu šķīdumu klātienē

Klaizena pārgrupēšanos veica saskaņā ar literatūrā [59] norādītas metodes modifikāciju. 25 mL apaļkolbā iesvēra alilfenilēteri (**54**) (200 mg; 1,5 mmol), bifenilu (46 mg; 0,3 mmol) un atbilstošo dikatjonu JŠ (1,5 mmol). Reakcijas maisījumu sildīja Vuda vannā 250 °C temperatūrā un dažādos laika intervālos (pēc 5, 10, 20, 30 un 60 minūtēm) ar Pastēra pipeti ņēma 1-2 pilienus reakcijas maisījuma, ko ekstrahēja ar dietilēteri. Apvienotos ekstraktus analizēja ar GH.

Lai raksturotu produktu **55**, veica atkārtotu alilfenilētera (**54**) pārgrupēšanos (60 minūtes) JŠ **59a** klātienē bez standarta (bifenila) izmantošanas. Pēc reakcijas maisījuma atzdesēšanas līdz istabas temperatūrai to ekstrahēja ar dietilēteri ( $5 \times 5$  mL), apvienotos ekstraktus ietvaicēja pazeminātā spiedienā un iegūto iedzeltenu eļļu attīrīja ar kolonnu



hromatogrāfiju (eluents MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gradienta apstākļos). Ieguva 106 mg (53%) savienojuma **55** kā bezkrāsainu šķidrumu.



**55**

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 3.43 (d, 2H, *J* = 6.4 Hz), 4.95 (s, 1H), 5.21-5.14 (m, 2H), 6.10-5.97 (m, 1H), 6.82 (dd, 1H, *J* = 7.9, 1.1 Hz), 6.90 (td, 1H, *J* = 7.4, 1.2 Hz), 7.17-7.09 (m, 2H) m.d.;

GH-MS (*m/z*, %): 134 (100, M<sup>+</sup>), 119 (41), 115 (39), 91 (49), 77 (36).

### 3.5. Knēvenāgela kondensācija jonu šķidrumu vidē

#### 3.5.1. Knēvenāgela kondensācijas kinētikas pētījumi monokatjonu jonu šķidrumu vidē

Visus JŠ pirms to izmantošanas kinētikas pētījumos attīrīja ar aktīvo ogli un kolonnu hromatogrāfiju, kā nekustīgo fāzi lietojot bāzisko alumīnija oksīdu [178, 182]. Lai pilnībā atbrīvotos no sīkdispersiem piemaisījumiem, JŠ šķīdumu sausā MeOH vai CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> filtrēja caur PTFE filtru (poru diametrs 0.45 μm). Filtrātu ietvaicēja pazeminātā spiedienā un JŠ žāvēja vakuumā (0,6 mbar, 65 °C, 12 stundas).

Attiecīgo JŠ Kamleta-Tafta parametrus  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  noteica saskaņā ar literatūrā [103] aprakstītu metodi.

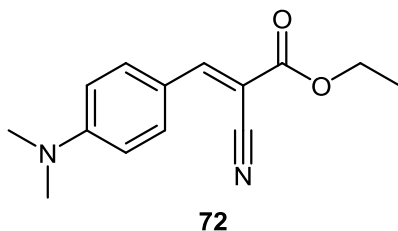
Knēvenāgela kondensāciju veica reakcijas šūnā, kas aprīkota ar termostatu. Iepriekš izkarsētā šūnā iesvēra 4-(dimetilamino)benzaldehīdu (**71**) (120 mg; 0,8 mmol), ko, sildot 80 °C temperatūrā un intensīvi maisot, argona plūsmā iešķīdināja atbilstošajā JŠ (2 mL). Tūlīt pēc ciānetiķestera (**7**) (91 mg, 86 μL, 0,8 mmol) pievienošanas uzsāka laika atskaiti un dažādos laika intervālos ar 100 μL šļirci ņēma reakcijas maisījuma paraugus (katru 80-100 μL), ko -10 °C temperatūrā ekstrahēja ar EtOAc un piesātināta NaCl ūdens šķīduma maisījumu (1 mL, tilpumu attiecība 3:1). EtOAc slāni atdalīja un ūdens slāni -10 °C temperatūrā atkārtoti ekstrahēja ar vairākām EtOAc porcijām (9 × 1 mL). Apvienotajiem ekstraktiem pievienoja bifenila standartšķīdumu EtOAc (60-100 μL), iegūto maisījumu ietvaicēja 30 °C temperatūrā pazeminātā spiedienā līdz ~1 mL tilpumam un paraugu analizēja ar GH.

3.5.2. *Knēvenāgela kondensācija jonu šķīdumu [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Cl, [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], [(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl un 85-86 vidē*

25 mL apaļkolbā iesvēra 4-(dimetilamino)benzaldehydu (**71**) (120 mg; 0,8 mmol), ko, sildot glicerīna vannā 80 °C temperatūrā un intensīvi maisot, iešķīdināja atbilstošajā JŠ (8,0 mmol). Tūlīt pēc ciānētiķestera (**7**) (91 mg, 86 μL, 0,8 mmol) pievienošanas uzsāka laika atskaiti un dažādos laika intervālos ar Pastēra pipeti ņēma 1-2 pilienus reakcijas maisījuma, ko -10 °C temperatūrā ekstrahēja ar EtOAc un piesātināta NaCl ūdens šķīduma maisījumu (1 mL, tilpumu attiecība 3:1). EtOAc slāni atdalīja un ūdens slāni -10 °C temperatūrā atkārtoti ekstrahēja ar vairākām EtOAc porcijām (9 × 1 mL). Apvienotos ekstraktus ietvaicēja 30 °C temperatūrā pazeminātā spiedienā līdz ~1 mL tilpumam un paraugu analizēja ar GH.

Lai pārlicinātos par 4-(dimetilamino)benzaldehyda (**71**) ar GH noteiktās konversijas (skat. 2.4. apakšnodaļu) ticamību, Knēvenāgela kondensāciju JŠ [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], [(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl, un **85-86** vidē veica atkārtoti un noteica izdalītā produkta iznākumu. Pēc 40 minūšu ilgas maisīšanas 80 °C temperatūrā, kolbas saturam pievienoja aukstu, destilētu ūdeni (10 mL), radušās nogulsnes filtrēja un uz filtra mazgāja ar destilētu ūdeni (10 mL). Produktu pārkristalizēja no EtOH/H<sub>2</sub>O un žāvēja vakuumā (0,6 mbar, 65 °C, 2 stundas). Izolētā produkta **20** iznākumi bija saskaņā ar 4-(dimetilamino)benzaldehyda (**71**) konversiju, kas noteikta ar GH.

**Etil-(E)-2-ciano-3-[4-(dimetilamino)fenil]prop-2-ēnoāts (72)**



JŠ [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>im][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (1,78 g; 8,0 mmol): ieguva 186 mg (93%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 125-126 °C (lit. [183] k.t. 125-126 °C);

JŠ [(Et<sub>2</sub>N)<sup>2</sup>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]Cl (1,74 g; 8,0 mmol): ieguva 160 mg (80%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 125-126 °C (lit. [183] k.t. 125-126 °C);

JŠ **85** (3,58 g; 8,0 mmol): ieguva 188 mg (94%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 125-126 °C (lit. [183] k.t. 125-126 °C);

JŠ **86** (3,76 g; 8,0 mmol): ieguva 174 mg (87%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 125-126 °C (lit. [183] k.t. 125-126 °C);

<sup>1</sup>H-HMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.37 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz), 3.10 (s, 6H), 4.33 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 6.72-6.66 (m, 2H), 7.96-7.90 (m, 2H), 8.07 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 14.4, 40.2, 62.0, 94.3, 111.7, 117.7, 119.6, 134.2, 153.7, 154.6, 164.4 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2208 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1701 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1610 ( $\text{C}=\text{C}$ );

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ : 245,1285. Noteikts: 245,1286.

### 3.6. 1,4-Dihidropiridīnu sintēze dimetilfosfātu jonu šķīdumos

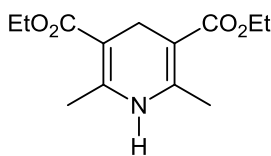
#### Vispārīgais apraksts 1,4-dihidropiridīnu **89a-89m** sintēzei jonu šķīdumu vidē

25 mL apaļkolbā iesvēra acetetiķesteri (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), aldehīdu **88** (3,15 mmol),  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0,36 g; 4,73 mmol) un JŠ (6,30 mmol) un reakcijas maisījumu 3 stundas sildīja glicerīna vannā 80 °C temperatūrā. Pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai kolbas saturam pievienoja destilētu ūdeni (15 mL) un iegūto kēpīgo masu lēni maisīja, līdz izveidojās nogulsnes. Tās filtrēja, uz filtra mazgāja ar destilētu ūdeni (15 mL) un pārkristalizēja no EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  maisījuma (tilpumu attiecība 3:1). Produktu žāvēja vakuumā (0,6 mbar, 45 °C, 2 stundas).

JŠ  $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$  izmantošanas gadījumā reakcijas maisījumu pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai ekstrahēja ar *tert*-butilmetilēteri ( $7 \times 5$  mL). Apvienotos ekstraktus 24 stundas žāvēja uz b/ū  $\text{MgSO}_4$ , filtrēja un ietvaicēja pazeminātā spiedienā. Produkta izdalīšanai no JŠ  $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$  vides, kolbas saturam pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai pievienoja ledusaukstu EtOH (1 mL), maisījumu 2 stundas izturēja -20 °C temperatūrā un radušās nogulsnes filtrēja. Abos hidrofobo JŠ gadījumos tehnisko produktu attīrīja saskaņā ar vispārīgo sintēzes aprakstu.

Tālāk sniegti  $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$  vidē (1,66 g; 6,30 mmol) sintezēto 1,4-DHP analīžu dati.

#### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetilpiridīn-3,5-dikarboksilāts (**89a**)



**89a**

Savienojumu **89a** sintezēja no acetetiķesteri (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), urotropīna (**90**) (0,44 g; 3,15 mmol) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0,36 g; 4,73 mmol). Pēc pārkristalizēšanas no EtOH ieguva 0,66 g (83%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 173-175 °C (lit. [184] k.t. 176 °C).

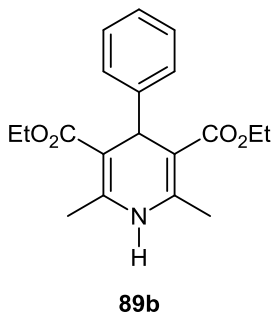
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 1.18 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 2.11 (s, 6H), 3.11 (s, 2H), 4.05 (q, 4H,  $J = 7.1$  Hz), 8.26 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 14.4, 17.9, 24.7, 58.9, 97.0, 146.5, 167.1 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3348 (NH), 1691 (C=O), 1648 (C=C);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NO}_4]^+$ : 254,1387. Noteikts: 254,1387.

#### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-fenilpiridīn-3,5-dikarboksilāts (**89b**)



Savienojumu **89b** sintezēja no acetetiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), benzaldehīda (**88b**) (0,33 g; 3,15 mmol) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,63 g (61%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 156-158 °C (lit. [185] k.t. 156-158 °C).

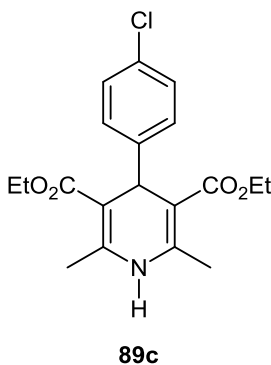
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.12 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 2.25 (s, 6H), 4.06-3.90 (m, 4H), 4.86 (s, 1H), 7.24-7.04 (m, 5H), 8.79 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 14.2, 18.2, 59.0, 101.8, 125.9, 127.3, 127.8, 145.3, 148.1, 166.9 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3340 (NH), 1686 (C=O), 1649 (C=C);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NO}_4]^+$ : 330,1700. Noteikts: 330,1701.

#### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(4-hlorfenil)piridīn-3,5-dikarboksilāts (**89c**)



Savienojumu **89c** sintezēja no acetetiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), 4-hlorbenzaldehīda (**88c**) (0,44 g; 3,15 mmol) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,92 g (80%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 145-147 °C (lit. [185] k.t. 145-147 °C).

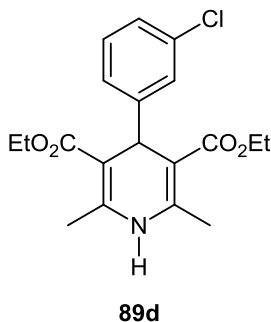
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.12 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 2.25 (s, 6H), 4.05-3.91 (m, 4H), 4.84 (s, 1H), 7.20 (dd, 4H,  $J = 43.1, 8.4$  Hz), 8.84 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 14.2, 18.2, 38.5, 59.1, 101.5, 127.8, 129.2, 130.4, 145.6, 147.1, 166.8 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3357 (NH), 1694 (C=O), 1650 (C=C);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClNO}_4]^+$ : 364,1310. Noteikts: 364,1308.

#### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(3-hlorfenil)piridīn-3,5-dikarboksilāts (**89d**)



Savienojumu **89d** sintezēja no acetetiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), 3-hlorbenzaldehyda (**88d**) (0,44 g; 3,15 mmol) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,76 g (66%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 136-138 °C (lit. [185] k.t. 140-142 °C).

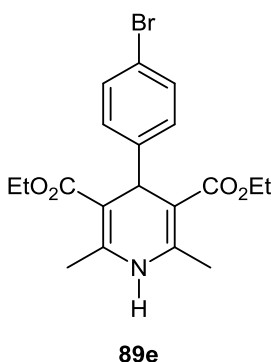
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.13 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 2.26 (s, 6H), 4.07-3.91 (m, 4H), 4.84 (s, 1H), 7.20-7.08 (m, 3H), 7.25 (t, 1H,  $J = 7.7$  Hz), 8.88 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 14.1, 18.2, 18.3, 59.1, 101.3, 125.9, 126.1, 127.2, 129.9, 132.3, 145.9, 150.5, 166.7 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3320 (NH), 1701 (C=O), 1648 (C=C);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClNO}_4]^+$ : 364,1310. Noteikts: 364,1312.

#### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(4-bromfenil)piridīn-3,5-dikarboksilāts (**89e**)



Savienojumu **89e** sintezēja no acetetiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), 4-brombenzaldehyda (**88e**) (0,58 g; 3,15 mmol) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,94 g (73%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 160-162 °C (lit. [186] k.t. 160-162 °C).

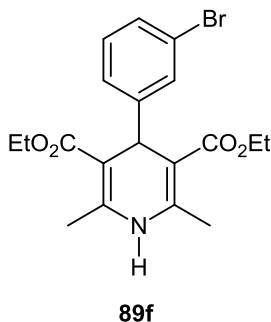
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.13 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 2.25 (s, 6H), 4.05-3.90 (m, 4H), 4.82 (s, 1H), 7.24 (dd, 4H,  $J = 120.6, 8.4$  Hz), 8.84 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 14.2, 18.2, 59.1, 101.4, 118.9, 129.6, 130.7, 145.6, 147.5, 166.7 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3359 (NH), 1692 (C=O), 1650 (C=C);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BrNO}_4\text{Na}]^+$ : 430,0624. Noteikts: 430,0617.

#### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(3-bromfenil)piridīn-3,5-dikarboksilāts (**89f**)



Savienojumu **89f** sintezēja no acetetiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), 3-brombenzaldehyda (**88f**) (0,58 g; 3,15 mmol) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,94 g (73%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 113-115 °C (lit. [187] k.t. 115-117 °C).

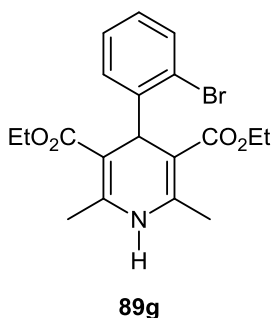
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.13 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 2.26 (s, 6H), 4.07-3.93 (m, 4H), 4.83 (s, 1H), 7.21-7.11 (m, 2H), 7.32-7.26 (m, 2H), 8.88 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 14.1, 18.2, 59.1, 101.3, 109.6, 121.0, 126.4, 128.7, 130.2, 145.9, 150.8, 166.7 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3322 (NH), 1700 (C=O), 1648 (C=C);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BrNO}_4]^+$ : 408,0805. Noteikts: 408,0798.

#### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(2-bromfenil)piridīn-3,5-dikarboksilāts (**89g**)



Savienojumu **89g** sintezēja no acetetiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), 2-brombenzaldehyda (**88g**) (0,58 g; 3,15 mmol) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,91 g (71%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 131-134 °C (lit. [188] k.t. 140-141 °C).

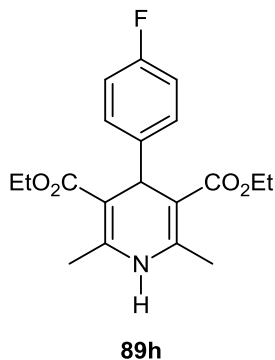
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.10 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 2.22 (s, 6H), 4.04-3.91 (m, 4H), 5.20 (s, 1H), 7.01 (td, 1H,  $J = 7.9, 1.7$  Hz), 7.25 (t, 1H,  $J = 7.4$  Hz), 7.32 (dd, 1H,  $J = 7.8, 1.7$  Hz), 7.41 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz), 8.81 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 14.3, 18.1, 18.2, 58.9, 102.1, 121.6, 127.8, 131.3, 132.3, 145.1, 148.1, 166.9 m.d.;

FT-IS (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3324 (NH), 1696 (C=O), 1670 (C=C);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BrNO}_4]^+$ : 408,0805. Noteikts: 408,0804.

#### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(4-fluorfenil)piridīn-3,5-dikarboksilāts (**89h**)



Savienojumu **89h** sintezēja no acetetiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), 4-fluorbenzaldehyda (**88h**) (0,39 g; 3,15 mmol) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,68 g (62%) bāli dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 147-149 °C (lit. [189] k.t. 147-149 °C).

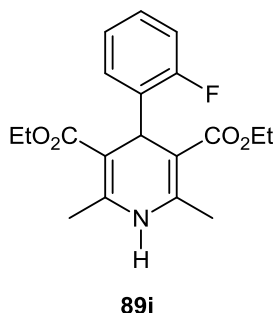
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.12 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 2.26 (s, 6H), 4.06-3.91 (m, 4H), 4.85 (s, 1H), 7.01 (t, 2H,  $J = 8.9$  Hz), 7.20-7.11 (m, 2H), 8.82 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 14.2, 18.2, 38.3, 59.0, 101.8, 114.4, 129.1, 144.4, 145.4, 160.6, 166.8 m.d.;

FT-IS (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3341 (NH), 1686 (C=O), 1650 (C=C), 1090 (C-F);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FNO}_4]^+$ : 348,1606. Noteikts: 348,1595.

#### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(2-fluorfenil)piridīn-3,5-dikarboksilāts (**89i**)



Savienojumu **89i** sintezēja no acetetiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), 2-fluorbenzaldehyda (**88i**) (0,39 g; 3,15 mmol) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,70 g (64%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 156-159 °C (lit. [190] k.t. 148-152 °C).

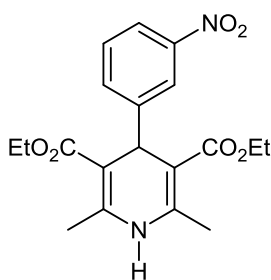
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.08 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 2.24 (s, 6H), 4.00-3.85 (m, 4H), 5.11 (s, 1H), 7.07-6.92 (m, 2H), 7.17-7.08 (m, 1H), 8.80 (s, 1H), 7.22 (td, 1H,  $J = 7.6, 1.7$  Hz) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 13.9, 18.1, 33.2, 58.9, 101.1, 114.7, 124.0, 127.8, 130.7, 135.6, 145.7, 157.4, 159.9, 166.7 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3330 (NH), 1692 (C=O), 1650 (C=C), 1093 (C-F);

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FNO}_4]^+$ : 348,1606. Noteikts: 348,1602.

### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(3-nitrofenil)piridīn-3,5-dikarboksilāts (**89j**)



**89j**

Savienojumu **89j** sintezēja no acetetiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), 3-nitrobenzaldehyda (**88j**) (0,48 g; 3,15 mmol) un  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,75 g (64%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 156-158 °C (lit. [187] k.t. 158-160 °C).

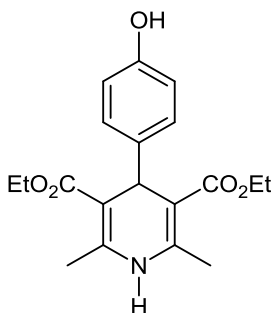
$^1\text{H}$ -KMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.12 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 2.28 (s, 6H), 4.06-3.89 (m, 4H), 4.97 (s, 1H), 7.53 (d, 1H,  $J = 7.7$  Hz), 7.61 (d, 1H,  $J = 7.7$  Hz), 8.03-7.94 (m, 2H), 8.99 (s, 1H) m.d.;

$^{13}\text{C}$ -KMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 14.1, 18.2, 59.2, 101.1, 121.1, 121.9, 129.6, 134.2, 146.4, 147.4, 150.3, 166.5 m.d.;

FT-IR (ATR film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3344 (NH), 1704 (C=O), 1644 (C=C), 1523 ( $\text{NO}_2$ );

AIMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  aprēķināts  $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_6]^+$ : 375,1551. Noteikts: 375,1551.

### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(4-hidroksifenil)piridīn-3,5-dikarboksilāts (**89k**)



**89k**



Savienojumu **89k** sintezēja no acetetiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), 4-hidroksibenzaldehīda (**88k**) (0,38 g; 3,15 mmol) un NH<sub>4</sub>OAc (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,56 g (51%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 226-228 °C (lit. [191] k.t. 225-229 °C).

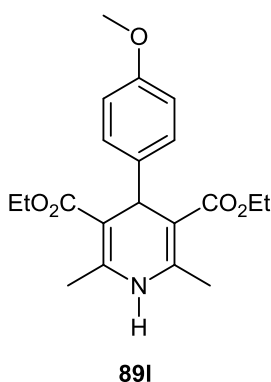
<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 1.13 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 2.23 (s, 6H), 4.05-3.90 (m, 4H), 4.74 (s, 1H), 6.75 (dd, 4H, *J* = 140.9, 8.5 Hz), 8.69 (s, 1H), 9.05 (s, 1H) m.d.;

<sup>13</sup>C-KMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 14.2, 18.2, 37.9, 58.9, 102.3, 114.5, 128.3, 138.9, 144.7, 155.4, 167.1 m.d.;

FT-IR (ATR film, cm<sup>-1</sup>): 3345 (NH, OH), 1700 (C=O), 1655 (C=C);

AIMS (*m/z*): [M+H]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>5</sub>]<sup>+</sup>: 346,1649. Noteikts: 346,1652.

#### Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(4-metoksifenil)piridīn-3,5-dikarboksilāts (**89l**)



Savienojumu **89l** sintezēja no acetetiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), 4-metoksibenzaldehīda (**88l**) (0,43 g; 3,15 mmol) un NH<sub>4</sub>OAc (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,68 g (60%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 155-157 °C (lit. [192] k.t. 156 °C).

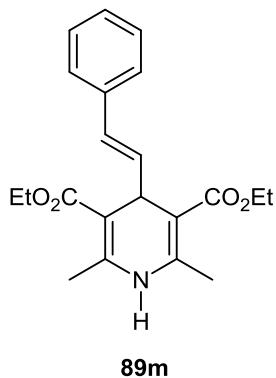
<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 1.13 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 2.24 (s, 6H), 3.67 (s, 3H), 4.05-3.91 (m, 4H), 4.79 (s, 1H), 6.90 (dd, 4H, *J* = 117.3, 8.7 Hz), 8.74 (s, 1H) m.d.;

<sup>13</sup>C-KMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 14.2, 18.2, 37.9, 54.9, 58.9, 102.1, 113.2, 128.3, 140.5, 145.0, 157.4, 167.0 m.d.;

FT-IR (ATR film, cm<sup>-1</sup>): 3340 (NH), 1687 (C=O), 1648 (C=C), 1252 (H<sub>3</sub>C-O);

AIMS (*m/z*): [M+H]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>5</sub>]<sup>+</sup>: 360,1805. Noteikts: 360,1818.

**Dietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(2-feniletēnil)piridīn-3,5-dikarboksilāts (89m)**



Savienojumu **89m** sintezēja no acetatiķestera (**87**) (0,82 g; 6,30 mmol), *trans*-3-fenil-2-propenāls (**88m**) (0,42 g; 3,15 mmol) un NH<sub>4</sub>OAc (0,36 g; 4,73 mmol). Ieguva 0,56 g (50%) dzeltenas, cietas vielas ar k.t. 141-142 °C (lit. [193] k.t. 141-143 °C).

<sup>1</sup>H-KMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 1.19 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 2.25 (s, 6H), 4.16-3.99 (m, 4H), 4.46 (d, 1H, *J* = 5.3 Hz), 6.14-5.99 (m, 2H), 7.32-7.13 (m, 5H), 8.81 (s, 1H) m.d.;

<sup>13</sup>C-KMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ): 14.4, 18.2, 36.0, 59.0, 99.2, 126.0, 126.9, 127.1, 128.5, 132.2, 137.1, 146.3, 166.8 m.d.;

FT-IR (ATR film, cm<sup>-1</sup>): 3334 (NH), 1687 (C=O), 1639 (C=C);

AIMS (*m/z*): [M+H]<sup>+</sup> aprēķināts [C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 356,1856. Noteikts: 356,1853.

## SECINĀJUMI

1. Alilfenilētera Klaizena pārgrupēšanai ir piemēroti imidazolija C<sup>2</sup>-H saiti un [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anjonu saturoši dikatjonu jonu šķidrums, un to katjonu struktūras izveidē vēlams šāds pamatprincips – jo īsāka ir imidazolija 3. vietas alkilķēde (R), jo garākai jābūt katjonus saistošajai alkilķēdei (-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-) un otrādi.
2. Dikatjonu jonu šķidrumu katjonu-anjonu sadarbība kļūst stiprāka, palielinoties anjona nukleofilumam šādā secībā: [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> < [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup>.
3. Knēvenāgela kondensācija monokatjonu jonu šķidrumu vidē atbilst otrās pakāpes reakcijai, kuras parciālā pakāpe attiecībā pret katru no izejvielām ir 1.
4. <sup>1</sup>H KMR spektroskopijas mērījumu un solvatācijas enerģijas lineārās regresijas analīzes (LSER) rezultāti norāda, ka Kamleta-Tafta parametrs β, kas raksturo ūdeņraža saišu bāziskumu, ir sekmīgai Knēvenāgela kondensācijas norisei nozīmīgākais jonu šķidrumu raksturlielums. 4-(Dimetilamino)benzaldehīda un ciānetiķestera reakcijas ātruma konstante k<sub>2</sub> pieaug, palielinoties jonu šķidruma β, un mazākā β vērtība, kas vēl ļauj veikt Knēvenāgela kondensāciju bez papildus katalizatora, ir aptuveni 0,77.
5. Bāzisku jonu šķidrumu veicinātas Knēvenāgela kondensācijas pamatā ir to anjonu iesaistīšanās ūdeņraža saišu veidošanā ar aktīvu metilēngrupu saturošo savienojumu.
6. Par Knēvenāgela kondensācijai piemērotiem šķīdinātājiem, kas nodrošina augstus produkta iznākumus, uzskatāmi gan monokatjonu, gan dikatjonu jonu šķidrums ar [Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anjonu.
7. Dimetilfosfātu jonu šķidrumus iespējams iegūt tiem atbilstošo hlorīdu reakcijā ar trimetilfosfātu. Metodes priekšrocības ir iespēja izvairīties no gariem sintēzes ceļiem un starpproduktu attīrīšanas, augsti produkta iznākumi (>99%) un tīrība, kā arī izmantoto substrātu strukturālā daudzveidība, vieglā pieejamība un vairumā gadījumu arī zemās izmaksas.
8. Dimetilfosfātu jonu šķidrumu sintēze anjona apmaiņas ceļā ļauj iegūt 2-hidroksietil-, 2-metoksietil- un 2-metoksi-2-oksoetil- grupas saturošus savienojumus, kas, salīdzinot ar nefunkcionalizētiem jonu šķidrumiem, uzskatāmi par videi draudzīgākiem šķīdinātājiem.
9. Jonu šķidrums ar [Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anjonu ir piemēroti arī 1,4-dihidropiridīnu sintēzei. To vidē iegūto produktu augstākus iznākumus nodrošina aromātiskie aldehīdi ar negatīvu indukcijas efektu veicinošiem aizvietotājiem (-F, -Cl, -Br).

