

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
KEEMIA INSTITUUT

Rauno Sedrik

POLÜIOONVEDELIKU PREKURSORI SÜNTEES

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: Uno Mäeorg, PhD

TARTU 2019

Infoleht

POLÜIOONVEDELIKU PREKURSORI SÜNTEES

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida imidasoolil baseeruvate ioonvedelike valmistamise võimalusi, kasutades skeletina multifunktsionaalseid glütsidüüleetreid. Kasutades skeletina TGDE-d, valmistati sellest imidasooli derivaate mitmel erineval meetodil. Nende sünteeside käigus ilmnas, et soovitud produkti kõrval tekkis ka rida teisi sarnaseid ühendeid. Saadud mitmekomponentse segu eraldamiseks kasutati erinevaid meetodeid, kuid üldjoontes ei olnud need piisavalt efektiivsed. Puhastamisel saadi kolme imidasooliga asendatud TGDE [3,3'-((2-etiül-2-((hüdrosü-3-(1H-imidasool-1-üül)propoksü)metüül)propaan-1,3-diüül)bis-(oksü))bis(1-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool)], umbes 20%-lise saagisega. Selle struktuur kinnitati tuumamagnetresonants- ja massispektri abil. Sellest ühendist on võimalik lihtsa alküülimise kaudu valmistada vastav ioonvedelik.

Märksõnad: imidasool, glütsidüüleetreid, ioonvedelikud, polüioonvedelikud

CERCS kood: P390 Orgaaniline keemia

SYNTHESIS OF POLYIONIC LIQUID

Summary

The aim of this research was to investigate the possibilities of creating polyionic liquids based on imidazole and using multifunctional glycidyl ethers as the connecting backbone. Many different methods were used to synthesize imidazole derivatives from TGDE. Besides the desired product several similar side products were obtained. Different methods were used to purify the multicomponent mixture, but generally they proved to be ineffective. TGDE substituted with three imidazoles [3,3'-((2-ethyl-2-((hydroxy-3-(1H-imidazole-1-yl)propoxy)methyl)propane-1,3-diyl)bis(oxy))bis(1-(1H-imidazole-1-yl)propane-2-ol)] was obtained by purification with a yield of roughly 20%. The structure was confirmed using nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectroscopy. The obtained compound could be easily turned into an ionic liquid by alkylation.

Keywords: imidazole, glycidyl ethers, ionic liquids, polyionic liquids

CERCS code: P390 Organic chemistry

Kasutatud lühendid

ACN – atsetonitriil

C_nmim – 1-metüül-3-n-üül-imidasoolium, n on teise alküülrühma süsinike arv

CV – kolonni ruumala, *inglise keelest column volume*

D₂O – deuteeriumoksiid

DCM – diklorometaan

DMF – dimetüülformamiid

DMSO – dimetüülsulfoksiid

DMSO-d₆ – deuteeritud dimetüülsulfoksiid

FTIR – Fourier' teisendusega infrapunane spektroskoopia

Im – imidasool

MeOD – deuteeritud metanool

mIm – metüülimidasool

MS – massispektromeetria

PIL – polüioonvedelik, *inglise keelest polyionic liquid*

TGDE – trimetüüloolpropan triglütüsidüüleeter, süstemaatilise nimetusega
(1-(2,3- epoksüpropoksü)-2,2-bis[(2,3-epoksüpropoksü)metüül]butaan

TLC – planaarkromatograafia

TMR – tuumamagnetresonants

Sisukord

Infoleht.....	2
Kasutatud lühendid	3
Sissejuhatus.....	6
1. Kirjanduse ülevaade.....	7
1.1. Imidasool.....	7
1.1.1. Imidasooli alküülimine	7
1.1.2. Teised lämmastikku sisaldavad heterotsükliidid.....	8
1.2. Ioonvedelikud	8
1.2.1. Ioonvedeliku mõiste ja nende omadused	9
1.2.2. Potentsiaalsed kasutusvaldkonnad	10
1.2.3. Imidasooliumil põhinevad ioonvedelikud.....	10
1.2.4. Polüioonvedelikud	11
1.3. Epoksiidid	12
1.3.1. Epoksüvaigud biotoormest.....	12
1.3.2. Epoksiidide reaktsioonide katalüüsi tingimused.....	12
2. Eksperimentaalne osa.....	14
Aparatuur ja töövahendid.....	14
Kasutatud reagensid.....	15
2.1. Süntees 1. TGDE-Im meetod 1	16
2.2. Süntees 2. TGDE-1-mIm meetod 1	17
2.3. Süntees 3. TGDE-1-mIm-Cl	18
2.4. Süntees 4. TGDE-Im meetod 2.....	19
2.5. Süntees 5. TGDE-1-mIm meetod 2	19
2.6. Süntees 6. TGDE-Im meetod 3.....	20
2.6.1. Süntees 6.1	20

2.6.2. Süntees 6.2	22
2.6.3. Süntees 6.3	23
2.6.4. Süntees 6.4	23
2.10. Süntees 7. Võrdluskatse piperasiiniga	24
3. Tulemuste arutelu.....	25
Kokkuvõte.....	30
Summary	31
Kasutatud kirjandus	32
Lisad.....	35

Sissejuhatus

Ioonvedelikud on olnud üheks paljulubavaks valdkonnaks juba peaaegu 100 aastat. Neid saaks kasutada nii-öelda roheliste lahustitena. Tavalistele orgaanilistele lahustitele on omane kõrge aururõhk ja seetõttu ka kõrge lenduvus. Enamik kasutatavaid lahusteid on loodusele ja inimestele kahjulikud või koguni mürgised. Selle lahenduseks oleksid uued lahustid, ioonvedelikud, mis on enamasti madala aururõhuga ja võivad olla ka biolagunevad. Lisaks sellele on ioonvedelikel veel teisigi huvipakkuvaid omadusi, mis on aluseks nende rakendustele muudes valdkondades.

Imidasooliumkatioon on üks levinumaid ioonvedelikes kasutatavaid katioone. Seda on uuritud juba ioonvedelike avastamise algusaegadest ning ka tänapäeval on huvi selle ühendi baasil sünteesitud ioonvedelike vastu suur. Tavaliselt kasutatakse imidasoolipõhiste ioonvedelike saamisel imidasooli alküülimist erinevate alküül derivaatidega. Alküül derivaadid on suhteliselt madala reaktsioonivõimega ja vajavad imidasooli aktiveerimiseks tugevaid aluseid. Seevastu on epoksüühendid palju reaktsioonivõimelisemad ja ei nõua teisi aktiveerivaid reagente. Epoksiididele on omane tsükli avanemise reaktsioon. Epoksiidid on laialdaselt kasutusel ka polümeeritööstuses, kus neist saadakse polümerisatsioonil polüetereid või ka polüestereid. Epoksiididel põhinevaid ühendeid leidub peale polümeeride veel pinnakatetes, värvides, liimides ja mujal. Laialdaselt on kasutusel glütsidüüleetrid, mis sisaldavad epoksürühma kõrval ka eetersidemeid ja on selle tõttu lihtsasti valmistatavad ning odavad aktiivsed reagentid orgaanilises sünteesis. Sageli sisaldavad glütsidüüleetrid rohkem kui üht epoksürühma ja on seega ideaalsed reagentid erinevate molekulide sidumiseks samuti ka polümeeride valmistamiseks.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida imidasoolil baseeruvate ioonvedelike valmistamise võimalusi, kasutades skeletina multifunktsionaalseid glütsidüüleetreid.

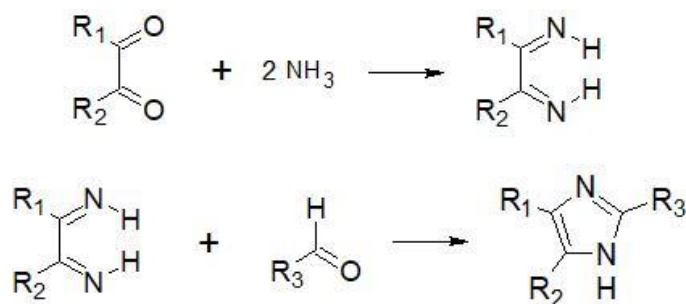
1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Imidasool

Imidasool on lämmastikku sisaldav viielüliline küllastamata heterotsükkel, milles kahte lämmastikku eraldab üks süsinikuaatom ja teiselt poolt C=C kaksikside. Struktuurist tulenevalt on imidasool aluseliste omadustega ning võimeline andma vesiniksidemeid ja osalema reaktsioonides nukleofiilina. Imidasooli derivaate leidub looduses laialdaselt – selle derivaate leidub elusolendites aminohapete koostises näiteks histidiinis. Lisaks sellele esineb imidasool paljude ravimite struktuurides. Imidasooli baasil on üles ehitatud suur perekond ioonvedelikke [1,2].

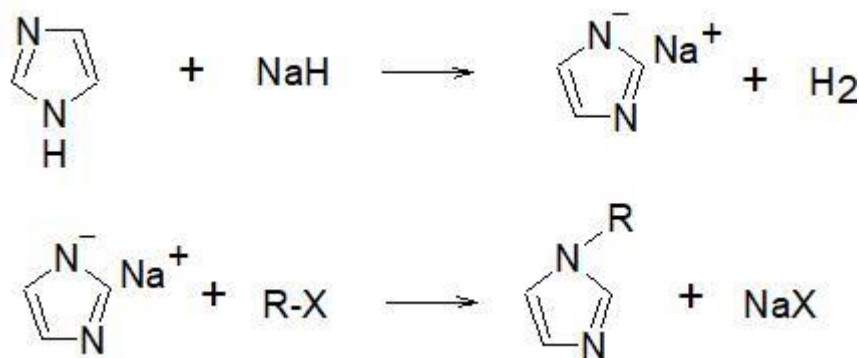
1.1.1. Imidasooli alküülimine

Asendatud imidasooli saadakse sageli juba imidasooli ringi moodustumisel, kuid see strateegia eeldab iga ühendi sünteesiks erinevaid lähteaineid. Sel moel valmistatud imidasooli ühendite saamisest annab põhjaliku ülevaate Grimmett'i raamat [3].



Joonis 1. Kaheetapiline imidasooliderivaatide sünteesi skeem on üks varasemaid meetodeid. Esimeses etapis reageerib diketoon ammoniaagiga ja saadakse diamiin. Teises etapis lisatakse aldehüüd ja saadakse asendatud imidasool. Mõlemas etapis eraldub vesi [3].

N-asendusega imidasoolide saamiseks on levinud meetod, kus lähtutakse imidasoolist, mis deprotoneeritakse tugeva alusega, et tekiks imidasolaat ning seejärel lisatakse sobiv alküülrühm haliidina. Selle meetodi puuduseks on kasutatavate reagentide tundlikus veele ja hapnikule ning samuti reaktsiooni käigus vabanev vesinik [4].



Joonis 2. Imidasooli alküülimine kasutades tugevat alust.

Seetõttu ei ole antud meetod tööstuses kasutamiseks kõige sobilikum. J. E. Bara asendas selle vaheetapi alküülitud imidasoolide saamisel NaOH ja vedela imidasooli lahustivaba reaktsiooniga, mis võimaldab lihtsamat protsessi imidasoolide selektiivseks alküülimiseks [4]. N-asendatud imidasoolid on sageli kõrge aururõhu ja kõrge sulamistemperatuuriga ning neid on seetõttu raske destilleerimisel eraldada. Teiseks võimaluseks imidasooli alküülimiseks on faasiülekanne katalüsaatorite kasutamine [4,5].

1.1.2. Teised lämmastikku sisaldavad heterotsükliidid

Lisaks imidasoolile on ka väga palju teisi lämmastikku sisaldavaid heterotsükleid näiteks pürool, pürasool, püridiin, piperasiin. Enamjaolt on nendega toimuvad reaktsioonid sarnased imidasooli vastavate reaktsioonidega. Nende N-asendi alküülimiseks on sobilik aluselises keskkonnas toimuv asendusreaktsioon, kuid kõrvalproduktidena tekib ka teistes asendites alküülitud vastavaid heterotsükleid [6]. Kuna tegu on üldjoontes sarnaste ühenditega iseloomustab nende reageerimisvõimet konkreetse rühma happelisus. Asendamata imidasooli pK_a vees on 7,0 [7] ja 1-metüülimidasoolil 7,4 [8] Piperasiini esimene pK_a vees on 5,35 ja teine pK_a 9,73. 2-hüdroksüetüülrühmaga asendatud piperasiini pK_a -d vees on vastavalt 3,92 ja 9,09 [9]. Imidasooliumi katiooni teise asendi süsiniku pK_a vees on 23,8; NH-rühma pK_a vees on 7,1 [10]. Imidasoliini arvutatud pK_a vees on 10,17 [11]. Hape (protoneeritud amiin) on seda tugevam, mida väiksem on selle pK_a ja mida nõrgem alus on amiin seda prootonit siduma. Seega mida suurem on protoneeritud amiini pK_a väärtus, seda raskemini prooton dissotsieerub ja seda tugevam alus on vastav amiin.

1.2. Ioonvedelikud

Esimese ioonvedeliku, etüülammooniumnitraadi ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{NO}_3]$), sünteesis maailmakuulus Läti teadlane Paul Walden 1914. aastal [12,13].

1.2.1. Ioonvedeliku mõiste ja nende omadused

Ioonvedeliku mõiste alla kuuluvad ioonsed ühendid, mis on vedelas olekus stabiilsed. Eraldi on defineeritud veel toatemperatuurised ioonvedelikud, mis on vedelad juba toatemperatuuril. Enamasti koosnevad ioonvedelikud orgaanilisest katioonist ja anorgaanilisest anioonist või ka vastupidi. Katiooniks on tavaliselt lämmastikku või fosforit sisaldavad ühendid, levinuimad anioonid on näiteks halogeniidid, tetrafluoroboraat (BF_4^-) ja heksafluorofosfaat (PF_6^-) ja mitmesugused sulfonaadid [2,13,14]. Võrreldes tavapäraste vedelate sooladega, näiteks naatriumkloriid (NaCl , sulab $801\text{ }^\circ\text{C}$), ei ole ioonide laengutihedus ioonvedelikus üle iooni ühtlane. See on tingitud molekulaarioonide suurusel ja struktuuri ebasümmeetriast. Suure katioonide ja anioonide valiku tõttu on võimalik ioonvedelike keemilisi omadusi suures vahemikus varieerida [14].

Suur valik muudab konkreetseteks eesmärkideks sobiva ioonvedeliku leidmise keeruliseks ning valikut raskendab ka sageli puudulik kollektiivne info nende omaduste kohta. Väga oluline on ioonvedeliku puhtus, kuna lisandid, mis pärinevad enamasti lähteainetest, mõjutavad oluliselt aine omadusi, näiteks sulamistemperatuuri, viskoossust ja tihedust. Juba väike kogus kloriidiooni võib vähendada ioonvedeliku tihedust. Lisaks sellele suurendab kloriidiooni sisaldus ioonvedeliku viskoossust, näiteks $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ viskoossus suureneb umbes 30%, kui kloriidi sisaldus kasvab $0,01\text{ mol/kg}$ -st $1,8\text{ mol/kg}$ -ni [15]. Viskoossuse kasvu põhjuseks on suurem arv vesiniksidemeid imidasoolitsükli vesinike ja kloriidioonide vahel. Lisaks lähteainetest pärinevatele lisanditele on tähtis ka ioonvedeliku veesisaldus, mis võib pärineda ioonvedeliku puudulikkusest kuivatamisest või õhus leiduva veeauru absorbeerumisest aines. Näiteks $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NO}_3]$ absorbeerib kahe tunni jooksul õhust üle 5 massiprotsendi vett. Vee- ja ka orgaaniliste lahustite sisaldus vähendab ioonvedeliku viskoossust [14,15].

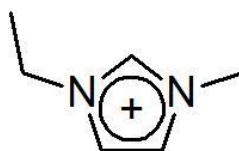
Termogravimeetrilised meetodid, mida tavaliselt kasutatakse ainete termilise stabiilsuse iseloomustamiseks, ei ole alati võimalised täpselt määrama ioonvedeliku lagunemistemperatuuri. Ioonvedeliku pikaajaline kuumutamine lagunemistemperatuurist madalamal temperatuuril võib juba põhjustada massikadu, aine lendumist ning lagunemist. Ioonvedeliku lagunemine võib langetada oluliselt ka selle süttimistemperatuuri. Ioonvedeliku puhtus võib vähendada ka selle elektrokeemilist stabiilsust. Ioonvedeliku stabiilsus sõltub ka kasutatavast tööelektroodist, parimaid tulemusi on saavutatud klaas-süsinik elektroodiga [16].

1.2.2. Potentsiaalsed kasutusvaldkonnad

Tänapäeval on kommertsiaalses kasutuses üle 350 ioonvedeliku [14]. Ioonvedelikele on mitmeid rakendusi eri valdkondades. Need sobivad lahustiks paljudele nii orgaanilistele kui ka anorgaanilistele ainetele, seega on võimalik nende abil viia ühte faasi ühendeid, mis muude meetoditega polnud võimalikud [12]. Reaktsioonide kineetika ja termodünaamika erineb, kui need läbi viia tavaliste orgaaniliste lahustite asemel ioonvedelikus. Sobiva ioonvedeliku kasutamine orgaanilises sünteesis võimaldab saada kõrgeid saagiseid ja vähendada reaktsioonijääkide hulka. Ioonvedelikud on sageli ka taaskasutatavad ja seetõttu vähendavad solvendikulusid. Lisaks lahustitele sobivad ioonvedelikud sünteesikatalüsaatoriteks, elektrolüüdiks, kromatograafia statsionaarseks faasiks, määrdeaineks ning neid kasutatakse kütuse- ja päikeseelementides, vedelkristallidena, gaaside eraldamiseks ja hoiustamiseks [14,17].

1.2.3. Imidasooliumil põhinevad ioonvedelikud

Imidasooliumi soolade uurimine algas 1980. aastatel ja on praeguseks üks enim uuritud ioonvedelike grupe. Esimesteks imidasooliumi sooladeks olid 1-etüül-3-metüülimidasooliumi kloroaluminaadid (Al_2Cl_7^- , AlCl_4^-), mis olid sobilikud lahustiks hape-alus reaktsioonidele, kuna varieerides ionide vahekorda oli võimalik muuta reaktsiooni tingimusi. Selliste ioonvedelike puuduseks oli alumiiniumkloriidist tingitud tundlikkus veele. Tänapäeval kasutatakse anioonina juba alapeatükis 1.2.1 mainitud ühendeid [2,14].



Joonis 3. 1-etüül-3-metüülimidasoolium katioon.

Tahkes faasis moodustavad 1,3-dialküülimidasooliumi soolad korrapärase struktuuri, mis on omavahel seotud vesiniksidemetega. Iga katiooniga on seotud vähemalt kolm aniooni ning iga aniooniga omakorda vähemalt kolm katiooni. Kolmemõõtmelises ruumis moodustavad imidasooliumtsüklid kolonnid, mille vahele jäävad anioonid. Sama struktuur säilib ka väiksemal määral vedelas ja gaasifaasis. Teiste molekulide ioonvedelikku viimine muudab struktuuri nii, et tekivad polaarsed ja mittepolaarsed piirkonnad. Seega võib imidasooliumil põhinevaid ioonvedelikke käsitleda supermolekulaarsete vedelikenä. 1,3-dialküülimidasooliumkatioonil baseeruvate ioonvedelike polaarsused on lähedased dimetüülformamiidile, atsetonitriilile, metanoolile ja etanoolile. Enamasti on need kõrge

termilise stabiilsusega ja puhtana taluvad temperatuure ka üle 400 °C. Imidasooliumi katiooni lagunemiseks on mõned variandid. Esiteks on võimalik 2. asendis oleva süsiniku metatees, mille tagajärjel see deprotoneerub ja tekib karbeen. Selleks on vajalik kergelt aluseline keskkond või siirdemetallide komplekside olemasolu lahuses. Teiseks võimaluseks on imidasooliumi katioonis Hofmanni eliminatsiooni toimumine. See protsess mõjutab rohkem 4. ja 5. asendis olevaid rühmasid, kuna vastavad happelisused on madalamad. 1-etüül-3-metüülimidasooliumkatiooni 2. asendi vesiniku $pK_a = 23,0$ [17,18]. Kõrge süsinikusisaldusega imidasooliumkatioonid on kergesti biolagunevad [16].

1.2.4. Polüioonvedelikud

Polüioonvedelikud, või ka polümeersed ioonvedelikud, on kõrge molekulaarmassiga elektrolüüdid [19,20]. Neid saadakse kas monomeersete ioonvedelike polümerisatsioonil või polümeersete prekursorite modifitseerimisel. Esimese meetodi eeliseks on puhtama polümeeri saamine, kuid selleks on vaja kõrge puhtusega monomeere, mille puhastamine on keerukas. Teise meetodi eeliseks on kindlate omadustega, peamiselt molekulmassi ja massijaotusega, lähtematerjali kasutamine ning nende säilimine modifitseerimise käigus, kuid probleemiks võivad olla mittetäielikult kulgevad reaktsioonid, isegi protoneerumine või deprotoneerumine, ja sellest tulenevalt võimalikud madalad saagised. Sarnaselt ioonvedelikele on ka PIL-de omaduste muutmine võimalik muutes kasutatavaid ioone [20].

Enamik PIL-e lahustub dimetüülformamiidis (DMF) ja dimetüülsulfoksiidis (DMSO), kuid ei lahustu kloroformis, tolueenis, tetrahüdrofuraanis (THF) ega dietüüleetris. Lahustuvust määravad kasutatav anioon ja polümeerahela struktuur ning katioon mõjutab seda vaid vähesel määral [20].

PIL-de elektrolüüdina kasutamiseks on vajalik, et nende ioonvedelikele omased omadused säiliks. Võrreldes tavaliste ioonvedelikega on polümeersete ioonvedelike elektrijuhtivus enamasti kordades väiksem. Elektrijuhtivus väheneb seda enam, mida pikemad siduvad ahelad on ioonsete osade vahel. Lisaks sellele on polümeersed ioonvedelikud toatemperatuuril enamasti klaasjad või viskoelastsed, mis on kasulik nende kasutamiseks tahke elektrolüüdina. Juhtivust mõjutab peamiselt klaasistumistemperatuur. Klaasjas olekus on polümeeri juhtivus ahelate vähese liikuvuse tõttu madal. Klaasisiirdetemperatuurist kõrgemal kasvab PIL-ide juhtivus oluliselt ja seega näitab madal klaasisiirdetemperatuur kõrgemat ioonjuhtivust. Parem juhtivus on ka PIL-ides, kus katioon ei ole peaahelas, vaid on kõrvalahela lõpus. Suurema juhtivuse annavad ka delokaliseeritud laenguga väiksed anioonid [20]. Kõrgeim saavutatud

juhtivus polüioonvedelikes on $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm 25 °C juures polü[1-hüdroksüoktüül-3-vinüülimidasoolium bis(trifluorometüülsulfonüül) imiid]-is [polü(HOVIM-Tf₂N)] [21]. Teine PIL-de oluline omadus on elektrokeemiline stabiilsus, mis enamasti on lähedane sarnase ioonvedeliku stabiilsusele ja kohati ka ületab seda [20].

Võimalikud rakendused PIL-dele oleksid juba mainitud elektrolüüdid näiteks patareides, superkondensaatorites, kunstlihastes, orgaanilistes valgusdiodides (OLED). Peale selle saab neid kasutada gaaside eraldamiseks ja talletamiseks, mitmetes bioloogilistes rakendustes ja ka membraanidena [20].

1.3. Epoksiidid

Epoksiidid on juba pikka aega olnud polümeeride valmistamisel olulisel kohal. Umbes 85% epoksüvaike toodetakse bisfenool A-st, mis on reproduktiivtoksiline ühend ja on piiratud kasutusega Euroopas ja USA-s. Epoksüvaike kasutatakse tööstuses peale polümeeride lähtematerjalina ka liimide, värvide, pinnakatete ja erinevate komposiitide valmistamiseks. Epoksüvaikudele on omane hea temperatuuritaluvus ja keemiline vastupidavus. Epoksürühma kõrge tsüklipeinge võimaldab tsükli avanemise kaudu mitmeid polümerisatsioonimehhanisme. Tsükli avanemisel saadakse polüeeter (ja/või alkohol) ning sõltuvalt lähteainetest saadakse kas homopolümeer või kopolümeer [22,23].

