

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

*Ambidento anjonu alkilēšana  
jonu šķidrums vidē*

Promocijas darbs

GAĻINA VAVIĻINA

Zinātniskais vadītājs:  
Dr. h. ķīm., prof. A. Zicmanis

Rīga  
2008

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

Recenzenti:                   Dr. h. ķīm., prof. E. Lukevics,  
                                      Dr. h. ķīm., prof. A. Strakovs,  
                                      Dr. ķīm. E. Sūna.

Darba aizstāvēšana paredzēta Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē

2008. gada 9. jūlijā  
Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē  
Kr. Valdemāra ielā 48

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

## SATURS

IEVADS	5
1. LITERATŪRAS APSKATS	7
1.1. Jonu šķidrums	7
1.1.1. Jonu šķidrumu vēsturiskā attīstība	9
1.1.2. Jonu šķidrumu īpašības	10
1.1.3. Jonu šķidrumu fizikālās īpašības	10
1.1.4. Jonu šķidrumu iegūšana	15
1.1.5. Jonu šķidrumu attīrīšana	17
1.1.6. Jonu šķidrumu izmantošana organiskajā sintēzē	18
1.2. Ambidentie anjoni	20
1.2.1. Termodinamiski un kinētiski kontrolējamās reakcijas	21
1.2.2. Ambidento anjonu reaģēt spējīgo centru nukleofilitāte	22
1.2.3. Telpiskie efekti (traucējumi)	24
1.2.4. Katjona un sāļu stāvokļa šķīdumā ietekme	25
1.2.5. Šķīdinātāju ietekme	26
1.2.6. Alkilējošā reaģenta elektrofilitātes ietekme	28
1.3. Griņjāra reakcija	31
1.4. Ambidento anjonu alkilēšana jonu šķīdumos	34
2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	36
2.1. Pētītie jonu šķidrums	37
2.2. Lietoto jonu šķidrumu raksturojums	40
2.2.1. Kvalitatīvais raksturojums	40
2.2.2. Kvantitatīvais raksturojums	42
2.2.3. Izmantošanas raksturojums	45
2.3. Jonu šķidrumu ietekme uz ambidentos anjonus saturošiem sāļiem, alkilēšanas reakciju ātrumu un regioselektivitāti	47
2.3.1. Indola alkilēšana	47
2.3.2. 2-Hidroksipiridīna alkilēšana	60
2.3.3. Nitrīta anjona alkilēšana	68
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	79
SECINĀJUMI	84
PUBLIKĀCIJU SARAKSTS	85
LITERATŪRAS SARAKSTS	86
PIELIKUMS	91

## SAĪSINĀJUMI

DMFA – *N,N*-dimetilformamīds  
DMSO – dimetilsulfoksīds  
HMPT – heksametilfosfortriamīds  
THF – tetrahidrofurāns  
MeOH - metanols  
CH<sub>3</sub>CN – acetonitrils  
EtOAc - etilacetāts  
JŠ – jonu šķidrums  
[emim][Br] – 1-etil-3-metilimidazolijs bromīds  
[bmim][Br] – 1-butil-3-metilimidazolijs bromīds  
[bmmim][Br] – 1-butil-2,3-dimetilimidazolijs bromīds  
[bupy][Br] – 1-butilpiridīnijs bromīds  
[hepty][Br] – 1-heptilpiridīnijs bromīds  
[mmim][OTs] – 1,3-dimetilimidazolijs tozilāts  
[emim][OTs] – 1-etil-3-metilimidazolijs tozilāts  
[bmim][OTs] – 1-butil-3-metilimidazolijs tozilāts  
[emim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] – 1-etil-3-metilimidazolijs metānsulfonāts  
[emim][C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>] – 1-etil-3-metilimidazolijs etilsulfāts  
[bips] – 3-(3-butil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāts  
[Bu<sub>4</sub>NBr] – tetrabutilamonija bromīds  
[emim][BF<sub>4</sub>] – 1-etil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts  
[emim][PF<sub>6</sub>] – 1-etil-3-metilimidazolijs heksafluorfosfāts  
[bmim][BF<sub>4</sub>] – 1-butil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts  
[bmim][PF<sub>6</sub>] – 1-butil-3-metilimidazolijs heksafluorfosfāts  
[bmmim][BF<sub>4</sub>] – 1-butil-2,3-dimetilimidazolijs tetrafluorborāts  
[bmmim][PF<sub>6</sub>] – 1-butil-2,3-dimetilimidazolijs heksafluorfosfāts  
[hepty][BF<sub>4</sub>] – 1-heptilpiridīnijs tetrafluorborāts  
[hepty][PF<sub>6</sub>] – 1-heptilpiridīnijs heksafluorfosfāts  
[Bu<sub>4</sub>N][BF<sub>4</sub>] – tetrabutilamonija tetrafluorborāts  
[Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] – tetrabutilamonija heksafluorfosfāts

