

**LATVIJAS UNIVERSITĀTE**  
**ĶĪMIJAS FAKULTĀTE**

**SARMĪTE KATKEVIČA**

**PĀRGRUPĒŠANĀS REAKCIJAS**  
**JONU ŠĶĪDRUMU VIDĒS**

**Promocijas darbs**

Darba zinātniskais vadītājs:  
Dr. hab. ķīm., prof. A. ZICMANIS

**RĪGA**  
**2008**

Promocijas darbs izstrādāts laika posmā no 2005. līdz 2008. gadam Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas katedrā.

Darba Recenzenti:                   Dr. hab. ķīm., prof. **M. Kļaviņš**  
  Dr. hab. ķīm., prof. **A. Strakovs**  
  Dr. ķīm. **E. Sūna**

Darba zinātniskais vadītājs: Dr. hab. ķīm., prof. **A. Zicmanis**

Darba aizstāvēšana paredzēta Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares Promocijas padomes atklātā sēdē

2009. gada .... februārī  
Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē,  
Kr. Valdemāra ielā 48

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā, Kalpaka bulvārī 4.

## SATURS

<b>Ievads</b>	<b>5</b>
<b>Apzīmējumi un saīsinājumi</b>	<b>7</b>
<b>1. Literatūras apskats</b>	<b>9</b>
1.1. Jonu šķidrums	9
1.1.1. Jonu šķidrums raksturojums	9
1.1.2. Jonu šķidrums iegūšana	11
1.1.3. Jonu šķidrums fizikālie raksturlielumi	14
1.1.4. Jonu šķidrums reaģētspēja	22
1.2. Molekulārās pārgrupēšanās reakcijas	25
1.2.1. Frīsa pārgrupēšanās	26
1.2.2. Bekmana pārgrupēšanās	30
1.2.3. Klaižena pārgrupēšanās	32
1.3. Pārgrupēšanās reakcijas jonu šķidrums	35
1.3.1. Frīsa pārgrupēšanās jonu šķidrums	35
1.3.2. Bekmana pārgrupēšanās jonu šķidrums	37
1.3.2. Klaižena pārgrupēšanās jonu šķidrums	42
<b>2. Rezultāti un to izvērtējums</b>	<b>46</b>
2.1. Jonu šķidrums iegūšana	47
2.1.1. Jonu šķidrums iegūšana sintēzes ceļā	47
2.1.2. Jonu šķidrums iegūšana anjonu apmaiņas ceļā	49
2.2. Iegūto Jonu šķidrums raksturojums	49
2.3. Pārgrupēšanās reakciju pētījumi jonu šķidrums	56
2.3.1. Jonu šķidruma katjona veida ietekme uz pārgrupēšanās reakciju norisi	58
2.3.2. Alkilķēdes garuma ietekme katjonā uz pārgrupēšanās reakciju norisi	74
2.3.3. Ūdeņraža saites veidošanās ietekme uz pārgrupēšanās reakciju norisi	79
2.3.4. Jonu šķidruma anjona veida ietekme uz pārgrupēšanās reakciju norisi	85
2.3.5. Luisa skābes veida ietekme uz pārgrupēšanās reakciju norisi	90
<b>3. Eksperimentālā daļa</b>	<b>94</b>
<b>Secinājumi</b>	<b>108</b>
<b>Publikāciju saraksts</b>	<b>109</b>
<b>Literatūras saraksts</b>	<b>110</b>
<b>Pielikumi</b>	<b>115</b>

## IEVADS

Jonu šķidrumu (JŠ) augošā popularitāte ir pierādījums to nozīmīgumam un arī pamats aizvien jaunu pētījumu virzienu attīstībai. Publicēto darbu skaits jonu šķidrumu jomā pēdējo gadu laikā pielīdzināms vairākiem tūkstošiem publikāciju gadā. Līdzās jonu šķidrumu pētījumiem organiskajā ķīmijā, kur tos veiksmīgi lieto reakcijās par šķīdinātājiem molekulāro šķidrumu vietā vai par katalizatoriem, interese par šiem jaunajiem materiāliem radusies arī citu zinātņu nozaru pārstāvjiem - biokatalīzes, farmācijas ķīmijas, polimēru ķīmijas, analītiskās ķīmijas, hromatogrāfijas un nanotehnoloģiju jomā strādājošiem.

Daudzveidīgo JŠ īpašību kopums sekmē arī to dažādo fizikāli ķīmisko parametru noteikšanu, tādējādi sniedzot plašāku informāciju par šo šķīdinātāju izturēšanos dažādās to izmantošanas vidēs. Tā kā JŠ ir sāļi, tad ir iespējamas dažādas anjonu un katjonu kombinācijas. Šīs īpašības dēļ JŠ dēvē par „dizaineru” veidotiem šķidrumiem. Jonu šķidrumu daudzveidību pārstāv arī dažādas funkcionālās grupas saturošie JŠ, noteiktām reakcijām specifiskie JŠ, cviterjonu, dikatjonu u. c. jonu šķidrumi.

Jonu šķidrumu vidēs salīdzinoši maz pētīta reakciju kopa ir pārgrupēšanās reakcijas. Pieejamā informācija vēl neļauj viennozīmīgi spriest par JŠ ietekmi uz pārgrupēšanās reakcijām un plānot JŠ struktūru konkrētās pārgrupēšanās reakcijas norisei.

**Tēmas aktualitāte.** Pieaugošais ķīmiskās rūpniecības apjoms prasa kaitīgo organisko šķīdinātāju aizstāšanu pret videi draudzīgākiem materiāliem vai arī to izslēgšanu no svarīgiem rūpniecības procesiem. JŠ izmantošana par reakciju vidi ir pievilcīga ekoloģisko apsvērumu rezultātā, jo zemā tvaiku spiediena dēļ tie nepiesārņo gaisu, kā arī pastāv atkārtota JŠ izmantošanas iespēja. Jonu šķidrumu lietošana izraisa arī daudzu procesu paātrināšanu, reakciju selektivitātes palielināšanos, kā arī dažkārt atvieglo produktu atdalīšanu. Literatūrā šobrīd vēl nav atrodama visaptveroša un sistemātiska informācija par šī promocijas darba galveno pētījuma objektu – pārgrupēšanās reakciju norisi JŠ vidēs. Atsevišķi ir pieminētas Mihaela–Arbuzova, pinakola–pinakolīna, Klaizena, Ferīra u. c. pārgrupēšanās, bet nav mēģināts apkopot šo reakciju norites likumības pēc noteiktas JŠ īpašības vai reakcijas mehānisma. Tā kā pārgrupēšanās reakciju ir daudz un tās norit pēc dažādiem reakciju mehānismiem, tad aktuāls jautājums ir šādu reakciju sistemātiska izpēte.

**Darba mērķis.** Promocijas darba mērķis ir novērtēt jonu šķidrumu uzbūves un dažādu katalizatoru ietekmi uz molekulārām pārgrupēšanās reakcijām.

Mērķa sasniegšanai izvirzīti vairāki **darba uzdevumi**.

- Veikt vajadzīgo imidazolija, piridīnija un tetraalkilamonija rindas JŠ sintēzi un nepieciešamās analīzes to struktūras pierādīšanai, kvalitātes noteikšanai un polaritātes kvantitatīvai raksturošanai.

- Frīsa, Bekmana un Klaizena pārgrupēšanās reakcijas veikt jonu šķīdumos un novērtēt JŠ katjona veida, hidrofobuma, ūdeņraža saites veidošanās, anjona veida un katalizatora ietekmi uz tām.
- Novērtēt jonu šķīdumu kā šķīdinātāju kopējo efektivitāti izvēlētajās Frīsa, Bekmana un Klaizena pārgrupēšanās reakcijās.

#### **Zinātniskā novitāte.**

- Pirmo reizi ir parādīts, ka JŠ samazina tajos notiekošo pārgrupēšanās reakciju ātrumus.
- Pirmo reizi salīdzināta jonu šķīdumu struktūras ietekme uz trim atšķirīgām pārgrupēšanās reakcijām – Frīsa, Bekmana un Klaizena reakcijām.
- Vairākos arilesteru un ketonu oksīmu piemēros pierādīta jonu šķīdumu katjonu veidu un komplekso anjonu atšķirīgā ietekme uz Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakciju ātrumiem.
- Parādīta JŠ hidrofobuma pieauguma līdzīgā ietekme uz Frīsa un Bekmana pārgrupēšanos.
- Pirmo reizi izvērtēta Frīsa pārgrupēšanās reakcijas iespēja sistēmās JŠ–TiCl<sub>4</sub>, JŠ–SnCl<sub>4</sub>, JŠ–BF<sub>3</sub> un Bekmana pārgrupēšanās JŠ–AlCl<sub>3</sub>, JŠ–TiCl<sub>4</sub>, JŠ–SnCl<sub>4</sub> un JŠ–BF<sub>3</sub>.
- Piecu alilarilēteru piemēros atspoguļota jonu šķīdumu uzbūves elementu atšķirīgā ietekme uz Klaizena pārgrupēšanos, kā arī parādīta PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anjonu saturošu jonu šķīdumu katalītiskā spēja tālākajā iegūto alilfenolu/naftolu ciklizācijā.

**Darba praktiskā nozīme.** Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakcijas ir preparatīvi ērti veikt jonu šķīdumu vidēs, izmantojot Luisa skābes kā katalizatorus. Jonu šķīduma lietošana maz ietekmē šo reakciju ātrumus, salīdzinot ar molekulāro šķīdumu – nitrobenzolu, bet ievērojami atvieglo produktu izdalīšanu. Klaizena pārgrupēšanās reakciju ir iespējams vadīt atšķirīgu produktu rašanās virzienā, izvēloties noteiktas uzbūves jonu šķīdumus par reakcijas vidi.

**Pētījuma rezultātu publikācija.** Par pārgrupēšanās reakciju pētījumiem jonu šķīdumu vidēs ziņots trīs starptautiskās zinātniskās konferencēs. Pētījuma galvenais saturs apkopots sešos zinātniskos rakstos.

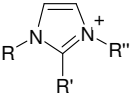
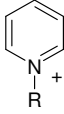
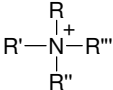
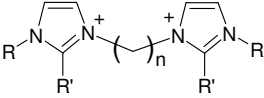
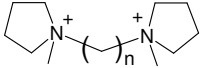
**Pateicība.** Pētījuma autori izsaka visdziļāko pateicību asoc. prof., Dr. ķīm. P. Mekšam par vielu masspektu uzņemšanu un padomu sniegšanu gāzu hromatogrāfijas veikšanā, prof. J. P. Kreišmanim un Z. Leitim par vielu <sup>1</sup>H KMR spektru uzņemšanu, kā arī Dr. J. Katkevičam, M. Bunkai, V. Rudovičai, L. Skrodelei, D. Rasiņai, A. Matīsam, K. Kuprēvičam, K. Markovam un LU Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas katedras kolektīvam par veiksmīgu sadarbību un atbalstu darba izstrādes laikā.

Īpašs paldies sakāms Eiropas Sociālajam Fondam (līgumu Nr. 2004/0001/VPD1/ESF/PIAA/04/NP/3.2.3.1/0001/0001/0063 (LU ESS2004/3)) par finansiālu atbalstu pētījumu veikšanai.

## APZĪMĒJUMI UN SAĪSINĀJUMI

JŠ	jonu šķidrums
PJŠ	protonais jonu šķidrums
MSJŠ	mērķa specifiskais jonu šķidrums
X	molu daļa
S	izšķīdusī viela
HSD/HSA	ūdeņraža saišu donori/akceptori
EPD/EPA	elektronu pāru donori/akceptori
[mmim][OTs]	1,3-dimetilimidazolijs <i>p</i> -toluolsulfonāts
[emim][Cl]	1-etil-3-metilimidazolijs hlorīds
[emim][Br]	1-etil-3-metilimidazolijs bromīds
[emim][eOSO <sub>3</sub> ]	1-etil-3- metilimidazolijs etilsulfāts
[emim][mSO <sub>3</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolijs metānsulfonāts
[emim][OTf]	1-etil-3-metilimidazolijs trifluormetānsulfonāts
[bmim][Cl]	1-butil-3-metilimidazolijs hlorīds
[bmim][Br]	1-butil-3-metilimidazolijs bromīds
[bmim][I]	1-butil-3-metilimidazolijs jodīds
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolijs heksafluorfosfāts
[bmim][NO <sub>3</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolijs nitrāts
[bmim][SCN]	1-butil-3-metilimidazolijs rodanīds
[bmim][TFA]	1-butil-3-metilimidazolijs trifluoracetāts
[bmim][Br <sub>3</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolijs tribromīds
[bmmim][Br]	1-butil-2,3-dimetilimidazolijs bromīds
[hmim][Cl]	1-heksil-3-metilimidazolijs hlorīds
[hmim][Br]	1-heksil-3-metilimidazolijs bromīds
[hmim][Br <sub>3</sub> ]	1-heksil-3-metilimidazolijs tribromīds
[omim][Br]	1-oktil-3-metilimidazolijs bromīds
[omim][Cl]	1-oktil-3-metilimidazolijs hlorīds
[ <i>i</i> -pmim][AlBr <sub>4</sub> ]	1- <i>izo</i> -propil-3-metilimidazolijs tetrabromalumināts
[Hmim][BF <sub>4</sub> ]	metilimidazolijs tetrafluorborāts
[Hmim][PF <sub>6</sub> ]	metilimidazolijs heksafluorfosfāts
[Hmim][OTf]	metilimidazolijs trifluormetānsulfonāts
[Hi-pim][BF <sub>4</sub> ]	<i>izo</i> -propilimidazolijs tetrafluorborāts
[Hi-pim][PF <sub>6</sub> ]	<i>izo</i> -propilimidazolijs heksafluorfosfāts
[Hi-pim][OTf]	<i>izo</i> -propilimidazolijs trifluormetānsulfonāts
[C <sub>1</sub> Py][OTs]	1-metilpiridīnijs <i>p</i> -toluolsulfonāts
[C <sub>4</sub> Py][Br]	1-butilpiridīnijs bromīds
[C <sub>6</sub> Py][Br]	1-heksilpiridīnijs bromīds
[C <sub>7</sub> Py][Br]	1-heptilpiridīnijs bromīds
[C <sub>7</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	1-heptilpiridīnijs tetrafluorborāts
[C <sub>7</sub> Py][PF <sub>6</sub> ]	1-heptilpiridīnijs heksafluorfosfāts
[N <sub>H,H,H,2</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	etilamonija nitrāts
[N <sub>H,4,4,4</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	tributilamonija nitrāts
[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	tetrabutilamonija bromīds
[N <sub>4,4,4,4</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	tetrabutilamonija tetrafluorborāts
[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	tetrabutilamonija heksafluorfosfāts
[N <sub>4,4,4,8</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	tributiloktilamonija bis(trifluormetānsulfonilimīds)
[N <sub>4,4,4,12</sub> ][Br]	tributildodecilamonija bromīds
[N <sub>8,8,8,8</sub> ]	tetraoktilamonija katjons
[NO <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	nitrēnijs tetrafluorborāts
[NHC]	kaprolaktāma bāzes katjons
[eDBU][OTf]	8-etil-1,8-diazabicyklo[5,4,0]-7-undecēnijs trifluormetānsulfonāts
[mDBU][OTf]	8-metil-1,8-diazabicyklo[5,4,0]-7-undecēnijs trifluormetānsulfonāts

Katjonu apzīmējumu veidošana

Katjoni	R	R'	R''	R'''	n	Apzīmējums
	H	H	CH <sub>3</sub>			[Hmim]
	H	H	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			[Hi-pmim]
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>			[emim]
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>			[bmim]
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>			[hmim]
	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	CH <sub>3</sub>			[omim]
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			[bmmim]
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>			[ <i>i</i> -pmim]	
	R					[RPy]
	CH <sub>3</sub>					[C <sub>1</sub> Py]
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>					[C <sub>4</sub> Py]
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>					[C <sub>6</sub> Py]
	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>					[C <sub>7</sub> Py]
	H	H	H	R		[N <sub>H,H,H,R</sub> ]
	H	H	R	R		[N <sub>H,H,R,R</sub> ]
	H	R	R	R		[N <sub>H,R,R,R</sub> ]
	R	R	R	R		[N <sub>R,R,R,R</sub> ]
	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		[N <sub>H,H,H,2</sub> ]
	H	H	H	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		[N <sub>H,H,H,4</sub> ]
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		[N <sub>4,4,4,4</sub> ]
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		[N <sub>4,4,4,8</sub> ]
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>		[N <sub>4,4,4,12</sub> ]
	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		[N <sub>8,8,8,8</sub> ]
		CH <sub>3</sub>	H			9
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		H			9	[C <sub>9</sub> (bim) <sub>2</sub> ]
					9	[C <sub>9</sub> (mpy) <sub>2</sub> ]

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

Jonu šķidrumu lietošana par šķīdinātājiem dažkārt rada ļoti lielu ietekmi uz ķīmisko reakciju norisēm, ja tos salīdzina ar parastiem organiskiem šķīdinātājiem. JŠ var izraisīt gan reakcijas ātruma pieaugumu, gan noteikta produkta selektivitātes palielināšanos, gan reakcijas mehānisma izmaiņu. Ķīmiskajā literatūrā ir aprakstītas arī tādas reakcijas kā Heka un atsevišķas bāzes katalizētas reakcijas, kur JŠ lietošana izsauc reakcijas ātruma un produktu selektivitātes samazināšanos, jo saistīta ar pašu šķīdinātāju nestabilitāti pret noteiktu reaģentu vai reakcijas apstākļiem.

Molekulāro pārgrupēšanās reakciju nozīmīgums tiek plaši akcentēts gan zinātnē, gan rūpniecībā. Viens no spilgtākajiem rūpnieciskajiem procesiem ir cikloheksanona oksīma pārgrupēšanās par kaprolaktāmu. Reakcijas rezultātā iegūst monomēru tālākai neilona un kaprona sintēzei polimerizācijas ceļā. Pārgrupēšanās reakcijas izmanto arī daudzu citu izejvielu iegūšanai, kuras kalpo par izejas materiāliem farmācijas preparātu, krāsvielu un citu svarīgu vielu ražošanā. Šo reakciju apstākļu uzlabošanas iespēja aizvien ir pievērsusi daudzu zinātnieku vērību, un kā viens no pētījuma virzieniem organiskajā sintēzē mūsdienās ir tradicionālo šķīdinātāju aizstāšana ar jonu šķidrumiem arī šajās reakcijās. Līdz šim literatūrā pieejamais pētījumu klāsts par pārgrupēšanās reakcijām jonu šķidrumu vidēs ir pietiekami skops un nesistemātisks. Tas vienlaikus paver arvien plašākas iespējas jaunu zinātnisko darbu izstrādei.

Lai atspoguļotu jonu šķidrumu uzbūves īpatnības un izvēlēto pārgrupēšanās reakciju norises, darbā sniegts īss pārskats par jonu šķidrumu fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām, kā arī par Frīsa, Bekmana un Klaizena pārgrupēšanās reakcijām gan molekulārajos, gan jonu šķidrumos.

## 1.1. Jonu šķidrumi

### 1.1.1. Jonu šķidrumu raksturojums

Par jonu šķidrumiem (JŠ) sauc sāls veida savienojumus, kas istabas temperatūrā ir šķīdras vielas vai kuru kušanas temperatūras ir zemākas par 100 °C. Vairumā gadījumu tie sastāv no organiskas dabas katjona un neorganiska anjona. Tie ir pārsvarā bezkrāsaini šķidrumi ar lielu termisko izturību, zemu viskozitāti, un tiem praktiski nav tvaiku spiediena [1,2].

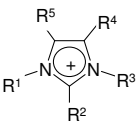
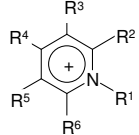


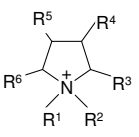
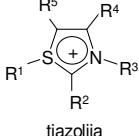
Daži no jonu šķidrumiem ir pazīstami jau kopš 1914. gada, kad P. Valdens savā ziņojumā aprakstīja etilamonija nitrāta iegūšanu no koncentrētas slāpekļskābes un etilamīna. Iegūtais sāls istabas temperatūrā ir šķīdra viela, un tā kušanas temperatūra ir 12 °C [3]. Jau 20. gs. 40.–os gados *N*-alkilpiridīnija hloraluminātus sāka pētīt kā elektrolītus, savukārt 1970.–os gados šos pētījumus elektrolītu jomā turpināja Hasejs, Osterjangs un Vilkes [4-9]. Vilkes ar līdzautoriem pirmo reizi 1986. gadā aprakstīja JŠ uz dialkilimidazolija bāzes ar hloraluminātu anjoniem, kurus arī veiksmīgi izmantoja Frīdeļa–Kraftsa acilēšanas reakcijās [10]. Etilmetilimidazolija tetrafluorborāts pirmo reizi literatūrā parādījās Vilkesa darbā 1992. gadā, un interesi par šo anjonu saturošiem JŠ pastiprināja to



stabilitāte pret hidrolīzi [11]. Neilgi pēc tam tika aprakstīti arī heksafluorfosfāta un citus anjonus saturoši JŠ [12].

Mūsdienās populārākie un visbiežāk lietotie JŠ sastāv no imidazolija, piridīnija, tiazolija, amonija, fosfonija, pirolidīnija katjoniem un tādiem anjoniem kā halogenīdi, tetrafluorborāts, heksafluorfosfāts, nitrāts, sulfāts u.c. Jonu šķidrums ir „dizaineru veidoti šķidrums”, un pastāv daudzas iespējas kombinēt anjonus ar katjoniem tā, lai panāktu vēlamās fizikālās (šķīdība, stabilitāte, k. t., viskozitāte, blīvums, hidrofobitāte, polaritāte u. c.) un ķīmiskās īpašības (1.1. tabula) [1,13].

1.1. tabula

Populārākie jonu šķidrums katjoni un anjoni			Īpašības
Katjoni	Anjoni		
 imidazolija	 piridīnija	 amonija	$AlCl_4^-$ $Cl^-, Br^-, I^-$ $NO_3^-, SO_4^{2-}$
 fosfonija	 pirolidīnija	 tiazolija	$CF_3COO^-, OTf^-$ $BF_4^-$ $PF_6^-$ $NTf_2^-$
			Reaģē ar ūdeni Stabili ūdenī un gaisā Samazinās koordinēšanās spējas Pieaug hidrofobitāte

Jonu šķidrums piemīt īpašības, kas padara tos īpaši pievilcīgus izmantošanai dažādās zinātnes sfērās. Ieinteresētību organiskajā ķīmijā rada sekojošas īpašības:

- JŠ praktiski nav tvaiku spiediena, tie neiztvaiko, tāpēc ir viegli uzglabājami;
- tiem ir pietiekami liela termiskā stabilitāte (>300 °C), tomēr tetraalkilamonija sāļiem karsēšanas temperatūra ir limitēta, jo tie ir pakļauti Hofmana eliminācijai;
- JŠ spēj šķīdināt daudzas organiskās, neorganiskās un metālorganiskās vielas;
- gāzu šķīdība ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ) jonu šķidrums ir pietiekama, lai tajos varētu veikt hidrogenēšanas, karbonilēšanas, hidroformilēšanas un oksidēšanas reakcijas;
- JŠ nejaucas ar vairākiem organiskajiem šķīdinātājiem (alkāniem, ēteriem), tādējādi tos var izmantot divfāžu sistēmās. Lipofīlie jonu šķidrums var tikt izmantoti divfāžu sistēmās, kurās viens komponents ir ūdens;
- JŠ polaritāte un hidrofilitāte/hidrofobitāte var tikt pielāgota konkrētās reakcijas vajadzībām, izvēloties noteiktus katjonus un anjonus;
- hloraluminātu saturoši jonu šķidrums ir spēcīgas Luisa, Franklina un Brensteda skābes. Ja šāds JŠ satur protonus, tad tie kļūst superskābi (Hammeta aciditātes skalā > -18) [14,15].

Par jonu šķidrums jaunākajā ķīmijas literatūrā ir parādījušies jau daudzi apskatrsti, kuros autori ir mēģinājuši apkopot jonu šķidrums klases un to fizikālās īpašības [16-20], ķīmiskās, bioķīmiskās un katalītiskās pārvērtības jonu šķidrums [3,14,19-24], kā arī pašu jonu šķidrums

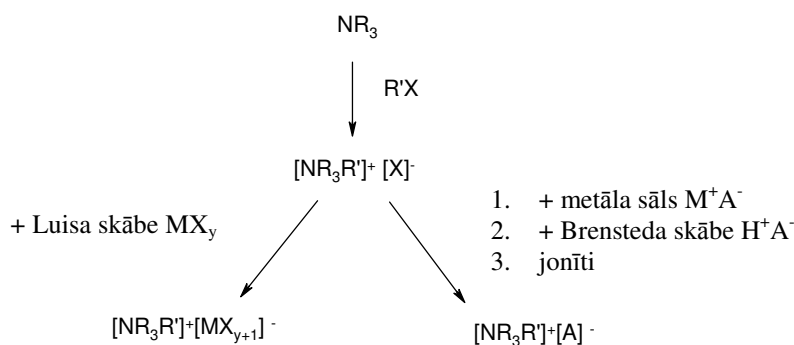
reakcijas spēju dažādos apstākļos [25]. Minētie apskatraksti sniedz diezgan vispārinātu un aptverošu informāciju par šiem jaunajiem, lielu popularitāti ieguvušiem šķīdinātājiem. Hendijs [16] apkopoja dažādas jonu šķīdumu klases, un, blakus jau augstāk minētajām savienojumu grupām, šie šķīdinātāji aptver arī triazolija, pirazolija, benzimidazolija, urīnvielas, guanidīnija, amonija JŠ, kā arī uz holīna bāzes veidotos, sulfonija, cviterjonu, hirālos, dipiridīnija un citas katjonu klases saturošus jonu šķīdumus.

Šobrīd ķīmiskajā literatūrā ir apkopotas arī reakcijas, kuras veiktas JŠ vidēs, un kā piemērus var minēt hidrogenēšanas [26], hidroformilēšanas [27], oksidēšanas [28], esterifikācijas [29], alkilēšanas [30,31], acilēšanas [32,33], aizvietošanas [34,35], eliminēšanas [36], Dīlsa–Aldera [37], Heka [38,39], Mihaela pievienošanas [40], Beilisa–Hilmana [41], Frīdeļa–Kraftsa [10,30,42-45], Knēvenāgela kondensācijas [46], Vitiga [47], pievienošanas [48,49], epoksidēšanas [50], asimetriskās sintēzes [51] un daudzas citas reakcijas [52-59]. Literatūrā ir atrodami arī pārgrupēšanās reakciju pētījumi jonu šķīdumos [60-66], kā arī promocijas darbā apskatītās Frīsa [67], Bekmana [68-76] un Klaizena [77-78] pārgrupēšanās reakcijas.

Jonu šķīdumu iegūšanas specifika ir saistīta ar vēlamā katjona un anjona struktūras īpatnībām. Pārgrupēšanās reakcijās izmantojamos jonu šķīdumus iegūst pēc literatūrā atrodamajiem aprakstiem.

### 1.1.2. Jonu šķīdumu iegūšana

Jonu šķīdumu sintēzi var iedalīt divās daļās: vēlamā katjona iegūšana un anjona apmaiņa, ja nepieciešams.



1.1. shēma. Jonu šķīdumu iegūšana.

#### Katjona iegūšana

Jonu šķīduma katjonu iegūst, protonējot bāzi ar skābi vai amīna/fosfīna kvaternizācijas reakcijās, visbiežāk ar halogēnalkānu. Katjoni var būt tetraalkilamonija, tetralkilfosfonija, trialkilsulfonija, *N*-alkilpiridīnija, 1,3-dialkilimidazolija u. c. katjoni (1.1. tabula).

Priekšrocības, izmantojot halogēnalkānus kvaternizācijas reakcijās, nosaka liels daudzums lētu un pieejamu halogēnalkānu, un aizvietošanas reakcijas parasti notiek samērā zemās temperatūrās. Turklāt, izveidojušies onija halogēnīdi var viegli tikt pārveidoti sāļos ar citiem anjoniem. Kopumā

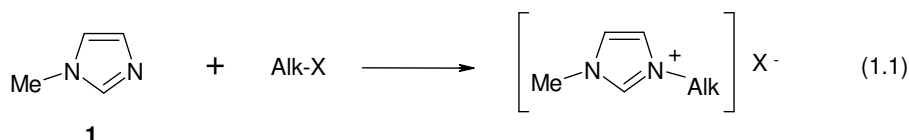
reakcija var notikt ar hloralkāniem, bromalkāniem un jodalkāniem, un nukleofilās aizvietošanas reakcijas apstākļi kļūst „maigāki” rindā  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Fluorīda sāļus pēc augstāk minētās metodes neiegūst.

Reakcijas temperatūra un laiks ir ļoti atkarīgi no izmantotā halogēnalkāna veida. Hloralkāni ir vismazāk, bet jodalkāni ir visvairāk reaģētspējīgi. Halogēnalkāna reaģētspēja samazinās, ja pieaug alkilķēdes garums.

Kvaternizācijas reakciju vajadzētu veikt slāpekļa vai citas inertas gāzes atmosfērā, lai izslēgtu ūdens un skābekļa saskarsmi ar jonu šķidrumu. Tā kā produkti (JŠ) parasti ir ļoti higroskopiski, tad reakcijas maisījums jāsgādā no mitruma.

Par šķīdinātājiem parasti izmanto tādus, kuri nejaucas ar iegūto jonu šķidrumu, tādējādi veidojot citu fāzi. JŠ ir lielāks blīvums nekā molekulārajiem šķidrumiem, tāpēc šķīdinātāja aizvākšana ir vienkārša, jo to var dekantēt. Kad šķīdinātājs ir atdalīts, jonu šķidrumu žāvē vakuumā. Šajā stadijā karsēšanas temperatūrai nevajadzētu pārsniegt  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , jo pretējā gadījumā var notikt kvaternizācijas apgrieztā reakcija.

Visvairāk izmantotā izejviela jonu šķidrumu sintēzēs ir 1-metilimidazols (**1**), jo tas ir plaši pieejams un samērā lēts. Alkilēšanas reakcijā ar halogēnalkāniem savienojums (**1**) veido jonu šķidrumu – 1-alkil-3-metilimidazolijs halogenīdu (1.1).



Jonu šķidrumiem kā sāļiem ir tieksme nesajaucieties ar nepolāriem šķīdinātājiem, tāpēc tos var mazgāti ar dietilēteri vai heksānu, lai no tiem ekstrahētu neizreāģējušās izejvielas vai nepolārus reakcijas blakus produktus. Šķīdinātājos ar lielāku polaritāti, tādos kā esteri, jonu šķidrumu šķīdība ir dažāda, atkarībā no to īpašībām. Aprotonie šķīdinātāji, piemēram, hloroforms, acetonitrils un acetons, daļēji jaucas ar jonu šķidrumiem. Tāpēc dažkārt tos var lietot par vidi jonu šķidrumu sintēzēs vai pārkristalizēšanā [1-3,14].

Citus anjonus saturošus jonu šķidrumus iegūst, atbilstošos amīnus kvaternizējot ar citiem alkilējošiem reaģentiem. 1-Alkil-3-metilimidazolijs trifluormetānsulfonātus iegūst 1-alkilimidazola reakcijā ar metiltriflātu hloroforma šķīdumā [79], savukārt 1-alkil-3-metilimidazolijs tetrafluorborātu var iegūt, metilējot alkilimidazolu ar trimetiloksonija tetrafluorborātu [2].

Protonos jonu šķidrumus (PJŠ) galvenokārt iegūst, sajaucot bāzi ar atbilstošo protono skābi [18]. Cits 1-alkilimidazolijs katjonu saturošu PJŠ iegūšanas veids ir *N*-alkilimidazolam likt reaģēt ar *tert*-butilbromīdu  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrā toluola šķīdumā [76]. Monoalkilamonija nitrātus vislabāk var iegūt amīnu neitralizācijas reakcijā ar slāpekļskābi, ko parasti izpilda ūdens vidē. Jonu šķidrumu attīra, atdestilējot no tā ūdeni. Līdzīgi iegūst arī tetraalkilamonija sulfonātus, reaģējot sulfonskābei ar tetraalkilamonija hidroksīdu [3].

### Jonu apmaiņas reakcijas

Jonu apmaiņas reakcijas var iedalīt divās grupās: 1) jaunu jonu šķīdumu veidošanās anjona apmaiņas reakcijās un 2) tieša onija halogenīdu apstrāde ar Luisa skābēm [1,3].

Pirmais jonu šķīdums [emim][BF<sub>4</sub>] anjonu apmaiņas reakcijā tika iegūts 1992. gadā. To ieguva metanola šķīdumā, [emim][I] reaģējot ar AgBF<sub>4</sub> [11]. Šo pašu jonu šķīdumu var iegūt acetona vidē, AgBF<sub>4</sub> vietā lietojot daudz lētāku izejvielu NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> [80]. Pirmais iegūtais ūdenī nešķīstošais jonu šķīdums bija [emim][PF<sub>6</sub>], kuru ieguva H<sub>2</sub>O šķīdumā, [emim][Cl] reaģējot ar HPF<sub>6</sub> [12]. Šādu reakciju var veikt arī ar heksafluorfosforskābes sāļiem [81]. Anjonu apmaiņas reakcijās iegūst arī jonu šķīdumus, kas satur tiocianāta, nonafluorbutānsulfonāta, bis((trifluormetil)sulfonil)imīda, trifluoracetāta, heptafluorbutanoāta anjonus [79,82,83]. Parasti apmaiņas reakcijās izvēlas apmainīt halogenīdu pret vēlamo anjonu. Daži anjonu apmaiņas izmantotie reaģenti atspoguļoti 1.2. tabulā.

#### 1.2. tabula

Izmantotie reaģenti un šķīdinātāji jonu šķīdumu anjonu apmaiņas reakcijās

Sāls	Anjona avots	Reakcijas vide
[katjons][PF <sub>6</sub> ]	PF <sub>5</sub> HPF <sub>6</sub> (60 %), NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , KPF <sub>6</sub>	bez šķīdinātāja [84] H <sub>2</sub> O [12,86] H <sub>2</sub> O [71],(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO [72] H <sub>2</sub> O/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [81], CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH (5:1) [76]
[katjons][BF <sub>4</sub> ]	BF <sub>3</sub> HBF <sub>4</sub> (40 %), KBF <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> , NaBF <sub>4</sub> , AgBF <sub>4</sub>	bez šķīdinātāja [84] CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [86], CH <sub>3</sub> OH [87] H <sub>2</sub> O/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [81] CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [76], (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO [72,80] (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO [88] CH <sub>3</sub> OH [11]
[katjons][OTf]	KOTf AgOTf	CH <sub>3</sub> CN [85] CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH (5:1) [76]
[katjons][NTf <sub>2</sub> ]	KNTf <sub>2</sub> LiNTf <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN [85] H <sub>2</sub> O, [79]
[katjons][(CN) <sub>2</sub> N]	(CN) <sub>2</sub> NNa	CH <sub>3</sub> CN [85]
[katjons][CF <sub>3</sub> COO]	CF <sub>3</sub> COOAg	H <sub>2</sub> O, [79]

Apstrādājot kvaternizēto savienojumu (Q<sup>+</sup>X<sup>-</sup>) ar Luisa skābi (MX<sub>n</sub>), iegūst jaunus, komplekso anjonu saturošus jonu šķīdumus. Izveidojušos anjonu struktūra var būt dažāda, atkarībā no Q<sup>+</sup>X<sup>-</sup> un MX<sub>n</sub> molārajām attiecībām. Visbiežāk, vienkāršā sintēzes ceļā, šādi iegūst halogēnaluminātu jonu šķīdumus, sajaucot JŠ ar alumīnija(III) halogenīdu. Šādas jonu apmaiņas parādītas hlorīda anjona reakcijā ar alumīnija(III) hlorīdu (1.2, 1.3, 1.4) [1-3]:



Tā kā Cl<sup>-</sup> anjons tiek uzskatīts par Luisa bāzi, bet [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> un [Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>-</sup> par Luisa skābēm, tad jonu šķīduma Luisa aciditāti/bazicitāti var mainīt, mainot to sastāvu. Ja pārākumā ir Cl<sup>-</sup> joni (X(AlCl<sub>3</sub>) < 0,5), tad jonu šķīdumu sauc par bāzisku. Ja pārākumā ir [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> joni (X(AlCl<sub>3</sub>) > 0,5, alumīnija hlorīds ir ņemts molārā pārākumā), tad šādu jonu šķīdumu sauc par skābu, savukārt, ja JŠ un alumīnija hlorīds ir ņemti vienādos daudzumos, tad iegūtā sāls ir neitrāla (X(AlCl<sub>3</sub>) = 0,5).

Halogenaluminātu jonu šķidrumu īpašības būtiski ietekmē piemaisījumi. Ja šāds jonu šķidrums satur H<sub>2</sub>O, tad maisījumā konstatē arī [Al<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>O]<sup>-</sup> anjonus, savukārt nav pierādījumu, ka pie mazām H<sub>2</sub>O koncentrācijām veidotos [AlCl<sub>3</sub>(OH)]<sup>-</sup>. Uzska, ka reakcija starp halogenaluminātu un ūdeni notiek pēc sekojoša reakcijas vienādojuma (1.5):



Uzska arī, ka [AlCl<sub>3</sub>(OH)]<sup>-</sup> anjons veidojas tad, ja H<sub>2</sub>O koncentrācija jonu šķidrumā ir liela. Pie noteikta komponentu sastāva var veidoties [Al<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [Al<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>O]<sup>-</sup> un [Al<sub>4</sub>Cl<sub>9</sub>O<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anjoni.

Tā kā mitrums ir gandrīz jebkurā, arī rūpīgi žāvētā sistēmā, tad oksīdu klātbūtne halogenaluminātu jonu šķidrumos ir gandrīz neizbēgama. Viens no veidiem, kā pilnībā atbrīvoties no šo [Al<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [Al<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>O]<sup>-</sup> un [Al<sub>4</sub>Cl<sub>9</sub>O<sub>2</sub>]<sup>-</sup> oksīdu piemaisījumiem, ir bāzisko vai skābo jonu šķidrumu apstrāde ar fosgēnu (COCl<sub>2</sub>) vai bis(trihlormetil)karbonātu (trifosgēns).

Ja jonu šķidrums satur skābes piemaisījumus, tad arī šāds JŠ kļūst par superskābu (Hammeta aciditātes skalā > -18). Ja jonu šķidrums satur HCl, tad ir iespējams veidoties [HCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> un [H<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> daļiņām. Daži autori uzskata, ka HCl saturošā halogenalumināta jonu šķidrumā veidojas uz H saitēm bāzēti [AlCl<sub>4</sub>-HCl]<sup>-</sup> un [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>-HCl]<sup>-</sup> apgabali, kaut gan citi autori apgalvo, ka [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> un [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> anjoni ir vāji ūdeņraža saišu akceptori un ūdeņraža saites ir relatīvi vājas [3].

Hloralumināta jonu šķidrumi, iespējams, ir vislabāk zināmās un visplašāk izpētītās sistēmas, uzsvāru liekot uz to lietošanu elektroķīmijā un pārejas metālu koordinācijas ķīmijā, kā arī šķidru Luisa skābju izmantošanu organiskajā sintēzē. Pieaugot interesei par jonu šķidrumiem, reakcijas sākotnēji tika veiktas dažādos hloralumināta(III) jonu šķidrumos. To stiprā solvatēšanas spēja bija priekšrocība, bet to jutība pret mitrumu un stiprā mijiedarbība ar noteiktām funkcionālajām grupām ierobežoja šādu JŠ lietošanas apjomu.

### ***1.1.3. Jonu šķidrumu fizikālie raksturlielumi***

Jonu šķidrumu raksturošanai izmanto vairākus fizikālos lielumus. Jonu šķidrumiem, līdzīgi kā citiem molekulārajiem šķidrumiem, nosaka viskozitāti, blīvumu, polaritāti, refrakcijas koeficientu, kā arī elektroķīmiskās īpašības tādas kā elektroķīmiskais potenciāls un elektrovadītspēja.

#### *Jonu šķidrumu termiskā izturēšanās*

Ideālā gadījumā JŠ kušanas temperatūrām (k. t.) vajadzētu būt zemākām par 100°C. To termiskā izturēšanās ir komplicēta. Tipiskie JŠ atdziestot ieņem stiklveida stāvokli, pie tam sacietēšanas kinētika ir ļoti lēna. Stiklveida JŠ sacietēšanas temperatūras, kā arī kušanas temperatūras ne vienmēr var precīzi izmērīt, un bieži vien iegūtie rezultāti nav atkārtojami. Daudzos gadījumos stikla veidošanās temperatūras ir salīdzinoši zemas. 1-Alkil-3-metilimidazolija sāļiem tās parasti ir robežās no -70° līdz -90 °C, un, šo stiklveida formu karsējot, sākotnēji norit eksotermisks kristalizācijas process, kam seko kušana. Tas nozīmē, ka kristalizācija ne vienmēr ir enerģētiski izdevīgākais process.

Tā kā JŠ lielākoties nav virstoši šķidrums, tad to augstākā karsēšanas robeža ir termiskās sadalīšanās temperatūra. Pretstatā kūstošajiem sāļiem, kuri gāzes fāzē veido ciešu jonu pāri, JŠ vājo Kulona spēku dēļ enerģētiski ir neizdevīga jonu pāru veidošanās, šķīdumu karsējot, kas arī nodrošina zemo tvaika spiedienu. Tas ļauj karsēt JŠ augstākās temperatūrās, līdz sākas to sadalīšanās, izslēdzot iztvaikošanu. Tā kā JŠ veido organiskas dabas katjoni, tad to sadalīšanās jeb pirolīze sākas aptuveni 350°–450 °C temperatūrā. Vairumā gadījumu JŠ sadalīšanās notiek līdz pilnīgai masas izžušanai un sadalīšanās fragmentu iztvaikošanai. Ir pētīti un identificēti imidazolijs halogenīdu sadalīšanās virzieni, un galvenokārt tā sākotnēji ir *N*-aizvietotāju eliminācija pēc E2 mehānisma.

Literatūrā ir salīdzinātas alkilimidazolijs sāļu ar dažādiem anjoniem sadalīšanās temperatūras. JŠ termiskā stabilitāte ir apgriezti proporcionāla tendencei veidot stabilas alkil-X molekulas. Tā piemēram, [alkilmim][X] sāļiem termiskās stabilitātes rinda palielinās anjonu secībā:  $[Cl]^- < [BF_4]^- \sim [PF_6]^- < [NTf_2]^-$ . Tas nozīmē, ka vājāk koordinētus anjonus saturošie JŠ ir termiski izturīgāki pret sadalīšanos (termiski stabilāki).

JŠ raksturojošās īpašības, piemēram, k. t. var mainīt, mainot attiecīgo anjonu vai katjonu. Galvenie faktori, kas ietekmē sāļu kušanas temperatūras, ir: jona lādiņš, izmēri, lādiņa izkliede un simetrija. Pat nelielas izmaiņas JŠ struktūrā var izsaukt būtisku ietekmi uz kušanas temperatūru. JŠ dominējošie ir Kulona spēki starp joniem.

Palielinoties anjona izmēram, k. t. samazinās, jo pavājinās Kulona spēki kristāliskajā režģī. Tāda pati tendence novērota arī katjonu gadījumā. Ja jona lādiņš ir delokalizēts vai arī stēriski aizsegts ar aizvietotājiem, tad novēro Kulonu spēku pavājināšanos, kam seko k. t. pazeminājums.

Anjonu un katjonu ieguldījums JŠ īpašībās nav vērtējams atsevišķi, jo k. t. ietekmē arī  $\pi$ - $\pi$  sadarbība, inducēto dipolu veidošanās, kā arī ūdeņraža saišu veidošanās starp joniem. Šī papildus saistība vairumā gadījumu paaugstina JŠ kušanas temperatūru.

Lai jonu šķidrums kušanas temperatūra būtu zemāka, katjonam vēlams būt vairāk nesimetriskam, piemēram, alkilaizvietotājiem imidazolijs katjonā vajadzētu būt dažādiem [1,16,79,86].

#### *Viskozitāte*

JŠ kā šķīdinātāju grupai ir raksturīga lielāka viskozitāte salīdzinoši ar molekulārajiem šķidrums. Istabas temperatūrā kūstošiem JŠ viskozitātes variē no 10 cP līdz 500 cP.

Daudzu JŠ viskozitātes ir stipri atkarīgas no temperatūras, tā piemēram, [bmim][PF<sub>6</sub>] viskozitāte palielinās par 27 %, temperatūrai pazeminoties no 25 līdz 20 °C. Viskozitātes mērījumi bieži ir neprecīzi, jo ir grūti eksperimenta laikā nodrošināt konstantu temperatūru, un kļūdas var rasties arī necīgu piemaisījumu dēļ pašos JŠ.

Neseni pētījumi apliecināja, ka pat pavisam nelielu piemaisījumu klātbūtne alkilimidazolijs rindas jonu šķidrums var ievērojami ietekmēt viskozitāti. Šim nolūkam tika veikti pētījumi, kuros JŠ tika pievienotas zināmas koncentrācijas citas vielas. Tā piemēram, hlorīdu piemaisījumu no 1,5 līdz 6

masas % palielina viskozitāti par 30–600 %. Mazāk par 2 masas % ūdens piemaisījumu [bmim][BF<sub>4</sub>] jonu šķīdumā samazina viskozitāti par vairāk kā 50 %.

JŠ viskozitāte būtiski ir atkarīga no katjona un anjona dabas. Alkilimidazolija JŠ ar vienādiem anjoniem viskozitātei ir tendence palielināties, ja pagarinās alkilvirknes garums aizvietotājā [1].

#### *Blīvums*

Blīvums ir viens no JŠ precīzākajiem un vieglāk nosakāmajiem parametriem. Literatūrā uzdotie blīvumi variē no 1,12 g·cm<sup>-3</sup> [N<sub>4,4,4,8</sub>][NTf<sub>2</sub>] līdz 2,4 g·cm<sup>-3</sup> 34–66 mol % [*i*-pmim][AlBr<sub>4</sub>]. Blīvums ir JŠ fizikālā īpašība, kas ir vismazāk jutīga pret temperatūras izmaiņām. Piemēram, palielinoties temperatūrai par 5 °C no 25 līdz 30 °C, pieaugumu blīvuma vērtībā nenovēro. Tiek uzskatīts, ka blīvums ir lineāri atkarīgs no piemaisījumu masas %, piemēram, 20 masas % ūdens daudzuma [bmim][BF<sub>4</sub>] rada blīvuma samazināšanos tikai par 4 % [1].

#### *Polaritāte*

Šķīdinātāju polaritāti definē kā kopējo solvatēšanas spēju (vai solvatācijas spēku), kas ietekmē ķīmisko līdzsvaru, reakcijas ātrumu un izšķīdināto vielu molekulas to pamata un ierosinātajos stāvokļos, kas atbild par gaismas absorbciju dažādos viļņu garumu apgabalos [89,90].

Šī kopējā solvatācijas spēja ir atkarīga no visām iespējamajām nespecifiskajām [momentāno dipolu/inducēto dipolu spēki (dispersijas jeb Londona spēki), dipolu/inducēto dipolu spēki (inducētie jeb Debaja spēki), dipolu/dipolu spēki (orientācijas jeb Kīsona spēki), jonu/dipolu spēki (Kulona spēki)] un specifiskajām [HSD un/vai HSA mijiedarbība, EPD/EPA, jeb lādiņa pārnese mijiedarbība, solvofobā mijiedarbība (tikai augsti strukturētiem šķīdinātājiem, piemēram, ūdenim)] iekšmolekulārajām šķīdinātājs/izšķīdusī viela mijiedarbībām, ieskaitot arī tās, kas veidojas starp šķīdinātāju un izšķīdusī vielas dažādiem pārejas stāvokļiem [89].

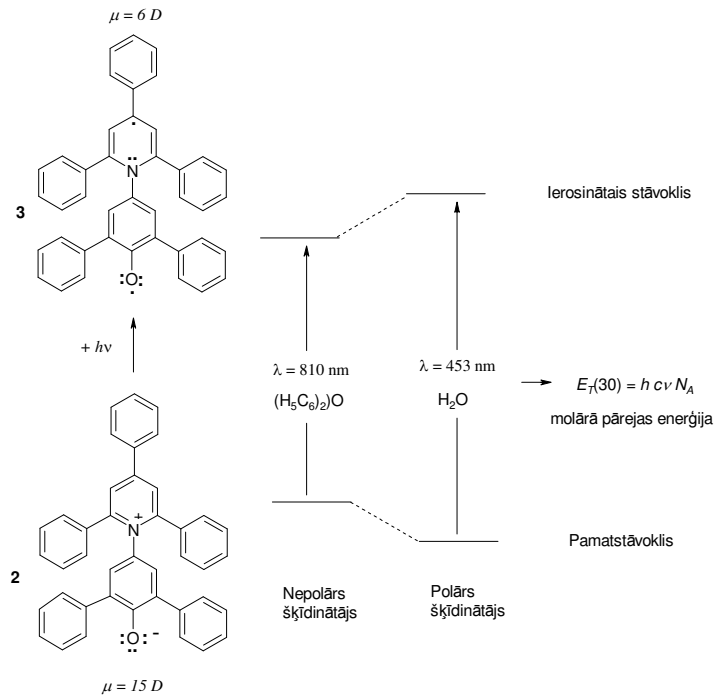
Polaritāte ir viens no šķīdinātāju raksturlielumiem, kuru kvantitatīvi ir ļoti grūti vai pat neiespējami noteikt, jo kopējās īpašības ir atkarīgas no daudzām mikroskopiskām mijiedarbībām.

Šādi definētu polaritāti nevar aprakstīt tikai ar vienu noteiktu fizikālu parametru, piemēram, dipola momentu ( $\mu$ ), dielektrisko konstanti ( $\epsilon_r$ ) vai refrakcijas koeficientu ( $n_D$ ). Šķīdinātāja polaritāti daudz labāk apraksta empīriski iegūtie molekulārie mikroskopiskie šķīdinātāju parametri, kas iegūti no atbilstošiem šķīdinātāja atkarīgiem references procesiem, kur individuālas šķīdinātāja molekulas ar references savienojumu veido ciešu vai vaļēju solvatācijas čaulu. Rūpīgi izvēlēts, labi saprasts, pietiekami jutīgs references process un atbilstoši iegūtais empīriskais parametrs atspoguļo kopumu no iespējamām šķīdinātājs/izšķīdusī viela mijiedarbībām [89].

Molekulāro un jonu šķīdumu polaritātes noteikšanai plaši izmanto UV/VIS spektroskopiju, un ir izveidotas vairākas skalas [17], kurās par references materiāliem izmanto aizvietota piridīnija *N*-fenolāta betaīnu (2) (Reiharta krāsvielu (30)) [89-95], 4-nitronanilīnu un līdzīgus savienojumus (Kamleta-Tafta parametri) [91,93,96-98], Nīlas sarkano [92,99], acetilacetatonotetrametiletilēn-

diamīnvara(II) tetrafenilborātu [94], policikliskos aromātiskos ogļūdeņražus un fluorescentos materiālus [100]. Visvairāk lietotais references materiāls ir Reiharta krāsviela (30).

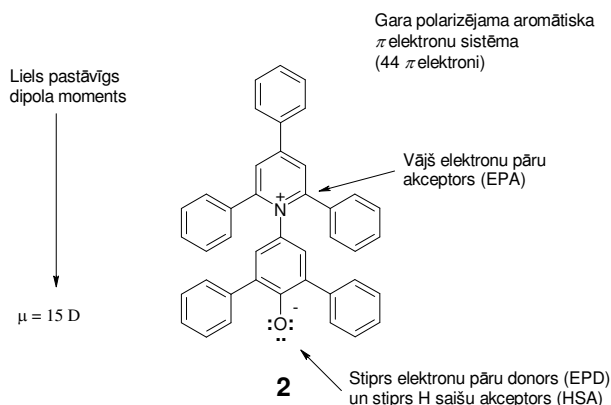
Sevišķi liels aizvietotā piridīnija *N*-fenolāta betaīna negatīvais solvatohromisms novērots starp solvatēto dipolāro pamatstāvokli ( $\mu \approx 15$  D) (2) un daudz mazāk polāro ierosināto stāvokli ( $\mu \approx 6$  D) (3). Pieaugot šķīdinātāja polaritātei, vairāk tiek stabilizēts dipolārais pamatstāvoklis nekā mazāk polārais ierosinātais stāvoklis, kas drīzāk tiek destabilizēts. Tā rezultātā iekšmolekulārās lādiņa pārejas absorbcijas joslas novirzās hipsohromi par  $9730 \text{ cm}^{-1}$  (357 nm) no  $\lambda_{\text{max}} = 810 \text{ nm}$  (difenilēterī) līdz  $\lambda_{\text{max}} = 453 \text{ nm}$  (ūdenī) (1.1. attēls).



1.1. att. Reiharta krāsviela (30) pamat- un ierosinātā stāvoklī.

Reiharta krāsvielai (30) (2) piemītošās īpašības ļauj mērīt dažādas šķīdinātāja/izšķīdušās vielas mijiedarbības: 1) tā uzrāda pastāvīgu dipola momentu, kas ir atbildīgs par nespecifiskām dipola/dipola, dipola/inducētā dipola mijiedarbībām starp šķīdinātāju un izšķīdušo vielu; 2) tai ir gara polarizēta aromātiska  $\pi$  elektronu sistēma (44  $\pi$  elektroni), kas ir atbildīga par nespecifiskām dispersijas mijiedarbībām; 3) fenolāta skābekļa atoma dēļ, kas ir spēcīgs elektronu pāru donors vai ūdeņraža saišu akceptors, ir iespējama ūdeņraža saišu veidošanās ar HSD (ūdeņraža saišu donoru „protonu”) šķīdinātāju. Pozitīvais lādiņš piridīnija ciklā ir delokalizēts un stēriski aizsegts ar trim fenilgrupām, tāpēc piridīnija cikls neuzrāda elektronu pāru akceptorās (EPA) īpašības. Tādējādi šķīdinātāju EPD īpašības (Luisa bazicitāte) ar šo krāsvielu netiek reģistrētas (1.2. att.).





1.2. att. Piridīnija *N*-fenolāta betaīna iespējamās sadarbības ar šķīdinātāju.

Reiharta krāsvielas (30) redzamās gaismas absorbcijas var izmantot kā šķīdinātāja atkarīgu references procesu, nosakot empīriski šķīdinātāju polaritātes skalu ( $E_T(30)$  skala). Šīs  $E_T(30)$  vērtības tiek definētas kā betaīna krāsas molārās pāreju enerģijas ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ}$ ), kas ir mērītas istabas temperatūrā ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) atmosfēras spiedienā ( $1 \text{ bar}$ ) dažādos šķīdinātājos un aprēķinātas pēc vienādojuma (1.6):

$$E_T(30) \left( \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) = h\nu N_A = 2,8591 \cdot 10^{-3} \cdot \nu \left( \frac{1}{\text{cm}} \right) = \frac{28591}{\lambda_{\text{max}} \text{ (nm)}} \quad (1.6)$$

kur:  $h$  – Planka konstante, ( $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ )  
 $c$  – gaismas ātrums, ( $299\,792\,458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $\nu$  – absorbētās gaismas frekvence, ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $\lambda_{\text{max}}$  – viļņa garums absorbcijas maksimumā, (nm)  
 $N_A$  – Avagadro skaitlis, ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

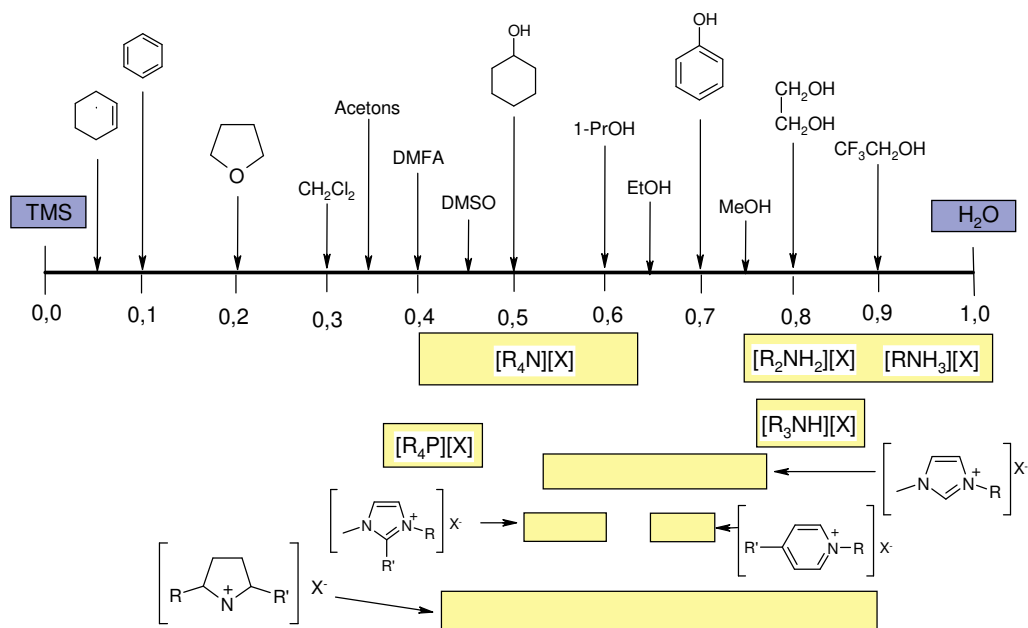
Tā kā  $E_T(30)$  skalas mērvienības neatbilst SI sistēmai, tad, lai izvairītos no vērtību pārrēķināšanas uz  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 1983. gadā tika ieviesta bezdimensionāla normalizētā šķīdinātāju polaritātes skala  $E_T^N$ , kuru aprēķina pēc sekojoša vienādojuma (1.7):

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{šķ.}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{šķ.}) - 30,7}{32,4} \quad (1.7)$$

kur: TMS – tetrametilsilāns,  $E_T^N(\text{ūdenim}) = 1$ ,  $E_T^N(\text{TMS}) = 0$

$E_T^N$  vērtības ir noteiktas aptuveni 360 šķīdinātājiem, binārajām un pat kvartārām šķīdinātāju sistēmām. Šie un citi šķīdinātāju polaritātes empīriskie parametri tiek veiksmīgi izmantoti šķīdinātāju ietekmes uz ķīmisko līdzsvaru, reakcijas ātrumu un absorbciju spektru novērtēšanā, kā arī korelāciju analīzēs [89,90].

Dažu šķīdinātāju  $E_T^N$  vērtības atspoguļotas 1.3. attēlā.



1.3. att.  $E_T^N$  vērtības dažiem molekulārajiem šķīdinātājiem un jonu šķīdriem.

1.3. attēlā šķīdinātāju polaritāte palielinās virzienā no kreisās uz labo pusi.