1.3.1. Epoksüvaigud biotoormest

Tänapäeval uuritakse üha enam täielikult taastuvatest materjalidest epoksüvaikude valmistamist. Selleks peavad nii kasutatavad epoksiidid kui ka kõvendid pärinema biotoormest. Peamiselt kasutatakse epoksiidide valmistamisel lähteainetena erinevaid taimeõlisid, tärkliseid ja ligniini. Taimeõlidest on kõige lootustandvamaid tulemusi andnud soja- ja linaõli. Ristsidustajateks sobivad erinevad amiinid ja amiinderivaadid, fenoolid ning hapete anhüdriidid. Biotoormest polümeeride puuduseks on enamasti kehvemad mehaanilised omadused kui levinud naftast valmistatud polümeeridel. Selle probleemi lahendamiseks segatakse biopolümeere näiteks taimsete kiududega, mida on vaja eelnevalt töödelda, et tagada side epoksümaatriksiga. Teiseks probleemiks on taimsest toorainest soovitatavate ainete eraldamine, näiteks ligniin, ning nendest monomeeride süntees [23,24].

1.3.2. Epoksiidide reaktsioonide katalüüsi tingimused

Epoksiidide polümerisatsioonil on katalüsaatori või initsiaatorina siiani kasutusel olnud peamiselt metallilised või metallorgaanilised ühendid. Viimase 15 aasta jooksul on suurenenud biorakenduste tõttu tekkinud vajadus metallivabade polümeeride järgi, mis vajavad orgaanilisi

katalüsaatoreid [22]. Orgaaniliste katalüsaatorite kasutamise eeliseks on suurem kontroll polümerisatsiooni üle ning sageli ka kõrgem saagis võrreldes levinud metalliliste katalüsaatoritega [25]. Epoksiidide reaktsioone katalüüsib näiteks imidasool, kusjuures peale esialgset reaktsiooni on saadud ühend edaspidi veelkord katalüsaatoriks [26].

2. Eksperimentaalne osa

Aparatuur ja töövahendid

TMR spektrid mõõdeti Bruker Avance-III 700 MHz spektromeetriga. ¹H spektrid mõõdeti sagedusel 700 MHz ning ¹³C spektrid sagedusel 176 MHz. Spektrite töötlemiseks kasutati Bruker Topspin tarkvara versiooni 3.5 ja kalibreerimiseks kasutati solvendi piike. Lahustina kasutati deutereeritud vett (D₂O), metanooli (MeOD) ning d₆-DMSO-d. Spektrid on esitatud ppm skaalas.

Infrapunaspektrid mõõdeti FTIR spektromeetril Spectrum BXII (Perkin-Elmer), mis oli varustatud Interspectrum'i tsinkseleniidkristallist ATR-seadmega (Interspectrum OÜ).

Massispekter mõõdeti Agilent 6460 kolmekordse kvadрупooliga massispektromeetriga. MS proovi kromatograafiliseks lahutamiseks kasutati kolonni Kinetex C18-03.

Reaktsioonisegu kolonnkromatograafiliseks eraldamiseks kasutati Machery-Nagel silikageeli MN Kieselgel 60.

Ainete eraldamiseks kasutati ka flash-kromatograafiat, kasutades Biotage® Isolera One™ kromatograafi ning Biotage® SNAP KP-Sil 50g kolonni. Kasutati gradientselueerimist kloroformi ja atsetonitriili seguga. 2CV jooksul oli ACN sisaldus voolutis 11%, seejärel 6CV jooksul tõusis ACN sisaldus 14%-ni ning peale selleni jõudmist jätkus elueerimine veel 2CV jooksul.

Planaarkromatograafiaks kasutati Machery-Nagel silikageelplaate, mille abil jälgiti reaktsioonide kulgu ning kromatogrammide visualiseerimiseks kasutati kaaliumpermanganaadi happelist vesilahust ja fosformolübdeenhappe 1% lahust etanoolis ning järgnevat kuumutamist.

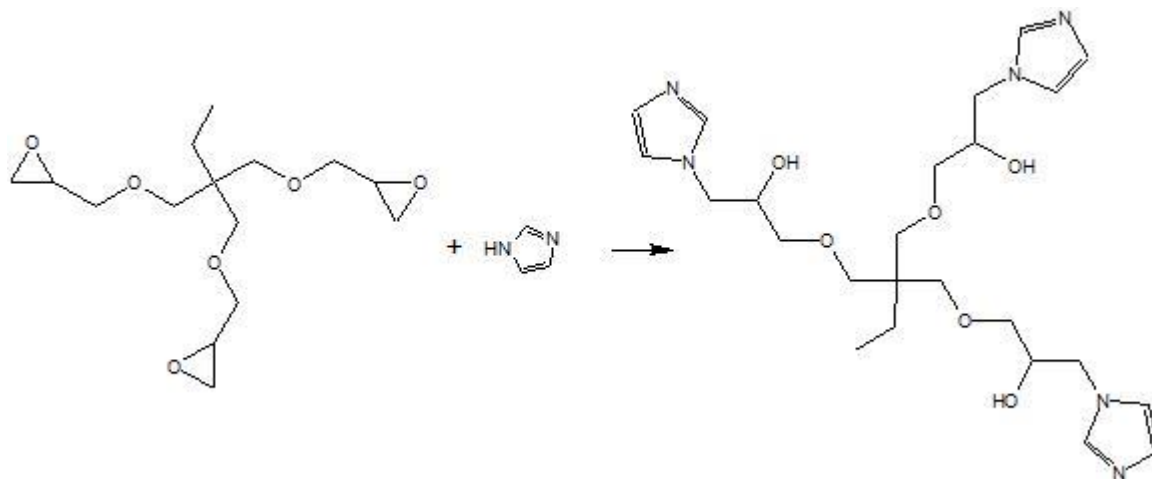
Kasutatud reagentid

Aine nimetus	Struktuurvalem	Molekulmass	Tootja
Imidasool	$C_3H_4N_2$	68,0 g/mol	Sigma Aldrich
1-metüülimidasool	$C_4H_6N_2$	82,1 g/mol	Sigma Aldrich
TGDE	$C_{15}H_{26}O_6$	302,3 g/mol	Sigma Aldrich
Piperasiin	$C_4H_{10}N_2$	86,1 g/mol	Reakhim
Vesinikkloriidhape	HCl (37% vesilahus)	36,5 g/mol	Lach'ner
Metanool	CH_3OH	32,0 g/mol	Lach'ner
Diklorometaan	CH_2Cl_2	84,9 g/mol	Sigma Aldrich
Kloroform	$CHCl_3$	119,3 g/mol	Sigma Aldrich
Atsetonitriil	CH_3CN	41,0 g/mol	Sigma Aldrich
Tolueen	C_7H_8	92,1 g/mol	Sigma Aldrich
Etüülatsetaat	$CH_3COOC_2H_5$	88,1 g/mol	Sigma Aldrich

Kasutatud reagente ja lahusteid täiendavalt ei puhastatud, kui seda ei ole eraldi mainitud.

2.1. Süntees 1. TGDE-Im meetod 1

Esimesel sünteesil järgiti autori bakalaureusetöö [27] peatükis 2.2. kasutatud eeskirja S. Long, B. Wang *et al.* [28] alkoksülämmastikalkeenide sünteesiks. Bakalaureusetöös kasutas autor enda sünteesitud glütsidüületrit, kuid siinses töös kasutati selle asemel kaubanduslikult kättesaadavat TGDE-d.



Joonis 4. Sünteesireaktsiooni skeem TGDE ja imidasooli vahel.

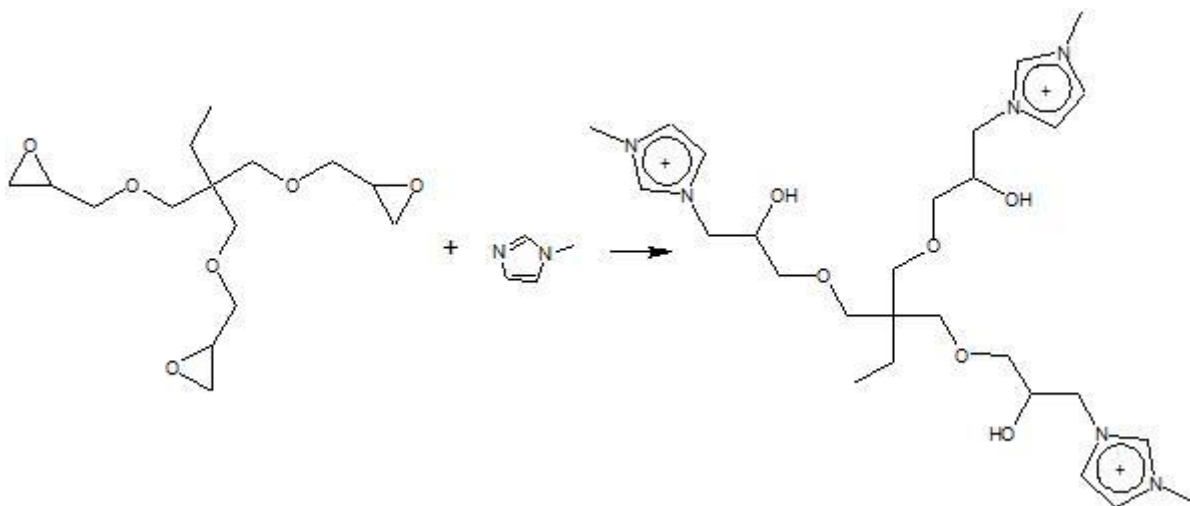
5,00 grammile (16,5 mmol) TGDE-le lisati 3,71 grammi (54,6 mmol) imidasooli ning seejärel tõsteti temperatuur 50 °C-ni. Järgnevalt tõusis reaktsioonisegu temperatuur eksotermiliselt 10 minuti jooksul 80 °C-ni, segu muutus viskoosseks ning seda polnud võimalik segada. Saadud segule tehtud TLC (vooluti 5:2 DCM/MeOH) näitas, et TGDE oli ära reageerinud, kuid segus oli veel alles imidasooli. Saadud produkt kasutatud voolutiga stardist ei liikunud. Produkti puhastamiseks lahustati osa sellest vees ja ekstraheeriti kolm korda 25 ml etüülatsetaadiga. Järgnevalt orgaaniline faas kuivatati vaakumis (10 mbar, 50 °C) ning sellele mõõdeti TMR spektrid DMSO- d_6 -s (lisad 1 ja 2), mis kinnitas suurt imidasooli sisaldust produktis.

^1H TMR (700 MHz, D_2O) δ 0,88 (t; $J=7,5$ Hz; 3H; CH_3); 1,41 (q; $J=7,5$ Hz; 2H; CH_2); 2,87 (s); 3,02 (s); 3,44 (m; 6H); 3,55 (m; 2H); 4,12 (m; 3H); 4,21 (m; 3H); 7,01-7,09 (m; 2H); 7,15-7,21 (m; 1H); 7,23 (s, 2H); 7,54 (m; 2H); 7,62-7,81 (m; 2H); 8,01 (s; 1H).

^{13}C TMR (176 MHz, D_2O) δ 121,0 (2 CH); 135,4 (CH).

2.2. Süntees 2. TGDE-1-mIm meetod 1

Järgmiseks sünteesiks kasutati Huber *et al.* patendis [29] toodud eeskirja epoksiidide liitumisreaktsiooni imidasooli derivaatidele. Antud patendis kasutatakse samuti tehnilise puhtusega TGDE-d ühe lähteainena, kuid teiseks lähteaineaks on 2-metüülimidasool.



Joonis 5. TGDE ja 1-mIm reaktsioon.

5,07 grammi (61,8 mmol) 1-metüülimidasooli lahustati toatemperatuuril 20 milliliitris tolueenis ning seejärel tõsteti lahuse temperatuur pidevalt segades 110 °C-ni. Järgmisena lisati reaktsioonisegule tilkhaaval 5,38 grammi (17,8 mmol) TGDE-d poole tunni jooksul. Reaktsioonisegu värvus muutus TGDE lisamise hetkest alates tunni aja jooksul kollasest oranžikas-pruuniks. Kolm tundi peale reaktsiooni algust oli planaarkromatograafia põhjal kogu TGDE reageerinud ja reaktsioon lõpetati. Lahustist vabaneti vaakumi all (150 mbar, 40 °C). Saadud pruun viskoosne aine lahustus vähesel määral vees ja metanoolis.

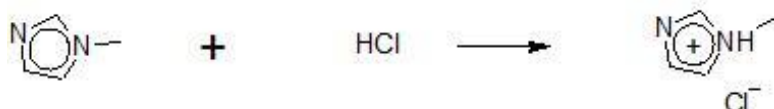
Osa produktist lahustati 35 ml vees ning ekstraheeriti 50 ml etüülatsetaadiga kolm korda. Järgnevalt kuivatati orgaaniline faas vaakumi all (100 mbar, 40 °C). 10 ml veefaasi viidi silikageeliga kaetud Petri tassile kuivama. Silikageelil kuivatatud ainet puhastati kolonnkromatograafiliselt ning kätte saadi 9 mg, mis oli umbes 10% kollonni viidud aine kogusest. Saadud produkti pesti tolueeniga ning kuivatati vaakumi all (20 mbar, 40 °C) ja seejärel mõõdeti TMR spektrid DMSO-d₆-s (lisad 3 ja 4). Spektrites oli näha intensiivseid 1-mIm-i signaale.

¹H TMR (700 MHz, DMSO-d₆) δ 0,80 (m; 3H); 1,30 (m; 2H); 2,29 (s; 1H); 3,31 (s; 3H); 3,63 (s, 3H); 3,86 (s; 3H); 3,94-3,97 (m; 2H); 4,11 (m; 1H); 4,29 (m; 1H); 6,86 (t; J=0,9 Hz); 7,09 (t; J=1,6 Hz; 1H); 7,13-7,25 (m; 1H); 7,54 (s; 1H); 7,69 (m; 2H).

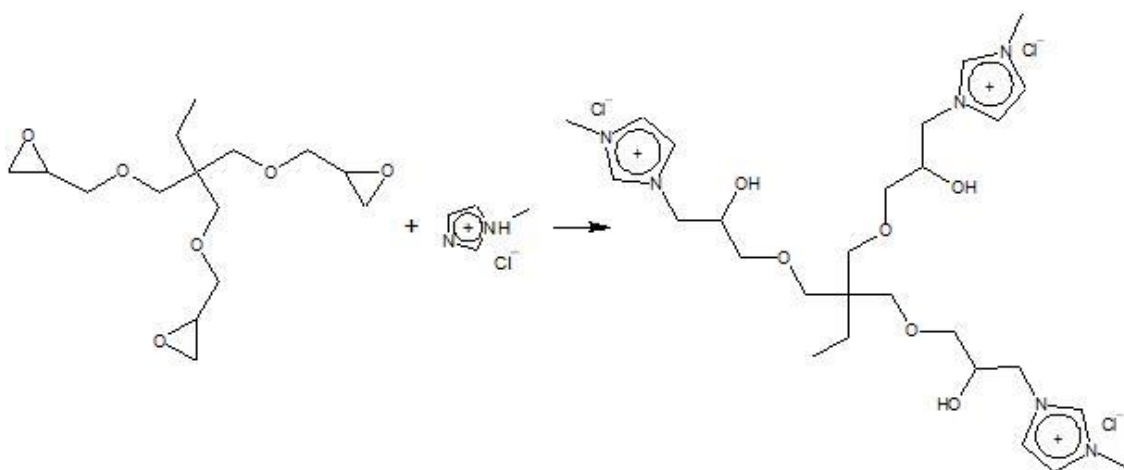
^{13}C TMR (176 MHz, DMSO-d_6) δ 7,51 (CH_3); 21,0 (CH_2); 32,7; 35,6; 120,4; 123,1; 125,3; 128,1; 128,3; 128,9; 137,8.

2.3. Süntees 3. TGDE-1-mIm-Cl

Antud süntees oli kaheetapiline, millest esimene oli 1-metüülimidasooli reaktsioon vesinikkloriidhappega ning teiseks etapiks oli saadud ühendi reaktsioon epoksiidiga. Selleks kasutati Holbrey *et al.* artiklis [30] toodud eeskirja, kus lähteainetena kasutati 1-metüülimidasooli ja propüleenoksiidi.



Joonis 6. Esimene etapp: 1-metüülimidasooli kloriidimine..



Joonis 7. Teine etapp: TGDE lisamine klooritud 1-mIm-le.

Kloriidi saamiseks lahustati 20,50 grammi (0,25 mol) 1-metüülimidasooli 40 ml etanoolis. Seejärel lisati saadud lahusele tilkhaaval 26,62 grammi 35% HCl lahust (0,255 mol). Reaktsioonisegu temperatuur tõusis eksotermilise reaktsiooni tulemusena ning seda jahutati toatemperatuurini.

Järgnevalt lisati reaktsioonisegule 20 minuti jooksul tilkhaaval 25,2 grammi (83,4 mmol) TGDE-d. Reaktsioonisegu temperatuuri hoiti toatemperatuuri lähedal. Peale 24 tunni möödumist oli reaktsioonisegus planaarkromatograafia põhjal veel lähteaineid ning reaktsioon lõpetati 96 tunni möödudes. Reaktsioonisegu kuivatati vaakumi all (50 mbar, 40 °C) ja saadi 56,47 grammi ainet. Saadud segust prooviti produkti ümberkristallida metanooli ja etüülatsetaadi segust, kuid see ei olnud edukas. Reaktsioonisegu puhastati seejärel preparatiivse planaarkromatograafia abil. Saadud fraktsioonidest esimene osutus

1-metüülimidasooliks, ning teine fraktsioon oli produkt, mis sisaldas TLC põhjal samuti vähesel määral 1-metüülimidasooli. Teisest fraktsioonist mõõdeti ^1H ja ^{13}C TMR spektrid DMSO- d_6 -s (lisad 5 ja 6), mis näitasid samuti suurt 1-metüülimidasooli sisaldust.

^1H TMR (700 MHz, DMSO- d_6) δ 1,22 (s); 1,81 (s); 2,57 (s); 3,15 (s); 3,63 (s; 3H); 6,87 (s; 1H); 7,10 (s; 1H); 7,56(s; 1H).

^{13}C TMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ 32,7; 120,4; 128;4.

2.4. Süntees 4. TGDE-Im meetod 2

Sünteesieeskirjana kasutati Chiou *et al.* [31] artiklist reaktsiooni, kus pika alküülsabaga epoksiidide reaktsiooni imidasooliga kasutati vaheetapina vedelkristallide saamisel. Antud reaktsiooni muutis lubavaks lahusti puudumine. Eeskiri kohandati kolme epoksiidi sisaldava TGDE jaoks.

0,60 grammile (8,82 mmol) imidasoolile lisati 0,67 grammi (2,21 mmol) TGDE-d lahustivabalt. Reaktsiooni alustati toatemperatuuril, kuid reaktsioonisegu suure viskoossuse tõttu tõsteti temperatuuri 100 °C-ni nagu eeskirjas. Reaktsioon kestis 24 tundi ja saadud produkt oli toatemperatuuril praktiliselt tahke. Sellele tehtud planaarkromatograafia näitas, et produkt sisaldas oluliselt rohkem imidasooli, kui oleks pidanud reaktsioonis alles jääma. Produktist tehti TMR spektrid deuteriumoksiidis (lisad 7 ja 8).

^1H TMR (700 MHz, D_2O) δ 0,82 (d; $J=5,2$ Hz; 3H; CH_3); 1,35 (m; 2H; CH_2); 3,36-3,39 (m; 9H); 3,49 (m; 3H); 3,58-3,64 (m; 3H); 3,72-3,78 (m; 2H); 4,03 (m; 3H); 4,13 (m; 2H); 4,20 (m; 1H); 4,34 (m; 1H); 6,98 (s; 2H); 7,08 (s; 8H); 7,10 (s; 2H); 7,48 (s; 1H); 7,61 (s; 2H); 7,72 (s; 4H; CH Im).

^{13}C TMR (176 MHz, D_2O) δ 49,4; 69,1; 71,5; 72,1; 120,8; 121,8 (CH Im); 127,8; 136,1 (CH Im); 138,5.

2.5. Süntees 5. TGDE-1-mIm meetod 2

Antud sünteesiks kasutati Tomalia *et al.* patendist [32] näidet 64, kus kasutati lähteainetena 2-metüül-2-imidasoliini ja nelja epoksürühma sisaldavat glütsidüületrit. Eeskiri kohandati TGDE lähteainena kasutamiseks.

2,63 grammi (32 mmol) 1-metüülimidasooli lahustati 6 ml metanoolis ning sellele lisati 1,47 grammi (5,33 mmol) TGDE-d, mis oli eelnevalt samuti lahustatud 1 ml metanoolis. Reaktsioon toimus toatemperatuuril ning selle kulgu jälgiti planaarkromatograafia abil.

Ööpäev peale reaktsiooni algust oli reaktsioonisegus mõlemat lähteainet veel alles. 48 tundi peale reaktsiooni algust oli segus veel 1-metüülimidasooli. Reaktsioon lõpetati 72 tundi peale selle algust. Saadud toorsegu vakumeeriti (50 °C, 10 mbar) ja sellele mõõdeti TMR spektrid (lisad 9 ja 10), mis näitasid endiselt 1-mIm-i sisaldust segus.

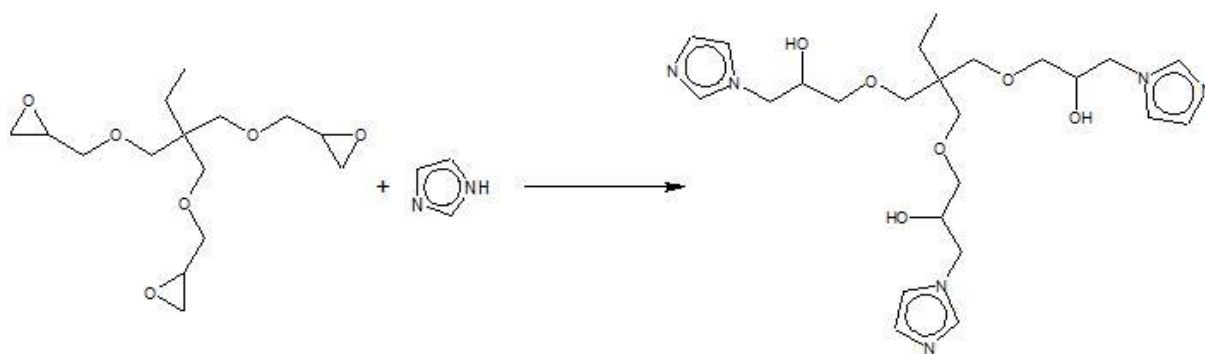
^1H TMR (700 MHz, D_2O) δ 0,75 (m; 3H; CH_3); 1,28 (m; 2H; CH_2); 3,28 (s; 6H); 3,34-3,43 (m; 8H); 3,78 (s); 3,79 (s; 3H); 4,08 (m; 2H); 4,25 (m; 2H); 6,85 (s; 6H); 6,93 (s; 6H); 7,35 (m; 2H); 7,43 (s; 6H).

^{13}C TMR (176 MHz, D_2O) δ 7,48 (CH_3); 23,0 (CH_2); 33,5; 36,2; 43,7; 49,4; 53,4; 59,0; 64,0; 69,2; 72,0; 73,0; 74,1; 121,7; 123,5; 123,9; 128,1; 136,8; 138,8.

2.6. Süntees 6. TGDE-Im meetod 3

2.6.1. Süntees 6.1

Kasutati sama eeskirja, mis eelmises sünteesis (süntees 5), kuid 1-metüülimidasooli asemel kasutati tavalist asendamata imidasooli. Kuna eelmises sünteesis jäi 1-metüülimidasooli üle, siis vähendati imidasooli liiga ning reaktsiooni temperatuuri tõsteti selle kiirendamiseks.



Joonis 8.. TGDE ja imidasooli reaktsioon.

1,37 grammi (20 mmol) imidasooli lahustati 4 ml metanoolis ning sellele lisati 1,48 grammi (5,33 mmol) TGDE-d, mis oli omakorda lahustatud 1 ml metanoolis. Reaktsioon toimus 45-50 °C juures. Tund aega peale reaktsiooni algust oli lahuse värvus muutunud kollaseks, kuid planaarkromatograafia muutuseid ei näidanud. Reaktsioonisegust võeti proov 24 ja 48 tundi peale selle algust ning see lõpetati peale 72 tunni möödumist. Juba peale 24 tundi võetud proovist tehtud planaarkromatograafia näitas, et TGDE oli ära reageerinud. Kõikidele proovidele mõõdeti jooksvalt ka FTIR spektrid, mille põhjal hinnati reaktsiooni kulgu. Lõpp-produkt vakumeeriti (10 mbar, 50°C) ja sellest mõõdeti TMR spektrid (lisad 11 ja 12).