## IEVADS

Šķīdinātāja aktīva līdzdalība ķīmisko reakciju norisē ir zināma kopš 19. gadsimta un ir vispusīgi izpētīta. To dažādās mijiedarbības ar substrātu, reaģentu un reakcijas pārejas stāvokli gan veicina, gan dažkārt kavē reakciju norisi. Līdz ar ķīmiskās rūpniecības ražoto produktu apjoma pieaugumu, arvien vairāk samilzt jautājums par cilvēkam un / vai videi nekaitīgu šķīdinātāju lietošanu un to reģenerāciju pēc izmantošanas. Arvien lielāku skaitu šķīdinātāju ieteic nelietot cilvēkiem vajadzīgu vielu ražošanā (halogenētos ogļūdeņražus, slāpekli saturošos šķīdinātājus u. tml.), kamēr citus – rūpīgi reģenerēt pēc izmantošanas. Cilvēku veselības un vides aizsardzības vārdā arvien stingrākas kļūst normas par šķīdinātāju tvaiku maksimāli pieļaujamām koncentrācijām gaisā un ūdeņos, līdz pat priekšlikumiem šķīdinātāju vietā lietot jonu šķidrums (JŠ).

Joni šķidrums ļoti strauji attīstās pēdējos 15 gados. Ir publicēts daudz zinātnisko rakstu par organisko reakciju iznākumu un ātrumu palielināšanu jonu šķidrums. No JŠ sagaida iespēju realizēt citādi grūti noritošas vai pat neiespējamās reakcijas. Daudzi autori JŠ pieskaita „zaļās ķīmijas” veiksmīgākajiem atklājumiem. Tie izceļas ar spēju labi šķīdināt daudzus reaģentus, tiem nav tvaika spiediena, tie ir termostabīli, izturīgi pret sadalīšanos, tos var glabāt ilgu laiku u.c. JŠ izcilās īpašības vēl papildina iespēja pielāgot šos šķīdinātājus pašā labākajā veidā konkrētās ķīmiskās pārvērtības izpildei. JŠ patiešām ir „dizainera veidoti šķīdinātāji” katras konkrētās reakcijas vajadzībām, kādi nespēj būt parastie organiskie šķīdinātāji.

Starp daudzajām pārvērtībām, kas izpildītas JŠ vidē, nepelnīti maz uzmanības veltīts ambidento jonu pārvērtību izpētei. Literatūrā atrodami reti piemēri vēl neļauj izdarīt vispārinājumus un vēl mazāk paredzējumus, kā tieši un cik daudz JŠ kā šķīdinātāji ietekmēs ambidento jonu pārvērtības. Sistemātisko pētījumu gaitā par ambidento anjonu reakcijas spēju JŠ vidēs šajā promocijas darbā mēģināts vispusīgi aplūkot ambidento jonu - indola anjona, 2-hidroksipiridīna anjona un nitrīdona alkilēšanas reakciju norises likumības JŠ vidēs.

Ambidentie joni ar elektrofilajiem reaģentiem organisko šķīdinātāju vidē veido produkta divus vai vairākus izomērus – attiecīgi N-aizvietoto un C<sub>3</sub>-aizvietoto indolus, N- un O- aizvietoto 2-hidroksipiridīnus un nitrosavienojumus kopā ar slāpekļpaskābes esteriem. Ir noskaidrota šķīdinātāja īpašību, substrāta anjonam atbilstošā katjona, pievienoto sāļu u.c. faktoru ietekme uz reakciju iznākumiem, ātrumiem un izomēru attiecību reakciju produktos. JŠ vidēs šādas sakarības praktiski nav pētītas. Tas rosināja mūs sistemātiski izpētīt ambidento anjonu alkilēšanas reakciju norisi jonu šķidrums.

Šī promocijas **darba mērķis** ir sistemātiski izpētīt ambidento anjonu reakcijas spēju un regioselektivitāti jonu šķidrums vidēs un salīdzināt to ar literatūrā aprakstīto molekulāro

šķidrumu (organisko šķīdinātāju) ietekmi, kā arī rast iespējas padarīt ambidento jonu pārvērtības jonu šķidrumu vidēs draudzīgākas apkārtējai videi un strādājošo veselībai nekā reakcijas organiskajos šķīdinātājos.

Augstāk formulēto mērķu sasniegšanai darbā izvirzās sekojoši **darba uzdevumi**:

- 1) izmantot aprakstītos un izveidot jaunus, ambidento jonu reakcijām labāk piemērotus jonu šķidrumus;
- 2) izpētīt dažādas uzbūves ambidento anjonu (indola anjona, 2-hidroksipiridīna anjona, nitrījona) alkilēšanas reakciju likumības jonu šķidrumu vidēs;
- 3) noskaidrot temperatūras, alkilējošā reaģenta, metāla pretjona (kurš veido sāli ar ambidento anjonu), polārā šķīdinātāja pievienošanas u.c. faktoru ietekmi uz alkilēšanas reakciju ātrumiem un izomēru attiecību produktu maisījumā.

