

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja Tehnoloogiateaduskond

Keemia instituut

Rauno Sedrik

POLÜIOONSE IOONVEDELIKU PREKURSORI SÜNTEESIST

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: dots. Uno Mäeorg

Tartu 2017

Infoleht

Polüioonse ioonvedeliku prekursori sünteesist

Käesolevas töös uuriti polükatioonsete ioonvedelike valmistamist, kasutades glütserooli mudelühendina, mille kaudu siduda imidasooliumkatioonid. Sünteesiti glütserooli triglüttsidüüleeter, mille edasisel reaktsioonil imidasooliga saadi 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool]. Tulevikus on plaanis saadud ühendist sünteesida rida ioonvedelikke kasutades erinevaid alküülivaid reagente.

Märksõnad: glüttsidüüleetrid, glütserool, epiklorohüdriin, imidasooli alküülimine, ioonvedelikud, polüioonvedelikud.

About the synthesis of polyionic ion liquid precursor

In this work, creation of polycationic ionic liquids was studied by using a glycerol backbone for the imidazolium cations. Glycerol triglycidylether was synthesized to carry out the reaction with imidazole. 1,1',1''-[propan-1,2,3-triyltris(oxy)]tris[3-(1H-imidazol-1-yl)propan-2-ol] was synthesised and it will be used in the future to create a series of ionic liquids using different alkylating agents.

Keywords: glycidyl ethers, glycerol, epichlorohydrin, imidazole alkylation, ionic liquids, polyionic liquids (PIL)

Kasutatud lühendid

ACN - atsetonitril

CO₂ - süsihappegaas

COSY - korrelatsioonspektroskoopia

HMBC - heteronukleaarne mitme sideme korrelatsioonipektroskoopia

HSQC - heteronukleaarne ühe sideme korrelatsioonipektroskoopia

DCM - diklorometaan

DMSO - dimetüülsulfoksiid

FTIR - Fourier' infrapunane spektroskoopia

kt - keemistemperatuur

MeOH - metanool

TBAHS - tetrabutüülammooniumvesiniksulfaat

TLC - planaarkromatograafia

TMR - tuumamagnetresonants

st - sulamistemperatuur

Sisukord

Infoleht.....	2
Kasutatud lühendid	3
Sissejuhatus.....	6
1. Kirjanduse ülevaade.....	7
1.1. Ioonvedelikest üldiselt	7
1.2. Ioonvedelike üldstruktuur	7
1.3. Imidasooli sisaldavad ioonvedelikud	7
1.4. Polüioonsed ioonvedelikud.....	8
1.5. Epiklorohüdrini kasutamine sünteesis	9
1.6. Epoksiididega alküülimine.....	9
1.7. Glütsidüüleetri süntees	10
2. Eksperimentaalne osa.....	11
Aparatuur ja töövahendid.....	11
Kasutatud reagentide ja lahustite füüsikalised konstandid	12
2.1. Glütserooli triglütsidüüleetri süntees	13
2.1.1. Meetod 1	13
2.1.2. Meetod 2	13
2.1.3. Meetod 3	14
2.2. 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool]-i süntees.....	15
3. Tulemuste arutelu.....	17
3.1. Töö eesmärk.....	17
3.2. Glütserooli triglütsidüüleetri süntees	17
3.3. 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool]-i süntees.....	18
3.3. Plaanid järgnevateks uurimusteks.....	18

Kokkuvõte.....	19
Summary	19
Kasutatud kirjandus	21
Lisad.....	23

Sissejuhatus

Ioonvedelikud on ioonilised ühendid, mille sulamistemperatuur on madalam kui lagunemistemperatuur. Sellised ühendid võivad olla vedelad väga laias temperatuuride vahemikus. Lisaks on neil palju muid praktika jaoks olulisi omadusi [1].

Ioonvedelikud on vedelad, sest ebasümmeetrilised ja mahukad ioonid ei ole antud temperatuuril võimelised üksteisele stabiilse kristallvõre moodustamiseks piisavalt lähenema ning alandavad selle tõttu sulamistemperatuuri. Selle tõttu on just mahukaid orgaanilisi ioone sisaldavad ioonvedelikud madala sulamistemperatuuriga [2].

Ioonvedelikud paistavad silma oma mitmekesisuse poolest. Erinevaid aniooni ja katiooni kombinatsioone on suurusjärgus 10^{18} [3]. Juba praegu on tööstuslikus kasutuses umbes 300 erinevat ioonvedelikku, kuid potentsiaalselt on võimalik sünteesida neid miljoneid, kasutatavaid anioone ja katioone varieerides. Nii anioonid kui katioonid võivad olla kas orgaanilised või anorgaanilised. Ioonvedelike sünteesi algusaegadel kasutati enamasti orgaanilisi katioone ja anorgaanilisi anioone, praeguseks on kasutusel ka palju orgaanilisi anioone [4].

Kuigi ioonvedelikud avastati juba 20. sajandi algul on sellel teemal avaldatud publikatsioonide arv kasvanud eriti alates 21. sajandi algusest [4].

Ioonvedelikud on potentsiaalsed kandidaadid tööstuses orgaaniliste lahustite asendamiseks, muutes seeläbi protsessid keskkonnasäästlikumaks ja ka odavamaks jäätmete vähendamise läbi. Imidasoolil baseeruvate ioonvedelike toksilisus on peamiselt määratud katiooni küljes olevate funktsionaalrühmade poolt. Pikemad alküülrühmad suurendavad aine toksilisust [5].

Ioonvedelikele leidub rakendusi eri valdkondades bio- ja analüütilisest keemiast inseneeriani. Ioonvedelikud võivad olla pindaktiivsed ained, lubrikandid, plastifikaatorid, elektrolüüdid patareides. Neid saaks kasutada ka näiteks päikesepatareides ja kütuseelementides. [4]

Valdav enamus ioonvedelikke sisaldavad ühte katiooni ja ühte aniooni. Samas on mitme katiooni või aniooniga ioonvedelikud tuntud, kuid praktikas suhteliselt haruldased.

Käesoleva töö ülesandeks oli uurida polükatioonsete ioonvedelike valmistamise võimalusi, kasutades katioone siduva mudelühendina glütserooli ja katioonidena imidasooliumkatioone.

1. Kirjanduse ülevaade

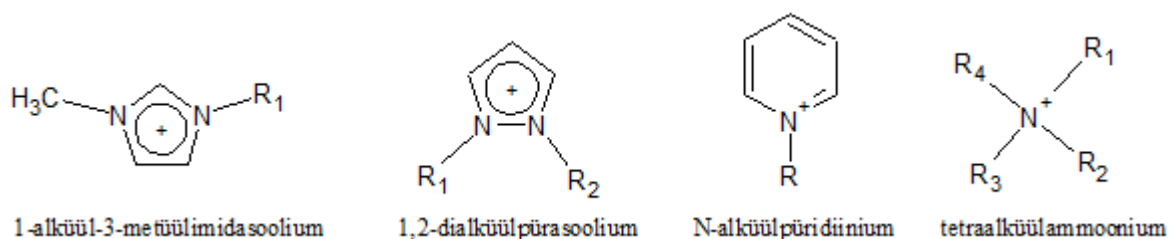
1.1. Ioonvedelikest üldiselt

Esimeseks ioonvedelikuks peetakse 1914. aastal Läti teadlase Paul Waldeni poolt sünteesitud ja uuritud etüülammooniumnitraati ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{NO}_3]$), mille puhul ta täheldas kõrgel temperatuuril sulavatele vedelatele sooladele sarnaseid omadusi. Ka ioonvedeliku definitsioon pärineb sellest ajast. See klassifitseerib ioonvedelikuks vedelikud, mille sulamistemperatuur on alla $100\text{ }^\circ\text{C}$ ja mis koosnevad vaid ioonidest [2, 4, 6].

Ioonvedelikele on omane kõrge ioonjuhtivus, madal aururõhk, hea keemiline ja termiline stabiilsus. Ioonvedelikud on ka head lahustid, milles lahustuvad mitmed orgaanilised ja anorgaanilised ühendid ning neid on seega võimalik kasutada näiteks veevabades süsteemides ekstraheerimiseks. Ioonvedelike vähese lenduvuse tõttu saab ioonvedelikke kasutada nii-öelda roheline lahustina ja ka kõrges vaakumis seda saastamata [2, 7, 8].

1.2. Ioonvedelike üldstruktuur

Ioonvedelikud koosnevad enamasti ühest anioonist ja katioonist. Katioonid on üldiselt orgaanilised heteroühendid, kuid anioonid võivad olla nii orgaanilised kui anorgaanilised ained. Teoreetiliselt sobivad ioonvedeliku saamiseks kõik ioonid, mille laeng on ± 1 , kuid ioonvedelikke on saadud ka ± 2 laenguga ioone kasutades. Anioonidest võib näiteks tuua $[\text{PF}_6]^-$ (heksafluorofosfaat), $[\text{BF}_4]^-$ (tetrafluoroboraat), Br^- , $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ (heptaklorodialuminaat) [4].



Joonis 1. Mõned ioonvedelikes kasutatavad enamlevinud katioonid

1.3. Imidasooli sisaldavad ioonvedelikud

Samal katioonil baseeruvate ioonvedelike erinevad omadused tulenevad sellega seotud funktsionaalrühmadest. Imidasooli katiooniga seotud alküülahelate pikenedes väheneb vastava ioonvedeliku tihedus ja suureneb soojusmahtuvus. Teise ja kolmanda funktsionaalrühma lisamine, vähendab tihedust veel omakorda ja suurendab soojusmahtuvust.

Tihedust mõjutab veel ka aniooni valik. Temperatuuri muutustele reageerivad imidasooliumiioonvedelikud kolmel eri viisil. Neil on kas kindel sulamis ja tahkumistemperatuur ja need ei moodusta klaasi. Teise variandina moodustabioonvedelik jahutamisel amorfse klaasi ja soojendamisel muutub tagasi vedelikuks. Nendel saab määrata vaid klaasisiirde temperatuuri. Kolmas grupp käitub jahutamisel nagu teinegi, lähevad üle amorfseks klaasiks, kuid temperatuuri tõstmisel need ained kristalliseeruvad ja seejärel sulavad. [9]. Imidasoolil põhinevad katioonid vähendavad võreenergiat ja seekaudu ka sulamistemperatuuri, kuna on enamasti kogukad [2].

1.4. Polüioonsedioonvedelikud

Polüioonvedelikele on omane kõrge laengutihedus ja madal klaasisiirde temperatuur [10]. Polüioonvedelikud, mis koosnevad väiksematest katioonidest, omavad tavaliselt kõrgematioonjuhtivust, kuna laengul on rohkem ruumi liikumiseks. Lisaks sellele kasvab juhtivus ka laengu konjugatsioonil, mis omakorda soodustab väikeste anioonide kasutamist. On täheldatud, et imidasooliumkatioonidega polüioonvedelikeioonjuhtivus väheneb molaarmassi suurenedes kuni 10^5 aatommassiühikuni. Polüioonvedelikke on võimalik muuta hüdofiilsest hüdfoobseks vahetades halogeniidaniooni välja näiteks heksafluorofosfaadiga või bis-(trifluoromataansulfoon)imiidaniooniga [11].

Polüioonvedelikud olid algselt saadud enamasti imidasooliumkatioonidel põhinevateioonvedelike polümerisatsioonil [10]. Polükatioonneioonvedelik koosneb kahest või enamast omavahel alküülahelaga seotud katioonist. J. Anderson *et al.* poolt uuritud dikatioonseteioonvedelike termiline stabiilsus oli parem enamlevinud monokatioonsetestioonvedelikest. Täheldati ka katioone ühendava süsinikahela mõju aine sulamistemperatuurile, pikem ahelalandas sulamistemperatuuri [12]. Termilist stabiilsust mõjutab peamiselt polükatiooniskelett, aromaatsedel tsüklitel ja ka konjugatsiooni esinedes on lagunemistemperatuur oluliselt kõrgem [11]. Trikatioonsed imidasooliumiioonvedelikud on aromaatsete alkoholide ja alifaatsete süsivesinike eraldamiseks selektiivsemad kui enamik kasutuses olevaid orgaanilisi lahusteid [13].