Polaritātes mērīšanai vēl izmanto tādas metodes kā hromatogrāfiju, KMR, IS, UV/VIS spektroskopijas, fluoroskopiju, refrakcijas koeficientus, organiskās un fotoķīmiskās reakcijas, termodinamiskos mērījumus un to atbilstošās skalas [89]. Mūsdienās tomēr JŠ polaritātes mērījumiem visbiežāk izmanto UV/VIS absorbcijas spektrus, lietojot piridīnija *N*-fenolāta betaīna krāsvielu. Jonu šķīdriem  $E_T(30)$  vērtības atrodas robežās 42–63 kcal·mol<sup>-1</sup> ( $E_T^N \approx 0,35$ –1,00), kas ir salīdzināmi ar dipolāriem ne-HSD un dipolāriem HSD šķīdinātājiem (1.3. tabula).

1.3. tabula

Jonu šķīdriem polaritāte, izteikta ar  $E_T$  un  $E_T^N$  lielumiem

Jonu šķīdri	Struktūra	$E_T$ , kcal·mol <sup>-1</sup> un $E_T^N$ intervāls	Vidējā vērtība	Molekulārie šķīdri ar līdzīgām $E_T$ vērtībām, kcal·mol <sup>-1</sup>
Pirmējie un otrējie alkilamonija sāļi	$[N_{H,H,H,R}][X]$ , $[N_{H,H,R,R}][X]$	57–66 (0,81–1,1)	61 (0,94)	H <sub>2</sub> O ( $E_T=63$ ), CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH ( $E_T=60$ )
Trešējie trialkilamonija sāļi	$[N_{H,R,R,R}][X]$	57 (0,81)	57 (0,81)	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH ( $E_T=56$ ), HCONH <sub>2</sub> ( $E_T=56$ )
Četraizvietoti tetraalkilamonija sāļi	$[N_{R,R,R,R}][X]$	43–51 (0,38–0,63)	47 (0,50)	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( $E_T=47$ ), CH <sub>3</sub> CN ( $E_T=46$ ), DMSO ( $E_T=45$ )
Četraizvietoti tetraalkilfosfonija sāļi	$[P_{R,R,R,R}][X]$	42–45 (0,35–0,44)	43 (0,38)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO ( $E_T=42$ ), DMFA ( $E_T=43$ )
1-Metil-3-alkilimidazolija sāļi	$[Rmim][X]$	48–55 (0,53–0,75)	52 (0,66)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( $E_T=52$ ), CH <sub>3</sub> CONHCH <sub>3</sub> ( $E_T=52$ )
1-Metil-2,3-dialkilimidazolija sāļi	$[RR'mim][X]$	47–49 (0,50–0,56)	48 (0,53)	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> ( $E_T=48$ ), C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH ( $E_T=48,5$ )
1-Alkil- un 1,4-dialkilpiridīnija sāļi	$[RR'Py][X]$	51–53 (0,63–0,69)	52 (0,66)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( $E_T=52$ ), CH <sub>3</sub> CONHCH <sub>3</sub> ( $E_T=52$ )
1-Metil-1-alkilpirolidīnija sāļi	$[Rmpyr][X]$	43–60 (0,38–0,90)	53 (0,69)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( $E_T=52$ ), CH <sub>3</sub> CONHCH <sub>3</sub> ( $E_T=52$ )

Jāpiebilst, ka piemaisījumi var būtiski ietekmēt jonu šķidrumu  $E_T^N$  vērtības. Tā, piemēram, mitram [bmim][PF<sub>6</sub>], kas satur aptuveni 0,15 mol·L<sup>-1</sup> ūdens,  $E_T(30)$  vērtība ir 52,9 kcal·mol<sup>-1</sup> ( $E_T^N = 0,685$ ), savukārt pēc vairāku stundu žāvēšanas vakuumā 70 °C jonu šķidrumam, kas satur 0,006 mol·L<sup>-1</sup> ūdens (mitrums noteikts ar Karla–Fišera titrēšanas metodi)  $E_T(30)$  vērtība mainās uz 52,3 kcal·mol<sup>-1</sup> ( $E_T^N = 0,667$ ).

Bēra–Lamberta likums darbojas Reiharta krāsvielas koncentrācijas robežās no 50–500 μmol·L<sup>-1</sup> jonu šķidrumā, ko apstiprināja pētījumi ar [bmim][PF<sub>6</sub>] JŠ. Šādā koncentrācijas intervālā absorbcijas maksimums mainās par 1 nm. Parasti spektroskopiskiem mērījumiem izmanto betaīna krāsvielas šķīdumu jonu šķidrumos koncentrācijās zem 500 μmol·L<sup>-1</sup>.

Dažu jonu un molekulāro šķīdumu  $E_T^N$  vērtības ievietotas 1.3. tabulā. Tajā redzams, ka monoalkilamonija sāļiem šīs vērtības ir augstas, tuvas vienam ( $E_T^N(\text{H}_2\text{O}) = 1$ ), savukārt tetraalkilamonija sāļiem tās ir zemākas. [bmim] dažādiem sāļiem tās atrodas robežās no 0,6 līdz 0,7 vienībām, kas atbilst etanola un metanola  $E_T^N$  vērtībām attiecīgi, pie tam tās mainās, aizvietojot anjonu pret citu [89-95].

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

Jonu šķīdumus raksturo arī ar Kamleta–Tafta parametriem  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$ , kuru noteikšanai izmanto attiecīgo krāsvielu UV/VIS spektru joslu nobīdes, šķīdinātāju solvatochromās iedarbības dēļ. Parametrs  $\beta$  raksturo šķīdinātāja bazicitāti (ūdeņraža saišu akceptorās īpašības (HSA)),  $\alpha$  – šķīdinātāja aciditāti (ūdeņraža saišu donorās īpašības (HSD)), savukārt parametrs  $\pi^*$  raksturo šķīdinātāja polaritāti un polarizējamību. Šie trīs parametri aprēķināti pēc Kamleta un Tafta piedāvātās solvatochromās salīdzināšanas metodes, izmantojot tādas krāsvielas kā 4-nitroanilīns, *N,N*-diētil-4-nitroanilīns u. c. [91,96-98]. Dažu jonu un molekulāro šķīdumu parametru  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  vērtības sakopotas 1.4. tabulā.

1.4. tabula

Jonu un molekulāro šķīdumu parametru  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  vērtības

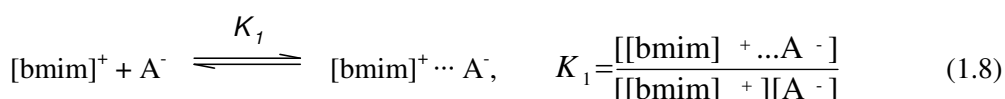
Nr.	Viela	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$	Nr.	Viela	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$
1	H <sub>2</sub> O	1,17	0,470	1,09	12	[omim][PF <sub>6</sub> ]	0,58	0,46	0,88
2	[N <sub>H,H,H,2</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	0,850	0,460	1,24	13	[omim][Cl]	0,33	0,90	1,09
3	[N <sub>H,4,4,4</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	0,840	-	0,970	14	[C <sub>4</sub> Py][NTf <sub>2</sub> ]	0,427	0,252	0,954
4	CH <sub>3</sub> OH	1,05	0,610	0,730	15	[bmmim][BF <sub>4</sub> ]	0,402	0,363	1,08
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,75	0,750	0,540	17	[bmmim][NTf <sub>2</sub> ]	0,381	0,239	1,01
6	[bmim][SbF <sub>4</sub> ]	0,639	0,146	1,04	16	CH <sub>3</sub> CN	0,350	0,370	0,799
7	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	0,634	0,207	1,03	18	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	0,202	0,539	0,704
8	[bmim][OTf]	0,625	0,464	1,01	19	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,042	-0,014	0,791
9	[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	0,617	0,243	0,984	20	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,27
10	[bmim][Cl]	0,410	0,950	1,17	21	Toluols	-0,213	0,077	0,532
11	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	0,373	0,720	1,09	22	Cikloheksāns	0,00	0,00	0,00

$\alpha$  Vērtības lielākā mērā ir atkarīgas no katjona dabas, bet ir vērojama arī neliela anjona ietekme. [bmim]<sup>+</sup> katjona  $\alpha$  vērtības ir augstas, jo visi trīs imidazolija gredzena ūdeņraža atomi uzrāda

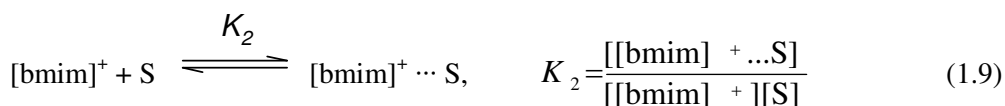
skābas īpašības, un šie JŠ attiecībā pret izšķīdināto vielu lielā mērā uzrādīs elektronakceptorās īpašības (ūdeņraža saišu donorās īpašības). [bmim]<sup>+</sup> katjons uzrāda daudz zemākas  $\alpha$  vērtības, jo imidazolija gredzenā C<sub>2</sub>-H atoms ir aizvietots ar metilgrupu, tādējādi samazinās skābo ūdeņraža atomu skaits un līdz ar to arī samazinās kopējā katjona aciditāte. [C<sub>4</sub>Py][NTf<sub>2</sub>] ir mazliet augstāka  $\alpha$  vērtība salīdzinoši ar [bmim][NTf<sub>2</sub>], jo Py molekulā ir lielāks protonu skaits, kas ir spējīgi sadarboties ar paraugu. Augstas  $\alpha$  vērtības ir arī [N<sub>H,H,H,R</sub>] sāļiem, jo katjons satur skābas N-H saites. Ūdeņraža saišu donorās īpašības amonija katjoniem ir augstākas nekā to atbilstošajiem neitrālajiem amīniem, jo papildus parādās arī spēcīga Kulona spēku iedarbība.

[bmim]<sup>+</sup> sāļu gadījumā ir skaidri saskatāma anjona ietekme uz JŠ  $\alpha$  vērtībām (1.4. tabula, Nr. 6–11). Palielinoties anjona bazicitātei (pieaugot  $\beta$  vērtībai), novēro tendenci samazināties JŠ spējai mijiedarboties kā ūdeņraža saišu donoram (samazinās  $\alpha$  vērtības). Šo tendenci skaidro ar līdzsvara konstantēm starp katjonu un anjonu un katjonu un izšķīdināto krāsvielu.

$\alpha$  Vērtības ir atkarīgas no JŠ katjona spējas mijiedarboties kā ūdeņraža saišu donoram, savukārt šīs mijiedarbības stiprums ir cieši saistīts ar anjona bazicitāti (anjonu spēju darboties kā ūdeņraža saišu akceptoram). Šo efektu var aprakstīt ar diviem līdzsvāriem: katjons mijiedarbojas ar anjonu (A<sup>-</sup>) (1.8):



Katjons mijiedarbojas ar JŠ izšķīdināto vielu (S) (1.9).



[bmim]<sup>+</sup>⋯S kompleksa koncentrācija ir atkarīga no līdzsvara konstantes K<sub>2</sub>. Pieaugot anjona bāziskumam, palielinās K<sub>1</sub> vērtība, līdz ar to samazinās brīvo, nesaistīto [bmim]<sup>+</sup> katjonu koncentrācija. Tā kā līdzsvara konstante K<sub>2</sub> ir atkarīga no nesaistīto [bmim]<sup>+</sup> katjonu koncentrācijas, tad arī šī vērtība samazinās, pieaugot anjona bāziskumam, un rezultātā samazinās [bmim]<sup>+</sup>⋯S kompleksa koncentrācija.

Kamleta-Tafta parametrs  $\beta$  raksturo šķīdinātāja bazicitāti. JŠ  $\beta$  vērtības galvenokārt nosaka anjons. Ja anjons ir stipras skābes konjugētā bāze, tad šīs vērtības ir zemas, salīdzinoši ar citiem šķīdinātājiem. JŠ šīs vērtības pārsvarā nav lielākas par acetona  $\beta$  lielumu un ir salīdzināmas ar acetonitrilu, kas tiek uzskatīts par elektronu pāru donoru šķīdinātāju. JŠ  $\beta$  vērtības ir apgriezti proporcionālas anjona saistītās skābes stiprumam. Šīs vērtības nelielā mērā ietekmē arī katjons, kā tas redzams JŠ gadījumos ar [NTf<sub>2</sub>] anjonu (1.4. tabula, Nr. 9,14,17).

Visu JŠ  $\pi^*$  vērtības ir augstas, salīdzinot tās ar organiskajiem šķīdinātājiem. Kaut gan starpības starp šīm vērtībām nav lielas, tomēr ietekme ir manāma gan katjonam, gan anjonam atsevišķi. Ja anjonā lādiņš kļūst delokalizētāks pa vairākiem atomiem,  $\pi^*$  vērtība samazinās, jo pavājinās Kulona spēki starp JŠ un krāsvielu, savukārt, palielinoties lādiņa delokalizētajai sistēmai katjona molekulā,

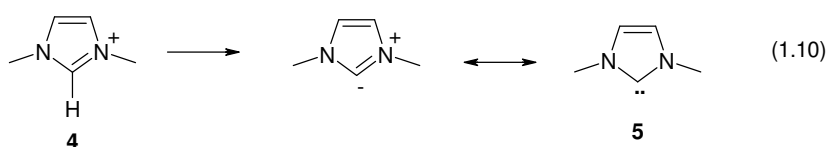
pieaug vielas polarizējamība. Vielām ar delokalizētu  $\pi$  elektronu sistēmu raksturīgas augstas  $\pi^*$  vērtības, 1.4. tabulā to skaidri var redzēt toluola un cikloheksāna molekulām attiecīgi.

#### 1.1.4. Jonu šķidrumu reaģētspēja

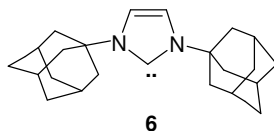
Daudziem jonu šķidrumiem ir novērota reaģētspēja ar noteiktiem pētāmo reakciju substrātiem vai reaģentiem, parādot to negaidītu katalītisko aktivitāti un veidojot dažādus blakusproduktus [25].

##### Jonu šķidruma katjona reaģētspēja

Ir zināms, ka 1,3-dialkilimidazolijs katjonam **4** ir skāba daba. Protons, kas atrodas pie  $C_2$ -atoma starp diviem slāpekļa atomiem, ir viegli atraujams, un tādējādi veidojas karbēna rindas savienojums **5** (1.10) [102,103]. Imidazolijs katjona  $pK_a$  vērtība DMSO un  $H_2O$  šķīdumos ir noteikta 21–24 [25].



Piemēram, 1,3-di-(1-adamantylimidazol)-2-ilidēns (**6**) ir *N*-heterociklisks karbēns, kas ir stabils un izolēts no reakcijas vides, deprotonējot imidazolijs sāli [104].



1,3-Dialkilimidazolijs sāļu  $C_2$ -H saites skābums un *N*-heterociklisko karbēnu bazicitāte būtiski ietekmē šādu jonu šķidrumu īpašības. Tāpēc var secināt, ka jonu šķidrumi uz imidazolijs bāzes ir nestabili bāziskos apstākļos.

Neaizvietoti  $C_2$ - vietā imidazolijs rindas jonu šķidrumi diemžēl nav inerti šķīdinātāji Bailisa–Hilmana [41,105], Heka [106] u. tml. reakcijās.

Jonu šķidrumi, kas satur imidazolijs katjonu un fenilgrupu pie  $C_2$ - atoma, ir stabili pret dažādām stiprām bāzēm. Tas varētu atrisināt problēmu, kas saistīta ar imidazola rindas karbēnu veidošanos [25,107].

Tā kā imidazolijs katjons ir aromātiskas dabas jons, tas var stāties elektrofilās aizvietošanas reakcijās ar reaģentu. Ir aprakstīts, ka jonu šķidrumus var izmantot kā nitrējošos aģentus aromātiskām sistēmām. Sākumā  $[NO_2][BF_4]$  tiek kombinēts ar [emim] rindas jonu šķidrumu, lai izveidotu reaģētspējīgu sistēmu. Pievienojot hloralumināta,  $BF_4^-$  vai  $PF_6^-$  anjonus, tika novērota JŠ imidazolijs gredzena nitrēšana  $C_4$ - vai  $C_5$ - vietā, lai gan [emim][OTf] izrādījās inerts pret šādu nitrēšanu. Būtiski ir izvēlēties inerti katjonu visos šādos gadījumos [25].

### *Jonu šķidruma anjona reakcijas*

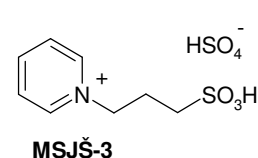
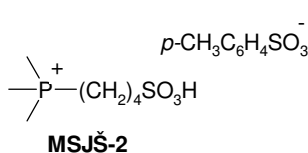
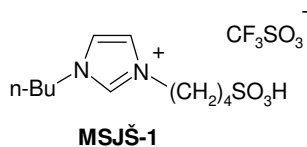
Daudzi jonu šķidrums stipri līdzinās fāžu pārnese katalizatoriem. Literatūrā ir minētas arī to priekšrocības nukleofilās aizvietošanas reakcijās [25].

Ja JŠ anjons ir nukleofils, tad tas veido ūdeņraža saites ar katjonu. Piemēram, jonu šķidrums uz imidazolijs bāzes C<sub>2</sub>-H veido stipras ūdeņraža saites ar tādiem anjoniem kā Cl<sup>-</sup> [3]. Šādas pārvērtības notiek ar visiem jonu šķidrums uz imidazolijs bāzes, kam nav C<sub>2</sub>- aizvietotāja. Piemēram, [bmim][BF<sub>4</sub>] jonu šķidruma anjona nukleofilītāte mainīsies, ja [bmim]<sup>+</sup> katjonu apmainīs ar liela izmēra [N<sub>8,8,8,8</sub>] katjonu, kas ir daudz vājāks protonu donors. Skābekli saturoši anjoni, kā MeOCO<sub>2</sub><sup>-</sup> un AcO<sup>-</sup> arī veido ūdeņraža saites ar C<sub>2</sub>-H imidazolijs gredzenu. Tādējādi, ja šāds jonu šķidrums tiek izmantots par vidi reakcijās ar nukleofilajiem reaģentiem, tad ūdeņraža saišu veidošanās ar nukleofilo reaģentu var samazināt reakciju ātrums [25]. Jonu šķidrums var ietekmēt arī amīnu [108], halogēnīdanjonu [109,110] un ūdens [25] nukleofilītāti.

Pētot jonu šķidrumu ietekmi uz arēndiazonija sāļu reaģētspēju, noskaidrots, ka šī procesa veikšanai var izmantot arī jonu šķidrums. Jonu šķidruma anjons var kalpot arī par nukleofilo reaģentu diazonija sāls sadalīšanās procesā [25].

### *Skābie un bāziskie jonu šķidrums*

Mērķa specifiskie jonu šķidrums (MSJŠ) pilda netikai šķīdinātāja, bet arī katalizatora funkcijas. Etilamonija nitrāts ir pats pirmais piemērs no Brensteda skābajiem jonu šķidrums. Tomēr, tikai pēdējā desmitgadē Brensteda skābie jonu šķidrums tiek uzskatīti par specifiskiem katalizatoriem, reaģentiem un/vai šķīdinātājiem organiskajā sintēzē (piem., **MSJŠ-1-3**).



Šādus MSJŠ var izmantot esterifikācijas, ēteru veidošanās reakcijās, pinakola–pinakolīna pārgrupēšanās reakcijās, Bekmana pārgrupēšanā u.c. [25,71,73-76]. Ir iegūts un izmantots arī stabils jonu šķidrums [bmim][OH], kas veiksmīgi izmantots kā katalizators Mihaela pievienošanas reakcijā [40].

Daži jonu šķidrums, kas pievienoti reakcijas vidē kā katalizatori, var būt arī reaģenti un šķīdinātāji. Tādos gadījumos ir novērota lielāka selektivitāte vai lielāki iznākumi. Piemēram, stilbēna vai stirola reakcijā ar Cl<sub>2</sub> [bmim][Br] jonu šķidrums bromhlorīdi, iespējams, tika iegūti no BrCl<sub>2</sub><sup>-</sup> joniem. Tas liek secināt, ka X<sub>3</sub><sup>-</sup> saturoši jonu šķidrums var kalpot kā halogēnjoši reaģenti. [bmim][Br<sub>3</sub>] un [hmim][Br<sub>3</sub>] ir tiešām efektīvi izmantoti kā bromējoši reaģenti aromātiskajās sistēmās [25,48,49].

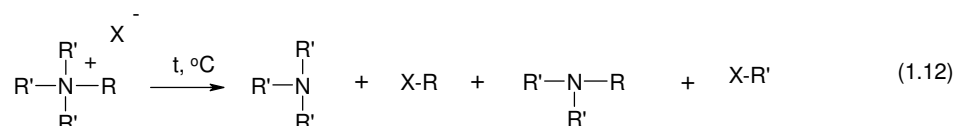
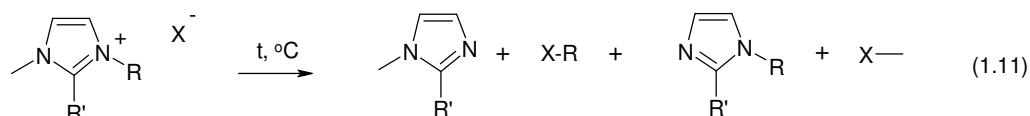
Jonu šķidrumu ar tiocianāta anjonu [bmim][SCN] izmanto alkilhalogēnīdu pārvēršanai alkiltiocianātos istabas temperatūrā. Jonu šķidrums šajā gadījumā ir gan reaģents, gan šķīdinātājs, un

reakcijas beigās tas pārvēršas par jonu šķidrumu ar anjonu  $X^-$ . Bez tam jonu šķidrumu var atgūt, pievienojot KSCN reakcijas maisījumam [25].

Līdzīga reakcija ir hlora aizvietošana ar cianīdjonu alkilhlorīdos. Tā arī ir nukleofīlās aizvietošanas reakcija, un bieži tiek veikta ar fāžu pārnese katalizatoriem. Izmantojot jonu šķidrumu, piemēram, [bmim][PF<sub>6</sub>], tas izpilda gan šķīdinātāja, gan katalizatora lomu. Jonu šķidrumu lielā katjonu izmēra dēļ, tie ir ļoti piemēroti reakcijām, kuras veic ar fāžu pārnese katalizatoriem [25,34].

#### *Jonu šķidrumu sadalīšanās reakcijas*

Viena no jonu šķidrumu labajām īpašībām ir to plašais šķidrā agregātstāvokļa diapazons un augstā termiskā stabilitāte, kas ļauj tos izmantot paaugstinātās temperatūrās. Visbiežāk kā šķīdinātājus izmanto jonu šķidrumus uz di- vai tri- alkilimidazolija, piridīnija, tetra-alkilamonija vai tetra-alkilfosfonija katjonu bāzes. Visos gadījumos jonu šķidruma anjona nukleofīlās reakcijas dēļ ar jonu šķidruma katjona reaģētspējīgāko vietu ir iespējama atgriezeniska reakcija, iegūstot neitrālus produktus. Piemēram, ir labi zināmas alkilgrupu atšķelšanas reakcijas no 1,2-dialkil-3-metilimidazolija jonu šķidruma katjona, kur veidojas divi dažādi neitrāli imidazoli (1.11). Tetraalkilamonija jonu šķidrums ar dažādiem aizvietotājiem šādā reakcijā veido dažādus trešējos amīnus (1.12).



JŠ sadalīšanās temperatūra un ātrums lielākoties ir atkarīgi no anjona nukleofilitātes, un JŠ, kas satur halogenīdanjonu, ir lielāka tieksme uz šādām reakcijām. Fosfonija halogenīdi dealkilējas mazāk. Ja jonu šķidrumam pievieno citus nukleofilus anjonu reaģentus, tad tie var ietekmēt jonu šķidruma sadalīšanos. Eliminācijas reakcijas sevišķi labi noris paaugstinātā temperatūrā. Četraizvietotā amonija sāļu degradācija ir sen pazīstama kā Hofmana eliminācijas reakcija, kurā veidojas terminālais alkēns un amīns. Reakcija F<sup>-</sup> jonu klātbūtnē notiek ātrāk. Kamēr uz fosfonija jona balstītie jonu šķidrumi ir mazāk tendēti uz termisko sadalīšanos, O<sub>2</sub> klātbūtnē var veidoties fosfina oksīdi.

Ir izpētīts, ka arī ultraskaņa var nelabvēlīgi iedarboties uz jonu šķidrumiem, izraisot to sadalīšanos. Jonu šķidrumi uz imidazolija bāzes [bmim][Cl], [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>] visos gadījumos ir nestabili pret ultraskaņas iedarbību, jo ultraskaņas laukā šķidruma krāsas no bezkrāsainas pāriet gaiši brūnā, un <sup>1</sup>H KMR spektros parādās jauni signāli imidazola protonu rezonanses rajonā [1,25].

Jonu šķidrums ūdenī var hidrolizēties. Jonu šķidrums, kas satur  $\text{PF}_6^-$  jonus, ir īpaši nestabils pret hidrolīzi, veidojot  $\text{PO}_4^{3-}$  un HF.  $\text{PF}_6^-$  anjonu hidrolīzes ātrums palielinās slāpekļskābes klātbūtnē [25,85,111].

Līdzīgi, jonu šķidrums ar alkilsulfātu anjoniem  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$  un  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$  reaģē ar ūdeni paaugstinātā temperatūrā, veidojot atbilstošos spirtus un hidrogēnsulfātu, kamēr garākas ķēdes homologi ir stabilāki pret hidrolīzi.

Jonu šķidrumiem kā organiskiem sāļiem ir tieksme arī uz oksidatīvo degradāciju, pārsvarā ar spēcīgiem oksidējošiem reaģentiem, tādiem kā  $\text{KMnO}_4$  un  $\text{O}_3$ . Eksperimenti pierāda, ka imidazolija un piridīnija rindas jonu šķidrums var tikt sagrauti, kombinējot UV radiāciju un fotokatalīzi [25].

Ir daudz literatūras datu, kuros minēta jonu šķidrumu izmantošana, vienlaicīgi izpildot šķīdinātāju, reaģentu vai katalizatoru lomu organiskajā sintēzē. Jā nebūt nav inerti daudzu reakciju apstākļos. Tāpēc, izvēloties jonu šķidrumu noteiktai sintēzei, nepieciešams izvērtēt visus iespējamās reakciju virzienus.

## 1.2. Molekulārās pārgrupēšanās reakcijas

Molekulāro pārgrupēšanās reakciju kopu veido liels skaits dažādu reakciju, kuras ir salīdzinoši maz pētītas jonu šķidrumu vidēs.

Par molekulārajām pārgrupēšanās reakcijām sauc reakcijas, kurās viena molekulas daļa pāriet no viena atoma pie otra vienas molekulas ietvaros. Biežāk sastopami gadījumi, kad šī grupa migrē pie blakus esošā atoma (1,2-pāriešana), bet dažos gadījumos molekulas fragments migrē lielākas distances. Molekulārajās pārgrupēšanās reakcijās trūkst viena un veidojas cita  $\sigma$  saite.



Atomu A sauc par migrācijas sākumu vietu, bet atomu B par migrācijas gala vietu. Migrējošā grupa Y var būt gan viens atoms, gan vairāku atomu kopa.

Visas molekulārās pārgrupēšanās reakcijas iedala divās lielās grupās: iekšmolekulārās un starpmolekulārās pārgrupēšanās reakcijās. Iekšmolekulārajās reakcijās migrējošā daļiņa Y, pārejot no atoma A pie B, pilnīgi neatšķeļas no atoma A, bet saglabā saistību ar A–B sistēmu. Migrācija notiek caur ciklisku pārejas stāvokli. Starpmolekulārās reakcijās, kurās migrējošā daļiņa pilnīgi atšķeļas no izejvielas molekulas un tikai tad ieņem savu vietu citā molekulā (pievienošanās–atšķelšanās reakcijas), Y grupa pilnīgi atdalās no A atoma un var pievienoties citas molekulas B atomam.

Iekšmolekulārās reakcijas tālāk iedala pēc migrācijas gala atoma. Izšķir četrus pārgrupēšanās veidus:

- *pārgrupēšanās pie elektrondeficīta centra.* Migrējošā grupa (Y) var pāriet ar saites A–Y elektronu pāri. Šādas pārgrupēšanās reakcijas sauc par nukleofilām pārgrupēšanās reakcijām. Migrējošā grupa tiek uzskatīta par nukleofīlu, kura ne vienmēr ir lādēta;



- *pārgrupēšanās pie elektronpārpalikuma centra.* Molekulas fragments migrē bez saites A–Y elektronu pāra. Šādas pārgrupēšanās reakcijas sauc par elektrofilām;
- *brīvo radikāļu pārgrupēšanās.* Molekulas fragments migrē ar vienu elektronu;
- *neitrālu  $\pi$  sistēmu pārgrupēšanās.*

Pirmās trīs – nukleofilās, elektrofilās un brīvo radikāļu pārgrupēšanās reakcijas notiek piesātinātās sistēmās, savukārt ceturtais reakciju tips novērots nepiesātinātās  $\pi$  sistēmās, ja reakciju aktivē termiski vai fotoķīmiski.

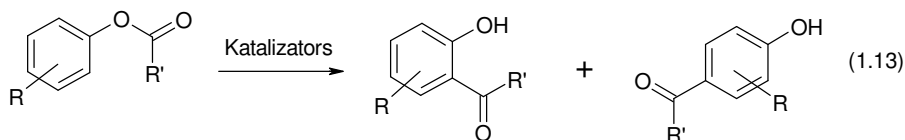
Nukleofilās 1,2 pārgrupēšanās ir daudz vairāk sastopamas nekā elektrofilās vai brīvo radikāļu 1,2 pārejas. Iemeslu tam varētu skaidrot ar pārejas stāvokļiem (vai dažos gadījumos, starpstāvokļiem). No molekulāro orbitāļu viedokļa nukleofilās pārgrupēšanās reakcijas ir visizdevīgākās.

Pārgrupēšanās reakcijas iedala arī pēc migrācijas sākuma un migrācijas gala vietas atomu veidiem. Nukleofilo pārgrupēšanās reakciju pie oglekļa elektrondeficīta atoma piemēri ir Vāgnera–Mērveina, norbornil–, pinakola–pinakolīna un līdzīgas reakcijas, Favorska, ciklu paplašināšanas un sašaurināšanas reakcijas, karbēnu pārgrupēšanās, Volfa, borānu pārvēršanās spirtos, aldehīdos un karbonskābēs. Hofmana, Kurciusa, Losena, Šmita, pārgrupēšanās reakcijas pieskaitāmas pie nukleofilām pārgrupēšanās reakcijām, kas satur elektrondeficītu slāpekli. Pie nukleofilām elektrondeficīta skābekļa pārgrupēšanās reakcijām pieskaita hidroperoksīdu, Baijera–Viligeru u.c. reakcijas.

Elektrofilās pārgrupēšanās reakcijas ir Stīvensa, Vitiga u. c., savukārt pie pārgrupēšanās reakcijām, kas saistītas ar  $\pi$  sistēmām, pieder tādas kā Koupa un Klaizena pārgrupēšanās reakcijas, kā arī Fišera indolu sintēze [112,113].

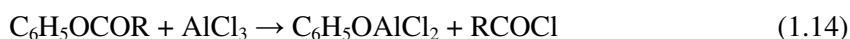
### 1.2.1. Frīsa pārgrupēšanās

Frīsa pārgrupēšanās ir Frīdeļa-Krafta reakcijas paveids, kur no arilesteriem iegūst 2- vai 4-hidroksiarilketonus, vai arī abu šo ketonu maisījumu, ja reaģentam pievieno katalizatoru, visbiežāk alumīnija hlorīdu (1.13) [114].

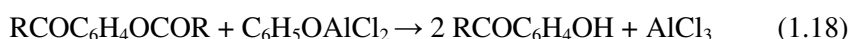
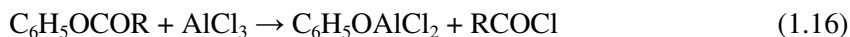


Frīsa pārgrupēšanās reakcijas mehānisms šobrīd vēl arvien nav pilnībā izpētīts [115]. Uzskata, ka tas ir pilnībā starpmolekulārs, pilnībā iekšmolekulārs vai daļēji starp- un iekšmolekulārs [113,116]. Iekšmolekulārajā pārgrupēšanās mehānismā uzskata, ka acilgrupa migrē tieši no skābekļa atoma pie gredzena C atoma caur  $\sigma$  vai  $\pi$  kompleksu [117,118,119]. Daļēji starp- un iekšmolekulārā Frīsa pārgrupēšanās mehānismā izvirza pieņēmumu, ka acilgrupa iekšmolekulāri migrē uz *o*-vietu caur  $\sigma$  vai  $\pi$  kompleksu, savukārt starpmolekulāri acilgrupa migrē uz *p*-vietu [120]. Starpmolekulārajā mehānismā pieņem divus variantus. Pirmkārt, estera reakcijā ar alumīnija hlorīdu veidojas

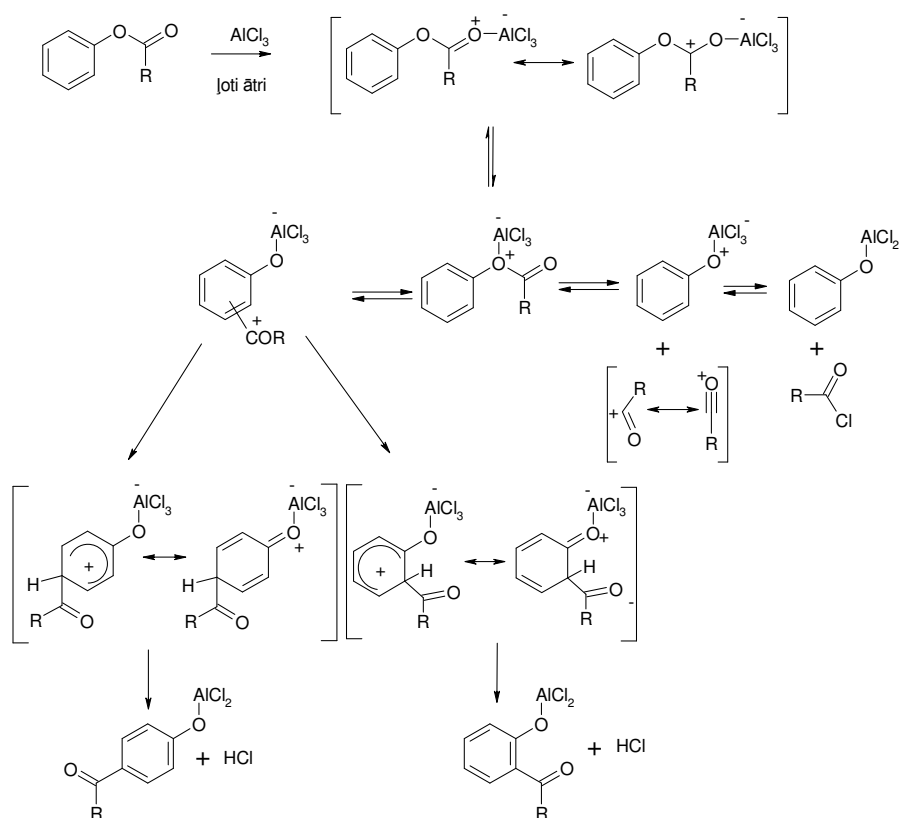
karbonskābes hlorīds vai acilkatjons, kas tālāk stājas aromātiskā gredzena acilēšanas reakcijā, orientējot to uz *o*- un *p*-vietu (1.14, 1.15) [121].



Otrkārt, bimolekulārajā mehānismā uzskata, ka arilestera molekula tiek acilēta ar otru fenilestera molekulu (1.16, 1.17, 1.18).



Vispārīgā veidā Frīsa pārgrupēšanās mehānismu var uzrakstīt sekojoši (1.2. shēma) [113,115,117]:



1.2. shēma. Frīsa pārgrupēšanās vispārīgais mehānisms.

Noteikti eksperimentālie dati var tikt apspriesti, lai pamatotu katru no šiem mehānismiem, bet vēl joprojām nav bijis iespējams pārliecinoši pierādīt kādu no tiem. Lai pierādītu starp- vai iekšmolekulāro Frīsa pārgrupēšanās mehānismu, tiek veikti krustmijas eksperimenti. Šajos eksperimentos reakcijai pievieno citu acilēties spējīgu arilsavienojumu vai acilējošo reaģentu un pēta reakcijas produktus. Arī ar šiem eksperimentiem ne vienmēr ir iespējams sniegt viennozīmīgu atbildi par reakcijas mehānismu. Ir veikti eksperimenti, kas apstiprina, ka pārgrupēšanās nenotiek no *o*-

hidroksiarilketona uz *m*- un *p*-hidroksiarilketoniem, kas vienlīdz noliedz iespējamo migrāciju caur  $\pi$  kompleksu [117].

Ir iespējams Frīsa pārgrupēšanās reakciju inducēt arī ar UV gaismu, kas neprasa papildus katalizatora līdzdalību. Tad šādu reakciju sauc par foto-Frīsa pārgrupēšanos [115].

Fenilestera struktūra nosaka to, vai Frīsa pārgrupēšanās reakcija notiks vai nē. Ja reakcija notiek ar specifisku esteru, produkts var būt vai nu *o*- vai *p*-hidroksifenilketons, vai arī abu produktu maisījums. Fenilgrupā aizvietoti arilesteri pārgrupējoties parasti veido vienu hidroksiketonu. 1-Naftilestero acilgrupa pārgrupējas pārsvarā uz 2- un 4-vietu, savukārt 2-naftilestero – uz 1-vietu [115].

Produkta *p/o* izomēru attiecība atkarīga ne tikai no estera struktūras, bet arī no temperatūras, šķīdinātāja un katalizatora molārajām attiecībām. Variējot ar pēdējiem trim faktoriem, bieži ir iespējams vadīt reakcijas gaitu tā, lai, izmantojot vienu un to pašu esteru, viens no iespējamajiem izomēriem būtu galvenais produkts.

#### *Temperatūras ietekme*

Temperatūrai ir būtiska ietekme uz Frīsa pārgrupēšanās reakcijām. Atkarībā no reakcijas temperatūras, ir iespējams iegūt noteikta pārgrupētā produkta saturu virs 80 %. Ir novērots, ka zemākās temperatūrās (>100 °C) vairāk veidojas *p*-izomērs, kas ir kinētikas kontrolēts produkts, savukārt temperatūrās virs 160 °C produktā vairāk konstatē termodinamikas kontrolēto *o*-produktu.

Mainot reakcijas temperatūru, ne vienmēr ir iespējams iegūt tikai vienu no diviem iespējamajiem produktiem. Ievērojamu ietekmi uz pārgrupēšanās reakcijām atstāj aizvietotāji. Piemēram, no augstākajiem *m*-krezola alifātiskajiem esteriem iegūst tikai *o*-hidroksifenilketonus pat zemās temperatūrās, savukārt no *o*-krezola esteriem iegūst *p*-hidroksifenilketonus kā galvenos produktus pat augstās temperatūrās. Daži autori uzver, ka *p/o* produktu attiecība samazinās, pieaugot reakcijas temperatūrai. 1-Naftilesteri, pārgrupējoties zemākās temperatūrās, veido galvenokārt 4-acilnaftolu-1, savukārt temperatūrās ap un virs 100 °C veidojas galvenokārt 2-acilnaftols-1. 2-Naftilesteri paaugstinātā temperatūrā veido 1-acilnaftolu-2 [115].

#### *Šķīdinātāja ietekme*

Šķīdinātāja veids var būtiski ietekmēt Frīsa pārgrupēšanās reakcijas norisi. Nitrobenzolā reakciju var izpildīt zemākā temperatūrā. Oglekļa disulfīdā Frīsa pārgrupēšanās reakciju izpilda specifiskā veidā: reakcijas sākums notiek šķīdinātājā, tad oglekļa disulfīds tiek aizdestilēts un reakcija tiek pabeigta, karsējot reakcijas maisījumu bez šķīdinātāja [115].

Fenilacetāta Frīsa pārgrupēšanās reakcijas produktu *p/o* izomēru sadalījums samazinās rindā: nitrobenzols (*p/o* = 1,56) > 1,2-dihloretāns (*p/o* = 0,41) > ogļūdeņraži (*p/o* = 0,077), pie nosacījuma, ka reakciju izpilda 80 °C temperatūrā, lietojot ekvimolārus estera un AlCl<sub>3</sub> daudzumus. Šis fakts varētu būt izskaidrojams ar pieņēmumu, ka šķīdinātājs, kas vieglāk veido kompleksus, reakciju vairāk

virzīs uz *p*-vietu, jo *o*-vieta ir stēriski traucētāka. Līdzīgu šķīdinātāja efektu uz *p/o* izomēru sadalījumu novēro fenola reakcijā ar kaprilhlorīdu: nitrobenzols > 1,2-dihloretāns > oglekļa disulfīds [117].

Veicot fenilkaprilāta pārgrupēšanos 70 °C, iegūtā *p*-hidroksifenilketona attiecība pret *orto*-izomēru ir lielāka nitrobenzolā nekā tetrahloretānā (71 % salīdzinājumā ar 63 %) [115].

#### *Estera un reaģenta attiecība*

*p/o* izomēru attiecību Frīsa pārgrupēšanā ietekmē arī arilestera un katalizatora molārās attiecības. Tā, piemēram, fenilacetāta pārgrupēšanās produktos konstatē *p/o* izomēru attiecību 2,93, ja estera un AlCl<sub>3</sub> molārās attiecības ir 1:0,5, bet 2,41, ja esteris un AlCl<sub>3</sub> ir ņemti molārajās attiecībās 1:1 un 10,1, ja esteris un AlCl<sub>3</sub> ņemti attiecībās 1:2, pie nosacījuma, ka reakciju izpilda nitrobenzolā 60 °C temperatūrā. Eksperimentos ar fenilkaprilātu un alumīnija hlorīdu ir iegūts vairāk *p*-hidroksifenilketona (63 % *p*-, 30 % *o*-izomēra), ja estera un AlCl<sub>3</sub> attiecība ir 1:2. Savukārt eksperimentos ar ekvimolārām reaģentu attiecībām iegūst diezgan līdzīgu izomēru sadalījumu (45 % *p*-, 33,5 % *o*-izomēra) [115].

Faktu, ka pieaugot katalizatora daudzumam, pieaug *p/o* izomēru attiecība, skaidro ar to, ka pieaug kompleksa veidošanās iespēja alumīnija hlorīdam ar migrējošo acilgrupu un fenola grupu, tādējādi *o*-vieta tiek stēriski vairāk aizsegta [117].

#### *Acilradikāļa un feniloksigrupas struktūras ietekme*

Fenilestera acilradikālis var būt alifātisks vai aromātisks. Alifātisko skābju esteri, piemēram, stearīnskābes esteri arī ir sekmīgi izmantoti Frīsa pārgrupēšanā. Pārgrupē halogēnetiķskābes, alkil-, alkoksi- un halogēnaizvietoto aromātisko skābju esterus, kā arī kanēļskābes esteri.

Rozenmunds un Šnūrs pētīja relatīvos Frīsa pārgrupēšanas reakciju ātrumus, izmantojot viena fenola atvasinājuma (timola) dažādus esterus. Viņu apkopotie novērojumi parāda acilgrupas reaģētspēju reakcijas ātruma samazināšanās virzienā:



Esteriem, kas satur mazāk reaģētspējīgas acilgrupas, to stabilitāte dažreiz ierobežo Frīsa pārgrupēšanās iespējamību. Piemēram,  $\alpha$ -naftola benzoāts nepiedalās Frīsa pārgrupēšanās reakcijā istabas temperatūrā. *p*-Krezolcinnamāts nepārgrupējas temperatūrās, kas zemākas par estera sadalīšanās temperatūru.

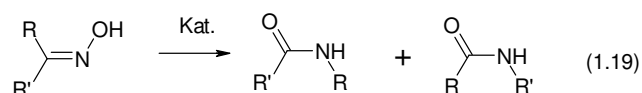
Noteiktiem fenolu alifātiskajiem esteriem, pieaugot acilgrupu lielumam, novēro vairāk *o*-hidroksifenilketona rašanos. Līdzīga tendence, bet mazāk izteikta, ir arī  $\alpha$ -naftola alifātisko skābju esteriem. *m*-Krezola alifātiskie esteri var tikt pārvērsti tikai par *p*-hidroksifenilketoniem. Pieaugot estera acilgrupas lielumam, pieaug arī tendence veidot *o*-hidroksifenilketonu, bet joprojām ir iespējams iegūt *p*-hidroksifenilketonus, kas satur ļoti garas acilgrupas. Piemēram, fenilpalmitāts un fenilstearāts veido *p*-hidroksiketonus (19,7 %; 21 %), ja reakcija notiek 70 °C alumīnija hlorīda klātienē tetrahloretāna vidē.

Estera fenola daļas struktūra ir svarīgākais faktors, kas nosaka, vai Frīsa pārgrupēšanās reakcija notiks un vai produkts saturēs galvenokārt *o*- vai *p*-hidroksifenilketonu. Šī faktora svarīgums tika atklāts, pārbaudot mono aizvietoto fenolu esteri pārgrupēšanās produktus. Ja fenola esterī ir kāda elektronakceptora grupa, tad tas parasti traucē Frīsa pārgrupēšanās reakcijas norisi. Piemēram, reakcija nenotiek, ja fenols satur nitro- vai benzoilgrupu *o*- vai *p*-stāvoklī; acetil- vai karboksilgrupa *o*-stāvoklī aizkavē reakciju, bet *p*-stāvoklī to traucē.

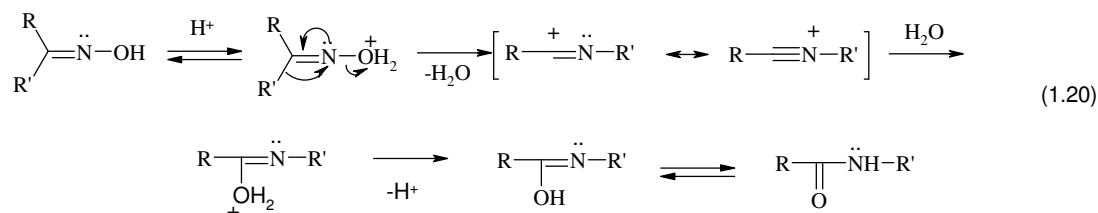
Ja fenilesteris satur vienkāršu alkilgrupu fenola gredzenā, tad tā ietekmē pārgrupēšanās virzienu. Aizvietotiem esteriem ar alkilgrupu vai halogēna atomu *p*-vietā ir novērots *p*-aizvietotāju efekts, kas ir acilgrupas migrācija tikai uz *o*-vietu; *o*-aizvietotāju efekts – acilgrupas migrācija tikai uz *p*-vietu – ir novērots vairākiem *o*-alkilfenilesteriem; *m*-aizvietotāju efekts ir novērots tikai *m*-krezola esteriem, kur acilgrupas migrāciju novēro tikai uz *o*-vietu [115,122].

### 1.2.2. Bekmana pārgrupēšanās

Oksīmi daudzu katalizatoru klātbūtnē pārgrupējas par skābju amīdiem (1.19).

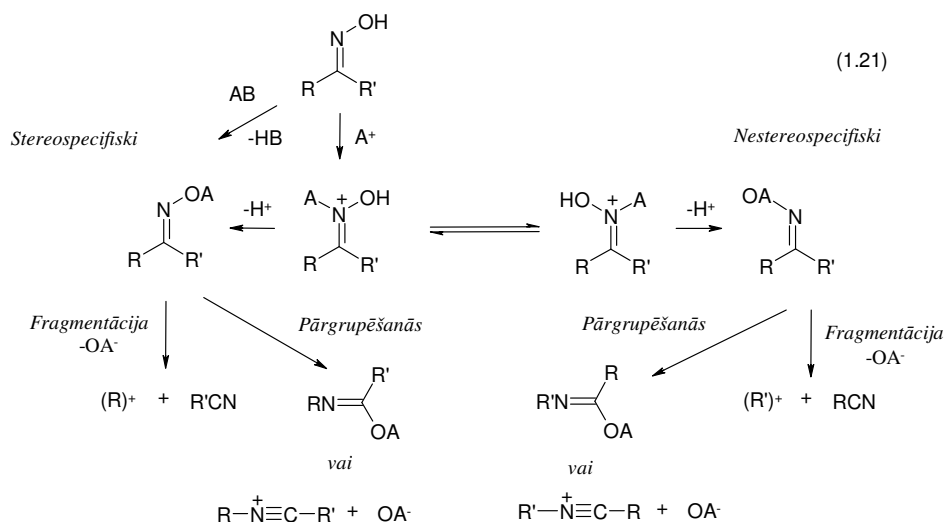


Oksīmus var pārgrupēt ar Bekmana maisījumu (acetanhidrīda, ledus etiķskābes un hlorūdeņraža maisījumu), minerālskābēm – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, polifosforskābi, Luisa skābēm, it īpaši ar BF<sub>3</sub>, *p*-toluolsulfonskābes hlorīdu, fosfora pentahlorīdu, tionilhlorīdu, silikagēlu, skudrskābi, u.c. Reakcijas mehānisms protonus saturošu katalizatoru gadījumā ir sekojošs (1.20):



Vispirms norit hidroksilgrupas protonēšanās. Pēc tam atšķeļas H<sub>2</sub>O molekula, un viens no aizvietotājiem iekšmolekulāri migrē pie elektrondeficīta slāpekļa atoma. Imīnija jonu saturošais starpprodukts saista hidroksilgrupu no ūdens molekulas un veido *N*-aizvietoto skābes amīdu [113,123].

Bekmana pārgrupēšanās, kas ir iekšmolekulāra reakcija, parasti migrē tā R grupa, kura var veidot stabilāku karbanjonu. Tomēr praksē ir pierādīts, ka daudzos oksīmos migrē tā R grupa, kas attiecībā pret hidroksilgrupu atrodas *anti*-stāvoklī. Ja oksīms satur dažādus aizvietotājus R, R', tad produkta maisījumā tomēr iegūst abus iespējamus amīdus. Daudzos gadījumos notiek oksīma izomerizēšanās pirms migrācijas. Atkarībā no tā, kādā stāvoklī ir novietota hidroksilgrupa attiecībā pret R vai R' (pie nosacījuma, ka R ≠ R'), var veidoties dažādas amīdu tautomērās formas. Ar *sin*- un *anti*- izomēriem notiek stereospecifiska pārgrupēšanās (1.21) [124]:



Bekmana pārgrupēšanā reakcijas ātrumu noteicošā stadija ir daļēja oksīma N–O saites jonizācija, veidojoties cikliskam imīnija starpstāvoklim. Ja viens no oksīma aizvietotājiem R vai R' ir fenilgrupa, tad migrācija noris caur starpstāvokli **7**.



Cikliskie oksīmi pārgrupējoties veido par vienu atomu paplašinātu ciklu.

Pārgrupējas ne tikai oksīmi, bet arī to organisko vai neorganisko skābju esteri. Kā blakus reakcija norisinās nitrilu veidošanās – „anormāla” Bekmana pārgrupēšanās. Bekmana pārgrupēšanos var ierosināt arī fotoķīmiski [123].

#### Temperatūras ietekme

Bekmana pārgrupēšanas reakcijas temperatūru izvēlas atkarībā no lietotā substrāta, katalizatora un šķīdinātāja. Ja par katalizatoru izvēlas  $\text{PCl}_5$ , tad reakcijas parasti izpilda istabas vai pat zemākās temperatūrās.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katalizētas reakcijas parasti izpilda 100–140 °C. Temperatūras ietekme uz izomēru sadalījumu produktā nav noteicošā.

#### Šķīdinātāja ietekme

Šķīdinātājam ir būtiska loma Bekmana pārgrupēšanas reakcijas norisē, ietekmējot gan produktu sadalījumu, gan reakcijas ātrumu. Benzofenona oksīma pikrilēteru pārgrupēšanās ātrums samazinās sekojošā šķīdinātāju rindā:  $\text{CH}_3\text{CN} > \text{CH}_3\text{NO}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{CO} > \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} >$  nepolārie šķīdinātāji. Tā kā Bekmana pārgrupēšanās reakcijā ātruma noteicošā stadija ir daļēja oksīma N–O saites jonizācija, tad, visticamāk, reakcijas ātrumu ietekmē šķīdinātāja jonizējošais spēks. Piemēram, cikloheksanona oksīma pārgrupēšanās ar  $\text{SO}_3$  ir ātrāka sērskābē, nekā  $\text{CS}_2$  vai hlorētos ogļūdeņražos.

Nukleofīlie šķīdinātāji, tādi kā ūdens, amīni, spirti, palielina reakcijas ātrumu un vienlīdz arī konkurē imīnu starpstāvokļa reakcijās.

Šķīdinātāji var ietekmēt arī Bekmana pārgrupēšanās reakcijas mehānismu. Piemēram, cikloalkanonu oksīmu pārgrupēšanā pārejas stāvokļu ģeometrija ir atšķirīga, reakcijas veicot etiķskābē un hloroformā. Pievienojot katalītiskus daudzumus skābes ciklopentanona oksīma tozilāta pārgrupēšanās reakcijai, novēro atšķirīgus efektus. 11 mol % HClO<sub>4</sub> pievienošana substrāta etiķskābes šķīdumam izraisa reakcijas ātruma samazināšanos par 20 %, savukārt CF<sub>3</sub>COOH pievienošana ciklopentanona oksīma tozilāta šķīdumam hloroformā izraisa reakcijas ātruma pieaugumu. Tas nozīmē, ka protonēšanās vieta ir atkarīga no šķīdinātāja. Perhlorskābe etiķskābes šķīdumā protonē oksīma tozilātu pie slāpekļa atoma, savukārt trifluoretiķskābe protonē oksīma skābekļa atomu, ja reakciju veic hloroformā. Napolāros šķīdinātājos, piemēram, benzolā ar PCl<sub>5</sub> nenovēro oksīmu izomerizāciju, savukārt šķīdinātājos ar augstu dielektrisko konstanti, nukleofilītāti vai solvolīzes spēku, oksīmi pirms pārgrupēšanās ievērojami izomerizējas. Izomerizāciju ietekmē arī skāba katalizatora klātbūtne.

#### *Oksīma struktūras ietekme*

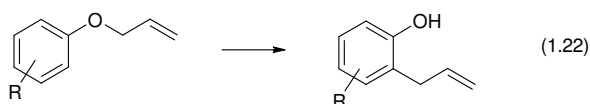
Bekmana pārgrupēšanos ietekmē R un R' grupas, kā arī *o*-, *p*-, *m*-aizvietotāji acetofenona oksīmos. Grupa R var būt alkil-, arilgrupa vai H, kaut gan ūdeņradis migrē ļoti reti.

Acetofenona oksīmos (to pikrātos) *o*-aizvietotāji palielina reakcijas ātrumu vairāk nekā *m*- un *p*-aizvietotāji. Šis fakts ir izskaidrojams ar *o*-aizvietotāja un oksīma grupas stērisko mijiedarbību, kuras rezultātā zūd C=N saites koplānaritāte ar benzola gredzenu (**8**). *o*-Aizvietotāji palielina oksīma potenciālo enerģiju, jo daļēji tiek zaudēta rezonanses stabilizācija. Reakcijas ātruma pieaugumu tikai nedaudz ietekmē *o*-aizvietotāju elektroni.

Pārgrupēšanās reakcijas ātrums pieaug, ja C=N saite ir novietota ortogonāli pret benzola gredzenu (**8**), ko nodrošina *o*-aizvietotāji. Ja C=N saite ir novietota koplānāri pret benzola gredzenu, tad norit saskaņota [1,2]-sigmatropā pārgrupēšanās, un šādās sistēmās radies pozitīvais lādiņš netiek stabilizēts ar rezonanses formām. Minētais atspoguļojas 2,4,6-trimetilacetofenona Bekmana pārgrupēšanās reakcijā, kur novēro reakcijas ātruma pieaugumu aptuveni 3000 reizes, ja to salīdzina ar 4-metilacetofenona oksīmu [123,124].

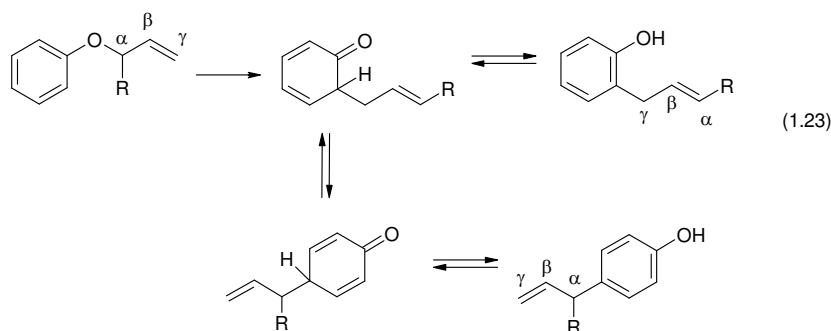
#### **1.2.3. Klaizena pārgrupēšanās**

Klaizena pārgrupēšanās ir alilarilēteru [3,3]-sigmatropa pārgrupēšanās par *o*-alilfenoliem (1.22).

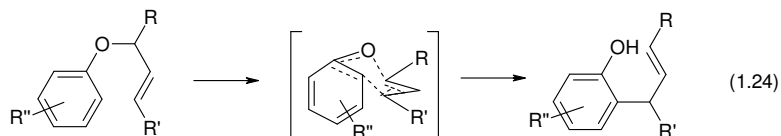


Pirmais Klaizena pārgrupēšanās reakcijas solis ir [3,3]-sigmatropa pārgrupēšanās, veidojot saitī starp alilgrupas  $\gamma$  atomu un aromātiskā gredzena *o*-vietas oglekļa atomu. Ja abas *o*-vietas ir aizņemtas, tad alilgrupa migrē uz *p*-vietu ([3,3]-sigmatropa Koupa pārgrupēšanās). Pārgrupēšanās

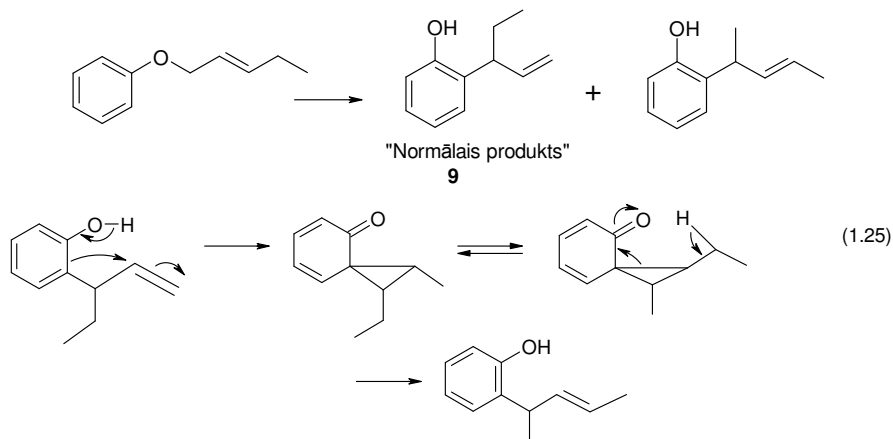
nenotiek, ja abas *o*- un *p*-vietas ir aizņemtas. Migrācija uz *m*-vietu nav novērota. Ja alilgrupa migrē uz *o*-vietu, tad notiek arī dubultsaites migrācija. Ja migrē uz *p*-vietu, tad dubultsaites migrāciju nenovēro (1.23).