^1H TMR (700 MHz, D_2O) δ 0,70 (m; 3H; CH_3); 1,23 (m; 2H; CH_2); 3,20 (s; 11H); 3,23 (m; 4H); 3,30-3,59 (m; 8H); 3,84-3,90 (m; 4H); 3,95 (m; 2H); 4,04 (m; 1H); 4,19 (m; 1H); 6,84 (s; 2H); 6,94 (s; 9H); 7,30 (s; 1H); 7,46 (s; 2H); 7,56 (s; 4H).

^{13}C TMR (176 MHz, D_2O) δ 7,6 (CH_3); 22,9 (CH_2); 43,6; 44,2; 49,4; 50,0; 69,1; 69,5; 69,6; 71,2; 71,8; 72,0; 72,6; 121,3; 122,4; 123,5; 128,3; 136,6; 138,9.

Tehtud spektrid sisaldasid intensiivseid imidasooli signaale ning seega tuli ainet edasi puhastada. Kõigepealt lahustati osa saadud ainet vees ning tehti sellele 48-tunnine pidevekstraktsioon kloroformiga. Produkt oli jäänud enamjaolt veefaasi ning sellele faasile tehtud TLC näitas endiselt imidasooli sisaldust produktis. Järgnevalt korrati sama protseduuri diklorometaaniga 24 tunni jooksul, kuid imidasooli sisaldus veefaasis jäi endiseks. Peale veefaasi kuivatamist oli seal imidasooli ja sünteesiproducti suhe umbes 1:1-le (TMR spektri integraalide põhjal). (lisad 13, 14)

^1H TMR (700 MHz, D_2O) δ 0,79 (m, 1H); 0,88 (m; 3H); 1,26 (m); 1,41 (m; 2H); 3,38-3,43 (m; 10H); 3,54 (s; 3H); 3,64-3,70 (m; 4H); 3,80 (m; 3H); 4,10 (m; 4H); 4,20 (m; 3H); 4,26 (m; 2H); 4,40 (m; 7H); 7,04 (s; 2H); 7,18 (s; 2H); 7,54 (s; 2H); 7,70 (s; 2H); 7,88 (s).

^{13}C TMR (176 MHz, D_2O) δ 7,0 (CH_3); 22,5 (CH_2); 43,2; 43,8; 49,5; 49,6; 52,3; 66,7; 68,2; 69,1; 70,6; 71,6; 71,7; 72,2; 121,0; 123,1; 127,5; 138,4.

Produkti edasiseks puhastamiseks kasutati kolonnkromatograafiat, kasutatud vooluti oli 4:1 suhtega diklorometaani ja metanooli lahus. Kolonni viidud 110 mg toorproduktist saadi kätte umbes 20 mg puhast produkti. Saadud produktile tehti TMR spektrid deuteeritud vees (lisa 15 ja 16) ja deuteeritud metanoolis (lisa 17). MeOD spektris on näha ligikaudu 5%-list imidasooli sisaldust puhastatud produktis. Mõõdeti ka massispekter (lisad 18, 19) MeOD-s lahustatud proovist.

^1H TMR (700 MHz, D_2O) δ 0,87 (m; 3H; CH_3); 1,40 (m; 2H; CH_2); 3,37 (s; 1H); 3,42-3,46 (m; 10H); 3,55-3,67 (m; 6H); 3,79 (m; 1H); 4,06-4,13 (m; 6H); 4,20 (m; 3H); 7,03 (m; 3H); 7,15 (m; 1H); 7,17 (s; 1H); 7,18 (m; 1H); 7,69 (s; 2H); 7,70 (m; 1H); 7,81 (s).

^{13}C TMR DEPT135 (176 MHz, D_2O) δ 6,7 (CH_3); 22,2 (CH_2); 43,5 (CH_2); 48,8 (CH); 49,4 (CH_2); 69,0 (CH); 71,3 (CH_2); 72,0 (CH_2); 120,8 (CH); 127,5 (CH); 138,4 (CH).

^1H TMR (700 MHz, MeOD) δ 0,90 (q; $J=8,3$ Hz; 3H; CH₃); 1,29 (m; 1H); 1,47 (m; 2H; CH₂); 3,34 (s; CH₃ MeOH) 3,37-3,40 (m; 6H); 3,51-3,74 (m; 5H); 3,98 (m; 2H); 4,05-4,20 (m; 5H); 6,96 (s; 2H); 7,14 (s; 2H); 7,65 (s; 2H).

MS (ESI) [C₂₄H₃₅D₃N₆O₆+H]⁺ arvutatud 510,6 Da; määratud 510,4 Da,

Sama toorprodukti eraldati kolonnkromatograafiliselt kasutades ka 2:1 diklorometaani ja metanooli lahust. Saadud produkt ei erinenud eelnevast.

Kolonnis oli massikadu umbes 60%. Toorproduktile prooviti teha ka Flash-kromatograafiat, kuid seal oli massikadu üle 90%. Järgmiseks prooviti produktile teha veeauru destillatsiooni, mis viis soovitud ainet kaasa väga väiksel määral ja ei olnud seega sobiv meetod puhastamiseks.

2.6.2. Süntees 6.2

Kasutatud sünteesieeskiri kattub 6.1. sünteesiga, kuid lähteaineid võeti ekvivalentselt varasema imidasooli liia asemel. Reaktsioon viidi läbi argooni keskkonnas, et vältida võimalikke reaktsioone õhus leiduvate ühenditega.

1,52 grammi (5 mmol) TGDE-d lahustati 4 ml metanoolis ning seejärel lisatati 1,02 grammi (15 mmol) imidasooli. Imidasooli lisamise hetkel oli segu toatemperatuuri ning peale segu homogeenseks muutumist tõsteti temperatuur 40 °C-ni. Reaktsiooni kulgu jälgitati nädala jooksul TLC ja TMR meetoditel. Reaktsioon lõpetati peale seitset ööpäeva, kuna spektris uusi muutuseid ei olnud. Järgnevalt kuivatati saadud segu vaakumi all (100 mbar, 40 °C). Produktist mõõdeti TMR spekterid (lisad 20 ja 21), milles oli endiselt näha intensiivseid imidasooli signaale.

^1H TMR (700 MHz, D₂O) δ 0,85 (m; 3H; CH₃); 1,38 (m; 2H; CH₂); 3,23 (s); 3,38-3,41 (m; 9H); 3,44 (s; 1H); 3,51 (m; 2H); 3,61 (m; 2H); 3,67 (m; 2H); 3,76 (m; 2H); 4,05 (m; 6H); 4,35 (m; 1H); 7,00 (s; 1H); 7,10 (d; $J=0,9$ Hz; 3H); 7,12-7,13 (m; 2H); 7,49 (m); 7,63 (m; 1H); 7,73 (s; 1H).

^{13}C TMR (176 MHz, D₂O) δ 7,4; 22,9; 43,6; 49,9; 50,0; 68,7; 69,1; 71,2; 71,9; 72,6; 121,3; 122,4; 128,3; 136,6; 139,0.

2.6.3. Süntees 6.3

Kuna varasemalt kasutatud TGDE oli tehnilise puhtusega, otsustati seda puhastada Flash kromatograafia abil. Saadud puhastatud TGDE-ga korrati eelmist sünteesi. Puhastatud ainest mõõdeti TMR spektrid deuteeriumoksiidis (lisa 22 ja 23).

^1H TMR (700 MHz, D_2O) δ 0,88 (t; $J=7,5$ Hz; 3H; CH_3); 1,38 (q, $J=7,6$ Hz; 2H; CH_2); 2,77 (dd; $J_1=4,3$ Hz; $J_2=2,8$ Hz; 2H); 2,96 (t; $J=4,4$ Hz; 2H); 3,34-3,38 (m; 4H); 3,49 (m; 3H); 3,93 (d; $J_1=12,6$ Hz; $J_2=1,3$ Hz; 2H).

^{13}C TMR (176 MHz, D_2O) δ 6,5; 22,1; 30,2; 42,9; 44,8; 51,7; 71,2; 71,8.

1,30 grammi (4,3 mmol) TGDE-d lahustati 3 ml metanoolis ning sellele lisati 0,88 grammi (12,9 mmol) imidasooli. Reaktsioon viidi läbi argooni keskkonnas ning 40 °C juures nagu eelmises sünteesis. Reaktsioonisegust võeti jooksvalt proove ja nendele mõõdeti ^1H TMR spektrid. Reaktsioon lõpetati 48 tundi peale algust, kui spektris (lisa 24) ei täheldatud muutuseid. Lõppsegus oli endiselt sees oluline osa imidasooli, mille eemaldamine oli varasemalt problemaatiline.

^1H TMR (700 MHz, D_2O) δ 0,84 (m; 3H; CH_3); 1,37 (m; 2H; CH_2); 3,35 (m; 1H); 3,39-3,45 (m; 9H); 3,50-3,55 (m; 2H); 3,61-3,64 (m; 4H); 3,78-3,83 (m; 2H); 4,04-4,19 (m; 7H); 7,00 (m; 2H); 7,11 (m; 3H); 7,14 (m; 1H); 7,50 (m; 1H); 7,65 (m; 1H); 7,75 (s; 1H).

2.6.4. Süntees 6.4

Järgmiseks muudeti eelmises sünteesis ekvivalentselt võetud lähteainete vahekorda. Reaktsiooni lõpp-produkti jääva imidasooli eraldamise vältimiseks kasutati seda kaks korda vähem kui eelmises reaktsioonis.

1,15 grammi (3,8 mmol) puhastatud TGDE-d lahustati 2 ml metanoolis ning sellele lisati 0,38 grammi (5,7 mmol) imidasooli. Reaktsioon toimus 40 °C juures argooni keskkonnas ning selle kulgu jälgiti planaarkromatograafia abil. 22 tundi peale reaktsiooni algust oli kogu TGDE ära reageerinud ning reaktsioon lõpetati. Lahustist vabaneti vaakumi all (70 mbar, 40 °C) ning saadud produktile mõõdeti TMR spektrid (lisad 25 ja 26), milles oli näha umbes 20%-list imidasooli sisaldust.

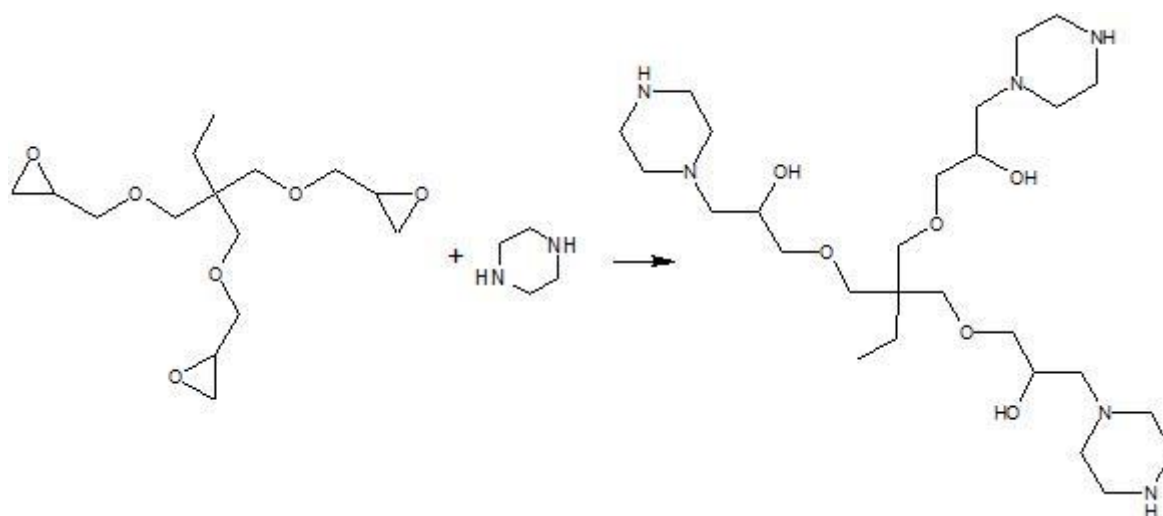
^1H TMR (700 MHz, D_2O) δ 0,85 (m; 3H; CH_3); 1,38 (q; $J=7,6$ Hz; 2H; CH_2); 3,35-3,41 (m; 11H); 3,51 (m; 3H); 3,61-3,67 (m; 3H); 3,77 (m; 2H); 3,96 (m; 1H);

4,05-4,15 (m; 6H); 4,36 (m; 1H); 7,00 (m; 1H); 7,10 (d; J=1,0 Hz; CH Im); 7,13-7,15 (m; 1H); 7,50 (m; 1H); 7,64 (m; 1H); 7,73 (s; CH Im)

^{13}C TMR (176 MHz, D_2O) δ 7,5 (CH_3); 22,9 (CH_2); 43,6; 50,0; 53,3; 59,1; 69,1; 69,6; 71,9; 72,7; 74,0; 121,3; 122,4; 123,5; 128,3; 136,7; 139,0.

2.10. Süntees 7. Võrdluskatse piperasiiniga

Järgnevalt kasutati eelnevalt mainitud Tomalia *et al.* patendist [32] eeskirja, mis kasutas lähteainena TGDE-d ja piperasiini, et võrrelda saadud tulemusi patendis esitatud tulemustega.



Joonis 9. TGDE ja piperasiini reaktsioon metanoolis.

400 milligrammi (1,32 mmol) TGDE-d lahustati 2 ml metanoolis ning sellele lisati 1,78 grammi (20,7 mmol) piperasiini, mis oli eelnevalt lahustatud 5 ml metanoolis. Reaktsioon toimus 50 °C juures 20 tundi ning seejärel tehtud TLC näitas, et kogu TGDE oli ära reageerinud. Peale seda produkt kuivatati vaakumi all (10 mbar, 50 °C) ning sellest mõõdeti TMR spektrid (lisad 27 ja 28). Produkti rohkem ei puhastatud, kuna piperasiini TMR spekter sisaldab vaid ühte piiki, mis on spektrist kergelt tuvastatav.

^1H TMR (700 MHz, D_2O) δ 0,74 (s; 3H; CH_3); 1,26 (s; 2H; CH_2); 2,41 (m; 16H); 2,63 (s; CH_2 piperasiin); 3,22 (s; 11H); 3,30 (m; 12H); 3,52 (m; 5H); 3,69 (m; 3H); 3,91 (s; 4H).

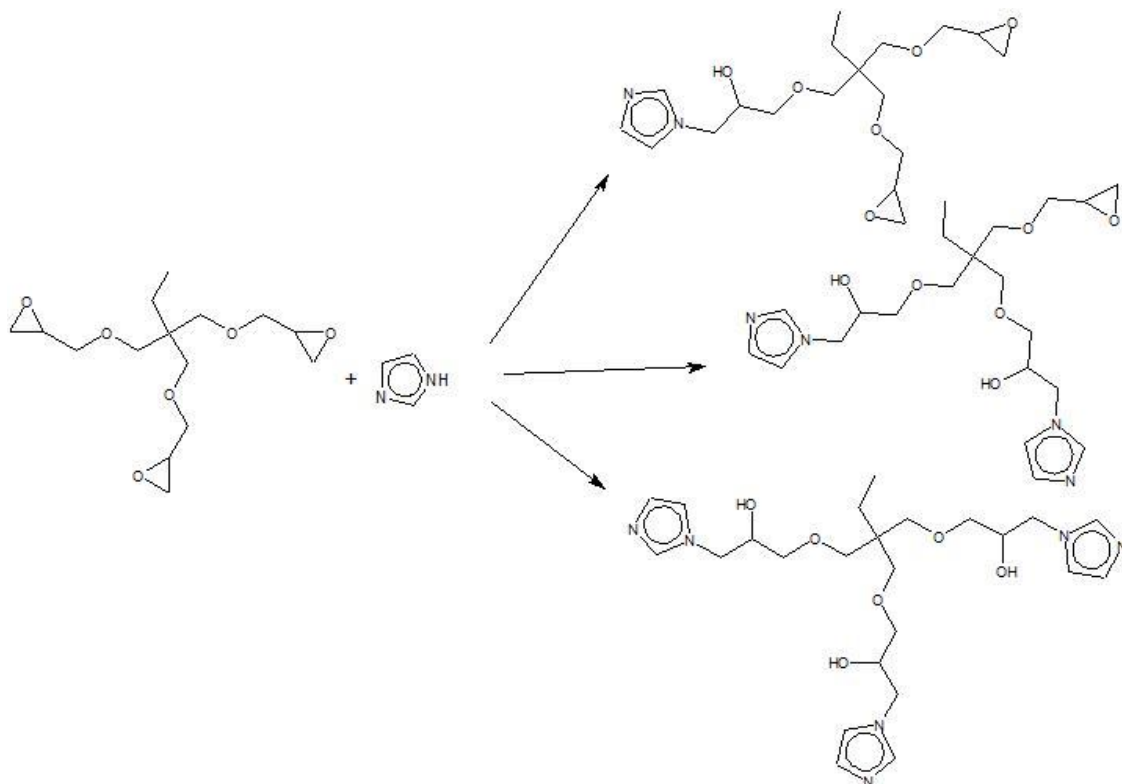
^{13}C TMR (176 MHz, D_2O) δ 7,7 (CH_3); 23,2 (CH_2); 44,8; 45,7 (CH_2 piperasiin); 49,6; 54,3; 62,1; 67,6; 72,2; 75,0.

3. Tulemuste arutelu

Käesolevas töös saadud ühendeid sünteesiti siin esmakordselt. Seetõttu on sünteesideks kasutatud eeskirjad kohandatud analoogsete ühendite reaktsioonidest ning ei pruugi toimuda nii nagu eeskirjades kirjeldatud.

Kuna TGDE sisaldab kolme epoksürühma on võimalik nii mono-, di- kui ka triasendatud produkti teke reaktsioonil imidasooliga (joonis 10). Sellest tulenevalt on reaktsioonides saadud produktid mitmekomponentsed ja vajavad eraldamist. Seetõttu on raske saada kõrget saagist kindla asendusega produktile, aga eriti just triasendatud ühendile, mille teke võtab kõige kauem aega.

Iga epoksürühma liitumine imidasooliga vähendab epoksiidi kontsentratsiooni lahuses ja iga järgmine imidasool liitub sellevõrra aeglasemini – seega on tegu suhteliselt pika protsessiga. Reaktsiooni kiirendamiseks kasutati seetõttu enamikes reaktsioonides imidasooli liias. Peale selle on lahustina kasutatud metanool pika aja jooksul võimaline avama epoksütsükleid. Seda reaktsiooni kontrolliti ka eraldi katsega, mis tsüklite avanemist kinnitas.

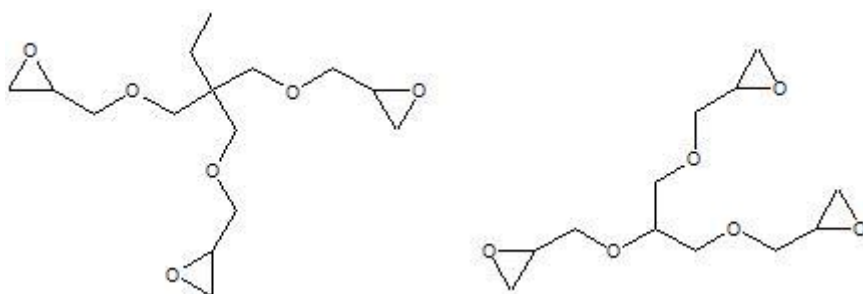


Joonis 10. Mono-, di-, ja triasendatud TGDE ja imidasooli produkt.

Lisaks eelpool mainitud protsessidele on võimalik reaktsioon ka imidasooli teise lämmastiku ja epoksürühma vahel. Niimoodi saab tekkida polümeerseid ühendeid, mis selgitaksid ka

saadud ainete kõrget viskoossust. Nagu juba peatükis 1.1.2. toodud, on asendamata imidasooli pK_a vees 7,0 ja 1-metüülimidasoolil 7,4. See tähendab, et teine lämmastik on vaid veidi nõrgem alus ja seega on tõenäoline ka juba ühelt poolt alküülitud imidasooli reaktsioon uue epoksürühmaga.

Esimene sünteesireaktsioon ei kulgenud ootuspäraselt. Kaubanduslikult kättesaadav TGDE erines struktuurilt veidi autori bakalaureusetöös [27] sünteesitud sarnasest ühendist (joonis 11) ning võis lisaks sellele sisaldada ka teisi lisandeid. Kuigi süntees järgis täpselt autori bakalaureusetöös läbi viidud reaktsiooni, oli temperatuuri eksotermiline kasv oluliselt kiirem. Erinevuseks varasema reaktsiooniga oli lisaks kommertsiaalsele TGDE-le ka reaktsiooni läbiviimine õhuatmosfääris. Kuigi ei nähtud sellest probleeme tekkivat, võis see olla põhjuseks, miks reaktsiooni temperatuur tõusis kõrgemale. Kõrgem temperatuur soodustas tõenäoliselt polümerisatsiooni ning saadud produkt muutus kiiresti nii viskoosseks, et seda polnud enam võimalik segada. Kuna ekstraheerimine ei olnud edukas, otsustati otsida teisi eeskirju antud sünteesi läbiviimiseks.



Joonis 11. Vasakul kommertsiaalne TGDE, paremal autori poolt varasemalt sünteesitud TGDE.

Teise sünteesiproducti (süntees 2) ekstraheerimisel täheldati, et see lahustub vees, mitte veega mittesegunevates orgaanilistes solventides. See osutus problemaatiliseks, kuna ka peale aine vakumeerimist oli 1H TMR spektris näha intensiivne vee signaal. TMR spektrites oli lisaks vee signaalile ka intensiivsed 1-metüülimidasooli signaalid, mis viitavad kasutatud puhastamismeetodite vähestele efektiivsusele. Lisaks sellele selgus, et produkti kolonnkromatograafilisel eraldamisel jäi enamuse ainest kolonni kinni. Selle põhjuseks oli tõenäoliselt saadud ühendi aluselisus ja iooniline iseloom.

Kolmandas sünteesis (süntees 3) kasutatud meetodi eeliseks oli otsene ioonvedeliku, mille aniooniks oleks kloriidioon, saamine ilma järgneva lisasammuta. Reaktsiooni lõppedes oli segu pH neutraalne, mis viitaks 1-mIm kloriidi ära reageerimisele, kuid produkti preparatiivsel planaarkromatograafilisel eraldamisel saadud 1. fraktsioon oli peamiselt 1-mIm. See võib

tähendada, et kogu vesinikkloriidhape ei reageerinud imidasooliga esimeses etapis ning osales hiljem reaktsioonis epoksiidiga, kuid see on vähetõenäoline. Ka teise fraktsiooni TLC näitas vähesel määral 1-mIm sisaldust, kuid TMR spektrite põhjal oli ka see fraktsioon peamiselt 1-mIm. Peale selle täheldati, et osa silikageelplaadile viidud ainekust jäi sinna pöördumatult kinni. Jõuti järeldusele, et reaktsioon ei läinud lõpuni või enamik produkti jäi silikageelplaadile. Antud meetodit edaspidi ei kasutatud.

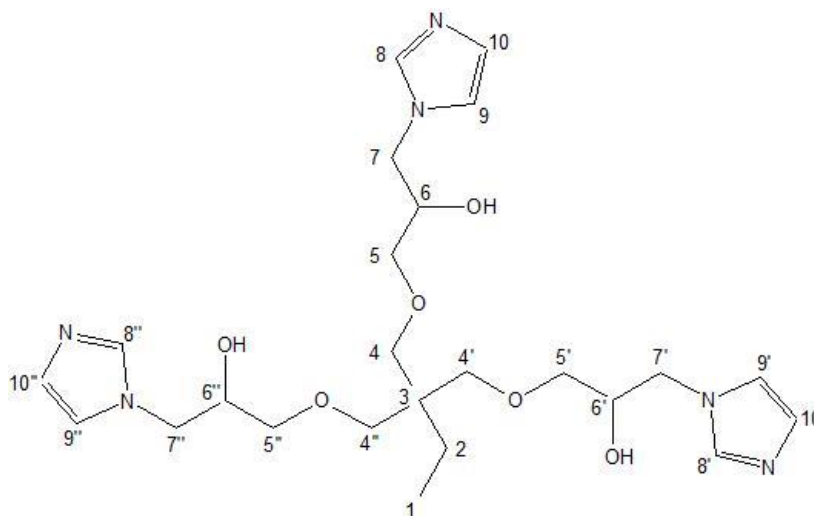
Järgmises sünteesis (süntees 4) lähteainena kasutatud TGDE oli molekulmassi poolest suurem kui sünteesieeskirjas [31] kasutatud ühte epoksürühma sisaldavatel pika alküülsabaga ühenditel. Samas artiklis täheldati ka pikema alküülrühmaga epoksiidide reaktsioonide madalamat saagist. Reaktsioon viidi vastavalt originaaleeskirjale läbi lahustivabalt ning reaktsioonisegu muutus seetõttu kiiremini viskoosseks ja reaktsiooni pidi läbi viima kõrgel temperatuuril, mis siiski viskoossust palju ei vähendanud. Sarnaselt sünteesile 1 võib ka siin eeldada polümeeri teket kõrge temperatuuri tõttu. Lisaks sellele osutub problemaatiliseks ka varem mainitud tri-asendus kasutatavas TGDE-s, mis võib jätta osa imidasoolist reageerimata.