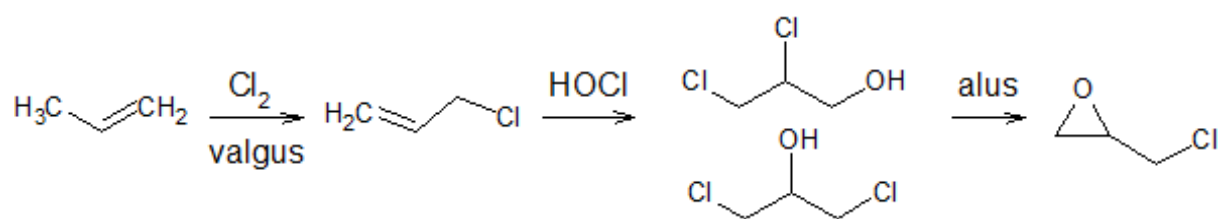
Üks spetsiifilisemaid rakendusi polüioonvedelikele on näiteks gaaside sidumine. 1-butüül-3-metüülimidiasooliumheksafluorofosfaadi ($[C_4mim]PF_6$) on võimeline siduma suurt kogust süsihappegaasi [14]. Seda omadust on edasi uuritud ning valmistatud CO_2 -selektiivseid membraane [10] ja uuritud ka teiste gaaside sidumistioonvedelikega. Sarnaselt tavaliste monoioonvedelikega saab ka polüioonvedelikke kasutada elektrolüütidenamitmetes

elektrokeemia valdkondades. Polümeerse ioonvedeliku eeliseks võiks olla selle tahke olek, mis välistaks vedelikega tekkivad probleemid nagu lekked. Hetkel on selliste polüioonvedelike juhtivus laialdaseks kasutamiseks veel liiga madal. Lisaks sellele sobivad mitmed polüioonvedelikud tselluloosi lahustamiseks, mida üldiselt lahustavad vähesed solventid [15].

1.5. Epiklorohüdrüüni kasutamine sünteesis

Epiklorohüdrüüni molekulis on kolm elektrofiilset süsinikku ja nukleofiilne hapnik ning epoksürühma hea reageerimisvõime kolmelülilise tsükli loomusele vastavalt tagab kõrge saagise. Epiklorohüdrüün on suure tonnažiline produkt ning seetõttu odav ja kättesaadav.

Epiklorohüdrüüni saadakse 1,3-dikloropropanooli ja 1,2-dikloropropanooli segu reaktsioonil aluselises vesilahuses [16] (Joonis 2).



Joonis 2. Epiklorohüdrüüni saamine

Epiklorohüdrüün annab nukleofiilset asendusreaktsiooni ja tsükli avanemine on samuti oluline mehhanism, mis võimaldab moodustunud OH rühma kaudu vajadusel teostada täiendavaid reaktsioone. Tänu kolmelülilise pingestatud tsükli olemasolule on epiklorohüdrüün üks tugevamaid elektrofiilseid reagente [16].

1.6. Epoksiididega alküülimine

Epoksiidid on ühed põhilised ühendid, mida kasutatavatest lämmastiku heterotsüklite alküülimiseks. Epoksürühma avamiseks indooliga kasutatakse mitmeid happelisi katalüsaatoreid, kuid nende meetodite puuduseks on pikk reaktsiooniaeg, ohtlike ainete kasutamine ja madalad saagised. M. Zakeri *et al.* [17] kasutasid imidasoolil ja indoolil baseeruvate ühendite epoksiididega alküülimiseks ultraheli ning lahustina ja katalüsaatorina ioonvedelikke. Sellisel meetodil suudeti reaktsiooniajad viia tunnini ning kasutatud ioonvedelikke oli võimalik ka taaskasutada, kuigi see vähendas veidi reaktsiooni saagist.

1.7. Glütsidüüleetrite süntees

Artikleid glütsidüüleetrite sünteesist on suhteliselt vähe. Glütsidüüleetrid on enamasti vaheühenditeks pindaktiivsete ainete ja detergentide saamisel [18], seda juba eelnevalt mainitud epoksürühma aktiivsuse tõttu. T. Kida *et al.* [18] sünteesisid epiklorohüdrini abil erinevate polüoolide eetreid ja leidsid, et reaktsiooni toimumiseks peavad nii vastav polüool kui ka epiklorohüdrin kasutatavas lahustis lahustuma. Sobivaks lahustiks osutus DMSO ja kasutades alusena KOH oli reaktsioonide saagis kõrgem kui NaOH kasutades. Saadud saagised varieerusid 60 %-st 80 %-ni, välja arvatud 1,3,5-trihüdroksübenseeni puhul, mille saagis oli madalam. Reaktsiooniajad olid viiest kaheksa tunnini. Ka H. Xu *et al.* [19] kasutasid glütserooli triglütsidüüleetrit pindaktiivse aine saamisel vaheetapina. Reaktsioon viidi läbi NaOH vesilahuses ja kestis 8 tundi, saagist ei olnud lisatud.

2. Eksperimentaalne osa

Aparatuur ja töövahendid

Töös kasutati lähteainetena glütserooli, epiklorohüdrooni (Reakhim, Venemaa) ja imidasooli (Sigma-Aldrich, USA), mis olid TLC põhjal puhtad ning neid kasutati puhastamata. Kõik töös kasutatud lahustid olid analüütilise puhtusega ja pärinesid Lach-Ner-ist (Tšehhi), välja arvatud kloroform (Reakhim, Venemaa) ja DMSO (Riedel de Hæn, Saksamaa).

Reaktsioonide kulgemist jälgiti planaarkromatograafia meetodil, kasutades Machery-Nagel silikageeliplaat Alugram® Xtra SIL G/UV 254. Keemiliseks visualiseerimiseks kasutati kaaliumpermanganaadi happelist vesilahust ja fosformolübdäänhapet 1% lahust etanoolis ning järgnevat kuumutamist.

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

Ainete eraldamiseks viidi läbi flash-kromatograafia, kasutades Biotage® Isolera One™ kromatograafi ning Biotage® SNAP KP-Sil 25g kolonni. Gradient: 2CV 90% kloroformi, 10% atsetonitriili, 4CV jooksul tõus 30% atsetonitriilini, 1CV 70% kloroformi, 30% atsetonitriili.

Infrapunaspiktrid mõõdeti FTIR spektromeetril Spectrum BXII (Perkin-Elmer), mis oli varustatud Interspectrum'i tsinkseleniidkristallist ATR-seadmega (Interspectrum OÜ). Spektrid on esitatud cm^{-1} skaalas.

TMR spektid mõõdeti Brukeri Avance-III 700 MHz spektromeetriga. ^1H spektid mõõdeti sagedusel 700 MHz ning ^{13}C spektid sagedusel 176 MHz. Lahustina kasutati deutereeritud kloroformi (CDCl_3) ning d_6 -DMSO-d. Spektid on esitatud ppm skaalas. Spektid mõõdeti Mihkel Ilissoni poolt.

TMR simulatsioonid olid teostatud ACDLabs NMR moodulitega.

Kasutatud reagentide ja lahustite füüsilised konstandid

Aine nimetus/valem	Molaarmass (g/mol)	st. (°C)	kt. (°C)	Tihedus (g/cm ³)	Viide
MeOH	32,04	-98	64,7	0,791	[20]
CHCl ₃	119,38	-63,5	61,7	1,4832	[20]
ACN	41,05	-	81,65	0,7857	[21]
DCM	84,93	-97	40	1,325	[20]
DMSO	78,13	19	189	1,10	[20]
KOH	56,11	361	-	-	[20]
NaOH	40,00	319	-	2,13	[20]
NaCl	58,44	-	-	-	[20]
epiklorohüdiin	92,52	-57	117	1,183	[20]
imidasool	68,08	90	-	1,233	[20]
glütserool	92,09	20	182	1,25	[20]
etüülatsetaat	88,11	-84	77	0,902	[20]
TBAHS	339,53	170	-	-	[20]

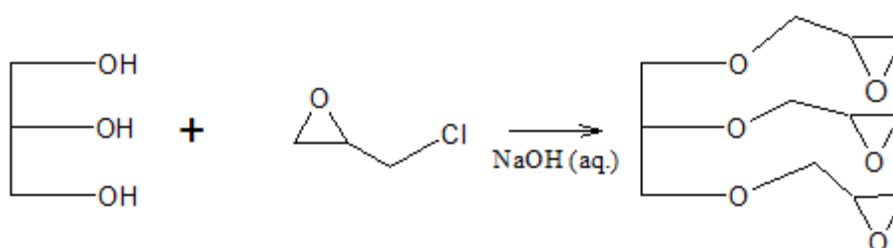
2.1. Glütserooli triglütüsidüüleetri süntees

Antud aine sünteesiks kasutati mitut meetodit, kuna esimestest sünteesidest ei saadud piisava puhtusega ainet.

2.1.1. Meetod 1

Esmalt kasutati käesoleva triglütüsidüüleetri sünteesiks H. Xu, D. Chen ja Z. Cui meetodit [19].

50 ml 20% NaOH vesilahusele lisati tilkhaaval 9,21 grammi (100 mmol) glütserooli ja 27,75 grammi (300 mmol) epiklorohüdrini. Reaktsioon kestis 7 tundi.



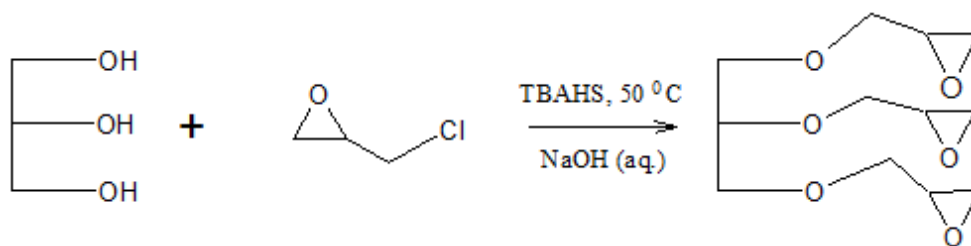
Joonis 3. Esimese meetodika sünteesireaktsioon.

Seejärel lahus filtreeriti ja sade pesti kloroformiga ning solvent aurustati segust. Järgnevalt ekstraheeriti segu kolm korda 25 ml butaan-1-ooliga. Sademest vabanemiseks filtreeriti saadud aine veelkord. Aine aurutati kokku 50 °C juures rõhul 40 mbar. Saadud aine analüüsiks kasutati TLC, voolutiks kasutati MeOH ja etüülatsetaati eraldi, mis näitas, et reaktsioon ei olnud lõpuni kulgenud ja segus oli palju glütserooli. Kuna segu oli mitmekomponentne ning sisaldas palju ka lähteaineid, siis oleks olnud soovitud produkti eraldamine keeruline ja seda ei tehtud.

2.1.2. Meetod 2

Sünteesiks kasutati M. Zhou, J. Zhao ja X. Wang *et al.* glütserooli glütüsidüüleetri sünteesi eeskirja [22].

9,32 grammile (100 mmol) glütseroolile 0,8M NaOH vesilahuses lisati 1,29 grammi (32 mmol) NaOH ja 74,13 grammi (801 mmol) epiklorohüdrini. Katalüsaatorina kasutati 1,35 grammi (4 mmol) tetrabutüülammooniumvesiniksulfaati. Reaktsioon toimus 50 °C juures. 15 minuti möödumisel oli reaktsioonisegu temperatuur tõusnud 60 °C-ni ja oli näha segu kihistumist, pealmine kiht oli läbipaistev ja alumine kiht hägune. Reaktsiooni lõppedes 20 tunni pärast oli segu homogeenne.