Klaizena pārgrupēšanās reakcijai līdzīgi kā Koupa reakcijai pārejas stāvoklim ir raksturīga krēsla forma, un tai ir saskaņots periciklisks mehānisms (1.24).



Arilēteri ar alkilgrupu  $\alpha$  vai  $\gamma$  vietā pārgrupējoties, dažkārt veido citus produktus, kas rodas vēl tālāk pārgrupējoties „normālajam” pārgrupēšanās reakcijas produktam **9** (1.25).



Tā kā Klaizena pārgrupēšanās reakcijas mehānismā neparādās joni, tad reakcijas norise nav būtiski atkarīga no aizvietotājiem. Elektrononorie aizvietotāji izraisa nelielu pārgrupēšanās reakcijas ātruma pieaugumu, savukārt elektronakceptorie aizvietotāji tikai nedaudz samazina ātrumu. *p*-Aminosavienojums pārgrupējas apmēram 10–20 reizes ātrāk nekā *p*-nitrosavienojums.

Šķīdinātāja, temperatūras un reakcijas laika ietekme uz ātrumu ir lielāka.

#### Temperatūras ietekme

Klaizena pārgrupēšanās reakciju parasti izpilda bez katalizatora, karsējot alilēteri 180–225 °C temperatūrā. Šādos reakcijas apstākļos rodas arī blakusprodukti. Galvenās blakus reakcijas ir Koupa

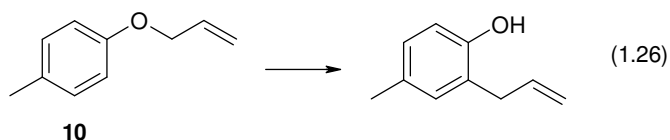


pārgrupēšanās, alilgrupai migrējot uz *p*-vietu, un „anormālā” Klaizena pārgrupēšanās. Šādos (bargos) apstākļos ir grūti nodrošināt arī reakcijas reģio- un stereoselektivitāti.

### Šķīdinātāju ietekme

Tipisko periciklisko reakciju, piemēram, Koupa pārgrupēšanās ātrumi nemaz nav atkarīgi no šķīdinātāja un vides polaritātes, bet Klaizena pārgrupēšanās reakcijas gaitu šie faktori tomēr mazliet ietekmē. Tā, piemēram, reakciju veicot difenilēterī, reakcijas ātrums palielinās, pieaugot pārgrupēto fenola atvasinājumu daudzumam reakcijas maisījumā, kaut gan reakcija ir pirmās kārtas. Ir arī novērots, ka reakcijas ātrums palielinās, ja maisījumam pievieno fenola atvasinājumus.

Reakcijas ātruma konstantes atšķirības var būt ap  $300 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , ja pārgrupēšanos izpilda dažādos šķīdinātājos. Alil-*p*-tolilētera (**10**) Klaizena pārgrupēšanās 170 °C temperatūrā 17 dažādas polaritātes šķīdinātājos pētīta Vaita darbā [126] (daži no tiem atspoguļoti 1.5. tabulā) (1.26).



### 1.5. tabula

Alil-*p*-tolilētera Klaizena pārgrupēšanās reakcijas ātruma konstantes dažādos šķīdinātājos

Šķīdinātājs	Ātruma konstante $k[s^{-1}]/10^6$	Šķīdinātājs	Ātruma konstante $k[s^{-1}]/10^6$
bez šķīdinātāja	1,01	2-aminoetanols	27,1
<i>n</i> -butilēteris	3,27	etilēnglikols	67,3
<i>n</i> -decilamīns	4,52	<i>p</i> -krezols	73,1
2-oktanols	9,65	fenols	103
1-dekanols	11,1	28,5 % metanols/ūdens	107
oktānskābe	24,2	<i>o</i> -hlorfenols	303

Tabulas dati parāda, ka protonos šķīdinātājos reakcijas ātrums ir lielāks nekā aprotonos. Šīs reakcijas (1.26) ātruma konstante *p*-hlorfenolā ir 300 reizi lielāka nekā ātruma konstante reakcijai, kura tika veikta bez šķīdinātāja. Ātrums pieaug līdz ar šķīdinātāja aciditātes pieaugumu. Īpaši labs šķīdinātājs ir trifluoretiķskābe, jo tajā reakciju ir iespējams veikt pat istabas temperatūrā.

### Katalizatori

Alilarilēteru Klaizena pārgrupēšanos katalizē Luisa skābes. Tā, piemēram,  $\text{BF}_3\text{-AcOH}$  katalizēta reakcija norit 80 °C. Klaizena pārgrupēšanos katalizē arī  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  un  $\text{TiCl}_4$ . Luisa skābju katalizētās Klaizena pārgrupēšanās reakcijas bieži vien notiek zemās temperatūrās un īsā laika sprīdī, kaut gan tās pavada arī vairākas konkurējošas reakcijas.

Klaizena pārgrupēšanās reakciju katalizē arī bāzes  $\text{NaOEt}$ ,  $\text{CaCO}_3$  un pārejas metālu joni.

Ir virkne arī citu savienojumi, kas pārgrupējas analogi Klaizena pārgrupēšanās reakcijai. Tā piemēram, pārgrupējas  $\text{ArNHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{ArSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , u.c. Slāpekli saturošu alilēteru pārgrupēšanos sauc par aza-Klaizena pārgrupēšanos. Alilariltioēteru pārgrupēšanos sauc par tio-

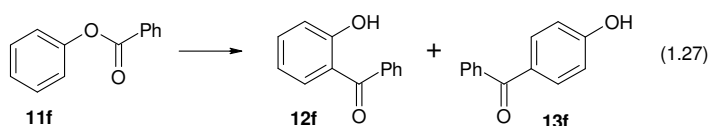
Klaizena pārgrupēšanos. Ir zināma arī retro–Klaizena pārgrupēšanās un asimetriskā Klaizena pārgrupēšanās, kur pēdējās par katalizatoriem lieto hirālas Luisa skābes [125,126,127].

### 1.3. Pārgrupēšanās reakcijas jonu šķīdumos

Jonu šķīdumu vidēs ir pētītas arī pārgrupēšanās reakcijas. Dažas no tām ir pinakolu–pinakolīnu pārgrupēšanās [64], Mihaela–Arbuzova pārgrupēšanās [63] un Ferrīra pārgrupēšanās [62,65,66].

#### 1.3.1. Frīsa pārgrupēšanās jonu šķīdumos

Fenilbenzoāta (**11f**) Frīsa pārgrupēšanos [bmim][Cl]·xAlCl<sub>3</sub> jonu šķīdumā pētījis Salunkhe ar līdzstrādniekiem [67]. Minētie autori veica šo reakciju jonu šķīdumos ar dažādu Luisa skābes saturu un variēja arī reakcijas temperatūru. Reakcijas apstākļu ietekmi uz reakcijas norisi novērtēja ar izejvielas konversiju un *p/o* izomēru sadalījumu (1.27).



JŠ aciditātes ietekme, kas ir atkarīga no Luisa skābes daudzuma, pētīta jonu šķīdumos ar Luisa skābes molu daļu  $X = 0,56–0,67$ , jo pozitīvi rezultāti bija iegūti tikai skābos jonu šķīdumos ( $X > 0,5$ ). Izomēru sadalījums atkarībā no JŠ sastāva, reakciju veicot 120 °C temperatūrā pēc 2 stundām, šo autoru darbā bija sekojošs (1.6. tabula):

1.6. tabula

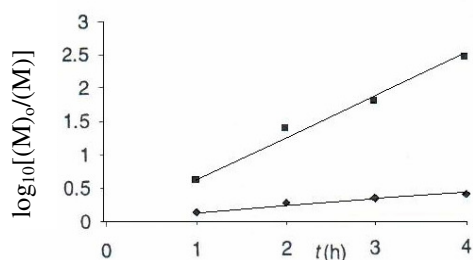
Fenilbenzoāta Frīsa pārgrupēšanās reakcija [bmim]Cl·xAlCl<sub>3</sub> jonu šķīdumā

x	X (AlCl <sub>3</sub> molu daļa)	<i>o</i> -, (%)	<i>p</i> -, (%)
1,27	0,56	-	-
1,53	0,60	37	24
1,80	0,64	24	55
2,00	0,67	17	80

Pētījumi ir parādījuši, ka pārgrupēšanās reakcijas konversijas pakāpe ir funkcija no jonu šķīduma Luisa skābes aciditātes. Tas parādīja šī paša JŠ katalītisko aktivitāti līdz ar anjona [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] daudzuma palielināšanos. Mainot Luisa skābes aciditāti un pārbaudot *o*- un *p*- izomēru attiecību, tika novērots, ka, ja Luisa skābes aciditāte ir zema, tad vairāk radīsies *o*-hidroksibenzofenona, bet jonu šķīdumos ar augstu Luisa skābes aciditāti galvenais produkts ir *p*-hidroksibenzofenons, kā tas parādīts 1.6. tabulā.

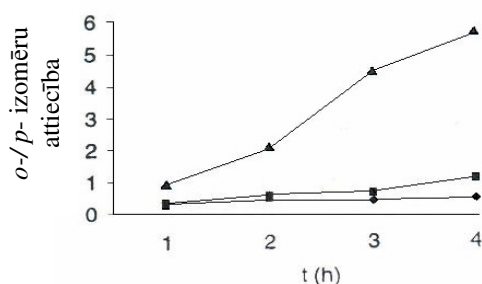
Jonu šķīdums ar  $X = 0,67$  deva maksimālo konversiju pārgrupēšanās reakcijā (97 %), tāpēc šāda attiecība tika izmantota tālākos eksperimentos. Atrastā optimālā molārā attiecība fenilbenzoāts : [bmim][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] bija 1:1,2, pēc kuras, tālāk palielinot molāro attiecību, vairs nenovēroja nozīmīgu pārgrupēšanās reakcijas iznākumu procentuālo pieaugumu.

Ja fenilbenzoāta un [bmim][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] molārā attiecība netiek mainīta, bet tiek mainīta temperatūra, rezultāti parādīja, ka fenilbenzoāta pārgrupēšanās ātrums atbilst pirmās kārtas reakcijai (1.4. att.).



1.4. att. Fenilbenzoāta Frīsa pārgrupēšanās [bmim][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>];  
 ■ - reakcija 100 °C;  
 ◆ - reakcija 80 °C;  
 (M)<sub>o</sub> – izejvielas sākotnējā koncentrācija;  
 (M) – izejvielas koncentrācija laika vienībā.

Pārsteidzoši rezultāti ir iegūti, karsējot fenilbenzoātu 80 °C. Pēc vienas stundas 66 % no kopējā produkta bija *o*-izomēra, t.i., radās termodinamiski stabilākais produkts zemās temperatūrās. Augstāka reģioselektivitāte tika novērota šajā sistēmā citās temperatūrās. 120 °C temperatūrā pēc divām stundām tika iegūts 81 % *p*-izomēra, turpretī 180 °C pēc 4 stundām – ar 85 % iznākumu atkal tika iegūts *o*-izomērs (1.5. att.).

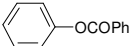
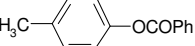
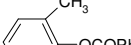

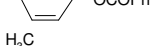
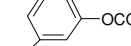
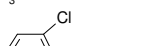
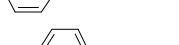


1.5. att. Fenilbenzoāta Frīsa pārgrupēšanās [bmim][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>], *o*- un *p*-izomēru attiecības atkarība no laika un temperatūras;  
 ◆ - reakcija 140 °C;  
 ■ - reakcija 160 °C;  
 ▲ - reakcija 180 °C.

Autori pētīja arī reakcijas mehānismu, veicot krustmijas eksperimentus. Fenilbenzoāta pārgrupēšanas reakcijā, kam pievienoja *p*-metilfenilacetātu 120 °C 2 stundu laikā reakcijas produkti bija tādi, kādi tika gaidīti starpmolekulāras pārgrupēšanās reakcijā. Tomēr šie eksperimenti vēl stingri nepierādīja starpmolekulāru reakciju, tā kā iespējamā transesterifikācija vai acil-/aril- grupu mijiedarbība nav izslēgta.

Reakcija ir pētīta ar vairākiem substrātiem butilmetilimidazolija hloralumināta vidē, ja alumīnija hlors [bmim][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] ir ņemts divkārtšā molārā pārkāpumā pret esteri 120 °C 2h laikā. Labi produktu iznākumi bija novēroti, ja substrāts satur elektrondonoras grupas, turpretim substrātiem ar elektronakceptorām grupām ir novērota ievērojama debenzoilēšanās reakcija (1.7. tabula).

Fenilbenoāta un tā atvasinājumu Frīsa pārgrupēšanās [bmim][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]

Nr.	Substrāts	Frīsa pārgrupēšanās produkti		Debenzoilēšanās <sup>a</sup> , %	Neizreaģējušais esteris, %
		<i>o</i> -, %	<i>p</i> -, %		
1		17	80	3	-
2		96	-	4	-
3		4	91	5	-
4		16	80	4	-
5		94	-	6	-
6		4	76	20	-
7		17	-	55	28
8		1	-	99	-

<sup>a</sup> fenols vai tā atvasinājums + benzoskābe.

Tādējādi autori apgalvo, ka [bmim][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] kalpo reizē par labu vidi un katalizatoru Frīsa pārgrupēšanās reakcijās. Viņu aprastītā eksperimentālā daļa ir diezgan vienkārša, kas ļauj izvairīties no ilglaicīgām procedūrām un kaitīgu šķīdinātāju lietošanas, tādu kā nitrobenzols [67].

### 1.3.2. Bekmana pārgrupēšanās jonu šķīdumos

Bekmana pārgrupēšanās jonu šķīdumos ir vairāk pētīta reakcija salīdzinājumā ar Frīsa pārgrupēšanos, un ķīmiskajā literatūrā ir atrodami vairāki raksti, kuros autori ir mēģinājuši atspoguļot savus rezultātus un daļēji izskaidrot jonu šķīdumu ietekmi uz reakcijas norisi.

Daži autori uzskata, ka jonu šķīdums stabilizē pozitīvi lādēto ciklisko imīnija katjona starpstāvokli, kā arī pastiprina Brensteda skābju aciditāti, jo tādā vidē protons ir mazāk solvatēts. Šo faktoru kopums varētu atvieglot Bekmana pārgrupēšanos, un, iespējams, pat pazemināt reakcijas temperatūru [69,71,75]. Plašāka jonu šķīdumu ietekme uz Bekmana pārgrupēšanos vismaz šobrīd pieejamā literatūrā netiek skaidrota.

Tā kā cikloheksanona oksīma pārgrupēšanās, kas ir Bekmana pārgrupēšanās visvairāk pētītais piemērs, ir svarīgs rūpniecības process, tad tieši šai reakcijai tiek pievērsta vislielākā vērība. Cikloheksanona oksīma pētniecībai tiek izvēlēti un pielāgoti dažādi reakcijas apstākļi un katalizatori, jo vēlamais rezultāts ir laba, selektīva un ērta  $\epsilon$ -kaprolaktāma iegūšanas metode.

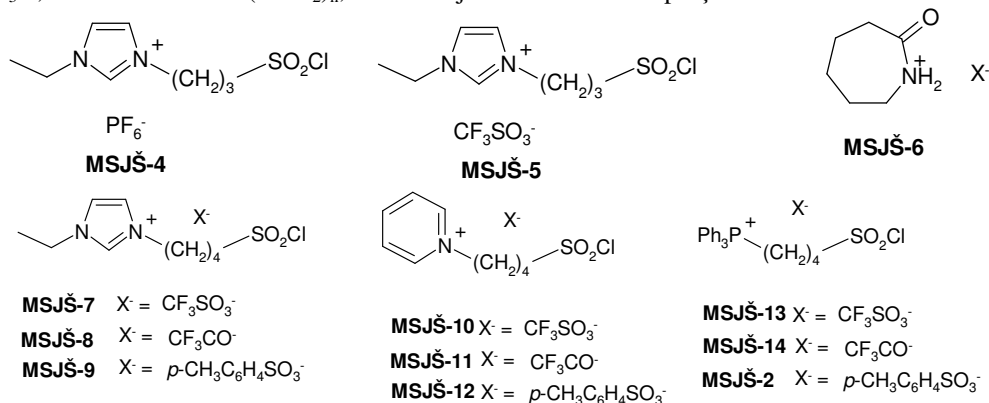
Šobrīd publicētie dati par cikloheksanona oksīma pārgrupēšanos jonu šķīdumos mums pieejamā literatūrā sakopoti 1.8. tabulā.

## Cikloheksanona oksīma pārgrupēšanās jonu šķidrums reakcijas apstākļi un iznākumi

Nr.	Jonu šķidrums	Kat.	JŠ:kat.:izejv.	T, °C	t, h	Konv., <sup>e</sup> %	Sel., <sup>e</sup> %	Izn., %	Lit.
1	[bmim][TFA]	PCl <sub>5</sub>	5:2:10	80	2	96,6	95,2		[70]
2	[C <sub>4</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	PCl <sub>5</sub>	5:2:10	80	2	~100	99,0		[70]
3	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	PCl <sub>5</sub>	5:2:10	80	2	97,8	89,9		[70]
4	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	PCl <sub>5</sub>	5:1:10	80	2	83,6	80,0		[70]
5	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	PCl <sub>5</sub>	15:2:10	80	2	42,2	24,1		[70]
6	[bmim][TFA]	PCl <sub>5</sub>	5:1:10	70	2	30,1	50,1		[70]
7	[bmim][TFA]	PCl <sub>5</sub>	5:1:10	80	2	53,8	81,1		[70]
8	[bmim][TFA]	PCl <sub>5</sub>	5:1:10	90	2	70,8	75,4		[70]
9	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	POCl <sub>3</sub>	5:2:10	80	2	60,3	94,8		[70]
10	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5:2:10	80	2	29,4	32,7		[70]
11	[C <sub>4</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	PCl <sub>5</sub>	5:1:10	80	2	66,0	95,0		[70]
12	[C <sub>4</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	PCl <sub>5</sub>	5:1,5:10	80	2	97,2	96,1		[70]
13	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 ml:10 mol%:2 M	75	16			95	[69]
14	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 ml:10 mol%:2 M	95	21			95	[69]
15	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	Ītona r. <sup>c</sup>	1 ml:10 mol%:2 M	75	21			99	[69]
16	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	Ītona r. <sup>c</sup>	1 ml:10 mol%:2 M	95	24			99	[69]
17	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 ml:10 mol%:2 M	95	16			-	[69]
18	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Ītona r. <sup>c</sup>	1 ml:10 mol%:2 M	75	21			-	[69]
19	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Ītona r. <sup>c</sup>	1 ml:20 mol%:2 M	75	16			66	[69]
20	<b>MSJŠ-4</b>		1:1	60	3	82,3	76,5		[71]
21	<b>MSJŠ-4</b>		1:1	80	2	99,2	98,3		[71]
22	<b>MSJŠ-4</b>		1:5	80	2	98,0	98,1		[71]
23	<b>MSJŠ-4</b>		1:1	100	5	~100	97,8		[71]
24	<b>MSJŠ-5</b>		1:1	i.t.	0,25	99,4	>99		[74]
25	<b>MSJŠ-7</b>		1:1	i.t.	0,25	99,6	>99		[74]
26	<b>MSJŠ-5</b>		1:2	i.t.	1	99,3	>99		[74]
27	<b>MSJŠ-5</b>		1:5	50		100	100		[74]
28	<b>MSJŠ-5</b>		1:1	i.t.	0,25	99,4	>99	>95	[74]
29	<b>MSJŠ-5</b>		1:1	40	1	71,3	95,6	>95	[74]
30	<b>MSJŠ-5</b>		1:1	40	1	69,7	94,8	>95	[74]
31	<b>MSJŠ-5</b>		1:1	40	1	70,1	95,1	>95	[74]
32	-	<b>MSJŠ-7</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	1	100	97,2		[73]
33	-	<b>MSJŠ-8</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	1	100	90,4		[73]
34	-	<b>MSJŠ-9</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	1	61,0	14,3		[73]
35	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	<b>MSJŠ-10</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	1	63,6	92,5		[73]
36	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	<b>MSJŠ-11</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	1	48,6	74,7		[73]
37	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	<b>MSJŠ-12</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	1	93,3	3,0		[73]
38	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	<b>MSJŠ-13</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	5	97,5	94,6		[73]
39	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	<b>MSJŠ-14</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	5	15,3	39,9		[73]
40	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	<b>MSJŠ-2</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	5	68,8	22,3		[73]
41	-	<b>MSJŠ-8</b>	5ml:3mmol:3mmol	i.t.	2	49,6	100		[73]
42	-	<b>MSJŠ-8</b>	5ml:3mmol:3mmol	i.t.	6	68,3	99,5		[73]
43	-	<b>MSJŠ-8</b>	5ml:3mmol:3mmol	50	6	92,2	99,0		[73]
44	-	<b>MSJŠ-8</b>	5ml:3mmol:6mmol	50	6	81,2	98,6		[73]
45	-	<b>MSJŠ-8</b>	5ml:3mmol:1mmol	50	6	96,7	97,9		[73]
46	-	<b>MSJŠ-8</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	0,08	100	98,0		[73]
47	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	<b>MSJŠ-8</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	0,5	100	95,3		[73]
48	benzols	<b>MSJŠ-8</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	0,5	100	88,5		[73]
49	-	<b>MSJŠ-8</b>	5ml:3mmol:3mmol	80	0,08	73,3	40,9		[73]
50	[NHC][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		2:1	80	3	12,3	64,5		[75]
51	[NHC][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		3:1	80	3	47,8	90,1		[75]
52	[NHC][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		4:1	80	3	61,8	91,2		[75]
53	[NHC][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		3:1	80	3	47,5	90,3		[75]
54	[NHC][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		3:1	80	3	48,4	89,7		[75]

55	[NHC][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		3:1	100	3	77,5	90,2	[75]
56	[NHC][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		3:1	100	4	93,4	87,2	[75]
57	[NHC][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		3:1	100	4	95,1	85,1	[75]
58	[NHC][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		4:1	100	4	92,6	88,0	[75]
59	[NHC][CF <sub>3</sub> COO] <sup>a</sup>		3:1	100	4	92,3	52,1	[75]
60	[NHC][NO <sub>3</sub> ] <sup>a</sup>		3:1	100	4	71,4	58,3	[75]
61	[hmim][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		3:1	100	4	43,8	33,1	[75]
62	[NHC][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		3:1	100	4		79,6	[75]
63	[NHC][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>		3:1	100	4		42	[75]
64	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:0,25	70	3	3,6	18,3	[68]
65	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:1	70	3	51,3	60,2	[68]
66	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	70	3	54,5	94,4	[68]
67	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:0,25	90	3	51,2	50,4	[68]
68	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:1	90	3	89,0	94,9	[68]
69	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	98,1	~100	[68]
70	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	93	93	[68]
71	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	23,1	59,1	[68]
72	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	33,7	50,4	[68]
73	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	47,1	78,0	[68]
74	[C <sub>4</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	45	9,5	[68]
75	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	10,9	21	[68]
76	[bmim][TFA]	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	10,5	17	[68]
77	[bmim][NO <sub>3</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	9,7	50	[68]
78	[bmim][NTf <sub>2</sub> ]	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	51,8	77,1	[68]
79	THN <sup>b</sup>	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	28,7	93,2	[68]
80	DMFA	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	23,3	41,6	[68]
81	-	MBS <sup>d</sup>	2:1:3	90	3	11,2	94,1	[68]
82	[Hmim][BF <sub>4</sub> ]	PCl <sub>5</sub>	1:1:5	80	3		65	[76]
83	[Hmim][PF <sub>6</sub> ]	PCl <sub>5</sub>	1:1:5	80	3		61	[76]
84	[Hmim][OTf]	PCl <sub>5</sub>	1:1:5	80	3		42	[76]
85	[Hi-pim][BF <sub>4</sub> ]	PCl <sub>5</sub>	1:1:5	80	3		48	[76]
86	[Hi-pim][PF <sub>6</sub> ]	PCl <sub>5</sub>	1:1:5	80	3		78	[76]
87	[Hi-pim][OTf]	PCl <sub>5</sub>	1:1:5	80	3		31	[76]

<sup>a</sup> MSJŠ-6 katjonu saturoši jonu šķidrums, <sup>b</sup> 1,2,3,4-tetrahidronaftalīns, <sup>c</sup> Ītona reaģents - 7,7 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, <sup>d</sup> metaborskābe (HBO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, <sup>e</sup> konversija un selektivitāte aprēķināta no GC/MS datiem.



Literatūrā [69,70] autori ir aprakstījuši pētījumus par cikloheksanona oksīma pārgrupēšanos 1-butil-3-metilimidazolijs trifluoracetāta [bmim][TFA], tetrafluorborāta [bmim][BF<sub>4</sub>], heksafluorofosfāta [bmim][PF<sub>6</sub>] un butilpiridīnija tetrafluorborāta [C<sub>4</sub>Py][BF<sub>4</sub>] jonu šķidrums ar fosforu saturošiem katalizatoriem. Šīs reakcijas ir veiktas temperatūrās 70–95 °C, mainot reakcijas laiku un izejvielu attiecības. Par labāko katalizatoru varētu uzskatīt PCl<sub>5</sub>, jo reakcijas norisei ir nepieciešams daudz mazāks laiks, salīdzinot ar P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, vai Ītona reaģentu (7,7 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H), bet ir jāņem vērā tas, ka reakcijās ar PCl<sub>5</sub> izdalās HCl. Jonu šķidrums veidam arī ir novērota ietekme uz

cikloheksanona oksīma pārgrupēšanos par  $\epsilon$ -kapolaktāmu. Labākie rezultāti ir sasniegti, reakciju veicot  $[C_4Py][BF_4]$  jonu šķīdumā ar  $PCl_5$  katalizatoru un reaģentu attiecībām JŠ:katalizators:izejviela = 5:2:10 (1.8. tabula, Nr. 2), jo tad tika novērota vislielākā konversija un selektivitāte. Mainot reaģentu attiecības, reakcijas iznākums būtiski samazinās. 1.8. Tabulas dati arī parāda, ka cikloheksanona oksīma pārgrupēšanos ar minētajiem katalizatoriem ietekmē gan anjona, gan katjona veids.

Autori [70] ir arī izstrādājuši gala produkta izdalīšanas metodi no reakcijas vides, kas dažkārt ir viens no visgrūtāk realizējamajiem uzdevumiem, it īpaši  $\epsilon$ -kapolaktāma gadījumā. Kā diezgan laba metode tiek lietota ekstrakcija ar dihlormetānu, pirms tam reakcijas maisījumu atdzesējot un sajaucot ar mazu daudzumu ūdens. Tālāk organiskā šķīdinātāja slāni atdala un analizē. Literatūrā [69] tiek piedāvāta arī vienas stadijas sintēzes iespēja jonu šķīdumā, izmantojot cikloheksanonu un hidroksilamīnu (vai tā sāli), bet šobrīd vēl nesekmīgi, jo reakcijas gala produktā tika iegūti tikai hidrolīzes produkti.

Interesanta šķiet ķīniešu un indiešu zinātnieku Denga [73-75], Suna [71] un Anantharamana [76] izstrādātā  $\epsilon$ -kapolaktāma iegūšanas metode, izmantojot uz imidazolija, piridīnija un fosfonija joniem bāzētus mērķa specifiskos jonu šķīdumus (**MSJŠ-2,4,5,7-14**), kas vienlaicīgi darbojas kā katalizatori un šķīdinātāji. Zinātnieki [71] ir ieguvuši arī ūdenī nešķīstošu sulfonilhlorīda grupu saturošus jonu šķīdumus ar  $[PF_6]$  anjonu (**MSJŠ-4**), un tādējādi tiek atvieglota  $\epsilon$ -kapolaktāma izdalīšana no reakcijas vides, to ekstrahējot ar ūdeni. Tā kā  $\epsilon$ -kapolaktāmam ir ļoti laba šķīdība ūdenī, tad tālāk vēlamu produktu iegūst, atdalot ūdens slāni no nešķīstošā **MSJŠ-4** un ietvaicējot.

Pārgrupējot cikloheksanona oksīmu sulfonilhlorīda grupu saturošos jonu šķīdumos (1.8. tabula, Nr. 20-34,41-46,49), ir iegūti labi rezultāti. Dažkārt izejvielas konversija un  $\epsilon$ -kapolaktāma selektivitāte pārsniedz 99 %. Šīs reakcijas var izpildīt arī jonu šķīdumu maisījumā, jo dažiem sulfonilhlorīda MSJŠ viskozitāte ir pārāk augsta.

Cikloheksanona oksīms pārgrupējas par  $\epsilon$ -kapolaktāmu arī kapolaktāma specifiskā jonu šķīdumā [75]. Šādos jonu šķīdumos novērota augstāka konversija un selektivitāte, ja reakciju izpilda 100 °C temperatūrā. Arī PJŠ ir izmantoti cikloheksanona pārgrupēšanas reakcijā, bet iegūtie rezultāti nav visai labi, un reakcijai ir nepieciešams pievienot vēl citu katalizatoru [76].

Literatūrā [68] autori apraksta rezultātus, kas iegūti, cikloheksanona oksīmu pārgrupējot ar metaborskābi (MBA). Par reakcijas vidi autori ir izvēlējušies vairākus jonu šķīdumus, bet labi rezultāti tika iegūti, reakciju veicot tikai  $[bmim][PF_6]$  jonu šķīdumā. Autori piemin arī borskābes mazo toksicitāti, tādējādi uzsverot reaģenta priekšrocības, salīdzinājumā ar citiem Bekmana pārgrupēšanās katalizatoriem.



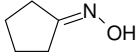

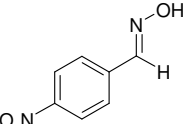
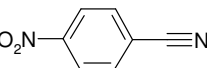
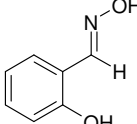
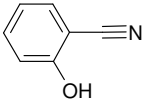
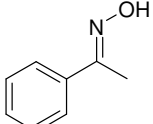
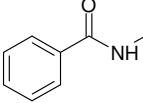
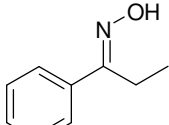
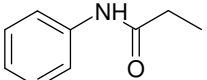
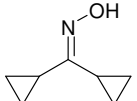
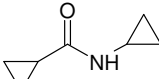
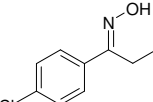
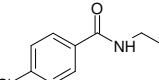
Labākie rezultāti tika iegūti, pārgrupējot cikloheksanona oksīmu  $[bmim][PF_6]$  jonu šķīdumā ar metaborskābi 90 °C temperatūrā 3 stundu laikā, ja reaģentu attiecības ir JŠ:katalizators:izejviela = 2:1:1 (1.8. tabula, 68. rinda). Pārējos minētajos reakcijas apstākļos ir novērota zemāka konversija un zemāka selektivitāte (1.8. tabula, 64-81 rinda). Šie autori cikloheksanona oksīma pārgrupēšanos ar

metaborskābi ir veikuši arī molekulārajos šķidrums, tādos kā 1,2,3,4-tetrahidronaftalīns un *N,N*-dimetilformamīds, kā arī bez šķīdinātāja. Šajos šķīdinātājos reakcija norit vēl lēnāk, un konversija pēc 3 h ir zemāka par 30 %. Reakcijās ar metaborskābi autori  $\epsilon$ -kapolaktāmu izolē no reakcijas vides, ekstrahējot ar etilacetātu, pirms tam reakcijas maisījumu nesajaucot ar ūdeni.

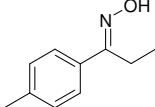
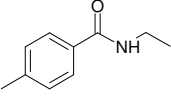
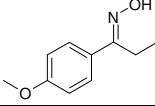
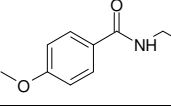
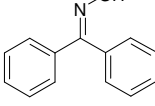
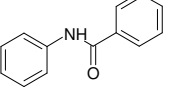
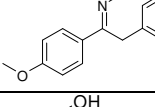
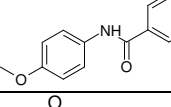
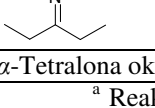
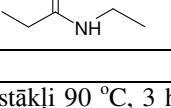
Ir pārgrupēti arī citi oksīmi reakcijas apstākļos, kas atspoguļoti 1.9. tabulā.

1.9. tabula

Dažādu oksīmu pārgrupēšanās jonu šķidrums reakcijas apstākļi un iznākumi

Oksīms	Produkts	Nr.	Jonu šķidrums	Konv., %/ Sel., %	Izn., %	Lit.
		1 <sup>a</sup>	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	98/0,5		[68]
		2 <sup>b</sup>	<b>MSJŠ-4</b>		90	[71]
		3 <sup>c</sup>	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	89,1 / 66,8		[70]
		4 <sup>a</sup>	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	48 / >99		[68]
		5 <sup>b</sup>	<b>MSJŠ-3</b>		86	[71]
		6 <sup>c</sup>	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	23,5 / -		[70]
		7 <sup>a</sup>	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	4,1	>99	[68]
		8 <sup>b</sup>	<b>MSJŠ-3</b>		72	[71]
		9 <sup>b</sup>	<b>MSJŠ-4</b>		80	[71]
		10 <sup>a</sup>	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	67 / 16		[68]
		11 <sup>b</sup>	<b>MSJŠ-3</b>		78	[71]
		12 <sup>d</sup>	[Hmim][BF <sub>4</sub> ]		80	[76]
		13 <sup>d</sup>	[Hmim][PF <sub>6</sub> ]		74	[76]
		14 <sup>d</sup>	[Hmim][OTf]		69	[76]
		15 <sup>d</sup>	[Hi-pim][BF <sub>4</sub> ]		85	[76]
		16 <sup>d</sup>	[Hi-pim][PF <sub>6</sub> ]		83	[76]
		17 <sup>d</sup>	[Hi-pim][OTf]		71	[76]
		18 <sup>e</sup>	[bmim][SbF <sub>6</sub> ]		>99	[72]
		19 <sup>f</sup>	[bmim][SbF <sub>6</sub> ]		25	[72]
		20 <sup>e</sup>	[bmim][BF <sub>4</sub> ]		>99	[72]
		21 <sup>f</sup>	[bmim][BF <sub>4</sub> ]		<5	[72]
		22 <sup>e</sup>	[bmim][PF <sub>6</sub> ]		>99	[72]
		23 <sup>f</sup>	[bmim][PF <sub>6</sub> ]		76	[72]
		24 <sup>e</sup>	[bmim][OTf]		>99	[72]
		25 <sup>f</sup>	[bmim][OTf]		30	[72]
				26 <sup>d</sup>	[Hmim][BF <sub>4</sub> ]	
27 <sup>d</sup>	[Hmim][PF <sub>6</sub> ]				65	[76]
28 <sup>d</sup>	[Hmim][OTf]				43	[76]
29 <sup>d</sup>	[Hi-pim][BF <sub>4</sub> ]				54	[76]
30 <sup>d</sup>	[Hi-pim][PF <sub>6</sub> ]				66	[76]
31 <sup>d</sup>	[Hi-pim][OTf]				65	[76]
		32 <sup>g</sup>	[bmim][PF <sub>6</sub> ]		81	[72]



		33 <sup>g</sup>	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	91	[72]
		34 <sup>g</sup>	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	80	[72]
		35 <sup>g</sup>	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	99	[72]
		36 <sup>g</sup>	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	99	[72]
		37 <sup>g</sup>	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	99	[72]
<i>α</i> -Tetralona oksīms		38 <sup>g</sup>	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	30	[72]

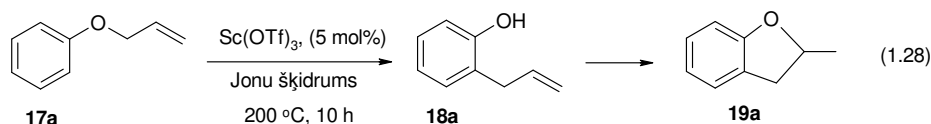
<sup>a</sup> Reakcijas apstākļi 90 °C, 3 h, oksīms:MBS = 1:3; <sup>b</sup> reakcijas apstākļi 80 °C, 3-6 h; <sup>c</sup> JŠ:PCl<sub>5</sub>:izv. = 5:2:10, reakcijas apstākļi 80 °C, 2 h; <sup>d</sup> JŠ:PCl<sub>5</sub>:izv. = 1:1:5, reakcijas apstākļi 80 °C, 3 h; <sup>e</sup> 5 un 25 mol % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40-120 s MV; <sup>f</sup> 25 mol % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 120 °C, 3 h; <sup>g</sup> 5 mol % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60-120 s MV.

Literatūrā [72] spilgti atspoguļota mikroviļņu (MV) labvēlīgā ietekme uz Bekmana pārgrupēšanos dažādos oksīmu piemēros (1.9. tabula, 18–25,32–38 rindas). Šīs reakcijas tika veiktas jonu šķīdumos ar 5 vai 25 mol % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kā katalizatoru, un rezultāti salīdzināti ar datiem, kas iegūti, reakciju veicot termiski. Autori viennozīmīgi apliecina MV lietošanas efektivitāti, vismaz šajās reakcijās.

### 1.3.2. Klaizena pārgrupēšanās jonu šķīdumos

Par Klaizena pārgrupēšanos jonu šķīdumos mums pieejamā literatūrā atrasti tikai divi raksti, kur autori pēta Luisa skābes katalizētu [78] un termisku alilfenilēteru pārgrupēšanos tradicionālajos un dikatjonu saturošos jonu šķīdumos [77].

Kitazume un Zulfigars [78] ir pētījuši Sc(OTf)<sub>3</sub> katalizētu alilarilēteru pārgrupēšanos un tālāku ciklizēšanos jonu šķīdumu vidēs. Karsējot alilfenilēteri (**17a**) 200 °C temperatūrā 4 stundas jonu šķīdumā [eDBU][OTf] Luisa skābes Sc(OTf)<sub>3</sub> klātbūtnē, produktā konstatē 2-alilfenolu (**18a**), 2-metil-2,3-dihidrobenzo[*b*]furānu (**19a**) un izejvielu attiecībās 1:1:1 (1.28). Tālāka karsēšana vēl 10 h noved pie visas izejvielas izreaģēšanas un pārgrupētā produkta iekšmolekulāras ciklizēšanās par 2-metil-2,3-dihidrobenzo[*b*]furānu (**19a**), ko katalizē Luisa skābe.



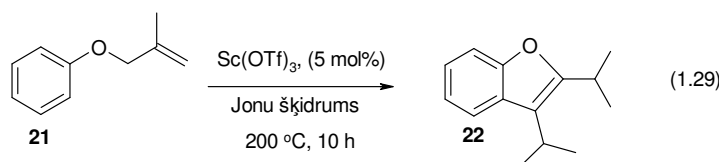
Darbā pētīta arī citu alilarilēteru pārgrupēšanās jonu šķīdumos. Rezultāti sakopoti 1.10. tabulā.

Sc(OTf)<sub>3</sub> katalizēta Klaizena pārgrupēšanās jonu šķīdumos

Nr.	Substrāts	Jonu šķīdums	Iznākums, %
1	Alilfenilēteris	[eDBU][OTf] <sup>a</sup>	62
2		[mDBU][OTf] <sup>b</sup>	20
3	Alil- <i>p</i> -tolilēteris	[eDBU][OTf]	88
4		[mDBU][OTf]	40
5		[bmim][BF <sub>4</sub> ]	12
6		[bmim][PF <sub>6</sub> ]	9
7	Alil- <i>o</i> -tolilēteris	[eDBU][OTf]	91
8		[mDBU][OTf]	51

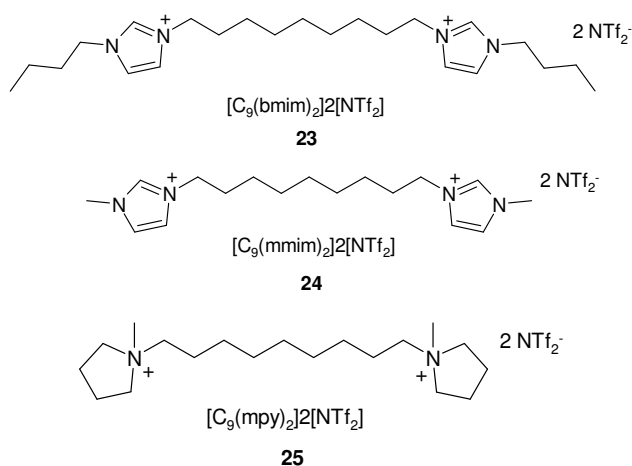
<sup>a</sup> 8-etil-1,8-diazabicyklo[5,4,0]-7-undecēnija trifluormetānsulfonāts, <sup>b</sup> 8-metil-1,8-diazabicyklo[5,4,0]-7-undecēnija trifluormetānsulfonāts.

2-Metil-2-propenilfenilētera (**21**) pārgrupēšanās gadījumā iegūst 15 % negaidīta produkta – 2,3-diizopropilbenzo[*b*]furāna (**22**). Autori piedāvā arī reakcijas gaitu, kādā veidā šis produkts varētu veidoties (1.29) [78].

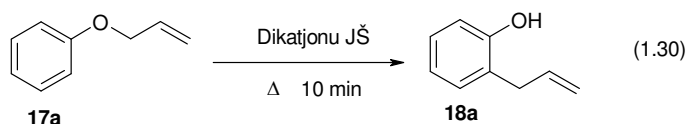


Darbā pētīta arī jonu šķīdumu atkārtota lietošana pēc reakcijas. Alil-*o*-tolilētera reakcijā ar Sc(OTf)<sub>3</sub>, [eDBU][OTf] jonu šķīdumu un Luisa skābi izdodas atgūt >99 %, pie tam īpaši nepazeminot iznākumu ~90 %, ja reakciju atkārtu 3 reizes [78].

Klaizena pārgrupēšanās Armstronga darbā [77] pētīta dikatjonu saturošos jonu šķīdumos (**23-25**). Šādi jonu šķīdumi izceļas ar īpaši augstu termisko stabilitāti, kas robežojas no 330 līdz >400 °C. Tie ir piemērojami reakcijām, kas veicamas augstās temperatūrās, jo daudziem citiem uz imidazolija katjona bāzētiem jonu šķīdumiem novērota sadalīšanās jau zem 200 °C [25].



Dikatjonu saturošos jonu šķīdumos pētīta alilfenilētera (**17a**) pārgrupēšanās (1.30) 250 un 300 °C temperatūrā (1.11. tabula).



1.11. tabula

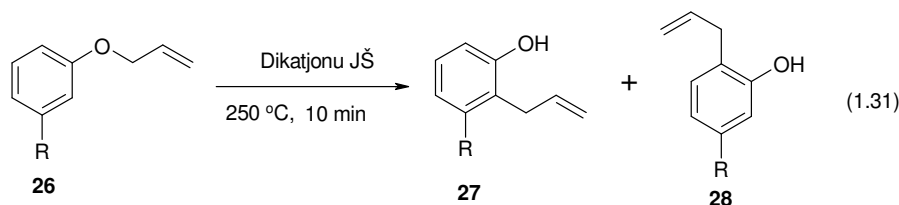
Alilfenilētera pārgrupēšanās dikatjonu jonu šķīdumos

Nr.	Jonu šķīdums	T, °C	Iznākums, %
1	[C <sub>9</sub> (bim) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	250	63
2	[C <sub>9</sub> (bim) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	300	10
3	[C <sub>9</sub> (mim) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	250	75
4	[C <sub>9</sub> (mim) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	300	20
5	[C <sub>9</sub> (mpy) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	250	35
6	[C <sub>9</sub> (mpy) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	300	18

Alilfenilētera pārgrupēšanās norit ar labākiem iznākumiem 250 °C temperatūrā nekā 300 °C. Palielinot reakcijas laiku, samazinās iznākums, jo palielinās blakus reakciju īpatsvars, un radušos blakusproduktus tālāk ir grūti atdalīt. Reakciju papildzinot līdz 60 min 250 °C temperatūrā, rodas arī neliels daudzums 2-metil-2,3-dihidrobenzo[*b*]furāna, ja reakciju izpilda [C<sub>9</sub>(mpy)<sub>2</sub>] 2[NTf<sub>2</sub>] jonu šķīdumā.

Kopumā labāki rezultāti iegūti, reakciju izpildot [C<sub>9</sub>(bim)<sub>2</sub>] 2[NTf<sub>2</sub>] un [C<sub>9</sub>(mim)<sub>2</sub>] 2[NTf<sub>2</sub>] jonu šķīdumos nekā [C<sub>9</sub>(mpy)<sub>2</sub>] 2[NTf<sub>2</sub>].

Autori [77] pētījuši arī *m*-vietā aizvietota alilfenilētera (**26**) pārgrupēšanos minētajos trīs jonu šķīdumos (1.31) (1.12. tabula).



1.12. tabula

Alilfenilēteru pārgrupēšanās dikatjonu jonu šķīdumos

Nr.	R	Jonu šķīdums	27/28	Iznākums, %
1	OMe	[C <sub>9</sub> (bim) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]		citi produkti
2		[C <sub>9</sub> (mim) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	1:1,8	82
3		[C <sub>9</sub> (mpy) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	1:2,4	34
4	Me	[C <sub>9</sub> (bim) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]		citi produkti
5		[C <sub>9</sub> (mim) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	4:5	87
6		[C <sub>9</sub> (mpy) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	1:1	44
7	CF <sub>3</sub>	[C <sub>9</sub> (bim) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]		citi produkti
8		[C <sub>9</sub> (mim) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	1:1,2	77
9		[C <sub>9</sub> (mpy) <sub>2</sub> ] 2[NTf <sub>2</sub> ]	1:1	74

Zinātnieki novērojuši, ka šo alilarilēteru pārgrupēšanās ir stipri atkarīga no izmantotā jonu šķīduma. Tā, piemēram, reakciju izpildot [C<sub>9</sub>(bim)<sub>2</sub>] 2[NTf<sub>2</sub>] jonu šķīdumā produktā novēro praktiski tikai dihidrobenzo[*b*]furānus un sadalīšanās produktus. [C<sub>9</sub>(mpy)<sub>2</sub>] 2[NTf<sub>2</sub>] ir daļēji efektīvs šķīdinātājs šajās reakcijās. Pieņemami iznākumi iegūti, pārgrupējot tikai *m*-trifluormetilfenilalilēteri

(74 %). Labākās šķīdinātāja īpašības Klaizena pārgrupēšanas reakcijās uzrādīja  $[C_9(mim)_2] 2[NTf_2]$ , jo iegūtie iznākumi, pārgrupējot šos trīs *m*-vietā aizvietotos alilfenilēterus, bija 82 %, 87 % un 77%. Šajā jonu šķīdumā praktiski nenovēroja blakus reakcijas.

Noteiktas tendences reģioselektivitātē atkarībā no izmantotā jonu šķīduma nenovēro. Autori arī apgalvo, ka dikatjonu jonu šķīdumi ir labi aizstājēji molekulārajiem šķīdumiem Klaizena pārgrupēšanās reakcijās, jo nav nepieciešams lietot katalizatoru un reakcija notiek 10 minūtēs, tādējādi krietni samazinot reakcijas laiku.

Tādējādi šī darba literatūras apskatā ir apkopota informācija par svarīgākajām jonu šķīdumus raksturojošām īpašībām, kas ir pamatā gan promocijas darba eksperimentālās daļas izstrādei, gan arī rezultātu interpretācijai. Darbā sniegts īss ieskats par trīs pētīt paredzētajām pārgrupēšanās reakcijām un veikts apkopojums par šo reakciju paveiktajiem pētījumiem jonu šķīdumu vidēs. No apkopotās literatūras izriet, ka šobrīd pārgrupēšanās reakciju jomā nav atrodami sistemātiski pētījumi par jonu šķīdumu struktūras ietekmi uz mūsu izvēlētajām pārgrupēšanās reakcijām, kas tādējādi ir pietiekami pamatots iemesls mūsu promocijas darba izstrādei.

## 2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Literatūrā pieejamais un aprakstītais jonu šķidrumu klāsts ir mērojams vairākos tūkstošos. Jš struktūras un jonu kombinācijas joprojām tiek attīstītas, un zinātniskajā literatūrā tiek publicētas aizvien jaunas idejas, kas pilnveido šo šķīdinātāju klasi ar citām savienojumu grupām. Līdzās tradicionālajiem jonu šķidrums pēdējos gados parādās arī specifiskas funkcionālās grupas saturoši jonu šķidrums, dikatjonu, cviterjonu u.c., tādēļ izvēlēties noteiktu jonu šķidrumu kopu no piedāvātā klāsta ir salīdzinoši grūti.

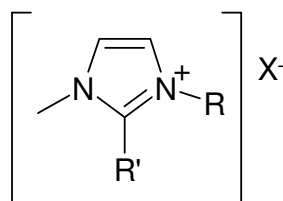
Šajā darbā jonu šķidrumu izlasi veidojām no biežāk lietoto un visvairāk literatūrā apspriesto jonu šķidrumu vidus, vienlīdz variējot vairākas to īpašības – hidrofobitāti, iespējamo mijiedarbību kopumu ar reakciju dalībniekiem un anjona veidu. Tā kā vieni no populārākajiem jonu šķidrums ir dialkilimidazolijs sālī, tad savos pētījumos izvēlējamies lielu daļu imidazolijs katjonu saturošus jonu šķidrums. Mazāk lietoti ir alkilpiridīnijs, tetraalkilamoniji, tetraalkilfosfonijs un dialkilpirolidīnijs rindas jonu šķidrums, un no šiem savienojumiem izvēlējamies vienīgi alkilpiridīnijs un tetraalkilamoniji sālūs.

No anjoniem izvēlējamies halogenīdus (Cl, Br, I), kompleksos anjonus (tetrafluorborātu, heksafluorfosfātu), sulfātus un sulfonātus (tozilātu, etilsulfātu un metānsulfonātu). Halogenīdanjonu saturošu jonu šķidrumu plaša izmantošana darbā ir saistīta ar to spēju veidot kompleksos anjonus ar Luisa skābēm, kas ir plaši pētīti literatūrā, vismaz AlCl<sub>3</sub> gadījumā.

Darbā izmantojam 25 dažādus katjonus un anjonus saturošus jonu šķidrums (2.1., 2.2. tabula), no kuriem tikai sešus bija iespējams iegādāties jau gatavā veidā. Pārējos jonu šķidrums ieguvām laboratorijā pēc literatūrā atrodamiem sintēžu aprakstiem [81,86,87,130,131,132].

### 2.1. tabula

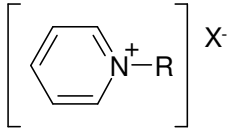
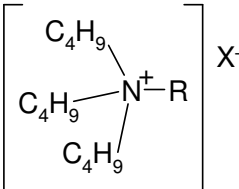
#### Imidazolijs rindas jonu šķidrums



#### 29

Nr.	R	R'	X <sup>-</sup>	Apzīmējums	Nr.	R	R'	X <sup>-</sup>	Apzīmējums
1	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	Cl <sup>-</sup>	[emim][Cl] (29a)	9	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	[bmmim][Br] (29i)
2	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	Cl <sup>-</sup>	[bmim][Cl] (29b)	10	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	I <sup>-</sup>	[bmim][I] (29j)
3	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-H	Cl <sup>-</sup>	[hmim][Cl] (29c)	11	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[bmim][BF <sub>4</sub> ] (29k)
4	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-H	Cl <sup>-</sup>	[omim][Cl] (29d)	12	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[bmim][PF <sub>6</sub> ] (29l)
5	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	Br <sup>-</sup>	[emim][Br] (29e)	13	-CH <sub>3</sub>	-H	OTs <sup>-</sup>	[mmim][OTs] (29m)
6	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	Br <sup>-</sup>	[bmim][Br] (29f)	14	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	eOSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[emim][eOSO <sub>3</sub> ] (29n)
7	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-H	Br <sup>-</sup>	[hmim][Br] (29g)	15	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	mSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[emim][mSO <sub>3</sub> ] (29o)
8	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-H	Br <sup>-</sup>	[omim][Br] (29h)					

## Alkilpiridīnija un tetraalkilamonija rindas jonu šķidrums

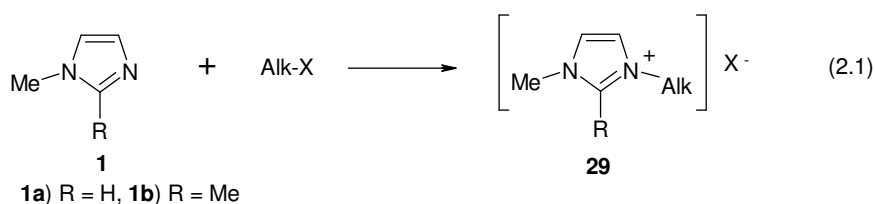
Alkilpiridīnija rinda				Tetraalkilamonija rinda			
 <b>31</b>				 <b>33</b>			
Nr.	R	X <sup>-</sup>	Apzīmējums	Nr.	R	X <sup>-</sup>	Apzīmējums
16	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br <sup>-</sup>	[C <sub>4</sub> Py][Br] ( <b>31a</b> )	22	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br <sup>-</sup>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] ( <b>33a</b> )
17	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Br <sup>-</sup>	[C <sub>6</sub> Py][Br] ( <b>31b</b> )	23	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br <sup>-</sup>	[N <sub>4,4,4,12</sub> ][Br] ( <b>33b</b> )
18	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Br <sup>-</sup>	[C <sub>7</sub> Py][Br] ( <b>31c</b> )	24	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] ( <b>33c</b> )
19	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[C <sub>7</sub> Py][BF <sub>4</sub> ] ( <b>31d</b> )	25	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ] ( <b>33d</b> )
20	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[C <sub>7</sub> Py][PF <sub>6</sub> ] ( <b>31e</b> )				
21	-CH <sub>3</sub>	OTs <sup>-</sup>	[C <sub>1</sub> Py][OTs] ( <b>31f</b> )				

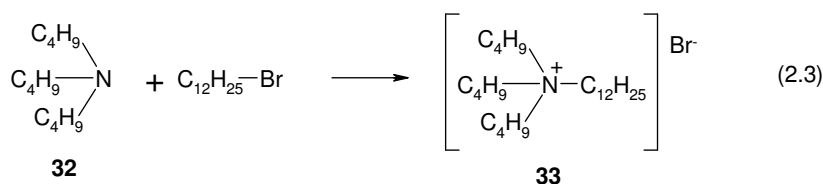
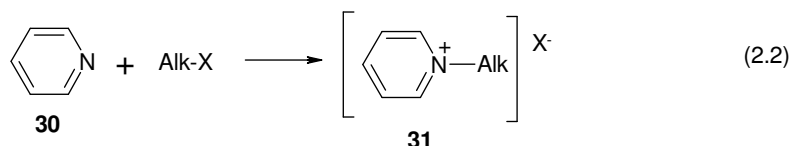
Jonu šķidruma katjona veida ietekmes noskaidrošanai uz pārgrupēšanās reakcijām, izvēlētās Frīsa, Bekmana un Klaizena pārgrupēšanās reakcijas veicām dialkilimidazolija, alkilpiridīnija un tetraalkilamonija rindas JŠ ar vienādiem anjoniem, tādējādi radot iespēju salīdzināt aromātisku vai alifātisku katjonu saturošu JŠ ietekmi uz minētajām reakcijām. Jonu šķidruma hidrofobitātes nozīmīguma novērtēšanai uz pārgrupēšanās reakcijām darbā izvēlēti dialkilimidazolija, alkilpiridīnija un tetraalkilamonija sāļi ar atšķirīgiem alkilķēžu garumiem katjonā. Darbā izvēlēti arī imidazolija sāļi ar atšķirīgiem aizvietotājiem pie C<sub>2</sub> atoma (H vai Me) un JŠ ar dažādiem anjoniem, lai pētītu ūdeņraža saišu veidošanos starp JŠ katjonu un reaģentiem, kā arī anjona veida ietekmi uz pārgrupēšanās reakcijām.

## 2.1. Jonu šķidrumu iegūšana

### 2.1.1. Jonu šķidrumu iegūšana sintēzes ceļā

Jonu šķidrumu sintēze tika veikta pēc vairākiem literatūrā minētiem aprakstiem [81,86,87,130,131,132]. Sintēzes pamatā ir trešējā amīna kvaternizācija, to alkilējot ar noteiktu alkilhalogenīdu. Par trešējiem amīniem tika izvēlēti 1-metilimidazols (**1a**), 1,2-dimetilimidazols (**1b**), piridīns (**30**) un tributilamīns (**32**), bet par alkilētāju reaģentiem – etil-, butil-, heksil-, heptil-, oktil- un dodecylbromīdi, kā arī butilhlorīds, butiljodīds un *p*-toluolsulfonāts. Alkilēšanas rezultātā rodas sāļi ar zemām kušanas temperatūrām.





1-Alkil-3-metilimidazolijs halogenīdi tika sintezēti pēc aprakstiem [81,86,87,130,132], kur *N*-metilimidazolam liek reaģēt ar alkilhalogenīdu noteiktā šķīdinātājā. Pēc visbiežāk citētā reakcijas apraksta [81] tika iegūts [bmim][Cl], kura sintēzi veic acetonitrilā 48 stundas 75 °C temperatūrā, alkilhalogenīdu ņemot nelielā molārā pārākumā (*N*-metilimidazols : 1-hlorbutāns = 1:1,3). Pēc karsēšanas ir nepieciešams pievienot sausu etilacetātu un kristālu [bmim][Cl], jo pretējā gadījumā vielas kristalizācija var nenotikt. Šādi iegūst jonu šķīdrumu [bmim][Cl] ar 71 % iznākumu.

Balstoties uz citu sintēzes protokolu [87], tika sintezēti [emim][Br] un [bmim][Br]. Pēc šī apraksta sākotnēji izejvielas (*N*-metilimidazols : 1-brometāns) ņem molārajās attiecībās 1:1,1 un reakciju veic sausā toluolā. Reakcijas maisījumu karsē 3 stundas 30 °C, tad maisa diennakti istabas temperatūrā (lit. [87] maisa 5 h). Produktu iznākumi bija 93 un 89 % attiecīgi, atkarībā no alkilhalogenīda alkilķēdes garuma.

[hmim][Br] un [omim][Br] iegūst pēc priekšraksta [130] toluola šķīdumā, izejvielas (*N*-metilimidazols : 1-bromhalogenīds = 1:1,4) maisot 62 h istabas temperatūrā. Autori apgalvo, ka šādi zemās reakcijas temperatūrās iegūtie [hmim][Br] un [omim][Br] ir bezkrāsaini šķīdumi, un uzsver arī nepieciešamību pēc izejvielu *N*-metilimidazola un 1-bromhalogenīdu iepriekšējas rūpīgas attīrīšanas. Mūsu darbā [hmim][Br] un [omim][Br] iegūti brūngandzeltenas un gaiši iedzeltenas viskozas eļļas veidā.

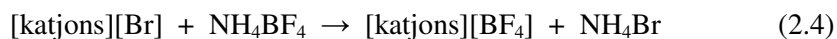
[bmmim][Br] iegūst, karsējot 1,2-dimetilimidazolu ar 1-brombutānu 140 °C temperatūrā 1 h pēc literatūrā [131] atrodamā ieteikuma. Šai reakcijai nav nepieciešams šķīdinātājs, un tā notiek salīdzinoši ātri ar labiem iznākumiem (82 %). [bmim][I] arī iegūst reakcijā, kuru izpilda bez šķīdinātāja, bet daudz zemākā temperatūrā (70 °C), tādēļ arī tai nepieciešams ilgāks reakcijas laiks.