## IZMANTOTĀ LITERĀTŪRA

1. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008; Vol. 1, pp 1–355.
2. Hallett, J. P.; Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576.
3. Plechkova N. V.; Seddon, K. R. Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
4. Zhou, Q.; Lu, X.; Zhang, S.; Guo, L. Physicochemical Properties of Ionic Liquids. In: *Ionic Liquids further UnCOILed: Critical Expert Overviews*; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., Eds.; Wiley: Hoboken, 2014; pp 275–307.
5. Frade, R. F. M.; Afonso, C. A. M. Impact of Ionic Liquids in Environment and Humans: An Overview. *Hum. Exp. Toxicol.* **2010**, *29*, 1038–1054.
6. Egorova, K. S.; Ananikov, V. P. Toxicity of Ionic Liquids: Eco(cyto)activity as Complicated, but Unavoidable Parameter for Task-Specific Optimization. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 336–360.
7. Samorì, C.; Malferrari, D.; Valbonesi, P.; Montecavalli, A.; Moretti, F.; Galletti, P.; Sartor, G.; Tagliavini, E.; Fabbri, E.; Pasteris, A. Introduction of Oxygenated Side Chain into Imidazolium Ionic Liquids: Evaluation of the Effects at Different Biological Organization Levels. *Ecotox. Environ. Safe.* **2010**, *73*, 1456–1464.
8. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629.
9. Graham, C. M.; Anderson, J. L. Ionic Liquids in Separation Science. In: *Ionic Liquids further UnCOILed: Critical Expert Overviews*; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., Eds.; Wiley: Hoboken, 2013; pp 87–118.
10. Zhang, M.; Mallik, A. K.; Takafuji, M.; Ihara, H.; Qiu, H. Versatile Ligands for High-Performance Liquid Chromatography: An Overview of Ionic Liquid-Functionalized Stationary Phases. *Anal. Chim. Acta* **2015**, DOI: 10.1016/j.aca.2015.04.022.
11. Pena-Pereira, F.; Namieśnik, J. Ionic Liquids and Deep Eutectic Mixtures: Sustainable Solvents for Extraction Processes. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1784–1800.
12. Ho, T. D.; Zhang, C.; Hantao, L. W.; Anderson, J. L. Ionic Liquids in Analytical Chemistry: Fundamentals, Advances, and Perspectives. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 262–285.

13. da Costa Lopes, A. M.; Bogel-Lukasik, R. Acidic Ionic Liquids as Sustainable Approach of Cellulose and Lignocellulosic Biomass Conversion without Additional Catalysts. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 947–965.
14. Marrucho, I. M.; Branco, L. C.; Rebelo, L. P. N. Ionic Liquids in Pharmaceutical Applications. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2014**, *5*, 527–46.
15. Werner, S.; Haumann, M.; Wasserscheid, P. Ionic Liquids in Chemical Engineering. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, *1*, 203–30.
16. Lei, Z.; Dai, C.; Chen, B. Gas Solubility in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1289–1326.
17. Freudenmann, D.; Wolf, S.; Wolff, M.; Feldmann, C. Ionic Liquids: New Perspectives for Inorganic Synthesis? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11050–11060.
18. Itoh, T. Organic Synthesis Using an Ionic Liquid as a Reaction Medium. In: *Environmentally Friendly Syntheses Using Ionic Liquids*; Dupont, J.; Itoh, T.; Lozano, P.; Malhotra, S., Eds.; CRC Press: New York, 2014; pp 9–30.
19. Kumari, K.; Singh, P.; Mehrotra, G. K. Ionic Liquid: Best Alternate to Organic Solvent to Carry Out Organic Synthesis. *Int. J. Green Nanotechnol.* **2012**, *4*, 262–276.
20. Gore, R. G.; Gathergood, N. Safer and Greener Catalysts – Design of High Performance, Biodegradable and Low Toxicity Ionic Liquids. In: *Ionic Liquids – New Aspects for the Future*; Kadokawa, J., Ed.; InTech: Rijeka, 2013; pp 499–535.
21. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. Ionic Liquids and Catalysis: Recent Progress from Knowledge to Applications. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *373*, 1–56.
22. Siyutkin, D. E.; Kucherenko, A. S.; Zlotin, S. G. Ionic Liquid Organocatalysts. In: *Comprehensive Enantioselective Organocatalysis: Catalysts, Reactions, and Applications. Vol. 1*; Dalko, P. I., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2013; pp 617–650.
23. Brozinski, H. L.; Delaney, J. P.; Henderson, L. C. A Snapshot of Ionic-Liquid-Tagged Proline-Based Organocatalysts. *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 844–847.
24. Qiao, Y.; Headley, A. D. Ionic Liquid Immobilized Organocatalysts for Asymmetric Reactions in Aqueous Media. *Catalysts* **2013**, *3*, 709–725.
25. Sawant, A. D.; Raut, D. G.; Darvatkar, N. B.; Salunkhe, M. M. Recent Developments of Task-Specific Ionic Liquids in Organic Synthesis. *Green Chem. Lett. Rev.* **2011**, *4*, 41–54.
26. Chiappe, C.; Pomelli, C. S. Point-Functionalization of Ionic Liquids: an Overview of Synthesis and Applications. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6120–6139.

27. Chang, J.-C.; Ho, W.-Y.; Sun, I.-W.; Tung, Y.-L.; Tsui, M.-C.; Wu, T.-Y.; Liang, S.-S. Synthesis and Characterization of Dicationic Ionic Liquids that Contain Both Hydrophilic and Hydrophobic Anions. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6150–6155.
28. Anderson, J. L.; Ding, R.; Ellern, A.; Armstrong, D. W. Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 593–604.
29. Shirota, H.; Mandai, T.; Fukazawa, H.; Kato, T. Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: Liquid Density, Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 2453–2459.
30. Lall, S. I.; Mancheno, D.; Castro, S.; Behaj, V.; Cohen, J. I.; Engel, R. Polycations. Part X. LIPs, a New Category of Room Temperature Ionic Liquid Based on Polyammonium Salts. *Chem. Commun.* **2000**, 2413–2414.
31. Payagala, T.; Huang, J.; Breitbach, Z. S.; Sharma, P. S.; Armstrong, D. W. Unsymmetrical Dicationic Ionic Liquids: Manipulation of Physicochemical Properties Using Specific Structural Architectures. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5848–5850.
32. Breitbach, Z. S.; Armstrong, D. W. Characterization of Phosphonium Ionic Liquids through a Linear Solvation Energy Relationship and Their Use as GLC Stationary Phases. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *390*, 1605–1617.
33. Liu, T.; Zhang, L.; Sun, L.; Luo, A. Novel Geminal Dicationic Ionic Liquid as Stationary Phase for Capillary Gas Chromatography. *Adv. Mat. Res.* **2012**, *382*, 477–480.
34. Mutelet, F.; Carre, P.; Skrzypczak, A. Study of Interaction between Organic Compounds and Mono or Dicationic Oxygenated Ionic Liquids Using Gas Chromatography. *Fluid Phase Equilibr.* **2015**, *387*, 59–72.
35. Zhang, C.; Ingram, I. C.; Hantao, L. W.; Anderson, J. L. Identifying Important Structural Features of Ionic Liquid Stationary Phases for the Selective Separation of Nonpolar Analytes by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1386*, 89–97.
36. Qiao, L.; Li, H.; Shan, Y.; Wang, S.; Shi, X.; Lu, X.; Xu, G. Study of Surface-Bonded Dicationic Ionic Liquids as Stationary Phases for Hydrophilic Interaction Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2014**, *1330*, 40–50.
37. Sun, M.; Feng, J.; Wang, X.; Duan, H.; Li, L.; Luo, C. Dicationic Imidazolium Ionic Liquid Modified Silica as a Novel Reversed-Phase/Anion-Exchange Mixed-Mode Stationary Phase for High-Performance Liquid Chromatography. *J. Sep. Sci.* **2014**, *37*, 2153–2159.

38. Vitz, J.; Erdmenger, T.; Schubert, U. S. Imidazolium Based Ionic Liquids as Solvents for Cellulose Chemistry. In: *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification. Vol. 1033*; Liebert, T. F.; Heinze, T. J.; Edgar, K. J., Eds.; American Chemical Society: Washington, 2010; pp 299–317.
39. Zhao, D.; Li, H.; Zhang, J.; Fu, L.; Liu, M.; Fu, J.; Ren, P. Dissolution of Cellulose in Phosphate-Based Ionic Liquids. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 1490–1494.
40. Bahrani, S.; Raeissi, S.; Sarshar, M. Experimental Investigation of Ionic Liquid Pretreatment of Sugarcane Bagasse with 1,3-Dimethylimidazolium Dimethyl Phosphate. *Bioresource Technol.* **2015**, *185*, 411–415.
41. Steudte, S.; Bemowsky, S.; Mahrova, M.; Bottin-Weber, U.; Tojo-Suarez, E.; Stepnowski, P.; Stolte, S. Toxicity and Biodegradability of Dicationic Ionic Liquids. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 5198–5205.
42. Gindri, I. M.; Siddiqui, D. A.; Bhardwaj, P.; Rodriguez, L. C.; Palmer, K. L.; Rodrigues, D. C. Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids: a New Strategy for Non-Toxic and Antimicrobial Materials. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 62594–62602.
43. e Silva, F. A.; Siopa, F.; Figueiredo, B. F. H. T.; Gonçalves, A. M. M.; Pereira, J. L.; Gonçalves, F.; Coutinho, J. A. P.; Afonso, C. A. M.; Ventura, S. P. M. Sustainable Design for Environment-Friendly Mono and Dicationic Cholinium-Based Ionic Liquids. *Ecotox. Environ. Safe.* **2014**, *108*, 302–310.
44. Wang, R.; Jin, C.-M.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. Syntheses and Characterization of Unsymmetric Dicationic Salts Incorporating Imidazolium and Triazolium Functionalities. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6396–6403.
45. Wang, Y.; Luo, J.; Liu, Z. Synthesis of a Novel 8-Hydroxyquinoline Functionalized Poly (ethylene glycol) Bridged Dicationic Ionic Liquid and Its Application in Palladium Catalyzed Heck Reaction under Solvent-Free Conditions. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *739*, 1–5.
46. Wang, Y.-L.; Luo, J.; Liu, Z.-L. 8-Hydroxyquinoline Functionalized PEG-1000 Bridged Dicationic Ionic Liquid as a Novel Ligand for Copper-Catalyzed *N*-Arylation of Imidazoles. *J. Chin. Chem. Soc.* **2013**, *60*, 1007–1013.
47. Wang, Y.; Luo, J.; Liu, Z. Salicylaldehyde-Functionalized Poly (ethylene glycol)-Bridged Dicationic Ionic Liquid ([salox-PEG<sub>1000</sub>-DIL][BF<sub>4</sub>]) as a Novel Ligand for Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Reaction in Water. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 601–605.