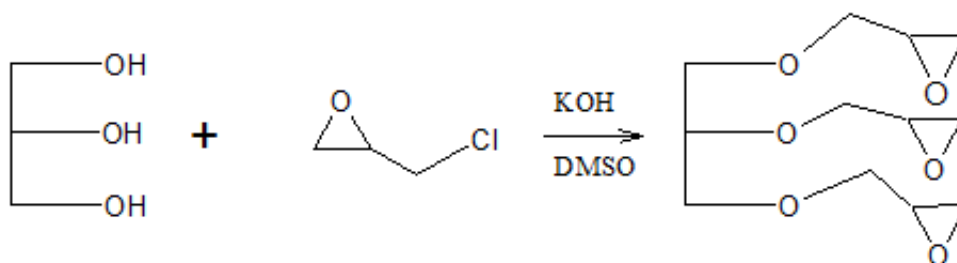
Joonis 4. Teise kasutatud meetoodika sünteesireaktsioon.

Seejärel lisati reaktsioonisegule 50 ml 4M NaOH vesilahust ja jahutati segu toatemperatuurile. Reaktsioon kestis 145 tundi, mille lõppedes oli segu selgelt kihistunud. Saadud segu filtreeriti, kuid filtrile ei jäänud märkimisväärset kogust sadet. Segu ekstraheeriti DCM-ga kolm korda ja seejärel aurutati kokku 50 °C juures rõhul 10 mbar. Saadud lahust analüüsiti TLC abil, kasutades voolutina etüülatsetaati, mis näitas, et aine sisaldab mitut lisandit. Kolonnkromatograafiliselt ei suudetud aineid eraldada. Oletatavalt kõige rohkem produkti sisaldavast fraktsioonist tehti ka FTIR spekter, mis näitas samuti oluliselt lisandeid ja seetõttu otsustati soovitud aine saamiseks kasutada teisi meetodeid.

2.1.3. Meetod 3

Sünteesiks kohandati K. Urata *et al.* [23] ning G. Mouzin *et al.* [24] glütsidüüleetri sünteesi, kasutades lähteainena glütserooli.

90 milliliitri DMSO-le lisati 8,37 grammi (90 mmol) glütserooli ja 29,35 grammi (524 mol) uhmerdatud KOH. Saadud segu segati tund aega, mille jooksul lahuse temperatuur tõusis 20 °C-lt 25 °C-ni. Seejärel lisati ühe tunni jooksul tilkhaaval 70,38 grammi (760 mmol) epiklorohüdrini. Epiklorohüdrini lisamisel lahuse temperatuur tõusis 29 °C-ni ja lahuse värvus oli muutunud beežikaks. Kaks tundi peale epiklorohüdrini lisamist oli lahus muutunud oranžiks ja sade agregeerunud. Reaktsioon jäeti käima üleöö.



Joonis 5. Glütserooli triglütsidüüleetri 3. meetodi sünteesireaktsioon

Saadud lahus filtriti tekkinud sademest paberfiltril ja sellele järgnevalt veel klaasfiltril. Sadet pesti 200 ml DCM-ga. DCM aurustati filtraadist vaakumi all 30 °C juures rõhul 100 mbar.

Allesjäänud lahus ekstraheeriti 300 ml küllastunud NaCl lahusega (*brine*). Ekstraheerimisel sadenes sool, mis filtreeriti vaakumi abil paberfiltril. Ülejäänud lahus ekstraheeriti omakorda 50 ml DCM-ga. Saadud lahused ühendati ja kuivatati MgSO₄-ga 15 minuti jooksul.

Lahus aurutati kokku ja saadi 41,48 grammi toorprodukti, mille TLC analüüsil, kasutades voolutina 100:3,5 DCM/MeOH, oli näha frondis suurt kogust epiklorohüdriini ja stardis väiksemat aine laiku. Stardis olnud ainete eraldamiseks TLC-l sobis voolutiks kõige paremini 3:1 CHCl₃/ACN lahus, mille puhul oli näha nelja ainet selgelt eraldununa. Reaktsioonisegu eraldati kolonnkromatograafiliselt silikageelil. Kolonni viidi 1,00 gramm reaktsioonisegu ja eluendina kasutati alguses 100 ml 8:1 CHCl₃/ACN lahust, millele järgnes 100 ml 3:1 CHCl₃/ACN lahus. Antud meetodil õnnestus saada 184 mg ainet, mis annab algsele reaktsioonile saagise hinnanguliselt 20%. Saadud ainet prooviti lahutada ka flash-kromatograafiaga, kuid kolonnkromatograafiat kasutati selle ökonoomsuse tõttu.

Produktile tehti TMR ¹³C (Lisa 4) ja ¹H (Lisa 3) spektrid, mis langesid kokku simulatsioonidega (Lisad 5 ja 6), ja ka FTIR spekter (Lisa 2).

Kolmandal meetodil saadud glütserooli triglütsidüüleeter:

FTIR nm⁻¹: 3058 ja 3000 (epoksürühma C-C sümmeetriline ja asümmeetriline valentsvõnkumine); 1254 (epoksürühma C-O valentsvõnkumine); 1095 (eeter C-O); 906 (epoksürühma asümmeetriline mittetasapinnaline võnkumine); 850-840 (epoksürühma C-C mittetasapinnalised võnkumised).

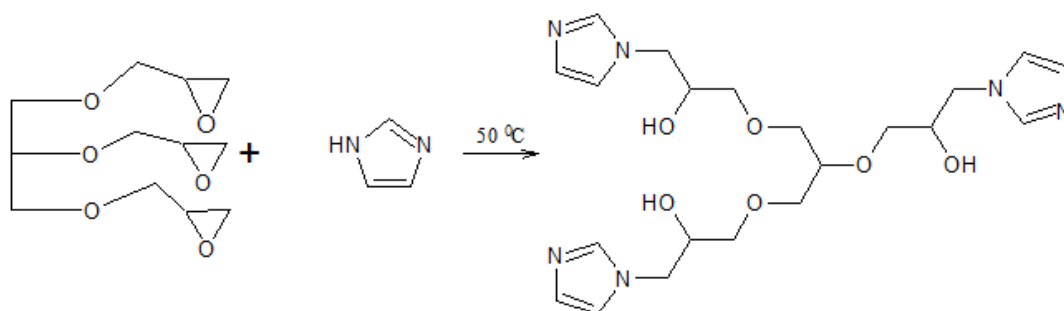
¹³C TMR (176 MHz, CDCl₃) δ: 79,33 (79,85); 72,17 (71,30); 71,92 (71,03); 69,30 (69,73); 50,72 (50,80); 44,13 (44,20). Sulgudes on simulatsioonile vastavad keemilised nihked.

2.2. 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool]-i süntees

Süntees viidi läbi S. Long, B. Wang *et al.* [25] alkoksülämmastikalkeenide sünteesieeskirja esimese etapi järgi.

130 milligrammile (0,50 mmol) glütserooli triglütsidüüleetrile lisati 107 milligrammi (1,57 mmol) imidasooli. Reaktsioon viidi läbi argooni atmosfääris 50 °C - 60 °C juures. Tund aega peale reaktsiooni algust kontrolliti reaktsiooni toimumist TLC abil, mis näitas, et ligikaudu pool triglütsidüületrit on ära reageerinud. Selleks ajaks oli reaktsioonisegu muutunud

kollakaks ja viskoosseks. Reaktsiooni lõppedes 19 tunni pärast oli segu konsistent jäädud samaks.



Joonis 6. 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1*H*-imidasool-1-üül)propaan-2-ool]-i sünteesireaktsioon.

Täheldati, et sünteesitud ainet ei saa selle viskoossuse tõttu segada madalamal temperatuuril kui 45 °C. Saadud aine analüüsiks kasutati kõigepealt planaarkromatograafiat, mis näitas, et glütserooli triglütseriidüüleeter oli ära reageerinud ja et segus oli ka veel imidasooli.

Produktile tehti TMR ¹³C (Lisa 8) ja ¹H spektrid (Lisa 8), mis langesid kokku simulatsioonidega (Lisad 10 ja 11), ning FTIR spekter (Lisa 7).

FTIR nm⁻¹: 3110 (O-H), 3026 (aromaatse tsükli C-H), 1664-1440 (aromaatse tsükli C=C ja C=N), 1123-1032 (eetri C-O).

¹³C TMR (176 MHz, DMSO) δ: 137,90 (138,43); 127,83 (127,41); 120,25 (121,39); 52,27 (53,29).

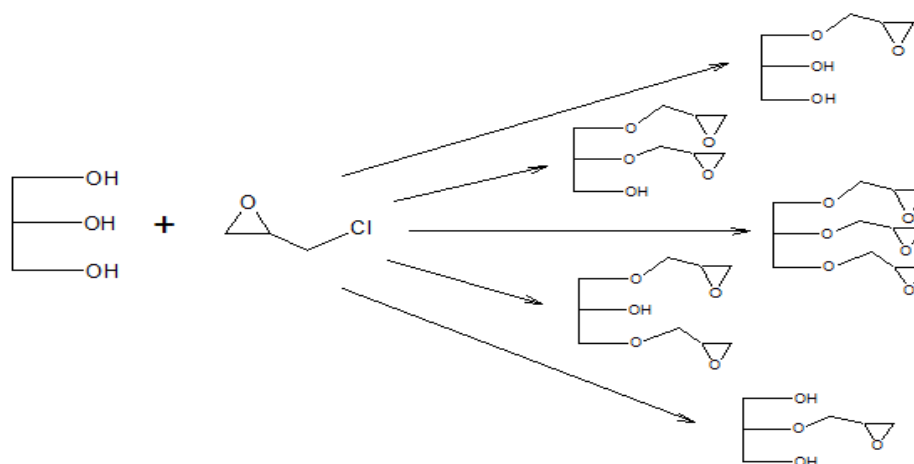
3. Tulemuste arutelu

3.1. Töö eesmärk

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida polükatioonsete ioonvedelike loomise võimalusi, kasutades katioone siduva skeletina glütserooli ja katioonidena imidasooliumkatioone.

3.2. Glütserooli triglütüsidüüleetri süntees

Kuna tegemist on kolmikasendusega, on võimalik mitmete erinevate produktide teke, nagu näha järgneval joonisel (Joonis 7).



Joonis 7. Võimalikud reaktsiooni produktid

Et reaktsioon maksimaalselt lõpuni viia, kasutati epiklorohüdrini liias. Tänu epiklorohüdrini madalale keemistemperatuurile (117 °C), on sellest väidetavalt lihtne vaakumis vabaneda.

Esialgelt kasutatud meetodid [19] ja [22], ei andnud soovitud tulemust, kuigi eeskirju järgiti võimalikult täpselt, milles oli ilmselt jäetud täpsustamata olulisi detaile sünteesi edukaks läbiviimiseks. Probleemid tekkisid kasutatud lahustitest ning katalüsaatoritest vabanemisel ja aine puhastamisel. Teisel meetodil saadud FTIR spekter (Lisa 1) näitas, et saadud segus oli veel glütserooli (3369 cm⁻¹, O-H) ja epiklorohüdrini (698 cm⁻¹, C-Cl), mida oli võetud liias.

Kolmandal meetodil saadud aine suudeti piisavalt puhastada, proov sisaldas vähesel määral veel ACN-i. FTIR spektris tuvastati eetrile ja epoksürühmale kuuluvad sidemed. Ainele tehtud TMR ¹³C ja ¹H spektrid langevad kokku simulatsioonidega. Süsinikspektris kattuvad signaalid väärtustega 79, 72, 71, 69, 50, 44 ppm.

Viimasena kasutatud meetod oli paljulubav, kuid saadud saagis oli madal ja edasiseks kasutamiseks tuleb seda optimeerida.