1-Alkilpiridīnija bromīdi [C<sub>4</sub>Py][Br], [C<sub>6</sub>Py][Br], [C<sub>7</sub>Py][Br] un tozilāts [C<sub>1</sub>Py][OTs], kā arī 1,3-dimetilimidazolijs tozilāts [mmim][OTs] tika sintezēti no piridīna (30) un alkilbromīdiem vai *p*-toluolsulfonāta attiecīgi, kā arī no *N*-metilimidazola un *p*-toluolsulfonāta, kas ņemti molārās attiecībās trešējais amīns : alkilējošais reaģents = 1:1,2, par šķīdinātāju izmantojot sausu butanonu-2. Sākotnēji reakcijas maisījums tika maisīts 24 h istabas temperatūrā, bet pēc tam vārīts 6 h. Šādi iegūst attiecīgos jonu šķīdumus bromīdus un tozilātus ar labiem iznākumiem. Tributildodecilamonija bromīdu iegūst, vadoties no [132] apraksta, izejvielas vārot etanola šķīdumā 48 h.

Iegūtie halogenīdanjonu un tozilātanjonu saturošie jonu šķidrums tika žāvēti vakuumā 80–90 °C temperatūrā 4–5 h un analizēti ar <sup>1</sup>H KMR un IS spektroskopijas metodēm. Tā kā halogenīdanjonu saturošie JŠ ir ļoti higroskopiski, tos uzglabājot pasargā no mitruma piekļūšanas.

### 2.1.2. Jonu šķidrumu iegūšana anjonu apmaiņas ceļā

Jonu šķidrumus ar BF<sub>4</sub><sup>-</sup> un PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anjoniem iegūst no attiecīgajiem bromīdiem apmaiņas reakcijas ceļā ar NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> un NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> sāļiem:



Jonu apmaiņas reakciju veicām [bmim][Br], [C<sub>7</sub>Py][Br] un [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] jonu šķidrums. Bromīda anjonu apmaiņa pret tetrafluorborātu un heksafluorfosfātu tika veikta pēc literatūrā [81] minētā apraksta. Reakciju izpilda ūdens vidē, sajaucot ekvimolārus daudzumus jonu šķidrumu ar NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> vai NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Lai izolētu [bmim][BF<sub>4</sub>] un [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>] jonu šķidrumus, sākotnēji no reakcijas maisījuma nodestilē šķīdinātāju – ūdeni, tad jonu šķidrumu ekstrahē dihlormetānā. Anjona apmaiņa balstās uz [bmim][BF<sub>4</sub>] un [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>] labāku šķīdību organiskajā šķīdinātājā salīdzinot ar attiecīgajiem bromīdiem. Tālāk iegūto CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> šķīdumu žāvē un šķīdinātāju vakuumā nodestilē. [bmim][PF<sub>6</sub>] jonu šķidrumu iegūst līdzīgi, tikai nav nepieciešama ūdens nodestilēšana no reakcijas vides, jo minētais JŠ praktiski nešķīst H<sub>2</sub>O, tāpēc radušos divus slāņus vienkārši atdala dekantējot. [C<sub>7</sub>Py][PF<sub>6</sub>], [N<sub>4,4,4,4</sub>][BF<sub>4</sub>] un [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>] jonu šķidrums ir ūdenī nešķīstošas augstās temperatūrās kūstošas vielas, tāpēc tās viegli izolēt no reakcijas vides filtrējot. Līdzīgi kā jonu šķidrums ar halogenīdanjoniem, arī šie jonu šķidrums tika žāvēti vakuumā 4–5 h 80–90 °C temperatūrā un uzglabājot sargāti no mitruma piekļūšanas. Jonu apmaiņas reakcijā iegūto jauno jonu šķidrumu iznākums ir visai līdzīgi (78–93 %), salīdzinājumā ar JŠ iegūšanu pēc kvaternizācijas reakciju ceļa.

### 2.2. Iegūto jonu šķidrumu raksturojums

Iegūto jonu šķidrumu pierādīšanai un raksturošanai izmantojām <sup>1</sup>H KMR, IS un UV spektroskopijas metodes. Jonu šķidrumu fizikālās konstantes (k. t.) salīdzinājām ar literatūrā atrastajām, anjonu apmaiņas efektivitāti noteicām ar jonometrijas metodi un mitruma daudzuma noteikšanai izmantojām Karla–Fišera titrēšanu. Iegūto jonu šķidrumu <sup>1</sup>H KMR un IS spektrālie dati sakopoti 2.3. tabulā.

Iegūto jonu šķidrumu spektroskopijas dati pierāda to struktūras. Jonu šķidrumu <sup>1</sup>H KMR spektros atrod visus nepieciešamos protonu signālus un IS spektros atrod raksturīgās absorbcijas joslas pie 1600–1630 cm<sup>-1</sup>, kas atbilst C=N saitei, vismaz lielākoties imidazolijs un piridīnijs rindas sāļos.



Iegūto jonu šķidrumu raksturojums ar <sup>1</sup>H KMR un IS spektriem

Nr.	jonu šķidrums	<sup>1</sup> H KMR <sup>a</sup>			IS <sup>b</sup>	Nr.	jonu šķidrums	<sup>1</sup> H KMR <sup>a</sup>			IS <sup>b</sup>
		C <sub>2</sub> -H	C <sub>4</sub> -H, C <sub>5</sub> -H	pārējie protoni				Py gredzena protoni	pārējie protoni		
1	[bmim] [Cl]	9,47 (s, 1H)	7,85 (t, 1H), 7,77 (t, 1H)	4,18 (t, 2H), 3,85 (s, 3H), 1,74 (m, 2H), 1,24 (m, 2H), 0,87 (t, 3H)	3146, 3090, 2961, 2874, 1630, 1572, 1169	11	[C <sub>4</sub> Py] [Br]	9,27 (d, 2H), 8,64 (t, 1H), 8,19 (t, 2H)	4,71 (t, 2H), 1,87 (m, 2H), 1,26 (m, 2H), 0,86 (t, 3H)	3120, 3041, 2961, 2872, 1633, 1487, 1466, 1171	
2	[emim] [Br]	9,48 (s, 1H)	7,94 (s, 1H), 7,83 (s, 1H)	4,22 (m, 2H), 3,88 (s, 3H), 1,37 (t, 3H)	3150, 3092, 1630, 1573, 1170	12	[C <sub>6</sub> Py] [Br]	9,26 (d, 2H), 8,64 (t, 1H), 8,19 (t, 2H)	4,69 (t, 2H), 1,90 (m, 2H), 1,24 (s, 6H), 0,81 (t, 3H)	3053, 2957, 2932, 2860, 1634, 1488, 1173	
3	[bmim] [Br]	9,88 (s, 1H)	7,47 (s, 1H), 7,36 (s, 1H)	4,08 (t, 2H), 3,86 (s, 3H), 1,64 (m, 2H), 1,10 (m, 2H), 0,68 (t, 3H)	3141, 3079, 2960, 2873, 1630, 1571, 1465, 1169	13	[C <sub>7</sub> Py] [Br]	9,22 (d, 2H), 8,62 (t, 1H), 8,19 (t, 2H)	4,67 (t, 2H), 1,91 (m, 2H), 1,22 (d, 8H), 0,83 (t, 3H)	3131, 3021, 2926, 2955, 1655, 1490, 1469, 1326, 1157	
4	[hmim] [Br]	9,48 (s, 1H)	7,93 (s, 1H), 7,84 (s, 1H)	4,20 (t, 2H), 3,89 (s, 3H), 1,76 (m, 2H), 1,21 (s, 6H), 0,80 (t, 3H)	3138, 3060, 2980, 2858, 1571, 1465, 1169, 1055	14	[C <sub>7</sub> Py] [BF <sub>4</sub> ]	9,10 (d, 2H), 8,59 (t, 1H), 8,14 (t, 2H)	4,49 (t, 2H), 1,90 (m, 2H), 1,25 (m, 8H), 0,83 (t, 3H)	3138, 3096, 2930, 2859, 1636, 1489, 1468, 1171, 1055	
5	[omim] [Br]	9,30 (s, 1H)	7,84 (s, 1H), 7,76 (s, 1H)	4,18 (t, 2H), 3,87 (s, 3H), 1,77 (m, 2H), 1,23 (s, 10H), 0,84 (t, 3H)	3138, 3061, 2927, 2856, 1571, 1466, 1379, 1169, 1053	15	[C <sub>7</sub> Py] [PF <sub>6</sub> ]	9,05 (d, 2H), 8,58 (t, 1H), 8,14 (t, 2H)	4,57 (t, 2H), 1,90 (m, 2H), 1,25 (m, 8H), 0,83 (t, 3H)	3146, 3105, 2959, 2932, 2863, 1639, 1490, 1458, 1172	
6	[bmmim] [Br]		7,77 (m, 2H)	4,12 (t, 2H), 3,74 (s, 3H), 2,58 (s, 3H), 1,65 (m, 2H), 1,34 (m, 2H), 0,88 (t, 3H)	3123, 3071, 2959, 2934, 2873, 1629, 1588, 1539, 1466, 1421, 1253, 1137	16	[C <sub>1</sub> Py] [OTs]	8,98 (d, 2H), 8,57 (t, 1H), 8,15 (t, 2H)	7,44 (d, 2H), 7,10 (d, 2H), 4,32 (s, 3H), 2,28 (s, 3H)	3137, 3059, 1637, 1494, 1193, 1124, 1042, 1010	
7	[bmim] [I]	9,85 (s, 1H)	7,57 (t, 1H), 7,50 (t, 1H)	4,26 (t, 2H), 4,04 (s, 3H), 1,84 (m, 2H), 1,29 (m, 2H), 0,87 (t, 3H)	3138, 3075, 2958, 2932, 2872, 1570, 1463, 1168	17	[N <sub>4,4,4,12</sub> ] [Br]		3,28-2,94 (m, 8H), 1,70-1,44 (m, 8H), 1,41-1,12 (m, 22H), 0,98-0,76 (m, 12H)	2990, 2959, 2874, 1474, 1379, 1365, 1166, 1110, 1031	
8	[bmim] [BF <sub>4</sub> ]	9,06 (s, 1H)	7,73 (t, 1H), 7,66 (t, 1H)	4,14 (t, 2H), 3,83 (s, 3H), 1,75 (m, 2H), 1,23 (m, 2H), 0,88 (t, 3H)	3162, 3121, 2964, 2938, 2877, 1613, 1575, 1468, 1172, 1059	18	[N <sub>4,4,4,4</sub> ] [BF <sub>4</sub> ]		δ 3,24-3,16 (m, 8H), 1,66-1,44 (m, 8H), 1,40-1,18 (m, 8H), 0,92 (t, 12H)	2962, 2877, 1488, 1383, 1057	
9	[bmim] [PF <sub>6</sub> ]	9,07 (s, 1H)	7,73 (t, 1H), 7,66 (t, 1H)	4,14 (t, 2H), 3,83 (s, 3H), 1,75 (m, 2H), 1,23 (m, 2H), 0,88 (s, 3H)	3171, 3125, 2966, 2938, 2878, 1612, 1575, 1468, 1170, 1110, 1080, 1030	19	[N <sub>4,4,4,4</sub> ] [PF <sub>6</sub> ]		δ 3,24-3,06 (m, 8H), 1,66-1,44 (m, 8H), 1,42-1,18 (m, 8H), 0,92 (t, 12H)	2968, 2881, 1474, 1387	
10	[mmim] [OTs]	9,03 (s, 1H)	7,49 (t, 1H), 7,45 (t, 1H)	7,65 (d, 2H), 7,10 (m, 2H), 3,81 (s, 6H)	3156, 3106, 1625, 1575, 1195, 1125, 1035, 1012						

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H KMR, (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.), <sup>b</sup> IS, ν<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>.

$^1\text{H}$  KMR spektros novēro imidazolija gredzena protonu ķīmiskās nobīdes, kas ir atkarīgas arī no anjona veida. Visvairāk šī atkarība izpaužas imidazolija gredzena  $\text{C}_2\text{-H}$  protonam, mazāk  $\text{C}_4\text{-H}$  un  $\text{C}_5\text{-H}$  protoniem. Literatūrās [79,133] autori apgalvo, ka imidazolija gredzena protonu ķīmiskās nobīdes ir atkarīgas no ūdeņraža saitēm un koncentrācijas. Starpmolekulāru ūdeņraža saišu veidošanās starp skābajiem imidazolija cikla protoniem un anjonu izsauc protonu ķīmiskās nobīdes uz vājo lauku pusi, pie tam, jo jonu šķidrums anjons ir bāziskāks, jo tas spēs veidot stiprākas ūdeņraža saites ar imidazolija gredzena protoniem (īpaši ar  $\text{C}_2\text{-H}$  protonu). Līdz ar to jonu šķidrums imidazolija gredzena  $\text{C}_2\text{-H}$ ,  $\text{C}_4\text{-H}$  un  $\text{C}_5\text{-H}$  protoniem būs lielākas ķīmiskās nobīdes, ja tas saturēs bāziskāku anjonu. Minētais atspoguļojas [bmim] rindas jonu šķidrums ar [Cl], [Br], [I], [BF<sub>4</sub>] un [PF<sub>6</sub>] anjoniem (2.3. tabula, Nr. 1,3,7,8,9). Halogēnidanjoni kā bāziskāki anjoni veidos stiprākas H saites ar imidazolija protoniem, salīdzinot ar [BF<sub>4</sub>] un [PF<sub>6</sub>] anjoniem, tāpēc [bmim][Cl], [bmim][Br] un [bmim][I] jonu šķidrums  $^1\text{H}$  KMR spektros novēro  $\text{C}_2\text{-H}$  protona ķīmiskās nobīdes uz vājo lauku pusi, salīdzinot ar [bmim][BF<sub>4</sub>] un [bmim][PF<sub>6</sub>] (2.3. tabula, Nr. 1,3,7,8,9). [C<sub>7</sub>Py] katjonu saturošiem JŠ arī novērotas lielākas  $\text{C}_2\text{-H}$  un  $\text{C}_6\text{-H}$  protonu ķīmiskās nobīdes, ja pretanjons ir bromīds, salīdzinot ar JŠ [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>] un [C<sub>7</sub>Py][PF<sub>6</sub>] (2.3. tabula, Nr. 13-15).

Literatūrā [133] autori apgalvo, ka IS spektros rajonā ap 3082 un 3148  $\text{cm}^{-1}$  novēro divas jonu šķidrums [mmim][SCN] imidazolija gredzena  $\text{C}_4\text{-H}$  un  $\text{C}_5\text{-H}$  saišu vibrāciju izsauktas absorbcijas joslas un trīs  $\text{C}_2\text{-H}$  saišu absorbcijas joslas, savukārt [emim][NTf<sub>2</sub>] JŠ šajā rajonā atrod četrus signālus – divas  $\text{C}_2\text{-H}$  un divas  $\text{C}_4\text{-H}$  un  $\text{C}_5\text{-H}$  saišu absorbcijas joslas. Mūsu darbā sintezētajiem imidazolija rindas jonu šķidrums IS spektros arī novēro piecus signālus rajonā aptuveni no 2850 līdz 3180  $\text{cm}^{-1}$ , kas, visticamāk, atbilst augstāk minētajām absorbciju joslām. [bmmim][Br] jonu šķidrums arī novēro 5 signālus minētajā frekvences diapazonā ([bmim][PF<sub>6</sub>], [omim][Br], [bmim][Br] un [bmmim][Br] IS spektrus var aplūkot 1. pielikumā). Tā kā kristālisku jonu šķidrums IS spektri uzņemti KBr tabletēs, tad mitruma piekļūšana JŠ parauga sagatavošanas laikā dažkārt ir neizbēgama, tāpēc IS spektros parādās arī ūdenim raksturīgās O–H saišu platās absorbcijas joslas.

Piridīnija rindas jonu šķidrums rajonā ap 3082 un 3148  $\text{cm}^{-1}$  atrod 6–7 absorbcijas joslas, savukārt tetraalkilamonija rindas [BF<sub>4</sub>] un [PF<sub>6</sub>] anjonu saturošiem jonu šķidrums ap 2900  $\text{cm}^{-1}$  novēro trīs joslas.

Jonu šķidrums, kuriem veikta bromīda anjona apmaiņa pret tetrafluorborāta un heksafluorfosfāta anjonu, kvalitatīvi tika noteikta neapmainīto bromīdjonu klātbūtnē, izmantojot sudraba nitrātu kā reaģentu. Tā kā bromīdjonu ar sudraba joniem veido dzeltenīgas krāsas nogulsnes, šī metode ir ātra un vienkārša. Tādējādi tika analizēti visi jonu šķidrums ar tetrafluorborātu un heksafluorfosfātu anjoniem. Analīzes parādīja, ka [bmim][BF<sub>4</sub>] un [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>] jonu šķidrums gadījumos novēroja vienīgi šķidrums vieglu saduļķošanu.

Lai pilnīgi pārliecinātos par bromīdjonu praktisku neesamību sintezētajos jonu šķidrums, tika veikta arī produktu kvantitatīvā analīze, izmantojot jonometrijas metodi. Iegūtie rezultāti parāda, ka anjona apmaiņas reakcija ir noritējusi veiksmīgi, jo pāri palikušo bromīdjonu daudzums vairumā

jonu šķīdumu nepārsniedz vidēji 0,6 % (2.4. tabula). Sliktāk norit anjonu apmaiņa [bmim][Br] un [C<sub>7</sub>Py][Br] jonu šķīdumos ar NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>. Tajos jonometriski noteiktais Br<sup>-</sup> daudzums [bmim][BF<sub>4</sub>] gadījumā pārsniedz 1,5 %, [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>] – 2,10 % (2.4. tabula, Nr. 1,3). Jonometrijas mērījumus izpildīja M. Bunka, par ko autore viņai izsaka dziļu pateicību.

#### 2.4. tabula

Iegūto jonu šķīdumu raksturojums

Nr.	Jonu šķīdums	Br <sup>-</sup> , % <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O, % <sup>b</sup>
1	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	1,49	0,16
2	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	0,33	0,15
3	[C <sub>7</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	2,10	0,50
4	[C <sub>7</sub> Py][PF <sub>6</sub> ]	0,19	0,19
5	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	0,54	0,10
6	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	0,42	0,10
7	[bmim][Br]	-	0,33
8	[C <sub>7</sub> Py][Br]	-	0,24
9	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] <sup>c</sup>	-	0,20
10	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] <sup>d</sup>	-	0,07

<sup>a</sup> noteikts jonometriski, <sup>b</sup> noteikts ar Karla–Fišera titrēšanas metodi, <sup>c</sup> rūpniecībā ražotais produkts, <sup>d</sup> žāvēts vakuumā 4 h 80 °C temperatūrā.

Tā kā anjonu apmaiņa tika veikta ūdens vidē, tad īpaši svarīgi bija noteikt H<sub>2</sub>O daudzumu iegūtajā jonu šķīdumā.

Visbiežāk lietotā metode mitruma noteikšanai jonu šķīdumos ir Karla–Fišera titrēšana. Savā darbā mitrumu noteicām jonu šķīdumiem, kas iegūti anjonu apmaiņas reakcijā, kā arī [bmim][Br], [C<sub>7</sub>Py][Br] un [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br], jo darba specifika ir saistīta ar Luisa skābju lietošanu par katalizatoriem, kuru aktivitāte var strauji samazināties mitruma klātbūtnē. Iegūtie Karla–Fišera titrēšanas rezultāti parāda (2.4. tabula), ka Br<sup>-</sup> jonu saturošajos jonu šķīdumos mitrums sastāda mazāk par 0,4 %, pie tam papildus žāvējot rūpnieciski ražoto produktu [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] mitruma daudzumu var samazināt aptuveni 3 reizes (2.4. tabula, Nr. 9,10). Anjonu apmaiņas reakcijās iegūtajiem jonu šķīdumiem [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>], [C<sub>7</sub>Py][PF<sub>6</sub>], [N<sub>4,4,4,4</sub>][BF<sub>4</sub>] un [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>] mitruma daudzuma saturs nepārsniedz 0,20 %. [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>] jonu šķīdumā konstatē 0,50 % mitruma. Mitrumu JŠ noteica N. Petrovska-Avramenkova, par ko autore ir viņai dziļi pateicīga.

Polaritāte ir viens no svarīgākajiem šķīdinātāju raksturlielumiem, kuru izmanto, pirmkārt, izvēloties konkrētām reakcijām piemērotāko vidi, otrkārt, lai kvantitatīvi novērtētu šķīdinātāja ietekmi uz reakcijas ātrumu un iznākumu.

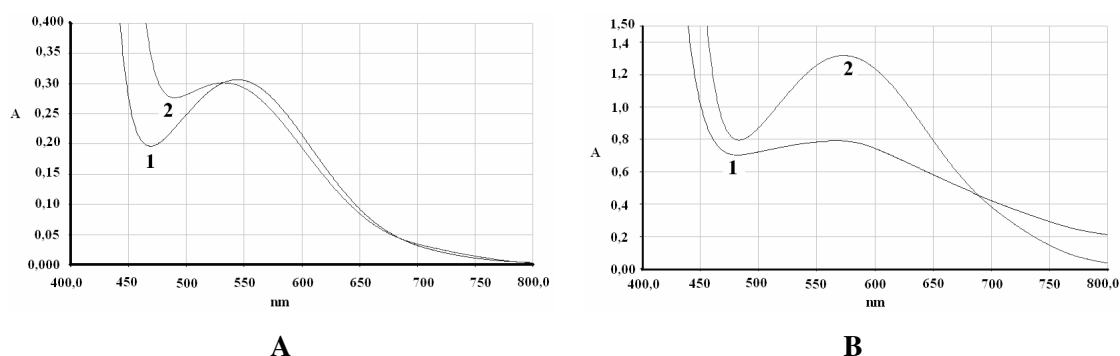
Mūsu darbā polaritāti noteicām  $E_T^N$  skalā (Reiharta skalā) pēc vispārpieņemtās JŠ raksturošanas metodes [94] sešiem darbā sintezētajiem jonu šķīdumiem un diviem rūpniecībā ražotiem produktiem, kuru vērtības literatūrā netika atrastas. Noteikšanas metodikas apgūšanas vārdā mēs  $E_T$  un  $E_T^N$  vērtības noteicām un aprēķinājām arī trīs molekulāriem šķīdumiem. Analizēto vielu iegūtie absorbcijas joslu maksimumi un pēc 1.6. un 1.7. vienādojumiem aprēķinātās  $E_T$  un  $E_T^N$  vērtības apkopotas 2.5. tabulā.

Molekulāro šķīdumu un jonu šķīdumu  $\lambda_{\max}$ ,  $E_T$  un  $E_T^N$  vērtības

Nr.	Šķīdinātājs	$\lambda_{\max}$ , nm	$E_T$ , kcal/mol	$E_T^N$	lit. $E_T^N$
1	Metanols	516,25	55,382	0,762	0,762 [10,11]
2	CH <sub>3</sub> CN	625,93	45,678	0,462	0,460 [10,11]
3	Etilacetāts	736,24	38,834	0,251	0,228 [10]
4	[emim][eOSO <sub>3</sub> ]	544,25	52,533	0,674	
5	[emim][mSO <sub>3</sub> ]	531,42	53,801	0,713	
6	[hmim][Br]	561,26	50,941	0,625	
7	[omim][Br]	573,97	49,813	0,590	
8	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	530,85	53,859	0,715	0,669 [11]
9	[bmim][I]	569,96	50,163	0,601	

Metanolam, acetonitrilam un etilacetātam atrastās  $E_T$  un  $E_T^N$  vērtības salīdzinātas ar literatūras datiem (2.5. tabula). Iegūtās vērtības apmierinoši atbilst literatūrā uzdotajām. Salīdzinot polārākā metanola ( $E_T^N = 0,762$ ) un mazāk polārā acetonitrila ( $E_T^N = 0,462$ )  $E_T^N$  vērtības (2.5. tabula, Nr. 1,2), var redzēt, ka polārākai vielai tā ir tuvāk vienam.

Darbā tika salīdzināti Reiharta krāsvielas (30) absorbcijas maksimumi ( $\lambda_{\max}$ ) (2.1.A att.),  $E_T$  un  $E_T^N$  vērtības rūpnieciski ražotajos jonu šķīdumos [emim][eOSO<sub>3</sub>] un [emim][mSO<sub>3</sub>], kas satur vienādus katjonus, bet dažādus anjonus.



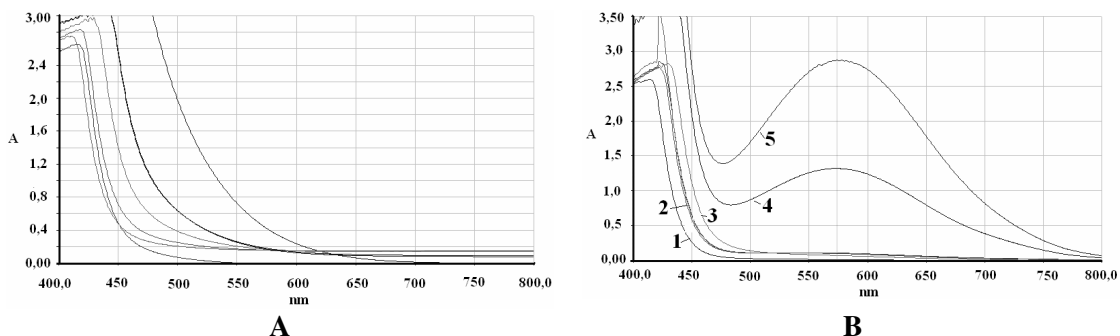
2.1. att. Reiharta krāsvielas šķīduma JŠ absorbcijas funkcijas atkarība no absorbētās gaismas viļņa garuma: **A**) [emim][eOSO<sub>3</sub>] (1) un [emim][mSO<sub>3</sub>] (2); **B**) [hmim][Br] (1) un [omim][Br] (2).

Attēlā 2.1.A redzams, ka absorbcijas maksimums [emim][eOSO<sub>3</sub>] jonu šķīdumā novirzās hipsohromi, salīdzinot ar  $\lambda_{\max}$  [emim][mSO<sub>3</sub>] JŠ. Aprēķinātās  $E_T$  un  $E_T^N$  abiem šiem jonu šķīdumiem atšķiras un ir attiecīgi sekojošās: [emim][eOSO<sub>3</sub>]  $E_T = 52,533$  kcal/mol ( $E_T^N = 0,674$ ) un [emim][mSO<sub>3</sub>]  $E_T = 53,801$  kcal/mol ( $E_T^N = 0,713$ ). Tas nozīmē, ka anjona veidam ir nopietna ietekme uz kopējo jonu šķīdumu polaritāti un JŠ ar [mSO<sub>3</sub>] anjonu polaritāte ir augstāka nekā [eOSO<sub>3</sub>] anjonu saturošiem. Iespējams, ka polaritātes samazinājumu rada anjona pagarināšanās par vienu metilēngrupu, kas ir nepolāra.

Pēc analogijas var spriest arī par JŠ katjona uzbūves elementu ietekmi. Ja JŠ katjonā ir garāks alkilaizvietotājs R, tad molekula kļūst mazāk polāra attiecībā pret tādu pašu molekulu ar īsāku

aizvietotāju R. Tas redzams 2.1.**B** attēlā, kur mazāk polārā [omim][Br] Reiharta krāsvielas absorbcijas maksimums ir nedaudz nobīdīts bathromi attiecībā pret absorbcijas maksimumu [hmim][Br]. Polaritātes samazinājumu izsauc alkilvirtnes pagarinājums par divām metilēngrupām. Tas nozīmē, ka polāri šķīdinātāji vairāk stabilizē Reiharta krāsvielas (30) pamatstāvokli un otrādi – nepolāri šķīdinātāji vairāk stabilizē ierosināto stāvokli (1.1. attēls).

Mūsu noteiktā JŠ [bmim][PF<sub>6</sub>]  $E_T^N$  vērtība (0,715) ir mazliet augstāka par literatūrā norādīto ( $E_T^N = 0,669$ ) (2.5. tabula, Nr. 8). To var skaidrot ar mitruma klātbūtni [bmim][PF<sub>6</sub>], kas rodas jonu šķīduma iegūšanas un  $E_T^N$  mērīšanas procesā, jo [bmim][PF<sub>6</sub>] iegūst anjonu apmaiņas reakcijā ar NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, ko sākumā veic H<sub>2</sub>O vidē un pēc tam jonu šķīdumu ekstrahē ar CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $E_T^N$  vērtība noteikta papildus nežāvētam paraugam). Jonu šķīdumu [bmim][BF<sub>4</sub>] un [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>] gadījumā, pievienojot Reiharta krāsvielu (30) visā koncentrāciju diapazonā (50–500 μmol·L<sup>-1</sup>), kurā izpildās Bēra likumība (vismaz JŠ [bmim][PF<sub>6</sub>] gadījumā), un ārpus tā (150 mmol·L<sup>-1</sup>) nav novērojams absorbcijas maksimums pie 500–800 nm (2.2.**A** att.).

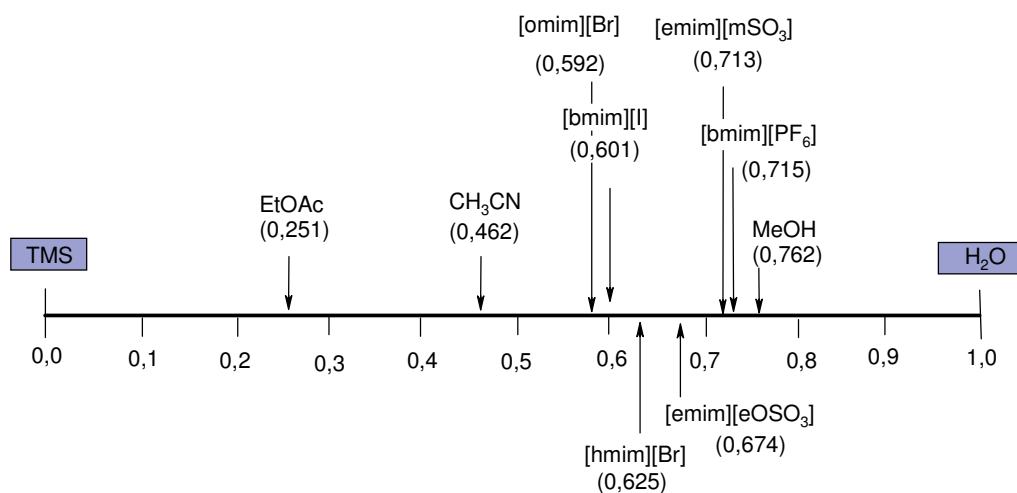


2.2. att. Reiharta krāsvielas absorbcija JŠ atkarībā no viļņa garuma koncentrāciju robežās: **A**) [bmim][BF<sub>4</sub>] koncentrācijās no ~400 μmol·L<sup>-1</sup> līdz ~145 mmol·L<sup>-1</sup>; **B**) [omim][Br] koncentrācijās: 54 mmol·L<sup>-1</sup> (1), 72 mmol·L<sup>-1</sup> (2), 90 mmol·L<sup>-1</sup> (3), 108 mmol·L<sup>-1</sup> (4), 145 mmol·L<sup>-1</sup> (5).

Pētot Reiharta krāsvielas (30) koncentrācijas ietekmi uz absorbcijas maksimumu, var novērot, ka nepieciešams noteikts vielas daudzums, lai pārsniegtu jutības sliekšmi (vismaz JŠ [bmim][PF<sub>6</sub>]) un parādītos absorbcijas josla (šķīdumiem ar viskozitāti ~1cP šī koncentrācija ir ap 50 μg·L<sup>-1</sup>). No 2.2.**B** attēla redzam, ka [omim][Br] absorbcijas maksimums nobīdās bathromi par 4–5 nm gadījumā, kad Reiharta krāsvielas koncentrācija no optimālās atšķiras aptuveni 3 reizes.

No darba rezultātiem var secināt, ka JŠ ar lielāku viskozitāti ir nepieciešams pievienot vairāk Reiharta krāsvielas (30), lai reģistrētu absorbcijas maksimumu. Par vienu no iemesliem novērotajam var kalpot literatūrā [99] minētā Reiharta krāsvielas agregātu veidošanās jonu šķīdumos.

No mūsu iegūtajiem rezultātiem izriet, ka darbā pētītais polārākais JŠ ar visaugstāko  $E_T^N$  vērtību ir [bmim][PF<sub>6</sub>] ( $E_T^N = 0,715$ ), kam seko [emim][mSO<sub>3</sub>] ( $E_T^N = 0,713$ ). Tālāk jonu šķīdumu polaritāte samazinās virzienā [emim][eOSO<sub>3</sub>] > [hmim][Br] > [bmim][I] > [omim][Br]. Iegūtos rezultātus var sakopot sekojošā lietoto šķīdinātāju  $E_T^N$  skalā (2.3. att.).



2.3. att. Jonu šķidrumu polaritātes  $E_T^N$  skalā.

Salīdzinot mūsu noteiktās un dažu literatūrā atrasto JŠ  $E_T^N$  vērtības (2.6. tabula), kļūst redzams, ka JŠ kopējā polaritāte ir ievērojami atkarīga no JŠ katjona un anjona dabas. Salīdzinot dialkilimidazolija, alkilpiridīnija un tetraalkilamonija sāļu  $E_T^N$  vērtības (2.6. tabula, Nr. 5,15,16), ir redzams, ka polārākais JŠ ir alkilpiridīnija rindas sāls. Pieaugot katjona hidrofobitātei, novēro JŠ  $E_T^N$  vērtību samazināšanos gan hlorīdu, gan bromīdu gadījumos (2.6. tabula, Nr. 1-8). Alkilimidazolija sāļu aizvietošana pie gredzena C<sub>2</sub> atoma rada ievērojamu polaritātes samazināšanos  $E_T^N$  skalā (2.6. tabula, Nr. 5,7), jo tādējādi tiek aizvietots visai skābais C<sub>2</sub>-H protons, kurš var veidot ūdeņraža saites. Salīdzinot JŠ  $E_T^N$  vērtības, kas satur dažādus halogēnīda anjonus, polārākie JŠ šķiet bromīdi, bet, tā kā  $E_T^N$  vērtības noteiktas dažādās temperatūrās, tad tieša salīdzināšana nav vēlama (2.6. tabula, Nr. 1-9). Polārāki ir [BF<sub>4</sub>] un [PF<sub>6</sub>] anjonus saturoši JŠ, ja salīdzina ar atbilstošiem halogēnīdiem (2.6. tabula, Nr. 1,5,9-11). Polārāki par bromījonu saturošiem JŠ ir arī atbilstošie JŠ, kas satur [eOSO<sub>3</sub>] un [mSO<sub>3</sub>] anjonus (2.6. tabula, Nr. 4,13,14).

2.6. tabula

Dažu darbā izmantoto jonu šķidrumu eksperimentāli noteiktās un literatūrā atrastās  $E_T^N$  vērtības

Nr.	Jonu šķidrums	$E_T^N$	lit.	Nr.	Jonu šķidrums	$E_T^N$	lit.
1	[bmim][Cl]	0,614, 0,577 <sup>a</sup>	[89]	9	[bmim][I]	0,601 <sup>b</sup>	
2	[hmim][Cl]	0,562	[89]	10	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	0,665 <sup>c</sup>	[89]
3	[omim][Cl]	0,549	[89]	11	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	0,657 <sup>c</sup>	[89]
4	[emim][Br]	0,634 <sup>a</sup>		12	[mmim][OTs]	0,612 <sup>a</sup>	
5	[bmim][Br]	0,614 <sup>a</sup>		13	[emim][eOSO <sub>3</sub> ]	0,674 <sup>b</sup>	
6	[hmim][Br]	0,625 <sup>b</sup>		14	[emim][mSO <sub>3</sub> ]	0,713 <sup>b</sup>	
7	[omim][Br]	0,592 <sup>b</sup>		15	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	0,389 <sup>d</sup>	[89]
8	[bmmim][Br]	0,486 <sup>a</sup>		15	[C <sub>7</sub> Py][Br]	0,840 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> noteiktas 90 °C temperatūrā; <sup>b</sup> noteiktas istabas temperatūrā; <sup>c</sup> vidējā vērtība no literatūrā uzdotajām;

<sup>d</sup> 105–130 °C.

Jonu šķidrumu kopējās polaritātes mēri –  $E_T^N$  vērtības ir vieni no svarīgākajiem to raksturojošiem lielumiem, kurus noteikti vajadzētu izmantot dažādu tajos norītošu procesu skaidrošanā.

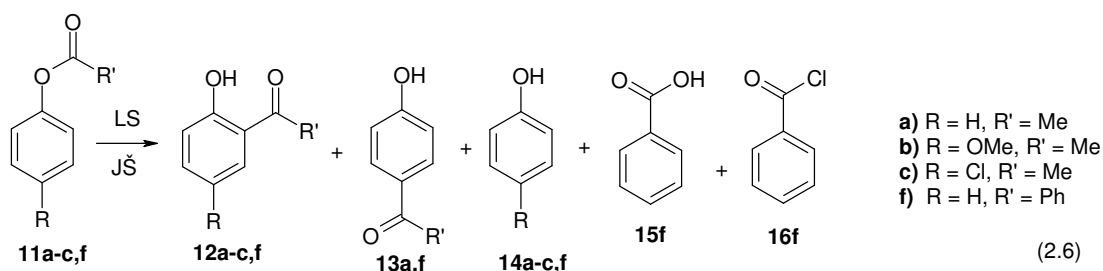
### 2.3. Pārgrupēšanās reakciju pētījumi jonu šķidrumos

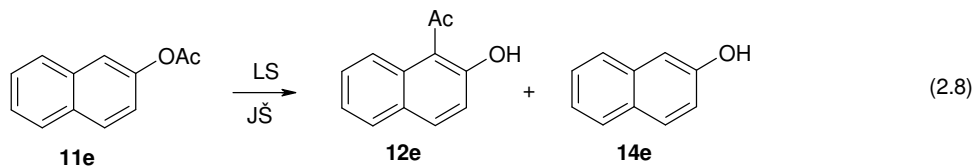
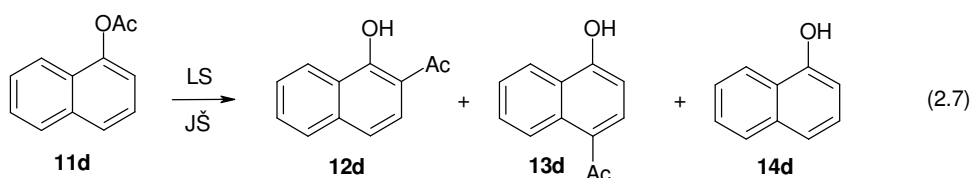
No pārgrupēšanās reakcijām darbā mērķtiecīgi izvēlējamies pētīt trīs dažādas reakciju grupas, kas atšķiras ar migrējošām grupām, migrācijas centriem un reakciju mehānismiem.

Darbā izvēlējamies pētīt Frīsa pārgrupēšanos, kas ir uzskatāma par elektrofilu pārgrupēšanās reakciju. Daudzi autori gan uzskata, ka Frīsa pārgrupēšanās ir atšķelšanās un pievienošanās reakciju summa, kur skābes katalizatora ietekmē atšķēlas acilkatjons, kas tālāk stājas aizvietošanas reakcijā ar aromātisko gredzenu. Šo reakciju bieži piemin pie aromātiskā gredzena aizvietošanas reakcijām [113]. Ja pieņem, ka migrējošā grupa Frīsa pārgrupēšanās reakcijā ir katjons un migrācijas centrs ir aromātiskais gredzens, kas dod elektronus jaunās saites veidošanai, tad var uzskatīt, ka Frīsa pārgrupēšanās ir elektrofila pārgrupēšanās reakcija. Tā kā Frīsa pārgrupēšanās mehānismā nav pilnībā pierādīta starpmolekulāra acilkatjona migrācija (vismaz uz *o*-vietu), tad būtu pārāgrī šo reakciju uzskatīt par vienkāršu atšķelšanās un pievienošanās reakciju kopu. Otra pētītā reakcija ir Bekmana pārgrupēšanās, ko uzskata par nukleofilo iekšmolekulāro pārgrupēšanās reakciju pie elektrofila slāpekļa atoma. Tajā migrācijas centrs ir elektrondeficītais slāpekļa atoms. Migrējošā grupa ir nukleofila. Trešo reakciju izvēlējamies pētīt Klaizena pārgrupēšanos, kas ir [3,3]-sigmatropā pārgrupēšanās reakcija un norit pēc cikliska iekšmolekulāras pārgrupēšanās mehānisma, kurā piedalās  $\pi$  elektronu sistēma. Elektrofilajā un nukleofīlajā pārgrupēšanās reakcijā migrācijas centri ir attiecīgi nukleofīlie un elektrofilie atomi, savukārt migrējošās grupas ir pozitīvi un negatīvi lādētas atomu kopas. Pericikliskajā reakcijā migrē  $\sigma$  un  $\pi$  saites.

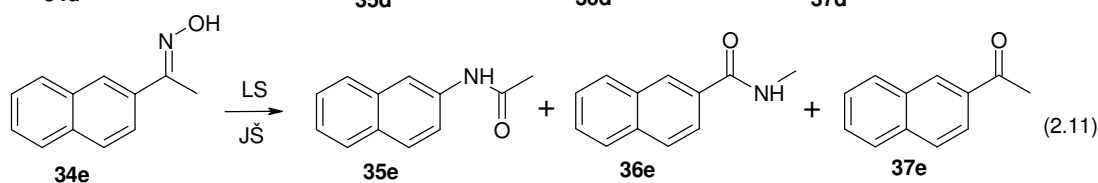
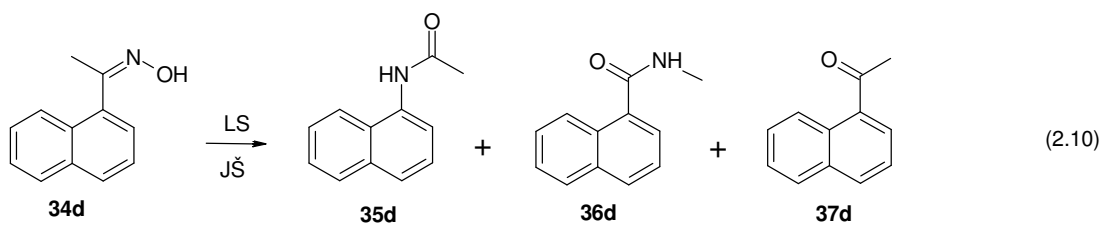
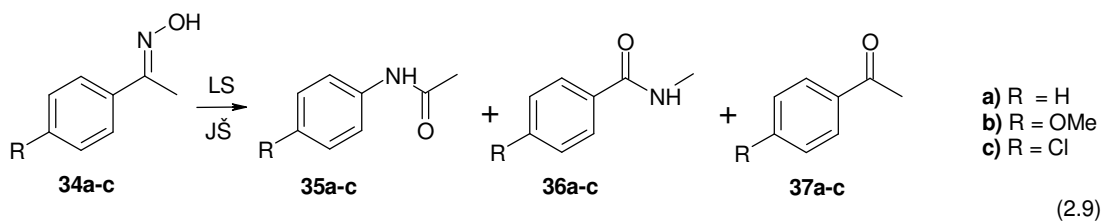
Tādējādi darbā pētījumiem izvēlētas trīs pilnīgi atšķirīgas pārgrupēšanās reakcijas jonu šķidrumu vidēs. Frīsa, Bekmana un Klaizena pārgrupēšanās reakciju pētījumiem jonu šķidrumu vidēs par substrātiem izvēlējamies arilesterus (**11a-f**), ketoksīmus (**34a-e**) un alilarilēterus (**17a-e**) attiecīgi, kuru pārgrupēšanās norit pēc sekojošiem reakciju vienādojumiem. Reizē ar gaidītiem pārgrupēšanās reakciju produktiem rodas arī nevēlami blakusprodukti.

#### Frīsa pārgrupēšanās

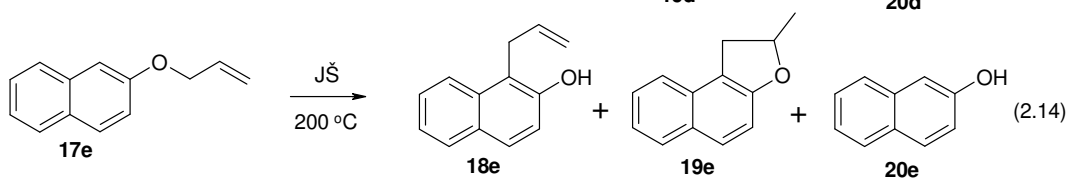
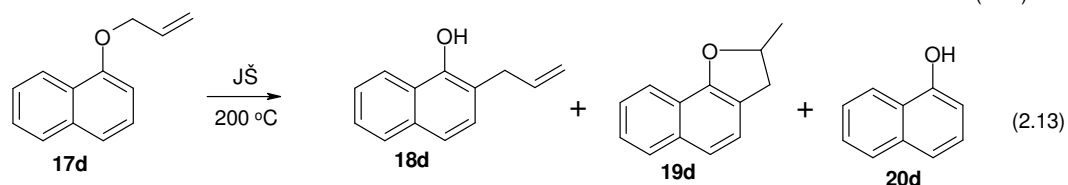
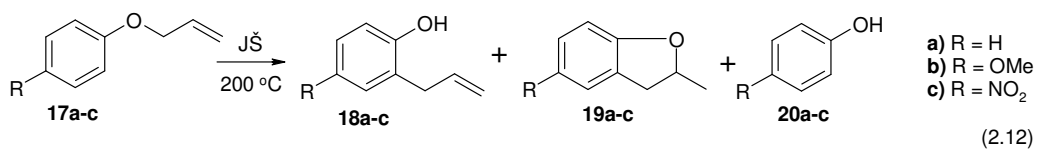




*Bekmana pārgrupēšanās*



*Klaizena pārgrupēšanās*





Arilesteri **11a,f** Frīsa pārgrupēšanās reakcijā veido 2- un 4-hidroksiarilketonus. Ja arilesteris 4-vietā satur aizvietotāju (**11b,c**), tad reakcijā veidojas tikai 2-hidroksiarilketons. Reakcijā var veidoties arī fenols (**14a**) vai tā atvasinājums (**14b,c**), ja dažādu iemeslu dēļ nav notikusi benzola gredzena tālākās acilēšanas reakcija ar migrējošo grupu. Fenilbenzoāta (**11f**) Frīsa pārgrupēšanās reakcijā konstatē arī benzoscābi (**15f**) un pat benzoscābes hlorīdu (**16f**). Naftilacetāti **11d** un **11e** Frīsa pārgrupēšanās reakcijās veido attiecīgi savienojumus **12d,e**, **13d** un **14d,e**. Bekmana pārgrupēšanās reakcijā no izvēlētajiem ketoksīmiem **34a-e** tālāk veidojas etiķskābes *N*-arilamīdi **35a-e**, kas savukārt rodas, migrējot arilgrupai no C pie N atoma. Otru iespējamo izomēru **36a-e** reakcijas produktos nekonstatē, bet novēro attiecīgo acetofenonu **37a-c** vai acetonaftonu **37d,e** veidošanos. Klaizena pārgrupēšanās reakcijā no izvēlētajiem alilarilēteriem **17a-e** veidojas alilfenoli **18a-c** vai alilnaftoli **18d,e**. Reakcijā rodas arī skābes katalizēti to tālākās ciklizācijas produkti **19a-e**, kā arī atbilstošie fenoli **20a-c** vai naftoli **20d,e**.

Tā kā Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās ir skābes katalizētas reakcijas, tad izvēlējamies tās veikt četru dažādu Luisa skābju klātienē. Luisa skābes ar jonu šķidrums halogenīda jonu veido kompleksos anjonus.  $AlCl_3$  lietošanas iespējas jonu šķidrums ir literatūrā aprakstītas [1,3], savukārt par citu Luisa skābju katalizētām reakcijām jonu šķidrums vidēs praktiski nav pētījumu. Tāpēc pētījumiem izvēlējamies arī citas ne tik populāras Luisa skābes –  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$  un  $BF_3$ . Ērtākai rezultātu salīdzināšanai reakcijas apstākļus abās reakcijās izvēlējamies līdzīgus: jonu šķidrumus ar Luisa skābes molu daļu  $X(\text{Luisa skābe}) = 0,67$ . Reakcijas temperatūras tika izvēlētas 40 °C, 80 °C vai 120 °C un reakcijas laiks 3 h. Paraugi reakcijas ātruma likņu konstruēšanai un reakcijas sastāva kontrolēšanai tika ņemti pēc 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h un 4h.

Klaizena pārgrupēšanos parasti izpilda vienkārši karsējot, jo tajā nav nepieciešamības lietot katalizatoru. Mūsu sākotnēji iegūtie negatīvie rezultāti ar  $AlCl_3$  pievienošanu jonu šķidrumam izslēdza iespēju turpināt Klaizena pārgrupēšanās reakcijas pētījumus JŠ vidēs ar izvēlētajām Luisa skābēm.  $AlCl_3$  katalizēta Klaizena pārgrupēšanās jonu šķidrums vidēs norit pārāk strauji jau istabas temperatūrā, pie tam reakcijā iegūst tumši sarkanu maisījumu, bet ekstrakcijas rezultātā neizdodas iegūt vēlamos pārgrupēšanās produktus arī pēc reakcijas maisījuma tālākas apstrādes ar sālsskābi. Tā kā JŠ ir raksturīga augsta termiskā izturība, tad Klaizena pārgrupēšanos pētījām jonu šķidrums bez jebkāda katalizatora lietošanas, karsējot reakcijas maisījumu 200 °C temperatūrā.

Minēto trīs pārgrupēšanās reakciju pētījumi sadalīti sešās daļās, kur atsevišķi pētīta 1) jonu šķidruma katjona veida ietekme uz reakcijām, 2) katjona alkilķēdes garuma ietekme, 3) imidazolijs cikla  $C_2$  vietas skābā ūdeņraža atoma ietekme uz reakciju norisi, 5) JŠ anjona veida ietekme un 6) Luisa skābes veida ietekme (tikai Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakcijās) jonu šķidrums vidēs.

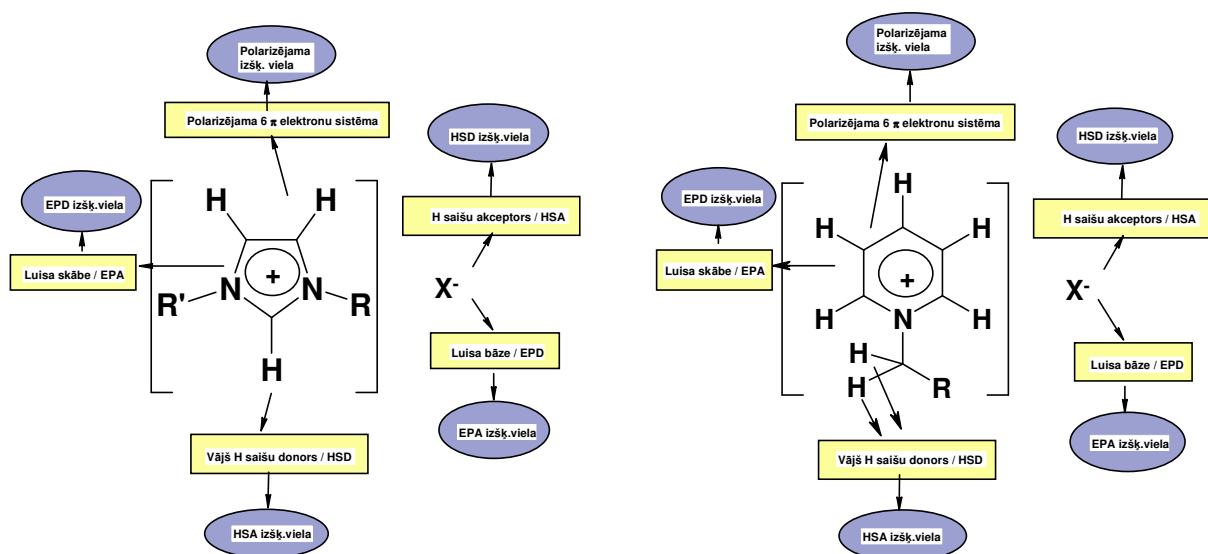
### **2.3.1. Jonu šķidruma katjona veida ietekme uz pārgrupēšanās reakciju norisi**

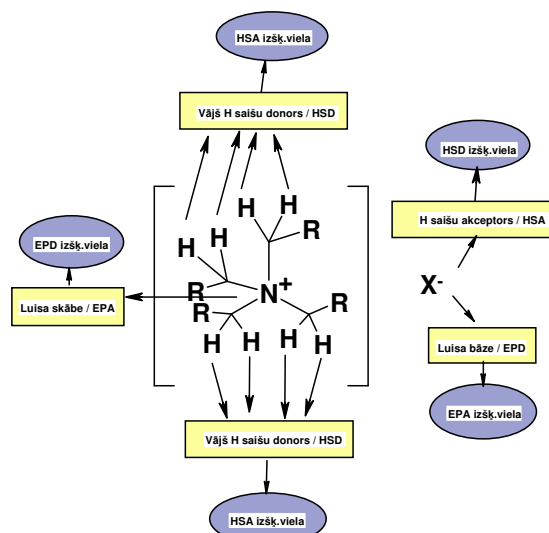
Jonu šķidruma katjona veida ietekme uz reakcijas norisi visspilgtāk atspoguļojas reakcijas ātrumā, mazāk – produktu sadalījumā. Reakcijas ātruma paātrināšana vai palēnināšana var tikt

skaidrota ar pārejas stāvokļu teoriju, kas ir saistīta ar šķīdinātāja izraisītajām reakcijas aktivācijas enerģijas izmaiņām. Dažādi šķīdinātāji var atšķirīgi solvatēt reaģentus un pārejas stāvokļus, kas lielā mērā ietekmē reakcijas ātrumu. Papildus šķīdinātāja radīta pārejas stāvokļa stabilizācija un līdz ar to aktivācijas enerģijas samazināšana parasti noved pie reakcijas ātruma palielināšanās.

JŠ mijiedarbības veidus ar reakcijas „dalībniekiem“ lielā mērā nosaka katjona izvēle. Mūsu darbā izvēlējamies pētīt katjonu uzbūves ietekmi uz reakcijas norisi ar imidazolija, piridīnija un tetrabutilamonija rindas JŠ, kas satur vienādus anjonus. Imidazolija rindas jonu šķīdumu katjoniem, balstoties uz literatūras [89] datiem, ir iespējamās mijiedarbības ar tādiem reaģentiem, kas ir polarizējami, EPD (elektronu pāru donori) un HSA (ūdeņraža saišu akceptori), savukārt anjoniem raksturīgas sadarbības ar EPA (elektronu pāru akceptori) un HSD (ūdeņraža saišu donori) reaģentiem. Visvarbūtīgākā vāju ūdeņraža saišu veidošanās bija sagaidāma starp imidazolija C<sub>2</sub>-H saites ūdeņraža atomu un reaģenta HSA grupām, jo tieši šī saite tiek uzskatīta par visskābāko. Piridīnija rindas jonu šķīdumu katjoniem raksturīgas līdzīgas mijiedarbības kā imidazolija katjonam, tikai mijiedarbība ar HSA varētu būt vājāka, jo piridīnija katjons, iespējams, varētu veidot vājākas ūdeņraža saites ar HSA reaģentiem tāpēc, ka C-H skābums raksturīgs vienīgi tā protoniem alkilķēdē pie  $\alpha$ -C atoma [135]. Arī mijiedarbība ar polarizējošiem reaģentiem ( $\pi$ - $\pi$  mijiedarbība) piridīnija rindas katjoniem, visticamāk, ir atšķirīga no imidazolija rindas katjoniem. JŠ, kas balstīti uz tetraalkilamonija katjonu, arī ir iespējama mijiedarbība ar HSA reaģentiem, jo tiek uzskatīts, ka tajos protoniem pie  $\alpha$ -C atoma piemīt neliels skābums [136]. Savukārt, uz tetraalkilamonija katjona bāzētiem JŠ nebūs iespējams tāds mijiedarbības veids kā  $\pi$ - $\pi$  sadarbība, jo tie nesatur aromātisko gredzenu. Līdz ar to katram no šiem trim jonu šķīdumu veidiem ir sagaidāmas atšķirīgas ietekmes uz reakcijas norisi, un tie atšķirīgi solvatēs reaģentus un pārejas stāvokļus, kas kopumā var novest pie dažādi stabilizētiem aktivētajiem kompleksiem un rezultātā pie atšķirīgiem reakciju ātrumiem.

Izvēlēto jonu šķīdumu 1,3-dialkilimidazolija, 1-alkilpiridīnija un tetraalkilamonija sāļu iespējamās mijiedarbības ar izšķīdušām vielām parādītas 2.4. attēlā.

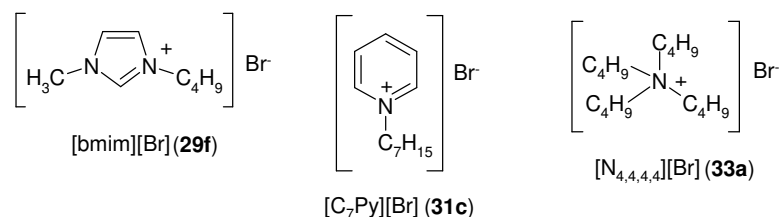




2.4. att. Imidazoliņa, piridīniņa un tetrabutilamonija sāļu iespējamās mijiedarbības ar tajos izšķīdušo vielu.

Novērtēt kvantitatīvi katru no šīm mijiedarbībām ir gandrīz neiespējami, un šobrīd vienīgais veids, kā var daļēji novērtēt šķīdinātāja ietekmi, ir izmantot empīrisko solvatohromijas mērījumu  $E_T^N$  skalu un/vai Kamleta–Tafta parametrus  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$ .  $E_T^N$  skala tiek uzskatīta par pašu labāko skalu šķīdinātāju solvatācijas spēju un kopējās polaritātes raksturošanai. Kamleta–Tafta parametrs  $\alpha$  raksturo šķīdinātāja aciditāti (H saišu donorās īpašības, HSD), un tas lielākā mērā ir atkarīgs no katjona dabas, bet ir vērojama arī neliela anjona ietekme. Parametrs  $\beta$  raksturo šķīdinātāja bazicitāti (ūdeņraža saišu akceptorās īpašības, HSA), kas ir galvenokārt atkarīgs no JŠ anjona. Ja anjons ir stipras skābes konjugētā bāze, tad šīs vērtības ir zemas, salīdzinājumā ar citiem šķīdinātājiem. Parametrs  $\pi^*$  raksturo šķīdinātāja – mūsu gadījumā JŠ polaritāti un polarizējamību.

Darbā katjonu veida ietekmi pētījām, reakcijas izpildot 1-butil-3-metilimidazoliņa bromīdā ([bmim][Br]), 1-heptilpiridīniņa bromīdā ([C<sub>7</sub>Py][Br]) un tetrabutilamonija bromīdā ([N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]).