48. Wang, Y.; Luo, J.; Hou, T.; Liu, Z. Synthesis of a Novel Diol-Functionalized Poly(ethylene glycol)-Bridged Dicationic Ionic Liquid and its Application in Copper-Catalyzed Amination of Aryl Halides. *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 586–593.
49. Luo, J.; Xin, T.; Wang, Y. A PEG Bridged Tertiary Amine Functionalized Ionic Liquid Exhibiting Thermoregulated Reversible Biphasic Behavior with Cyclohexane/Isopropanol: Synthesis and Application in Knoevenagel Condensation. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 269–273.
50. Zhi, H.; Lü, C.; Zhang, Q.; Luo, J. A New PEG-1000-Based Dicationic Ionic Liquid Exhibiting Temperature-Dependent Phase Behavior with Toluene and Its Application in One-Pot Synthesis of Benzopyrans. *Chem. Commun.* **2009**, 2878–2880.
51. Wang, Y.-L.; Li, Z.; Luo, J.; Liu, Z.-L. One-Pot Synthesis of Tetrahydrobenzo[*b*]pyrans Catalyzed by PEG-1000 Bridged Primary Amine Functionalized Dicationic Ionic Liquid in Water. *J. Chin. Chem. Soc.* **2013**, *60*, 1431–1436.
52. Jawale, D. V.; Pratap, U. R.; Lingampalle, D. L.; Mane, R. A. Dicationic Ionic Liquid Mediated Synthesis of 5-Arylidine-2,4-thiazolidinediones. *Chinese J. Chem.* **2011**, *29*, 942–946.
53. Godajdar, B. M.; Kiasat, A. R.; Hashemi, M. M. One-Pot Synthesis of 1*H*-Indazolo[2,1-*b*]-phthalazinetrione Catalyzed by Magnetic Room Temperature Dicationic Ionic Liquid under Solvent-Free Conditions. *Heterocycles* **2013**, *87*, 559–570.
54. Jawale, D. V.; Pratap, U. R.; Mulay, A. A.; Mali, J. R.; Mane, R. A. Synthesis of New Dihydropyrimidinones Catalysed by Dicationic Ionic Liquid. *J. Chem. Sci.* **2011**, *123*, 645–655.
55. Ding, H.; Zeng, L. Highly Efficient Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide and Oxime in PEG-1000-Based Dicationic Ionic Liquid. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *709*, 74–79.
56. Godajdar, B. M.; Ansari, B. Preparation of Novel Magnetic Dicationic Ionic Liquid Polymeric Phase Transfer Catalyst and Their Application in Nucleophilic Substitution Reactions of Benzyl Halides in Water. *J. Mol. Liq.* **2015**, *202*, 34–39.
57. Godajdar, B. M.; Kiasat, A. R.; Hashemi, M. M. Synthesis, Characterization and Application of Magnetic Room Temperature Dicationic Ionic Liquid as an Efficient Catalyst for the Preparation of 1,2-Azidoalcohols. *J. Mol. Liq.* **2013**, *183*, 14–19.
58. Khosropour, A. R.; Noei, J.; Mirjafari, A. Efficient and Green Protocol for the Synthesis of Thioamides in C<sub>6</sub>(mim)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as a Dicationic Ionic Liquid. *J. Iran. Chem. Soc.* **2010**, *7*, 752–758.



59. Han, X.; Armstrong, D. W. Using Geminal Dicationic Ionic Liquids as Solvents for High-Temperature Organic Reactions. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4205–4208.
60. Jadhav, A. H.; Kim, H. A Mild, Efficient, and Selective Deprotection of *tert*-Butyldimethylsilyl (TBDMS) Ethers Using Dicationic Ionic Liquid as a Catalyst. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5338–5342.
61. Wehofsky, N.; Wespe, C.; Cerovsky, V.; Pech, A.; Hoess, E.; Rudolph, R.; Bordusa, F. Ionic Liquids and Proteases: A Clean Alliance for Semisynthesis. *ChemBioChem* **2008**, *9*, 1493–1499.
62. Zhang, S.; Goncalves, L. D.; Lefebvre, H.; Tessier, M.; Rousseau, B.; Fradet, A. Direct Poly( $\beta$ -alanine) Synthesis *via* Polycondensation in Ionic Liquids. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1079–1082.
63. Zicmanis, A.; Antaina, L. Dialkylimidazolium Dimethyl Phosphates as Solvents and Catalysts for the Knoevenagel Condensation Reaction. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *5*, 2027–2028.
64. Zhang, W.; Xu, W.; Zhang, F.; Jin, H.; Wang, Y.; Li, J. Synthesis of Symmetrical 1,3-Diynes in Water-Soluble Ionic Liquid [DMIM]Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. *Res. Chem. Intermediat.* **2014**, *40*, 1337–1344.
65. Castro, A. M. M. Claisen Rearrangement over the Past Nine Decades. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2939–3002.
66. Katkevica, S.; Zicmanis, A.; Mekss, P. Imidazolium and Pyridinium Salts – Solvents Influencing the Rate and Direction of the Fries, Beckmann, and Claisen Rearrangements. *Chem. Heterocyc. Compd.* **2010**, *46*, 158–169.
67. Zulfiqar, F.; Kitazume, T. Lewis Acid-Catalysed Sequential Reaction in Ionic Liquids. *Green Chem.* **2000**, *2*, 296–297.
68. Lin, Y.-L.; Cheng, J.-Y.; Chu Y.-H. Microwave-Accelerated Claisen Rearrangement in Bicyclic Imidazolium [b-3C-im][NTf<sub>2</sub>] Ionic Liquid. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10949–10957.
69. Hu, X.-M.; Zhao, Y.; Gao, Y.-F.; Xiao, Y.-B.; Zhang, B.-X. Knoevenagel Reactions in Ionic Liquids. *Adv. Mat. Res.* **2012**, *554-556*, 557–561.
70. Vekariya, R. H.; Patel, H. D. Recent Advances in the Synthesis of Coumarin Derivatives *via* Knoevenagel Condensation: A Review. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 2756–2788.
71. Kurti, L.; Czako, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*; Elsevier: Burlington, 2005; pp 1–780.

72. Menegatti, R. Green Chemistry – Aspects for the Knoevenagel Reaction. In: *Green Chemistry – Environmentally Benign Approaches*; Kidwai, M.; Mishra, N. K., Eds.; InTech: Rijeka, 2012; pp 2–32.
73. Chen, X.; Ying, A. DBU Derived Ionic Liquids and Their Application in Organic Synthetic Reactions. In: *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*; Kokorin, A., Ed.; InTech: Rijeka, 2011; pp 305–330.
74. Morrison, D. W.; Forbes, D. C.; Davis, J. H. Base-Promoted Reactions in Ionic Liquid Solvents. The Knoevenagel and Robinson Annulation Reactions. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6053–6055.
75. Su, C.; Chen, Z. C.; Zheng, Q. G. Organic Reactions in Ionic Liquids: Knoevenagel Condensation Catalyzed by Ethylenediammonium Diacetate. *Synthesis* **2003**, *4*, 555–559.
76. Wang, Y.; Shang, Z.-C.; Wu, T. X.; Fan, J. C.; Chen, X. Synthetic and Theoretical Study on Proline-Catalyzed Knoevenagel Condensation in Ionic Liquid. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *253*, 212–221.
77. Valizadeh, H.; Shockravi, A.; Gholipur, H. Microwave Assisted Synthesis of Coumarins *via* Potassium Carbonate Catalyzed Knoevenagel Condensation in 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Bromide Ionic Liquid. *Journal Heterocyclic Chem.* **2007**, *44*, 867–870.
78. Hu, X.; Zhang, B.; Gao, Y.; Dong, S. Knoevenagel Reactions Catalyzed by Ionic Liquids. *J. Chem. Pharm. Res.* 2014, *6*, 864–868.
79. Xin, X.; Guo, X.; Duan, H.; Lin, Y.; Sun, H. Efficient Knoevenagel Condensation Catalyzed by Cyclic Guanidinium Lactate Ionic Liquid as Medium. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 115–117.
80. Valizadeh, H.; Gholipour, H. Imidazolium-Based Phosphinite Ionic Liquid (IL-OPPh<sub>2</sub>) as Reusable Catalyst and Solvent for the Knoevenagel Condensation Reaction. *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 1477–1485.
81. Forsyth, S. A.; Fröhlich, U.; Goodrich, P.; Nimal Gunaratne, H. Q.; Hardacre, C.; McKeown, A.; Seddon, K. R. Functionalised Ionic Liquids: Synthesis of Ionic Liquids with Tethered Basic Groups and Their Use in Heck and Knoevenagel Reactions. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 723–731.
82. Moosavi-Zare, A. R.; Zolfigol, M. A.; Khaledian, O.; Khakyzadeh, V.; Farahani, M. D.; Beyzavi, M. H.; Kruger, H. G. Tandem Knoevenagel–Michael–Cyclocondensation Reaction of Malononitrile, Various Aldehydes and 2-Naphthol over Acetic Acid Functionalized Ionic Liquid. *Chem. Eng. J.* **2014**, *248*, 122–127.