3.3. 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool]-i süntees

Sünteesil moodustunud viskoosne aine sisaldas planaarkromatograafia põhjal ühte lähteainet imidasooli. Selle põhjuseks võis olla lähteaine lisandite sisaldus. Esialgu lihtsana tunduv probleem, imidasooli eraldamine, osutus keeruliseks ja vajab põhjalikumat uurimist (ilmselt tuleks kasutada väiksemat liiga). Selle tõttu otsustati sünteesiproducti struktuuri uurida imidasooli eraldamata, kasutades infrapuna ja tuumamagnetresonantsspektroskoopiat. Sünteesitud ühendi struktuur on keeruline, kuid TMR ^{13}C spektris (Lisa 7) nähtavad imidasoolile vastavad signaalid paiknevad TMR spektrites teises piirkonnas ja ei seganud interpreteerimist.

Sünteesitud molekulis on kolm asümmeetria tsentrit, mille tõttu on ainel kaheksa erinevat enantiomeeri ja neli diastereomeeri. Lisaks võimaldavad molekulis olevad kolm OH-rühma moodustuda mitmesuguseid inter- ja intramolekulaarseid vesiniksidemetega struktuure. Selle tõttu on ka selle spektrid suhteliselt keerulised ja raskesti interpreteeritavad.

Infrapuna spekter (Lisa 7) näitab hüdroksürühma 3110 nm^{-1} juures, mis annab alust arvata, et ühend on andud vesiniksidemeid liias olnud imidasooliga. Spektris on näha imidasoolile omaseid maksimume lainearvudega $621, 742, 927\text{ cm}^{-1}$.

TMR spektrite simulatsioonid (Lisa 10 ja 11) olid mõõdetud spektritega heas vastavuses. Süsinikspektril langevad kokku iseloomulikud signaalid 137, 127, 120 ja 52 ppm. Näha on ka imidasooli signaalid 121,85 ja 135,56 ppm. Täpsemalt õnnestus spektreid interpreteerida korrelatsioonspektrite abil, mis iseloomustavad vahetult seotud C-H sidemeid ja üle mitme sideme esinevaid interaktsioone. Selleks kasutati COSY, HSQC, HMBC tehnikaid, mis kinnitasid sünteesitud aine – 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool]-i – struktuuri.

3.3. Plaanid järgnevateks uurimusteks

Kuna sünteesitud sai prekursor ioonvedelikule, siis järgnevaks etapiks oleks vastava ioonvedeliku süntees. Edaspidi on vajalik saadud meetod optimiseerida, et seda rakendada analoogsete ühendite sünteesiks, eriti laiendades seda oligomeersete ja polümeersete polüoolide skelettidele.

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida polükatioonsete ioonvedelike valmistamise võimalusi, kasutades katioone siduva mudelühendina glütserooli ja katioonidena imidasooliumkatioone. Selleks uuriti glütserooli triglütsidüüleetri sünteesivõimalusi, mis osutus keerulisemaks kui algselt arvatud. Järgnevalt sünteesiti 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool]. See ühend saadi eelnevalt saadud triglütsidüüleetri reaktsioonil imidasooliga. Produkti puhastamine osutus raskeks, kuid sellele vaatamata saadi kinnitust soovitud aine moodustumise ja struktuuri kohta. Edaspidi plaanitakse leida meetod 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool]-i puhastamiseks ja optimeerida vaheühendi sünteesiprotsessi. Seejärel on võimalik luua saadud ühendi baasil rida vastavaid trikatioonseid ioonvedelikke, kasutades erinevaid alküülivaid reagente. Selle baasil on võimalik minna edasi oligomeersete ja polümeersete poliioonioonvedelike valmistamise ja rakendamise uuringutega.

Summary

The aim of this research was to study the possibilities of synthesis of polycationic ionic liquids based on the glycerol backbone and using imidazolium as the cations. To achieve this goal glycerol triglycidylether was synthesized. We found that the process was not well described and appeared to be more complicated than expected. After that 1,1',1''-[propan-1,2,3-triyltris(oxy)]tris[3-(1H-imidazol-1-yl)propan-2-ol] was synthesised from the previous compound in a reaction with imidazole. The substance was identified albeit it containing considerable amount of imidazole. The next step would be to purify the synthesised product and create the corresponding set of polyionic liquid through the use of different alkylating agents. Obviously this method requires optimization, but after that similar oligomeric and/or polymeric ionic liquids could be synthesized.

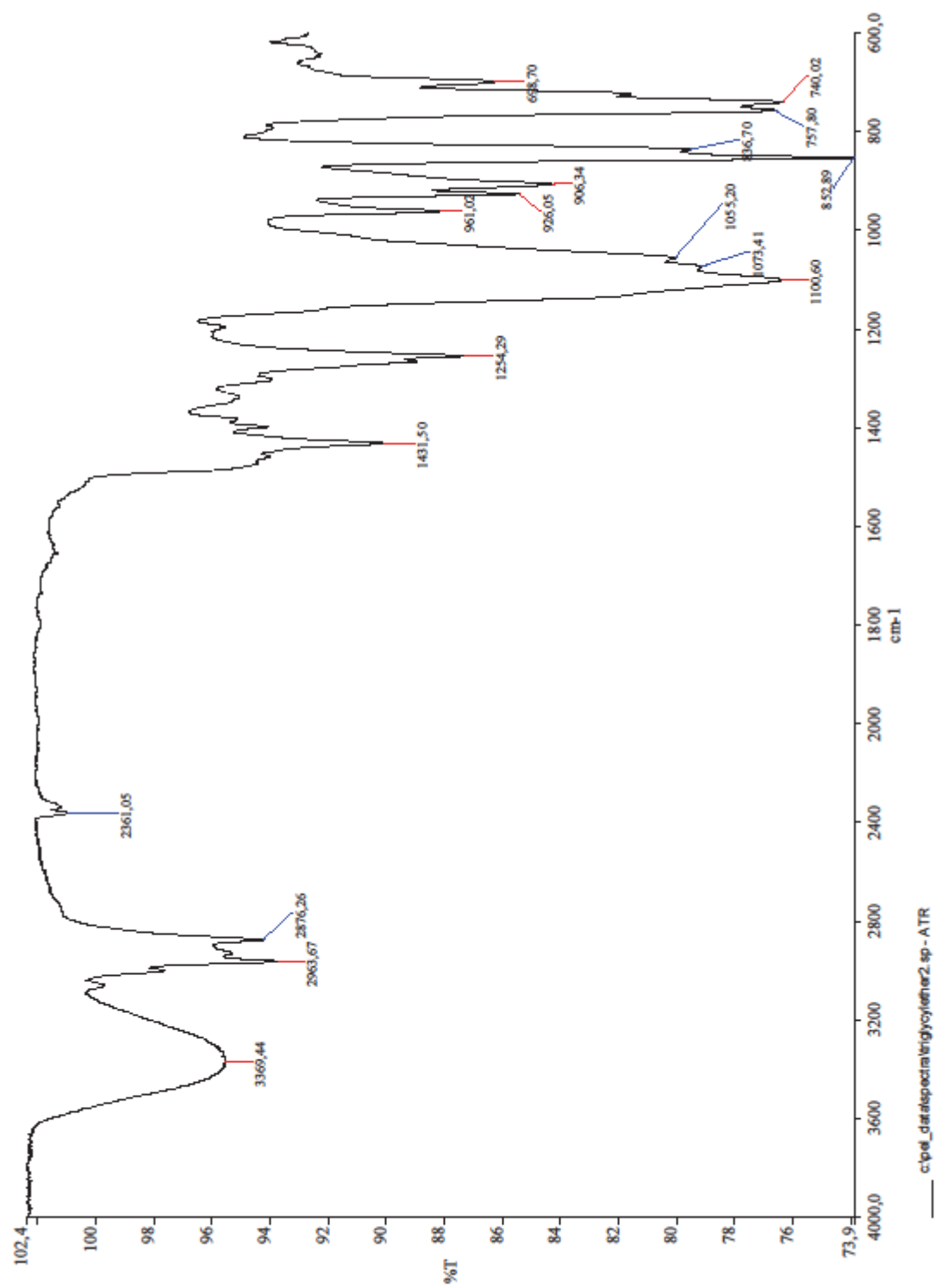
Kasutatud kirjandus

- (1) Wilkes, J. S. A Short History of Ionic Liquids—from Molten Salts to Neoteric Solvents. *Green Chem.* **2002**, *4* (2), 73–80.
- (2) Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J. H.; Rogers, R. D. Task-Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: Synthesis, Characterization, and Extraction Studies. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (11), 2523–2529.
- (3) Carmichael, A. J.; Seddon, K. R. Polarity Study of Some 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ambient-Temperature Ionic Liquids with the Solvatochromic Dye, Nile Red. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13* (10), 591–595.
- (4) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (1), 123–150.
- (5) Docherty, K. M.; Kulpa, Jr., C. F. Toxicity and Antimicrobial Activity of Imidazolium and Pyridinium Ionic Liquids. *Green Chem.* **2005**, *7* (4), 185.
- (6) Nishimura, N.; Ohno, H. 15Th Anniversary of Polymerised Ionic Liquids. *Polymer (United Kingdom)*. 2014, pp 3289–3297.
- (7) Lu, J.; Yan, F.; Texter, J. Advanced Applications of Ionic Liquids in Polymer Science. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (5), 431–448.
- (8) Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (8), 2071–2084.
- (9) Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49* (4), 954–964.
- (10) Nishimura, N.; Ohno, H. 15Th Anniversary of Polymerised Ionic Liquids. *Polym. (United Kingdom)* **2014**, *55* (16), 3289–3297.
- (11) Qian, W.; Texter, J.; Yan, F. Frontiers in Poly(ionic Liquid)s: Syntheses and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**.
- (12) 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* (2), 593–604.
- (13) Mutelet, F.; Moise, J. C.; Skrzypczak, A. Evaluation of the Performance of Trigeminal Tricationic Ionic Liquids for Separation Problems. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57* (3), 918–927.