Viiendas sünteesis (süntees 5) järgitud sünteesieeskirja [32] põhjal tehti eeldus, et 1-mIm käitub lähedaselt eeskirjas kasutatud 2-metüülimidasoliinile, kuid nii see siiski ei olnud. Endiselt jäi palju 1-mIm-i järele, mille eemaldamine oli problemaatiline. Teoreetiliselt peaks olema ka võimalik 1-mIm-ist vabaneda vaakumi all, kuna selle keemistemperatuur normaalarhul on veidi alla 200 °C. Seega ei tohiks olla selle liias kasutamine probleemiks, kuid vakumeerimisel ei õnnestunud 1-mIm-st vabaneda ja saadud segu sisaldas spektri põhjal ka lahustina kasutatud metanooli.

Kõik järgnevad sünteesid põhinevad sünteesil 5, kuid kõigis reaktsioonides tehti võrreldes sellega muudatusi.

Kõigepealt korrati sünteesi 5, kasutades 1-mIm asemel asendamata imidasooli. Antud sünteesi (6.1) produktiks ei oleks seega ioonne ühend nagu sünteesis 5 ja seega peaks olema lihtsam seda kolonnkromatograafiliselt puhastada. Saadud produkti oleks suhteliselt lihtne viia imidasooliumühendiks tavalise alküülimise teel. Kuid sarnaselt eelnevatele ühenditele oli imidasooli ülejääk algses reaktsiooniseigus suur, kuigi pärast mitmeetapilist puhastamist saadi kätte hea puhtusega produkt. Puhastamisel saadud aine kogus oli mitmeid kordi väiksem sünteesi lähteainetest ja seega vajaks meetod olulist optimeerimist.

^{13}C DEPT TMR spektri abil oli võimalik määrata süsinike küljes olevate vesinike arvu ja kindlalt struktuur paika panna. Nummerdades süsinikud järgnevalt saab kokku viia süsinik-spektri (lisa 16) signaalid kindlate aatomitega.



Aatom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
^{13}C Signaal	6,7	22,2	43,5	72,1	71,3	69,0	49,4	138,4	120,8	127,5

Joonis 12. Sünteesitud ühend nummerdatud süsinikega ja nendele vastavad signaalid ^{13}C DEPT TMR spektrist.

MeOD-s mõõdetud puhastatud produkti spektris on näha ligikaudu 5%-list imidasooli sisaldust. Imidasooli signaalid ^1H spektris 7,71 ja 7,07 ppm, mille integraalid on mõlemal 0,12 ja produkti imidasooltsükli signaalide integraalid on kõik 2-st suuremad.

Samast proovist mõõdetud massispekter andis tulemuseks 510,4 Da, mis viitas kolmele deuteriumivahetusele sünteesiproduktis, mille molekulmass (+ H^+) oli arvutatud 507,6 Da. Kolme deuteriumiga asendatud produkti arvutatud molekulmass (+ H^+) oli 510,6 Da.

Järgmises sünteesis (6.2) kasutati imidasooli ekvivalentselt epoksürühmadega, et vältida vaba imidasooli jäämist reaktsioonisegusse peale selle lõppu, kuid saadud produkt sisaldas sarnaselt eelnevaga suurt kogust imidasooli, mis polnud reaktsioonis ära kulunud. Kuna toorproduktist tehtud spektrites oli näha sarnaselt süntees 6.1.-ga palju vaba imidasooli, ei peetud oluliseks antud ainet rohkem puhastada.

Kolmandaks sünteesiks (6.3) otsustati puhastada täiendavalt lähteainena kasutatud kaubanduslikku TGDE-d, kuna oli alust arvata, et selles sisaldus lisaks puhtale ainele ka teisi sarnaste asendustega ühendeid. Sellest tulenevalt võis meie sünteesireaktsiooni käigus tekkida veel erinevaid imidasooli derivaate, mis vähendavad mingil määral reaktsiooni saagist. TGDE flash-kromatograafilisel puhastamisel saadi kätte 50% kolonni viidud aineist puhta TGDE-na.

Kasutatud voolutisüsteem ei olnud tõenäoliselt optimaalne ning osa ainest jäi kolonni kinni. Kuna lähteainena kasutatav TGDE jääb kolonni kinni, võib see ka seletada, miks vastav imidasooli derivaat samamoodi käitub.

Puhastatud TGDE-d kasutades ei paranenud sünteesiproducti puhtus oluliselt. ^1H TMR spektris imidasooli ja producti imidasoolitsükli signaale võrreldes oli näha kahe signaali intensiivsuse kasvu. Seega võib öelda, et sünteesi product oli veidi puhtam kui eelmises sünteesis.

Kuna eelmise sünteesi productis oli TMR spektri põhjal endiselt oluline kogus imidasooli, siis otsustati järgmiseks veelkord vähendada imidasooli kogust reaktsioonis. Võrreldes varasemaga võeti imidasooli kaks korda vähem nii, et kolme epoksürühma kohta oli kaks imidasooli. Selle tulemusena peaks tekkima peamiselt mono- või di-asendatud imidasooli derivaat ja vaba imidasooli ei tohiks reaktsioonisegusse jääda. Tehtud ^1H TMR spektrite põhjal oli imidasooli ja producti suhe küll parem kui sünteesis 6.3, kuid siiski oli imidasooli sisaldus productis suur.

Kõigis sünteesides, mille lahustiks oli metanool, oli ka kuivatatud producti spektrites näha metanooli signaali, kuigi vakumeerimiseks kasutati metanooli eemaldamiseks piisavaid tingimusi (50 °C, 10 mbar). Sellest võib järeldada, et saadud ühend seob tugevalt metanooli. Tõenäoliselt on see põhjustatud vesiniksidemetest, mida sünteesitud ühend on võimeline andma. Sama nähtust täheldati ka veega. Lisaks sellele vähendas vakumeerimise efektiivsust sünteesitud ühendite kõrge viskoossus.

Kontrollsünteesina (süntees 7) kasutati TGDE reaktsiooni piperasiiniga. Sünteesitud toorproducti spektrit võrreldi kasutatud sünteesieeskirjas [32] antud TMR spektritega. Spektrid langesid kokku arvestades ka seda, et TMR spektrite mõõtmiseks oli kasutatud erinevat lahustit. Kuigi piperasiini signaale on kerge TMR spektrist tuvastada, ei anna puhastamata producti spekter ettekujutust kui palju piperasiini reaktsioonis ära kulus. Seega on ka raske öelda, kas toimus kolmekordne asendus.

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida imidasoolil baseeruvate polüioonvedelike valmistamise võimalusi, kasutades skeletina multifunktsionaalseid glütsidüüleetreid. Kasutades skeletina TGDE-d, valmistati sellest imidasooli derivaate mitmel erineval meetodil. Nende sünteeside käigus ilmnas, et soovitud produkti kõrval tekkis ka rida teisi sarnaseid ühendeid. Saadud mitmekomponentse segu eraldamiseks kasutati erinevaid meetodeid, kuid üldjoontes ei olnud need piisavalt efektiivsed. Puhastamisel saadi kolme imidasooliga asendatud TGDE [3,3'-((2-etiül-2-((hüdroksü-3-(1H-imidasool-1-üül)propoksü)metüül)propaan-1,3-diüül)bis-(oksü))bis(1-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool)], umbes 20%-lise saagisega. Selle struktuur kinnitati tuumamagnetresonants- ja massispektri abil. Sellest ühendist on võimalik lihtsa alküülimise kaudu valmistada vastav ioonvedelik.

Summary

The aim of this research was to investigate the possibilities of creating polyionic liquids based on imidazole and using multifunctional glycidyl ethers as the connecting backbone. Many different methods were used to synthesize imidazole derivatives from TGDE. Besides the desired product several similar side products were obtained. Different methods were used to purify the multicomponent mixture, but generally they proved to be ineffective. TGDE substituted with three imidazoles [3,3'-((2-ethyl-2-((hydroxy-3-(1H-imidazole-1-yl)propoxy)methyl)propane-1,3-diyl)bis(oxy))bis(1-(1H-imidazole-1-yl)propane-2-ol)] was obtained by purification with a yield of roughly 20%. The structure was confirmed using nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectroscopy. The obtained compound could be easily turned into an ionic liquid by alkylation.

Kasutatud kirjandus

- (1) Anderson, E. B.; Long, T. E. Imidazole- and Imidazolium-Containing Polymers for Biology and Material Science Applications. *Polymer (Guildf)*. **2010**, 51 (12), 2447–2454.
- (2) Freemantle, M. *An Introduction to Ionic Liquids*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2010**.
- (3) Grimmett, M. R. *Imidazole and Benzimidazole Synthesis*; Academic Press: San Diego, **1997**.
- (4) Bara, J. E. Versatile and Scalable Method for Producing N-Functionalized Imidazoles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50 (24), 13614–13619.
- (5) Dogra, S.; Sharma, M. L.; Singh, J. Comparative Study of Chemically Immobilized and Conventional Homogeneous Ionic Liquids as Phase-Transfer Catalysts for the N - Alkylation of Heterocyclic Compounds. *Comptes Rendus Chim.* **2015**, 18 (9), 945–953.
- (6) Nakatsuji, Y.; Kida, T.; Yokota, M.; Masuyama, A.; Okahara, M. A Facile Synthesis of Polyglycidyl Ethers from Polyols and Epichlorohydrin. *Synthesis (Stuttg)*. **1993**, 487–489.
- (7) Crampton, M. R.; Robotham, I. A. Acidities of Some Substituted Ammonium Ions in Dimethyl Sulfoxide. *J. Chem. Res. Synopses* **1997**, No. 1, 22–23.
- (8) Albert, A. *Heterocyclic Chemistry*, 2nd ed.; Athlone Press: London, **1968**.
- (9) Khalili, F.; Henni, A.; East, A. L. L. PKa Values of Some Piperazines at (298, 303, 313, and 323) K. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54 (10), 2914–2917.
- (10) Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K. Formation and Stability of N-Heterocyclic Carbenes in Water: The Carbon Acid PKa of Imidazolium Cations in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (13), 4366–4374.
- (11) Ripin, D. H.; Evans, D. A. pKas of Acids
http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf (accessed May 27, 2019).
- (12) Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, 99 (8), 2071–2084.

- (13) Wilkes, J. S. A Short History of Ionic Liquids—from Molten Salts to Neoteric Solvents. *Green Chem.* **2002**, 4 (2), 73–80.
- (14) Koel, M. *Ionic Liquids in Chemical Analysis*; CRC Press: New York, **2009**.
- (15) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids. *Pure Appl. Chem.* **2007**, 72 (12), 2275–2287.
- (16) Kar, M.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Pringle, J. M.; MacFarlane, D. R. Ionic Liquids – Further Progress on the Fundamental Issues. *Aust. J. Chem.* **2018**, 72 (2), 3–10.
- (17) Dupont, J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15 (3), 341–350.
- (18) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. Physico-Chemical Processes in Imidazolium Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8 (21), 2441–2452.
- (19) Qian, W.; Texter, J.; Yan, F. Frontiers in Poly(Ionic Liquid)s: Syntheses and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46 (4), 1124–1159.
- (20) Shaplov, A. S.; Ponkratov, D. O.; Vygodskii, Y. S. Poly(Ionic Liquid)s: Synthesis, Properties, and Application. *Polym. Sci. Ser. B* **2016**, 58 (2), 73–142.
- (21) Allen, M. H.; Wang, S.; Hemp, S. T.; Chen, Y.; Madsen, L. A.; Winey, K. I.; Long, T. E. Hydroxyalkyl-Containing Imidazolium Homopolymers: Correlation of Structure with Conductivity. *Macromolecules* **2013**, 46 (8), 3037–3045.
- (22) Xia, Y.; Zhao, J. Macromolecular Architectures Based on Organocatalytic Ring-Opening (Co)Polymerization of Epoxides. *Polymer (Guildf)*. **2018**, 143, 343–361.
- (23) Baroncini, E. A.; Yadav, S. K.; Palmese, G. R.; Stanzione, J. F. Recent Advances in Bio-Based Epoxy Resins and Bio-Based Epoxy Curing Agents. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133 (45), 44103 (1-19).
- (24) Datta, J.; Włoch, M. Selected Biotrends in Development of Epoxy Resins and Their Composites. *Polym. Bull.* **2014**, 71 (11), 3035–3049.
- (25) Ottou, W. N.; Sardon, H.; Mecerreyes, D.; Vignolle, J.; Taton, D. Update and Challenges in Organo-Mediated Polymerization Reactions. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, 56, 64–115.

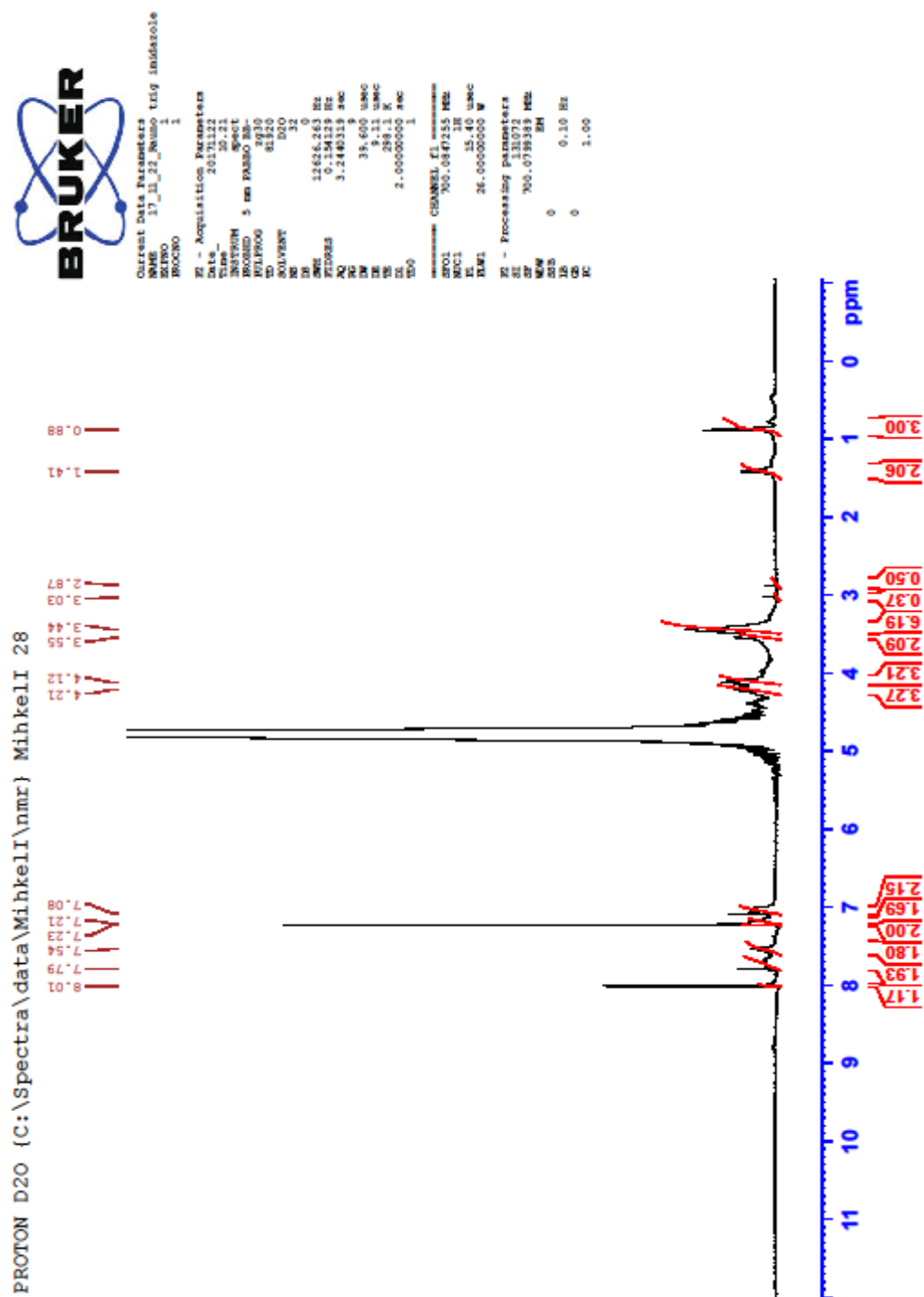
- (26) Ricciardi, F.; Romanchick, W. A.; Joullie, M. M. Mechanism of Imidazole Catalysis in the Curing of Epoxy Resins. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1983**, *21*, 1475–1490.
- (27) Sedrik, R. Polüioonse Ioonvedeliku Prekursori Sünteesist, Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, **2017**.
- (28) Long, S.; Wang, B.; Xie, H.; Yao, C.; Wu, C.; Cui, D. Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Bearing an Alkoxy N-Heterocyclic Carbene Ligand: Synthesis, Characterization, Catalysis for Isoprene Polymerization. *New J. Chem.* **2015**, *39* (10), 7682–7687.
- (29) Huber, J.; Schirm, D.; Übler, M. Solid Insulation Material, Use Thereof, and Insulation System Made Therewith. WO2017153113A1, 2017.
- (30) Holbrey, J. D.; Turner, M. B.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D. New Ionic Liquids Containing an Appended Hydroxyl Functionality from the Atom-Efficient, One-Pot Reaction of 1-Methylimidazole and Acid with Propylene Oxide. *Green Chem.* **2003**, *5* (6), 731–736.
- (31) Chiou, J. Y. Z.; Chen, J. N.; Lei, J. S.; Lin, I. J. B. Ionic Liquid Crystals of Imidazolium Salts with a Pendant Hydroxyl Group. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (29), 2972–2977.
- (32) Tomalia, D. A.; Swanson, D. R.; Huang, B.; Pulgam, V. R.; Heinzelmann, J. R.; Svenson, S.; Reyna, L. A.; Zhuravel, M. A.; Chauhan, A. S.; DeMattei, C. R. Dendritic Polymers with Enhanced Amplification and Interior Functionality. US7985424, 2011.

Lisad

Lisa 1. Süntees 1 ¹ H TMR D ₂ O	37
Lisa 2. Süntees 1 ¹³ C TMR D ₂ O	38
Lisa 3. Süntees 2 ¹ H TMR DMSO	39
Lisa 4. Süntees 2 ¹³ C TMR DMSO	40
Lisa 5. Süntees 3 ¹ H TMR DMSO	41
Lisa 6. Süntees 3 ¹³ C TMR DMSO	42
Lisa 7. Süntees 4 ¹ H TMR D ₂ O	43
Lisa 8. Süntees 4 ¹³ C TMR D ₂ O	44
Lisa 9. Süntees 5 ¹ H TMR D ₂ O	45
Lisa 10. Süntees 5 ¹³ C TMR D ₂ O	46
Lisa 11. Süntees 6.1 toorsegu ¹ H TMR D ₂ O	47
Lisa 12. Süntees 6.1 toorsegu ¹³ C TMR D ₂ O	48
Lisa 13. Süntees 6.1 ekstraktsiooni veefaas ¹ H TMR D ₂ O	49
Lisa 14. Süntees 6.1 ekstraktsiooni veefaas ¹³ H TMR D ₂ O	50
Lisa 15. Süntees 6.1 ¹ H TMR D ₂ O	51
Lisa 16. Süntees 6.1 ¹³ C DEPT135 TMR D ₂ O	52
Lisa 17. Süntees 6.1 ¹ H TMR MeOD.....	53
Lisa 18. Süntees 6.1 kromatogramm ja massispekter selle esimesest piigist	54
Lisa 19. Süntees 6.1 suurendatud massispektrid.....	55
Lisa 20. Süntees 6.2 ¹ H TMR D ₂ O	56
Lisa 21. Süntees 6.2 ¹³ C TMR D ₂ O	57
Lisa 22. Puhastatud TGDE ¹ H TMR D ₂ O	58
Lisa 23. Puhastatud TGDE ¹³ C TMR D ₂ O	59
Lisa 24. Süntees 6.3 ¹ H TMR D ₂ O	60
Lisa 25. Süntees 6.4 ¹ H TMR D ₂ O	61
Lisa 26. Süntees 6.4 ¹³ C TMR D ₂ O	62

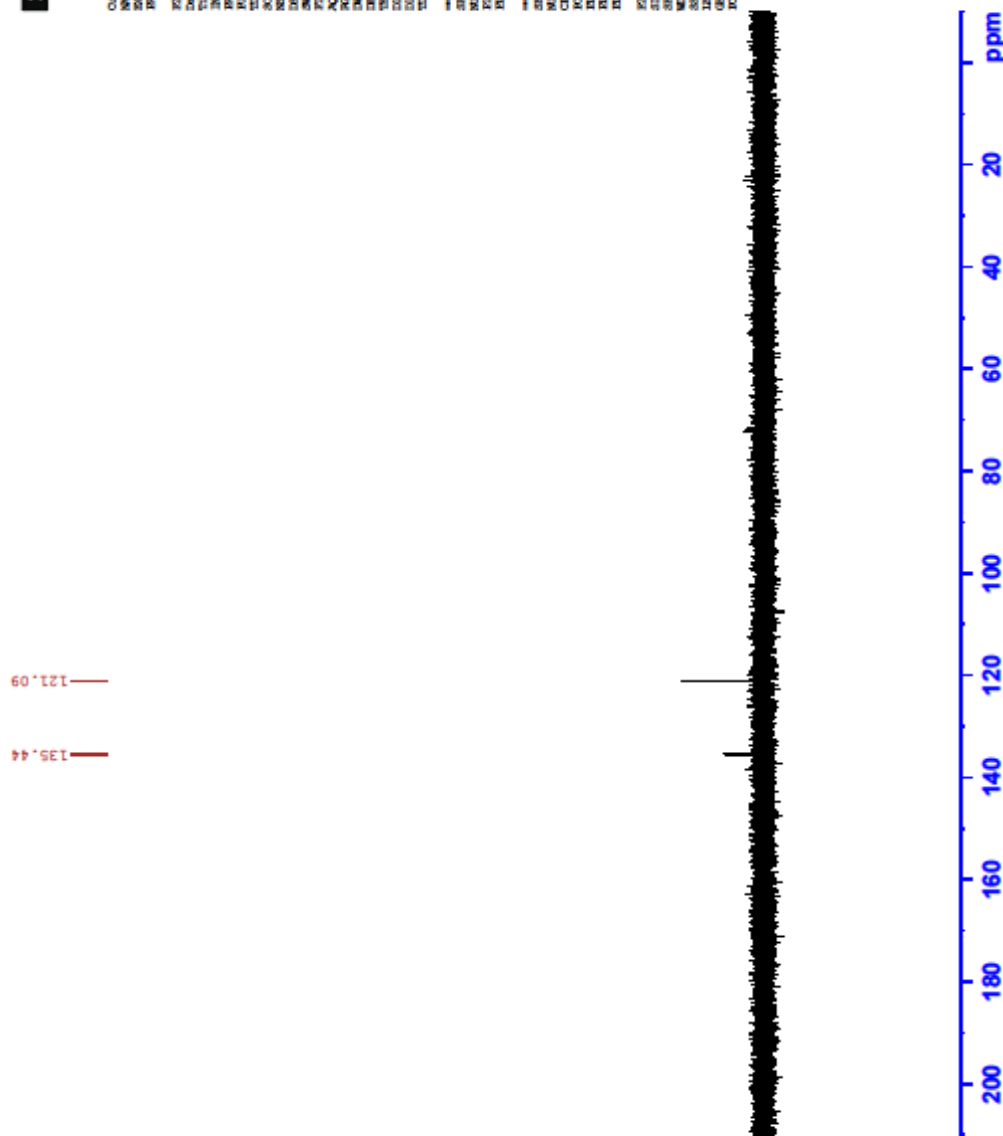
Lisa 27. Süntees 7 ^1H TMR D_2O	63
Lisa 28. Süntees 7 ^{13}C TMR D_2O	64