83. Lavilla, R. Recent Developments in the Chemistry of Dihydropyridines. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1141–1156.
84. Swarnalatha, G.; Prasanthi, G.; Sirisha, N.; Chetty, C. M. 1,4-Dihydropyridines: A Multifunctional Molecule-A Review. *Int. J. ChemTech Res.* **2011**, *3*, 75–89.
85. Triggle, D. J. The 1,4-Dihydropyridine Nucleus: A Pharmacophoric Template Part 1. Actions at Ion Channels. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2003**, *3*, 215–223.
86. Edraki, N.; Mehdipour, A. R.; Khoshneviszadeh, M.; Miri, R. Dihydropyridines: Evaluation of Their Current and Future Pharmacological Applications. *Drug Discov. Today* **2009**, *14*, 1058–1066.
87. Saini, A.; Kumar, S.; Sandhu, J. S. Dihydropyridines: Evaluation of Their Current and Future Pharmacological Applications. *J. Sci. Ind. Res.* **2008**, *67*, 95–111.
88. Marcelli, T. Asymmetric Transfer Hydrogenations Using Hantzsch Esters. In: *Enantioselective Organocatalyzed Reactions I: Enantioselective Oxidation, Reduction, Functionalization and Desymmetrization*; Mahrwald, R., Ed.; Springer: Dordrecht, 2011; pp 43–65.
89. Connon, S. J. Asymmetric Organocatalytic Reductions Mediated by Dihydropyridines. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3407–3417.
90. Che, J.; Lam, Y. Polymer-Supported Hantzsch 1,4-Dihydropyridine Ester: An Efficient Biomimetic Hydrogen Source for the Reduction of Ketimines and Electron-Withdrawing Group Conjugated Olefins. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1752–1758.
91. Ivchenko, A. N.; Balaev, A. N.; Ruchko, E. A.; Fedorov, V. E. Reduction of Camphothecine by 1,4-Dihydropyridine. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 285–286.
92. Bull, J. A.; Mousseau, J. J.; Pelletier, G.; Charette, A. B. Synthesis of Pyridine and Dihydropyridine Derivatives by Regio- and Stereoselective Addition to *N*-Activated Pyridines. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2642–2713.
93. Shah, A.; Bariwal, J.; Molnár, J.; Kawase, M.; Motohashi, N. Advanced Dihydropyridines as Novel Multidrug Resistance Modifiers and Reversing Agents. *Top Heterocycl. Chem.* **2008**, *15*, 201–252.
94. Isambert, N.; del Mar Sanchez Duque, M.; Plaquevent, J.-C.; Génisson, Y.; Rodriguez, J.; Constantieux, T. Multicomponent Reactions and Ionic Liquids: a Perfect Synergy for Eco-Compatible Heterocyclic Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1347–1357.
95. Wu, X. Y. Facile and Green Synthesis of 1,4-Dihydropyridine Derivatives in *n*-Butyl Pyridinium Tetrafluoroborate. *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 454–459.

96. Shi, D.-Q.; Ni, S.-N.; Yang, F.; Shi, J.-W.; Dou, G.-L.; Li, X.-Y.; Wang, X.-S. An Efficient Synthesis of Polyhydroacridine Derivatives by the Three-Component Reaction of Aldehydes, Amines and Dimedone in Ionic Liquid. *J. Heterocyclic Chem.* **2008**, *45*, 653–660.
97. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Basak, A. K.; Narsaiah, A. V. Three-Component Coupling Reactions in Ionic Liquids: an Improved Protocol for the Synthesis of 1,4-Dihydropyridines. *Green Chem.* **2003**, *5*, 60–63.
98. Pajuste, K.; Plotniece, A.; Kore, K.; Intenberga, L.; Cekavicus, B.; Kaldre, D.; Duburs, G.; Sobolev, A. Use of Pyridinium Ionic Liquids as Catalysts for the Synthesis of 3,5-bis(Dodecyloxycarbonyl)-1,4-dihydropyridine Derivative. *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, *9*, 143–148.
99. Nia, R. H.; Mamaghani, M.; Shirini, F.; Tabatabaieian, K.; Heidary, M. Rapid and Efficient Synthesis of 1,4-Dihydropyridines using a Sulfonic Acid-Functionalized Ionic Liquid. *Org. Prep. Proced. Int.* **2014**, *46*, 152–163.
100. Khazaei, A.; Zolfigol, M. A.; Moosavi-Zare, A. R.; Afsar, J.; Zare, A.; Khakyzadeh, V.; Beyzavi, M. H. Synthesis of Hexahydroquinolines Using the New Ionic Liquid Sulfonic Acid Functionalized Pyridinium Chloride as a Catalyst. *Chinese J. Catal.* **2013**, *34*, 1936–1944.
101. Zare, A.; Abi, F.; Moosavi-Zare, A. R.; Beyzavi, M. H.; Zolfigol, M. A. Synthesis, Characterization and Application of Ionic Liquid 1,3-Disulfonic Acid Imidazolium Hydrogen Sulfate as an Efficient Catalyst for the Preparation of Hexahydroquinolines. *J. Mol. Liq.* **2013**, *178*, 113–121.
102. Zolfigol, M. A.; Baghery, S.; Moosavi-Zare, A. R.; Vahdat, S. M.; Alinezhad, H.; Norouzi, M. Synthesis of the First Nano Ionic Liquid 1-Methylimidazolium Trinitromethanide {[HMIM]C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>} and Its Catalytic Use for Hantzsch Four-Component Condensation. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 57662–57670.
103. Ab Rani, M. A.; Brant, A.; Crowhurst, L.; Dolan, A.; Lui, M.; Hassan, N. H.; Hallett, J. P.; Hunt, P. A.; Niedermeyer, H.; Perez-Arlandis, J. M.; Schrems, M.; Welton, T.; Wilding, R. Understanding the Polarity of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16831–16840.
104. Crowhurst, L.; Mawdsley, P. R.; Perez-Arlandis, J. M.; Salter, P. A.; Welton, T. Solvent–Solute Interactions in Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2790–2794.
105. Machado, V. G.; Stock, R. I.; Reichardt, C. Pyridinium *N*-Phenolate Betaine Dyes. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10429–10475.

106. Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; pp 411–425.
107. Skrzypczak, A.; Neta, P. Rate Constants for Reaction of 1,2-Dimethylimidazole with Benzyl Bromide in Ionic Liquids and Organic Solvents. *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 253–258.
108. Crowhurst, L.; Falcone, R.; Llewellyn Lancaster, N.; Llopis-Mestre, V.; Welton, T. Using Kamlet-Taft Solvent Descriptors to Explain the Reactivity of Anionic Nucleophiles in Ionic Liquids. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8847–8853.
109. Wells, T. P.; Hallett, J. P.; Williams, C. K.; Welton, T. Esterification in Ionic Liquids: The Influence of Solvent Basicity. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5585–5588.
110. Ranieri, G.; Hallett, J. P.; Welton, T. Nucleophilic Reactions at Cationic Centers in Ionic Liquids and Molecular Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 638–644.
111. Majumdar, K. C.; Alam, S.; Chattopadhyay, B. Catalysis of the Claisen Rearrangement. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 597–643.
112. Priede, E.; Nakurte, I.; Zicmanis, A. Structure Effect of Imidazolium-Based Dicationic Ionic Liquidson Claisen Rearrangement. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 1803–1809.
113. Fox, D. M.; Awad, W. H.; Gilman, J. W.; Maupin, P. H.; De Long, H. C.; Trulove, P. C. Flammability, Thermal Stability, and Phase Change Characteristics of Several Trialkylimidazolium Salts. *Green Chem.* **2003**, *5*, 724–727.
114. Awad, W. H.; Gilman, J. W.; Nyden, M.; Harris, Jr., R. H.; Sutto, T. E.; Callahan, J.; Trulove, P. C.; DeLong, H. C.; Fox, D. M. Thermal Degradation Studies of Alkyl-imidazolium Salts and Their Application in Nanocomposites. *Thermochim. Acta* **2004**, *409*, 3–11.
115. Aggarwal, A.; Llewellyn Lancaster, N.; Sethi, A. R.; Welton, T. The Role of Hydrogen Bonding in Controlling the Selectivity of Diels-Alder Reactions in Room-Temperature Ionic Liquids. *Green Chem.* **2002**, *4*, 517–520.
116. Uyeda, C.; Jacobsen, E. N. Transition-State Charge Stabilization through Multiple Non-covalent Interactions in the Guanidinium-Catalyzed Enantioselective Claisen Rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5062–5075.
117. Parker, M. F. L.; Osuna, S.; Bollot, G.; Vaddypally, S.; Zdilla, M. J.; Houk, K. N.; Schafmeister, C. E. Acceleration of an Aromatic Claisen Rearrangement *via* a Designed Spiroligozyme Catalyst that Mimics the Ketosteroid Isomerase Catalytic Dyad. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3817–3827.
118. Sowmiah, S.; Srinivasadesikan, V.; Tseng, M.-C.; Chu, Y.-H. On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids. *Molecules* **2009**, *14*, 3780–3813.

119. Uyeda, C.; Jacobsen, E. N. Enantioselective Claisen Rearrangements with a Hydrogen-Bond Donor Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9228–9229.
120. Izgorodina, E. I. Towards Large-Scale, Fully Ab Initio Calculations of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4189–4207.
121. Fumino, K.; Ludwig, R. Analyzing the Interaction Energies between Cation and Anion in Ionic Liquids: The Subtle Balance between Coulomb Forces and Hydrogen Bonding. *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 94–102.
122. Holzweber, M.; Lungwitz, R.; Doerfler, D.; Spange, S.; Koel, M.; Hutter, H.; Linert, W. Mutual Lewis Acid-Base Interactions of Cations and Anions in Ionic Liquids. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 288–293.
123. Fumino, K.; Peppel, T.; Geppert-Rybczyńska, M.; Zaitsau, D. H.; Lehmann, J. K.; Verevkin, S. P.; Köckerling, M.; Ludwig, R. The Influence of Hydrogen Bonding on the Physical Properties of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14064–14075.
124. Hunt, P. A. Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids? *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4844–4853.
125. Bini, R.; Bortolini, O.; Chiappe, C.; Pieraccini, D.; Siciliano, T. Development of Cation/Anion “Interaction” Scales for Ionic Liquids through ESI-MS Measurements *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 598–604.
126. Priede, E.; Brica, S.; Bakis, E.; Udris, N.; Zicmanis, A. Ionic Liquids as Solvents for the Knoevenagel Condensation: Understanding the Role of Solvent-Solute Interactions. *Manuskripts pieņemts publicēšanai. New J. Chem.* **2015**, DOI: 10.1039/C5NJ01906K.
127. Medien, H. A. A. Kinetic Studies of Condensation of Aromatic Aldehydes with Meldrum’s Acid. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1320–1326.
128. Li, J. P. H.; Stockenhuber, M. Function, Structure and Reactivity Relationships in Knoevenagel Condensation Reactions. *Program & Abstracts, Chemeca 2011: Engineering a Better World, Sidney, Australia, September 18-21, 2011*; p 983–992.
129. Taha, N.; Sasson, Y.; Chidambaram, M. Phase Transfer Methodology for the Synthesis of Substituted Stilbenes under Knoevenagel Condensation Condition. *Appl. Catal. A-Gen.* **2008**, *350*, 217–224.
130. Atkins, P.; de Paula, J. *Physical Chemistry for the Life Sciences*; Oxford University Press: Oxford, 2006; pp 253–255.
131. Clough, M. T.; Crick, C. R.; Gräsvik, J.; Hunt, P. A.; Niedermeyer, H.; Welton, T.; Whitaker, O. P. A Physicochemical Investigation of Ionic Liquid Mixtures. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1101–1114.