$E_T^N$  vērtības, kas kvantitatīvi raksturo šķīdinātāju polaritāti, darbā izmantoto jonu šķīdriem ir daļēji atrodamas literatūrā [89]. [bmim] katjonu saturošiem jonu šķīdriem tās ir aptuveni robežās no 0,56 līdz 0,73, atkarībā no anjona.  $E_T^N$  jonu šķīdriem [bmim][Cl] = 0,614 (0,577) un [bmim][Br] = 0,614. [alkylPy] katjonu saturošiem JŠ literatūrā uzdotās vērtības variē aptuveni no 0,63 līdz 0,67. Mūsu darbā plaši lietotajam JŠ [C<sub>7</sub>Py][Br] tā ir 0,840, savukārt JŠ [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] – 0,389. Kamleta–Tafta parametri mūsu lietotajiem jonu šķīdriem literatūrā netika atrasti.

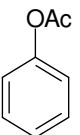
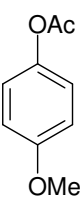
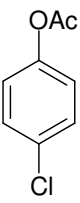
Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakcijas izpildītas minētajos trīs jonu šķīdumos četru Luisa skābju katalizatoru klātbūtnē, savukārt Klaizena pārgrupēšanās veikta termiski, karsējot reakcijas maisījumu 200 °C temperatūrā.

### Frīsa pārgrupēšanās

Piecu arilesteru **11a-e** Frīsa pārgrupēšanās rezultāti pēc 3 h ilgas reakcijas jonu šķīdumu vidēs ar izvēlētajām Luisa skābēm atspoguļoti 2.7. un 2.8. tabulās.

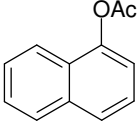
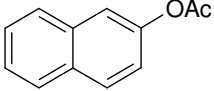
2.7. tabula

Arilacetātu Frīsa pārgrupēšanās jonu šķīdumos ar dažādiem katjoniem<sup>a</sup>

Esteris	Nr.	Jonu šķīdums	Luisa skābe	Konv., %	Savienojumi, %			
					12	13	14	Citi <sup>a,b</sup>
 <b>11a</b>	1	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	100	53	35	12	
	2		TiCl <sub>4</sub>	100	28	0	72	
	3		SnCl <sub>4</sub>	98	8	0	92	
	4		BF <sub>3</sub>	82	0	0	100	
	5	[C <sub>7</sub> Py][Br]	AlCl <sub>3</sub>	95	52	31	17	
	6		TiCl <sub>4</sub>	100	25	0	75	
	7		SnCl <sub>4</sub>	100	15	0	85	
	8		BF <sub>3</sub>	57	0	0	100	
	9	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	AlCl <sub>3</sub>	100	62	23	15	
	10		TiCl <sub>4</sub>	98	47	0	53	
	11		SnCl <sub>4</sub>	82	0	0	100	
	12		BF <sub>3</sub>	65	11	0	89	
 <b>11b</b>	13	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	100	66		33	1 <sup>b</sup>
	14		TiCl <sub>4</sub>	100	83		17	
	15		SnCl <sub>4</sub>	68	23		66	11 <sup>b</sup>
	16		BF <sub>3</sub>	38	0		99	1 <sup>b</sup>
	17	[C <sub>7</sub> Py][Br]	AlCl <sub>3</sub>	98	82		18	
	18		TiCl <sub>4</sub>	100	75		20	5 <sup>b</sup>
	19		SnCl <sub>4</sub>	50	40		58	2 <sup>b</sup>
	20		BF <sub>3</sub>	48	0		75	25 <sup>b</sup>
	21	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	AlCl <sub>3</sub>	100	69		29	2 <sup>b</sup>
	22		TiCl <sub>4</sub>	100	86		13	1 <sup>b</sup>
	23		SnCl <sub>4</sub>	20	80		0	20 <sup>b</sup>
	24		BF <sub>3</sub>	23	0		100	
 <b>11c</b>	25	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	59	97		0	3 <sup>c</sup>
	26		TiCl <sub>4</sub>	67	100		0	
	27		SnCl <sub>4</sub>	1	100		0	
	28		BF <sub>3</sub>	18	0		100	
	29	[C <sub>7</sub> Py][Br]	AlCl <sub>3</sub>	94	98		0	2 <sup>c</sup>
	30		TiCl <sub>4</sub>	81	62		38	
	31		SnCl <sub>4</sub>	10	100		0	
	32		BF <sub>3</sub>	62	0		100	
	33	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	AlCl <sub>3</sub>	44	95		0	5 <sup>c</sup>
	34		TiCl <sub>4</sub>	44	61		39	
	35		SnCl <sub>4</sub>	1	100		0	
	36		BF <sub>3</sub>	86	0		100	

<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi pēc 3 h karsēšanas 120 °C temperatūrā; <sup>b</sup> 1,4-dihidroksibenzols (M<sup>+</sup>=110) + 2,5-dihidroksiacetofenons (M<sup>+</sup>=152) + 2-metoksi-5-hidroksiacetofenons (M<sup>+</sup>=166); <sup>c</sup> bromhlorfenols (M<sup>+</sup>=208).

Naftilacetātu Frīsa pārgrupēšanās jonu šķidrums ar dažādiem katjoniem<sup>a</sup>

Esteris	Nr.	Jonu šķidrums	Luisa skābe	Konv., %	Savienojumi, %		
					12	13	14
 <b>11d</b>	1	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	96	69	31	0
	2		TiCl <sub>4</sub>	100	42	30	28
	3		SnCl <sub>4</sub>	91	87	0	13
	4		BF <sub>3</sub>	85	0	0	100
	5	[C <sub>7</sub> Py][Br]	AlCl <sub>3</sub>	100	100	0	0
	6		TiCl <sub>4</sub>	98	63	20	17
	7		SnCl <sub>4</sub>	94	91	4	5
	8		BF <sub>3</sub>	25	0	0	100
	9	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	AlCl <sub>3</sub>	100	89	11	0
	10		TiCl <sub>4</sub>	94	65	1	34
	11		SnCl <sub>4</sub>	97	93	0	7
	12		BF <sub>3</sub>	6	0	0	100
 <b>11e</b>	13	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	70	92		8
	14		TiCl <sub>4</sub>	100	92		8
	15		SnCl <sub>4</sub>	10	90		10
	16		BF <sub>3</sub>	60	0		100
	17	[C <sub>7</sub> Py][Br]	AlCl <sub>3</sub>	99	100		0
	18		TiCl <sub>4</sub>	98	96		4
	19		SnCl <sub>4</sub>	13	0		100
	20		BF <sub>3</sub>	78	1		99
	21	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	AlCl <sub>3</sub>	76	84		16
	22		TiCl <sub>4</sub>	31	100		0
	23		SnCl <sub>4</sub>	5	100		0
	24		BF <sub>3</sub>	0	0		0

<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi pēc 3 h karsēšanas 80 °C temperatūrā.

Salīdzinot tabulu datus, var konstatēt, ka JŠ katjona veidam ir vērā ņemama ietekme uz arilesteru Frīsa pārgrupēšanās reakcijas iznākumu un produktu sadalījumu.

Tā, piemēram, pārgrupējot savienojumu **11a** ar SnCl<sub>4</sub> aromātisko katjonu saturošos JŠ [bmim][Br] un [C<sub>7</sub>Py][Br], produktu maisījumā konstatē attiecīgi 8 un 15 % pārgrupētā produkta **12a**, savukārt reakcijā ar JŠ [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] šis savienojums neveidojas nemaz. Reakcijā ar BF<sub>3</sub> šķīdinātājā [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] veidojas 11 % pārgrupētā produkta, savukārt šo produktu nenovēro gadījumā, ja reakciju izpilda ar minēto Luisa skābi JŠ [bmim][Br] un [C<sub>7</sub>Py][Br]. Ar aktīvākām Luisa skābēm AlCl<sub>3</sub> un TiCl<sub>4</sub> produktu sadalījums ir līdzīgs (2.7. tabula, Nr. 1–12).

4-Metoksifenilacetāta (**11b**) pārgrupēšanās reakcijā novēro augstāku pārgrupētā produkta **12b** saturu JŠ [C<sub>7</sub>Py][Br] ar katalizatoru AlCl<sub>3</sub>, salīdzinājumā ar reakcijām pārējos divos JŠ (2.7. tabula, Nr. 13,17,21). Pārgrupējot savienojumu **11b** JŠ [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] SnCl<sub>4</sub> klātbūtnē, novēro gan pārvērtības par **12b** augstāku selektivitāti, gan zemāku iznākumu, salīdzinoši ar pārējiem JŠ (2.7. tabula, Nr. 15,19,23). 4-Hlorfenilacetāta (**11c**) pārgrupēšanā atšķirības produktu sadalījumā konstatētas tikai, veicot reakciju TiCl<sub>4</sub> klātbūtnē, un šeit novēro, ka reakcijā [bmim][Br] vidē veidojas tikai pārgrupētais

produkts **12c** (selektivitāte gandrīz 100 %). Pārējos divos jonu šķidrumos novēro ievērojamu substrāta hidrolīzes produktu daudzumu (2.7. tabula, Nr. 26,30,34).

Salīdzinot produktu sastāvu atkarībā no izmantotā JŠ abu naftilacetātu gadījumā **11d** un **11e** (2.8. tabula), redzams, ka JŠ vairāk ietekmē 1-naftilacetāta pārgrupēšanos (**11d**), savukārt mazāk 2-naftilacetāta (**11e**) reakciju. Tā, piemēram, reakcijā ar AlCl<sub>3</sub> pārgrupētā produkta **12d** iznākums [bmim][Br] vidē ir 33 %, [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] JŠ 11 %, savukārt [C<sub>7</sub>Py][Br] šī produkta rašanos nenovēro nemaz (2.8. tabula, Nr. 1,5,9). Mazāk produkta **12d** rodas arī JŠ [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] ar TiCl<sub>4</sub> katalizatoru (2.8. tabula, Nr. 2,6,10). Ar SnCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub> būtiskas atšķirības produktu sastāvos gan nenovēro.

Pārgrupējot 2-naftilacetātu (**11e**) minētajos JŠ, novēro lielāku pārgrupētā produkta **12e** daudzumu [C<sub>7</sub>Py][Br], ja reakciju izpilda ar AlCl<sub>3</sub> (2.8. tabula, Nr. 13,17,21). Reakcijā ar TiCl<sub>4</sub> lielāko pētītās reakcijas selektivitāti **12e** pārvērtībā konstatē [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br], pie tam šajā reakcijā neveidojas 2-naftols (2.8. tabula, Nr. 14,18,22). Reakcijā ar BF<sub>3</sub> konstatē vairākumā 2-naftolu, ja reakciju izpilda [bmim][Br] un [C<sub>7</sub>Py][Br], savukārt reakcija nenotiek [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] JŠ (2.8. tabula, Nr. 16,20,24). Reakcijā ar katalizatoru SnCl<sub>4</sub> novērota maza izejvielas konversija, un produktu sadalījums ir līdzīgs kā JŠ [bmim][Br] un [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br], bet atšķirīgs no JŠ [C<sub>7</sub>Py][Br] (2.8. tabula, Nr. 15,19,23).

Interesanti šķiet salīdzināt arilesteru **11a-c** Frīsa pārgrupēšanās reakcijas ātrumus minētajos JŠ. Tam nolūkam reakcijas gaitā ar GH metodi kontrolējam produkta sastāvu noteiktās laika vienībās un zīmējām izejvielu izžušanas ātruma līknes. Šajās līknēs atspoguļojām tikai izejvielu pārvērtības laikā, jo produkta sastāvs vairāk ir atkarīgs no izmantotās Luisa skābes veida.

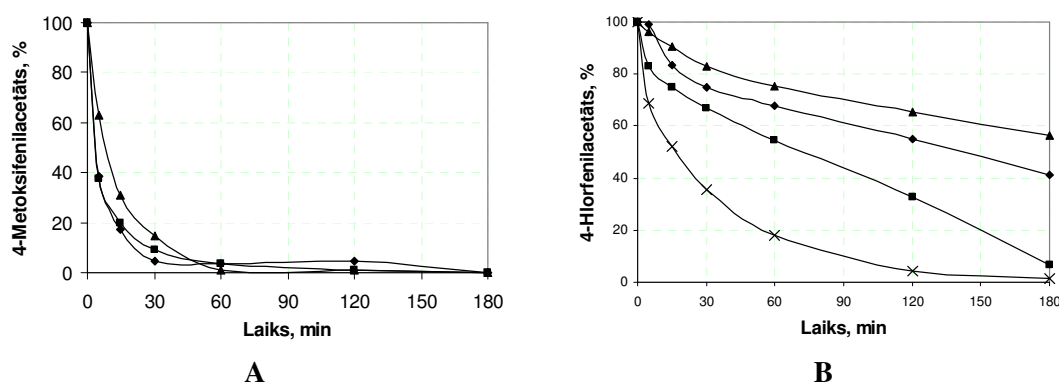
Reakcijas ātrumu samazināšanās JŠ virknēs atspoguļota 2.9. tabulā.

2.9. tabula

Arilacetātu Frīsa pārgrupēšanās reakcijas ātruma samazināšanās jonu šķidrumu virknēs

Nr.	Esteris	Luisa skābe	Reakcijas ātruma samazināšanās jonu šķidrumu rinda
1	Fenilacetāts ( <b>11a</b> )	AlCl <sub>3</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br] = [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
2		TiCl <sub>4</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br] > [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
3		SnCl <sub>4</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br] > [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
4		BF <sub>3</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br] > [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
5	4-Metoksifenilacetāts( <b>11b</b> )	AlCl <sub>3</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br] = [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
6		TiCl <sub>4</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br] = [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
7		SnCl <sub>4</sub>	[bmim][Br] ≥ [C <sub>7</sub> Py][Br] > [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
8		BF <sub>3</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] ≥ [bmim][Br] > [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
9	4-Hlorfenilacetāts( <b>11c</b> )	AlCl <sub>3</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] > [bmim][Br] > [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
10		TiCl <sub>4</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] > [bmim][Br] > [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
11		SnCl <sub>4</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br] = [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
12		BF <sub>3</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] > [bmim][Br]
13	1-Naftilacetāts( <b>11d</b> )	AlCl <sub>3</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br] = [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
14		TiCl <sub>4</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br] > [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
15		SnCl <sub>4</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] > [bmim][Br]
16		BF <sub>3</sub>	[bmim][Br] > [C <sub>7</sub> Py][Br] > [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
17	2-Naftilacetāts( <b>11e</b> )	AlCl <sub>3</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] > [bmim][Br] = [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
18		TiCl <sub>4</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br] > [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
19		SnCl <sub>4</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] > [bmim][Br] = [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]
20		BF <sub>3</sub>	[C <sub>7</sub> Py][Br] > [bmim][Br] > [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]

Apkopojot 2.9. tabulas rezultātus, ir iespējams novērot dažas tendences arilesteru Frīsa pārgrupēšanās reakcijas ātruma palielināšanās un samazināšanās virzienos. Sagrupējot visus trīs izmantotos jonu šķidrumus pēc reakcijas ātruma samazināšanās noteiktam esterim ar noteiktu Luisa skābi, iegūst sekojošas tendences: 11 esteri pārgrupēšanās gadījumos no 20, reakcija notiek vislēnāk jonu šķidrums  $[N_{4,4,4,4}][Br]$ , 6 gadījumos no 20 – reakcija norit visātrāk  $[C_7Py][Br]$ , 5 gadījumos no 20 – reakcija norit vienādi visos 3 jonu šķidrums, no kuriem četros ar katalizatoriem  $AlCl_3$  un  $TiCl_4$ , vienā ar  $SnCl_4$ , 5 gadījumos reakcija norit ar vienādu ātrumu  $[C_7Py][Br]$  un  $[bmim][Br]$ , 2 gadījumos reakcija notiek visātrāk  $[bmim][Br]$ . Nevienā no reakcijām nenovēro ātrāko reakcijas norisi  $[N_{4,4,4,4}][Br]$ . Minētās tendences labi saskatāmas 2.5 attēlā, kur parādīts 4-metoksifenilacetāta pārgrupēšanās ātrums ar  $TiCl_4$  kā katalizatoru jonu šķidrums (2.5.A att.) un 4-hlorfenilacetāta pārgrupēšanās  $AlCl_3$  klātbūtnē (2.5.B att.).



2.5. att. Frīsa pārgrupēšanās jonu šķidrums 120 °C (molārās attiecības – esteris:JŠ:LS = 1:1,2:2,4), kur: (♦) –  $[bmim][Br]$ ; (■) –  $[C_7Py][Br]$ ; (▲) –  $[N_{4,4,4,4}][Br]$ ; (×) – Ph-NO<sub>2</sub>; **A**) 4-metoksifenilacetāts, pārgrupēts ar  $TiCl_4$ ; **B**) 4-hlorfenilacetāts, pārgrupēts ar  $AlCl_3$  kā katalizatoru.

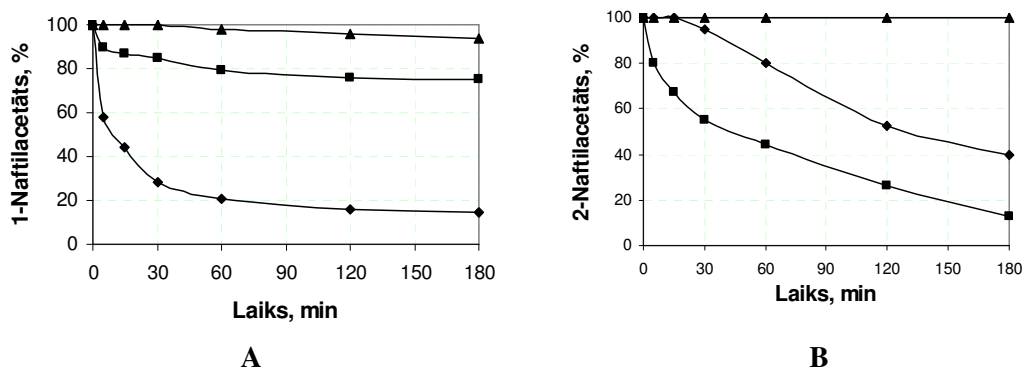
2.5.A attēlā redzams, ka nav saskatāmas būtiskas atšķirības starp 4-metoksifenilacetāta izžušanu laikā darbā pētītajos jonu šķidrums. Līdzīgas pārgrupēšanās reakcijas ainas tika iegūtas arī fenilacetāta, 1-naftilacetāta un 2-naftilacetāta gadījumos, pārgrupējot tos  $AlCl_3$  vai  $TiCl_4$  klātbūtnē. Atšķirības labi iezīmējas 4-hlorfenilacetāta piemērā (2.5.B att.), kur redzams, ka JŠ katjona struktūra tomēr ietekmē pārgrupēšanās reakcijas ātrumu. Šajā gadījumā reakcijas ātruma palielināšanās atbilst JŠ rindai  $[C_7Py][Br] > [bmim][Br] > [N_{4,4,4,4}][Br]$ . Iegūtā rinda parāda, ka aromātiskas dabas katjonu saturoši JŠ tomēr paātrina 4-hlorfenilacetāta pārgrupēšanos  $AlCl_3$  klātbūtnē, salīdzinot ar alifātisku katjonu saturošu JŠ.

Ja salīdzina 4-hlorfenilacetāta pārgrupēšanos parastos organiskajos šķīdinātājos (nitrobenzolā) un JŠ (2.5.B attēls.), tad redzams, ka jonu šķidrums vienmēr samazina pārgrupēšanās reakcijas ātrumu. Tādējādi jonu šķidrumu lietošana Frīsa pārgrupēšanās reakcijās vienīgi atvieglo produkta izdalīšanu no reakcijas maisījuma, salīdzinājumā ar nitrobenzolu.

Naftilacetātu Frīsa pārgrupēšanās ar noteiktām Luisa skābēm piecos eksperimentos no astoņiem novēro lēnāku reakcijas norisi alifātisku katjonu saturošā JŠ. Četros pārgrupēšanās eksperimentos novēro vienādu reakcijas ātrumu  $[C_7Py][Br]$  un  $[bmim][Br]$ , savukārt 3 gadījumos

[C<sub>7</sub>Py][Br] jonu šķīdumā reakcija norit visātrāk, bet tikai vienā eksperimentā novēro ātrāku reakcijas norisi [bmim][Br] vidē (2.8. tabula).

Naftilacetātu Frīsa pārgrupēšanās ar BF<sub>3</sub> katalizatoru trīs JŠ parādīta 2.6. attēlā, kur **A** gadījumā novēro ātruma samazināšanos virknē [C<sub>7</sub>Py][Br] > [bmim][Br] > [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br], savukārt **B** variantā – [bmim][Br] > [C<sub>7</sub>Py][Br] > [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br].



2.6. att. Frīsa pārgrupēšanās jonu šķīdumos 80 °C ar BF<sub>3</sub> kā katalizatoru (molārās attiecības – esteris:JŠ:LS = 1:1,2:2,4), kur: (◆) – [bmim][Br]; (■) – [C<sub>7</sub>Py][Br]; (▲) – [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]; **A**) 1-naftilacetāts; **B**) 2-naftilacetāts.

Mūsuprāt, būtiskākais secinājums, kas izriet no šiem pētījuma rezultātiem ir tāds, ka arilesteru Frīsa pārgrupēšanās gadījumā reakcijas ātrumam ir novērojama tendence samazināties sekojošā rindā: Ph–NO<sub>2</sub> > [C<sub>7</sub>Py][Br] > [bmim][Br] > [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]. Spilgts piemērs teiktajam ir 4-hlorfenilacetāta pārgrupēšanās (2.5.B attēls.), kā arī esteru **11a-e** pārgrupēšanās ar SnCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub> katalizatoriem, kur gandrīz visos eksperimentos novēro reakcijas ātruma palielināšanos aromātisku katjonu saturošos JŠ, ja salīdzina ar reakcijām [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]. Šādu reakcijas ātruma samazināšanos darbā esam mēģinājuši arī pamatot.

Viens no reakcijas ātruma samazināšanās iemesliem varētu būt stēriskais faktors. Tā kā nitrobenzols nesatur lielu izmēru aizvietotājus, salīdzinot ar JŠ, tad reakcija šajā molekulārajā šķīdumā norit ātrāk. Šis stēriskais faktors gan neizskaidro, kāpēc [C<sub>7</sub>Py][Br] reakcija norit ātrāk un [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] lēnāk. Otrkārt, varētu ņemt vērā šķīdinātāju sadarbības veidu ar reaģējošām vielām un reakcijas pārejas stāvokļiem. Tā kā nitrobenzolam, [bmim] un [C<sub>7</sub>Py] katjoniem ir iespējama π–π sadarbība ar arilgrupu konjugēto elektronu sistēmu aromātiskajos esteros, tad, iespējams, šī papildus sadarbība stabilizē pārejas stāvokli, samazinot aktivācijas enerģiju. Savukārt šāds sadarbības veids nav iedomājams starp aromātiskajiem esteriem un [N<sub>4,4,4,4</sub>] katjonu, un tad arī novēro mazāku reakcijas ātrumu šādu katjonu saturošajos jonu šķīdumos. JŠ ir raksturīgas arī jonu – jonu un dipolu – jonu sadarbības ar reakcijas dalībniekiem, bet acīmredzot šīs papildus sadarbības neizskaidro faktu, kāpēc nitrobenzolā reakcija norit ātrāk.

Interpretējot rezultātus, ņemām vērā arī iespējamo ūdeņraža saites veidošanos starp JŠ un reakcijas pārejas stāvokļiem. Ja uzskata, ka reakcija noris pēc literatūras apskatā minētā reakcijas mehānisma, tad ūdeņraža saišu veidošanos varētu uzskatīt par konkurējošu reakciju Luisa skābes



pievienošanās reakcijai karbonilgrupas skābekļa atomam. Tas nozīmē, ka ūdeņraža saišu veidošanās starp JŠ skābajiem ūdeņraža atomiem un karbonilgrupas skābekļa atomu samazina negatīvo lādiņu uz skābekļa atoma. Līdz ar to Luisa skābes pievienošanās varētu uzskatīt par aprūtinātāku, salīdzinājumā ar gadījumu, kad šāda veida ūdeņraža saites neveidojas. Šis fakts, mūsaprāt, būtu vērā ņemams, un tas varētu izskaidrot novēroto, kāpēc nitrobenzolā pārgrupēšanās reakcija norit ātrāk nekā jonu šķīdumos. Tomēr mūsu tālākie pētījumi parāda, ka lielāks reakcijas ātrums novērots [bmim][Br], kam ir relatīvi skāba C<sub>2</sub>-H saite, salīdzinot ar [bmmim][Br], kam tādas nav un kurš tāpēc nespēj veidot apspriestās ūdeņraža saites.

Interpretējot rezultātus, ir noderīgi ņemt vērā arī jonu šķīdumu polaritātes raksturojumus –  $E_T^N$  vērtības un Kamleta-Tafta parametrus. Precīzās  $E_T^N$  vērtības haloaluminātu jonu šķīdriem literatūrā netika atrastas, bet kopumā JŠ ([C<sub>7</sub>Py][Br] = 0,840, [bmim][Br] = 0,614, [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] = 0,389) tās ir raksturīgas augstākas nekā nitrobenzolam (0,324). Konstatētais fakts būtībā vedina domāt, ka jonu šķīdumos ar augstāku  $E_T^N$  vērtību, kas vienlīdz ir arī polārāki šķīdinātāji, reakcijas norit ātrāk nekā mazāk polāros. Šis novērojums ir labā saskaņā ar Hjūza-Ingolda likumiem reakcijām, kurās no elektriski nelādētām izejvielām rodas lādēti pārejas stāvokļi. Tā kā Frīsa pārgrupēšanās atbilst tieši šim gadījumam, tad rezultāti, vismaz JŠ savstarpējās salīdzināšanas gadījumā, ir interpretējami ar kopējās polaritātes jēdzienu ( $E_T^N$  vērtībām).

Nitrobenzola polaritāte  $E_T^N$  ir mazāka nekā jonu šķīdriem, bet Frīsa pārgrupēšanās reakcija šajā šķīdinātājā norit ātrāk nekā JŠ. Tas nozīmē, ka ne vienmēr  $E_T^N$  vērtības vien ļauj spriest par kopējo šķīdinātāja ietekmi uz reakcijas ātrumu un ne vienmēr ir korekti salīdzināt molekulāro šķīdri un tik komplicētu šķīdinātāju kā JŠ polaritāti, lai interpretētu reakciju rezultātus.

Apspriežot Kamleta-Tafta teorijas piemērošanu rezultātu analīzei, arī sastopamas nopietnas grūtības. Parametra  $\pi^*$  vērtības ir vienlīdz augstas gan JŠ (ap 1), gan nitrobenzolam (1,01) [137], kas arī neļauj izskaidrot reakcijas ātruma atšķirības.

$\beta$  Vērtības, kas raksturo šķīdinātāja ūdeņraža saišu bazicitāti, ir atkarīgas galvenokārt no anjona. Tā kā halogēnaluminātiem šīs vērtības literatūrā neatradām, tad nebūtu korekti salīdzināt  $\beta$  vērtības ar citus anjonus saturošiem JŠ. Jonu šķīdriem parasti  $\beta$  vērtības nav augstākas par 0,4, bet nitrobenzolam  $\beta = 0,39$ . Tādējādi  $\beta$  vērtības atkal neizskaidro.

Visbeidzot, ir lietderīgi salīdzināt Kamleta-Tafta parametra  $\alpha$  vērtības, kas raksturo šķīdinātāja ūdeņraža saišu aciditāti.  $\alpha$  Vērtības parasti ir augstas [bmim] katjonu saturošiem JŠ, jo imidazolija gredzens satur trīs skābus protonus, no kuriem C<sub>2</sub>-H tiek uzskatīts par visskābāko. Ir aprakstīta ūdeņraža saišu veidošanās tetraalkilamonija sāļos starp ūdeņraža atomiem, kas atrodas pie alkilķēdes  $\alpha$  vietas C atoma [136], bet šīs tetraalkilamonija sāļu  $\alpha$  vērtības ir novērotas zemākas nekā JŠ ar [bmim] katjonu [89]. Mūsaprāt arī piridīnija katjonam šīs vērtības varētu būt vismaz salīdzināmas ar tetraalkilamonija sāļu  $\alpha$  vērtībām, jo arī piridīnija sāļos novērots alkilķēdes  $\alpha$  C-H saites skābums [135]. Nitrobenzolam  $\alpha$  vērtība ir 0,0 [137].

Tā kā pēc (literatūras apskatā minētā) reakcijas mehānisma ūdeņraža saišu papildus veidošanās starp JŠ un esteri varētu kavēt Luisa skābes pievienošanās estera karbonilgrupas skābekļa atomam, tad šķīdinātāju  $\alpha$  vērtību samazināšanās varētu palielināt reakciju ātrumus. Tas daļēji arī varētu izskaidrot reakcijas ātruma samazināšanos rindā: nitrobenzols > [C<sub>7</sub>Py][Br] > [bmim][Br] > [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br], tikai šajā rindā [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] vajadzētu atrasties starp nitrobenzolu un [bmim][Br]. Tomēr jāņem vērā arī augstāk apspriestā iespējamā  $\pi$ - $\pi$  sadarbība, kas nav raksturīga tetrabutilamonija katjonam.

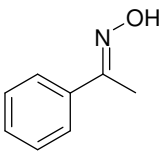
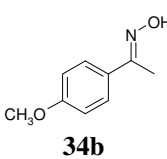
Šo skaidrojumu gan aizēno mūsu turpmākie pētījumi, kas parāda, ka [bmim][Br] jonu šķīdumā Frīsa pārgrupēšanās reakcija norit mazliet ātrāk nekā [bmmim][Br]. Līdz ar to dominējošā un reakcijas ātrumu noteicošā mijiedarbība starp JŠ katjonu un Frīsa pārgrupēšanās reakcijas dalībniekiem, visticamāk, tomēr ir  $\pi$ - $\pi$  sadarbība.

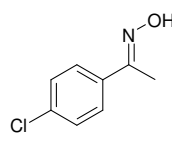
#### Bekmana pārgrupēšanās

Jonu šķīdumu [bmim][Br], [C<sub>7</sub>Py][Br] un [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] katjona veida ietekme uz piecu ketoksīmu **34a-e** pārgrupēšanos atspoguļota 2.10. un 2.11. tabulās.

2.10. tabula

Fenilketonu oksīmu Bekmana pārgrupēšanās jonu šķīdumos ar dažādiem katjoniem<sup>a</sup>

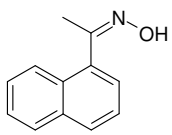
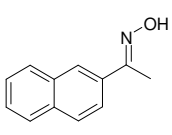
Oksīms	Nr.	Jonu šķīdums	Luisa skābe	T, °C/ t, min	Konv., %	Savienojumi, %	
						35	37
 <b>34a</b>	1	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	100	100	0
	2		TiCl <sub>4</sub>	80/30	100	98	2
	3		SnCl <sub>4</sub>	120/180	68	88	12
	4		BF <sub>3</sub>	120/180	78	88	12
	5	[C <sub>7</sub> Py][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	100	100	0
	6		TiCl <sub>4</sub>	80/30	100	100	0
	7		SnCl <sub>4</sub>	120/180	75	88	12
	8		BF <sub>3</sub>	120/180	100	81	19
	9	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	99	100	0
	10		TiCl <sub>4</sub>	80/30	100	100	0
	11		SnCl <sub>4</sub>	120/180	96	95	15
	12		BF <sub>3</sub>	120/180	99	91	9
 <b>34b</b>	13	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	100	100	0
	14		TiCl <sub>4</sub>	80/30	100	100	0
	15		SnCl <sub>4</sub>	120/180	100	100	0
	16		BF <sub>3</sub>	120/180	100	97	3
	17	[C <sub>7</sub> Py][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	100	100	0
	18		TiCl <sub>4</sub>	80/30	100	100	0
	19		SnCl <sub>4</sub>	120/180	100	100	0
	20		BF <sub>3</sub>	120/180	100	98	2
	21	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	100	100	0
	22		TiCl <sub>4</sub>	80/30	100	98	2
	23		SnCl <sub>4</sub>	120/180	100	100	0
	24		BF <sub>3</sub>	120/180	100	99	1
25	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	100	100	0	
26		TiCl <sub>4</sub>	80/30	34	79	21	
27		SnCl <sub>4</sub>	120/180	96	98	2	
28		BF <sub>3</sub>	120/180	32	84	16	

 <b>34c</b>	29	[C <sub>7</sub> Py][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	80	91	9
	30		TiCl <sub>4</sub>	80/30	100	97	3
	31		SnCl <sub>4</sub>	120/180	96	96	4
	32		BF <sub>3</sub>	120/180	38	82	18
	33	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	49	90	10
	34		TiCl <sub>4</sub>	80/30	31	84	16
	35		SnCl <sub>4</sub>	120/180	95	97	3
	36		BF <sub>3</sub>	120/180	29	88	12

<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi.

2.11. tabula

Acetonaftona oksīmu Bekmana pārgrupēšanās jonu šķīdumos ar dažādiem katjoniem<sup>a</sup>

Oksīms	Nr.	Jonu šķīdums	Luīsa skābe	T, °C/ t, min	Konv., %	Savienojumi, %	
						35	37
 <b>34d</b>	1	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	40/30	100	98	2
	2		TiCl <sub>4</sub>	40/30	100	94	6
	3		SnCl <sub>4</sub>	80/180	100	98	2
	4		BF <sub>3</sub>	80/180	90	90	8 <sup>b</sup>
	5	[C <sub>7</sub> Py][Br]	AlCl <sub>3</sub>	40/30	100	100	0
	6		TiCl <sub>4</sub>	40/30	100	97	3
	7		SnCl <sub>4</sub>	80/180	100	100	0
	8		BF <sub>3</sub>	80/180	76	83	15 <sup>b</sup>
	9	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	AlCl <sub>3</sub>	40/30	80	76	21 <sup>b</sup>
	10		TiCl <sub>4</sub>	40/30	36	67	33
	11		SnCl <sub>4</sub>	80/180	100	100	0
	12		BF <sub>3</sub>	80/180	97	86	13 <sup>b</sup>
 <b>34e</b>	13	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	40/30	100	79	21
	14		TiCl <sub>4</sub>	40/30	100	93	7
	15		SnCl <sub>4</sub>	80/180	100	87	9 <sup>c</sup>
	16		BF <sub>3</sub>	80/180	48	85	10 <sup>c</sup>
	17	[C <sub>7</sub> Py][Br]	AlCl <sub>3</sub>	40/30	79	84	16
	18		TiCl <sub>4</sub>	40/30	100	94	6
	19		SnCl <sub>4</sub>	80/180	98	86	10 <sup>c</sup>
	20		BF <sub>3</sub>	80/180	84	86	12 <sup>c</sup>
	21	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	AlCl <sub>3</sub>	40/30	84	77	23
	22		TiCl <sub>4</sub>	40/30	40	45	50 <sup>c</sup>
	23		SnCl <sub>4</sub>	80/180	100	81	13 <sup>c</sup>
	24		BF <sub>3</sub>	80/180	76	93	7

<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi. Pārējie % ir <sup>b</sup> 1-naftols, <sup>c</sup> 2-naftols.

Ketoksīmi **34a**, **34b**, **34d** un **34e** pārgrupējas AlCl<sub>3</sub> un TiCl<sub>4</sub> klātbūtnē jonu šķīdumu vidēs praktiski uzreiz pēc oksīma pievienošanas, un eksperimentu laikā novēro strauju HCl izdalīšanos. Reakcijas laiks mūsu eksperimentos tomēr izturēts 30 min (tās norisei līdz galam), un rezultāti apkopoti 2.10. un 2.11. tabulās. Savukārt, minēto ketoksīmu pārgrupēšanai ar katalizatoriem SnCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub> ir nepieciešama augstāka temperatūra un ilgāks reakcijas laiks. Pārgrupējot ketoksīmus **34a-e**, ir novērota gan laba konversija, gan selektivitāte vairākumā eksperimentu (2.10. tabula, Nr. 15,16,19,20,23,24,27,35, 2.11. tabula, Nr. 3,4,7,11,12,15,19,23). Pārgrupējot acetofenona oksīmu (**34a**), mazliet zemāka konversija novērota eksperimentos ar SnCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub> kā katalizatoriem (2.10. tabula, Nr. 3,4,7,11,12,15,16), kā arī zemāka reakcijas selektivitāte (2.10. tabula, Nr. 3,4,11,12,15,16). Savienojuma **34c** pārgrupēšanas gadījumā novēro gan salīdzinoši zemu konversiju ar katalizatoriem

TiCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub> – ap 30 % (2.10. tabula, Nr. 26,28,32,34,36), gan arī mazliet zemāku selektivitāti, salīdzinot ar ketoksīmiem **34a** un **34b**. 2.10. Tabulā parādītajos eksperimentos novēro arī nelielu savienojuma **37c** daudzuma rašanos, kas veidojies substrāta hidrolīzes ceļā. Lielāks šī savienojuma daudzums (virs 9 %) konstatēts, lietojot katalizatoru SnCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub> un pārgrupējot ketoksīmu **34a** (2.10. tabula, Nr. 3,4,11,12,15,16), savukārt ketoksīma **34c** pārgrupēšanās gadījumā produktu **34c** nenovēro gandrīz nevienā eksperimentā.

Acetonaftona oksīmi **34d** un **34e** pārgrupējas līdzīgi kā acetofenona oksīmi **34a-c**. Reakciju produktos novēro pārgrupēšanās savienojumu **35d,e**, atbilstošo ketonu **37d,e** un dažos gadījumos arī naftolu klātbūtni, savukārt otru iespējamo pārgrupēšanās reakcijas izomēru **36d,e** reakciju produktos nekonstatē. Acetonaftona oksīmu pārgrupēšanai ar AlCl<sub>3</sub> un TiCl<sub>4</sub> pietiekoša ir vēl zemāka reakcijas temperatūra, salīdzinot ar oksīmiem **34a-c**.

Acetonaftona oksīmu **34d** un **34e** reakcijas AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> un SnCl<sub>4</sub> klātienē arī notiek praktiski uzreiz pēc oksīma pievienošanas reakcijas videi, tikai reakcijās ar TiCl<sub>4</sub> [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] jonu šķīdumā novēro salīdzinoši zemu konversiju (36 % un 40 %) un selektivitāti attiecīgi (2.11. tabula, Nr. 10,22), jo šādā kombinācijā neveidojas homogēns reakcijas maisījums. Zemāka konversija acetonaftona oksīma **34e** pārgrupēšanā novērota [bmim][Br] vidē ar BF<sub>3</sub> kā Luisa skābi (2.11. tabula, Nr. 16). Ketoksīma **34e** pārgrupēšanā zemāka reakcijas selektivitāte novērota ar AlCl<sub>3</sub> kā katalizatoru (2.11. tabula, Nr. 13,17,21).

Ātrumi tika pētīti reakcijām, kuras tika veiktas ar SnCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub> kā katalizatoriem, zīmējot izejvielu koncentrāciju samazināšanās līknes, līdzīgi kā pārgrupējot arilesterus. Bekmana pārgrupēšanās reakcijas ātruma atkarība no jonu šķīduma noteiktiem ketoksīmiem ar izvēlēto Luisa skābi apkopota 2.12. tabulā.

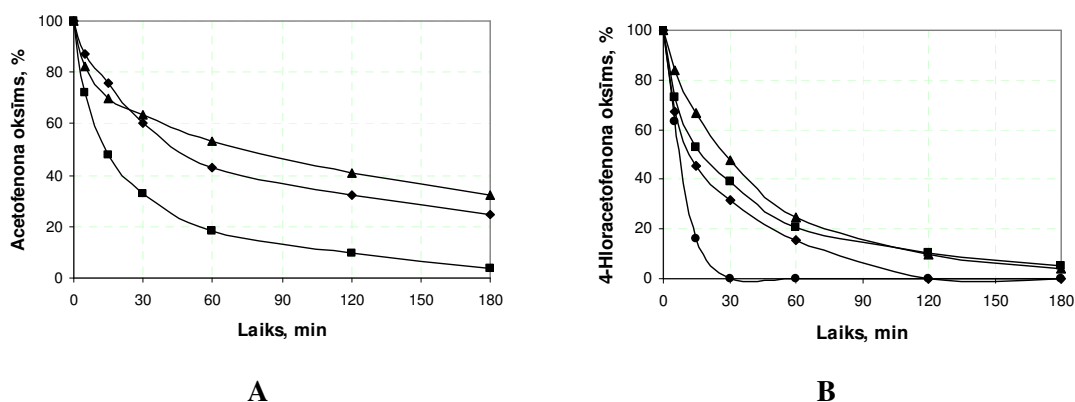
## 2.12. tabula

Ketoksīmu Bekmana pārgrupēšanās reakciju ātrumu samazināšanās jonu šķīdumu virknēs

Nr.	Oksīms	Luisa skābe	Reakcijas ātruma samazināšanās jonu šķīdumu rinda
1	Acetofenona oksīms ( <b>34a</b> )	SnCl <sub>4</sub>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] > [C <sub>7</sub> Py][Br] > [bmim][Br]
2		BF <sub>3</sub>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] > [C <sub>7</sub> Py][Br] > [bmim][Br]
3	4-Metoksiacetofenona oksīms ( <b>34b</b> )	SnCl <sub>4</sub>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] = [C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br]
4		BF <sub>3</sub>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] = [C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br]
5	4-Hloracetofenona oksīms ( <b>34c</b> )	SnCl <sub>4</sub>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] = [C <sub>7</sub> Py][Br] > [bmim][Br]
6		BF <sub>3</sub>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] = [C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br]
7	1-Acetonaftona oksīms ( <b>34d</b> )	SnCl <sub>4</sub>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] = [C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br]
8		BF <sub>3</sub>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] > [bmim][Br] > [C <sub>7</sub> Py][Br]
9	2-Acetonaftona oksīms ( <b>34e</b> )	SnCl <sub>4</sub>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] = [C <sub>7</sub> Py][Br] = [bmim][Br]
10		BF <sub>3</sub>	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] > [C <sub>7</sub> Py][Br] > [bmim][Br]

Salīdzinot 2.12 tabulas rezultātus, nākas konstatēt, ka 4 no 10 gadījumiem novēro vislielāko reakcijas ātrumu [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br], trijos gadījumos izpildās virkne [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] > [C<sub>7</sub>Py][Br] > [bmim][Br], 5 gadījumos JŠ katjona veids neietekmē reakcijas ātrumu, kaut gan 3 no tām norit aptuveni 5 minūšu laikā. Nevienā no reakcijām nenovēro ātrāku reakcijas norisi JŠ [C<sub>7</sub>Py][Br] un [bmim][Br] nekā

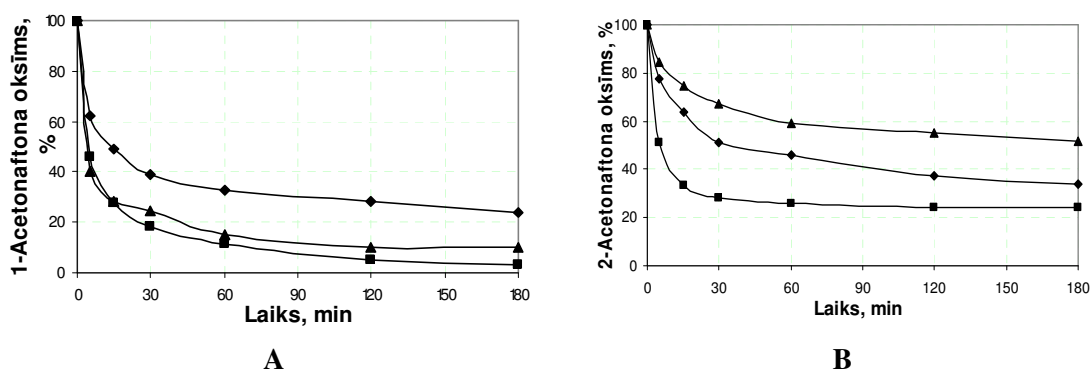
[N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]. Jonu šķidruma katjona veida ietekmi uz reakcijas ātrumu vērojām acetofenona oksīma (**34a**) pārgrupēšanā. Oksīmu **34b** un **34c** gadījumā JŠ katjona veida ietekme uz reakcijas ātrumu ir niecīga.



2.7. att. Ketoksīmu Bekmana pārgrupēšanās ar katalizatoru SnCl<sub>4</sub> 120 °C temperatūrā (molārās attiecības – oksīms:JŠ:LS = 1:1:2), kur: (▲) – [bmim][Br]; (◆) – [C<sub>7</sub>Py][Br]; (■) – [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]; (●) – Ph-NO<sub>2</sub>; **A**) acetofenona oksīms; **B**) 4-hloracetofenona oksīms.

Pārgrupējot ketoksīmu **34a** un lietojot gan SnCl<sub>4</sub>, gan BF<sub>3</sub>, novēro ļoti līdzīgu tendenci - reakcijas ātrums samazinās rindā: [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] > [C<sub>7</sub>Py][Br] > [bmim][Br] (2.7.A att.). Pārgrupējot ketoksīmu **34b**, nenovēro būtisku JŠ katjona veida ietekmi uz reakcijas ātrumu, pie tam izejviela ir izreaģējusi jau pēc 5 min, ja reakciju veic pat ar katalizatoru SnCl<sub>4</sub>, kas parasti ir mazāk aktīvs nekā AlCl<sub>3</sub> vai TiCl<sub>4</sub>. Ketoksīma **34c** pārgrupēšanās ātruma līknes JŠ [bmim][Br], [C<sub>7</sub>Py][Br] un [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] vidēs ar katalizatoru SnCl<sub>4</sub> redzamas 2.7.B attēlā, kur novēro līdzīgus reakcijas ātrumus izvēlētajos JŠ. Ar katalizatoru BF<sub>3</sub> ketoksīms **34c** minētajos JŠ arī pārgrupējas ar praktiski vienādiem ātrumiem. 4-Hloracetofenona oksīma (**34c**) Bekmana pārgrupēšanās reakcijā ievērojami ātrāka norise novērota vienīgi molekulārajā šķīdumā – nitrobenzolā (2.7.B att.).

Acetonaftona oksīmu **34d,e** pārgrupēšanas kinētiskajās līknēs novērota jonu šķidruma ietekme, reakcijas veicot tikai ar BF<sub>3</sub> kā Luisa skābi, kura ir pats vismazāk aktīvais katalizators starp šajā pētījumā lietotajiem. Arī šajās reakcijās lielāks reakcijas ātrums novērots jonu šķīdumā [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br].



2.8. att. Ketoksīmu Bekmana pārgrupēšanās ar katalizatoru BF<sub>3</sub> 80 °C temperatūrā (molārās attiecības – oksīms:JŠ:LS = 1:1:2), kur: (▲) – [bmim][Br]; (◆) – [C<sub>7</sub>Py][Br]; (■) – [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]; **A**) 1-acetonaftona oksīms; **B**) 2-acetonaftona oksīms.

1-Acetonafona oksīma (**34d**) pārgrupēšanās ātrums samazinās JŠ rindā  $[N_{4,4,4,4}][Br] > [bmim][Br] > [C_7Py][Br]$  (2.8.A att.), savukārt 2-acetonafona oksīma (**34e**) pārgrupēšanās atbilst nedaudz atšķirīgai reakcijas ātruma samazināšanās rindai  $[N_{4,4,4,4}][Br] > [C_7Py][Br] > [bmim][Br]$  (2.8.B att.).

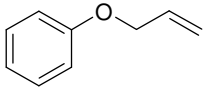
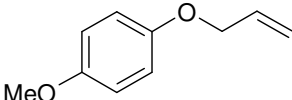
Darba rezultātu interpretācijā lietderīgi ir izmantot JŠ kopējo polaritāti raksturojošās  $E_T^N$  vērtības. Salīdzinot ketoksīmu Bekmana pārgrupēšanos JŠ  $[C_7Py][Br]$ ,  $[bmim][Br]$  un  $[N_{4,4,4,4}][Br]$  vidēs, nākas atzīt, ka acetofenona oksīma (**34a**) un acetonafona oksīmu **34d,e** lielāku pārgrupēšanās ātrumu novēro JŠ  $[N_{4,4,4,4}][Br]$ .  $E_T^N$  vērtība  $[N_{4,4,4,4}][Br]$  ir krietni zemāka nekā pārējiem diviem jonu šķīdumiem (2.4. tabula), kas norāda uz mazāku šī JŠ polaritāti. Tātad pārgrupēšanās reakcija ātrāk norit mazāk polārā šķīdinātājā (arī nitrobenzolā), kas ir pretrunā ar Hjūza-Ingolda likumiem, jo arī Bekmana pārgrupēšanā no elektriski nelādētām izejvielām veidojas lādēti pārejas stāvokļi. Līdz ar to darbā iegūtos rezultātus nav korekti interpretēt tikai ar polaritātes jēdzienu vien. Ir jāņem vērā arī katra jonu šķīduma īpatnējās iespējamās sadarbības ar reakcijas dalībniekiem. Minētajā gadījumā vajadzētu runāt par  $\pi$ - $\pi$  mijiedarbību starp JŠ katjonu un reakcijas dalībniekiem vai pārejas stāvokļa aromātiskajām grupām, kas ir raksturīga gan  $[bmim]$ , gan  $[C_7Py]$  katjonam, bet nav iespējama  $[N_{4,4,4,4}]$  katjonam. No darba rezultātiem izriet, ka šī mijiedarbība samazina reakcijas ātrumu, jo šī papildus sadarbība veidojas ar aromātisko migrējošo grupu.

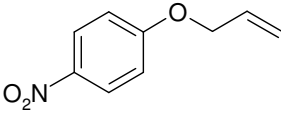
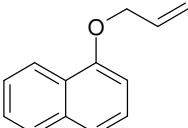
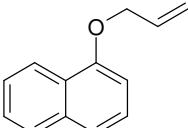
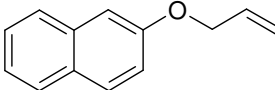
#### Klaizena pārgrupēšanās

Alilarilēteru **17a-c** Klaizena pārgrupēšanās darbā veikta JŠ  $[C_7Py][Br]$ ,  $[bmim][Br]$  un  $[N_{4,4,4,4}][Br]$ , kā arī termiski stabilākajos JŠ  $[mmim][OTs]$ ,  $[mPy][OTs]$ ,  $[emim][mSO_3]$  un  $[N_{4,4,4,4}][PF_6]$ . Darba rezultāti salīdzināti ar datiem, kas iegūti, pārgrupējot minētos alilarilēterus bez jebkādas šķīdinātāja klātbūtnes. 2.13. Tabulā atspoguļoti ēteru **17a-c** Klaizena pārgrupēšanās rezultāti pēc 4 h karsēšanas 200 °C temperatūrā.

2.13. tabula

Alilarilēteru Klaizena pārgrupēšanās jonu šķīdumos<sup>a</sup>

Ēteris	Nr.	Jonu šķīdums	Konv., %	Savienojumi, %		
				18	19	20
 <b>17a</b>	1	$[bmim][Br]$	100	71	11	18
	2	$[C_7Py][Br]$	100	2	13	85
	3	$[N_{4,4,4,4}][Br]$	59	100	0	0
	4	$[mmim][OTs]$	98	86	14	0
	5	$[mPy][OTs]$	74	0	100	0
	6	bez šķīdinātāja	68	99	1	0
	7	$[emim][mSO_3]$	93	95	5	0
	8	$[N_{4,4,4,4}][PF_6]$	100	0	100	0
	9	$[bmim][Br]$	58	90	10	0
	10	$[C_7Py][Br]$	100	44	56	0
	11	$[N_{4,4,4,4}][Br]$	100	90	10	0
	12	bez šķīdinātāja	98	98	2	0
	13	$[emim][mSO_3]$	100	61	39	0

	14	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	100	0	100	0
	15	[bmim][Br]	100	79	21	0
	16	[C <sub>7</sub> Py][Br]	100	38	62	0
	17	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	100	96	3	1
	18	bez šķīdinātāja	49	41	57	2
	19	[emim][MeSO <sub>3</sub> ]	96	84	16	0
	20	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	92	48	52	0
	21	[bmim][Br]	100	1	99	0
	22	[C <sub>7</sub> Py][Br]	100	27	73	0
	23	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	100	41	59	0
	24	bez šķīdinātāja	100	86	3	11
	25	[emim][MeSO <sub>3</sub> ]	100	4	96	0
	26	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	100	2	98	0
	27	bez šķīdinātāja	100	62	38	0
	28	[emim][MeSO <sub>3</sub> ]	100	2	90	8
	29	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	100	0	91	9

<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi pēc 4 h karsēšanas 200 °C temperatūrā.

2.13. Tabulas dati rāda, ka alilfenilēteru **17a-e** konversijas jonu šķīdumos [C<sub>7</sub>Py][Br], [bmim][Br] un [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] ir 100 %, izņemot eksperimentus Nr. 3 un Nr. 9. Alilfenilēteru **17a-c** pārgrupēšanās reakcijas produktos konstatē lielāku pārgrupētā produkta **18** daudzumu, ja reakciju izpilda JŠ [bmim][Br] un [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br], savukārt vairāk cikliskā produkta **19** rodas jonu šķīdumā [C<sub>7</sub>Py][Br]. Alilfenilētera (**17a**) pārgrupēšanās reakcijas [C<sub>7</sub>Py][Br] vidē konstatē arī 85 % fenola.

Tā kā pārgrupēto produktu tālāka ciklizācija ir skābes katalizēta reakcija, tad skābākos jonu šķīdumos produkta **19** daudzums sagaidāms lielāks. Jonu šķīduma skābuma novērtēšanai ērts veids ir izmantot Kamleta–Tafta parametru  $\alpha$ , kas raksturo ūdeņraža saišu skābumu, kā jau iepriekš minēts. Šīs vērtības konkrētiem jonu šķīdumiem literatūrā netika atrastas, tāpēc nācās salīdzināt tikai lietotajiem līdzīgu JŠ  $\alpha$  parametra vērtības. Tās ir augstas [bmim] rindas jonu šķīdumiem, jo imidazolijs katjona C<sub>2</sub>–H saite tiek uzskatīta par ievērojami skābu. [C<sub>7</sub>Py] un [N<sub>4,4,4,4</sub>] katjonu saturošiem jonu šķīdumiem šis  $\alpha$  vērtības, mūsu prāt, ir zemākas. Šādu fizikālo parametru vērtību trūkums neļauj arī viennozīmīgi spriest par noteiktas īpašības ietekmi uz reakcijām, kas Klaižena pārgrupēšanās gadījumā, iespējams, būtu ļoti noderīgas. Tā kā lielāks cikliskā produkta **19** daudzums novērots tieši [C<sub>7</sub>Py][Br], tad ar mūsu pieņemtajām  $\alpha$  vērtībām vien iegūtie rezultāti nav izskaidrojami. Cikliskā produkta palielināšanos varētu pielīdzināt lietoto JŠ  $E_T^N$  vērtības pieaugumam. Tā kā [C<sub>7</sub>Py][Br]  $E_T^N = 0,84$ , kas ir lielāka nekā [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] un [bmim][Br] jonu šķīdumu  $E_T^N$  vērtības (2.4. tabula), tad kļūst saprotams, kāpēc polārākā šķīdinātājā novēro lielāku cikliskā produkta daudzumu. Iespējams, ka tālāko pārgrupētā produkta ciklizēšanos veicina arī citi iemesli, kurus izziņāt pagaidām nav izdevies.

Līdzīgu produkta sadalījumu novēro arī alilfenilētera (**17a**) pārgrupēšanās reakcijā, kuru izpilda [mmim][OTs] un [mPy][OTs] (2.13. tabula, Nr. 4,5). Reakcijā ar imidazolijs ciklu saturošu jonu šķīdumu ([mmim][OTs]) konstatē 86 % 2-alilfenola (**18a**) un 14 % cikliskā produkta 2-metil-2,3-dihidrobenzo[*b*]furāna (**19a**), savukārt reakcijā, kurā izmanto pīridīnija katjonu saturošu jonu

šķidrumu, novēro tikai cikliskā savienojuma **19a** rašanos. Šajos eksperimentos saskatāma līdzīga tendence – alkilpiridīnija sāls labāk katalizē alilfenolu ciklizāciju par dihidrobenzo[*b*]furāna atvasinājumiem.

Cikliskie produkti praktiski neveidojas ēteru **17a**, **17b** un **17d** pārgrupēšanās reakcijās, kas izpildītas bez šķīdinātāja klātbūtnes (2.13. tabula, Nr. 6,12,24). Vairāk cikliskā produkta veidojas, ja pārgrupē savienojumu **17c**, kas satur elektronakceptoru aizvietotāju (2.13. tabula, Nr. 18), savukārt alil-2-naftilētera (**17e**) pārgrupēšanās reakcijā rodas 62 % un 38 % attiecīgo produktu **18e** un **19e** (2.13. tabula, Nr. 27).

Atšķirīgu produktu sadalījumu novēro arī jonu šķīdumos [emim][mSO<sub>3</sub>] un [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>]. Alilarilēteru **17a-c** pārgrupēšanās reakcijā [emim][mSO<sub>3</sub>] kā šķīdinātājā vairāk konstatē attiecīgo 2-alilfenolu **18a-c**. Alilnaftilēteru **17d,e** pārgrupēšanās šajā jonu šķīdumā noved pie ciklizācijas produkta **19d,e** pārākuma. Pārgrupēšanās [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>] jonu šķīdumā visos gadījumos novēro cikliskā savienojuma **19** pārākumu.

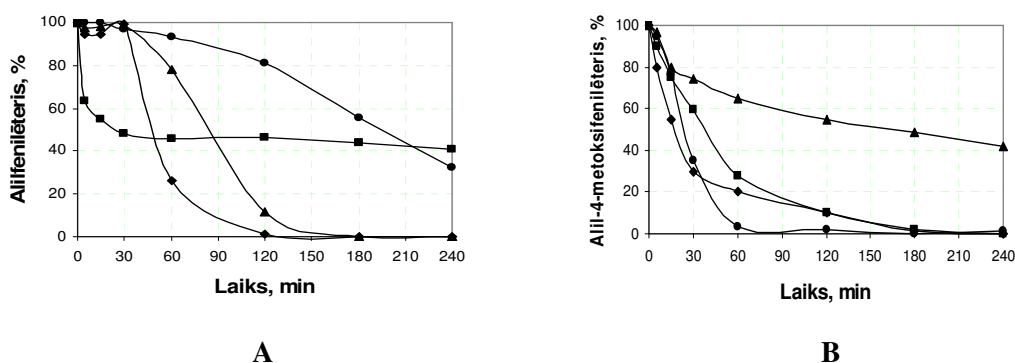
Reakcijas ātruma novērtēšanā noteiktas tendences neizdodas saskatīt. Nelielās atšķirības ir mēģinātas parādīt 2.14. tabulā.