Lisa 1. Süntees 1 ¹H TMR D₂O



Lisa 2. Süntees 1 ¹³C TMR D₂O

C13CPD D2O (C:\Spectra\data\MihkelI\nmr) MihkelI 28



BRUKER

Current Data Parameters
 NAME 17_11_22_Nuovo trig Indazole
 EXPNO 2
 PROCNO 2

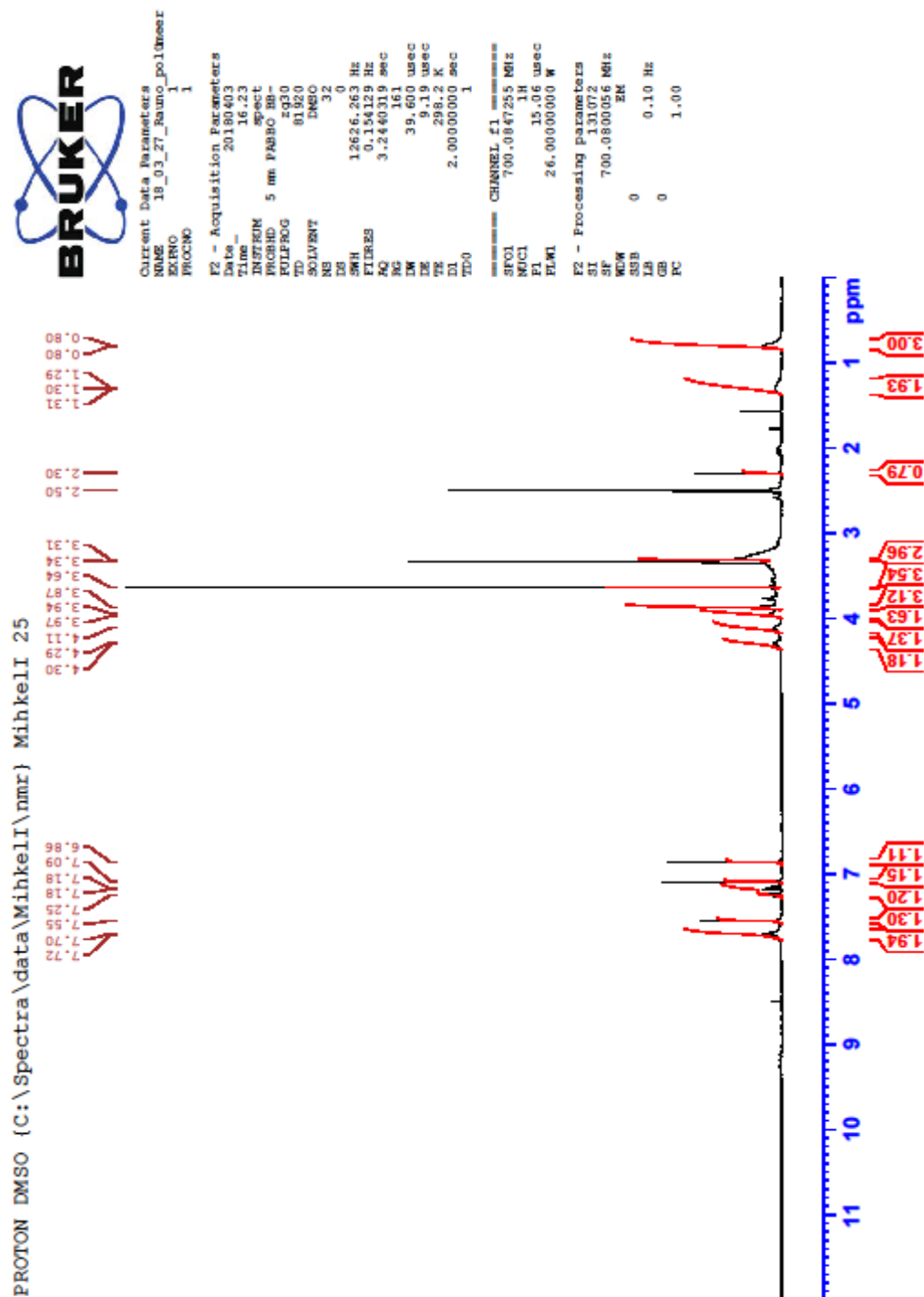
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 8.57 usec
 PL1 0.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
 NUC2 1H
 P2 13.00 usec
 PL2 0.00000000 W

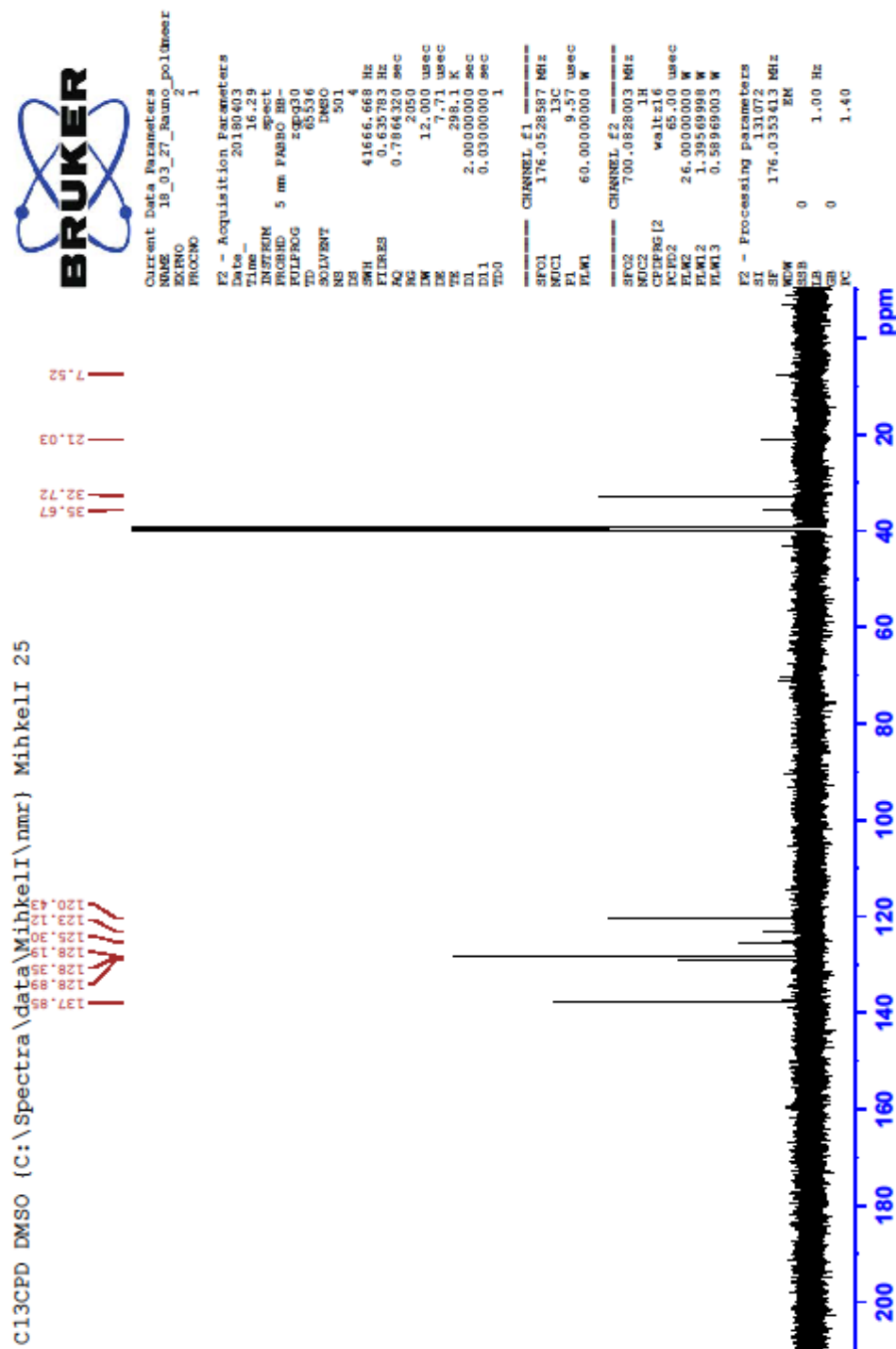
===== Processing parameters =====
 SI 32768
 SF 125.7603560 MHz
 WDW 0
 SSB 0
 LB 0
 GB 0
 MC 1.40

===== Acquisition Parameters =====
 Date_ 20171122
 Time_ 20.34
 PROBHD 5 mm PABBO BB
 PULPROG zgpg30
 TO 65536
 SOLVENT D2O
 NS 327
 DS 8
 SWH 41666.668 Hz
 FIDRES 0.435783 Hz
 AQ 0.784420 sec
 RG 2050
 PE 12.000 usec
 DE 7.71 usec
 TE 298.1 K
 D1 2.00000000 sec
 DELT 0.03000000 sec
 TSD 1