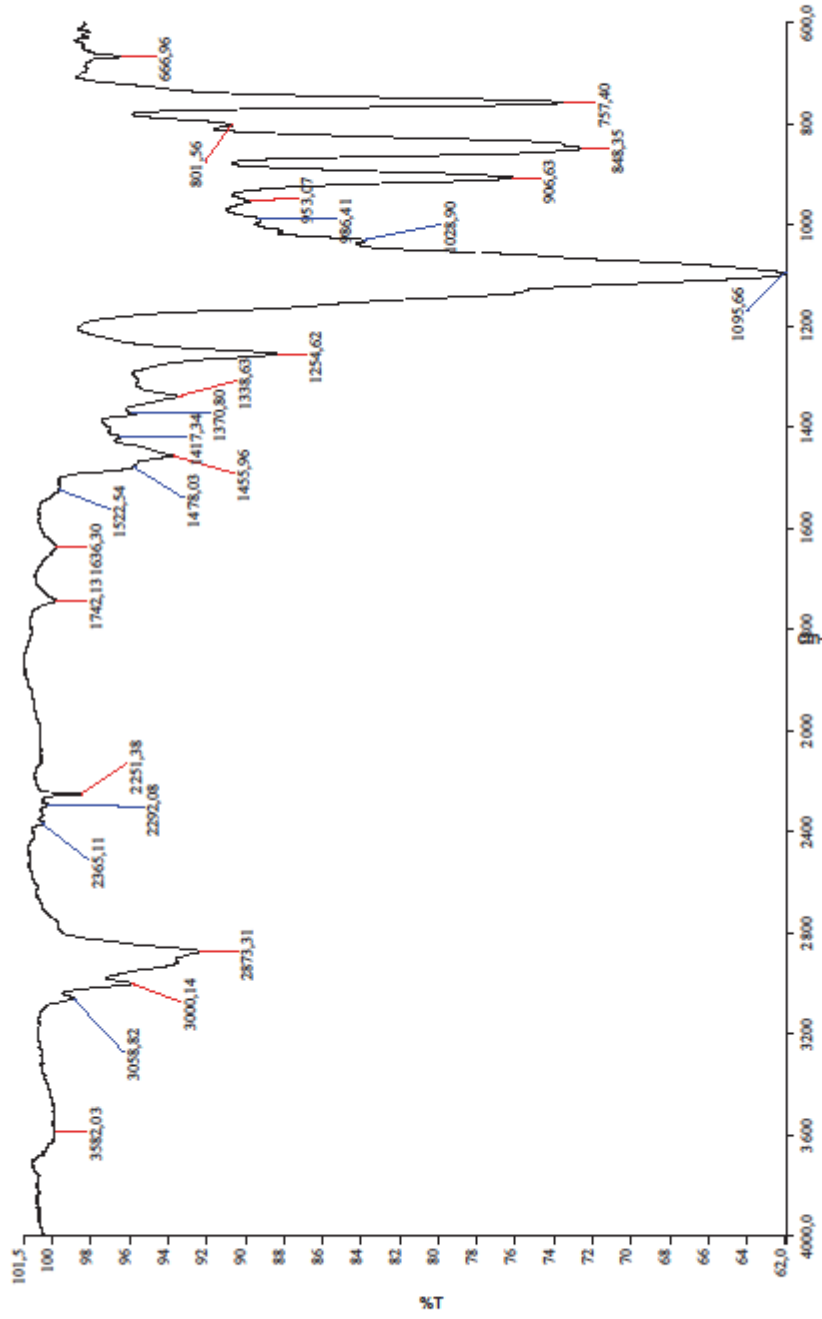
- (14) Blanchard, L. a; Hancu, D. Green Processing Using Ionic Liquids and CO₂. *Nature* **1999**, 399 (May), 28–29.
- (15) Mecerreyes, D. Polymeric Ionic Liquids: Broadening the Properties and Applications of Polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36 (12), 1629–1648.
- (16) Singh, G. S.; Mollet, K.; D’Hooghe, M.; De Kimpe, N. Epihalohydrins in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, 44 (18), 1441–1498.
- (17) Zakeri, M.; Nasef, M. M.; Abouzari-Lotf, E.; Haghi, H. Ultrasound-Assisted Regioselective Ring Opening of Epoxides with Nitrogen Heterocycles Using Pyrrolidonium and Imidazolium-Based Acidic Ionic Liquids. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, 41 (12), 10097–10108.
- (18) 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.
- (19) Xu, H.; Chen, D.; Cui, Z. Study on the Synthesis and Surface Active Properties of a Novel Surfactant with Triple Quaternary Ammonium Groups and Triple Dodecyl Chains Derived from Glycerin. *J. Surfactants Deterg.* **2011**, 14 (2), 167–172.
- (20) Sigma-Aldrich, www.sigmaaldrich.com (accessed May 29, 2017).
- (21) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press, 1995.
- (22) Zhou, M.; Zhao, J.; Wang, X.; Jing, J.; Zhou, L. Synthesis and Characterization of Novel Surfactants 1,2,3-tri(2-Oxypropylsulfonate-3-Alkylether-Propoxy) Propanes. *J. Surfactants Deterg.* **2013**, 16 (5), 665–672.
- (23) Urata, K.; Yano, S.; Kawamata, A.; Takaishi, N.; Inamoto, Y. A Convenient Synthesis of Long-Chain 1-O-Alkyl Glyceryl Ethers. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65 (8), 1299–1302.
- (24) Mouzin, G.; Cousse, H.; Rieu, J.-P.; Duflos, A. A Convenient One-Step Synthesis of Glycidyl Ethers. *Synthesis (Stuttg.)*. **1986**, No. 3, 117–119.
- (25) 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.

Lisad

1. Glütserooli triglütsidüüleeter, 2. meetod, FTIR
2. Glütserooli triglütsidüüleeter, 3. meetod, FTIR
3. Glütserooli triglütsidüüleeter, ^1H TMR, CDCl_3 , 700MHz
4. Glütserooli triglütsidüüleeter, ^{13}C TMR, CDCl_3 , 176 MHz
5. Glütserooli triglütsidüüleeter, ^1H TMR simulatsioon
6. Glütserooli triglütsidüüleeter, ^{13}C TMR simulatsioon
7. 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool], FTIR
8. 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool], ^1H TMR, d_6 DMSO, 700 MHz
9. 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool], ^{13}C TMR, d_6 DMSO, 176 MHz
10. 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool], ^1H TMR simulatsioon
11. 1,1',1''-[propaan-1,2,3-triüültris(oksü)]tris[3-(1H-imidasool-1-üül)propaan-2-ool], ^{13}C TMR simulatsioon



Lisa 1.



Spectrum Pathname: C:\pel_data\spectra\Rauno_2-3.sp

Date Created: Wed May 17 18:11:09 2017 FLE Standard Time (GMT+3:00)