2.14. tabula

Alilarilēteru Klaizena pārgrupēšanās reakcijas ātruma samazināšanās jonu šķīdumu vidēs

Nr.	Ēteris	Reakcijas ātruma samazināšanās jonu šķīdumu rinda
1	Alilfenilēteris <b>17a</b>	[C <sub>7</sub> Py][Br] > [bmim][Br] > bez šķ.
2	4-Metoksialilfenilēteris <b>17b</b>	bez šķ. > [C <sub>7</sub> Py][Br] ~ [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] > [bmim][Br]
3	4-Nitroalilfenilēteris <b>17c</b>	[C <sub>7</sub> Py][Br] = [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] = [bmim][Br] > bez šķ.
4	1-Naftilalilēteris <b>17d</b>	bez šķ. = [C <sub>7</sub> Py][Br] = [N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br] > [bmim][Br]

Pericikliskās reakcijas, to skaitā arī aplūkotā Klaizena pārgrupēšanās, parasti ir maz atkarīgas no šķīdinātāja. Literatūras apskatā jau tika minēts, ka šķīdinātāju maiņa var izsaukt reakcijas ātruma pieaugumu līdz pat 300 reižu, ja vidi izmaina pret polārāku. Alilarilēteru **17a-c** pārgrupēšanas piemēros polārākas vides izsauktās reakcijas ātruma izmaiņas novēro tikai daļēji substrāta **17a** piemērā, kur reakcijas ātrums samazinās virknē: [C<sub>7</sub>Py][Br] > [bmim][Br] > bez šķīdinātāja. Reakcijas ātrumu JŠ [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] atrašanos šajā rindā ir grūti kaut cik precīzi novērtēt (2.9.A att.).



2.9. att. Alilarilēteru Klaizena pārgrupēšanās 200 °C temperatūrā (molārās attiecības – ēteris:JŠ = 1:1), kur: (▲) – [bmim][Br]; (◆) – [C<sub>7</sub>Py][Br]; (■) – [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]; (●) – bez šķ.; **A**) alilfenilēteris; **B**) alil-4-metoksifenilēteris.



Alil-(4-metoksifenil)ētera (**17b**) lielāks pārgrupēšanās ātrums novērots reakcijā, kuru izpilda bez šķīdinātāja klātbūtnes. Tālāk ātrums samazinās virknē:  $[C_7Py][Br] \sim [N_{4,4,4,4}][Br] > [bmim][Br]$  (2.9.B att.). Pārējo alilarilēteru **17c** un **17d** pārgrupēšanās ātrumi nav būtiski atkarīgi no šķīdinātāja.

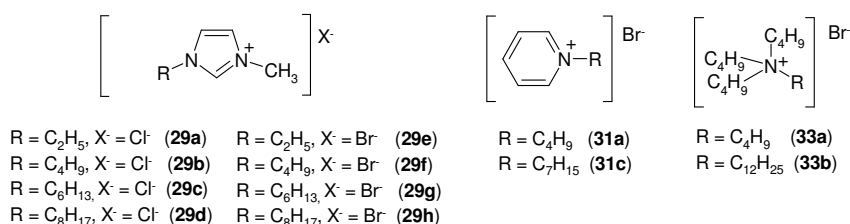
Rezumējot katjona veida ietekmi jonu šķīdumā uz Frīsa, Bekmana un Klaizena pārgrupēšanās reakciju norisi, nākas atzīt, ka produktu sadalījums ir būtiski atkarīgs no jonu šķīduma katjona veida tikai Klaizena pārgrupēšanās piemēros. Jonu šķīdumos, kas satur piridīnija katjonu, novēro lielāku dihidrobenzo[*b*]furāna atvasinājumu īpatsvaru, kas veidojas skābes katalizētā reakcijā no 2-alilfenoliem vai naftoliem. Klaizena pārgrupēšanās reakcijā vairāk veidojas pārgrupētais produkts, ja reakciju veic dialkilimidazolijs vai tetraalkilamonija katjonu rindas jonu šķīdumos.

Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakcijās nenovēro būtisku produktu sadalījuma atkarību no katjona veida jonu šķīdumā, bet konstatē noteiktas tendences reakcijas ātrumos. Frīsa pārgrupēšanās (kas ir elektrofila pārgrupēšanās reakcija) ātrāk norit aromātisku katjonu saturošos jonu šķīdumos, savukārt Bekmana pārgrupēšanas reakcijai (nukleofilai pārgrupēšanās reakcijai) novēro tendenci ātrākai norisei alifātisku katjonu saturošā jonu šķīdumā. Abas šīs reakcijas norit ātrāk molekulārajā šķīdumā – nitrobenzolā, ja ātrumu salīdzina ar reakcijas norisi jonu šķīdumos. Klaizena pārgrupēšanā (pericikliskā reakcijā) praktiski nenovēro noteiktu katjona ietekmi uz reakcijas ātrumu.

### 2.3.2. Alkilķēdes garuma ietekme katjonā uz pārgrupēšanās reakciju norisi

Pieaugot alkilķēdes garumam katjonā, palielinās jonu šķīduma hidrofobitāte, un tiek novērota arī neliela polaritātes samazināšanās. JŠ  $[alkilmim][Cl]$   $E_T^N$  vērtībām ir tendence samazināties, pieaugot alkilķēdes garumam ( $[bmim][Cl] = 0,614$ ,  $[hmim][Cl] = 0,562$ ,  $[omim][Cl] = 0,549$  [89]). Līdzīga tendence ir novērota arī bromīdu rindas  $[alkylmim]$  JŠ ( $[emim][Br] = 0,634$ ,  $[bmim][Br] = 0,614$ ,  $[hmim][Br] = 0,562$ ,  $[omim][Br] = 0,549$ ). Tā kā Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās norit ar elektriski lādēta pārejas stāvokļa veidošanos, tad, balstoties uz Hjūza–Ingolda likumiem, reakciju veicot polārākos šķīdinātājos, būtu jānovēro reakcijas ātruma pieaugums. Hidrofobajām JŠ alkilgrupām parādās papildus dispersijas spēku radītas sadarbības ar reakcijas dalībnieku molekulu alkilgrupām vai arī ar hidrofobajām reaģentu daļām, kas nodrošina papildus mijiedarbības iespējas jonu šķīdumam ar reakcijas dalībniekiem un/vai pārejas stāvokli.

Pētījumiem izvēlējamies pārgrupēšanās reakcijas veikt 1-alkil-3-metilimidazolijs hlorīdos vai bromīdos ar aizvietotājiem pie katjona slāpekļa atoma etil-, butil-, heksil- un oktilgrupām, 1-alkilpiridīnija bromīdos ar etil- un heptilgrupām, kā arī tetraalkilamonija bromīdos ar butil- un dodecilgrupām.

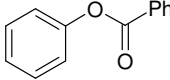
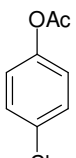


### Frīsa pārgrupēšanās

Frīsa pārgrupēšanās reakciju veicām ar fenilbenzoātu (**11f**) un 4-hlorfenilacetātu (**11c**) AlCl<sub>3</sub> klātbūtnē, jo tieši ar šo Luisa skābi priekšmēģinājumos novēroja labākos reakciju rezultātus (reakcijās veidojas mazāks hidrolīzes produktu daudzums). Reakcijas rezultāti atspoguļoti 2.15. tabulā.

2.15. tabula

Arilesteru Frīsa pārgrupēšanās jonu šķīdumos ar dažādu alkilķēdes garumu katjonā<sup>a</sup>

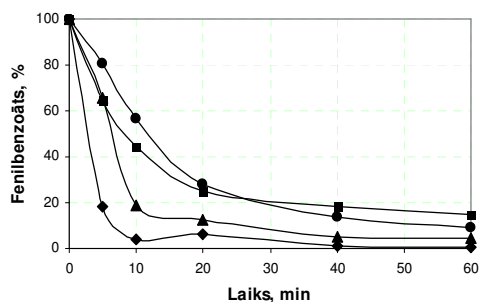
Esteris	Nr.	Jonu šķīdums	Konv., %	Produkti, %			
				12	13	14+15+16	p- / o-
 <b>11f</b>	1	[emim][Cl]	100	24	61	15	2,54
	2	[bmim][Cl]	90	23	66	11	2,87
	3	[hmim][Cl]	98	16	40	44	2,50
	4	[omim][Cl]	88	26	41	33	1,47
	5	[emim][Br]	98	17	78	5	4,59
	6	[bmim][Br]	81	19	73	8	3,81
	7	[hmim][Br]	70	30	70	0	2,33
	8	[omim][Br]	68	15	64	21	2,27
	9	[C <sub>4</sub> Py][Br]	98	41	59	0	1,44
	10	[C <sub>7</sub> Py][Br]	98	35	65	0	1,86
	11	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	94	89	11	0	0,12
	12	[N <sub>4,4,4,12</sub> ][Br]	60	70	3	27	0,04
 <b>11c</b>	13	[emim][Br]	81	100			
	14	[bmim][Br]	59	97		3 <sup>b</sup>	
	15	[hmim][Br]	56	99		1 <sup>b</sup>	
	16	[omim][Br]	66	100			
	17	[C <sub>4</sub> Py][Br]	96	96		4 <sup>c</sup>	
	18	[C <sub>7</sub> Py][Br]	94	98		2 <sup>b</sup>	
	19	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	44	95		5 <sup>b</sup>	
	20	[N <sub>4,4,4,12</sub> ][Br]	23	100			

<sup>a</sup>reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi pēc 3 h karsēšanas 120 °C temperatūrā;

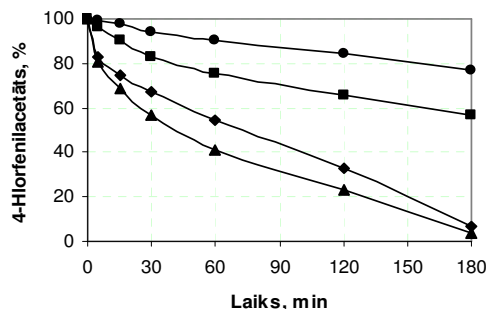
<sup>b</sup>bromhlorfenols (M<sup>+</sup> = 208); <sup>c</sup>4-hlorfenols.

Fenilbenzoāta (**11f**) Frīsa pārgrupēšanās reakcijā novēro konversijas samazināšanos, pieaugot JŠ alkilķēdes garumam gan alkilimidazolijs hlorīdos, gan bromīdos, kā arī tetraalkilamonija sāļos (2.15. tabula, Nr. 1–8,11,12). Alkilpiridīnija sāļos veiktās estera **11f** pārgrupēšanās reakcijas iznākumi praktiski neatšķiras. 4-Hlorfenilacetātam novēro konversijas samazināšanos, pieaugot alkilķēdes garumam alkilimidazolijs bromīdos, izņemot JŠ ar oktilgrupu (2.15. tabula, Nr. 13–16). Novēro arī konversijas samazināšanos par 21 %, ja tetrabutilamonija bromīdā vienu alkilgrupu pagarina par astoņām metilēngrupām (2.15. tabula, Nr. 11,12,19,20). Produktu sadalījumā esteru **11f** un **11c** pārgrupēšanas eksperimentos novēro lielāku hidrolīzes produktu daudzumu, ja reakciju izpilda JŠ ar garāku alkilķēdi (2.15. tabula, Nr. 3,4,8,12).

Reakcijas ātrumi, līdzīgi kā konversija, samazinās, pieaugot alkilgrupai imidazolijs katjonā fenilbenzoāta (**11f**) pārvērtību eksperimentos (2.15. tabula, Nr. 1–8). Šī tendence novērota gan JŠ bromīdos, gan hlorīdos (2.10.A att.). 4-Hlorfenilacetāta gadījumā novēro reakcijas ātruma samazināšanos JŠ virknē: [emim][Br] > [omim][Br] > [bmim][Br] > [hmim][Br]. 4-Hlorfenilacetāts pārgrupējas lēnāk, ja pagarina alkilgrupas garumu par vidi izmantotajos alkilpiridīnija un tetraalkilamonija sāļos (2.10.B att.).



**A**



**B**

2.10. att. Arilesteru Frīsa pārgrupēšanās ar  $\text{AlCl}_3$  120 °C temperatūrā (molārās attiecības – esteris:JŠ:LS = 1:1,2:2,4), kur: **A**) fenilbenzoāts (♦) – [emim][Cl]; (▲) – [bmim][Cl]; (■) – [hmim][Cl]; (●) – [omim][Cl]; **B**) 4-hlorfenilacetāts (♦) – [C<sub>7</sub>Py][Br]; (▲) – [C<sub>2</sub>Py][Br]; (■) – [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]; (●) – [C<sub>4,4,4,12</sub>][Br].

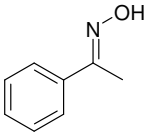
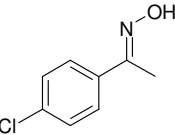
Līdz ar to vairākumā 2.10. tabulā minēto eksperimentu novēro reakcijas ātruma samazināšanos, pieaugot alkilķēdes garumam. Rezultātus var izskaidrot ar stēriskajiem traucējumiem, kas pieaug, pagarinot alkilgrupu par šķīdinātāju izmantotajā jonu šķīdumā. Iegūtie rezultāti ir izskaidrojami arī ar Hjūza-Ingolda teoriju, proti, samazinoties JŠ polaritātei, samazinās Frīsa pārgrupēšanās ātrums.

#### Bekmana pārgrupēšanās

Jonu šķīduma alkilķēdes garuma ietekme pētīta divu oksīmu piemēros, **34a** un **34c** attiecīgi. Acetofenona oksīma (**34a**) pārgrupēšanai izvēlējamies par katalizatoru  $\text{BF}_3$ , jo tieši ar šo Luisa skābi priekšmēģinājumos novēroja augstāku konversiju, savukārt 4-hloracetofenona oksīma (**34c**) pārgrupēšana veikta  $\text{SnCl}_4$  klātbūtnē.

2.16. tabula

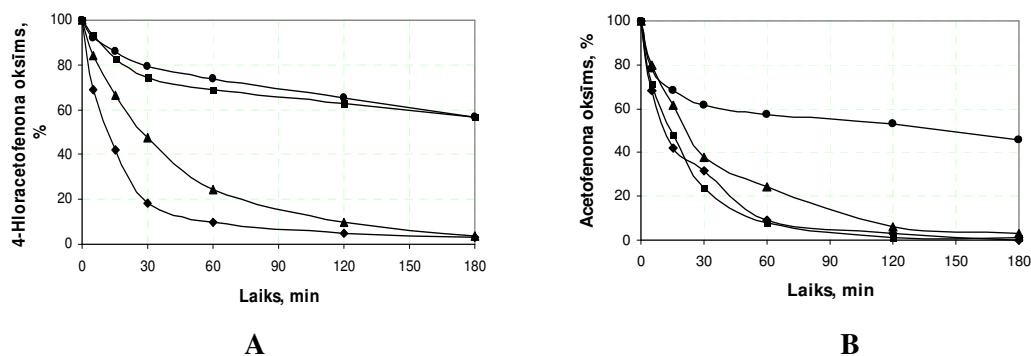
Oksīmu Bekmana pārgrupēšanās jonu šķīdumos ar dažādu alkilķēdes garumu JŠ katjonā<sup>a</sup>

Oksīms	Nr.	Jonu šķīdums	Luisa skābe	Konv., %	Savienojumi, %	
					35	37
 <b>34a</b>	1	[emim][Br]	$\text{BF}_3$	100	100	0
	2	[bmim][Br]	$\text{BF}_3$	78	88	12
	3	[hmim][Br]	$\text{BF}_3$	48	100	0
	4	[omim][Br]	$\text{BF}_3$	62	86	13
	5	[C <sub>4</sub> Py][Br]	$\text{BF}_3$	97	97	3
	6	[C <sub>7</sub> Py][Br]	$\text{BF}_3$	100	81	19
	7	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	$\text{BF}_3$	99	91	9
	8	[N <sub>4,4,4,12</sub> ][Br]	$\text{BF}_3$	54	100	0
 <b>34c</b>	9	[emim][Br]	$\text{SnCl}_4$	97	97	3
	10	[bmim][Br]	$\text{SnCl}_4$	96	98	2
	11	[hmim][Br]	$\text{SnCl}_4$	43	84	16
	12	[omim][Br]	$\text{SnCl}_4$	43	80	20
	13	[C <sub>4</sub> Py][Br]	$\text{SnCl}_4$	91	97	3
	14	[C <sub>7</sub> Py][Br]	$\text{SnCl}_4$	96	96	4
	15	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	$\text{SnCl}_4$	95	97	3
	16	[N <sub>4,4,4,12</sub> ][Br]	$\text{SnCl}_4$	27	84	16

<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi pēc 3 h karsēšanas 120 °C temperatūrā.

Acetofenona oksīma (**34a**) un 4-hloracetofenona oksīma (**34c**) Bekmana pārgrupēšanās reakcijās novēro tendenci – izejvielas konversija samazinās, pieaugot alkilķēdes garumam par vidi izmantotajā jonu šķidrums katjonā (2.16. tabula). Izņēmums ir acetofenona oksīma pārgrupēšanās [omim][Br] un [hmim][Br] jonu šķidrums, kur, līdzīgi kā 4-hlorfenilacetāta Frīsa pārgrupēšanās reakcijā, novēro lielāku konversiju [omim][Br] nekā [hmim][Br]. Iespējams, ka konversijas pieaugumu rada [omim][Br] jonu šķidrums oktīlķēdes saritināšanās globulā, kas tādējādi rada mazākus stēriskos traucējumus. 4-Hloracetofenona oksīma konversijas pēc 3 stundām jonu šķidrums [omim][Br] un [hmim][Br] ir praktiski vienādas. Ketoksīmu **34a** un **34c** Bekmana pārgrupēšanās reakcijā novēro lielāku produktu **37** daudzumu, ja pagarina alkilķēdes garumu katjonā (2.16, tabula, Nr. 4,6,11,12,16).

Reakciju ātrumu līknes daudz uzskatāmāk parāda, ka, palielinoties alkilķēdes garumam, reakcijas ātrumam ir tendence samazināties. Reakcijas ātrums 4-hloracetofenona oksīma pārgrupēšanas gadījumā samazinās virknē: [emim][Br] > [bmim][Br] > [hmim][Br] ~ [omim][Br] (2.11.A att.). Acetofenona oksīma pārgrupēšanās reakcijas ātrums samazinās rindā: [emim][Br] > [bmim][Br] > [omim][Br] > [hmim][Br]. Piridīnija katjona alkilķēdei arī ir ietekme uz reakcijas ātrumu, vismaz aplūkotajos gadījumos (2.11.B att.), kur redzamas acetofenona oksīma pārgrupēšanās ātruma līknes jonu šķidrums [C<sub>7</sub>Py][Br] un [C<sub>4</sub>Py][Br]. 4-Hloracetofenona oksīma pārgrupēšanās reakcijās alkilpiridīnija katjonu saturošos jonu šķidrums alkilķēdes garuma ietekme uz reakcijas ātrumu netika novērota. Tetraalkilamonija katjona alkilķēdes garumam arī ir būtiska loma Bekmana pārgrupēšanās reakcijās. Pieaugot alkilķēdes garumam vienai tā alkilķēdei no butil- uz dodecilgrupu, būtiski samazinās acetofenona oksīma (**34a**) (2.11.B att.) un 4-hloracetofenona oksīma (**34c**) pārgrupēšanās reakciju ātrumi.



2.11. att. Bekmana pārgrupēšanās jonu šķidrums 120 °C (molārās attiecības – oksīms:JŠ:LS = 1:1:2), kur: **A**) 4-hloracetofenona oksīms/SnCl<sub>4</sub> (♦) – [emim][Br]; (▲) – [bmim][Br]; (■) – [hmim][Br]; (●) – [omim][Br]; **B**) acetofenona oksīms/BF<sub>3</sub> (♦) – [C<sub>7</sub>Py][Br]; (▲) – [C<sub>4</sub>Py][Br]; (■) – [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]; (●) – [N<sub>4,4,4,12</sub>][Br].

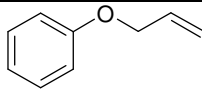
Alkilķēdes garuma ietekmes izskaidrošanā uz Bekmana pārgrupēšanās reakcijas ātrumu var tikt izmantotas arī attiecīgo JŠ  $E_T^N$  vērtības. Pieaugot alkilķēdes garumam, samazinās jonu šķidrums kopējā polaritāte  $E_T^N$  skalā un vienlaikus samazinās Bekmana pārgrupēšanās reakcijas ātrums.

### Klaizena pārgrupēšanās

Alkilķēdes garuma ietekme uz Klaizena pārgrupēšanos pētīta mūsu darbā alilfeniētera (**17a**) pārgrupēšanās piemērā, reakciju izpildot 200 °C temperatūrā.

2.17. tabula

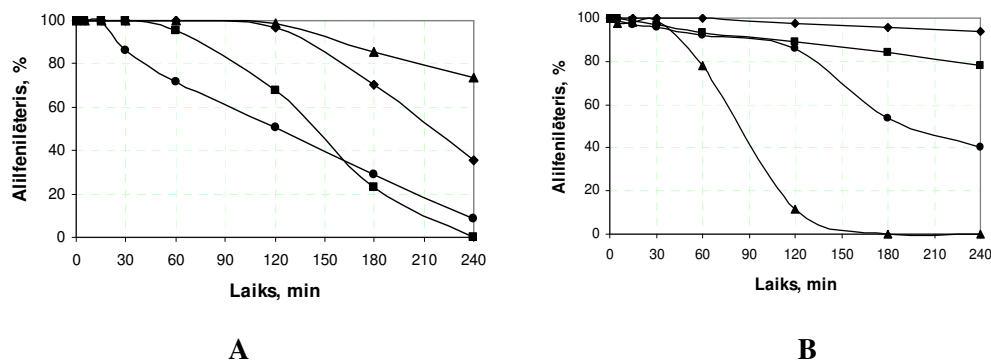
Alilarilēteru Klaizena pārgrupēšanās jonu šķidrums ar dažādu alkilķēdes garumu JŠ katjonā<sup>a</sup>

Ēteris	Nr.	Jonu šķidrums	Konv., %	Savienojumi, %		
				18a	19b	20c
 <b>17a</b>	1	[emim][Cl]	65	95	5	0
	2	[bmim][Cl]	26	88	12	0
	3	[hmim][Cl]	100	99	1	0
	4	[omim][Cl]	91	89	11	0
	5	[emim][Br]	6	66	34	0
	6	[bmim][Br]	100	71	11	18
	7	[hmim][Br]	22	73	27	0
	8	[omim][Br]	60	82	18	0
	9	[C <sub>4</sub> Py][Br]	100	4	24	72
	10	[C <sub>7</sub> Py][Br]	100	2	13	85
	11	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	59	100	0	0
	12	[N <sub>4,4,4,12</sub> ][Br]	29	93	7	0

<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi pēc 4 h karsēšanas 200 °C temperatūrā.

Kā jau pericikliskai reakcijai, Klaizena pārgrupēšanai nav konstatēta noteikta alkilķēdes garuma ietekme uz reakcijas norisi un izejvielas konversiju savienojuma **17a** pārvērtībās alkilimidazolijs sēšos (2.17. tabula, Nr. 1–8). Būtiskas atšķirības nav novērotas arī produktu sadalījumā, reakcijas izpildot dažādos imidazolijs halogenīdos. Pārākumā gandrīz vienmēr rodas 2-alilfenols (**18a**) – pārgrupēšanās produkts.

Alkilpiridīnija rindas jonu šķidrums konstatē vairāk pārgrupētā savienojuma tālāko ciklizācijas produktu **19a** nekā pašu pārgrupēto savienojumu **18a**, bet ievērojamā daudzumā rodas arī fenols (**20a**) (2.17. tabula, Nr. 9,10). Tetraalkilamonija sēšos novēro lielāku konversiju jonu šķidrumā ar īsāku alkilaizvietotāju, salīdzinot reakcijas [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] un [N<sub>4,4,4,12</sub>][Br] vidēs (2.17. tabula, Nr. 11,12).



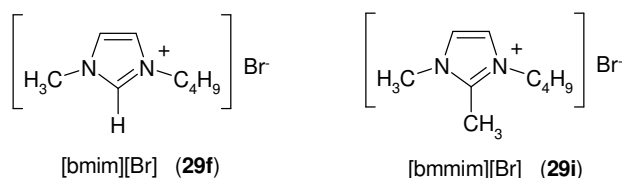
2.12. att. Alilfeniētera Klaizena pārgrupēšanās jonu šķidrums 200 °C (molārās attiecības – ēteris:JŠ = 1:1), kur: (♦) – [emim][X]; (▲) – [bmim][X]; (■) – [hmim][X]; (●) – [omim][X]; **A**) [X] = Cl; **B**) [X] = Br.

Salīdzinot alilfenilētera (**17a**) pārgrupēšanās kinētiskās līknes alkilmetilimidazolija halogenīdos, redzams, ka ātrums samazinās sekojošā veidā hlorīdos: [omim][Cl] ~ [hmim][Cl] > [emim][Cl] > [bmim][Cl] un bromīdos (2.12.A att.): [bmim][Br] > [omim][Br] > [hmim][Br] > [emim][Br] (2.12.B att.).

Apkopojot alkilķēdes garuma ietekmi jonu šķidrums katjonā uz pārgrupēšanās reakcijām, var teikt, ka, pieaugot alkilķēdes garumam (samazinoties polaritātei), samazinās Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakciju ātrumi.

### 2.3.3. Ūdeņraža saites veidošanās ietekme uz pārgrupēšanās reakciju norisi

Imidazolija cikla C<sub>2</sub>-H saites protona skābums ir literatūrā bieži pieminēts [1]. Lai novērtētu šī protona ietekmi uz Frīsa, Bekmana un Klaizena pārgrupēšanās reakcijām, šajā darbā izvēlējamies 3 arilesterus, 3 ketoksīmus un 3 alilarilēterus un to pārgrupēšanās norisi salīdzinājam ar rezultātiem, kas iegūti, reakcijas veicot aizvietotā C<sub>2</sub>-Me jonu šķidrums [bmmim][Br] (**29i**).



Rezultātu interpretācijā ņēmām vērā jonu šķidrumu polaritātes vērtības  $E_T^N$  skalā, kas noteiktas un salīdzinātas [bmim] un [bmmim] katjonu saturošiem sāļiem ar dažādiem anjoniem (2.18. tabula).

2.18. tabula

[bmim] un [bmmim] katjonu saturošu jonu šķidrumu  $E_T^N$  un  $\alpha$  vērtības

Katjons	Anjons	$\lambda_{max}$ , nm	$E_T^N$	$\alpha$
[bmim] <sup>+</sup>	[Br] <sup>-</sup>		0,614	
	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	545,0 [24]	0,672 [24], 0,670 [25], 0,673 [25]	0,627 [25]
	[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	555,5 [24]	0,642 [24], 0,644 [25], 0,642 [25]	0,617 [25]
[bmmim] <sup>+</sup>	[Br] <sup>-</sup>		0,486	
	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	597,2 <sup>a</sup>	0,576 [25]	0,402 [25]
	[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	588,0 [24]	0,552 [24], 0,541 [25], 0,552 [25]	0,381 [25]

<sup>a</sup> vērtība aprēķināta no literatūrā [25] atrastās  $E_T^N$  vērtības pēc reakcijas vienādojuma

$\lambda(\text{nm})=28591/(E_T^N \cdot 32,4+30,7)$  [8].

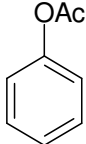
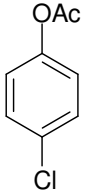
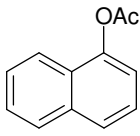
No 2.18. tabulas datiem redzams, ka [bmim] rindas jonu šķidrumiem šīs vērtības ir ievērojami augstākas nekā [bmmim] jonu šķidrumiem. Tas nozīmē, ka C<sub>2</sub>-H protona skābums dod jūtamu ieguldījumu kopējā jonu šķidrumu polaritātē, kas noteikti ir jāņem vērā. Tā kā imidazolija cikla C<sub>2</sub>-H atomam ir raksturīga ūdeņraža saišu veidošana, tad šī papildus mijiedarbība var izsaukt izmaiņas pārgrupēšanās reakciju norisēs.

### Frīsa pārgrupēšanās

Imidazolija cikla C<sub>2</sub>-H vietas protona skābuma ietekme uz Frīsa pārgrupēšanās reakciju pētīta fenilacetāta (**11a**), 4-hlorfenilacetāta (**11c**) un 1-naftilacetāta (**11d**) pārgrupēšanās piemēros.

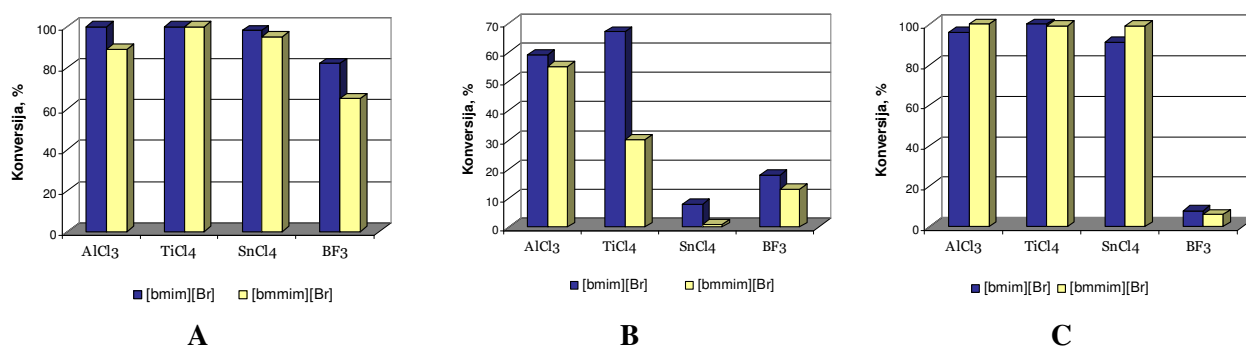
2.19. tabula

Arilesteru Frīsa pārgrupēšanās [bmim][Br] un [bmmim][Br] jonu šķidrums<sup>a</sup>

Esteris	Nr.	Jonu šķidrums	Luisa skābe	Konv., %	Savienojumi, %		
					12	13	14
 <b>11a</b>	1	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	100	53	35	12
	2		TiCl <sub>4</sub>	100	28	0	72
	3		SnCl <sub>4</sub>	98	8	0	92
	4		BF <sub>3</sub>	82	0	0	100
	5	[bmmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	89	30	10	60
	6		TiCl <sub>4</sub>	100	44	0	56
	7		SnCl <sub>4</sub>	95	0	0	100
	8		BF <sub>3</sub>	65	19	0	81
 <b>11c</b>	9	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	59	97		0
	10		TiCl <sub>4</sub>	67	100		0
	11		SnCl <sub>4</sub>	8	100		0
	12		BF <sub>3</sub>	18	0		100
	13	[bmmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	55	97		3
	14		TiCl <sub>4</sub>	30	100		0
	15		SnCl <sub>4</sub>	1	100		0
	16		BF <sub>3</sub>	13	43		57
 <b>11d</b>	17	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	96	69	31	0
	18		TiCl <sub>4</sub>	100	42	30	28
	19		SnCl <sub>4</sub>	91	87	0	13
	20		BF <sub>3</sub>	8	0	0	100
	21	[bmmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	100	100	0	0
	22		TiCl <sub>4</sub>	99	100	0	0
	23		SnCl <sub>4</sub>	99	100	0	0
	24		BF <sub>3</sub>	6	100	0	0

<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi pēc naftilacetātu 3 h ilgas karsēšanas 80 °C temperatūrā un pēc 3 h ilgas fenilacetātu karsēšanas 120 °C temperatūrā.

Iegūtos rezultātu interpretācijai ir ērti salīdzināt reakciju konversijas pēc 3 stundām (2.13. att.).



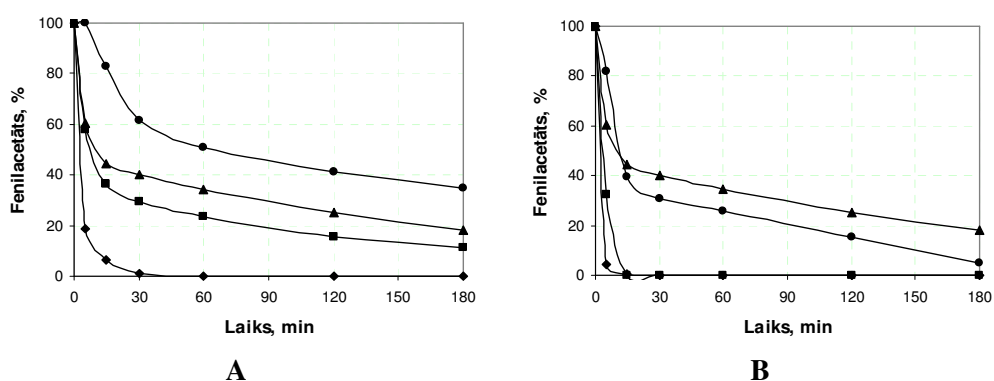
2.13. att. Arilesteru konversiju salīdzinājums pēc 3 h Frīsa pārgrupēšanās reakcijas ar 4 Luisu skābēm [bmim][Br] un [bmmim][Br] jonu šķidrums (molārās attiecības – esteris:JŠ:LS = 1:1,2:2,4), kur: **A**) fenilacetāts; **B**) 4-hlorfenilacetāts; **C**) 1-naftilacetāts.

Fenilacetāta pārgrupēšanās reakcijā konversija visos eksperimentos ir līdzīga, savukārt būtiskas atšķirības ir saskatāmas produktu sadalījumā. 2.19. tabulā minētajos eksperimentos (Nr.

3,4,7,8) redzams, ka substrāta konversija gan ir augsta, bet kā gala produkts galvenokārt veidojas tikai fenols, līdz pat 100 %. Šajos eksperimentos vēlamo pārgrupēšanās produktu mazliet novēro 8. eksperimentā, kad tā daudzums sastāda 19 % no kopējā produktu daudzuma. 4-Hlorfenilacetāta pārgrupēšanas eksperimentos novērota lielāka Luisa skābes ietekme uz konversiju. Šis esteris praktiski nepārgrupējas ar  $\text{SnCl}_4$  kā Luisa skābi – 15. un 17. eksperimentos konversijas ir attiecīgi 8 un 1 %, savukārt, atšķirīgi no fenilacetāta pārgrupēšanās, produktos nekonstatē 4-hlorfenolu. Reakcijās ar katalizatoru  $\text{BF}_3$  novēro mazliet lielāku konversiju, bet produktos konstatē daudz hidrolīzes produkta – attiecīgā fenola. Būtiska konversijas starpība ir 4-hlorfenilacetāta pārgrupēšanās reakcijā, par katalizatoru lietojot  $\text{TiCl}_4$  – 67 un 30 % attiecīgi (2.19. tabula, Nr. 10,14).

1-Naftilacetāta pārgrupēšanās gadījumā ar katalizatoriem  $\text{AlCl}_3$  un  $\text{SnCl}_4$  lielāka konversija novērota  $[\text{bmmim}][\text{Br}]$  (2.19. tabula, Nr. 17,19,21,23), savukārt ar abām pārējām Luisa skābēm –  $[\text{bmim}][\text{Br}]$  vidē. Ir jāatzīmē, ka 1-naftilacetāta pārgrupēšanās reakcijā  $[\text{bmmim}][\text{Br}]$  jonu šķīdumā konstatē tikai pārgrupēto produktu **12d** (2.19. tabula, Nr. 21–24), savukārt eksperimentos  $[\text{bmim}][\text{Br}]$  vidē 18, 19 un 21 atrod arī 1-naftolu 28, 13 un pat 100 % daudzumos attiecīgi.

Novēroto uzskatāmāk parāda reakciju ātrumu līknes, kur ar GH metodi izsekojām izejvielas un produktu maiņu laikā. 2.14. attēlā parādīta fenilacetāta reakcijas gaita jonu šķīdumos ar izvēlētajiem katalizatoriem. 2.14.A attēlā iezīmējas reakcijas ātrumu atšķirības  $[\text{bmim}][\text{Br}]$  ar  $\text{AlCl}_3$  un  $\text{BF}_3$  kā Luisa skābēm salīdzinājumā ar līdzīgu reakciju norisi  $[\text{bmmim}][\text{Br}]$ . Līdzīga aina vērojama arī 2.14.B attēlā, kur saskatāma ātrāka fenilacetāta pārgrupēšanās  $[\text{bmim}][\text{Br}]$  vidē ar  $\text{SnCl}_4$  kā katalizatoru. Kā redzams 2.14. attēlā, arī 4-hlorfenilacetāta pārgrupēšanās ātruma līknes parāda reakcijas straujāku norisi jonu šķīdumā  $[\text{bmim}][\text{Br}]$ . Savukārt 1-naftilacetāta pārgrupēšanas kinētiskās līknes atspoguļo reakcijas lielāku ātrumu gan  $[\text{bmim}][\text{Br}]$ , gan  $[\text{bmmim}][\text{Br}]$ , atkarībā no izmantotās Luisa skābes.



2.14. att. Fenilacetāta Frīsa pārgrupēšanās  $[\text{bmim}][\text{Br}]$  un  $[\text{bmmim}][\text{Br}]$  jonu šķīdumos 120 °C temperatūrā ar Luisa skābēm (molārās attiecības – esteris:JŠ:LS = 1:1,2:2,4), kur: **A**) (◆) –  $\text{AlCl}_3/[\text{bmim}][\text{Br}]$ ; (■) –  $\text{AlCl}_3/[\text{bmmim}][\text{Br}]$ ; (▲) –  $\text{BF}_3/[\text{bmim}][\text{Br}]$ ; (●) –  $\text{BF}_3/[\text{bmmim}][\text{Br}]$ ; **B**) (◆) –  $\text{TiCl}_4/[\text{bmim}][\text{Br}]$ ; (■) –  $\text{TiCl}_4/[\text{bmmim}][\text{Br}]$ ; (▲) –  $\text{SnCl}_4/[\text{bmmim}][\text{Br}]$ ; (●) –  $\text{SnCl}_4/[\text{bmim}][\text{Br}]$ .

Tā kā Frīsa pārgrupēšanās reakcijas mehānismā no elektriski nelādētām daļiņām veidojas lādēts pārejas stāvoklis, tad, atbilstoši Hjūsa–Ingolda likumiem, polārāki šķīdinātāji palielina reakcijas



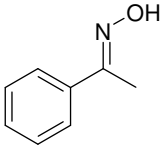
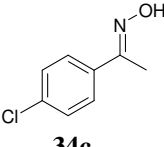
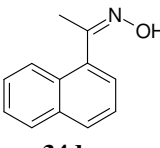
ātrumu. Ņemot vērā kopējās polaritātes novērtējumu  $E_T^N$  skalā, reakcijai [bmim][Br] vidē būtu jānotiek ātrāk, ko arī novēro eksperimentāli lielākā daļā darbā veikto eksperimentu.

### Bekmana pārgrupēšanās

Otrajā vietā aizvietota un neaizvietota 1-butil-3-metilimidazolijs bromīda ietekme uz acetofenona oksīma (**34a**), 4-hloracetofenona oksīma (**34c**) un 1-acetonaftona oksīma (**34d**) pārgrupēšanās reakcijas konversiju un produktu sadalījumu pēc 3 h ilgas karsēšanas atspoguļota 2.20. tabulā.

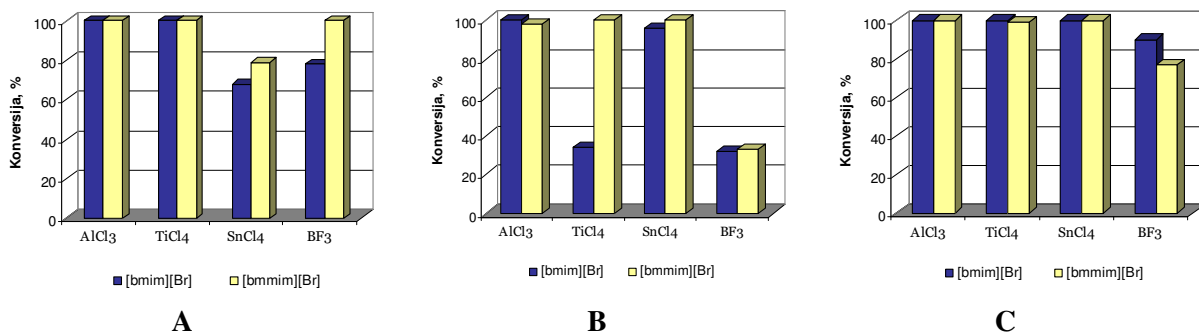
2.20. tabula

Oksīmu Bekmana pārgrupēšanās jonu šķīdumos<sup>a</sup>

Oksīms	Nr.	Jonu šķīdums	Luisa skābe	T, °C/ Laiks, min	Konv., %	Savienojumi, %	
						35	37
 <b>34a</b>	1	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	100	100	0
	2		TiCl <sub>4</sub>	80/30	100	98	2
	3		SnCl <sub>4</sub>	120/180	68	88	12
	4		BF <sub>3</sub>	120/180	78	88	12
	5	[bmmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	100	100	0
	6		TiCl <sub>4</sub>	80/30	100	100	0
	7		SnCl <sub>4</sub>	120/180	79	100	0
	8		BF <sub>3</sub>	120/180	100	100	0
 <b>34c</b>	9	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	100	100	0
	10		TiCl <sub>4</sub>	80/30	34	79	21
	11		SnCl <sub>4</sub>	120/180	96	98	2
	12		BF <sub>3</sub>	120/180	32	84	16
	13	[bmmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	80/30	98	100	0
	14		TiCl <sub>4</sub>	80/30	100	93	7
	15		SnCl <sub>4</sub>	120/180	100	100	0
	16		BF <sub>3</sub>	120/180	33	82	18
 <b>34d</b>	17	[bmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	40/30	100	98	2
	18		TiCl <sub>4</sub>	40/30	100	94	6
	19		SnCl <sub>4</sub>	80/180	100	98	2
	20		BF <sub>3</sub>	80/180	90	90	8 <sup>b</sup>
	21	[bmmim][Br]	AlCl <sub>3</sub>	40/30	100	100	0
	22		TiCl <sub>4</sub>	40/30	99	97	3
	23		SnCl <sub>4</sub>	80/180	100	98	2
	24		BF <sub>3</sub>	80/180	77	81	18 <sup>b</sup>

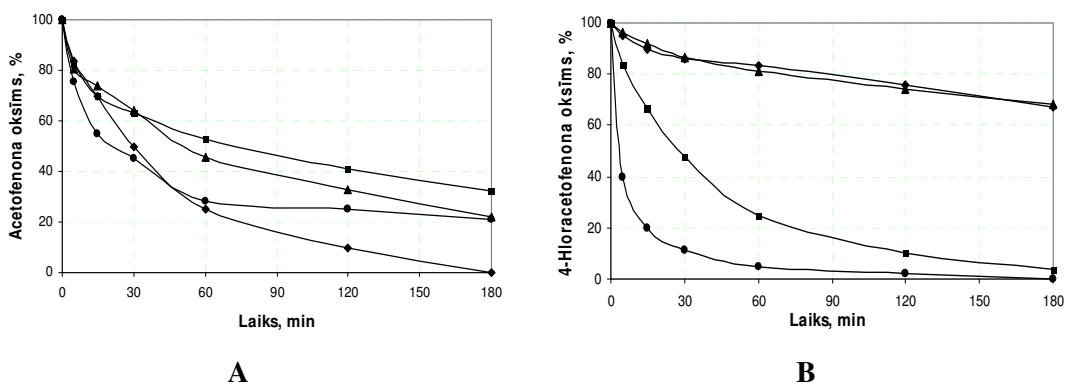
<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi; <sup>b</sup> 1-naftols.

Lielāka konversija novērota ketoksīmu **34a** un **34c** Bekmana pārgrupēšanas reakcijās [bmmim][Br] vidē ar SnCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub> kā Luisa skābēm (2.15.A,B att.). 1-Acetonaftona (**34d**) pārgrupēšanās gadījumā novēro lielāku konversiju [bmim][Br], ja reakciju veic BF<sub>3</sub> klātbūtnē (2.15.C att.).



2.15. att. Ketoksīmu konversija pēc 3 h [bmim][Br] un [bmmim][Br] jonu šķīdumos ar dažādām Luisa skābēm (molārās attiecības – oksīms:JŠ:LS = 1:1:2), kur: **A**) acetofenona oksīms; **B**) 4-hloracetofenona oksīms; **C**) 1-acetonaftona oksīms.

Apskatot reakciju ātruma līknes (2.16. att.), var redzēt, ka oksīma **34a** pārgrupēšanas reakcija norit ātrāk [bmmim][Br] jonu šķīdumā ar SnCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub> kā katalizatoriem (2.16.A att.), savukārt oksīma **34c** pavisam nelielas reakcijas ātruma atšķirības novērotas katalizatora BF<sub>3</sub> klātienē (2.16.B att.). 1-Acetonaftona oksīma (**34d**) pārgrupēšanās ātruma izmaiņas atšķiras tikai ar BF<sub>3</sub> kā Luisa skābi, un šeit novērots lielāks reakcijas ātrums [bmim][Br].



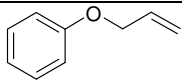
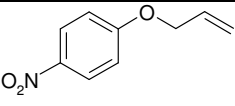
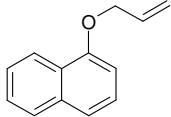
2.16. att. Ketoksīmu Bekmana pārgrupēšanās [bmim][Br] un [bmmim][Br] JŠ ar Luisa skābēm (molārās attiecības – oksīms:JŠ:LS = 1:1:2), kur: **A**) acetofenona oksīms; (▲) – [bmim][Br]/BF<sub>3</sub>; (◆) – [bmmim][Br]/BF<sub>3</sub>; (■) – [bmim][Br]/SnCl<sub>4</sub>; (●) – [bmmim][Br]/SnCl<sub>4</sub>; **B**) 4-hloracetofenona oksīms; (▲) – [bmim][Br]/BF<sub>3</sub>; (◆) – [bmmim][Br]/BF<sub>3</sub>; (■) – [bmim][Br]/SnCl<sub>4</sub>; (●) – [bmmim][Br]/SnCl<sub>4</sub>.

Līdz ar to var apgalvot, ka vismaz divos oksīmu piemēros (**34a** un **34c**) novēro palielinātu reakcijas ātrumu [bmmim][Br] jonu šķīdumā salīdzinājumā ar [bmim][Br]. Tas nozīmē, ka iespējamā papildus vājas ūdeņraža saites veidošanās starp reakcijas partneriem un jonu šķīduma katjonu ir nevēlama un samazina reakcijas ātrumu. Šajā gadījumā varētu arī runāt par iespējamu vāju ūdeņraža saišu veidošanos starp oksīma grupas skābekļa atomu vai slāpekļa atomu un imidazolija cikla C<sub>2</sub>–H atomu, kas samazina kopējo skābekļa atoma bazicitāti. Līdz ar to arī Luisa skābes pievienošanās un tai sekojošā ātrumu noteicošā stadija saites O–N daļēja jonizācija varētu būt mazliet kavēta.

#### Klaizena pārgrupēšanās

Klaizena pārgrupēšanās [bmim][Br] un [bmmim][Br] jonu šķīdumos salīdzināta alilfenilētera (**17a**), alil-4-nitrofenilētera (**17c**) un alil-1-naftilētera (**17d**) piemēros (2.21. tabula).

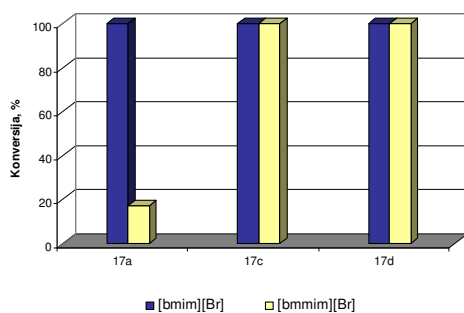
Alilarilēteru Klaizena pārgrupēšanās jonu šķīdumos<sup>a</sup>

Ēteris	Nr.	Jonu šķīdums	Konv., %	Savienojumi, %		
				18	19	20
 17a	1	[bmim][Br]	100	71	11	18
	2	[bmmim][Br]	17	88	12	0
 17c	3	[bmim][Br]	100	79	21	0
	4	[bmmim][Br]	100	84	15	1
 17d	5	[bmim][Br]	100	1	99	0
	6	[bmmim][Br]	100	2	98	0

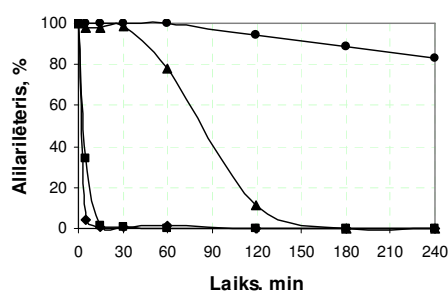
<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi pēc 4 h karsēšanas 200 °C temperatūrā.

2.21. tabulas dati apliecina, ka imidazolija cikla C<sub>2</sub>-H saites skābums jonu šķīdumā būtiski neietekmē alilarilēteru **17a**, **17c** un **17d** Klaizena pārgrupēšanās reakcijas produktu sadalījumu. Visos savienojumu **17a**, **17c** un **17d** pārgrupēšanās gadījumos novēro mazliet lielāku pārgrupētā produkta **18** daudzumu [bmmim][Br] jonu šķīdumā salīdzinājumā ar [bmim][Br]. Tā kā [bmmim][Br] ir zemāka  $E_T^N$  vērtība, tad nepolārākā jonu šķīdumā rodas vairāk pārgrupētā produkta.

Salīdzinot reakciju konversijas pēc 4 stundām, var konstatēt, ka jonu šķīduma imidazolija katjona skābums ietekmē tikai alilfenilētera Klaizena pārgrupēšanos (2.14.A att.). Šeit novēro konversiju starpību virs 80 %. Abu pārējo alilarilēteru konversijas pēc 4 h ilgas karsēšanas [bmim][Br] un [bmmim][Br] ir praktiski vienādas.



A



B

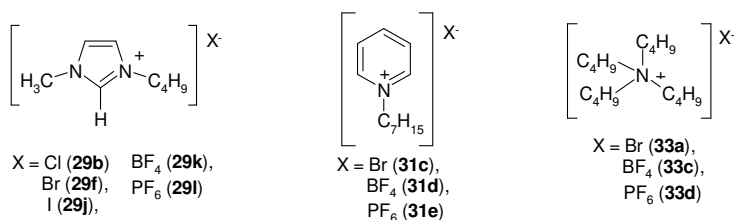
2.14. att. Alilarilēteru Klaizena pārgrupēšanās [bmim][Br] un [bmmim][Br] JŠ (molārās attiecības – ēteris:JŠ = 1:1), kur: **A**) alilarilēteru **17a**, **17c** un **17d** konversija pēc 4 h; **B**) alilarilēteru **17a**, **17c** pārgrupēšanās ātruma līknes (▲) – [bmim][Br]/ **17a**; (◆) – [bmim][Br]/ **17c**; (■) – [bmmim][Br]/ **17c**; (●) – [bmmim][Br]/ **17a**.

Salīdzinot savienojumu **17a**, **17c** un **17d** pārgrupēšanās reakciju ātrumu līknes, redzams, ka alilarilēteris **17c**, kas satur elektronakceptoru aizvietotāju, pārgrupējas jau aptuveni 15 min laikā (2.14.B att.). Līdzīgi īsā laika sprīdī pārgrupējas arī alil-1-naftilēteris. Alilfenilētera pārgrupēšanās gadījumā novēro daudz straujāku reakcijas norisi jonu šķīdumā [bmim][Br] nekā JŠ [bmmim][Br] (2.14.B att.).

### 2.3.4. Jonu šķidrums anjona veida ietekme uz pārgrupēšanās reakciju norisi

Jonu šķidrums anjona veidam ir sagaidāma sava ietekme uz reakcijas ātrumu. Jo anjons ir stiprākas skābes konjugētā bāze, jo tas vājāk saistīsies ar jonu šķidrums katjonu, līdz ar to pastiprināsies reakcijas dalībnieku mijiedarbības iespēja ar šo katjonu. Pēc izmēriem lielāki anjoni arī veido vājāku jonu pāri ar savu katjonu arī JŠ. To pašu varētu teikt par lādiņu sadalījumu anjonā. Jo lādiņš ir vairāk izkliedēts pa vairākiem atomiem, jo veidojas vājāks jonu pāris ar JŠ katjonu. Jāņem vērā ir arī anjona iespējamā sadarbība ar EPA un HSD reaģentiem (2.4. att.).

Jonu šķidrums anjona ietekme uz pārgrupēšanās reakcijām mūsu darbā pētīta JŠ ar halogēnanjoniem Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> un I<sup>-</sup>, kas veido kompleksos savienojumus ar Luisa skābēm un fluorētajiem kompleksajiem anjoniem BF<sub>4</sub><sup>-</sup> un PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, kas šādus kompleksus ar Luisa skābēm neveido.

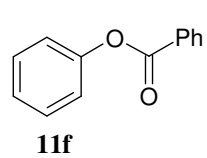
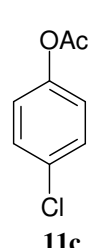


#### Frīsa pārgrupēšanās

Jonu šķidrums anjona veida ietekmi uz Frīsa pārgrupēšanos darbā pētījām fenilbenzoāta (**11f**) un 4-hlorfenilacetāta (**11c**) piemēros. Šo esteru konversijas un produktu sadalījumi pēc 3 h ilgas karsēšanas 120 °C temperatūrā jonu šķidrums ar dažādiem anjoniem sakopoti 2.22. tabulā.

2.22. tabula

Arilesteru Frīsa pārgrupēšanās jonu šķidrums ar dažādiem anjoniem<sup>a</sup>

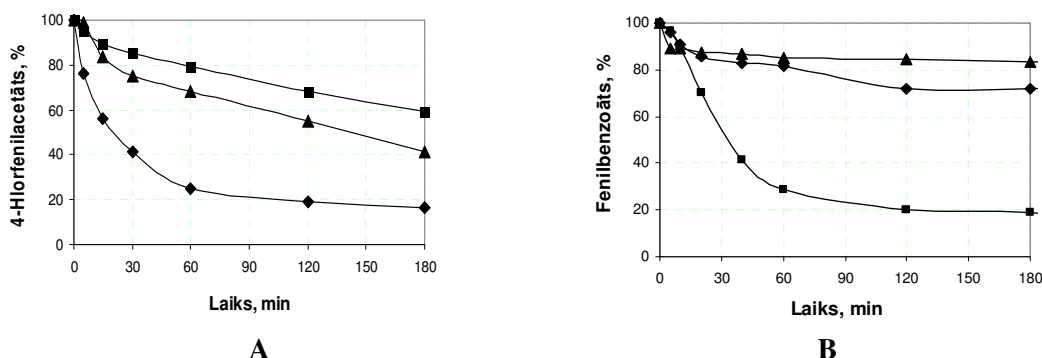
Esteris	Nr.	Jonu šķidrums	Konv., %	Savienojumi, %			
				12	13	14+15+16	p-/o-
 <p><b>11f</b></p>	1	[bmim][Cl]	90	23	66	11	2,87
	2	[bmim][Br]	81	19	73	8	3,81
	3	[bmim][I]	99	33	67	0	2,03
	4	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	28	21	0	79	-
	5	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	17	18	0	82	-
	6	[C <sub>7</sub> Py][Br]	98	35	65	0	1,86
	7	[C <sub>7</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	29	59	0	41	-
	8	[C <sub>7</sub> Py][PF <sub>6</sub> ]	10	41	40	19	0,98
	9	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	94	42	58	0	1,38
	10	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	99	29	46	16	1,59
	11	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	6	12	0	88	-
 <p><b>11c</b></p>	12	[bmim][Cl]	41	100			
	13	[bmim][Br]	59	97		3 <sup>b</sup>	
	14	[bmim][I]	84	100			
	15	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	0	0			
	16	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	0	0			
	17	[C <sub>7</sub> Py][Br]	94	98		2 <sup>b</sup>	
	18	[C <sub>7</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	0	0			
	19	[C <sub>7</sub> Py][PF <sub>6</sub> ]	0	0			
	20	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	44	95		5 <sup>b</sup>	
	21	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	6	0		100 <sup>c</sup>	
	22	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	6	0		100 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi pēc 3 h 120 °C temperatūrā ar AlCl<sub>3</sub> kā Luisa skābi, <sup>b</sup> bromhlorfenols (M<sup>+</sup> = 208), <sup>c</sup> 4-hlorfenols.

Iegūtie rezultāti rāda, ka arilesteru **11c** un **11f** Frīsa pārgrupēšanās ir būtiski atkarīga no jonu šķidruma anjona veida. Halogenīdanjona veids jonu šķidrumā pozitīvi ietekmē esteru konversijas lielumu, savukārt produktu sadalījumā konstatē *p*-izomēra pārākuma rašanos neatkarīgi no tā, vai JŠ satur Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> vai I<sup>-</sup> anjonu.

Frīsa pārgrupēšanās reakciju iznākumu un produktu sadalījumu būtiski ietekmē jonu šķidrums, ja tas satur fluorētos kompleksos anjonus. Esteru **11c** un **11f** pārgrupēšanu veicot BF<sub>4</sub><sup>-</sup> un PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anjonu saturošos jonu šķidrumos, novēro strauju konversijas kritumu, salīdzinot ar reakcijām halogenīdanjonu saturošos JŠ (izņemot fenilbenzoāta pārgrupēšanos [N<sub>4,4,4,4</sub>][BF<sub>4</sub>] vidē (2.22. tabula, Nr. 10). Fenilbenzoāta Frīsa pārgrupēšanās reakcijās, kurās par vidi izmanto BF<sub>4</sub><sup>-</sup> un PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anjonu saturošus JŠ-mus, novēro *o*-izomēra pārākuma rašanos, vai arī *p*-izomēra neveidošanos nemaz (2.22. tabula, Nr. 4,5,7,8,11). Fenilbenzoāta pārgrupēšanās [N<sub>4,4,4,4</sub>][BF<sub>4</sub>] JŠ norit līdzīgi kā halogenīdanjonu saturošos jonu šķidrumos, un *p*/*o*- izomēru attiecību šeit novēro 1,59 (2.22. tabula, Nr. 10).

Visātrāko reakcijas norisi novēro [bmim][I] vidē, pārgrupējot gan fenilbenzoātu (**11f**), gan 4-hlorfenilacetātu (**11c**). 2.18.A attēlā parādīta **11c** pārgrupēšanās [bmim][Hal] jonu šķidrumos, kur novēro reakcijas ātruma samazināšanos JŠ rindā [bmim][I] > [bmim][Br] > [bmim][Cl]. Fenilbenzoāta Frīsa pārgrupēšanās ātrums samazinās nedaudz savādāk – rindā [bmim][I] > [bmim][Cl] > [bmim][Br].



2.18. att. Frīsa pārgrupēšanās jonu šķidrumos ar AlCl<sub>3</sub> 120 °C (molārās attiecības – esteris:JŠ:LS = 1:1,2:2,4), kur: **A**) 4-hlorfenilacetāts, (■) – [bmim][Cl]; (▲) – [bmim][Br]; (◆) – [bmim][I]; **B**) fenilbenzoāts, (■) – [bmim][Br]; (◆) – [bmim][BF<sub>4</sub>]; (▲) – [bmim][PF<sub>6</sub>].