132. Niedermeyer, H. J. Mixtures of Ionic Liquids. Ph.D. Thesis, Imperial College London, London, 2011.
133. Zhu, A.; Liu, R.; Li, L.; Li, L.; Wang, L.; Wang, J. Dual Functions of *N,N*-dimethylethanolammonium-Based Ionic Liquids for the Knoevenagel Reactions at Room Temperature. *Catal. Today* **2013**, *200*, 17–23.
134. Ouyang, F.; Zhou, Y.; Li, Z.-M.; Hu, N.; Tao, D.-J. Tetrabutylphosphonium Amino Acid Ionic Liquids as Efficient Catalysts for Solvent-Free Knoevenagel Condensation Reactions. *Korean J. Chem. Eng.* **2014**, *31*, 1377–1383.
135. Ying, A.; Ni, Y.; Xu, S.; Liu, S.; Yang, J.; Li, R. Novel DABCO Based Ionic Liquids: Green and Efficient Catalysts with Dual Catalytic Roles for Aqueous Knoevenagel Condensation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 5678–5682.
136. Singh, S. J.; Ahmad, S.; Chauhan, S. M. S. 1-Butyl-3-methyl Imidazolium Acetate Catalyzed Synthesis of *N*-substituted-5-arylidene-rhodanines. *J. Heterocyclic Chem.* **2014**, *51*, E129–E139.
137. Zhang, S.; Qi, X.; Ma, X.; Lu, L.; Zhang, Q.; Deng, Y. Investigation of Cation-Anion Interaction in 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium-Based Ion Pairs by Density Functional Theory Calculations and Experiments. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 248–257.
138. Fakhraee, M.; Zandkarimi, B.; Salari, H.; Gholami, M. R. Hydroxyl-Functionalized 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methyl Imidazolium Ionic Liquids: Thermodynamic and Structural Properties Using Molecular Dynamics Simulations and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 14410–14428.
139. Deng, F.; Reeder, Z. K.; Miller, K. M. 1,3-Bis(2'-hydroxyethyl)imidazolium Ionic Liquids: Correlating Structure and Properties with Anion Hydrogen Bonding Ability. *J. Phys. Org. Chem.* **2014**, *27*, 2–9.
140. Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An Overview of *N*-heterocyclic Carbenes. *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
141. Ebner, G.; Schiehser, S.; Potthast, A.; Rosenau, T. Side Reaction of Cellulose with Common 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7322–7324.
142. Clough, M. T.; Geyer, K.; Hunt, P. A.; Son, S.; Vagt, U.; Welton, T. Ionic Liquids: Not Always Innocent Solvents for Cellulose. *Green Chem.* **2015**, *17*, 231–243.
143. Bordwell, F. G.; Fried, H. E. Acidities of the H-C Protons in Carboxylic Esters, Amides, and Nitriles. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4327–4331.

144. 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.
145. Vu, P. D.; Boydston, A. J.; Bielawski, C. W. Ionic Liquids *via* Efficient, Solvent-Free Anion Metathesis. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1158–1159.
146. Ignatyev, N. M.; Welz-Biermann, U.; Kucheryna, A.; Willner, H. Method for Producing Onium Salts Comprising Dialkylphosphate Anions, Dialkylphosphinate Anions or (O-Alkyl)-alkyl Anions or Alkyl-Phosphonate Anions Having a Low Halide Content. WO 2006/063655 A1, June 22, 2006; *Chem. Abstr.* **2006**, *145*, 63041.
147. Froschauer, C.; Sixta, H.; Weber, H. K.; Laus, G.; Kahlenberg, V.; Schottenberger, H. A Superior New Route to Methyl Phosphonate-Based Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 945–946.
148. Priede, E.; Bakis, E.; Zicmanis, A. When Chlorides are the Most Reactive: A Simple Route towards Diverse Mono- and Dicationic Dimethyl Phosphate Ionic Liquids. *Synlett* **2014**, *25*, 2447–2450.
149. Bara, J. E. Versatile and Scalable Method for Producing *N*-Functionalized Imidazoles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 13614–13619.
150. Xiong, Y.; Wang, H.; Wu, C.; Wang, R. Preparation and Characterization of Conductive Chitosan-Ionic Liquid Composite Membranes. *Polym. Adv. Technol.* **2012**, *23*, 1429–1434.
151. Morrissey, S.; Pegot, B.; Coleman, D.; Garcia, M. T.; Ferguson, D.; Quilty, B.; Gathergood, N. Biodegradable, Non-Bactericidal Oxygen-Functionalised Imidazolium Esters: A Step towards ‘Greener’ Ionic Liquids. *Green Chem.* **2009**, *11*, 475–483.
152. Gathergood, N.; Scammells, P. J. Design and Preparation of Room-Temperature Ionic Liquids Containing Biodegradable Side Chains. *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 557–560.
153. Garcia, M. T.; Gathergood, N.; Scammells, P. J. Biodegradable Ionic Liquids: Part I. Concept, Preliminary Targets and Evaluation. *Green Chem.* **2004**, *6*, 166–175.
154. Petkovic, M.; Ferguson, J. L.; Gunaratne, H. Q. N.; Ferreira, R.; Leitão, M. C.; Seddon, K. R.; Rebelo, L. P. N.; Pereira, C. S. Novel Biocompatible Cholinium-Based Ionic Liquids–Toxicity and Biodegradability. *Green Chem.* **2010**, *12*, 643–649.
155. Priede, E.; Brica, S.; Udriș, N.; Zicmanis, A. Designing Highly Efficient Solvents for the Knoevenagel Condensation: Two Novel Dicationic Dimethyl Phosphate Ionic Liquids. *Manuskripts pieņemts publicēšanai žurnālā Arkivoc.*
156. Chiappe, C.; Pieraccini, D. Determination of Ionic Liquids Solvent Properties Using an Unusual Probe: The Electron Donor-Acceptor Complex between 4,4’-



- bis*(Dimethylamino)-benzophenone and Tetracyanoethene. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4937–4941.
157. Chiappe, C.; Pomelli, C. S.; Rajamani, S. Influence of Structural Variations in Cationic and Anionic Moieties on the Polarity of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9653–9661.
158. Crowhurst, L.; Falcone, R.; Lancaster, N. L.; Llopis-Mestre, V.; Welton, T. Using Kamlet-Taft Solvent Descriptors To Explain the Reactivity of Anionic Nucleophiles in Ionic Liquids. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8847–8853.
159. Crowhurst, L.; Lancaster, N. L.; Pérez Arlandis, J. M.; Welton, T. Manipulating Solute Nucleophilicity with Room Temperature Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11549–11555.
160. Zhang, L.; Yang, Y.; Xue, Y.; Fu, X.; An, Y.; Gao, G. Experimental and Theoretical Investigation of Reaction of Aniline with Dimethyl Carbonate Catalyzed by Acid-Base Bifunctional Ionic Liquids. *Catal. Today* **2010**, *158*, 279–285.
161. Li, M.; Guo, W.-S.; Wen, L.-R.; Li, Y.-F.; Yang, H.-Z. One-Pot Synthesis of Biginelli and Hantzsch Products Catalyzed by Non-Toxic Ionic Liquid (BMImSac) and Structural Determination of Two Products. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *258*, 133–138.
162. Reddy, B. P.; Rajesh, K.; Vijayakumar, V. Ionic Liquid [tbmim]Cl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub> under Ultrasonic Irradiation towards Synthesis of 1,4-DHP's. *Arabian J. Chem.* **2015**, *8*, 138–141.
163. Rajendran, A.; Karthikeyan, C.; Rajathi, K. A Novel Ionic liquid (TBA-AMPS) Catalyzed Hantzsch Reaction: An Efficient Synthesis of Polyhydroquinoline derivatives by Facile Four Component One Pot Synthesis. *Int. J. ChemTech Res.* **2011**, *3*, 810–816.
164. Sridhar, R.; Perumal, P. T. A New Protocol to Synthesize 1,4-Dihydropyridines by Using 3,4,5-Trifluorobenzeneboronic Acid as a Catalyst in Ionic Liquid: Synthesis of Novel 4-(3-Carboxyl-1*H*-pyrazol-4-yl)-1,4-dihydropyridines. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2465–2470.
165. Priede, E.; Zicmanis, A. One-Pot Three-Component Synthesis of *Hantzsch* 1,4-Dihydropyridines Promoted by Dimethyl Phosphate Ionic Liquids. *Helvetica Chimica Acta* **2015**, *98*, 1095–1103.
166. Hinkel, L. E.; Madel, W. R. Substituted Aromatic Aldehydes in Hantzsch's Pyridine Condensation. Part I. Methoxy-, Chloro-, and Hydroxy-benzaldehydes. *J. Chem. Soc.* **1929**, 750–754.