Analyst: Sirje

Description: atr



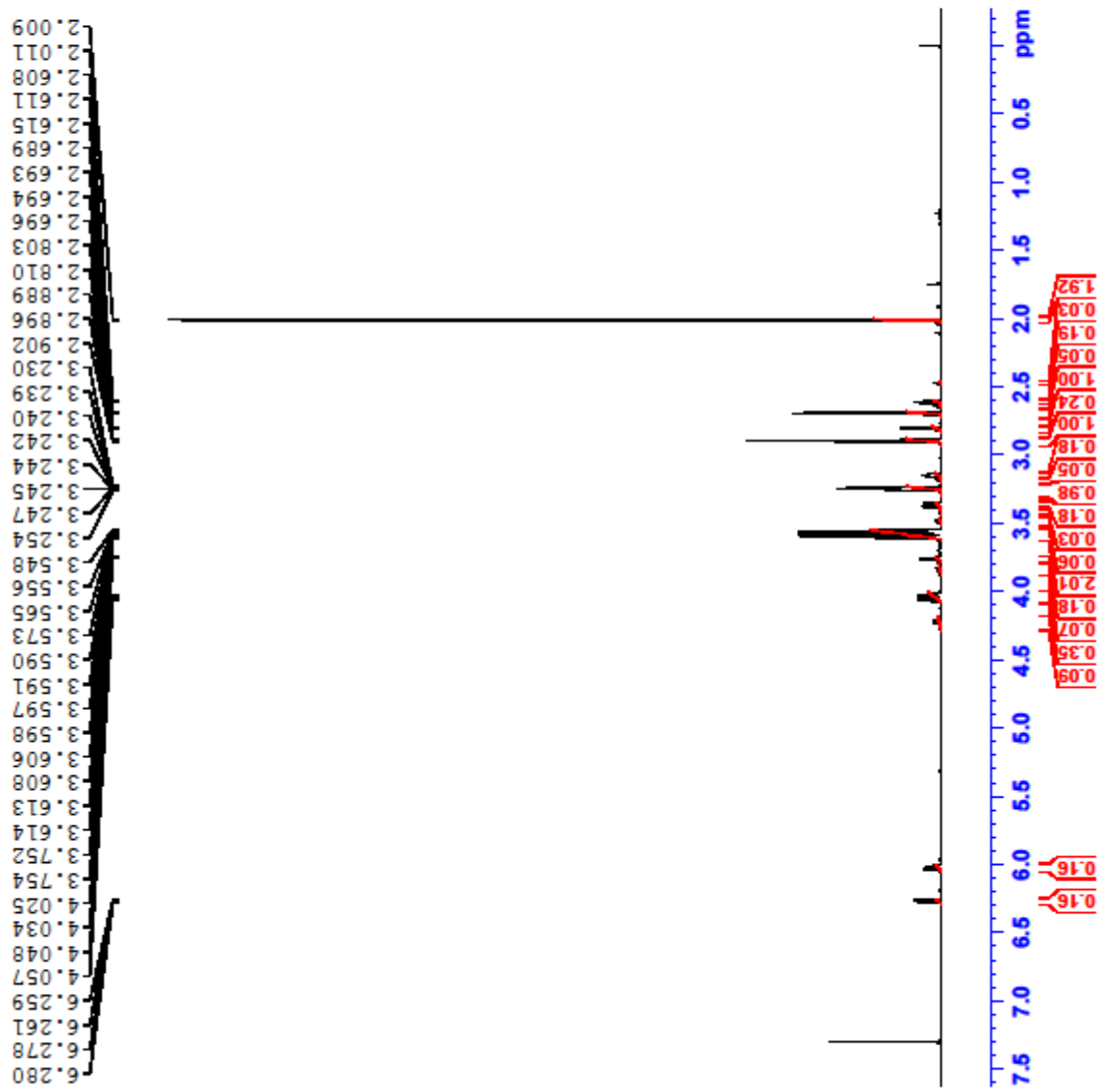
```

Current Data Parameters
NAME      Rauro_170405
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20170406
Time     16.42
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD       81920
SOLVENT  CDCl3
NS       32
DS       0
SWH      12626.263 Hz
FIDRES   0.154129 Hz
AQ       3.2440319 sec
RG       45.2
DM       39.600 usec
DE       13.85 usec
TE       298.1 K
D1       2.00000000 sec
TD0      1

===== CHANNEL f1 =====
SF01    700.0847255 MHz
NUC1     1H
P1       16.40 usec
PL1     26.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI       131072
SF       700.0799908 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.10 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```



Lisa 3.



Current Data Parameters
 NAME Rauno_170405
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20170406
 Time_ 17.10
 INSTRUM spect
 PROBRD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 512
 DS 4
 SWH 41666.668 Hz
 FIDRES 0.635783 Hz
 AQ 0.7864320 sec
 RG 2050
 DW 12.000 usec
 DE 7.62 usec
 TE 298.2 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TDO 1

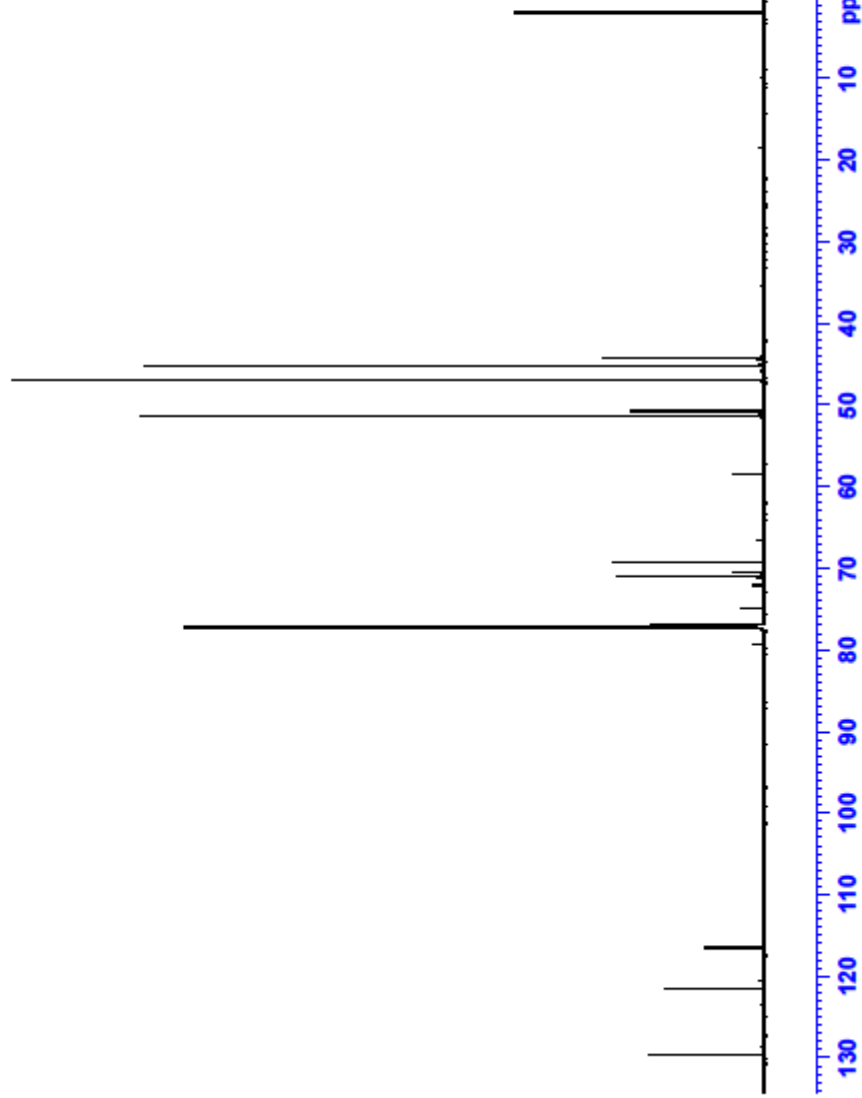
CHANNEL f1
 SFO1 176.0528587 MHz
 NUC1 13C
 P1 10.00 usec
 PLW1 60.00000000 W

CHANNEL f2
 SFO2 700.0828003 MHz
 NUC2 1H
 CPDPRG2 waltz16
 PCPD2 65.00 usec
 PLW2 26.00000000 W
 PLW1 1.65509999 W
 PLW13 0.69929999 W

F2 - Processing parameters
 SI 131072
 SF 176.0352467 MHz
 WDM EM
 SSB 0
 LB 0 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

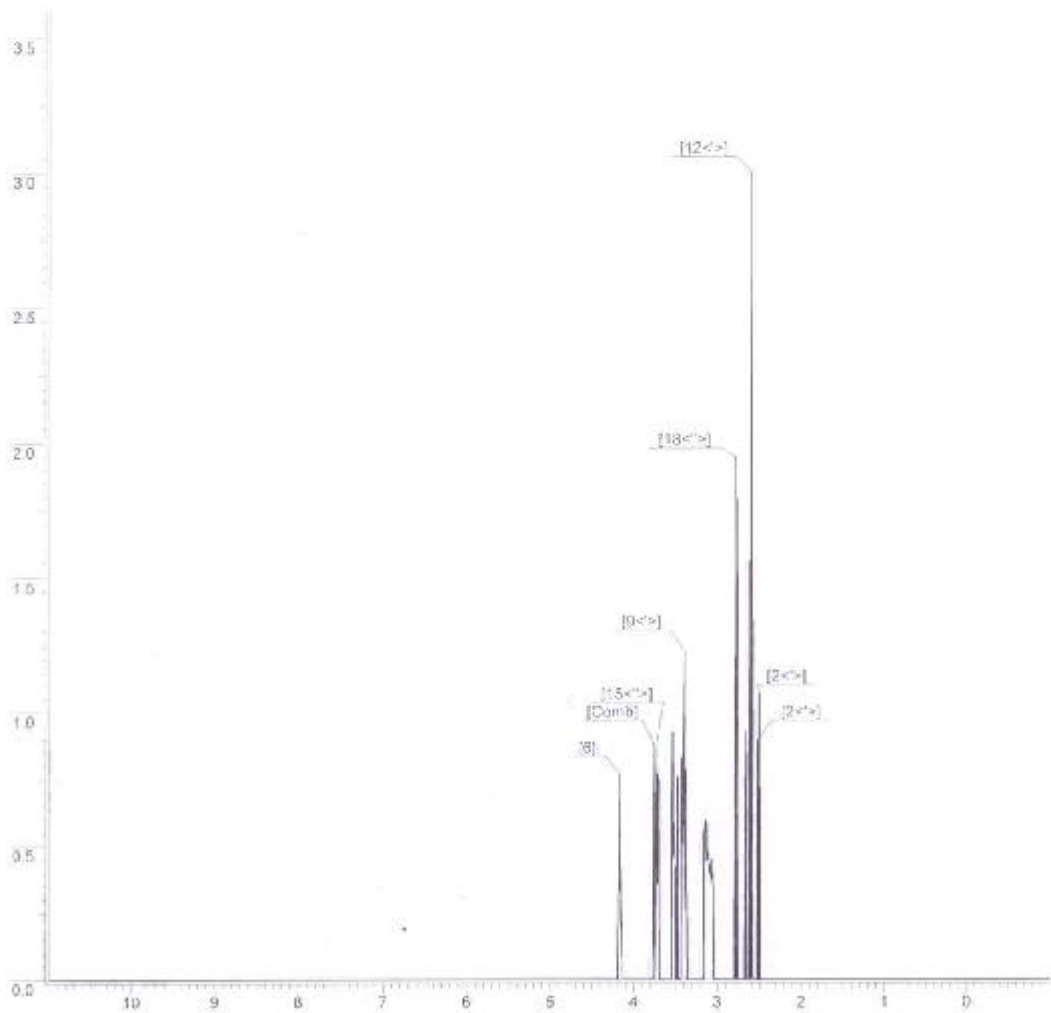
C13CPD CDCl3 (C:\Spectra\data\MihkelI\nmr) MihkelI 16

129.69
 121.4
 116.4
 79.33
 74.98
 72.17
 71.92
 70.99
 70.40
 69.30
 58.46
 51.30
 50.72
 46.99
 45.12
 44.13
 1.88



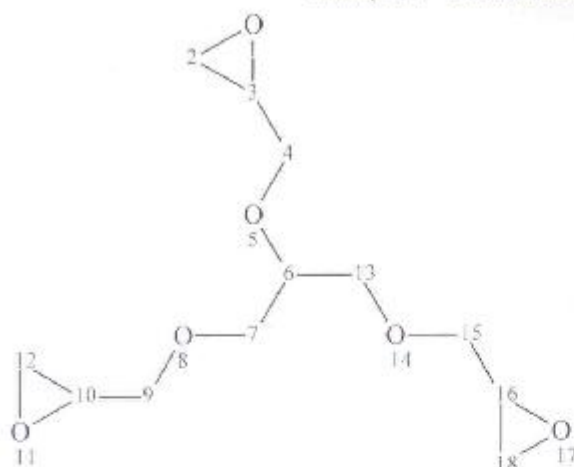
30/May/2017 10:13:58 ACQ/HNMR DB (v.6.12)