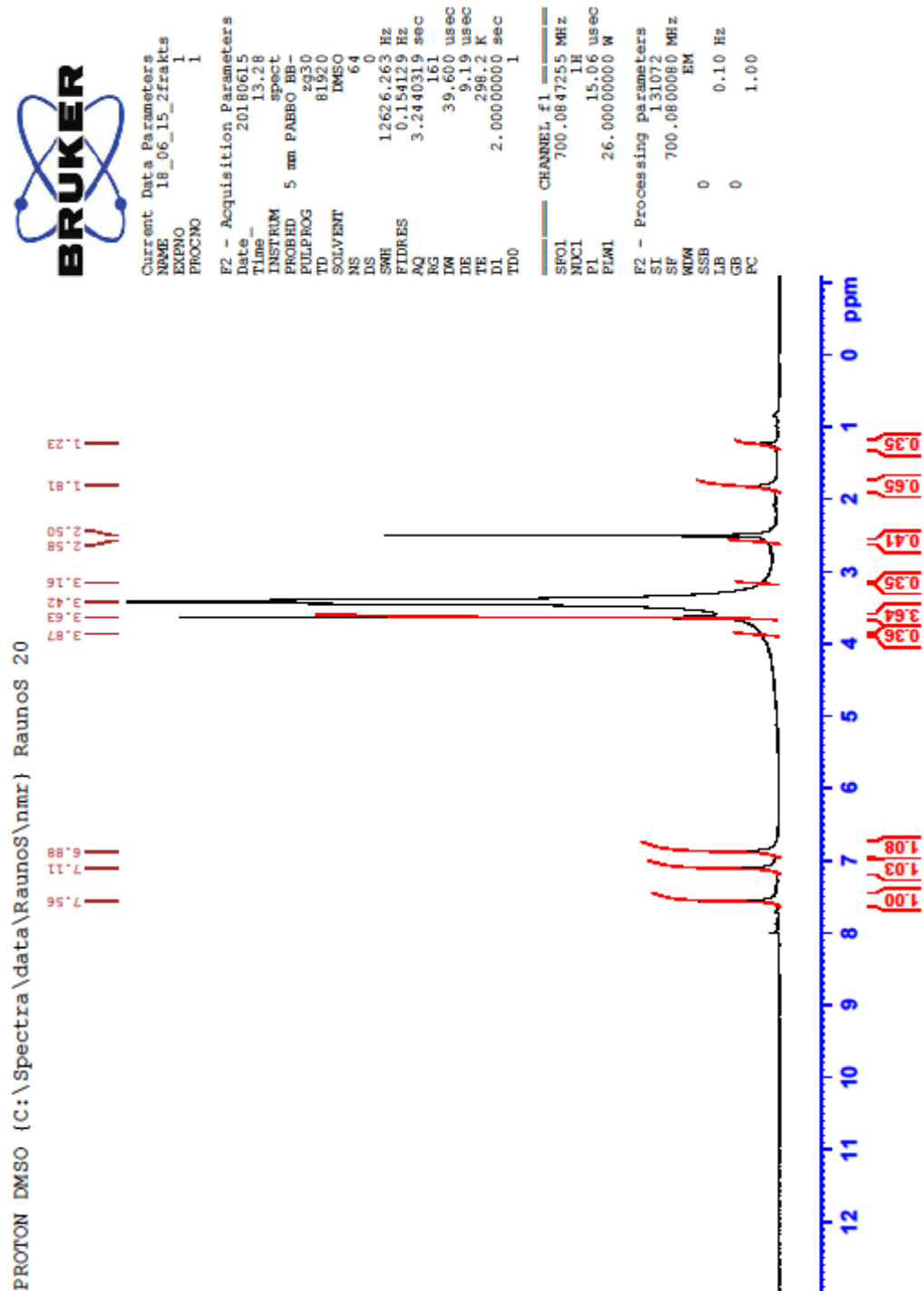
Lisa 3. Süntees 2 ¹H TMR DMSO-d₆



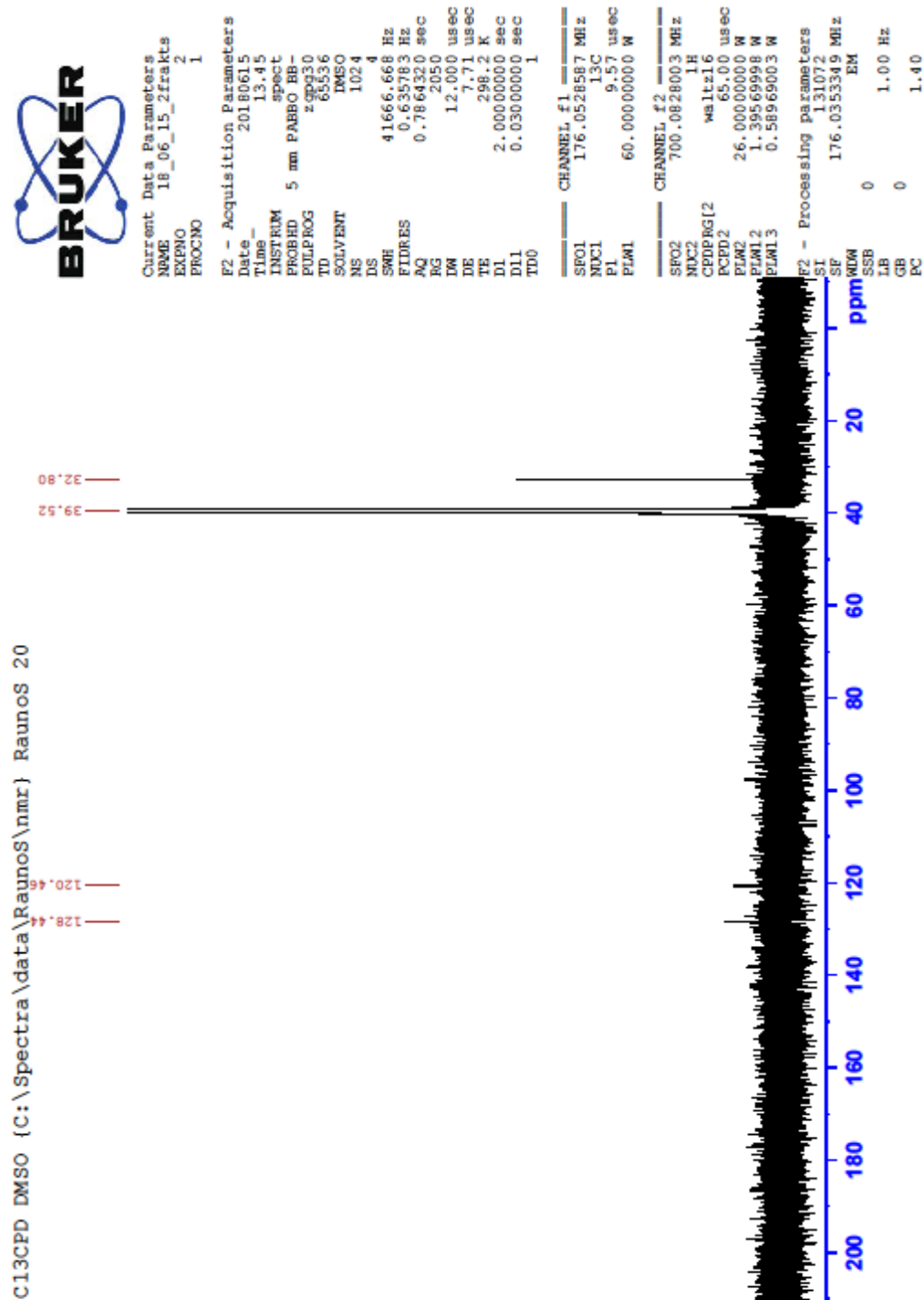
Lisa 4. Süntees 2 ^{13}C TMR DMSO- d_6



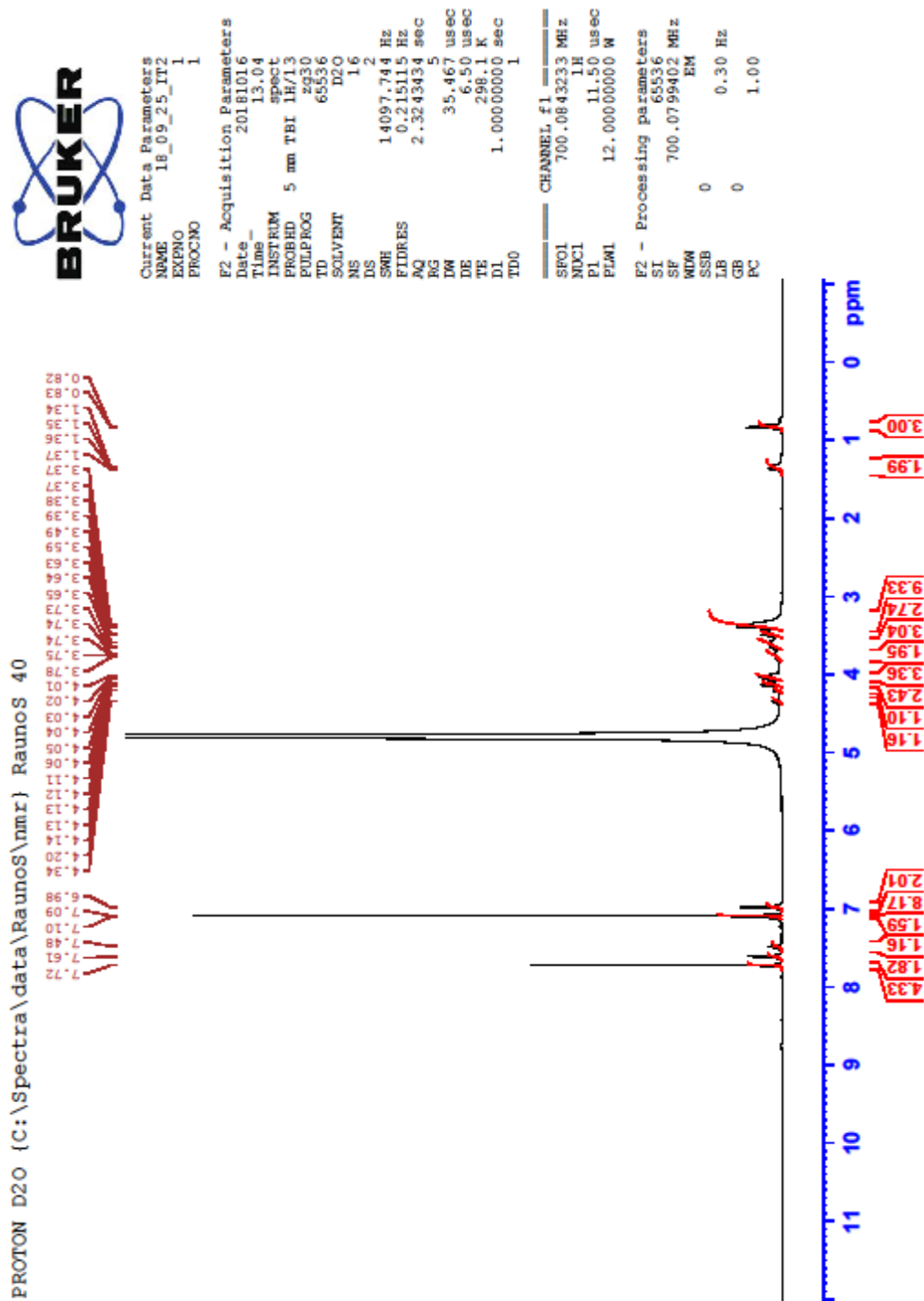
Lisa 5. Süntees 3 ^1H TMR DMSO- d_6



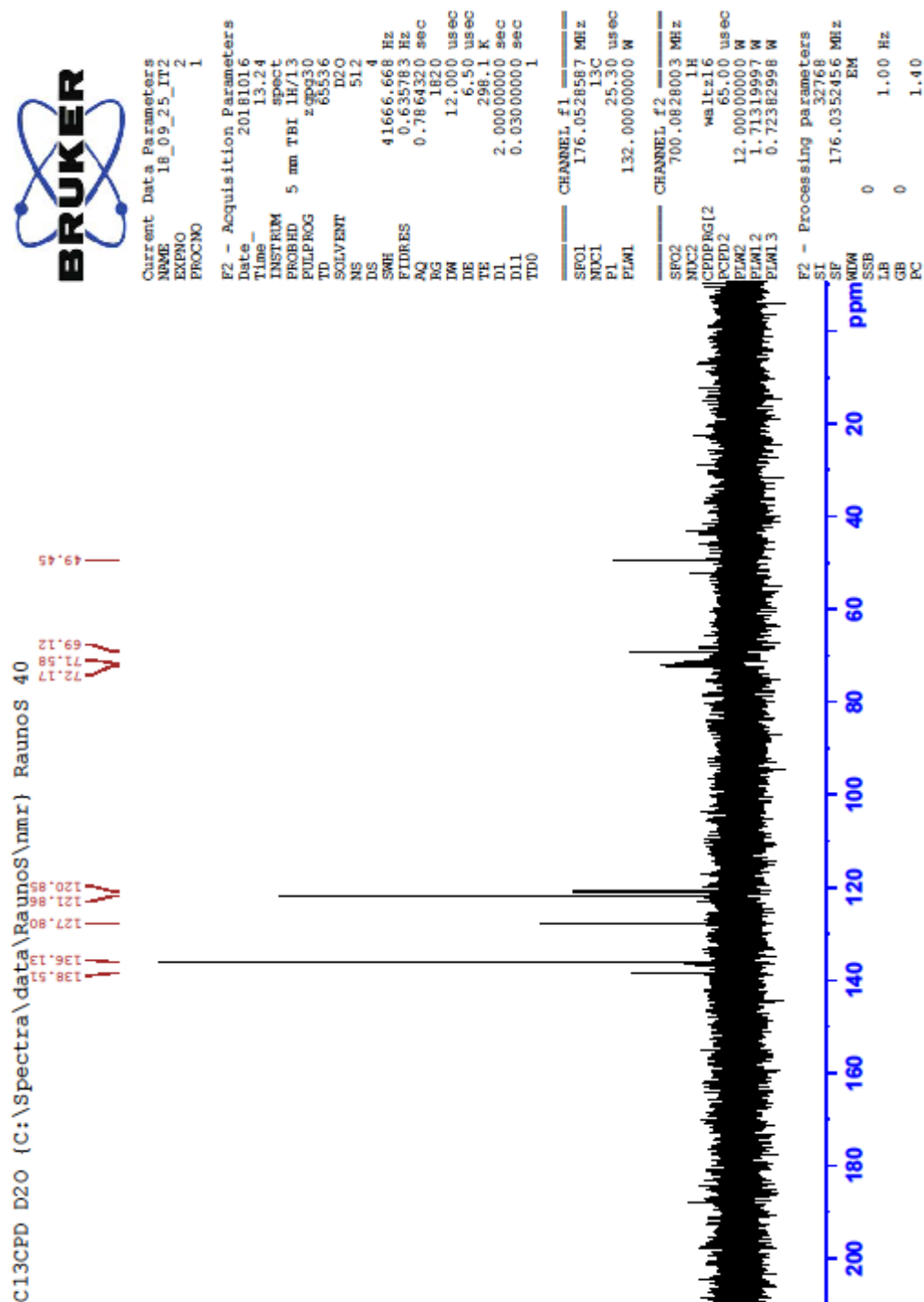
Lisa 6. Süntees 3 ¹³C TMR DMSO-d₆



Lisa 7. Süntees 4 ^1H TMR D_2O



Lisa 8. Süntees 4 ¹³C TMR D₂O



PROTON D2O (C:\Spectra\data\RaunoS\nmr) RaunoS 41

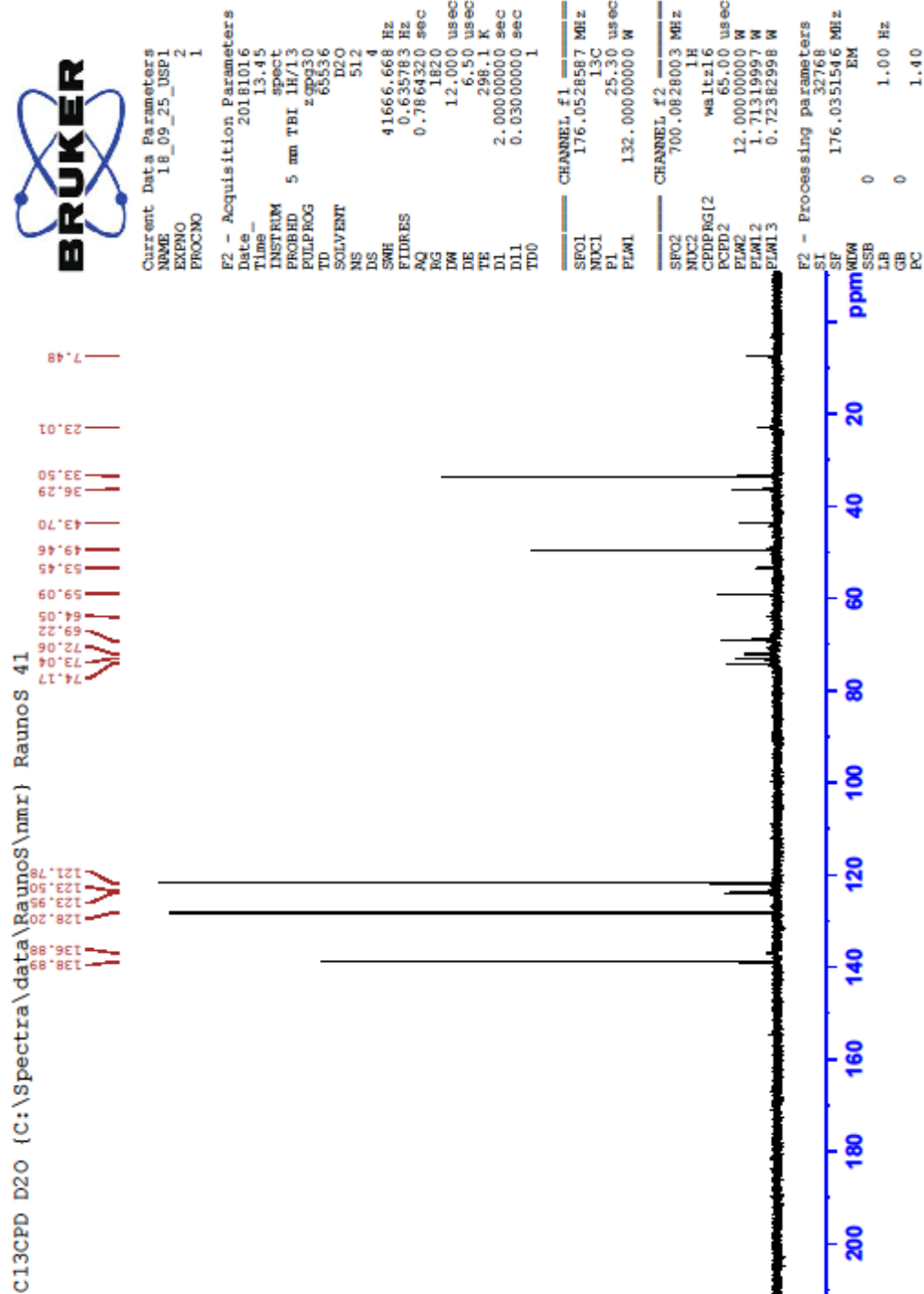
Current Data Parameters
NAME 18_09_25_USP1
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181016
Time 13.36
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm TBI 1H/13
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT D2O
NS 16
DS 2
SWH 14097.744 Hz
FIDRES 0.215115 Hz
AQ 2.3243434 sec
RG 3.56
IW 35.467 usec
DE 6.50 usec
TE 298.1 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

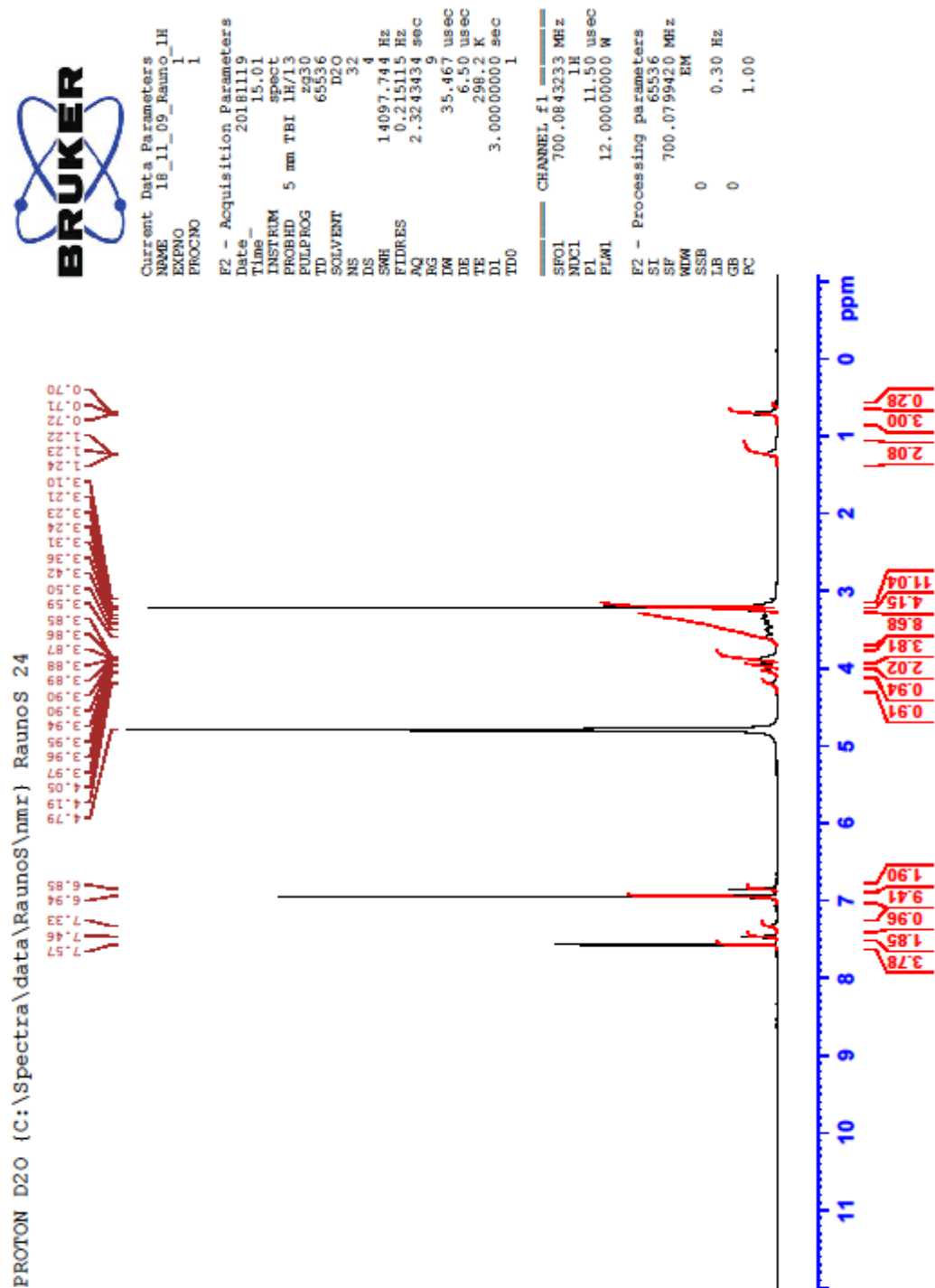
CHANNEL f1
SFO1 700.0843233 MHz
NUC1 1H
P1 11.50 usec
PL1 12.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 700.0799458 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

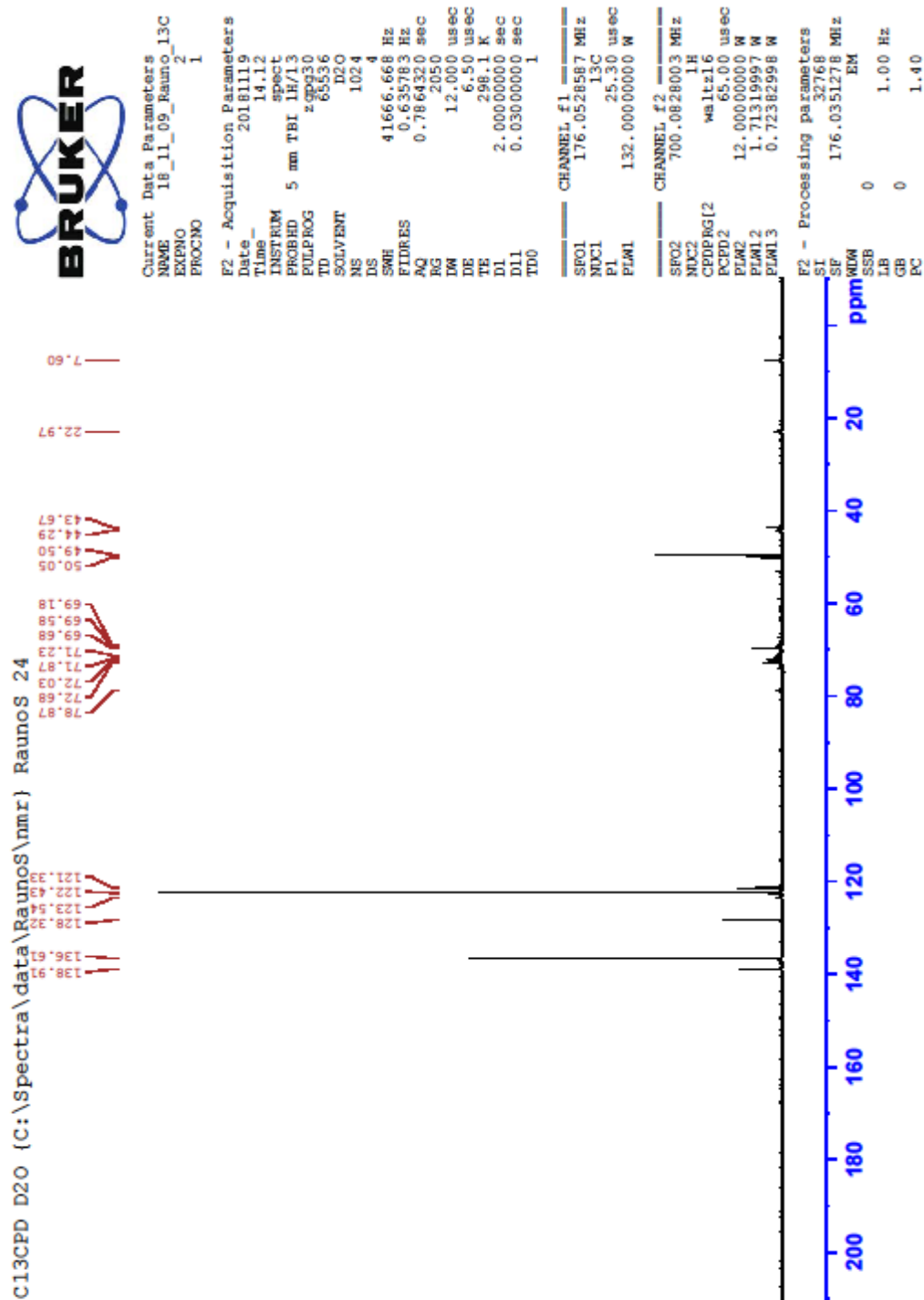
Lisa 10. Süntees 5 ¹³C TMR D₂O



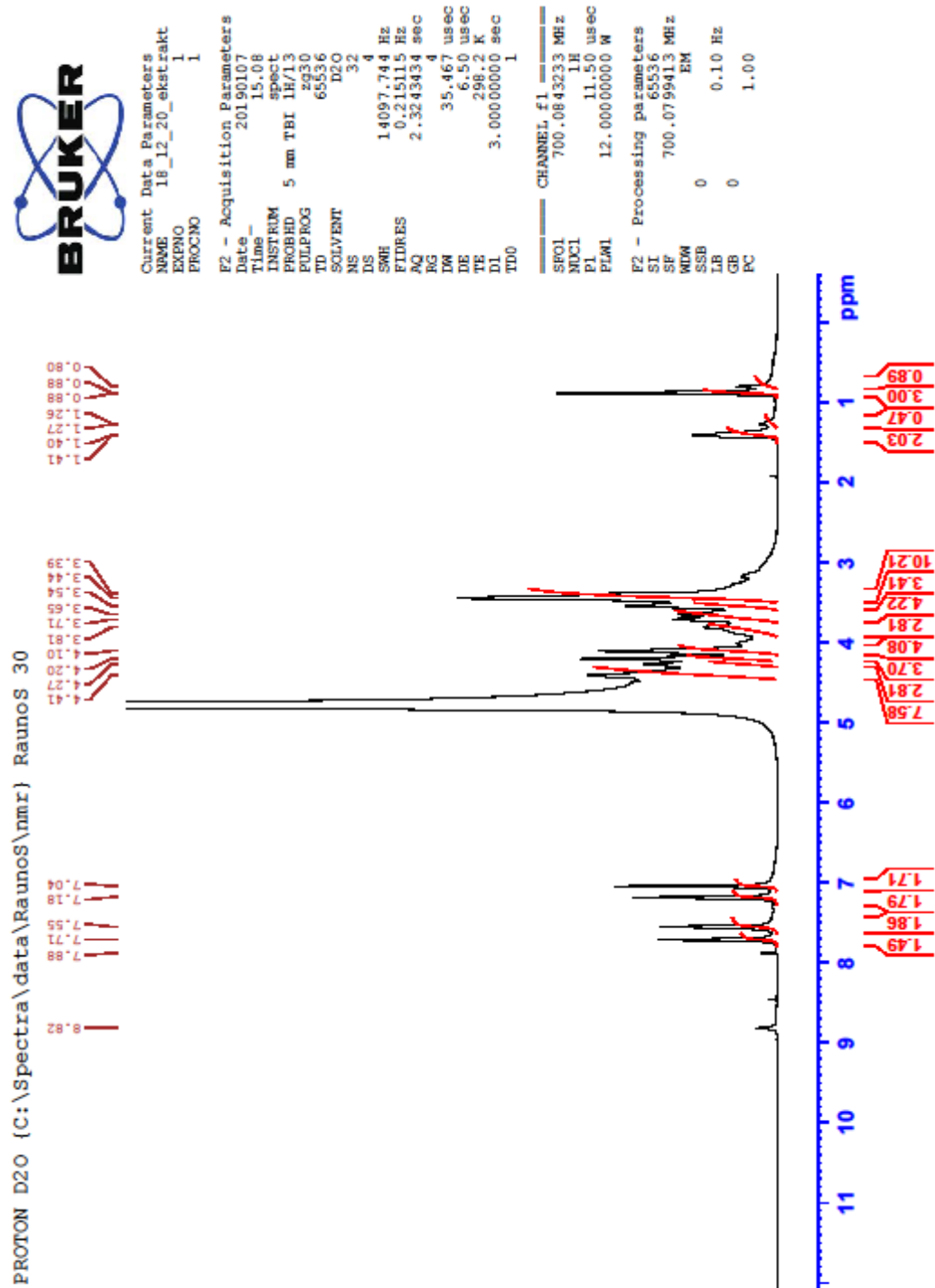
Lisa 11. Süntees 6.1 toorsegu ^1H TMR D_2O



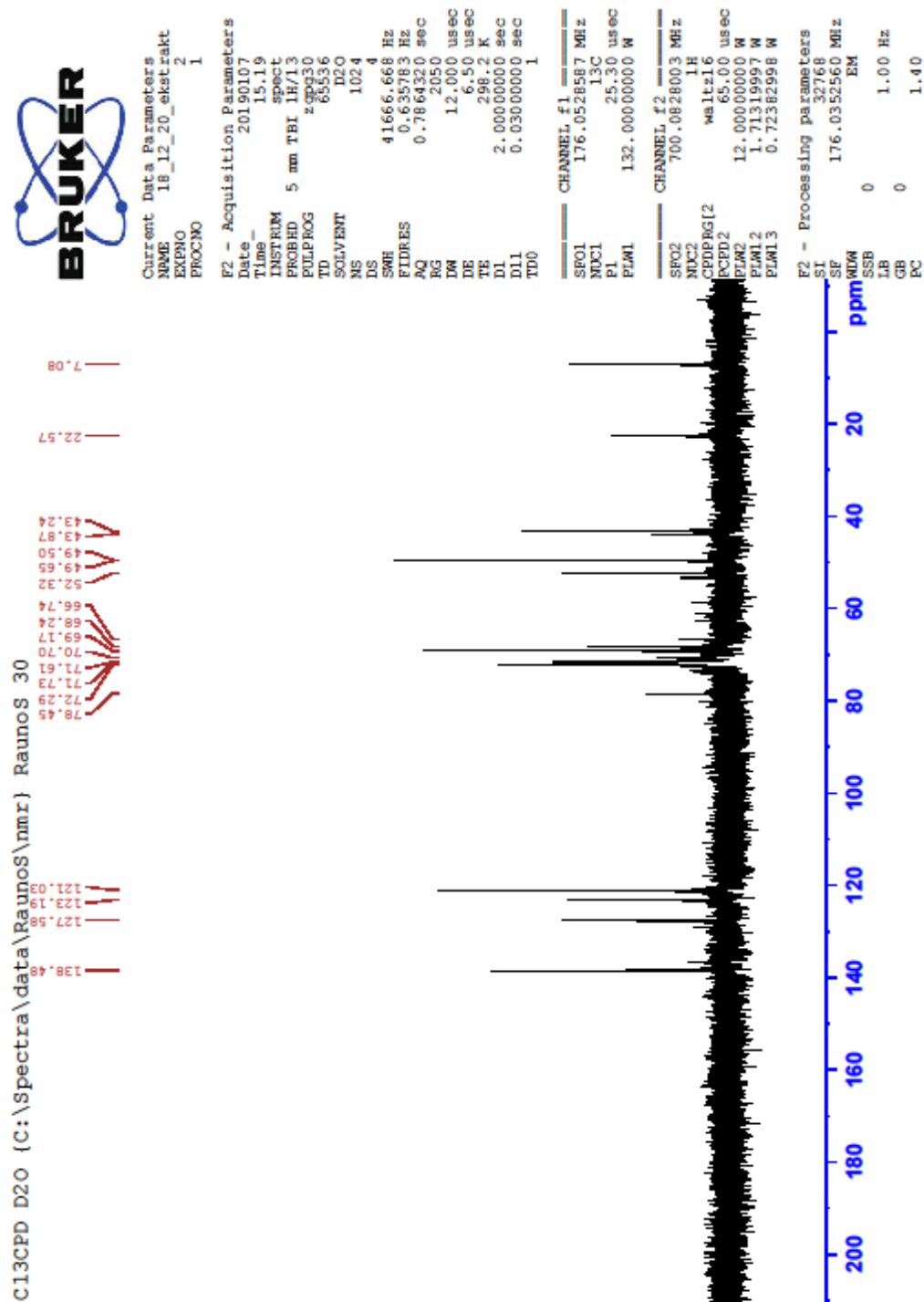
Lisa 12. Süntees 6.1 toorsegu ¹³C TMR D₂O



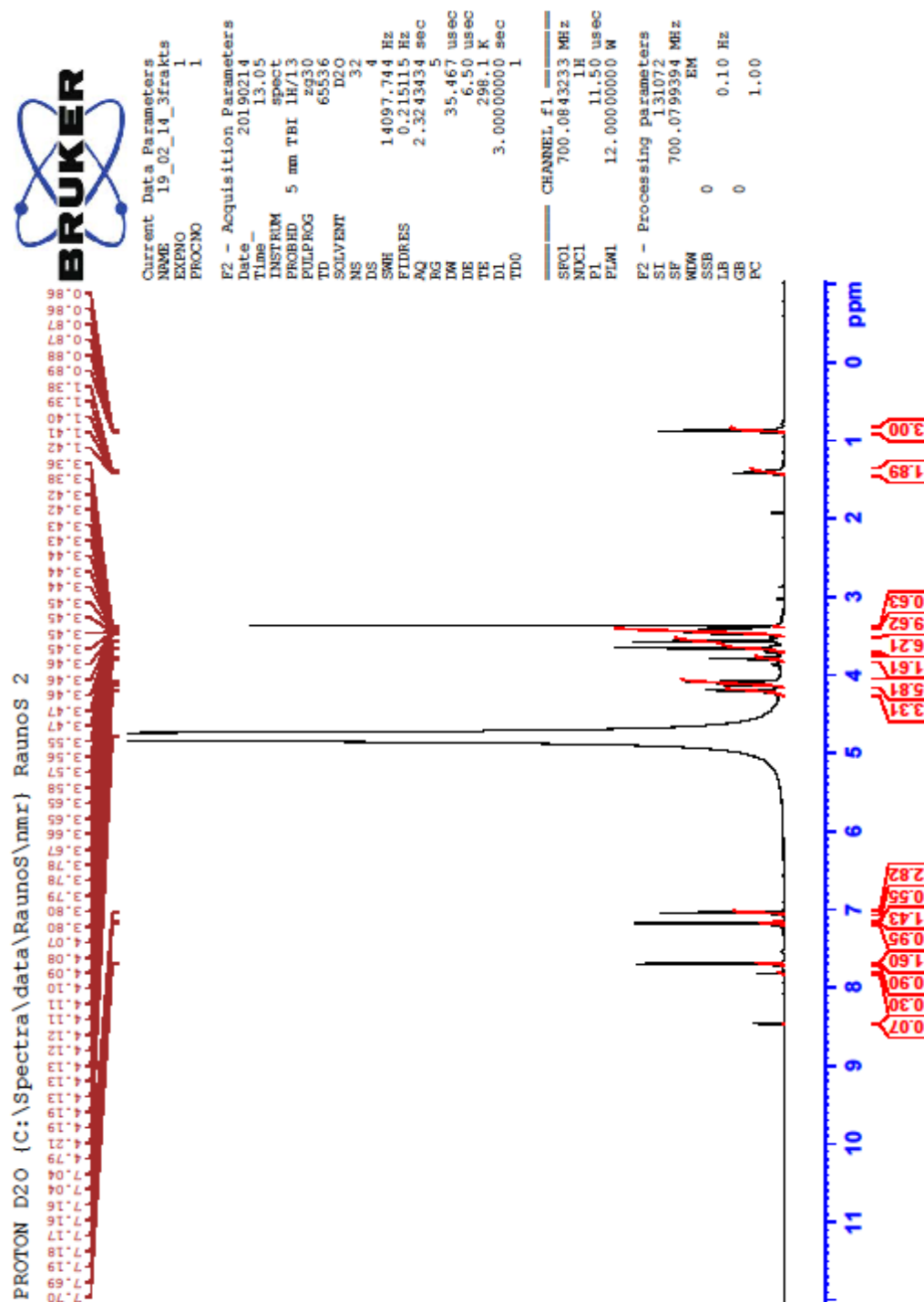
Lisa 13. Süntees 6.1 ekstraktsiooni veefaas ^1H TMR D_2O