167. Hinkel, L. E.; Ayling, E. E.; Morgan, W. H. Substituted Aromatic Aldehydes in Hantzsch's Pyridine Condensation. Part II. Methyl- and Nitro-Benzaldehydes. *J. Chem. Soc.* **1931**, 1835–1841.
168. Urošević, J. V.; Drmanić, S. Ž.; Nikolić, J. B.; Juranić, I. O.; Jovanović, B. Ž. Structure-Reactivity Correlation for the Kinetics of the Formation Reaction of 4-(Substituted phenyl)-1,4-dihydropyridines. *J. Serb. Chem. Soc.* **2013**, *78*, 1963–1973.
169. Wang, S.-X.; Li, Z.-Y.; Zhang, J.-C.; Li, J.-T. The Solvent-Free Synthesis of 1,4-Dihydropyridines under Ultrasound Irradiation without Catalyst. *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 677–680.
170. Hammett, L. P. The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96–103.
171. Exner, O.; Böhm, S. Theory of Substituent Effects: Recent Advances. *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 763–778.
172. Filipan-Litvić, M.; Litvić, M.; Capanec, I.; Vinković, V. Hantzsch Synthesis of 2,6-Dimethyl-3,5-dimethoxycarbonyl-4-(*o*-methoxyphenyl)-1,4-dihydropyridine; a Novel Cyclisation Leading to an Unusual Formation of 1-Amino-2-methoxycarbonyl-3,5-bis(*o*-methoxyphenyl)-4-oxa-cyclohexan-1-ene. *Molecules* **2007**, *12*, 2546–2558.
173. Serpell, C. J.; Kilah, N. L.; Costa, P. J.; Felix, V.; Beer, P. D. Halogen Bond Anion Templated Assembly of an Imidazolium Pseudorotaxane. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5322–5326.
174. Lu, F.; Gao, X.; Yan, X.; Gao, H.; Shi, L.; Jia, H.; Zheng, L. Preparation and Characterization of Nonaqueous Proton-Conducting Membranes with Protic Ionic Liquids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 7626–7632.
175. Sharma, P.; Park, S. D.; Park, K. T.; Jeong, S. K.; Nam, S. C.; Baek, I. H. Equimolar Carbon Dioxide Absorption by Ether Functionalized Imidazolium Ionic Liquids. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 2325–2332.
176. Prodius, D.; Macaev, F.; Lan, Y.; Novitchi, G.; Pogrebnoi, S.; Stingaci, E.; Mereacre, V.; Anson, C. E.; Powell, A. K. Evidence of Slow Relaxation of Magnetization in Dysprosium-Based Ionic Liquids. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9215–9217.
177. Sun, J.; Zhang, S.; Cheng, W.; Ren, J. Hydroxyl-Functionalized Ionic Liquid: a Novel Efficient Catalyst for Chemical Fixation of CO<sub>2</sub> to Cyclic Carbonate. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3588–3591.
178. Burrell, A. K.; Del Sesto, R. E.; Baker, S. N.; McCleskey, T. M.; Baker, G. A. The Large Scale Synthesis of Pure Imidazolium and Pyrrolidinium Ionic Liquids. *Green Chem.* **2007**, *9*, 449–454.

179. Porras-Gutiérrez, A. G.; Zeitouny, J.; Gomila, A.; Douziech, B.; Cosquer, N.; Conan, F.; Reinaud, O.; Hapiot, P.; Le Mest, Y.; Lagrost, C.; Le Poul, N. Insights into Water Coordination Associated with the  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  Electron Transfer at a Biomimetic Cu Centre. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6436–6445.
180. Lee, M.; Niu, Z.; Slebodnick, C.; Gibson, H. W. Structure and Properties of *N,N*-Alkylene Bis(*N'*-Alkylimidazolium) Salts. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7312–7319.
181. Liu, Q.; Rantwijk, F.; Sheldon, R. A. Synthesis and Application of Dicationic Ionic Liquids. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, *81*, 401–405.
182. Nockemann, P.; Binnemans, K.; Driesen, K. Purification of Imidazolium Ionic Liquids for Spectroscopic Applications. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 131–136.
183. Dong, F.; Li, Y.-Q.; Dai, R.-F. Knoevenagel Condensation Catalysed by Poly(vinyl chloride) Supported Tetraethylenepentamine (PVC-TEPA). *Chinese Chem. Lett.* **2007**, *18*, 266–268.
184. Patil, D. R.; Dalal, D. S. One-Pot, Solvent Free Synthesis of Hantzsch 1,4-Dihydropyridines Using  $\beta$ -Cyclodextrin as a Supramolecular Catalyst. *Lett. Org. Chem.* **2011**, *8*, 477–483.
185. Debache, A.; Ghalem, W.; Boulcina, R.; Belfaitah, A.; Rhouati, S.; Carboni, B. An Efficient One-Step Synthesis of 1,4-Dihydropyridines *via* a Triphenylphosphine-Catalyzed Three-Component Hantzsch Reaction under Mild Conditions. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5248–5250.
186. Heydari, A.; Khaksar, S.; Tajbakhsh, M.; Bijanzadeh, H. R. One-step Synthesis of Hantzsch Esters and Polyhydroquinoline Derivatives in Fluoro Alcohols. *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 609–614.
187. Chang, C.-C.; Cao, S.; Kang, S.; Kai, L.; Tian, X.; Pandey, P.; Dunne, S. F.; Luan, C.-H.; Surmeier, D. J.; Silverman, R. B. Antagonism of 4-Substituted 1,4-Dihydropyridine-3,5-dicarboxylates toward Voltage-Dependent L-type  $\text{Ca}^{2+}$  Channels  $\text{Ca}_v1.3$  and  $\text{Ca}_v1.2$ . *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 3147–3158.
188. Zolfigol, M. A.; Salehi, P.; Safaiee, M. An Efficient and Eco-Friendly Procedure for the Synthesis of Hantzsch Ethyl 1,4-Dihydro-2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylates Under Mild and Green Conditions. *Lett. Org. Chem.* **2006**, *3*, 153–156.
189. Pei, W.; Wang, Q.; Li, X.; Sun, L. Synthesis of 1,4-Dihydropyridines Using  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{SiO}_2$  as Catalyst under Solvent-Free Conditions. *Chinese J. Chem.* **2010**, *28*, 483–486.
190. Bridgwood, K. L.; Veitch, G. E.; Ley, S. V. Magnesium Nitride as a Convenient Source of Ammonia: Preparation of Dihydropyridines. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3627–3629.

191. Loev, B.; Goodman, M. M.; Snader, K. M.; Tedeschi, R.; Macko, E. "Hantzsch-Type" Dihydropyridine Hypotensive Agents. *J. Med. Chem.* **1974**, *17*, 956–965.
192. Datta, B.; Pasha, M. A. Silica Sulfuric Acid: An Efficient Heterogeneous Catalyst for the One-Pot Synthesis of 1,4-Dihydropyridines under Mild and Solvent-Free Conditions. *Chinese J. Catal.* **2011**, *32*, 1180–1184.
193. Wang, S.-X.; Li, Z.-Y.; Zhang, J.-C.; Li, J.-T. The Solvent-Free Synthesis of 1,4-Dihydropyridines under Ultrasound Irradiation without Catalyst. *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 677–680.

## PUBLIKĀCIJU UN KONFERENČU SARAKSTS

### Publikācijas

1. Priede, E.; Nakurte, I.; Zicmanis, A. Structure Effect of Imidazolium-Based Dicationic Ionic Liquidson Claisen Rearrangement. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 1803–1809.
2. Priede, E.; Bakis, E.; Zicmanis, A. When Chlorides are the Most Reactive: A Simple Route towards Diverse Mono- and Dicationic Dimethyl Phosphate Ionic Liquids. *Synlett* **2014**, *25*, 2447–2450.
3. Priede, E.; Zicmanis, A. One-Pot Three-Component Synthesis of *Hantzsch* 1,4-Dihydropyridines Promoted by Dimethyl Phosphate Ionic Liquids. *Helvetica Chimica Acta* **2015**, *98*, 1095–1103.
4. Priede, E.; Brica, S.; Udriš, N.; Zicmanis, A. Designing Highly Efficient Solvents for the Knoevenagel Condensation: Two Novel Dicationic Dimethyl Phosphate Ionic Liquids. *Manuskripts pieņemts publicēšanai žurnālā Arkivoc*.
5. Priede, E.; Brica, S.; Bakis, E.; Udriš, N.; Zicmanis, A. Ionic Liquids as Solvents for the Knoevenagel Condensation: Understanding the Role of Solvent-Solute Interactions. *Manuskripts pieņemts publicēšanai. New J. Chem.* **2015**, DOI: 10.1039/C5NJ01906K.

### Konferences

1. **Priede, E.**; Anteina, L.; Zicmanis, A. Knēvenāgela kondensācija imidazolijs jonu šķidrums. Latvijas Universitātes 72. zinātniskās konferences programma, Organiskās ķīmijas sekcija, Rīga, Latvija, 14. februāris, 2014 (*mutisks ziņojums*)
2. Zicmanis A.; **Priede, E.**; Anteina, L. Mono- and Dicationic Ionic Liquids in Some Condensation Reactions. Program of EUCHEM2014 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Tallinn, Estonia, July 6-11, 2014 (*līdzautors stenda referātam*)
3. **Priede, E.** Mono- and Dicationic Ionic Liquids in Some Condensation Reactions. Program of EUCHEM2014 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Tallinn, Estonia, July 6-11, 2014 (*mutisks ziņojums*)
4. **Priede, E.**; Bakis, E.; Zicmanis, A. When Chlorides are the Most Reactive: A Simple Route towards Diverse Mono- and Dicationic Dimethyl Phosphate Ionic Liquids. Program of EcoBalt 2014, Riga, Latvia, October 8-10, 2014 (*mutisks ziņojums*)
5. **Priede, E.**; Anteina, L.; Zicmanis, A. Klaizena pārgrupēšanās reakcija dikatjonu jonu šķidrums vidē. Latvijas Universitātes 71. zinātniskās konferences programma,

Organiskās ķīmijas sekcija, Rīga, Latvija, 22. februāris, 2013; 51. lpp. (*mutisks ziņojums*)

6. **Priede E.**; Antaina L.; Gaidule A.; Zicmanis A. Dicationic Ionic Liquids in Condensation Reactions of Some Organic Compounds. Program of 5<sup>th</sup> Congress on Ionic Liquids (COIL-5), Vilamoura, Algarve, Portugal, April 21-25, 2013; p. 9. (*korespondētājauteurs stenda referātam*)

## **PIELIKUMI**