J	Grp.1	Grp.2	Value	Error	J	Grp.1	Grp.2	Value	Error	J	Grp.1	Grp.2	Value	Error
¹ J	2<->	2<->	5.35	---	⁵ J	7<->	6	4.22	---	² J	12<->	12<->	5.35	---
¹ J	3	2<->	4.80	---	² J	7<->	7<->	3.65	---	¹ J	13<->	15<->	-1.01	3.10
² J	3	2<->	5.45	---	¹ J	7<->	13<->	-0.38	---	¹ J	13<->	15<->	-1.01	3.10
¹ J	4<->	2<->	-0.37	0.50	¹ J	7<->	13<->	-0.42	1.00	¹ J	13<->	13<->	3.65	---
¹ J	4<->	2<->	-0.37	0.50	¹ J	9<->	7<->	-1.01	3.10	¹ J	13<->	15<->	-1.01	3.10
¹ J	4<->	3	1.22	---	¹ J	9<->	7<->	-1.01	3.10	¹ J	13<->	15<->	-1.01	3.10
¹ J	4<->	2<->	-0.37	0.50	¹ J	9<->	10	1.22	---	¹ J	15<->	15	1.22	---
¹ J	4<->	2<->	-0.37	0.50	¹ J	9<->	12<->	-0.37	0.50	¹ J	15<->	16<->	-0.37	0.50
¹ J	4<->	3	7.73	---	¹ J	9<->	12<->	-0.37	0.50	¹ J	15<->	18<->	-0.37	0.50
² J	4<->	4<->	11.00	---	¹ J	9<->	7<->	-1.01	3.10	² J	15<->	15<->	11.70	---
¹ J	6	4<->	-1.01	3.10	¹ J	9<->	7<->	-1.01	3.10	¹ J	15<->	15	7.73	---
¹ J	6	4<->	-1.01	3.10	² J	9<->	9<->	11.70	---	¹ J	15<->	18<->	-0.37	0.50
¹ J	6	13<->	5.82	---	¹ J	9<->	10	7.73	---	¹ J	15<->	16<->	-0.37	0.50
¹ J	6	13<->	4.22	---	¹ J	9<->	12<->	-0.37	0.50	¹ J	15	16<->	4.90	---
¹ J	7<->	6	5.82	---	¹ J	9<->	12<->	-0.37	0.50	¹ J	15	16<->	5.45	---
¹ J	7<->	13<->	0.37	---	¹ J	10	12<->	4.80	---	¹ J	18<->	16<->	5.35	---
¹ J	7<->	13<->	-0.38	---	² J	10	12<->	5.45	---					

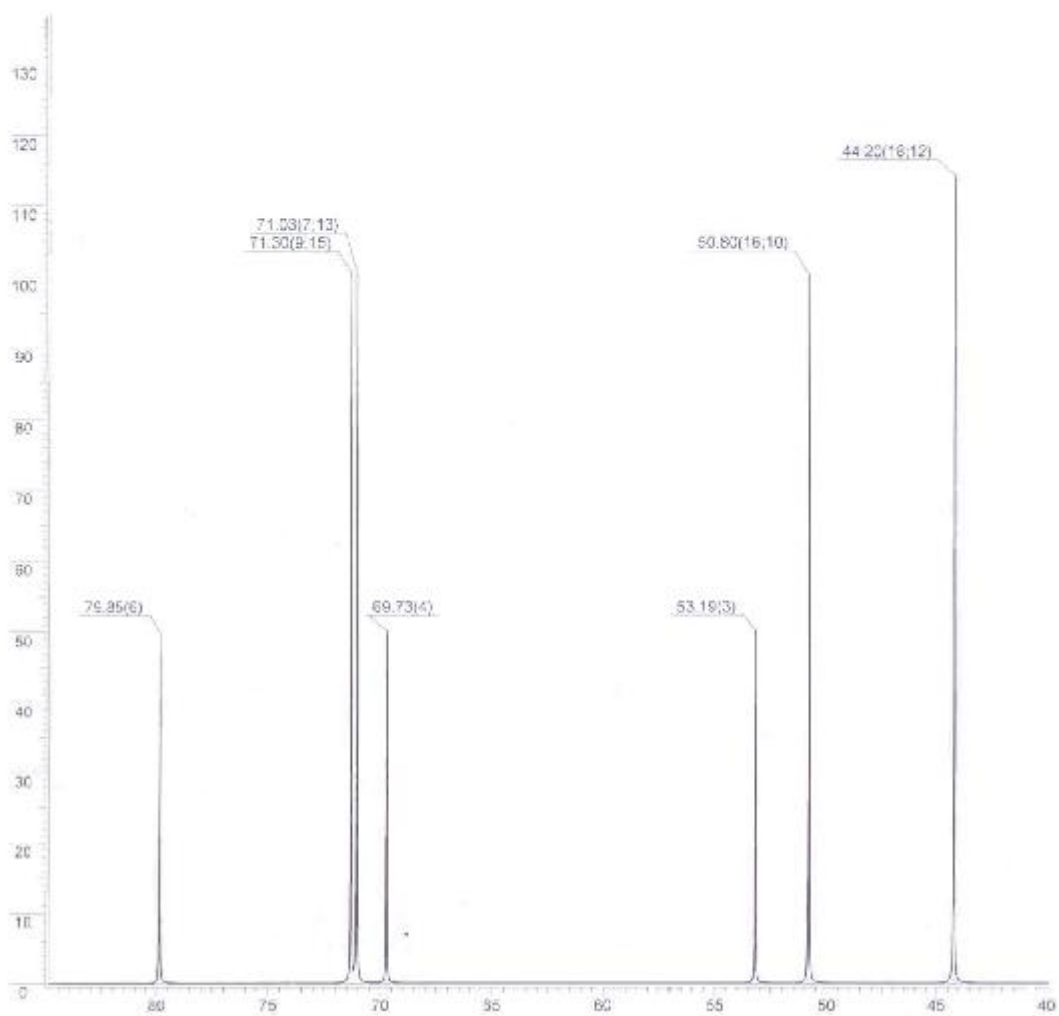


Lisa 5.

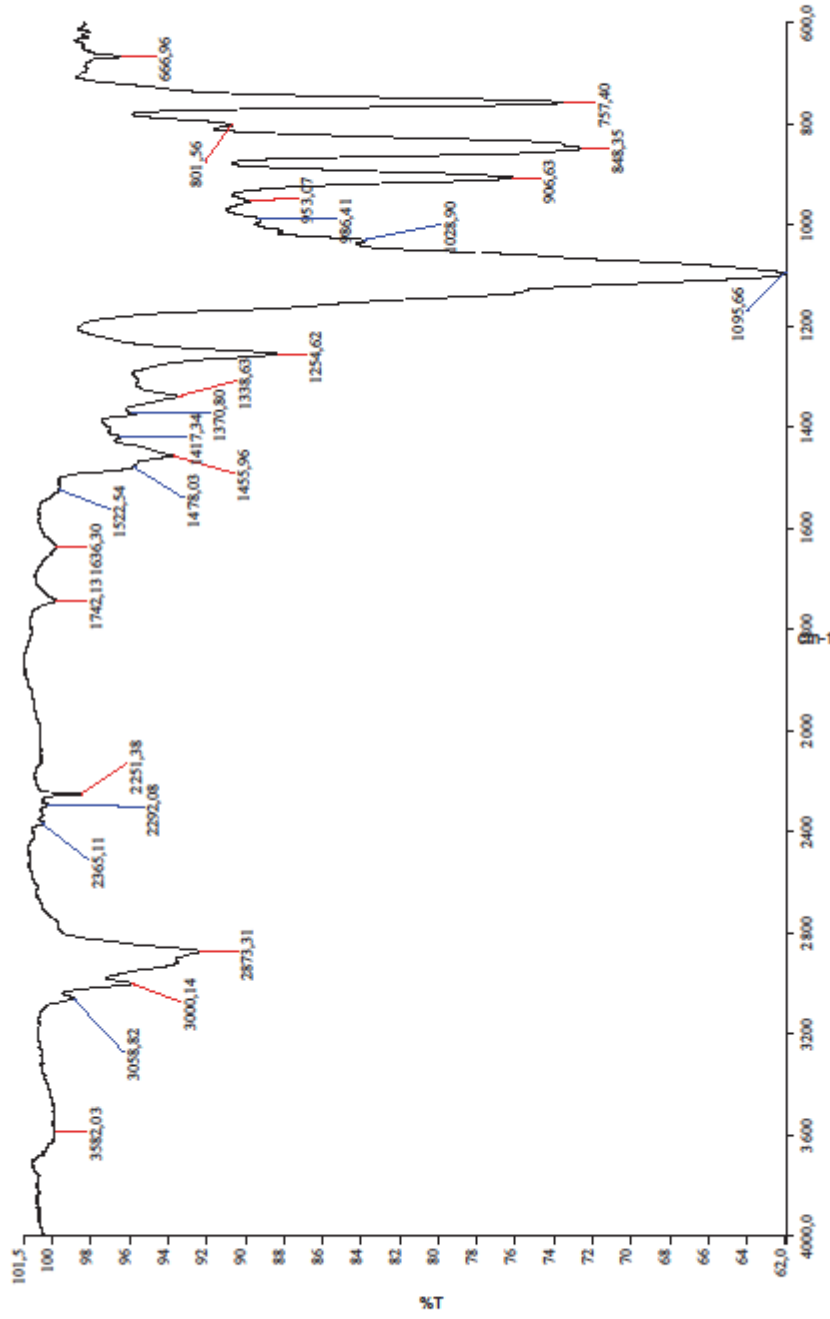
30/May/2017 10:13:28 ACD/CNMR DB (v.6.12)



Carbon No.	CHn	Chem. Shifts	Conf. Limits
2	CH ₂	44.22	0.5
3	CH	53.19	1
4	CH ₂	69.73	1.4
6	CH	79.85	1.3
7	CH ₂	71.03	0.2
9	CH ₂	71.3	1.7
10	CH	50.8	1.6
12	CH ₂	44.2	0.5
13	CH ₂	71.03	0.2
15	CH ₂	71.3	1.7
18	CH	50.8	1.6
18	CH ₂	44.2	0.5



Lisa 6.



Spectrum Pathname: C:\pel_data\spectra\Rauno_2-3.sp

Date Created: Wed May 17 18:11:09 2017 FLE Standard Time (GMT+3:00)

Analyst: Sirje

Description: atr



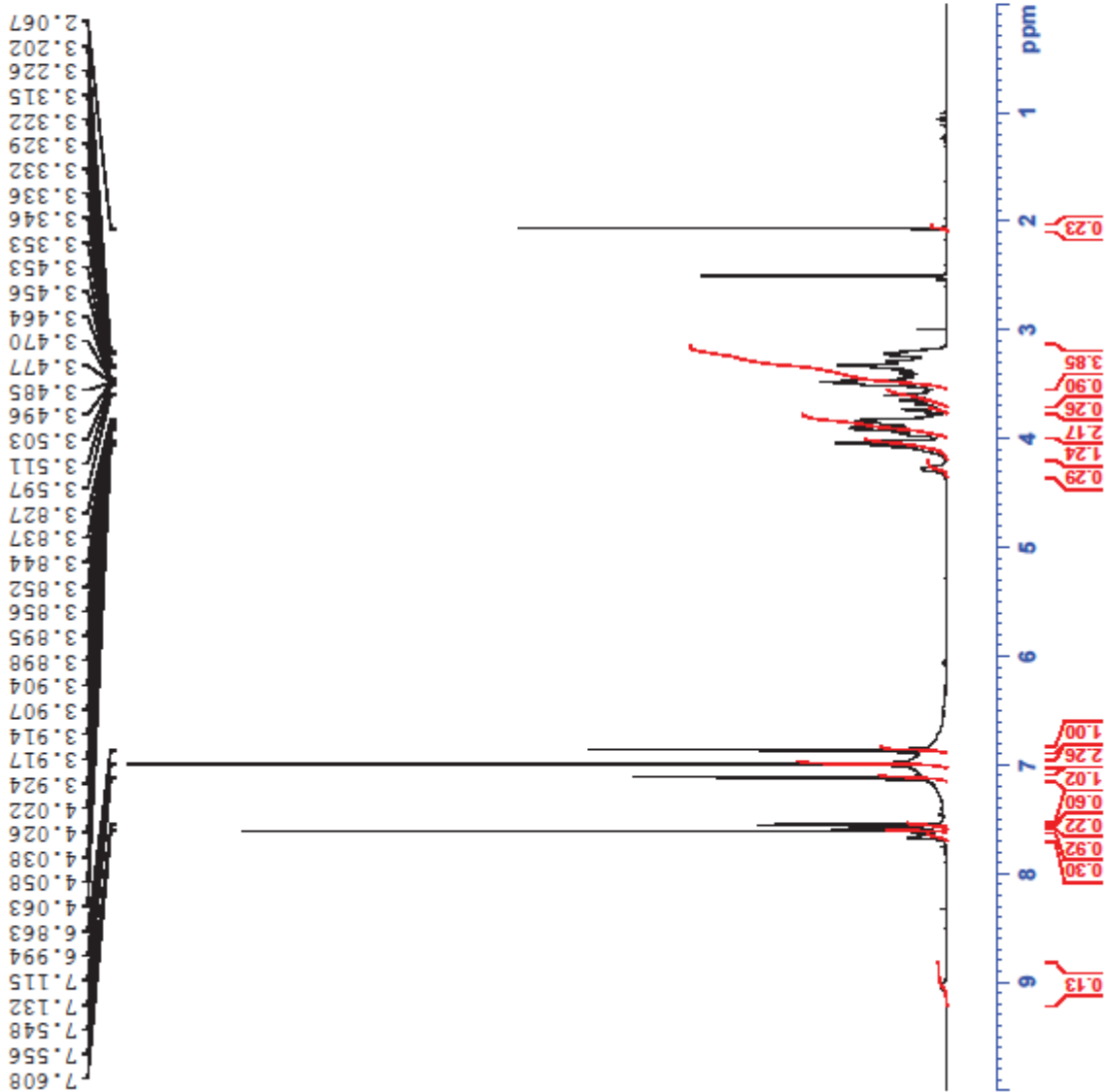
```