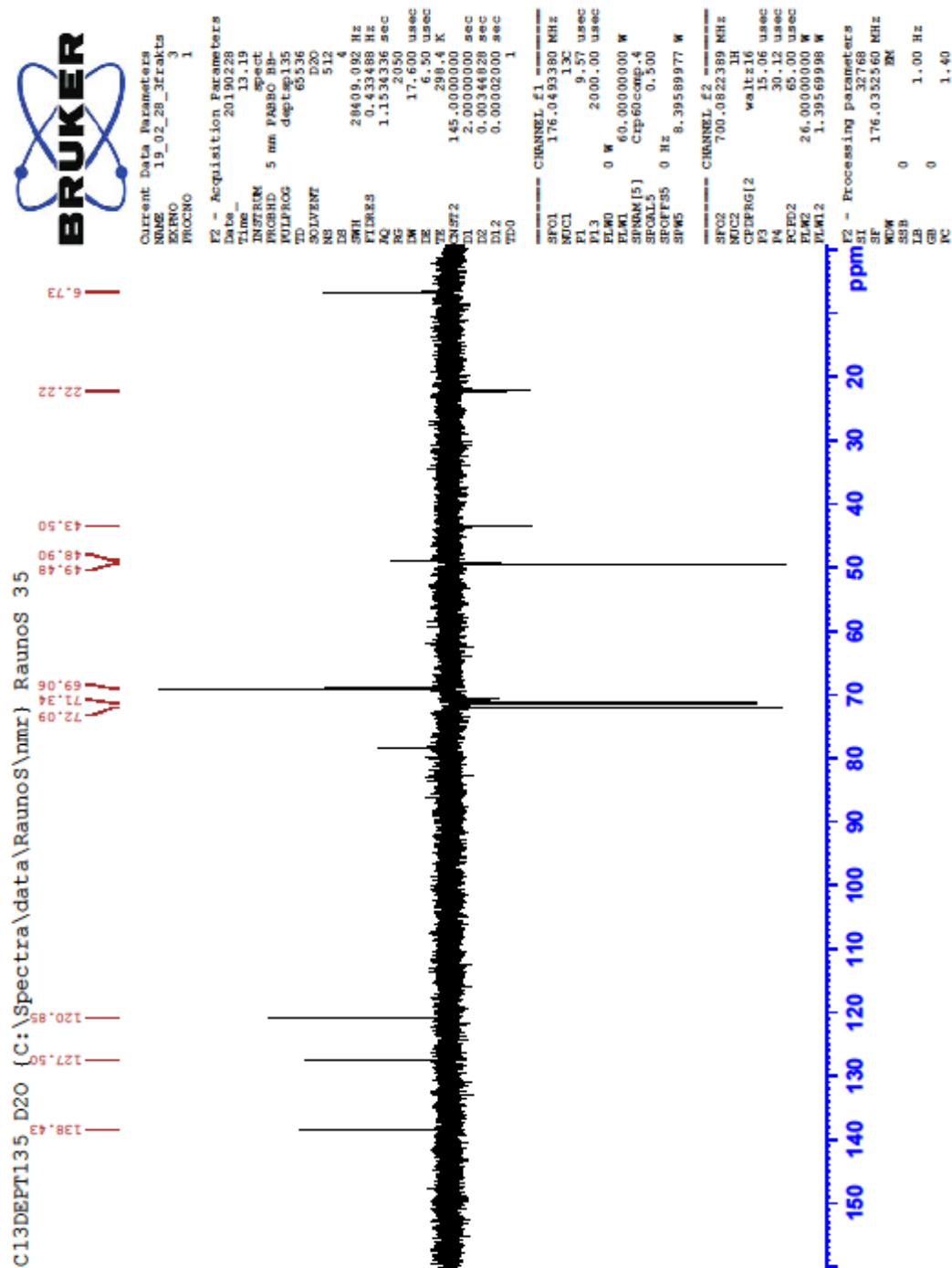
Lisa 14. Süntees 6.1 ekstraktsiooni veefaas ^{13}H TMR D_2O



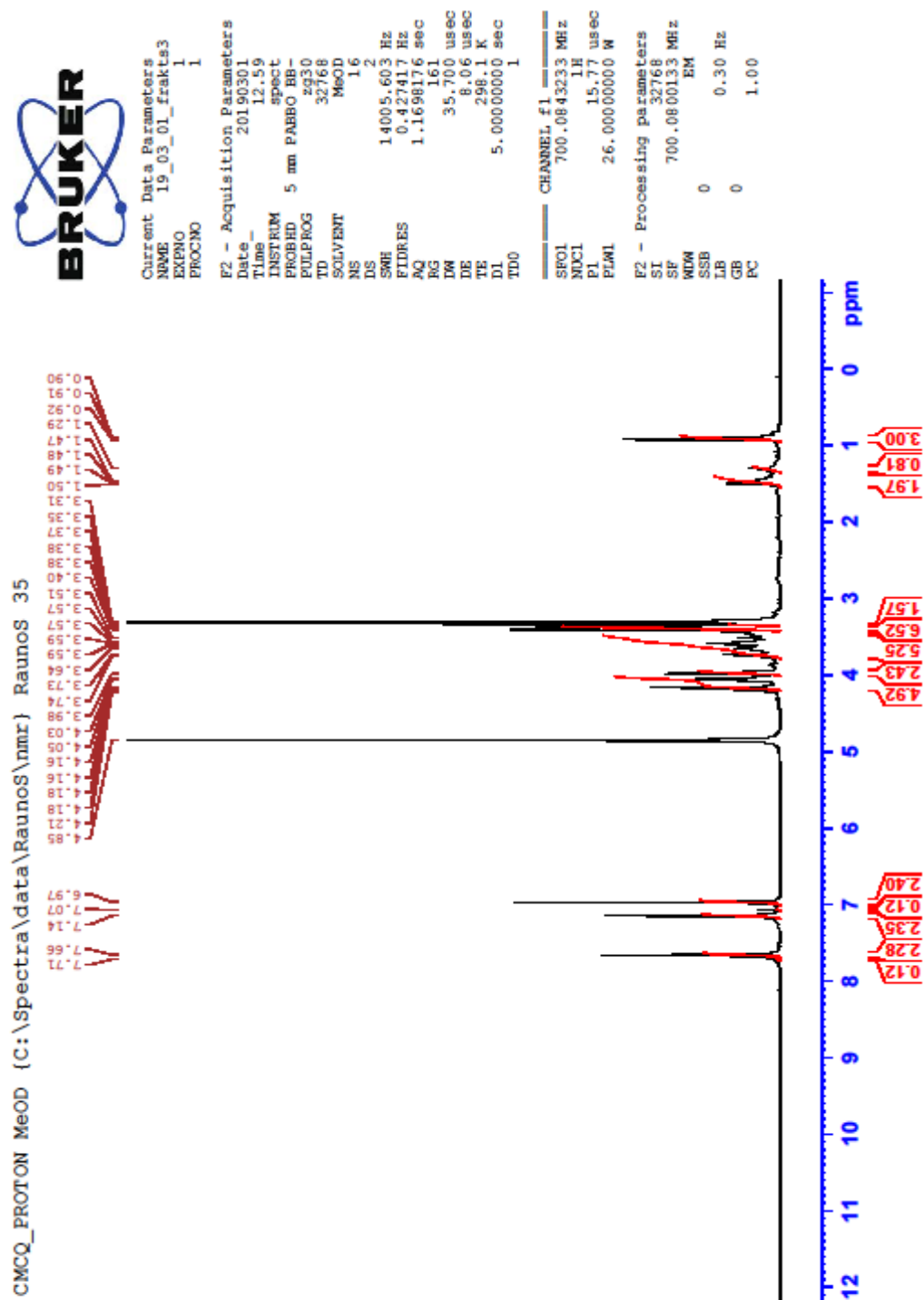
Lisa 15. Süntees 6.1 ^1H TMR D_2O



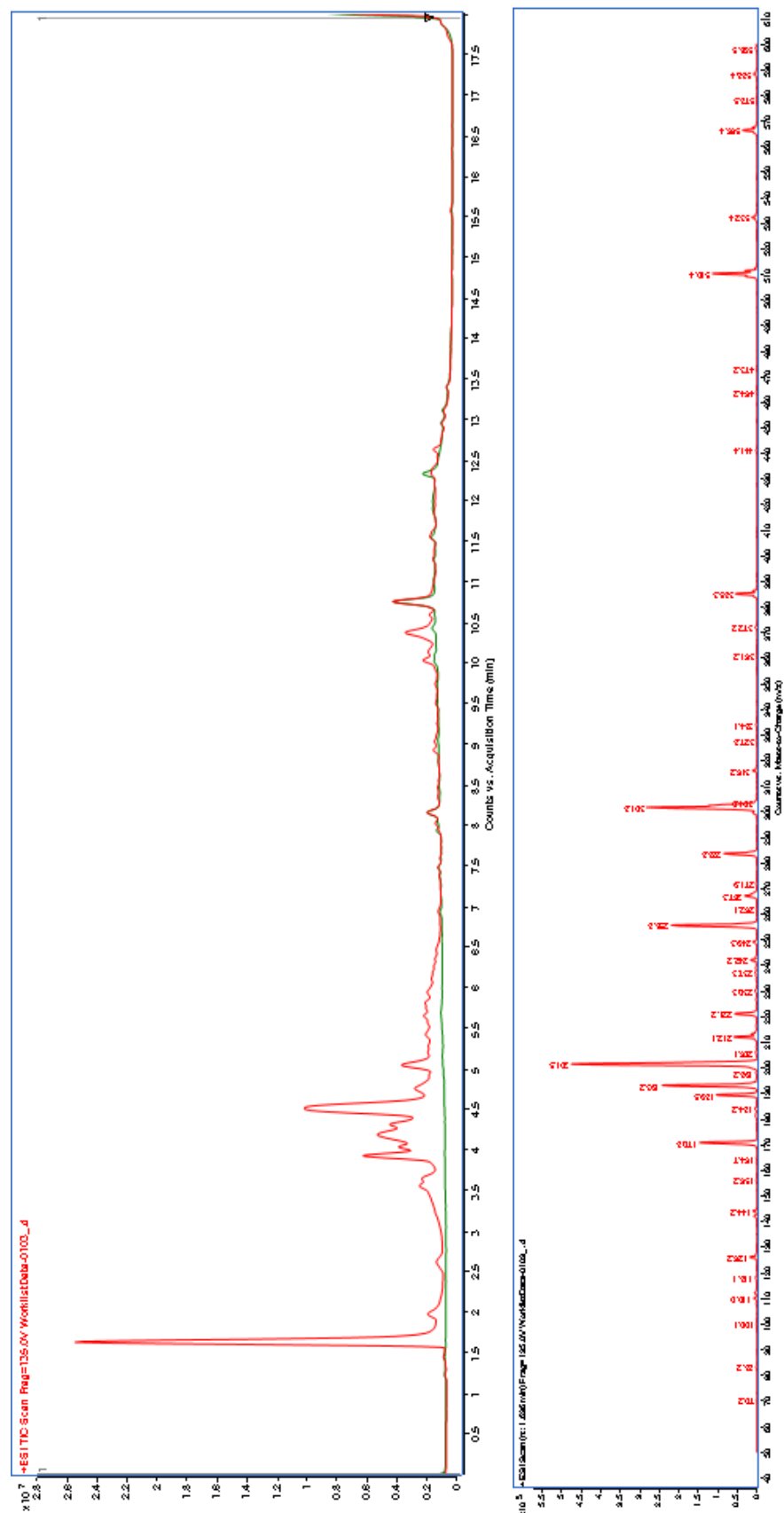
Lisa 16. Süntees 6.1 ^{13}C DEPT135 TMR D_2O



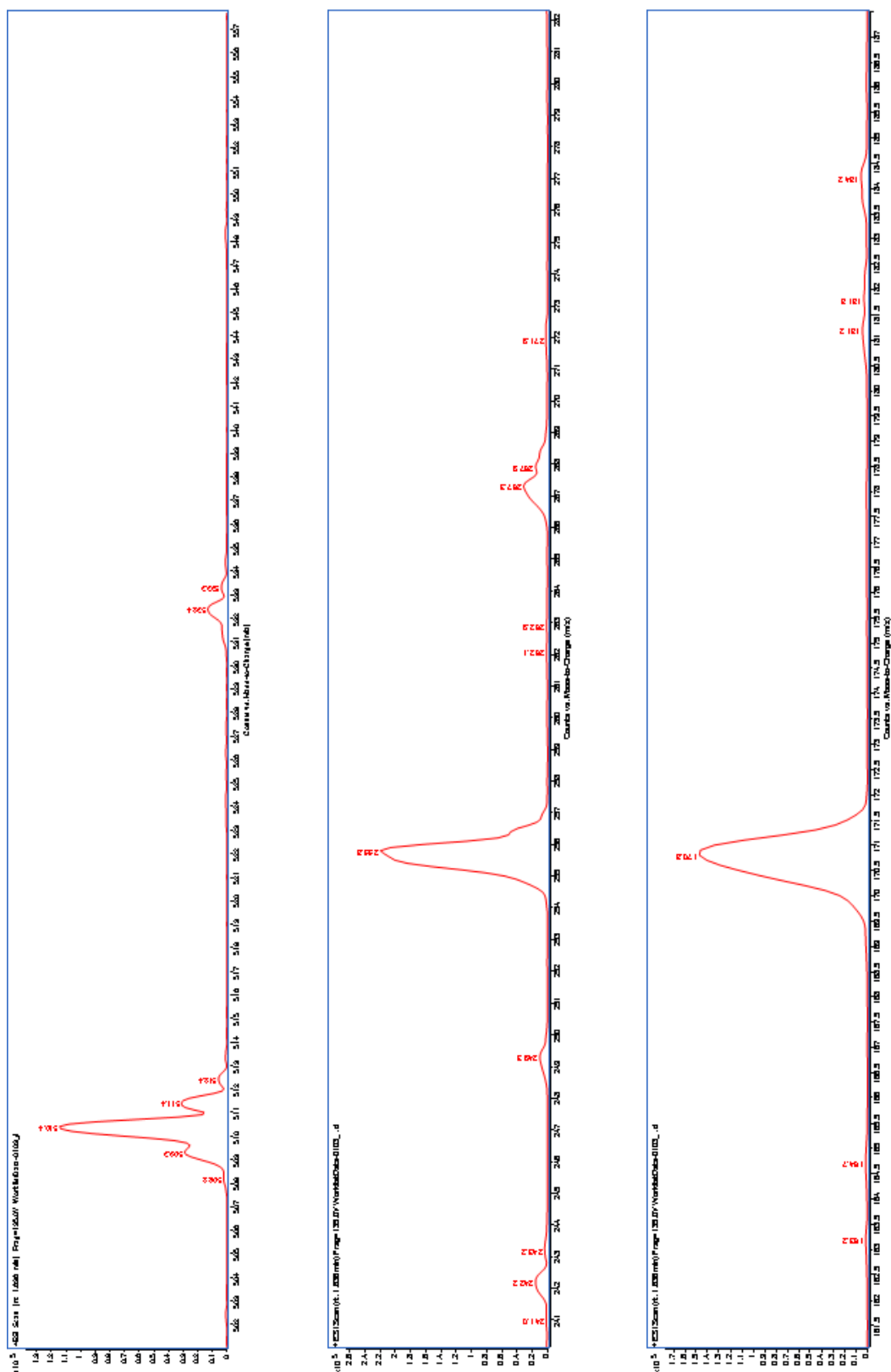
Lisa 17. Süntees 6.1 ^1H TMR MeOD



Lisa 18. Süntees 6.1 kromatogramm ja massispekter selle esimesest piigist

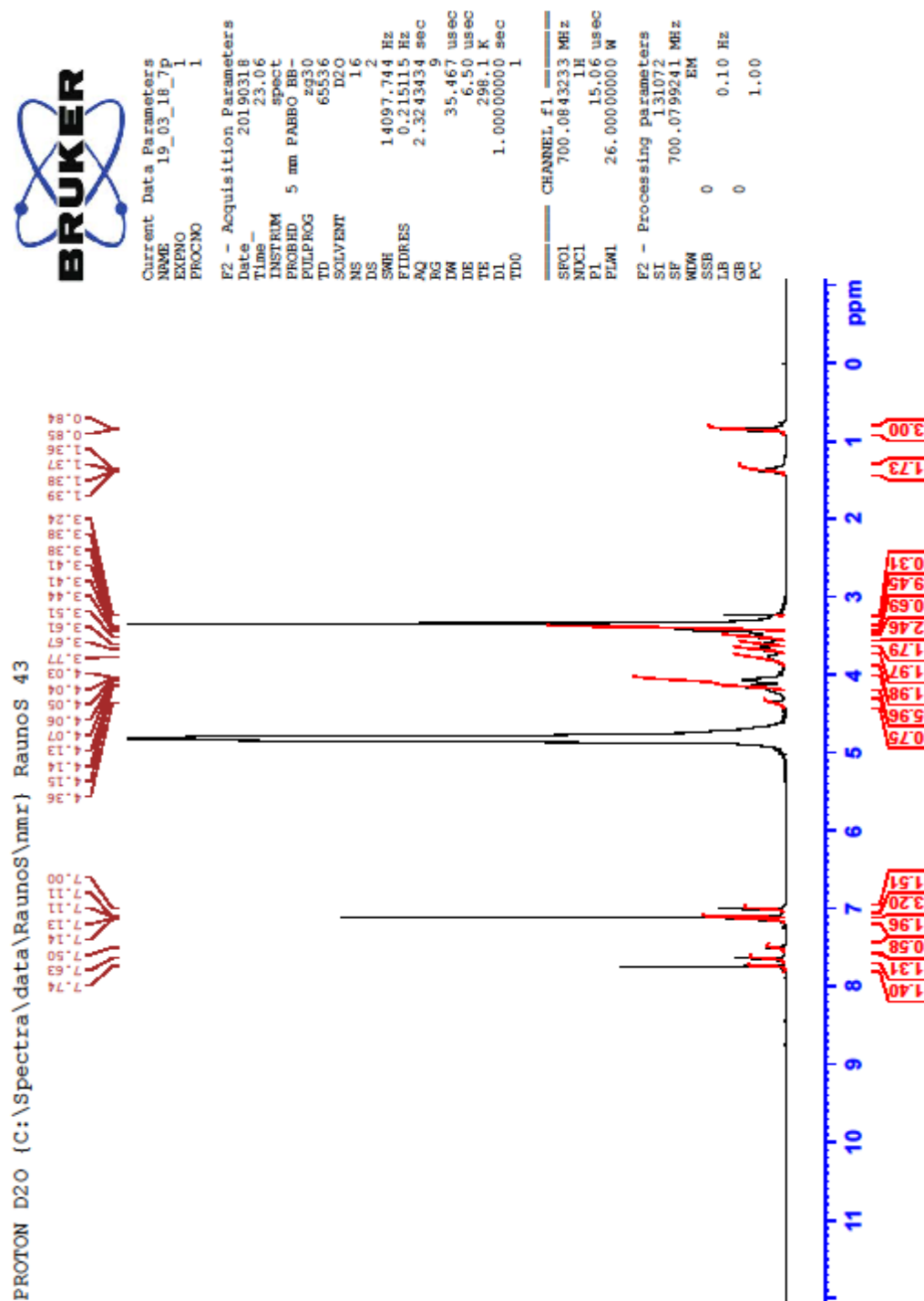


Lisa 19. Süntees 6.1 suurendatud massispektrid

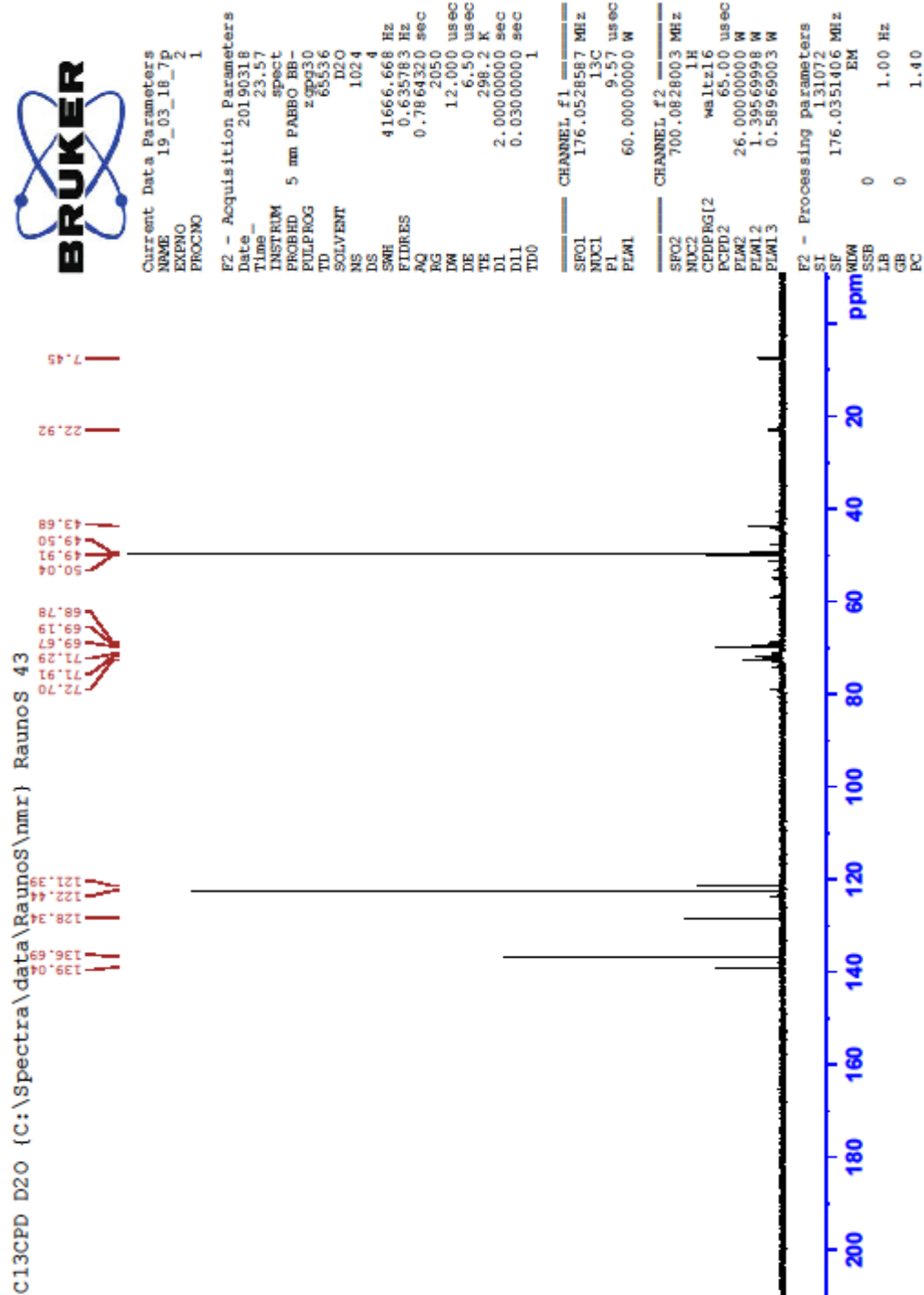


Joonis 13. Vasakult paremale: m/z 510,4 ja selle Na-lisandioon $[M+Na]$, kahelaenguline ioon $[M+2H]^{2+}$ ja kolmelaenguline ioon $[M+3H]^{3+}$.