Salīdzinot Frīsa pārgrupēšanās reakciju halogenīdanjona saturošā jonu šķidrumā ar reakciju norisi JŠ, kas satur fluorētos kompleksos anjonus, novēro daudz labāku un ātrāku reakcijas attīstību Br<sup>-</sup> anjonu saturošā JŠ. 2.18.B attēlā redzama fenilbenzoāta reakcijas ātruma samazināšanās JŠ rindā [bmim][Br] > [bmim][BF<sub>4</sub>] > [bmim][PF<sub>6</sub>]. Līdzīgi fenilbenzoāta pārgrupēšanās reakcijas gadījumam ātrums samazinās [C<sub>7</sub>Py] sāļu rindā [C<sub>7</sub>Py][Br] > [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>] > [C<sub>7</sub>Py][PF<sub>6</sub>], bet [N<sub>4,4,4,4</sub>] sāļu izmantošanas gadījumā novēro sekojošu rindu [N<sub>4,4,4,4</sub>][BF<sub>4</sub>] > [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] > [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>].

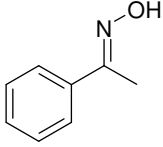
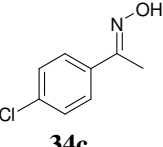
4-Hlorfenilacetāta Frīsa pārgrupēšanās ar AlCl<sub>3</sub> kā katalizatoru BF<sub>4</sub><sup>-</sup> un PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anjonu saturošos JŠ praktiski nenotiek (2.22. tabula, Nr. 15,16,18,19,21,22), jo substrāta konversija novērota 0 vai 6 %.

### Bekmana pārgrupēšanās

Lai noskaidrotu jonu šķidruma anjona veida ietekmi uz Bekmana pārgrupēšanos, darbā veikta acetofenona oksīma (**34a**) un 4-hloracetofenona oksīma (**34c**) pārgrupēšanās [bmim], [C<sub>7</sub>Py] un [N<sub>4,4,4,4</sub>] sāļos ar Hal<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anjoniem (2.23. tabula).

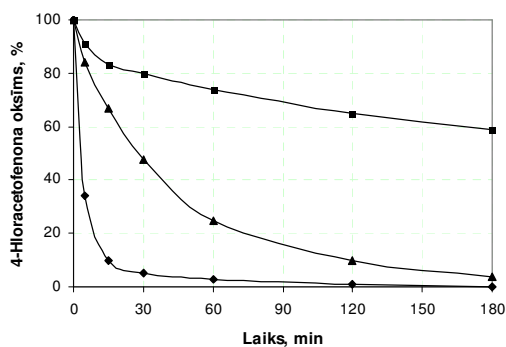
2.23. tabula

Oksīmu Bekmana pārgrupēšanās jonu šķidrumos ar dažādiem anjoniem<sup>a</sup>

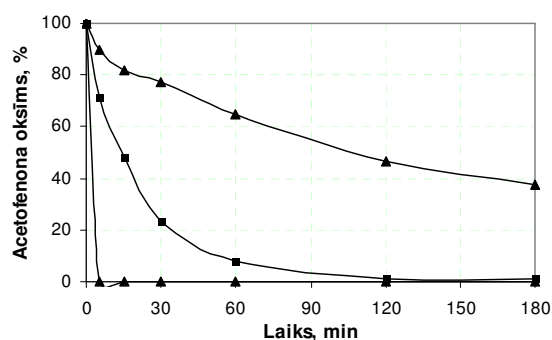
Oksīms	Nr.	Jonu šķidrums	Luisa skābe	Konv., %	Savienojumi, %	
					35	37
 <b>34a</b>	1	[bmim][Cl]	BF <sub>3</sub>	94	95	5
	2	[bmim][Br]	BF <sub>3</sub>	78	88	12
	3	[bmim][I]	BF <sub>3</sub>	98	97	3
	4	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	BF <sub>3</sub>	77	99	1
	5	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	BF <sub>3</sub>	100	99	1
	6	[C <sub>7</sub> Py][Br]	BF <sub>3</sub>	68	81	19
	7	[C <sub>7</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	BF <sub>3</sub>	65	100	0
	8	[C <sub>7</sub> Py][PF <sub>6</sub> ]	BF <sub>3</sub>	100	100	0
	9	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	BF <sub>3</sub>	99	91	9
	10	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	BF <sub>3</sub>	62	91	9
	11	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	BF <sub>3</sub>	100	93	7
 <b>34c</b>	12	[bmim][Cl]	SnCl <sub>4</sub>	41	81	19
	13	[bmim][Br]	SnCl <sub>4</sub>	96	98	2
	14	[bmim][I]	SnCl <sub>4</sub>	100	98	2
	15	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	SnCl <sub>4</sub>	85	98	2
	16	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	SnCl <sub>4</sub>	100	99	1
	17	[C <sub>7</sub> Py][Br]	SnCl <sub>4</sub>	96	96	4
	18	[C <sub>7</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	SnCl <sub>4</sub>	94	100	0
	19	[C <sub>7</sub> Py][PF <sub>6</sub> ]	SnCl <sub>4</sub>	100	100	0
	20	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	SnCl <sub>4</sub>	95	97	3
	21	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	SnCl <sub>4</sub>	70	96	4
	22	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	SnCl <sub>4</sub>	100	100	0

<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi pēc 3 h karsēšanas 120 °C temperatūrā.

Anjona veidam ir ievērojama ietekme uz acetofenona oksīma un 4-hloracetofenona oksīma Bekmana pārgrupēšanos JŠ. Halogenīdanjona veids var būtiski paātrināt reakcijas gaitu. 4-Hloracetofenona oksīma pārgrupēšanās reakcijas ātrums samazinās virknē [bmim][I] > [bmim][Br] > [bmim][Cl] (2.19.A att.), savukārt acetofenona oksīma pārgrupēšanās reakcijas ātrums samazinās sekojoši: [bmim][I] > [bmim][Cl] > [bmim][Br]. Lielāks Bekmana pārgrupēšanās reakcijas ātrums JŠ ar I jonu varētu būt izskaidrojams ar jodīdiona lielāku nukleofilitāti, kas, iespējams, labāk stabilizē radušos imīnija katjona starpstāvokli. Iespējams, ka I jona lielo izmēru dēļ veidojas tā vājāks jonu pāris ar katjonu, un tādējādi katjons ir brīvāks un spēj labāk mijiedarboties ar reakcijas dalībniekiem.



**A**



**B**

2.19. att. Bekmana pārgrupēšanās jonu šķīdumos 120 °C (molārās attiecības – oksīms:JŠ:LS = 1:1:2), kur: **A**) 4-hloracetofenona oksīms / SnCl<sub>4</sub>, (■) – [bmim][Cl]; (▲) – [bmim][Br]; (◆) – [bmim][I]; **B**) acetofenona oksīms / BF<sub>3</sub>, (■) – [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]; (▲) – [N<sub>4,4,4,4</sub>][BF<sub>4</sub>]; (◆) – [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>].

Ja salīdzina ketoksīmu **34a** un **34c** Bekmana pārgrupēšanās reakcijas norisi Br<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> un PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anjonu saturošos jonu šķīdumos, tad, neatkarīgi no katjona veida, novēro vienādu reakcijas ātruma samazināšanos anjonu rindā PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (2.19.B att). Ketoksīmu **34a** un **34c** pārgrupēšanās reakcijās [bmim][PF<sub>6</sub>], [C<sub>7</sub>Py][PF<sub>6</sub>] un [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>] jonu šķīdumos (2.23. tabula, Nr. 5, 8,11,16,19,22) novēro pilnīgu ketoksīmu **34a** un **34c** pārgrupēšanos jau pēc aptuveni 5 min.

Izvērtējot rezultātus, ir jāņem vērā literatūrā [25,85,111] vairākkārt pieminētā PF<sub>6</sub><sup>-</sup> iespējamā hidrolīze, veidojot HF, kas varētu kalpot par Bekmana pārgrupēšanās reakcijas patieso katalizatoru.

Kamleta-Tafta parametri  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$  ir noteikti tikai atsevišķiem jonu šķīdumiem, un to vērtības atrastas tikai diviem darbā lietotajiem jonu šķīdumiem [bmim][BF<sub>4</sub>] ( $\pi^* = 1,047$ ,  $\alpha = 0,627$ ,  $\beta = 0,376$ ) un [bmim][PF<sub>6</sub>] ( $\pi^* = 1,032$ ,  $0,92$ ,  $1,06$ ,  $\alpha = 0,634$ ,  $0,75$ ,  $\beta = 0,207$ ,  $0,17$  [91]).

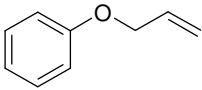
$\beta$  Vērtība, kas ir visvairāk atkarīga no anjona veida un raksturo JŠ bazicitāti, ir augstāka jonu šķīdumam [bmim][BF<sub>4</sub>]. Līdz ar to, var teikt, ka, pieaugot šai JŠ kopējai bazicitātei, samazinās Bekmana pārgrupēšanās reakcijas ātrums.

#### Klaizena pārgrupēšanās

Jonu šķīduma anjona ietekme uz Klaizena pārgrupēšanos pētīta alilfenilētera (**11a**) pārgrupēšanās reakcijās. Konversija un produktu sadalījums pēc 4 h ilgas karsēšanas 200 °C temperatūrā atspoguļots 2.24. tabulā.

2.24. tabula

Alilfenilēteru Klaizena pārgrupēšanās jonu šķīdumos ar dažādiem anjoniem<sup>a</sup>

Ēteris	Nr.	Jonu šķīdums	Konv., %	Savienojumi, %		
				12a	13a	14a
 <b>11a</b>	1	[emim][Cl]	65	95	5	0
	2	[emim][eOSO <sub>3</sub> ]	89	99	0	1
	3	[emim][mSO <sub>3</sub> ]	93	95	5	0
	4	[bmim][Br]	100	71	11	18
	5	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	2	50	50	0
	6	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	96	0	100	0
	7	[C <sub>7</sub> Py][Br]	100	2	13	85

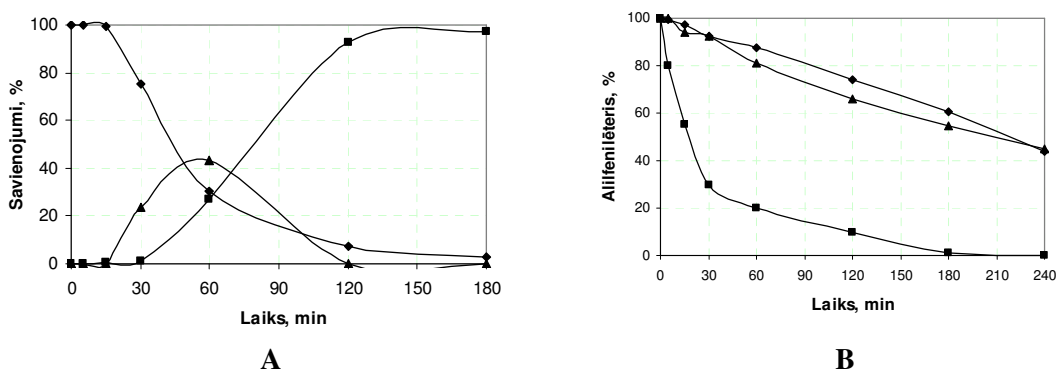
8	[C <sub>7</sub> Py][BF <sub>4</sub> ]	66	24	76	0
9	[C <sub>7</sub> Py][PF <sub>6</sub> ]	55	0	100	0
10	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][Br]	59	100	0	0
11	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	93	88	12	0
12	[N <sub>4,4,4,4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	100	0	100	0

<sup>a</sup> reakciju produktu sastāvs noteikts ar GH/MS metodi pēc 4 h karsēšanas 200 °C temperatūrā.

Lielāku pārgrupētā produkta 2-alilfenola (**12a**) daudzumu konstatē halogēnīda anjonu saturošā jonu šķīdumā, izņemot [C<sub>7</sub>Py][Br] (2.24. tabula, Nr. 1,4,10). Praktiski tikai 2-alilfenols veidojas arī [emim][eOSO<sub>3</sub>] un [emim][mSO<sub>3</sub>] jonu šķīdumos (2.24. tabula, Nr. 2,3). [bmim][BF<sub>4</sub>] JŠ alilfenilēteris veido pārgrupēto **12a** un ciklisko **13a** produktu attiecībās apmēram 1:1. [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>] jonu šķīdumā veidojas pārākumā cikliskais produkts **13a**, savukārt [N<sub>4,4,4,4</sub>][BF<sub>4</sub>] – pārgrupētais produkts **12a**.

PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anjonu saturošos sāļos pēc 4 h karsēšanas alilfenilētera pārgrupēšanās reakcijā konstatē tikai ciklisko savienojumu 2-metil-2,3-dihidrobenzo[*b*]furānu (**13a**) (2.24. tabula, Nr. 6,9,12).

Zīmējot ātruma līknes no GH analīzes sniegtajiem rezultātiem, reakcijas sākumā konstatē 2-alilfenola (**12a**) veidošanos, kurš tālākā reakcijas gaitā pamazām izzūd (2.20.A att.). Līdzīgas pārvērtību līknes tika iegūtas arī [bmim][PF<sub>6</sub>] un [C<sub>7</sub>Py][PF<sub>6</sub>] jonu šķīdumos. Visticamāk, ka pārgrupētā 2-alilfenola (**12a**) tālāku ciklizāciju par 2-metil-2,3-dihidrobenzo[*b*]furānu (**13a**) katalizē HF, kas var rasties, karsējot PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anjonu saturošus jonu šķīdumus, kā tas apspriests literatūrā [25,85,111].



2.20. att. Alilfenilētera Klaižena pārgrupēšanās jonu šķīdumos 200 °C (molārās attiecības ēteris:JŠ = 1:1), kur: **A**) [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>], (■) – 2-metil-2,3-dihidrobenzo[*b*]furāns; (◆) – alilfenilēteris; (▲) – 2-alilfenols; **B**) (■) – [C<sub>7</sub>Py][Br]; (◆) – [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>]; (▲) – [C<sub>7</sub>Py][PF<sub>6</sub>].

Alilfenilētera pārgrupēšanās ātrumos noteiktas tendences nenovēro, ja reakcijas izpilda jonu šķīdumos ar dažādiem anjoniem. Ja salīdzina alilfenilētera pārgrupēšanos Br<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> un PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anjonus saturošos jonu šķīdumos, tad novēro reakcijas ātruma samazināšanos virknēs: [bmim][Br] > [bmim][PF<sub>6</sub>] > [bmim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>7</sub>Py][Br] > [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>] > [C<sub>7</sub>Py][PF<sub>6</sub>], [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>] > [N<sub>4,4,4,4</sub>][BF<sub>4</sub>] > [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br], kas daļēji parādīts 2.20.B attēlā.

Tādējādi par reakcijas vidi izmantotā jonu šķīduma anjona veids būtiski ietekmē Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakciju ātrumus, savukārt Klaižena pārgrupēšanās reakcijā tas iespaido



reakcijas produktu sadalījumu. Nukleofilāku I jonu saturošie jonu šķidrums palielina Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakciju ātrumu lielākā mērā nekā Br<sup>-</sup> un Cl<sup>-</sup> rindas JŠ. Nukleofilākam I jonam, kas vienlīdz ir arī mīksta bāze, ir iespēja veidot vājāk savstarpēji saistītu jonu pāri ar Frīsa pārgrupēšanās reakcijas migrējošo grupu – acetilkatjonu (cieto skābi), savukārt cietā bāze Cl<sup>-</sup> anjons ar šo grupu veidos ciešāku jonu pāri. Līdz ar to I jona saturošā JŠ Frīsa pārgrupēšanās reakcijas migrējošā grupa ir mazāk saistīta, tāpēc arī ir reaģētspējīgāka. Bekmana pārgrupēšanās gadījumā I jona ciešāka sadarbība ar migrējošo vidēji mīksto fenilgrupu veicina tās iekšmolekulāru pāreju.

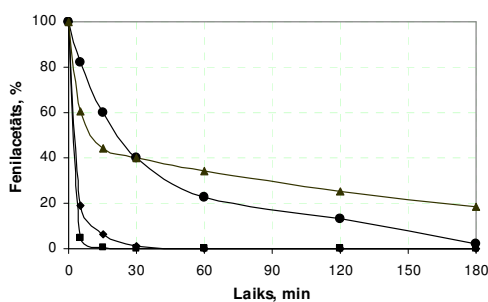
### 2.3.5. Luisa skābes veida ietekme uz pārgrupēšanās reakciju norisi

Luisa skābju katalītiskās spējas konkrētās reakcijās ir grūti kvantitatīvi novērtēt, jo šo skābju stiprums ir atkarīgs no attiecīgās bāzes. Literatūrā uzdoto dažu Luisa skābju stipruma rinda ir sekojoša: BX<sub>3</sub> > AlX<sub>3</sub> > FeX<sub>3</sub> > GaX<sub>3</sub> > SbX<sub>5</sub> > SnX<sub>4</sub> > AsX<sub>5</sub> > ZrX<sub>4</sub> > HgX<sub>2</sub> [113]. To reaģētspēju iesaka novērtēt arī pēc cieto–mīksto skābju–bāzu teorijas [113]. Darbā izmantotās AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub> ir cietās skābes, un tās skābes stipruma ziņā sakārtojamas sekojošā rindā: BF<sub>3</sub> > AlCl<sub>3</sub> > TiCl<sub>4</sub> > SnCl<sub>4</sub>. Šīs Luisa skābes spēj veidot kompleksos anjonus ar jonu šķidruma halogenīdu joniem, kas ir plaši pētīti AlCl<sub>3</sub> gadījumā. Daudz mazāk pētījumu ir par BF<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> un SnCl<sub>4</sub> izturēšanos jonu šķidrumu vidēs. Arī Luisa skābes BF<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> un SnCl<sub>4</sub> šķīst minētajos jonu šķidrums paaugstinātā temperatūrā (izņēmums ir sistēma TiCl<sub>4</sub> un [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br], jo tajā neveidojas homogēns maisījums). Šeit vietā piebilst, ka TiCl<sub>4</sub> ar jonu šķidrums veido tumši sarkanu šķīdumu, kas atkrāsojas, tam pievienojot ūdeni.

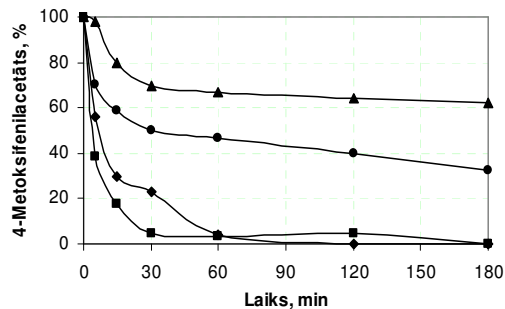
#### *Frīsa pārgrupēšanās*

Luisa skābes katalītiskās spējas Frīsa pārgrupēšanās reakcijās izpaužas, sākotnēji tai koordinējoties ar estera karbonilgrupas skābekļa atomu un tādējādi polarizējot saiti starp acilgrupas un fenola skābekļa atomu. Tālāk Luisa skābe pārvietojas pie fenola skābekļa atoma, atbrīvojot karbkatjonu, kurš savukārt stājas elektrofīlā aizvietošanās reakcijā ar benzola gredzenu [115].

Mūsu darbā iegūtie rezultāti apliecina, ka, pārgrupējot esterus **11a-f** jonu šķidrumu vidē, vairumā gadījumu reakcijas ātruma samazināšanās atbilst Luisa skābju rindai TiCl<sub>4</sub> > AlCl<sub>3</sub> > SnCl<sub>4</sub> ~ BF<sub>3</sub>. Neskatoties uz to, ka BF<sub>3</sub> tiek uzskatīts par stiprāku Luisa skābi salīdzinājumā ar AlCl<sub>3</sub> un TiCl<sub>4</sub>, jonu šķidrumu vidēs tas šķiet vājāka skābe par AlCl<sub>3</sub>. Darbā izmantoto Luisa skābju ietekme uz fenilacetāta pārgrupēšanās ātrumu jonu šķidrumā [bmim][Br] parādīta 2.20.A attēlā, kur atspoguļota izejvielas izzušana laikā. Tajā redzams, ka, pārgrupējot fenilacetātu [bmim][Br] vidē TiCl<sub>4</sub> klātbūtnē, jau pēc ~5 min ir palikuši tikai ~5 % izejvielas, savukārt pēc šī paša laika pārgrupējot AlCl<sub>3</sub> klātbūtnē, izejvielas samazinās lēnāk un neizreaģējuši palikuši 19 % fenilacetāta. 2.21.A attēlā arī redzams, ka ar Luisa skābēm SnCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub> fenilacetāta pārgrupēšanās noris salīdzinoši lēnāk.



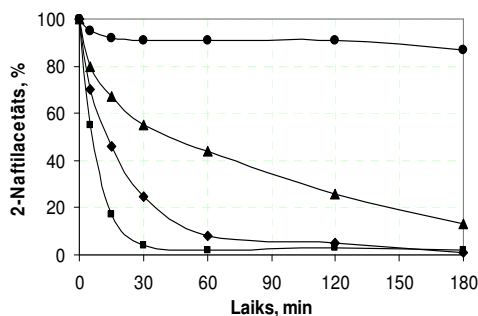
**A**



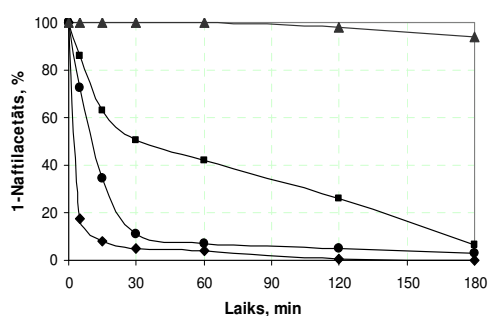
**B**

2.21. att. Frīsa pārgrupēšanās [bmim][Br] JŠ 120 °C (molārās attiecības – esteris:JŠ:LS = 1:1,2:2,4), kur: (◆) – AlCl<sub>3</sub>; (■) – TiCl<sub>4</sub>; (▲) – BF<sub>3</sub>; (●) – SnCl<sub>4</sub>; **A**) fenilacetāts; **B**) 4-metoksifenilacetāts.

Līdzīga Frīsa pārgrupēšanās reakcijas ātruma atkarība no darbā izmantotajām Luisa skābēm tika novērota arī esteriem **11a-f** gan [bmim][Br], gan [C<sub>7</sub>Py][Br] vidēs. 2-Naftilacetāta pārgrupēšanās [C<sub>7</sub>Py][Br] atspoguļota 2.22.B attēlā, un šajā gadījumā vēl skaidrāk iezīmējas izvēlētās Luisa skābes veida ietekme uz reakcijas ātrumu. Visātrākā reakcija tika novērota ar TiCl<sub>4</sub> kā katalizatoru, tālāk reakcijas ātrums samazinās atbilstoši Luisa skābju rindai AlCl<sub>3</sub> > BF<sub>3</sub> > SnCl<sub>4</sub>, pie kam var teikt, ka reakcija ar SnCl<sub>4</sub> praktiski nenorit.



**A**



**B**

2.22. att. Naftilacetātu Frīsa pārgrupēšanās JŠ 80 °C (molārās attiecības esteris:JŠ:LS = 1:1,2:2,4) ar dažādām Luisa skābēm, kur: (◆) – AlCl<sub>3</sub>; (■) – TiCl<sub>4</sub>; (▲) – BF<sub>3</sub>; (●) – SnCl<sub>4</sub>; **A**) 2-naftilacetāts/[C<sub>7</sub>Py][Br]; **B**) 1-naftilacetāts/[N<sub>4,4,4,4</sub>][Br].

Frīsa pārgrupēšanās reakcijas ātruma atkarība no Luisa skābes veida tetrabutilamonija bromīdā ir mazliet citāda nekā JŠ ar aromātisku katjonu, un lielākais reakcijas ātrums šajā JŠ novērots AlCl<sub>3</sub> kā katalizatora klātbūtnē. 1-Naftilacetāta pārgrupēšanās [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] parādīta 2.22.A attēlā, un šajā gadījumā reakcijas ātruma samazināšanās atbilst Luisa skābju rindai AlCl<sub>3</sub> > SnCl<sub>4</sub> > TiCl<sub>4</sub> > BF<sub>3</sub>. Reakcijas ātruma samazināšanos jonu šķīdumā [N<sub>4,4,4,4</sub>][Br] ar TiCl<sub>4</sub> kā katalizatoru salīdzinājumā ar abiem pārējiem darbā izmantotajiem jonu šķīdumiem varētu izskaidrot ar nehomogēna reakcijas maisījuma izveidošanos, sajaucot un maisot izejvielas pat 80 un 120 °C.

1-Naftilacetāta pārgrupēšanās gadījumā novēro arī SnCl<sub>4</sub> kā katalizatora atzīstamu efektivitāti salīdzinājumā ar pārējiem esteru pārgrupēšanas piemēriem **11a-c,e**. 2.8 Tabulā (Nr. 3,7,11) saskatāma salīdzinoši augsta substrāta konversija, pārgrupējot 1-naftilacetātu, pie tam pārgrupētais produkts **12d** veidojas gandrīz kvantitatīvos daudzumos. Pārējo esteru piemēros novērota zemāka konversija, un

pārākumā rodas substrātu hidrolīzes produkti – fenols (**14a**), tā atvasinājums **14b,c** (2.7. tabula, Nr. 3,7,11,15,19,23) vai 2-naftols (**14e**) (2.8. tabula, Nr. 15,19,23).

2.7. un 2.8. tabulas dati apstiprina Luisa skābes veida ietekmi uz pārgrupēšanās reakcijas produktu sastāvu. Fenilacetāta (**11a**) gadījumā rindā  $\text{AlCl}_3 < \text{TiCl}_4 < \text{SnCl}_4 < \text{BF}_3$  pieaug hidrolīzes produkta **14a** daudzums (2.7. tabula, Nr. 1–12). Savukārt 1-naftilacetāta pārgrupēšanas reakcijā (2.8. tabula, Nr. 1–12) hidrolīzes produkta daudzums mainās nedaudz atšķirīgā rindā  $\text{AlCl}_3 < \text{SnCl}_4 < \text{TiCl}_4 < \text{BF}_3$ . Pārējos esteru pārgrupēšanas gadījumos skaidras tendences nenovēro. No 2.7. un 2.8. tabulu datiem redzams, ka visos gadījumos, pārgrupējot esterus **11a-e** ar  $\text{BF}_3$  kā katalizatoru, neveidojas pārgrupētie produkti **12a-e**, **13a-e**, bet gan rodas tikai attiecīgie fenoli vai naftoli. Tas varētu nozīmēt, ka ar katalizatoru  $\text{BF}_3$  notiek Luisa skābes sākotnējā koordinēšanās ar estera karbonilgrupas skābekļa atomu un tālāka tās pārvietošanās pie aromātiskā spirta skābekļa atoma, bet nenotiek Frīsa pārgrupēšanās reakciju noslēdzošā acilēšanās stadija ar radušos acilkatjona līdzdalību.

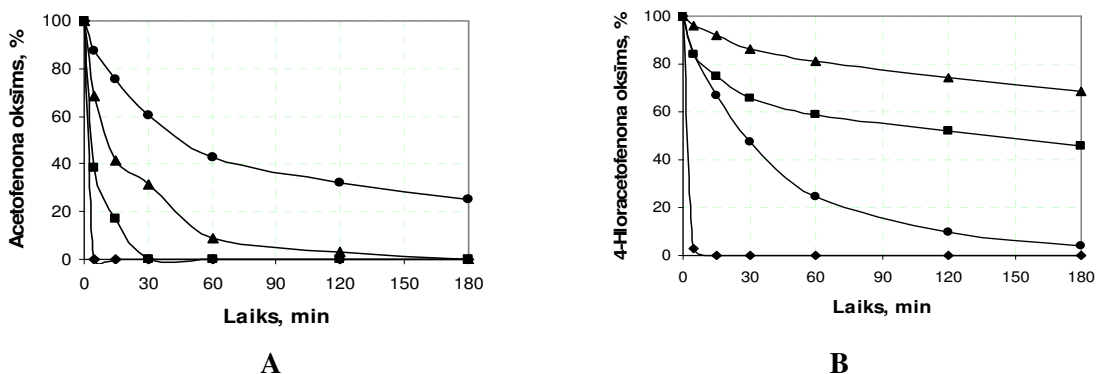
#### *Bekmana pārgrupēšanās*

Ketoksīmu **34a-e** Bekmana pārgrupēšanās JŠ ar  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  un  $\text{BF}_3$  norit paaugstinātā temperatūrā, veidojot etiķskābes *N*-aizvietotos amīdus **35a-e** kā galveno produktu (2.10. un 2.11. tabulas). Literatūrā [138] aprakstīta acetofenona oksīma (**34a**) Bekmana pārgrupēšanās ar  $\text{AlCl}_3$  kā katalizatoru, kur autori uzsver, ka reakcijā veidojas acetanilīds (**35a**) un benzoskābes *N*-metilamīds (**36a**) attiecībās 4:1. Jonu šķidrums vidēs produkta **36a** rašanos novēro acetofenona oksīma (**34a**) pārgrupēšanās reakcijā  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  vidē, lietojot metaborskābi kā katalizatoru [68], savukārt reakciju izpildot MSJŠ ar  $\text{PCl}_5$  katalizatoru, rodas tikai izomērs **35a** [71,76].

Acetofenona oksīma (**34a**) pārgrupēšanās reakcijās ar  $\text{AlCl}_3$  un  $\text{TiCl}_4$  praktiski nerodas oksīma hidrolīzes produkts acetofenons, savukārt reakcijās, kurās par katalizatoriem tika izmantoti  $\text{SnCl}_4$  un  $\text{BF}_3$ , tas sastāda 9 % un vairāk no kopējā produktu daudzuma (2.10. tabula, Nr. 3,4,7,8,11,12). 4-Metoksiacetofenona oksīma (**34b**) pārgrupēšanās reakcijās 4-metoksiacetofenons (**37b**) veidojas ( $\geq 3$  %) tikai ar Luisa skābi  $\text{BF}_3$  un  $\text{TiCl}_4$ , ja reakciju izpilda JŠ  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$ . 4-Hloracetofenona oksīms (**34c**) pārgrupēšanai izvēlētajos reakcijas apstākļos veido 4-hloracetofenonu (**37c**) ar visām darbā izmantotajām Luisa skābēm. Acetonaftonu oksīmu pārgrupēšanās reakcijās arī veidojas acetonaftoni **37d,e** ar visām Luisa skābēm, un lielākais šo savienojumu daudzums novērots, reakcijas izpildot  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$  jonu šķidrums.

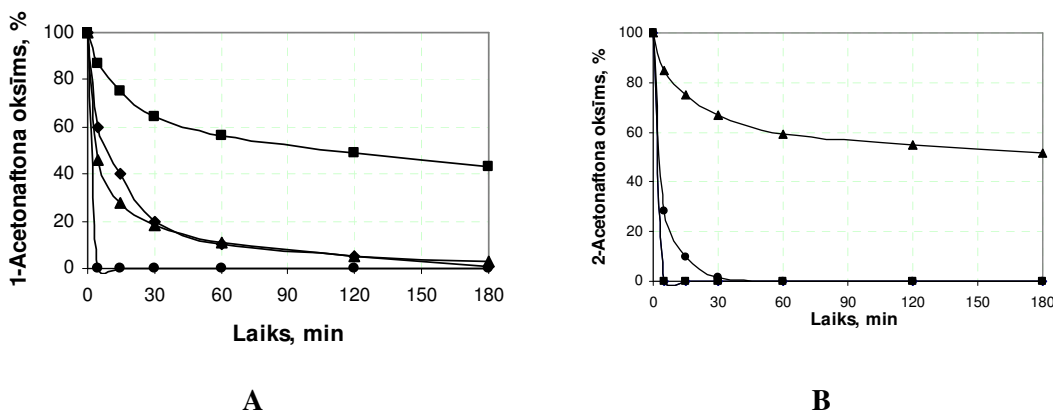
Pārgrupējot acetofenona oksīmu (**34a**), lielākais reakcijas ātrums novērots ar  $\text{AlCl}_3$  un  $\text{TiCl}_4$  kā katalizatoriem. Ar Luisa skābēm  $\text{BF}_3$  un  $\text{SnCl}_4$  **34a** pārgrupēšanās norit lēnāk ar līdzīgu ātrumu JŠ  $[\text{bmim}][\text{Br}]$  un  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$ , savukārt  $[\text{C}_7\text{Py}][\text{Br}]$  vidē vislēnāk reakcija norit ar  $\text{SnCl}_4$  kā katalizatoru (2.23.A att.). 4-Hloracetofenona oksīms (**34c**) un 4-metoksiacetofenona oksīms (**34b**) vislēnāk pārgrupējas katalizatora  $\text{BF}_3$  klātbūtnē visos jonu šķidrums  $[\text{bmim}][\text{Br}]$ ,  $[\text{C}_7\text{Py}][\text{Br}]$  un  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$ . Visātrāk ketoksīms **34c** pārgrupējas ar  $\text{AlCl}_3$  jonu šķidrums  $[\text{bmim}][\text{Br}]$  (2.23.B att.), ar  $\text{TiCl}_4$  JŠ  $[\text{C}_7\text{Py}][\text{Br}]$  un ar  $\text{SnCl}_4$ , ja par vidi izmanto jonu šķidrums  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$ . 4-Metoksiacetofenona oksīms

(34b) vienādi pārgrupējas ar  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  un  $\text{SnCl}_4$  kā Luisa skābēm  $[\text{bmim}][\text{Br}]$ ,  $[\text{C}_7\text{Py}][\text{Br}]$  un  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$  vidēs.



2.23. att. Ketoksīmu Bekmana pārgrupēšanās JŠ 80 °C (ar  $\text{AlCl}_3$  un  $\text{TiCl}_4$ ) vai 120 °C (ar  $\text{BF}_3$  un  $\text{SnCl}_4$ ) (molārās attiecības oksīms:JŠ:LS = 1:1:2), kur: (◆) –  $\text{AlCl}_3$ ; (■) –  $\text{TiCl}_4$ ; (▲) –  $\text{BF}_3$ ; (●) –  $\text{SnCl}_4$ ; **A**) acetofenona oksīms/ $[\text{C}_7\text{Py}][\text{Br}]$ ; **B**) 4-hloracetofenona oksīms/ $[\text{bmim}][\text{Br}]$ .

Acetonaftona oksīmu Bekmana pārgrupēšanās vislētāk norit ar  $\text{BF}_3$  kā katalizatoru, ja par šķīdinātājiem izmanto  $[\text{bmim}][\text{Br}]$  un  $[\text{C}_7\text{Py}][\text{Br}]$ , savukārt JŠ  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$  novēro mazāku reakcijas ātrumu ar Luisa skābi  $\text{TiCl}_4$  (2.23.A att.).  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$  vidē acetonaftona oksīmi **34d,e** pārgrupējas visātrāk, ja lieto katalizatoru  $\text{SnCl}_4$ . JŠ  $[\text{bmim}][\text{Br}]$  un  $[\text{C}_7\text{Py}][\text{Br}]$  novērots vienāds oksīmu **34d** un **34e** pārgrupēšanās reakciju ātrums ar  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  un  $\text{SnCl}_4$  kā katalizatoriem (2.23.B att.).



2.22. att. Ketoksīmu Bekmana pārgrupēšanās JŠ 40 °C (ar  $\text{AlCl}_3$  un  $\text{TiCl}_4$ ) vai 80 °C (ar  $\text{BF}_3$  un  $\text{SnCl}_4$ ) (molārās attiecības oksīms:JŠ:LS = 1:1:2), kur: (◆) –  $\text{AlCl}_3$ ; (■) –  $\text{TiCl}_4$ ; (▲) –  $\text{BF}_3$ ; (●) –  $\text{SnCl}_4$ ; **A**) 1-acetonaftona oksīms/ $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$ ; **B**) 2-acetonaftona oksīms/ $[\text{bmim}][\text{Br}]$ .

Līdz ar to nākas atzīt, ka ketoksīmu **34a-e** Bekmana pārgrupēšanās vairumā eksperimentu vislētāk pārgrupējas Luisa skābes  $\text{BF}_3$  klātienē. Acetonaftona oksīmu **34d,e** mazākais pārgrupēšanās reakciju ātrums jonu šķīdumā  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$  ir novērots ar katalizatoru  $\text{TiCl}_4$ , kas, visticamāk, ir saistīts ar nehomogēnas vides izveidošanos starp JŠ un šo katalizatoru. Lētākā ketoksīmu **34a-c** pārgrupēšanās  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$  vidē novērota arī ar  $\text{SnCl}_4$  un  $\text{BF}_3$  kā katalizatoriem.

Tādējādi veikto pētījumu rezultātā ir apzinātas trīs atšķirīgu reakciju – Frīsa, Bekmana un Klaizena pārgrupēšanās likumsakarības JŠ vidēs. Lielos vilcienos ir izvērtēta JŠ struktūras elementu un Luisa skābju kā katalizatoru veida ietekme uz minētajām pārgrupēšanās reakcijām.

### 3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

#### 3.1. Vielas un reaģenti

1-Etil-3-metilimidazolijs hlorīds ([emim][Cl]), >97 %, *Aldrich*; 1-heksil-3-metilimidazolijs hlorīds ([hmim][Cl]), ≥97,0 % (AT), *Fluka*; 1-oktil-3-metilimidazolijs hlorīds ([omim][Cl]), ≥97,0 % (AT), *Fluka*; tetrabutilamonija bromīds ([N<sub>4,4,4,4</sub>][Br]), 99 %, *Sigma-Aldrich*; 1-etil-3- metilimidazolijs etilsulfāts ([emim][eOSO<sub>3</sub>]), 99 %, *Solvent Inovation*; 1-etil-3-metilimidazolijs metānsulfonāts ([emim][mSO<sub>3</sub>]), 99 %, *Solvent Inovation*; *N*-metilimidazols, 99 %, *Sigma-Aldrich*; piridīns – žāvēts diennakti uz KOH, tad destilēts; tributilamīns, ≥99,5 %, *Fluka*; 1-brometāns, mazgāts ar k. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, destilēts un žāvēts diennakti uz CaCl<sub>2</sub>, tad destilēts; 1-brombutāns, 99 %, *Sigma-Aldrich*; 1-bromheksāns, 98 %, *Aldrich*; 1-bromheptāns, 99 %, *Aldrich*; 1-bromoktāns, 99 % (GC), *Aldrich*; 1-bromdodekāns, 97 % (GC), *Aldrich*; 1-hlorbutāns, 99,8 %, *Sigma-Aldrich*; 1-jodbutāns, 99 % (GC), *Aldrich*; NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, 97 %, *Aldrich*; NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, 99 %, *Aldrich*; 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridīnio-1-il)-fenolāta hidrāts ((Reiharta krāsviela (30)), >99 %, *Sigma-Aldrich*; acetonitrils, žāvēts 1 h uz P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tad destilēts; etilacetāts, žāvēts d/n uz CaCl<sub>2</sub>, tad destilēts; butanons-2, žāvēts diennakti uz CaCl<sub>2</sub>, tad destilēts; metanols, hromatogrāfiski tīrs, *Aldrich*; toluols, žāvēts diennakti uz CaCl<sub>2</sub>, tad destilēts; alumīnija(III) hlorīds (AlCl<sub>3</sub>), 99,99 %, *Sigma-Aldrich*; titāna(IV) hlorīds (TiCl<sub>4</sub>), 99,9 %, *Aldrich*; alvas(IV) hlorīds (SnCl<sub>4</sub>), 99,9 %, *Aldrich*; bora(III) fluorīda eterāts (BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>), *Aldrich*; sudraba nitrāts, analītiski tīrs, *Standartchem*.

#### 3.2. Aparatūra

Gāzu hromatogrāfija (GH) ir veikta ar Helwet Packard 5890 instrumentu, izmantojot liesmas jonizācijas detektoru. Plūsmas ātrumi: udeņradis 30 mL/min, gaiss – 300 mL/min un hēlijs – 1,8 mL/min. Izmantota A DB-5MS (30 m x 0.25 mm) kolonna, injekcijas temperatūra 250 °C, analīžu temperatūras režīms sekojošs: sākuma temperatūra 50 °C (1 min), tad 10 °C minūtē līdz 250 °C un beigu temperatūra 250 °C (10 min laikā). Par šķīdinātāju paraugiem izmantots dietilēteris.

Gāzu hromatogrāfijas / masspektrometrijas (GC/MS) analīzes veiktas ar Shimadzu GC 2010 gāzu hromatogrāfu, kas savienots ar Shimadzu QP 2010 masspektrometru. Lietota elektronu triecienu (EI) jonizācija ar enerģiju 70 eV un sadalījums veikts ar automātisko inžektoru OAC 20i. Parauga ievadīšanas tilpums visām analīzēm – 1 µL.

<sup>1</sup>H NMR spektri uzņemti ar Varian Mercury BB 200 MHz instrumentu DCCl<sub>3</sub> vai DMSO-d<sub>6</sub> šķīdumā.

IS spektri uzņemti ar Avatar 330, FT – IR, Thermo Nicolet;

UV/VIS spektri uzņemti ar Perkin Elmer Lambda 25 spektrometru;

Kuššanas temperatūras noteiktas ar Stuart instrumentu, SMP 3;

H<sub>2</sub>O daudzums noteikts ar Karla–Fišera titrēšanas aparātu.

### 3.3. Br<sup>-</sup> jonu noteikšana jonu šķīdumā

#### *Jonometrija*

LU Ķīmijas fakultātes analītiskās ķīmijas laboratorijā tika veikta bromīda jonu kvantitatīva noteikšana jonu šķīdumos, kas tika iegūti, apmainot bromīda anjonu pret tetrafluorborāta un heksafluorfosfāta anjonu. Šī metode balstās uz jonometrisko Br<sup>-</sup> jonu noteikšanu. Par indikatorelektrodu izmanto cietās membrānas elektrodu un par salīdzināšanas elektrodu – Ag/AgCl elektrodu, kas pildīts ar piesātināta kālija nitrāta šķīdumu. Pagatavo KBr standartšķīdumus ar koncentrācijām: 1, 5·10<sup>-1</sup>, 10<sup>-1</sup>, 5·10<sup>-2</sup>, 10<sup>-2</sup>, 5·10<sup>-3</sup>, 10<sup>-3</sup>, 5·10<sup>-4</sup>, 10<sup>-4</sup> mol/L, un uz jonometra nolasa elektrodzinējspēku milivoltos. Līdzīgi rīkojas ar analīzes šķīdumiem. Iegūst kalibrēšanas taisni, un no taisnes vienādojuma grafika nolasa paraugā esošo bromīdu jonu koncentrāciju.

#### *Kvalitatīvā analīze ar sudraba nitrātu*

Jonu šķīdumiem, kuriem veikta bromīda anjona apmaiņa pret tetrafluorborāta un heksafluorfosfāta anjonu, var kvalitatīvi noteikt, vai palikuši neizreaģējuši bromīdioni. Nelielu daudzumu jonu šķīduma ar stikla spieķīti pārnes 25 mL vārglāzē, pievieno 5 mL ūdens, izšķīdina tajā JŠ un pievieno nedaudz sudraba nitrāta. Ja novēro iedzeltenas nogulsnes, analizējamā jonu šķīdumā ir bromīdioni.

### 3.4. Sintēzes

#### *3.4.1. Jonu šķīdumu iegūšana*

**1-Butil-3-metilimidazolijs hlorīds, [bmim][Cl] (resintēze pēc [81]).** 15,15 g (185 mmol, 14,71 mL) *N*-metilimidazola izšķīdina 10 mL acetonitrila Ar atmosfērā. Pievieno 22,00 g (240 mmol, 24,83 mL) 1-hlorbutāna un reakcijas maisījumu karsē 75 °C temperatūrā 48 stundas. Pēc karsēšanas maisījumu atdzesē līdz istabas temperatūrai un nodestilē šķīdinātāju un neizreaģējušo 1-hlorbutānu. Iegūto viegli iedzelteno eļļu iešķīdina 25 mL sausa acetonitrila un šo šķīdumu, pilinot, pievieno 100 mL labi maisītā sausā etilacetātā. Maisījumam pievieno arī vienu kristālu 1-butil-3-metilimidazolijs hlorīda un kolbu ievieto ledusskapī uz diennakti. Radušās nogulsnes filtrē un žāvē vakuumā. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 23,04 g (71 %), k.t. 66 °C (lit. [81] k.t. 66–67 °C, [86] k.t. 41 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,47 (s, 1H), 7,85 (t, 1H, *J* 1,74 Hz), 7,77 (t, 1H, *J* 1,83 Hz), 4,18 (t, 2H, *J* 7,14 Hz), 3,85 (s, 3H), 1,74 (m, 2H), 1,24 (m, 2H), 0,87 (t, 3H, *J* 7,42 Hz). IS (ν<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 3146, 3090, 2961, 2874, 1630, 1572, 1169.

**1-Etil-3-metilimidazolijs bromīds, [emim][Br] (resintēze pēc [87]).** 3,28 g (40 mmol, 3,19 mL) *N*-metilimidazola izšķīdina 11 mL sausa toluola un šķīdumam maisot piepilina 4,80 g (44 mmol, 3,28 mL) 1-brometāna Ar atmosfērā. Reakcijas maisījumu silda 3 stundas 30 °C temperatūrā, tad atdzesē līdz istabas temperatūrai un turpina maisīt vēl diennakti. Reakcijas maisījumu atdzesē līdz 0 °C un radušās nogulsnes filtrē. Iegūtās nogulsnes izšķīdina 5 mL sausa acetonitrila un šķīdumu

pievieno 11 mL sausa etilacetāta. Radušās nogulsnes filtrē un žāvē vakuumā. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 7,08 g (93 %), k.t. 73 °C (lit. [87] k.t. 74,5 °C, lit. [79] k.t. 76,5 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,48 (s, 1H), 7,94 (s, 1H), 7,83 (s, 1H), 4,22 (m, 2H), 3,88 (s, 3H), 1,37 (t, 3H, *J* 7,20 Hz). IS (v<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 3150, 3092, 1630, 1573, 1170.

1-Butil-3-metilimidazolijs bromīdu [bmim][Br] sintezē līdzīgi.

**1-Butil-3-metilimidazolijs bromīds, [bmim][Br] (resintēze pēc [87]).** Daudzumi izejvielām: *N*-metilimidazols – 9,03 g (100 mmol, 8,77 mL), 1-brombutāns – 15,07 g (110 mmol, 11,81 mL), toluols – 30 mL, acetonitrils – 10 ml, etilacetāts – 30 mL. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 21,53g (89 %), k.t. 80 °C (lit. [87] k.t. 77,6 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,88 (s, 1H), 7,47 (s, 1H), 7,36 (s, 1H), 4,08 (t, 2H, *J* 7,92 Hz), 3,86 (s, 3H), 1,64 (m, 2H), 1,10 (m, 2H), 0,68 (t, 3H, *J* 7,20 Hz). IS (v<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 3141, 3079, 2960, 2873, 1630, 1571, 1465, 1169.

**1-Heksil-3-metilimidazolijs bromīds, [hmim][Br] (resintēze pēc [130]).** Ar ledu atdzesētā kolbā ielej 21 mL toluola un 7,21 g (88 mmol, 7,00 mL) *N*-metilimidazola un šķīdumu maisa 0,5 h. Pēc tam, lēnām pilinot, pievieno 20,34 g (123 mmol, 17,30 mL) 1-bromheksāna un reakcijas maisījumu turpina maisīt 62 h istabas temperatūrā, pie tam kolbu apsedz ar Al foliju. Radušos eļļas slāni atdala no toluola un mazgā ar 2 x 15 mL tīra toluola porcijām, tad ar sausu etilacetātu (2 x 15 mL). Iegūto eļļu žāvē vakuumā. Iegūst gaiši brūngandzeltenu eļļu ar masu 9,73 g (49 %), (lit. [130] eļļa). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,48 (s, 1H), 7,93 (s, 1H), 7,84 (s, 1H), 4,20 (t, 2H, *J* 7,02 Hz), 3,89 (s, 3H), 1,76 (m, 2H), 1,21 (s, 6H), 0,80 (t, 3H). IS (v<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 3138, 3060, 2980, 2858, 1571, 1465, 1169, 1055.

1-Oktil-3-metilimidazolijs bromīdu [omim][Br] sintezē līdzīgi.

**1-Oktil-3-metilimidazolijs bromīds, [omim][Br] (resintēze pēc [130]).** Daudzumi izejvielām: *N*-metilimidazols – 3,28 g (40 mmol, 3,20 mL), 1-bromheksāns – 10,82 g (56 mmol, 9,67 mL), toluols – 25 mL, acetonitrils – 15 mL. Iegūst gaiši iedzeltenu viskozu vielu ar masu 8,21 g (75 %). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,30 (s, 1H), 7,84 (s, 1H), 7,76 (s, 1H), 4,18 (t, 2H, *J* 7,20 Hz), 3,87 (s, 3H), 1,77 (m, 2H), 1,23 (s, 10H), 0,84 (t, 3H). IS (v<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 3138, 3061, 2927, 2856, 1571, 1466, 1379, 1169, 1053.

**1-Butil-2,3-dimetilimidazolijs bromīds, [bmmim][Br] (resintēze pēc [131]).** 17,78 g (175 mmol) 1,2-dimetilimidazola pievieno 23,98 g (175 mmol, 18,80 mL) 1-brombutāna un maisījumu karsē 1 stundu 140 °C temperatūrā. Iegūst nogulsnes, kuras pārkristalizē no acetonitrila un žāvē vakuumā. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 34,06 g (82 %), k.t. 93 °C (lit. [131] k.t. 95–97 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 7,77 (m, 2H), 4,12 (t, 2H, *J* 7,23 Hz), 3,74 (s, 3H), 2,58

(s, 3H), 1,65 (m, 2H), 1,34 (m, 2H), 0,88 (t, 3H,  $J$  7,20 Hz). IS ( $v_{\max}$  (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ ): 3123, 3071, 2959, 2934, 2873, 1588, 1539, 1466, 1421, 1253, 1137.

**1-Butil-3-metilimidazolijs jodīds, [bmim][I] (resintēze pēc [86]).** 7,60 g (92,5 mmol, 7,37 mL) *N*-metilimidazola pievieno 17,02 g (92,5 mmol, 10,52 mL) 1-jodbutāna un maisījumu karsē 24 stundas 70 °C temperatūrā, līdz izveidojas divi slāņi. Jonu šķīdumu atdala no neizreaģējušā materiāla un mazgā ar 2 x 10 mL sausa etilacetāta porcijām. Iegūto eļļu žāvē vakuumā. Iegūst brūngandzeltenu eļļu ar masu 19,71 g (80 %), (lit. [86] k.t. -72 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,85 (s, 1H), 7,57 (t, 1H,  $J$  1,60, 2,00 Hz), 7,50 (t, 1H,  $J$  1,60, 2,00 Hz), 4,26 (t, 2H,  $J$  8,00 Hz), 4,04 (s, 3H), 1,84 (m, 2H), 1,29 (m, 2H), 0,87 (t, 3H,  $J$  7,20 Hz). IS ( $v_{\max}$  (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ ): 3138, 3075, 2958, 2932, 2872, 1570, 1463, 1168.

**1,3-Dimetilimidazolijs 4-toluolsulfonāts, [mmim][OTs].** 9,31 g (50 mmol) metil-4-toluolsulfonāta izšķīdina 10 mL butanonā-2. Pievieno 4,11 g (50 mmol, 4,00 mL) *N*-metilimidazola un iegūto šķīdumu maisa istabas temperatūrā 1 h, tad silda 3 h 60 °C temperatūrā. Šķīdumu atdzesē un uz diennakti atstāj ledusskapja saldētavā kristalizēties. Nogulsnes filtrē un uz filtra mazgā ar tīru butanonu-2. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 12,43 g (92 %), k.t. 103 °C. <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,03 (s, 1H), 7,65 (d, 2H,  $J$  1,60 Hz), 7,49 (d, 2H,  $J$  8,00 Hz), 7,10 (d, 2H,  $J$  7,80 Hz), 3,81 (s, 6H). IS ( $v_{\max}$  (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ ): 3156, 3106, 1625, 1575, 1195, 1125, 1035, 1012.

**1-Butilpiridīnija bromīds, [C<sub>4</sub>Py][Br].** 3,96 g (50 mmol, 4,05 mL) piridīna šķīdumam 5 mL sausā butanonā-2 pievieno 8,22 g (60,0 mmol, 6,44 mL) butilbromīda. Kolbas saturu maisa 24 stundas istabas temperatūrā, pēc tam vāra 6h. Šķīdumu atdzesē un ievieto ledusskapja saldētavā kristalizēties uz diennakti. Iegūtās nogulsnes filtrē un žāvē vakuumeksikatorā 2 stundas, pasargājot no mitruma piekļūšanas tām. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 7,98 g (74 %), k.t. 105 °C. <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,28 (d, 2H,  $J$  6,48 Hz), 8,64 (t, 2H,  $J$  8,28, 7,20 Hz), 8,19 (t, 2H,  $J$  3,60, 7,20 Hz), 4,71 (t, 2H,  $J$  7,56 Hz), 1,87 (m, 2H), 1,26 (m, 2H), 0,86 (t, 3H,  $J$  7,56 Hz). IS ( $v_{\max}$  (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ ): 3120, 3041, 2961, 2872, 1633, 1487, 1466, 1171.

1-Heksilpiridīnija bromīdu [C<sub>6</sub>Py][Br], 1-heptilpiridīnija bromīdu [C<sub>7</sub>Py][Br] un 1-metilpiridīnija 4-toluolsulfonātu [mPy][OTs] sintezē līdzīgi.

**1-Heksilpiridīnija bromīds, [C<sub>6</sub>Py][Br].** Daudzumi izejvielām: piridīns – 3,96 g (50 mmol, 4,05 mL), 1-bromheksāns – 9,90 g (60,0 mmol, 8,42 mL), butanons-2 – 5 mL. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 10,98 g (90 %), k.t. 95 °C. <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,26 (d, 2H,  $J$  5,76 Hz), 8,64 (t, 2H), 8,19 (t, 2H), 4,69 (t, 2H,  $J$  6,84, 6,48 Hz), 1,90 (m, 2H), 1,24 (s, 6H), 0,81 (t, 3H). IS ( $v_{\max}$  (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ ): 3053, 2957, 2932, 2860, 1634, 1488, 1173.



**1-Heptilpiridīnija bromīds, [C<sub>7</sub>Py][Br].** Daudzumi izejvielām: piridīns – 7,91 g (100 mmol, 8,09 mL), heptilbromīds – 21,49 g (120 mmol, 18,85 mL), butanons-2 – 10 mL. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 11,16 g (86 %), k.t. 80-81 °C. <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,22 (d, 2H, *J* 5,76 Hz), 8,62 (t, 2H, *J* 8,28, 6,84 Hz), 8,19 (t, 2H, *J* 7,20, 6,48 Hz), 4,67 (t, 2H, *J* 7,20 Hz), 1,91 (m, 2H), 1,22 (d, 8H), 0,83 (t, 3H, *J* 5,04 Hz). IS (ν<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 3131, 3021, 2926, 2955, 1655, 1490, 1469, 1326, 1157.

**1-Metilpiridīnija 4-toluolsulfonāts, [mPy][OTs].** Daudzumi izejvielām: piridīns – 3,96 g (50 mmol, 4,05 mL), metil-4-toluolsulfonāts – 9,31 g (50 mmol), butanons-2 – 5 mL. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 8,61 g (67 %), k.t. 145 °C. <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 8,98 (d, 2H, *J* 5,60 Hz), 8,57 (t, 2H, *J* 7,20, 8,80 Hz), 8,15 (t, 2H, *J* 5,60, 8,80 Hz), 7,44 (d, 2H, *J* 8,00 Hz), 7,10 (d, 2H, *J* 8,00 Hz), 4,32 (s, 3H), 2,28 (s, 3H). IS (ν<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 3137, 3059, 1637, 1494, 1193, 1124, 1042, 1010.

**Tributildodecilamonija bromīds, [N<sub>4,4,4,12</sub>][Br] (resintēze pēc [132]).** 2,34 g (12,6 mmol, 3 mL) tributilamīna izšķīdina 40 mL etanola. Šķīdumam pievieno 4,48 g (18 mmol, 4,33 mL) 1-bromdodekāna un šķīdumu vāra 48 stundas. Tad šķīdinātāju norotē un iegūto jonu šķīdumu mazgā ar 3 x 10 mL dietilētera porcijām un žāvē vakuumā. Iegūst brūnganu viskozu eļļveida vielu ar masu 4,01 g (73 %). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 3,28–2,94 (m, 8H), 1,70–1,44 (m, 8H), 1,41–1,12 (m, 22H), 0,98–0,76 (m, 12H).

#### 3.4.2. Jonu šķīdumu anjonu apmaiņa

Jonu šķīdumu anjonu apmaiņu veic pēc [81], kur sāls [katjons][Cl] vietā izmanto citu sāli – [katjons][Br] un KBF<sub>4</sub> vai KPF<sub>6</sub> vietā izmanto attiecīgos amonija sāļus NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> vai NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

**1-Butil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts, [bmim][BF<sub>4</sub>].** 5,00 g (22,8 mmol) 1-butil-3-metilimidazolijs bromīda izšķīdina 9 mL ūdens. Šķīdumam pievieno 2,39 g (22,8 mmol) NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> un iegūto maisījumu maisa 2 h istabas temperatūrā. Tad šķīdinātāju nodestilē un jauno jonu šķīdumu ekstrahē ar 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Radušās NH<sub>4</sub>Br nogulsnes nofiltrē, filtrātu žāvē uz b/ū MgSO<sub>4</sub> un šķīdinātāju nodestilē. Iegūto eļļu žāvē vakuumā. Iegūst bezkrāsainu šķīdru vielu ar masu 4,79 g (93 %), (lit. [81] k.t. -74 °C, [86] k.t. -81 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,06 (s, 1H), 7,73 (t, 1H, *J* 1,74 Hz), 7,66 (t, 1H, *J* 1,74 Hz), 4,14 (t, 2H, *J* 7,14 Hz), 3,83 (s, 3H), 1,75 (m, 2H), 1,23 (m, 2H), 0,88 (t, 3H, *J* 7,32 Hz). IS (ν<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 3162, 3121, 2964, 2938, 2877, 1613, 1575, 1468, 1172, 1059.

1-Butil-3-metilimidazolijs heksafluorfosfātu [bmim][PF<sub>6</sub>], 1-heptilpiridīnija tetrafluorborātu [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>], 1-heptilpiridīnija heksafluorfosfātu [C<sub>7</sub>Py][PF<sub>6</sub>], tetrabutilamonija tetrafluorborātu [N<sub>4,4,4,4</sub>][BF<sub>4</sub>] un tetrabutilamonija heksafluorfosfātu [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>] iegūst līdzīgi.

**1-Butil-3-metilimidazolijs heksafluorfosfāts, [bmim][PF<sub>6</sub>].** Daudzumi izejvielām: 1-butil-3-metilimidazolijs bromīds – 5,05 g (23,0 mmol), NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> – 3,75 g (23,0 mmol), H<sub>2</sub>O – 9 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – 5 mL. Iegūst bezkrāsainu šķidru vielu ar masu 5,88 g (90 %), (lit. [81,86] k.t. 10 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,07 (s, 1H), 7,73 (t, 1H, *J* 1,83 Hz), 7,66 (t, 1H, *J* 1,83 Hz), 4,14 (t, 2H, *J* 7,14 Hz), 3,83 (s, 3H), 1,75 (m, 2H), 1,23 (m, 2H), 0,88 (t, 3H, *J* 7,42 Hz). IS (ν<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 3171, 3125, 2966, 2938, 2878, 1575, 1468, 1170, 1110, 1080, 1030.