Current Data Parameters
NAME Rauno_170522
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170522
Time_ 16.38
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 81920
SOLVENT DMSO
NS 32
DS 0
SWH 12626.263 Hz
FIDRES 0.154129 Hz
AQ 3.2440319 sec
RG 50.8
DM 39.600 usec
DE 13.85 usec
TE 298.2 K
D1 2.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 700.0847255 MHz
NUC1 1H
P1 16.40 usec
PL1 26.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI 131072
SF 700.0800070 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00
  
```



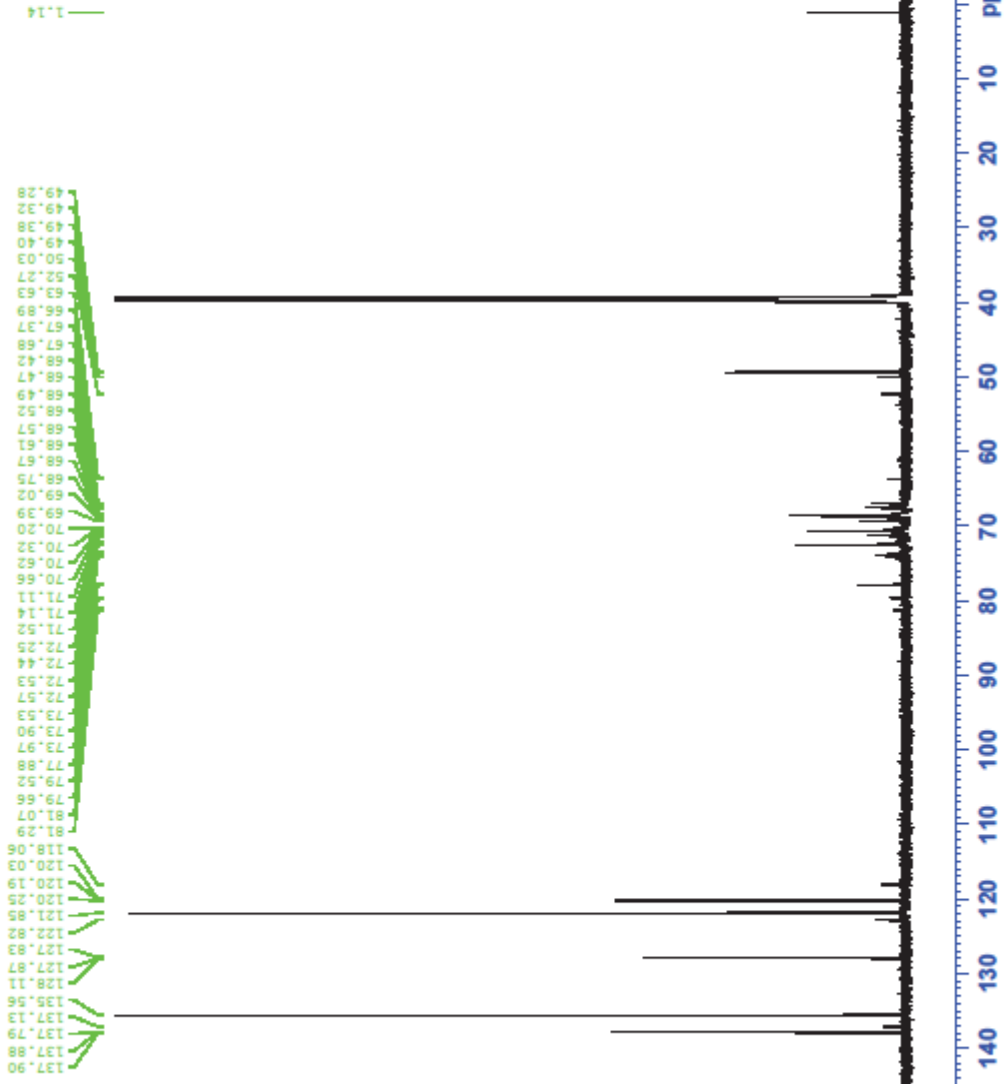


Current Data Parameters
 NAME Rauno_170522
 EXPNO 2
 PROCNO 1

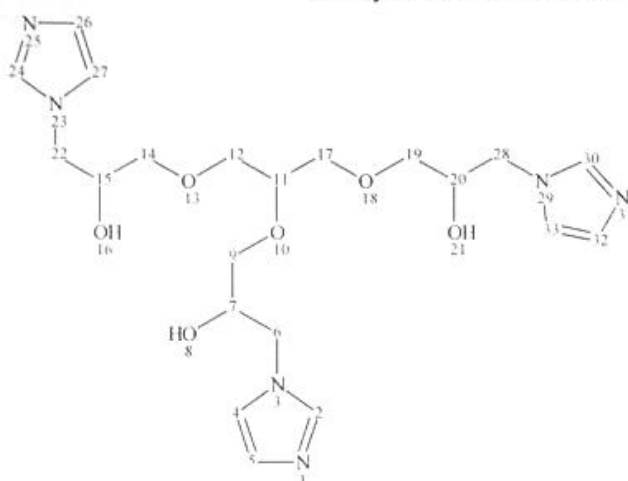
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20170522
 Time_ 16.43
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 1024
 DS 4
 SWE 41666.668 Hz
 FIDRES 0.635783 Hz
 AQ 0.7864320 sec
 RG 2050
 DW 12.000 usec
 DE 7.62 usec
 TE 298.3 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TDO 1

CHANNEL f1
 SFO1 176.0528587 MHz
 NUC1 13C
 P1 10.00 usec
 PL1 60.00000000 W
 CHANNEL f2
 SFO2 700.0828003 MHz
 NUC2 1H
 CPOPRG[2] waltz16
 PCPD2 65.00 usec
 PLW2 26.00000000 W
 PLW1 1.65509999 W
 PLW3 0.69929999 W

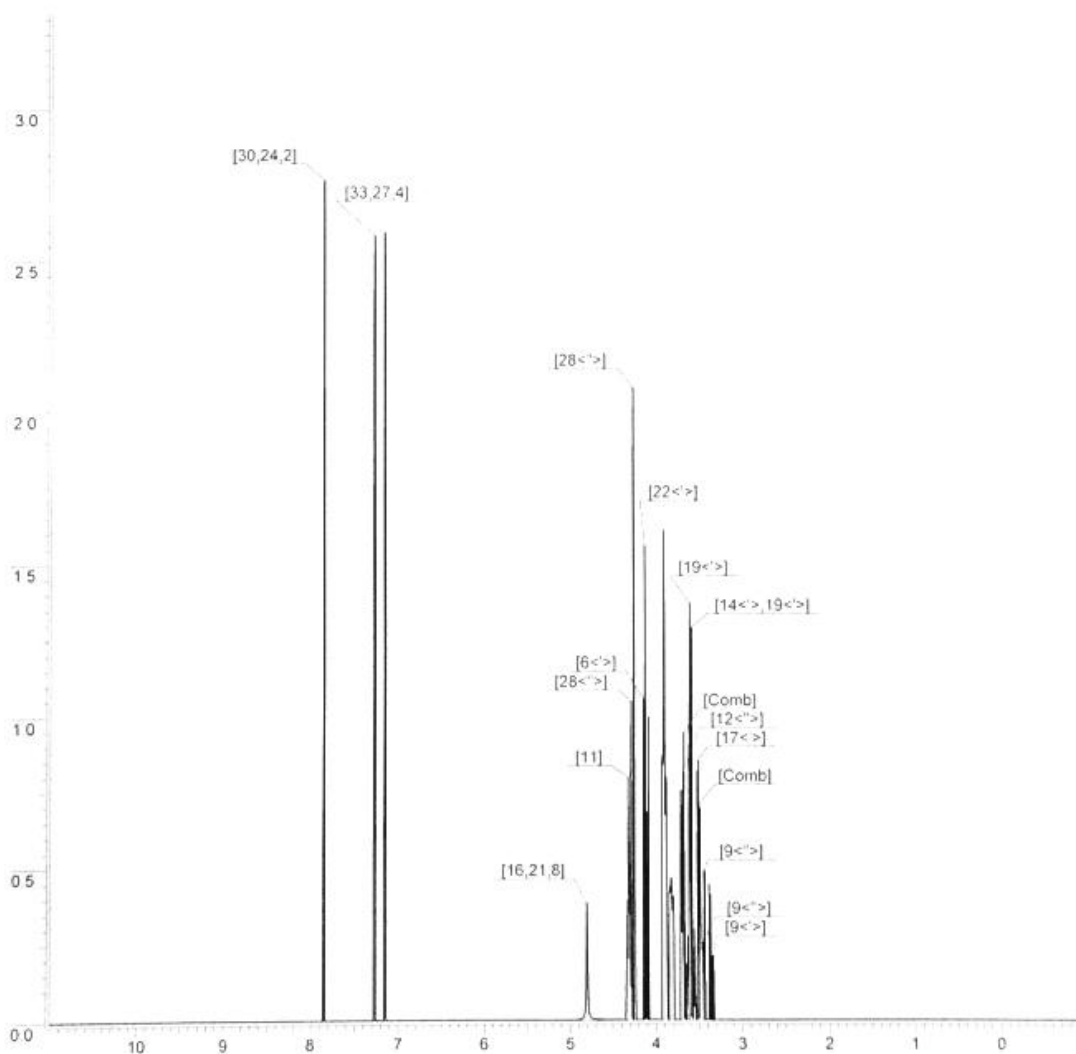
F2 - Processing parameters
 SI 131072
 SF 176.0353381 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40



Lisa 9.



Group	nH	Shift	Error	Group	nH	Shift	Error
2	1	7.84	0.09	17<'>	1	3.69	0.06
4	1	7.26	0.01	17<'>	1	3.50	0.06
5	1	7.14	0.10	19<'>	1	3.61	0.06
6<'>	1	4.26	0.29	19<'>	1	3.58	0.12
6<'>	1	4.11	0.18	20	1	3.90	0.06
7	1	3.82	0.02	22<'>	1	4.26	0.29
9<'>	1	3.44	0.20	22<'>	1	4.11	0.18
9<'>	1	3.36	0.20	24	1	7.84	0.09
11	1	4.31	0.25	26	1	7.14	0.10
12<'>	1	3.69	0.06	27	1	7.26	0.01
12<'>	1	3.50	0.06	28<'>	1	4.26	0.29
14<'>	1	3.61	0.06	28<'>	1	4.11	0.18
14<'>	1	3.58	0.12	30	1	7.84	0.09
15	1	3.90	0.06	32	1	7.14	0.10
16,21,8	3	4.80	0.98	33	1	7.26	0.01

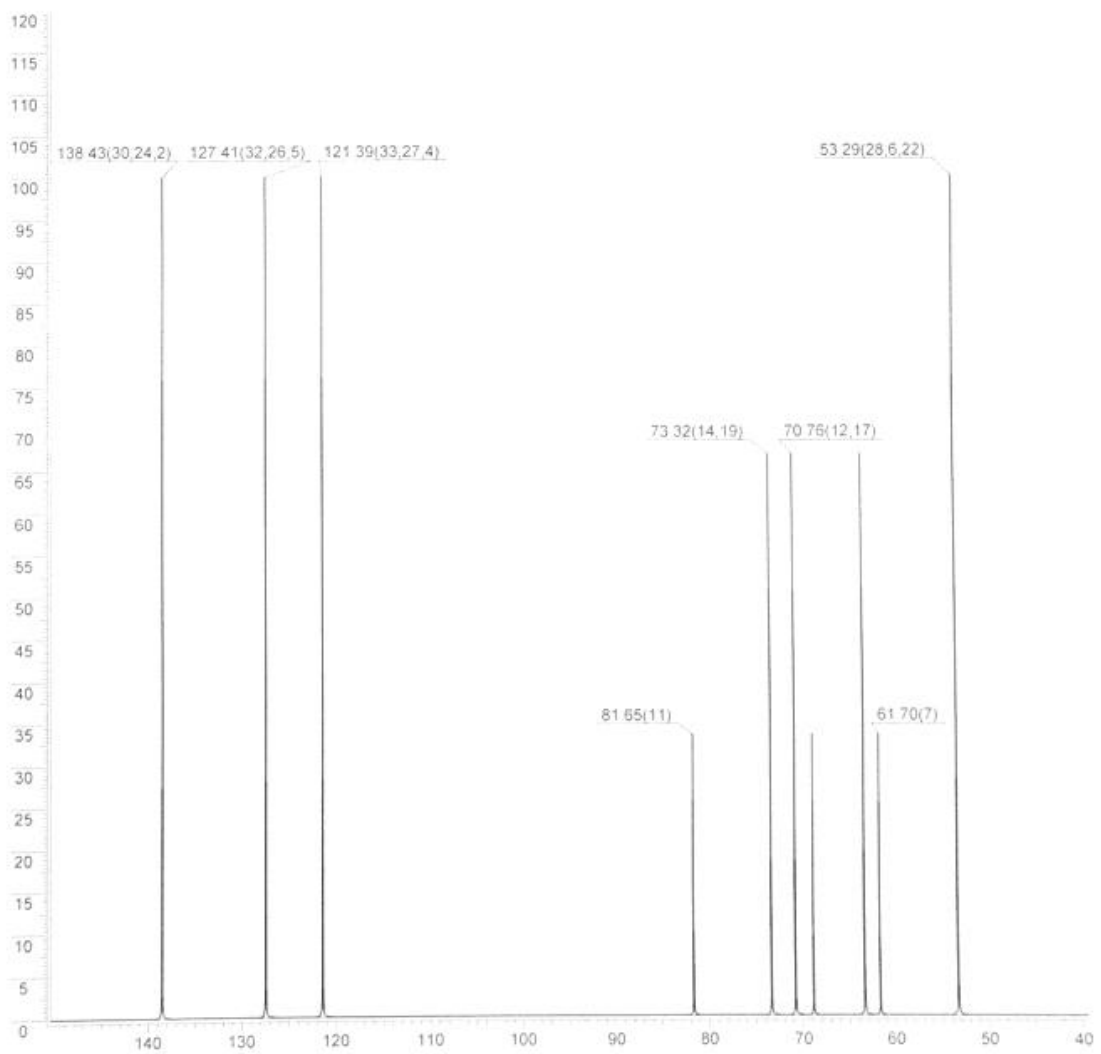


Lisa 10.



26/May/2017 09:47:15 ACD/CNMR DB (v.6.12)

Carbon No	CHn	Chem Shifts	Conf Limits	Carbon No	CHn	Chem Shifts	Conf Limits
2	CH	138.43	2.7	19	CH ₂	73.32	1.3
4	CH	121.39	1	20	CH	63.37	0.5
5	CH	127.41	0.6	22	CH ₂	53.29	4.6
6	CH ₂	53.29	4.6	24	CH	138.43	2.7
7	CH	61.7	0.6	26	CH	127.41	0.6
9	CH ₂	68.85	4.9	27	CH	121.39	1
11	CH	81.65	0.9	28	CH ₂	53.29	4.6
12	CH ₃	70.76	0.3	30	CH	138.43	2.7
14	CH ₂	73.32	1.3	32	CH	127.41	0.6
15	CH	63.37	0.5	33	CH	121.39	1
17	CH ₂	70.76	0.3				



Lisa 11.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Rauno Sedrik,

(autori nimi)

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

Polüioonse ioonvedeliku prekursori sünteesist,

(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 **01.06.2020** 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, **31.05.2017**