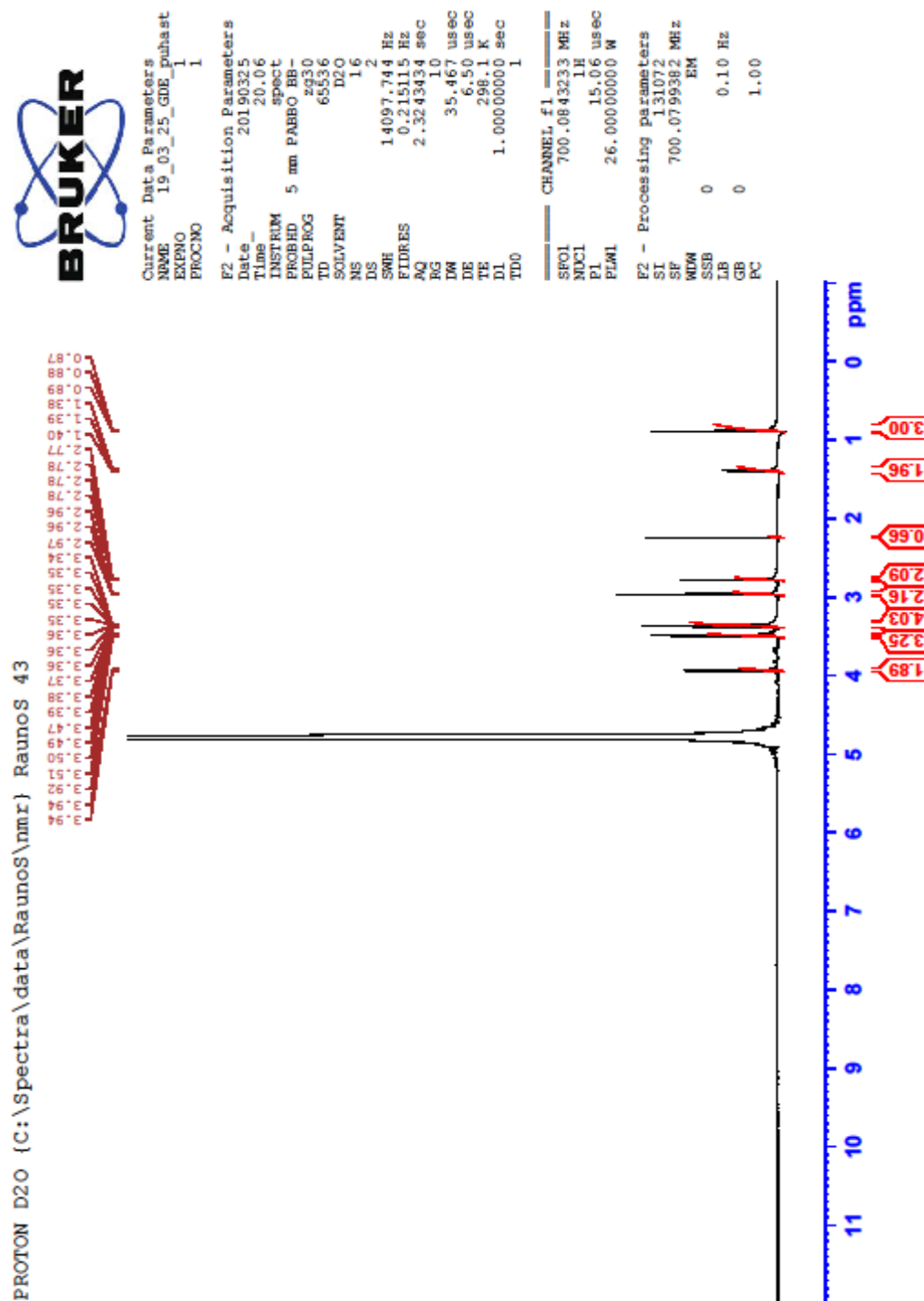
Lisa 20. Süntees 6.2 ^1H TMR D_2O



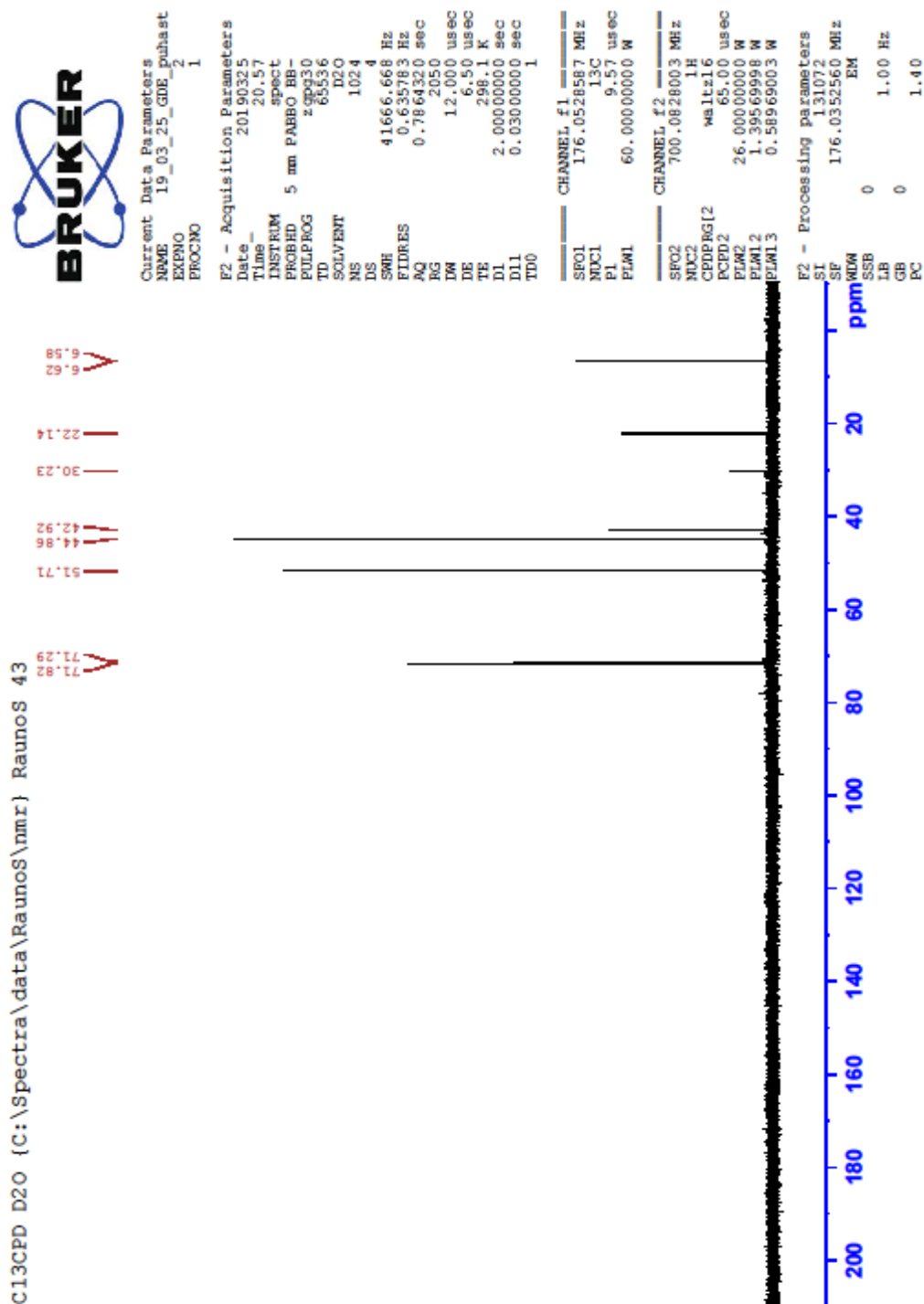
Lisa 21. Süntees 6.2 ¹³C TMR D₂O



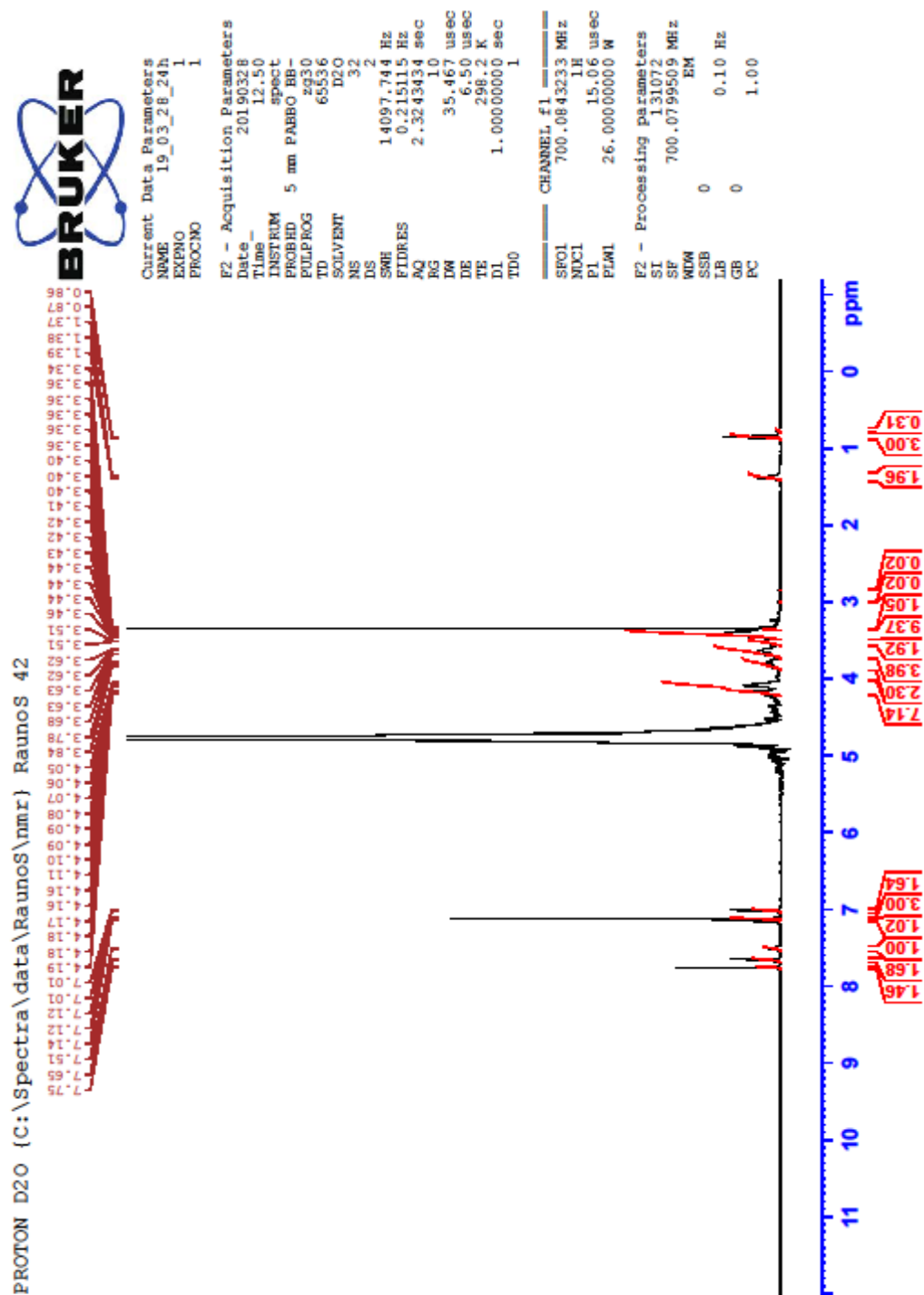
Lisa 22. Puhastatud TGDE ^1H TMR D_2O



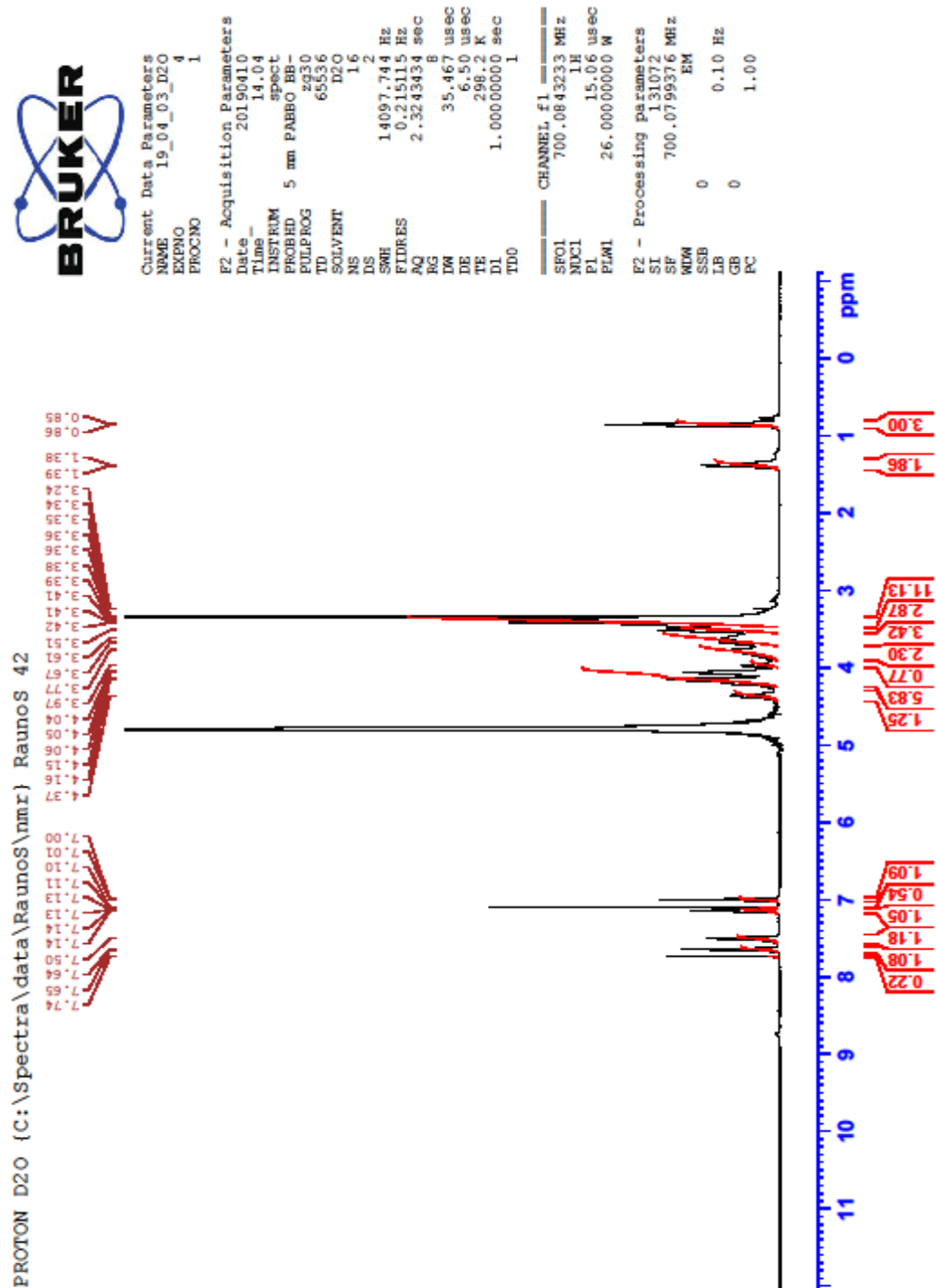
Lisa 23. Puhastatud TGDE ¹³C TMR D₂O



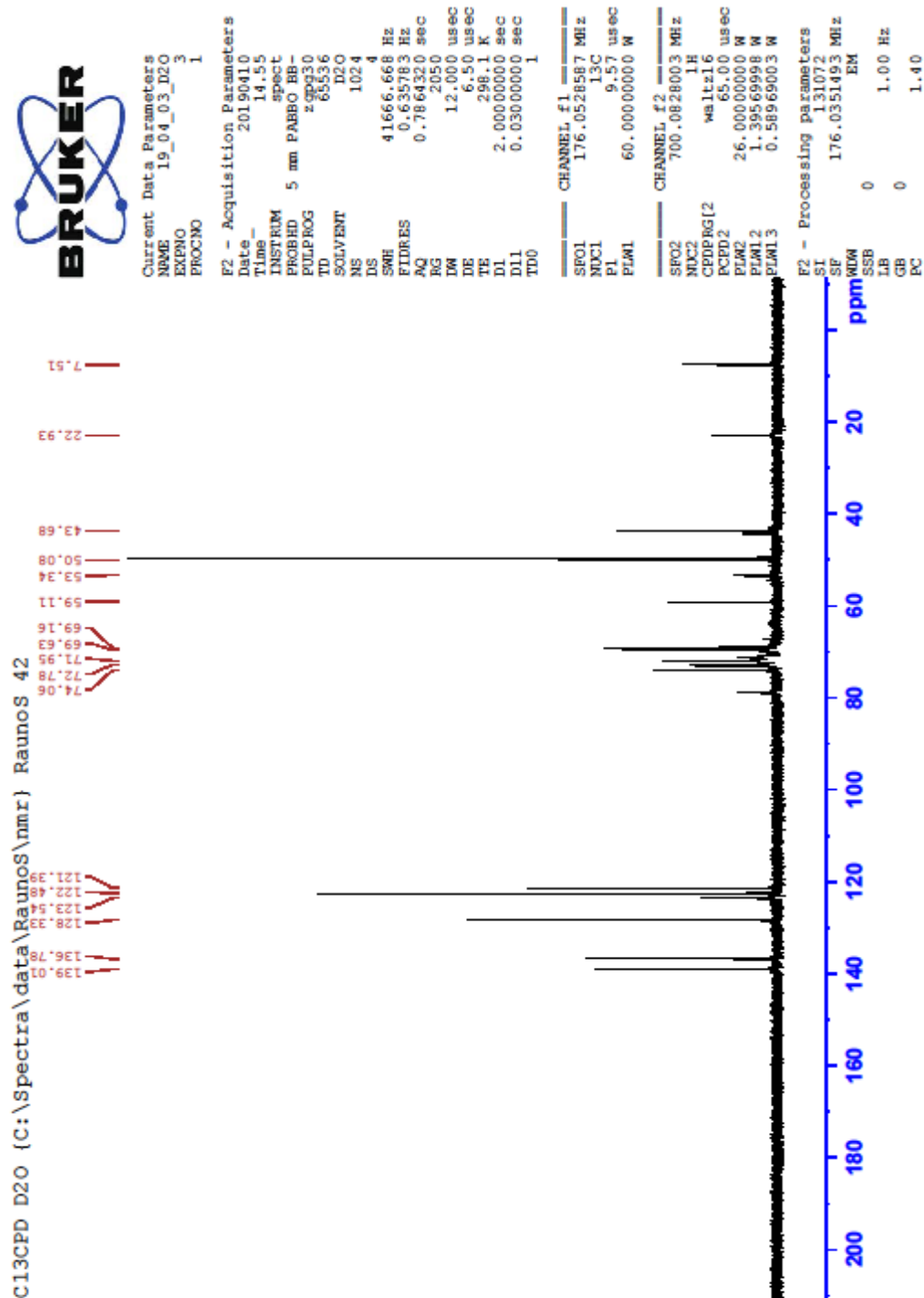
Lisa 24. Süntees 6.3 ^1H TMR D_2O



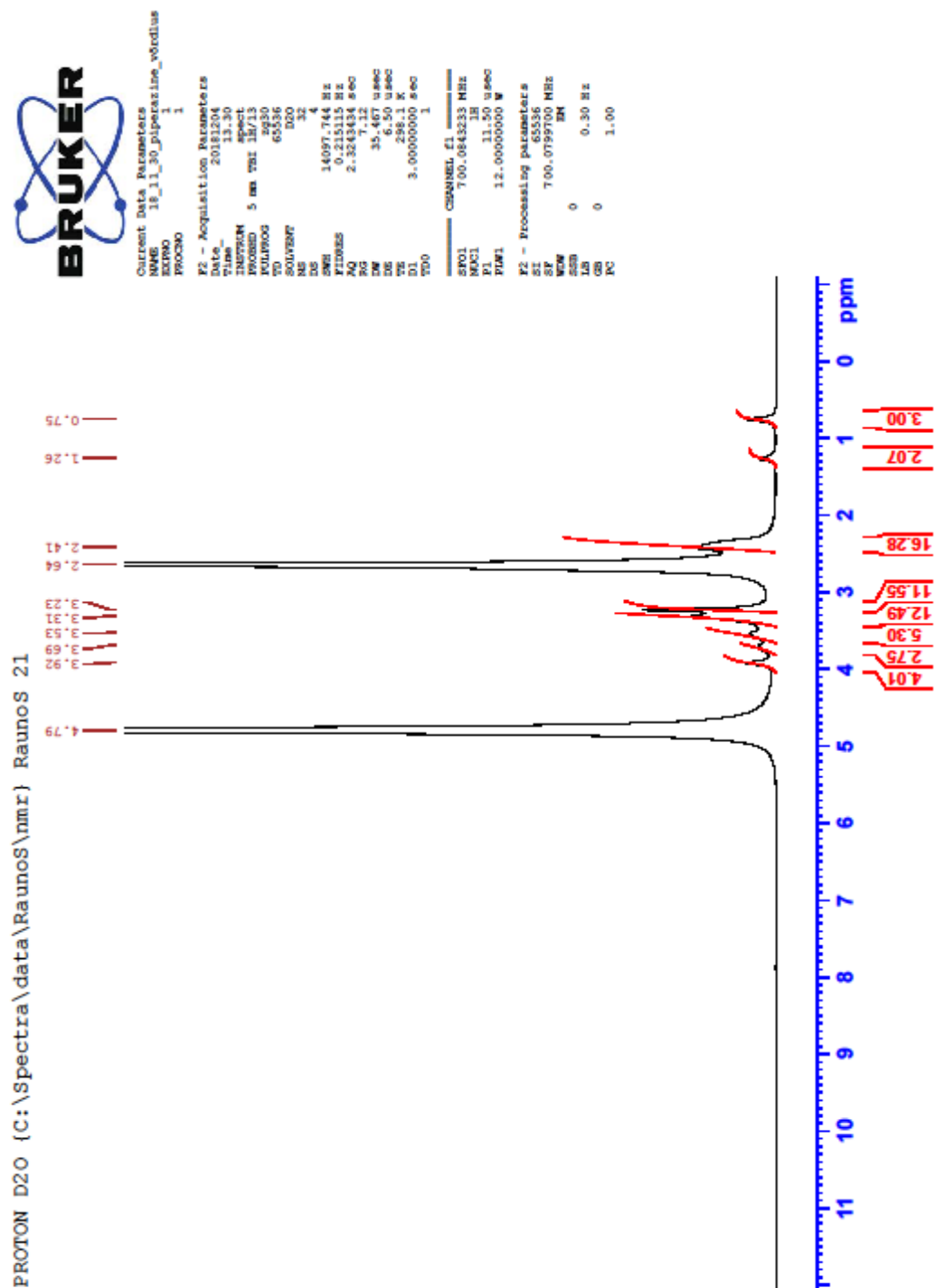
Lisa 25. Süntees 6.4 ^1H TMR D_2O



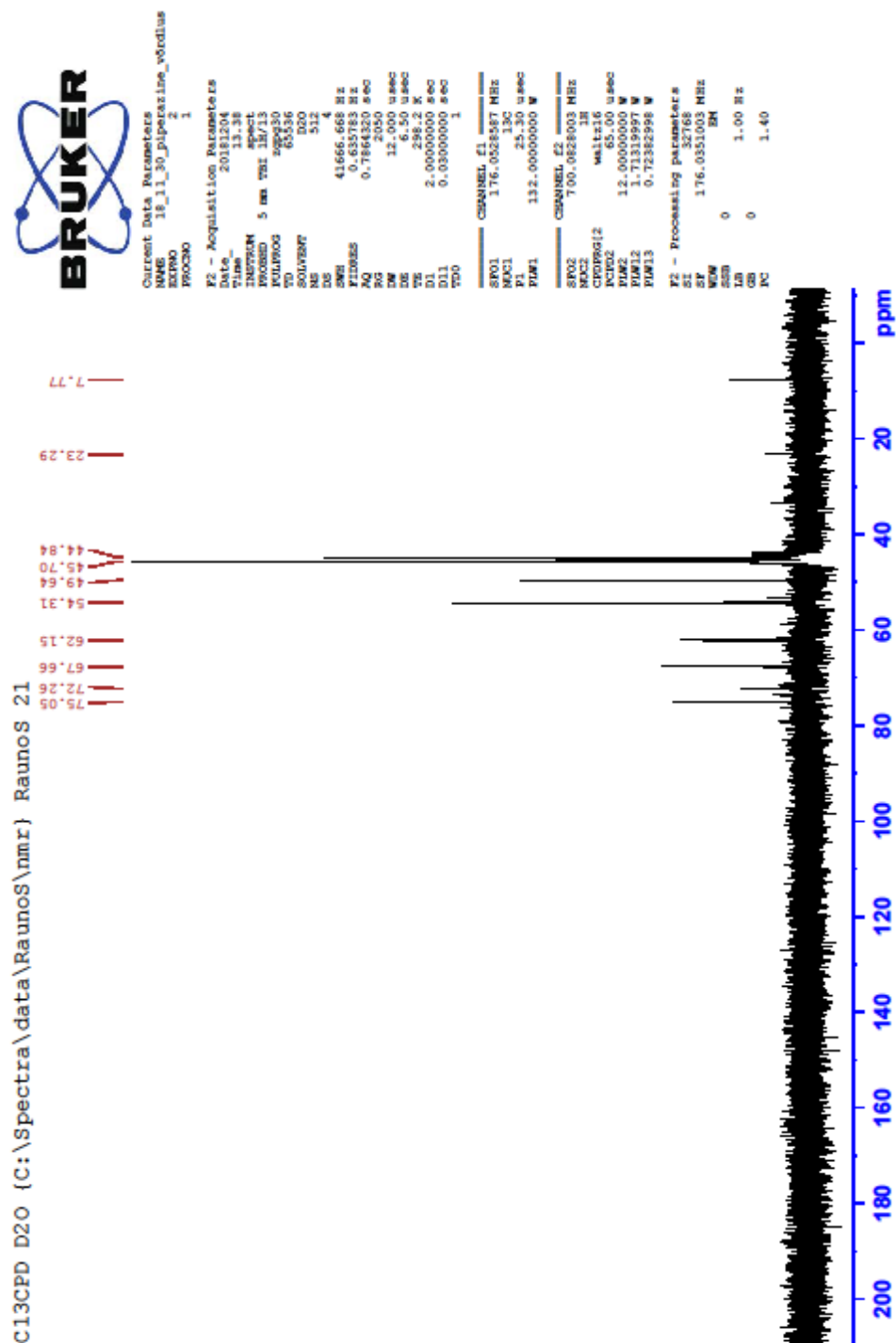
Lisa 26. Süntees 6.4 ¹³C TMR D₂O



Lisa 27. Süntees 7 ¹H TMR D₂O



Lisa 28. Süntees 7 ¹³C TMR D₂O



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Rauno Sedrik,

(autori nimi)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose,

Polüioonvedeliku prekursori süntees,

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on Uno Mäeorg, PhD,

(juhendaja nimi)

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.06.2022** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **31.05.2019**