**1-Heptilpiridīnija tetrafluorborāts, [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>].** Daudzumi izejvielām: *N*-heptilpiridīnija bromīds – 5,66 g (22,0 mmol), NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> – 2,29 (22,0 mmol), H<sub>2</sub>O – 9 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – 5 mL. Iegūst gaiši brūnganu šķidru vielu ar masu 4,59 g (79 %). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,10 (d, 2H, *J* 5,49 Hz), 8,59 (t, 2H, *J* 7,78, Hz), 8,14 (t, 2H, *J* 5,68, 7,42 Hz), 4,49 (t, 2H, *J* 7,47 Hz), 1,90 (m, 2H), 1,25 (m, 8H), 0,83 (t, 3H). IS (ν<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 3138, 3096, 2930, 2859, 1636, 1489, 1468, 1171, 1055.

**1-Heptilpiridīnija heksafluorfosfāts, [C<sub>7</sub>Py][PF<sub>6</sub>].** Daudzumi izejvielām: *N*-heptilpiridīnija bromīds – 4,50 g (17,4 mmol), NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> – 2,84 g (17,4 mmol), H<sub>2</sub>O – 10 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – 5 mL. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 4,44 g (79 %), k.t. 55–60 °C. <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,05 (d, 2H, *J* 5,60 Hz), 8,58 (t, 2H, *J* 7,78 Hz), 8,14 (t, 2H, *J* 5,60, 7,51 Hz), 4,57 (t, 2H, *J* 7,42 Hz), 1,90 (m, 2H), 1,25 (m, 8H), 0,83 (t, 3H). IS (ν<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 3146, 3105, 2959, 2932, 2863, 1639, 1490, 1458, 1172.

**Tetrabutilamonija tetrafluorborāts, [N<sub>4,4,4,4</sub>][BF<sub>4</sub>].** Daudzumi izejvielām: tetrabutilamonija bromīds – 5,00 g (15,5 mmol), NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> – 1,63 g (15,5 mmol), H<sub>2</sub>O – 20 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – 5 mL. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 4,37 g (86 %), k.t. 162 °C, (lit. [134] k.t. 155–161 °C), <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 3,24–3,16 (m, 8H), 1,66–1,44 (m, 8H), 1,40–1,18 (m, 8H), 0,92 (t, 12H). IS (ν<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 2962, 2877, 1488, 1383, 1057.

**Tetrabutilamonija heksafluorfosfāts, [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>].** Daudzumi izejvielām: tetrabutilamonija bromīds – 5,00 g (15,5 mmol), NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> – 2,53 g (15,5 mmol), H<sub>2</sub>O – 20 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – 5 mL. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 5,55 g (93 %), k.t. > 240 °C, (lit. [134] k.t. 234–244 °C), <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 3,24–3,06 (m, 8H), 1,66–1,44 (m, 8H), 1,42–1,18 (m, 8H), 0,92 (t, 12H). IS (ν<sub>max</sub> (KBr), cm<sup>-1</sup>): 2968, 2881, 1474, 1387.

### 3.4.3. Arilesteru iegūšana

**Fenilacetāts (11a) (resintēze pēc [139]).** 25,00 g (266 mmol) fenola izšķīdina 130 mL 3 M NaOH šķīduma un pievieno 100 g sasmalcināta ledus. Maisījumam lēnām, maisot, pievieno 40,00 g

(392 mmol, 37,03 mL) etiķskābes anhidrīda un turpina maisīt vēl aptuveni 10 min. Iegūto fenilacetāta slāni atdala, mazgā ar ūdeni un destilē vakuumā. Iegūst bezkrāsainu šķidru vielu ar masu 32,33 g (88 %), v.t. 38 °C pie 2 mm Hg staba (lit. [140] v.t. 195–196 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 7,45 (t, 2H, *J* 7,20, 7,56 Hz), 7,31 (t, 1H, *J* 6,48 Hz), 7,191 (d, 2H, *J* 7,92 Hz), 2,34 (s, 3H). MS (EI): m/z, 136 (M<sup>+</sup>, 16 %), 94 (100), 66 (15), 51 (4), 43 (25).

4-Metoksifenilacetātu (**11b**) un 4-hlorfenilacetātu (**11c**) sintezē līdzīgi.

**4-Metoksifenilacetāts (11b) (resintēze pēc [139]).** Daudzumi izejvielām: 4-metoksifenols – 15,00 g (121 mmol), etiķskābes anhidrīds – 18,15 g (178 mmol, 17,30 mL), 60 mL 3 M NaOH, 50 g ledus. Iegūst gaiši brūnus kristālus ar masu 19,56 g (97 %) un k.t. 35–37 °C. (lit. [141] k.t. 31–32 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 6,95–6,81 (dd, 4H, *J* 8,64 Hz), 3,73 (s, 3H), 2,21 (s, 3H). MS (EI): m/z, 166 (M<sup>+</sup>, 8 %), 124 (100), 109 (53), 95 (5), 81 (11), 43 (11).

**4-Hlorfenilacetāts (11c) (resintēze pēc [139]).** Daudzumi izejvielām: 4-hlorfenols – 17,20 g (134 mmol), etiķskābes anhidrīds – 20,10 g (197 mmol, 18,40 mL), 67 mL 3 M NaOH, 55 g ledus. Iegūst bezkrāsainu šķidru vielu ar masu 20,46 g (90 %), v.t. 50 °C pie 2–3 mm Hg staba. (lit. [142] v.t. 226–228 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 7,22–6,91 (dd, 4H, *J* 8,28 Hz), 2,14 (s, 3H). MS (EI): m/z, 170 (M<sup>+</sup>, 10 %), 128 (100), 99 (13), 73 (13), 63 (14), 43 (21).

**1-Naftilacetāts (11d) (resintēze pēc [143]).** 5,00 g (34,7 mmol) 1-naftola sajauc ar 3,00 g (38,2 mmol, 2,70 mL) acetilhlorīda. Sākumā reakcijas maisījumu maisa 2 h istabas temperatūrā, tad 1 h vāra, un reakcijas maisījumu izlej uz ledus. Produktu ekstrhē ar dietilēteri, ētera slāni mazgā ar 10 % NaHCO<sub>3</sub> šķīdumu, tad ar H<sub>2</sub>O, un šķīdinātāju nodestilē. Produktu pārkristalizē no heksāna. Iegūst kristālisku (pārslveida), baltu vielu ar masu 5,49 g (85 %) un k.t. 45 °C (lit. [144] k.t. 45–46 °C, [145] k.t. 42 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 7,82–7,18 (m, 7H), 2,40 (s, 3H). MS (EI): m/z, 186 (M<sup>+</sup>, 13 %), 144 (100), 116 (50), 115 (75), 89 (12), 43 (18).

2-Naftilacetātu (**11e**) sintezē līdzīgi.

**2-Naftilacetāts (11e) (resintēze pēc [143]).** Daudzumi izejvielām: 1-naftols – 5,00 g (34,7 mmol), acetilhlorīds – 3,00 g (38,2 mmol, 2,70 mL). Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 4,95 g (77 %) un k.t. 70 °C (lit. [146,147] k.t. 69–70 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 7,80–7,17 (m, 7H), 2,31 (s, 3H). MS (EI): m/z, 186 (M<sup>+</sup>, 14 %), 144 (100), 115 (60), 89 (13), 43 (15).

**Fenilbenzoāts (11f) (resintēze pēc [148]).** 11,75 g (125 mmol) fenola sajauc ar 17,57 g (125 mmol, 14,51 mL) benzoilhlorīda un maisa istabas temperatūrā 5 h. Tad reakcijas maisījumam pievieno 40 mL etanola, iegūtās nogulsnes filtrē un pārkristalizē no tā paša šķīdinātāja. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 20,4 g (82 %), k.t. 69 °C (lit. [148] k.t. 69–70 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz;

DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 8,11–8,14 (m, 2H), 7,80–7,70 (m, 1H), 7,63–7,56 (m, 2H), 7,50–7,43 (m, 2H), 7,34–7,25 (m, 3H). MS (EI): m/z, 198 (M<sup>+</sup>, 6 %), 105 (100), 77 (42), 65 (6), 51 (8).

#### 3.4.4. Oksīmu iegūšana

**Acetofenona oksīms (34a) (resintēze pēc [149]).** 10,03 g (85,7 mmol, 10,00 mL) acetofenona sajauc ar 30 mL ūdens, pievieno 6,01 g (86,5 mmol) H<sub>2</sub>NOH·HCl un 20 g (146 mmol) H<sub>3</sub>COONa. Reakcijas maisījumu maisa istabas temperatūrā 1 h, tad izveidojušās nogulsnes filtrē un pārkristalizē no heksāna. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 7,36 g (64 %), k.t. 60 °C (lit. [140] k.t. 55–60 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,42 (s, 1H), 7,65 (m, 2H), 7,40 (m, 3H), 2,32 (s, 3H). MS (EI): m/z, 135 (M<sup>+</sup>, 63 %), 103 (20), 77 (100), 66 (13), 51 (44).

4-Metoksiacetofenona oksīmu (**34b**) un 4-hloracetofenona oksīmu (**34c**) sintezē līdzīgi.

**4-Metoksiacetofenona oksīms (34b) (resintēze pēc [149]).** Daudzumi izejvielām: 4-metoksiacetofenons – 12,76 g (85 mmol), H<sub>2</sub>NOH·HCl – 5,96 g (85,8 mmol), CH<sub>3</sub>COONa – 19,7 g (145 mmol), H<sub>2</sub>O – 30 mL. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 11,51 g (82 %), k.t. 86 °C (lit. [140] k.t. 86–87 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,07 (s, 1H), 7,58 (dt, 2H, *J* 2,11, 2,93, 8,97 Hz), 6,87 (dt, 2H, *J* 2,11, 2,93, 8,97 Hz), 3,83 (s, 3H), 2,28 (s, 3H). MS (EI): m/z, 165 (M<sup>+</sup>, 100 %), 148 (35), 134 (34), 108 (72), 92 (14), 77 (69), 64 (14).

**4-Hloracetofenona oksīms (34c) (resintēze pēc [149]).** Daudzumi izejvielām: 4-hloracetofenons – 13,00 g (85 mmol, 11,02 mL), H<sub>2</sub>NOH·HCl – 5,96 g (85,8 mmol), CH<sub>3</sub>COONa – 19,7 g (145 mmol), H<sub>2</sub>O – 30 mL. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 11,95 g (91 %), k.t. 96 °C (lit. [140] k.t. 95 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 8,59 (s, 1H), 7,54 (dt, 2H, *J* 2,11, 2,93, 8,79 Hz), 7,38 (dt, 2H, *J* 2,11, 2,93, 8,79 Hz), 2,28 (s, 3H). MS (EI): m/z, 154 (M<sup>+</sup>, 16 %), 128 (31), 111 (100), 102 (28), 75 (72), 50 (25).

**1-Acetonafona oksīms (34d) (resintēze pēc [139]).** 14,46 g (85 mmol, 12,91 mL) acetonaftona-1 pievieno 5 mL ūdens, 20 mL etanola un 9,31 g (134 mmol) H<sub>2</sub>NOH·HCl. Maisījumam lēnām maisot pievieno 11 g (275 mmol) sasmalcināta NaOH. Kad viss NaOH pievienots, reakcijas maisījumu vāra 20 min, tad atdzesē un pievieno 300 mL ūdens šķīdumam, kas satur 46 mL k. HCl. Iegūtās nogulsnes filtrē un pārkristalizē no heksāna. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 8,00 g (51 %), k.t. 140 °C (lit. [140] k.t. 137–138 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,01 (s, 1H), 8,02 (m, 1H), 7,88 (m, 2H), 7,50 (m, 4H), 2,39 (s, 1H). MS (EI): m/z, 185 (M<sup>+</sup>, 58 %), 168 (29), 143 (32), 127 (100), 115 (48), 77 (23).

2-Acetonafona oksīms (**34e**) sintezē līdzīgi.

**2-Acetonafona oksīms (34e) (resintēze pēc [139]).** Daudzumi izejvielām: acetonaftons-2 – 14,46 g (85 mmol), H<sub>2</sub>NOH·HCl – 9,31 g (134 mmol), NaOH – 11 g (275 mmol), EtOH – 20 mL, H<sub>2</sub>O – 5 mL. Iegūst baltu kristālisku vielu ar masu 8,26 g (53 %), k.t. 145 °C (lit. [140] k.t. 143–144°C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 8,65 (s, 1H), 8,04 (s, 1H), 7,85 (m, 4H), 7,50 (m, 2H), 2,43 (s, 1H). MS (EI): m/z, 185 (M<sup>+</sup>, 56 %), 168 (28), 143 (34), 127 (100), 115 (38), 77 (22).

#### 3.4.5. Alilarilēteru iegūšana

**Alilfenilēteris (17a) (resintēze pēc [139]).** 18,8 g (200 mmol) fenola pievieno 24,18 g (200 mmol, 17,30 mL) alilbromīda, 28,00 g (203 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> un 40 mL acetona. Iegūto maisījumu vāra 8 stundas, tad izlej 200 mL ūdens. Organisko slāni atdala un ūdens slāni ekstrahē ar 30 mL ētera. Iegūtos šķīdumus apvieno un mazgā ar 2 M NaOH šķīdumu, tad ar H<sub>2</sub>O un žāvē uz bezūdens K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ēteri nodestilē un radušos alilfenilēteri pārdestilē vakuumā. Iegūst šķidru vielu ar masu 19,22 g (72 %), v. t. 48 °C / 3 mm Hg staba (lit. [139] 85 °C / 19 mm Hg staba). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 7,30 (t, 2H, *J* 7,56, 8,64 Hz), 6,96 (m, 3H), 6,07 (m, 1H), 5,37 (dd, 2H, *J* 18,00, 10,08 Hz), 4,75 (d, 2H, *J* 5,04 Hz). MS (EI): m/z, 134 (M<sup>+</sup>, 70 %), 119 (43), 105 (13), 94 (30), 91 (30), 77 (25), 65 (28), 51(25), 41(100).

Alil-(4-metioksifenil)-ēteri (**17b**), alil-(4-nitrofenil)-ēteri (**17c**), alil-(1-naftil)-ēteri (**17d**) un alil-(2-naftil)-ēteris (**17e**) sintezē līdzīgi.

**Alil-(4-metioksifenil)-ēteris (17b) (resintēze pēc [139]).** Daudzumi izejvielām: 4-metoksifenols – 31,03 g (250 mmol), alilbromīds – 30,25 g (250 mmol, 21,64 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 34,55 g (250 mmol), acetons – 50 mL. Iegūst šķidru vielu ar masu 10,13 g (25 %), v. t. 110 °C / 8 mm Hg staba (lit. [150] 119–120 °C / 13 mm Hg staba). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 6,82 (m, 4H) 6,03 (m, 1H), 5,25 (dd, 2H, *J* 18,72, 10,08 Hz), 4,44 (d, 2H, *J* 4,68 Hz), 3,71 (s, 3H). MS (EI): m/z, 164 (M<sup>+</sup>, 20 %), 123 (100), 109 (3), 95 (23), 80 (3), 65 (3), 52 (5), 41(17).

**Alil-(4-nitrofenil)-ēteris (17c) (resintēze pēc [150]).** Daudzumi izejvielām: 4-nitrofenols – 34,80 g (250 mmol), alilbromīds – 30,25 g (250 mmol, 21,64 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 34,55 g (250 mmol), acetons – 50 mL. Iegūst baltu vielu ar masu 21,31 g (47 %), k. t. 35 °C (lit. [151] 36 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 8,10 (d, 2H, *J* 9,36 Hz) 6,90 (d, 2H, *J* 9,00 Hz), 5,96 (m, 1H), 5,32 (dd, 2H, *J* 17,28, 10,44 Hz), 4,56 (d, 2H, *J* 4,32 Hz). MS (EI): m/z, 179 (M<sup>+</sup>, 12 %), 149 (4), 108 (5), 76 (6), 63 (7), 50 (4), 41 (100).

**Alil-(1-naftil)-ēteris (17d) (resintēze pēc [150]).** Daudzumi izejvielām: 1-naftols – 9,35 g (64,8 mmol), alilbromīds – 7,84 g (64,8 mmol, 5,60 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 8,96 g (64,8 mmol), acetons – 12 mL. Iegūst iedzeltenu eļļu ar masu 4,88 g (41 %), v. t. 112 °C / 3 mm Hg staba (lit. [152] eļļa). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 7,78–7,15 (m, 7H) 6,13 (m, 1H), 5,42 (dd, 2H, *J* 17,28,

10,08 Hz), 4,63 (d, 2H,  $J$  4,25 Hz). MS (EI):  $m/z$ , 184 ( $M^+$ , 28 %), 143 (32), 127 (4), 115 (100), 89 (8), 63 (4), 41 (4).

**Alil-(2-naftil)-ēteris (17e) (resintēze pēc [20]).** Daudzumi izejvielām: 2-naftols – 12,81 g (88,9 mmol), alilbromīds – 10,75 g (88,9 mmol, 7,70 mL),  $K_2CO_3$  – 12,45 g (90 mmol), acetons – 20 mL. Iegūst eļļveida vielu ar masu 9,48 g (58 %), v. t. 110 °C / 3 mm Hg staba (lit. [153] eļļa).  $^1H$  KMR (200 MHz;  $DCCl_3$ ;  $Me_4Si$ ,  $\delta$ , m.d.): 7,11–7,97 (m, 7H) 6,16 (m, 1H), 5,46 (dd, 2H,  $J$  16,92, 10,08 Hz), 4,70 (d, 2H, 4,25 Hz). MS (EI):  $m/z$ , 184 ( $M^+$ , 14 %), 169 (10), 143 (5), 115 (100), 89 (10), 77 (5), 63 (7), 41(17).

### 3.5. Reakcijas jonu šķīdumos

#### 3.5.1. Frīsa pārgrupēšanās jonu šķīdumos

**4-Hlorfenilacetāta (11c) Frīsa pārgrupēšanās [bmim][Br] vidē  $TiCl_4$  klātienē (resintēze pēc [67]).** 25 mL apaļkolbā ar magnētisko maisītāju, kas savienota ar Ar gāzes caurulīti, ievieto 1,15 g (5,25 mmol) 1-butil-3-metilimidazolija bromīda [bmim][Br] un 1,99 g (10,50 mmol, 1,15 mL)  $TiCl_4$ . Maisījumu karsē 120 °C temperatūrā 30 minūtes. Pēc tam pievieno 0,75 g (4,38 mmol) 4-hlorfenilacetāta un reakciju turpina 3 stundas 120 °C. Ik pēc 5 min, 15 min, 30 min, 1, 2 un 3 stundām noņem produkta paraugus (~1mg). Paraugam pievieno 2 mL 6 M HCl, maisa 1 min un produktu ekstrahē ar dietilēteri (2 x 3 mL). Ētera slāņus apvieno un analizē ar GH/MS spektroskopijas metodi.

Pārējās Frīsa pārgrupēšanās reakcijas ar citiem jonu šķīdumiem, Luisa skābēm un esteriem veic līdzīgi.

#### 3.5.2. Bekmana pārgrupēšanās jonu šķīdumos

**4-Hloracetofenona oksīma (34c) Bekmana pārgrupēšanās [bmim][Br] vidē  $BF_3 \cdot OEt_2$  klātienē.** 25 mL apaļkolbā ar magnētisko maisītāju, kas savienota ar Ar gāzes caurulīti, ievieto 0,47 g [ $N_{4,4,4,4}$ ][Br] (1,46 mmol) un 0,41 g  $BF_3 \cdot OEt_2$  (2,92 mmol, 0,37 mL). Maisījumu karsē 120 °C temperatūrā 30 minūtes. Pēc tam pievieno 0,26 g (1,46 mmol) 4-hloracetofenona oksīma un reakciju turpina 3 stundas 120 °C. Ik pēc 5 min, 15 min, 30 min, 1, 2 un 3 stundām noņem produkta paraugus (~1mg). Paraugam pievieno 2 mL  $H_2O$  un produktu ekstrahē ar dietilēteri (2 x 3 mL). Ētera slāņus apvieno un analizē ar GH/MS spektroskopijas metodi.

Pārējās Bekmana pārgrupēšanās reakcijas ar citiem jonu šķīdumiem, Luisa skābēm un oksīmiem veic līdzīgi.

#### 3.5.3. Klaizena pārgrupēšanās jonu šķīdumos

**Alilfenilētera (17a) Klaizena pārgrupēšanās jonu šķīdumos.** 25 mL apaļkolbā ar magnētisko maisītāju, kas savienota ar Ar gāzes caurulīti, ieber 0,86 g [ $N_{4,4,4,4}$ ][ $PF_6$ ] (2,23 mmol) un 0,30 g alilfenilētera (2,23 mmol). Iegūto maisījumu karsē 4 h 200 °C temperatūrā Ar atmosfērā. Ik pēc

5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h un 4 h ņem paraugus (~1 mg), ekstrahē to ar dietilēteri (2 x 3 mL). Ētera slāņus apvieno un analizē ar GH/MS metodi.

Pārējās Klaizena pārgrupēšanās reakcijas ar citiem jonu šķidrumiem un ēteriem veic līdzīgi.

### 3.6. Pārgrupēto produktu atdalīšana un analīze

Pārgrupētie produkti tika izdalīti no reakcijas vides, ekstrahējot ar dietilēteri, kā arī nepieciešamības gadījumā atdalīti silikagēla kolonnā, lietojot kustīgo fāzi etilacetāts / heksāns 3:1. Produkti raksturoti ar k.t., <sup>1</sup>H KMR un MS spektroskopijas metodēm.

#### 3.6.1. Frīsa pārgrupēšanas reakcijas produktu atdalīšana un analīze

**2-Hidroksiacetofenons (12a)**. Vielu izdala no reakcijas vides, ekstrahējot ar dietilēteri, ētera slāni nodestilējot un iegūto eļļu sadalot silikagēla kolonnā (1,5 x 26 cm), eluējot ar sistēmu heksāns : etilacetāts 3:1. Iegūst bezkrāsainu šķidru vielu (lit. [154] v.t. 218 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 11,99 (s, 1H), 7,85 (dd, 1H, *J* 8,40, 1,71 Hz), 7,49 (dt, 1H, *J* 8,40, 1,71 Hz), 6,90 (m, 2H), 2,54 (s, 3H), MS (EI): *m/z*, 136 (M<sup>+</sup>, 38 %), 121 (100), 93 (18), 77 (4), 65 (19), 43 (15).

Citas vielas no reakcijas maisījumiem izdala līdzīgi.

**4-Hidroksiacetofenons (13a)**, balta kristāliska viela, k.t. 108 °C (lit. [155] k.t. 108–109 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 8,26 (s, 1H), 7,86 (d, 2H, *J* 8,28 Hz), 6,91 (d, 2H, *J* 8,28 Hz), 2,54 (s, 3H), MS (EI): *m/z*, 136 (M<sup>+</sup>, 30 %), 121 (100), 93 (34), 77 (4), 65 (20), 43 (11).

**2-Hidroksi-5-metoksi-acetofenons (13b)**, balta kristāliska viela, k.t. 49 °C (lit. [156] k.t. 52 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 11,45 (s, 1H), 7,29 (d, 1H, *J* 3,11 Hz), 7,16 (dd, 1H, *J* 8,97, 3,11 Hz), 6,88 (d, 1H, *J* 8,97 Hz), 3,08 (s, 3H). MS (EI): *m/z*, 166 (M<sup>+</sup>, 87 %), 151 (100), 123 (20), 105 (13), 95 (27), 43 (33).

**2-Hidroksi-5-hlor-acetofenons (13c)**, balta kristāliska viela, k.t. 52 °C (lit. [140] k.t. 52–53 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 11,72 (s, 1H), 7,83 (d, 1H, *J* 2,66 Hz), 7,53 (dd, 1H, *J* 8,88, 2,66 Hz), 7,83 (d, 1H, *J* 8,88 Hz), 2,62 (s, 3H). MS (EI): *m/z*, 170 (M<sup>+</sup>, 38 %), 155 (100), 127 (12), 99 (22), 89 (6), 73 (14), 63 (27), 53 (10), 43 (20), 37 (4).

**2-Acetilnaftols-1 (12d)**, gaiši dzeltena kristāliska viela, k.t. 100 °C (lit. [143,144] k.t. 98–99 °C, [147] k.t. 103 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 13,37 (s, 1H), 8,03 (d, 1H, *J* 9,00 Hz), 7,82 (d, 1H, *J* 8,28 Hz), 7,72 (d, 1H, *J* 7,92 Hz), 7,52 (t, 1H, *J* 7,22), 7,34 (t, 1H, *J* 7,20 Hz),

7,34 (d, 1H, *J* 8,28 Hz), 2,81 (s, 3H). MS (EI): *m/z*, 186 ( $M^+$ , 67 %), 171 (100), 143 (20), 115 (88), 89 (20), 43 (14).

**1-Acetilnaftols-2 (12e)**, balta kristāliska viela, k.t. 62 °C (lit. [14] k.t. 64 °C).  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 13,41 (s, 3H), 8,02 (d, 1H, *J* 8,92 Hz), 7,81 (d, 1H, *J* 8,20 Hz), 7,71 (d, 1H, *J* 7,92 Hz), 7,50 (t, 1H, *J* 6,12 Hz), 7,33 (t, 3H, *J* 6,12 Hz), 7,07 (d, 1H, *J* 8,20), 2,78 (s, 3H). MS (EI): *m/z*, 186 ( $M^+$ , 54 %), 171 (100), 143 (15), 115 (79), 89 (21), 43 (10).

**2-Hidroksibenzofenons (12f)**, balta kristāliska viela, k.t. 38 °C (lit. [157] k.t. 39 °C).  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 10,65 (s, 1H), 7,34–7,73 (m, 7H), 6,87–7,04 (m, 2H). MS (EI): *m/z*, 197 ( $M^+$ , 100 %), 121 (65), 105 (33), 93 (12), 77 (50), 65 (19), 51 (15).

**4-Hidroksibenzofenons (13f)**, gaiši dzeltēna kristāliska viela, k.t. 136 °C (lit. [158] k.t. 135–136 °C).  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 10,42 (s, 1H), 7,46–7,67 (m, 7H), 6,84–6,90 (dd, 2H). MS (EI): *m/z*, 198 ( $M^+$ , 51 %), 121 (100), 105 (19), 93 (15), 77 (23), 65 (11), 51 (8).

### 3.6.2. Bekmana pārgrupēšanās reakcijas produktu atdalīšana un analīze

**N-Feniletānamīds (35a)**. Vielu izdala no reakcijas vides, ekstrahējot ar dietilēteri, ētera slāni nodestilējot, un iegūto eļļu sadalot silikagēla kolonnā (1,5 x 26 cm) eluējot ar sistēmu heksāns : etilacetāts 3:1. Iegūst baltu kristālisku vielu, k.t. 115 °C (lit. [140] k.t. 113–115 °C).  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 9,90 (s, 1H), 7,50 (d, 2H, *J* 8,06 Hz), 7,31 (t, 2H, *J* 8,06, 7,68 Hz), 6,99 (t, 1H, *J* 8,06, 7,68 Hz), 2,02 (s, 3H). MS (EI) *m/z*, 135 ( $M^+$ , 24 %), 93 (100), 66 (18), 43 (29).

**N-(4-Metoksifenil)-etānamīds (35b)**, balta kristāliska viela, k.t. 127 °C (lit. [140] k.t. 128–130 °C).  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 9,76 (s, 1H), 7,45 (d, 2H, *J* 8,79 Hz), 6,83 (d, 2H, *J* 8,79 Hz), 3,69 (s, 3H), 1,98 (s, 3H). MS (EI): *m/z*, 165 ( $M^+$ , 26 %), 123 (45), 108 (100), 80 (10), 43 (19).

**N-(4-Hlorfenil)-etānamīds (35c)**, balta kristāliska viela, k.t. 173 °C (lit. [140] k.t. 172–180 °C).  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 10,04 (s, 1H), 7,58 (d, 2H, *J* 8,88 Hz), 7,30 (d, 2H, *J* 8,88 Hz), 2,02 (s, 3H). MS (EI): *m/z*, 154 ( $M^+$ , 24 %), 123 (46), 108 (100), 80 (13), 43 (21).

**N-(1-Naftil)-etānamīds (35d)**, balta kristāliska viela, k.t. 158 °C (lit. [140] k.t. 158–160 °C).  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 7,40–8,40 (m, 8H), 2,32 (s, 3H). MS (EI): *m/z*, 185 ( $M^+$ , 37 %), 143 (100), 115 (57), 43 (20).



**N-(2-Naftil)-etānamīds (35e)**, balta kristāliska viela, k.t. 132 °C (lit. [140] k.t. 132 °C). <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 8,80–7,94 (m, 8H), 2,24 (s, 3H). MS (EI): m/z, 185 (M<sup>+</sup>, 61 %), 168 (91), 153 (24), 127 (100), 115 (30), 77 (21).

### 3.6.3. Klaizena pārgrupēšanās reakcijas produktu izdalīšana un analīze

**2-Alilfenols (18a) (resintēze pēc [150])**. Alilfenilēteri karsē 4 h 200 °C temperatūrā, tad reakcijas maisījumu destilē vakuumā. Iegūst 2-alilfenolu ar iznākumu 63 %, v.t. 56 °C /3 mm Hg staba (lit. [139] 103–106 °C /19 mm Hg staba, vai 96 °C / 13 mm Hg staba). <sup>1</sup>H-KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,28 (s, 1H), 7,13–6,94 (m, 2H), 6,82–6,65 (m, 2H), 5,93 (ddt, 1H, *J* 16,80, 9,93, 6,59 Hz), 5,01 (m, 2H), 3,26 (d, 2H, *J* 6,59 Hz). MS (EI): m/z, 134 (M<sup>+</sup>, 100 %), 119 (46), 105 (27), 91 (46), 77 (45), 66 (7), 51(20), 39(13).

**2-Metil-2,3-dihidrobenzo[b]furāns (19a)**. 1,85 g (6,51 mmol) [N<sub>4,4,4,4</sub>][PF<sub>6</sub>] pievieno 0,873 g (6,51 mmol) alilfenilētera un reakcijas maisījumu karsē 4 h 200 °C temperatūrā Ar atmosfērā. Pēc karsēšanas reakcijas maisījumu atdzesē un ekstrahē ar ēteri (3 x 5 mL). Ētera slāņus apvieno un šķīdinātāju nodestilē. Iegūto eļļu sadala silikagēla kolonnā (1,5 x 26 cm) ar eluenta sistēmu heksāns : etilacetāts 3:1. Iznākums 24 %, v.t. 53 °C / 3 mm Hg staba. <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 7,22–6,81 (m, 4H), 4,98 (m, 1H), 3,36 (dd, 1H, *J* 15,48, 8,46 Hz), 2,86 (dd, 1H, *J* 15,48, 7,92 Hz), 1,52 (d, 3H, *J* 6,84 Hz). MS (EI): m/z, 134 (M<sup>+</sup>, 100 %), 119 (77), 105 (19), 91 (56), 77 (22), 63 (13), 51(29), 39(13).

Citus Klaizena pārgrupēšanās reakcijas produktus izdala līdzīgi.

**2-Alil-4-metoksifenols (18b)**. <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 8,82 (c, 1H), 6,74–6,54 (m, 3H) 5,92 (ddt, 1H, *J* 17,03, 10,07, 6,59 Hz), 5,99 (m, 2H), 3,62 (s, 3H), 3,23 (d, 2H, *J* 6,68 Hz). MS (EI): m/z, 164 (M<sup>+</sup>, 100 %), 149 (60), 133 (8), 121 (28), 91 (35), 77 (53), 65 (18), 43 (15), 39 (13).

**2-Metil-6-metoksi-2,3-dihidrobenzo[b]furāns (19b)**. <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 7,70–6,60 (m, 3H), 4,84 (m, 1H), 3,69 (s, 3H), 3,20 (dd, 1H, *J* 15,85, 8,55 Hz), 2,75 (dd, 1H, *J* 15,85, 7,20 Hz), 1,40 (d, 3H, *J* 6,20 Hz). MS (EI): m/z, 164 (M<sup>+</sup>, 100 %), 149 (68), 133 (6), 121 (27), 107 (19), 63 (13), 51(29), 91 (23), 77 (35), 65 (10), 51 (13), 39 (9).

**2-Alil-4-nitrofenols (18c)**. <sup>1</sup>H KMR (200 MHz; DCCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si, δ, m.d.): 9,57 (s, 1H), 7,85–7,14 (m, 3H), 5,95 (ddt, 1H, *J* 16,08, 10,13, 5,95 Hz), 4,95 (m, 2H), 3,70 (d, 2H, *J* 5,95 Hz). MS (EI): m/z, 179 (M<sup>+</sup>, 94 %), 164 (9), 149 (27), 131 (33), 118 (61), 103 (50), 91 (23), 77 (100), 65 (19), 51 (45), 39 (45).

**2-Metil-6-nitro-2,3-dihidrobenczo[*b*]furāns (19c).**  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 7,85–7,07 (m, 3H), 5,07 (m, 1H), 3,55 (dd, 1H,  $J$  15,63, 9,28 Hz), 3,18 (dd, 1H,  $J$  15,63, 7,45 Hz), 1,82 (d, 3H,  $J$  6,22 Hz). MS (EI):  $m/z$ , 179 ( $\text{M}^+$ , 100 %), 164 (10), 149 (30), 133 (27), 118 (52), 103 (47), 89 (22), 77 (84), 63 (25), 51 (36), 39 (22).

**2-Alilnaftols-1 (18d).**  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 7,53–7,20 (m, 6H), 6,45 (s, 1H), 5,10 (m, 1H), 4,30 (m, 2H), 3,21 (d, 2H,  $J$  4,60 Hz). MS (EI):  $m/z$ , 184 ( $\text{M}^+$ , 100 %), 169 (31), 165 (22), 141 (31), 128 (55), 115 (33), 102 (6), 91 (8), 77 (18), 63 (8), 51 (10).

**2-Metil-2,3-dihidronafto[1,2-*b*]furāns (19d).**  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 7,93–7,28 (m, 6H), 5,10 (m, 1H), 3,45 (dd, 1H,  $J$  15,12, 9,00 Hz), 2,95 (dd, 1H,  $J$  14,76, 7,56 Hz), 1,51 (d, 3H,  $J$  3,60, Hz). MS (EI):  $m/z$ , 184 ( $\text{M}^+$ , 100 %), 169 (29), 141 (33), 128 (25), 115 (29), 89 (6), 77 (13), 63 (4), 51 (6).

**1-Alilnaftols-2 (18e).**  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 7,88–7,04 (m, 6H), 6,04 (s, 1H), 5,28 (m, 1H), 5,05 (m, 2H), 3,79 (d, 2H,  $J$  4,68 Hz). MS (EI):  $m/z$ , 184 ( $\text{M}^+$ , 100 %), 169 (68), 165 (36), 141 (28), 128 (78), 115 (36), 102 (8), 91 (10), 77 (18), 63 (8), 51 (10).

**2-Metil-2,3-dihidronafto[2,1-*b*]furāns (19e).**  $^1\text{H}$  KMR (200 MHz;  $\text{DCCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ , m.d.): 7,78–7,07 (m, 6H), 5,10 (m, 1H), 3,55 (dd, 1H,  $J$  15,16, 9,18 Hz), 3,02 (dd, 1H,  $J$  14,02, 7,40 Hz), 1,52 (d, 3H,  $J$  3,60 Hz). MS (EI):  $m/z$ , 184 ( $\text{M}^+$ , 100 %), 169 (73), 165 (17), 139 (22), 115 (25), 91 (8), 82 (7), 63 (7), 51 (5).

### 3.7. Paraugu sagatavošana polaritātes noteikšanai:

Aptuveni 0,1 mg Reiharta krāsvielas (30) ieber 10 mL attiecīgā molekulārā šķīdumā ( $c \approx 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Krāsvielu izšķīdina, un iegūtajam šķīdumam izmēra absorbcijas maksimumu. Līdzīgi rīkojas arī jonu šķīdumu gadījumā, tikai pagatavo šķīdumu ar koncentrāciju  $c \sim 400 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ja jonu šķīdumiem ir salīdzinoši zema viskozitāte ([emim][eOSO<sub>3</sub>], [emim][mSO<sub>3</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>7</sub>Py][BF<sub>4</sub>]). Ja jonu šķīdumiem ir augsta viskozitāte ([hmim][Br], [omim][Br], [bmim][I]), tad jāpagatavo daudz koncentrētāki Reiharta krāsvielas (30) šķīdumi ( $c \sim 50\text{--}150 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pretējā gadījumā absorbcijas maksimumus nenovēro. Reiharta krāsvielas (30) šķīdumus [hmim][Br], [omim][Br] un [bmim][I] jonu šķīdumos gatavo 90 °C temperatūrā, šķīdumu maisot aptuveni 15 min (atsevišķos gadījumos labākai samaisīšanai izmanto ultraskaņas vannu). Iegūto šķīdumu atdzesē līdz istabas temperatūrai un mēra absorbcijas maksimumu. Reiharta krāsvielas (30) šķīdumus gatavo 2–4 mL šķīdinātāja.

## SECINĀJUMI

1. Jonu šķidrums samazina Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakcijas ātrumus, ja salīdzina tos ar reakciju ātrumiem polārā molekulārā šķīdumā – nitrobenzolā.

2. Katjona veids jonu šķīdumā izraisa pretējus efektus Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakciju ātrumos. Frīsa pārgrupēšanās ātrumu palielina aromātisku katjonu saturoši jonu šķidrums, savukārt Bekmana pārgrupēšanos paātrina alifātisku katjonu saturoši jonu šķidrums.

3. Piridīnija katjonu saturoši jonu šķidrums katalizē Klaizena pārgrupēšanās produktu 2-alilfenolu/naftolu tālāku ciklizāciju par dihidrobenzo[*b*]furāna atvasinājumiem lielākā mērā nekā imidazolijs vai amonija katjonu saturoši jonu šķidrums.

4. Jonu šķidruma hidrofobitātes pieaugums samazina Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakciju ātrumus. Pericikliskās Klaizena pārgrupēšanās reakcijas ātrums un produktu sadalījums ir maz jutīgi pret jonu šķidruma hidrofobitātes maiņu.

5. Ūdeņraža saites veidošanās starp jonu šķidruma imidazolijs cikla C<sub>2</sub>-H saites protonu un reaģējošo vielu elektrondonorajām grupām atšķirīgi ietekmē Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakciju ātrumus. Papildus ūdeņraža saišu veidošanās veicina Frīsa pārgrupēšanos, savukārt palēnina Bekmana pārgrupēšanās norisi.

6. Jonu šķidrums ar nukleofīlāku halogēnīdu palielina Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakciju ātrumus, salīdzinājumā ar JŠ, kas satur mazāk nukleofīlu anjonu.

7. Komplekso anjonu saturošu jonu šķidruma lietošana izsauc pretējus efektus Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakcijās. PF<sub>6</sub><sup>-</sup> rindas jonu šķidrums samazina Frīsa pārgrupēšanās ātrumu, bet palielina Bekmana pārgrupēšanās reakcijas ātrumu. PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anjonu saturošu JŠ lietošana veicina Klaizena pārgrupēšanās produktu ciklizāciju.

8. Luisa skābes AlCl<sub>3</sub> un TiCl<sub>4</sub> ir labāki katalizatori Frīsa un Bekmana pārgrupēšanās reakcijās jonu šķidruma vidēs nekā SnCl<sub>4</sub> un BF<sub>3</sub>.

## PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

### Zinātniskās publikācijas

1. *Zicmanis A., Katkeviča S., Skrodele L., Mekšs P.* Fries Rearrangement Reaction of Phenyl Benzoate in Ionic Liquids. *Latvijas Ķīmijas žurnāls*, 2008, **2**, 157-166.
2. *Zicmanis A., Katkevica S., Mekss P.* The Claisen Rearrangement of Aromatic Allyl Ethers in Ionic Liquids. *Latvijas Ķīmijas žurnāls*, 2008, **2**, 185-194.
3. *Katkeviča S., Zicmanis A., Mekšs P.* The Effect of Increased Polarity of the Ionic Liquids on the Fries Rearrangement of Aryl Acetates. *Latvijas Ķīmijas žurnāls*, 2008, **3**, 251-258.
4. *С. Каткевича, А. Зицманис, П. Мекш.* Соли имидазолия и пиридиния – растворители, позволяющие целенаправленно менять скорость и направление реакций перегруппировок. *Журнал Гетероциклических Соединений*, (pieņemta publicēšanai).
5. *Zicmanis A., Katkevica S., Mekss P., Skrodele L., Rasina D.* Lewis Acid Catalyzed Fries Rearrangement of Aryl Acetates in Ionic Liquid Media. *Latvijas Ķīmijas žurnāls*, 2008, **4**, 263-273.
6. *Zicmanis A., Katkeviča S., Mekšs P.* Lewis acidic-catalyzed Beckmann Rearrangement of ketoximes in Ionic Liquids. *Catalysis Communications*, (pieņemta publicēšanai).

### Konferenču tēzes

1. *Rasiņa D., Katkeviča S., Zicmanis A.* The Fries Rearrangement of Naphthylacetates in Ionic Liquids. In: International conference Eco-Balt, Riga, Latvia, May 10-11, 2007, p. 81.
2. *Katkevica S., Zicmanis A., Rasina D., Skrodele L.* The Fries Rearrangement in Ionic Liquid Media. In: 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2), Yokohama, Japan, August 5-10, 2007, p. 205.
3. *Zicmanis A., Katkevica S., Mekss P.* Ionic liquids – catalysts for the Claisen rearrangement reaction. In: International conference Europacat VIII. Turku/Åbo, Finland, August 25-30, 2007, P5-7.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

1. *Wasserscheid P., Welton T.* Eds. *Ionic Liquids in Synthesis*. 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley: VCH, 2008.
2. *Adams D.J., Dyson P.J., Tavener S.J.* In: *Chemistry In Alternative Reaction Media*. Chichester, England: John Wiley&Sons Ltd, 2004, pp. 75-93.
3. *Welton T.* *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071-2083.
4. *Hussey C.L., King L.A., Carpio R.A.* *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**, 1029-1034.
5. *Hussey C.L., King L.A., Wilkes J.S.* *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 321-332.
6. *Wilkes J.S., Levinsky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L.* *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1263-1264.
7. *Carpio R.A., King L.A., Lindstrom R.E., Nardi J.C., Hussey C.L.* *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**, 1644-1650.
8. *Gale R.J., Osteryoung R.A.* *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**, 2167-2172.
9. *Gale R.J., Osteryoung R.A.* *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1603-1605.
10. *Boon J.A., Levinsky J.A., Pflug J.L., Wilkes J.S.* *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 480-483.
11. *Wilkes J.S., Zaworotko M.J.* *Chem. Commun.*, 1992, 965-967.
12. *Fuller J., Carlin R.T., De Lang H.C., Haworth D.* *Chem. Commun.*, 1994, 299-300.
13. *Earle M.J., Seddon K.R.* *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1391-1398.
14. *Jain N., Kumar A., Chauhan S., Chauhan S.M.S.* *Tetrahedron*, 2005, **61**, 1015-1060.
15. *Sheldon R.* *Chem. Commun.*, 2001, 2399-2407.
16. *Handy S.T.* *Curr. Org. Chem.*, 2005, **9**, 959-988.
17. *Poole C.F.* *J. Chrom. A*, 2004, **1037**, 49-82.
18. *Greaves T.L., Drummond C.* *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 206-237.
19. *Matsumoto K., Hagiwara R.* *J. Fluorine Chem.*, 2007, **128**, 317-331.
20. *Hue H., Verma R., M. Shreeve J.* *J. Fluorine Chem.*, 2006, **127**, 159-176.
21. *Holbrey J., Seddon K.R.* *Clean. Prod. Proc.*, 1999, **1**, 223-236.
22. *Seddon K.R.* *J. Chem. Tech. Biotech.*, 1997, **68**, 351-356.
23. *Zhao H., Malhotra S.V.* *Aldrichimica Acta*, 2002, **35**, 75-83.
24. *Pârvulescu V.I., Hardacre C.* *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2615-2665.
25. *Chowdhury S., Mohan R.S., Scott J.L.* *Tetrahedron*, 2007, **63**, 2363-2389.
26. *Dyson P.J., Ellis D.J., Parker D.G., Welton T.* *Chem. Commun.*, 1999, 25-26.
27. *Waffenschmidt H., Wasserscheid P.* *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **164**, 61-67.
28. *Linden A.A., Johansson M., Hermanns N., Bäckvall J.E.* *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 3849-3853.
29. *Yoshino T., Imori S., Togo H.* *Tetrahedron*, 2006, **62**, 1309-1317.
30. *Lanman H.E., Nguyen R.V., Yao X., Chan T.H., Li C.J.* *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, **279**, 218-222.
31. *Earle M.J., McCormac P.B., Seddon K.R.* *Green Chem.*, 2000, **2**, 261-262.
32. *Uzagare M.C., Sanghvi Y.S., Salunkhe M.M.* *Green Chem.*, 2003, **5**, 370-372.

33. Lee S., Park J.H. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **194**, 49-52.
34. Man B.Y.W., Hook J.M., Harper J.B. *Tetr. Lett.*, 2005, **46**, 7641-7645.
35. Chiappe C., Pieraccini D., Saullo P. *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 6710-6715.
36. D'Anna F., Frenna V., Pace V., Noto R. *Tetrahedron*, 2006, **62**, 1690-1698.
37. Silvero G., Arevalo M.J., Bravo J.L., Avalos M., Jimenez J.L., Lopez I. *Tetrahedron*, 2005, **61**, 7105-7111.
38. Kaufmann D.E., Nouroozianand M., Henze H. *Synlett*, 1996, 1091-1092.
39. Carmichael A.J., Earle M.J., Holbery J.D., McCormac P.B., Seddon K.R. *Org. Lett.*, 1999, **1**, 997-1000.
40. Ranu B.C., Banerjee S. *Org. Lett.*, 2005, **7**, 3049-3052.
41. Hsu J.C., Yen Y.H., Chu Y.H. *Tetr. Lett.*, 2004, **45**, 4673-4676.
42. Yin D., Li C., Tao L., Yu N., Hu S., Yin D. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **245**, 260-265.
43. Ross J., Xiao J. *Green Chem.*, 2002, **4**, 129-133.
44. Adams C.J., Earle M.J., Roberts G., Seddon K.R. *Chem. Commun.*, 1998, 2097-2098.
45. Qiao K., Yokoyama C. *Chem. Lett.*, 2004, **33**, 472-473.
46. Khan F.A., Dash J., Satapathy R., Upadhyay S.K. *Tetr. Lett.*, 2004, **45**, 3055-3058.
47. Le Boulaire V., Gree R. *Chem. Commun.*, 2000, 2195-2196.
48. Chiappe C., Conte V., Pieraccini D. *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 2831-2837.
49. Chiappe C., Pieraccini D. *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 6059-6064.
50. Owens G.S., Abu-Omar M.M. *Chem. Commun.*, 2000, 1165-1166.
51. Song C.E. *Chem. Commun.*, 2004, 1033-1043.
52. Kumar A., Pawar S.S. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **208**, 33-37.
53. Bi X., Yang K.L. *Colloids and Surfactants A.*, 2007, **302**, 573-580.
54. Tao X.L., Lei M., Wang Y.G. *Tetr. Lett.*, 2007, **48**, 5143-5146.
55. Peng J., Deng Y. *Tetr. Lett.*, 2001, **42**, 5917-5919.
56. Zhao X., Alper H., Yu Z. *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 3988-3990.
57. Ranu B.C., Jana R. *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 8621-8624.
58. Law M.C., Wong K.Y., Chan T.H. *Chem. Commun.*, 2006, 2457-2459.
59. Akiyama T., Suzuki A., Fuchibe K. *Synlett*, 2005, 1024-1026.
60. D'Anna F., Frenna V., Nato R., Pace V., Spinelli D. *J. Org. Chem.*, **71**, 9637-9642.
61. Ranu B.C., Banerjee S., Das A. *Tetr. Lett.*, 2006, **47**, 881-884.
62. Tilve R.D., Alexander M.V., Khandekar A.C., Samant S.D., Kanetkar V.R. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **223**, 237-420.
63. Matveeva E.V., Odinets I.L., Kozlov V.A., Shaplov A.S., Mastryukova T.A. *Tetr. Lett.*, 2006, **47**, 7645-7648.
64. Cole A.C., Jensen J.L., Ntai I., Tran K.L.T., Weaver K.J., Forbes D.C., Davis J.H., Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5962-5963.

65. Anjaiah S., Chandrasekhar S., Gree R. J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, **214**, 133-136.
66. Tilve R.D., Alexander M.V., Khandekar A.C., Samant S.D., Kanetkar V.R. J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, **223**, 237-240.
67. Harjani J.R., Nara S.J., Salunkhe M.M. Tetr. Lett., 2001, **42**, 1979-1981.
68. Guo S., Deng Y. Catal. Commun., 2005, **6**, 225-228.
69. Ren R.X., Zueva L.D., Ou W. Tetr. Lett., 2001, **42**, 8441-8443.
70. Peng J., Deng Y. Tetr. Lett., 2001, **42**, 403-405.
71. Gui J., Deng Y., Hu Z., Sun Z. Tetr. Lett., 2004, **45**, 2681-2683.
72. Lee J.K., Kim D.C., Song C.E., Lee S. Synth. Commun., 2003, **33**, 2301-2307.
73. Du Z., Li Z., Gu Y., Zhang J., Deng Y. J. Mol. Catal. A: Chem., 2005, **237**, 80-85.
74. Qiao K., Deng Y., Yokoyama C., Sato H., Yamashina M. Chem. Lett., 2004, **33**, 1350-1351.
75. Guo S., Du Z., Zhang S., Li D., Li Z., Deng Y. Green Chem., 2006, **8**, 296-300.
76. Elango K., Srirambalaji R., Anantharaman G. Tetr. Lett., 2007, **48**, 9059-9062.
77. Han X., Armstrong D.W. Org. Lett., 2005, **7**, 4205-4208.
78. Zulfigar F., Kitazume T. Green Chem., 2000, **2**, 296-297.
79. Bonhôte P., Dias A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M. Inorg. Chem., 1996, **35**, 1168-1178.
80. Fuller J., Carlin R.T., Osteryoung R.A. J. Electrochem. Soc., 1997, **144**, 3881-3886.
81. Dupont J., Consorti C.S., Suarez P.A.Z., de Souza R.F. Org. Synth., 2002, **79**, 236-241.
82. Poole C.F., Kersten B.R., Ho S.S.J., Coddens M.E., Furton K.G. J. Chromatogr., 1986, 352-407.
83. Koch V.R., Nanjundiah C., Appetecchi G.B., Scrosati B. J. Electrochem. Soc., 1995, **142**, L116-L118.
84. Matsumoto K., Hagiwara R., Yoshida R., Ito Y., Mazej Z., Beknič P., Žemva B., Tamada O., Yoshino H., Matsubara S. Dalton Trans., 2004, 144-149.
85. Papaiconomou N., Yakelis N., Salminen J., Bergman R., Prausnitz J.M. J. Chem. Eng. Data, 2006, **51**, 1389-1393.
86. Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A., Rogers R.D. Green Chem., 2001, **3**, 156-164.
87. Nishida T., Tashiro Y., Yamamoto M. J. Fluorine Chem., 2003, **120**, 135-141.
88. Suarez P.A.Z., Einloft S., Dullius J.E.L., de Souza R.F., Dupont J. J. Chim. Phys., 1998, **95**, 1626-1629.
89. Reichardt C. Green Chem., 2005, **7**, 339-351.
90. Reichardt C. Pure Appl. Chem., 2004, **76**, 1903-1919.
91. Crowhurst L., Mawdsley P.R., Perez-Arlandis J.M., Salter P.A., Welton T. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, **5**, 2790-2794.
92. Dzyuba S.V., Bartsch R.A. Tetr. Lett., 2002, **43**, 4657-4659.
93. Harrod W.B., Pienta N.J. J. Phys. Org. Chem., 1990, **3**, 534-544.

94. Muldoon M.J., Gordon C.M., Dunkin I.R. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 2001, 433-435.
95. Reichardt C. Pure Appl. Chem., 1982, **54**, 1867-1884.
96. Kamlet M.J., Taft R.W. J. Am. Chem. Soc., 1976, **98**, 2886-2894.
97. Taft R.W., Kamlet M.J. J. Am. Chem. Soc., 1976, **98**, 377-383.
98. Kamlet M.J., Abboud J.L., Taft R.W. J. Am. Chem. Soc., 1977, **99**, 6027-6038.
99. Carmichael A., Seddon K.R. J. Phys. Org. Chem., 2000, **13**, 591-595.
100. Aki S.N.V.K., Brennecke J.F., Sananta A. Chem. Commun., 2001, 413-414.
101. Loupy A., Haudrechy A. In: Effets de Milieu en Synthèse Organique. Paris: Masson, 1996, pp. 8-63.
102. Olofson R.A., Thompson W.R., Michhelman J.S. J. Am. Chem. Soc., 1964, **86**, 1865-1866.
103. Handy S.T., Okello M. J. Org. Chem., 2005, **70**, 1915-1918.
104. Arduengo III A.J., Harlow R.L., Kline M. J. Am. Chem. Soc., 1990, **113**, 361-362.
105. Aggarwal V.K., Emme I., Mereu A. Chem. Commun., 2002, 1612-1613.
106. Hu L., Chen W., Xiao J. Organometallics, 2000, **19**, 1123-1127.
107. Jurcik V., Wilhelm R. Green Chem., 2005, **7**, 844-848.
108. Crowhurst L., Lancaster N.L., Perez Arlandis J.M., Welton T. J. Am. Chem. Soc., 2004, **126**, 11549-11555.
109. Lancaster N.L., Welton T., Young G.B. J. Chem. Soc. Perkin Trans 2, 2001, 2264-2270.
110. Lancaster N.L., Welton T. J. Org. Chem., 2004, **69**, 5986-5992.
111. Swatlosky R.P., Holbrey J.D., Rogers R.D. Green Chem., 2003, **5**, 361-363.
112. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Часть 4. Москва: Изд. Бином, 2004, с. 299-413.
113. Smith M. B., March J. March's Advanced Organic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. Ed. 2001, **5**, pp. 340., 726., 1392., 1416.
114. Bachmann W.E., Fieser L.F., Johnson J.R., Snyder H.R. Organic Reactions. Vol I. New York: John Wiley & Sons, INC, 1942, pp. 342-369.
115. Bango A., Kantlehner W., Kress R., Saielli G., Stoyanov E.. Org. Chem., 2006, **71**, 9331-9340.
116. Sharghi H., Eshghi H. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1993, **66**, 135-139.
117. Ogata Y., Tabuchi H. Tetrahedron, 1964, **20**, 1661.
118. Baltzly R., Ide W.S., Phillips A.P. J. Am. Chem. Soc., 1955, **77**, 2522-2533.
119. Cox E.H. J. Am. Chem. Soc., 1930, **52**, 352-358.
120. Warshawsky A., Kalir R., Patchornik A. J. Am. Chem. Soc. 1978, **100**, 4544-4550.
121. Martin R., Gavard J., Delfly M., Demerseman P., Tromelin A. Bull. Soc. Chim. Fr., 1986, 659.
122. Baltzly R., Bass A. J. Am. Chem. Soc., 1933, **54**, 4292-4294.
123. Adams R., Blatt A.H., Boekelheide V., Cairns T.L., Curtin D.Y., Nieman C. Органические реакции. Сб. 11. Москва: изд. „МИР”, 1965, с. 7-166.
124. Gawley R.E. Organic Reactions, 1988, **35**, 14-24.



125. *Bachmann W.E., Fieser L.F., Johnson J.R., Snyder H.R.* Organic Reactions. Vol II. New York: John Wiley & Sons, INC, 1947, pp. 1-48.
126. *Hiersemann M., Nubbemeyer U.* The Claisen Rearrangement. Methods and Applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2007, pp. 86-110.
127. *Majumdar K.C., Alam S., Chattopadhyay B.* Tetrahedron, 2008, **64**, 597-643.
130. *Nockemann P., Binnemans K., Driesen K.* Chem. Phys. Lett., 2005, **415**, 131-136.
131. *Bazito F.F.C., Kawano Y., Torresi R.M.* Electrochim. Acta, 2007, **52**, 6427-6432.
132. *Kuča K., Kivala M., Dohnal V., J.* Appl. Biomed., 2004, **2**, 195-198.
133. *Wulf A., Fumino K., Michalik D., Ludwig R.* ChemPhysChem, 2007, **8**, 2265-2269.
134. Aldrich catalog Handbook of fine Chemicals, Milwaukee, WI 53233, USA, 1996-1997.
135. *Rayamo F.M., Bartberger M.D., Houk K.N., Stoddart J.F.* J. Am. Chem. Soc. 2001, **123**, 92643-9267.
136. *Cannizzaro C.E., Houk K.N.* J. Am. Chem. Soc. 2002, **124**, 7163-7169.
137. *Раїхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. Москва, изд. „Мир”, 1991, с. 529, 542.
138. *Ghiaci M., Imanzadeh G.H., Synt. Commun.,* 1998, **28**, 2275-2280.
139. *Furniss B. S., Hannaford A. J., Smith P. W. G., Tatchell A. R.* Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> ed., 1999, Singapore, Longman, 1248, 1049, 986.
140. The Merc Index – An Enciclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. USA, 1996, **12**, 1252.
141. *A. Klemenc,* Monats. Chemie, 1914, **35**, 85-118.
142. *W. J. Wohleben,* Chem. Ber., 1909, **42**, 4369- 4375.
143. *Stoughton R. W.,* J. Am. Chem. Soc. 1935, **57**, 203.
144. *Crouse D. J., Hurlburt S. L., Wheeler D. M. S.,* J. Org., Chem., 1981, **46**, 374-378.
145. *Lederer H.,* J. Prakt. Chemie, 1932, **135**, 49-56.
146. *Fries K.,* Chem. Ber., 1921, 709-715.
147. *Witt O. N., Braun O.,* Chem. Ber., 1914, **3**, 3216-3232.
148. *Blicke F. F., Weinkauff O. J.* J. Am. Chem. Soc., 1932, **54**, 331- 332.
149. *Fernandez A. B., Marinas A., Blasco T., Fornes V., Corma A.,* J. Catal., 2006, **243**, 270- 277.
150. *Mauthner F. J,* Prakt. Chem., 1921, **102**, 2, 43.
151. *Spiegel L., Sabbath S.* Chem. Ber., 1901, **34**, 2, 1937.
152. *Claisen L., Eisleb O.* Lieb. Ann., 1913, **401**, 1, 61.
153. *Claisen L.* Chem. Ber., 1912, **45**, 3, 3158.
154. *Auwers K. V., Lechner M., Bundesmann H.,* Chem. Ber., 1925, **58**, 36-51.
155. *Krannichfeldt H. V.,* Chem. Ber., 1914, **47**, 156-159.
156. *Konstanecki St. V., Lampe V.,* Chem. Ber., 1904, **37**, 773-778.
157. *Kohler E. P., Bruce W. F.,* J. Am. Chem. Soc., 1931, **53**, 1569-1574.
158. *Blicke F. F., Weinkauff O. J.,* J. Am. Chem. Soc., 1932, **54**, 330-335.

## **PIELIKUMI**