Darba literatūras apskatā ir apkopota informācija par jonu šķidrumiem, to īpašībām, iegūšanas metodēm, attīrīšanas iespējām, izmantošanu organiskajā sintēzē laboratorijās un rūpniecībā. Tai seko īss ambidento anjonu apskats un to pārvērtību analīze, ieskaitot šķīdinātāja ietekmes izvērtējumu. Šī apskata noslēgumā iztirzāti nedaudzie publicētie pētījumi par ambidento jonu reakcijām jonu šķidrumu vidēs.

Promocijas darba **zinātniskā novitāte** ir formulējama sekojoši:

- pirmo reizi parādīta jonu šķidrumu nivelējošā ietekme uz izomēru sadalījumu ambidento anjonu alkilēšanas produktu maisījumā;
- lielā piemēru skaitā demonstrēta JŠ veicinošā ietekme uz ambidento anjonu alkilēšanas reakciju ātrumiem;
- daudzos piemēros parādīts, ka jonu šķidrumi paši var kalpot par reaģentiem, veidojot virkni blakus produktu.

Darba **praktiskā nozīme** izpaužas iespējā veikt ambidento anjonu alkilēšanas reakcijas daudz ātrāk un nekaitīgākos apstākļos nekā parastajos organiskajos šķīdinātājos. Vērā ņemama ir iespēja optimizēt JŠ struktūru konkrētās reakcijas veikšanai.

Atzīstot darba nozīmību un veicot doktorantūras studijas Latvijas Universitātē, tai finansiālu atbalstu sniedzis Eiropas sociālais fonds (līgums 2004/0001/VPD1/ESF/PIAA/-04/NP/3.2.3.1/0001/0001/0063) un LZP zinātniskais projekts 05.1738 „Ambidento anjonu pārvērtības jonu šķidrumu vidē”, par ko autore izsaka pateicību finansētājiem.

Promocijas darba rezultāti ir izklāstīti 6 zinātniskos rakstos un apspriesti speciālistu lokā 4 starptautiskās zinātniskās konferencēs.

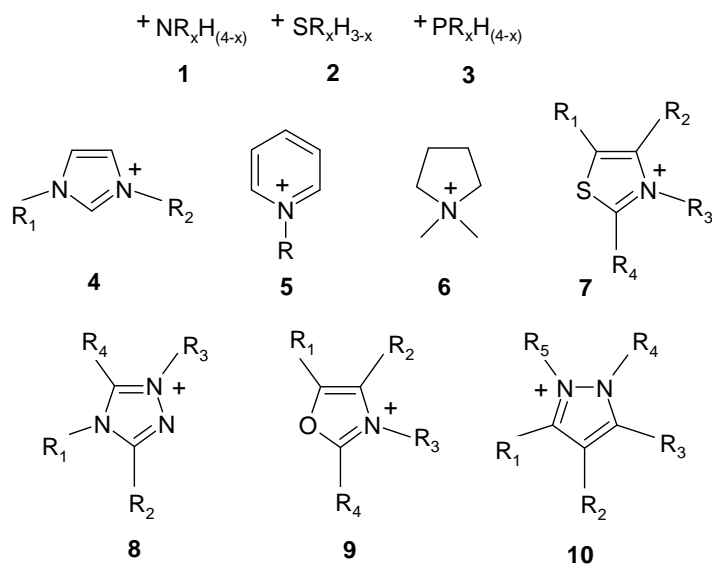
# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Jonu šķidrums

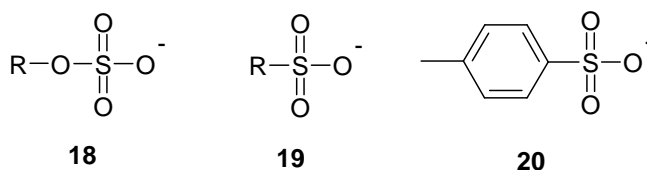
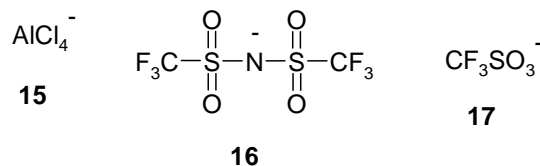
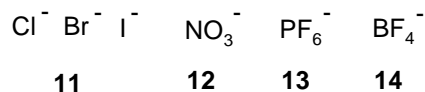
Visi, kas strādā ar ķīmiskām vielām, ir ļoti ieinteresēti samazināt to kaitīgo ietekmi uz apkārtējo vidi. Pavisam nesen ir parādījušās daudzas jaunas iespējas veikt organisko vielu sintēzes videi draudzīgākā veidā nekā līdz šim. Nevēlamu ietekmi uz apkārtējo vidi atstāj daudzu organisko šķīdinātāju atkritumi, it īpaši hlorētie ogļūdeņraži, jo tie ļoti lēni sadalās, nonākot vidē, ir gaistoši un toksiski. Kā alternatīva tiek piedāvātas citas videi draudzīgu šķīdinātāju sistēmas, piemēram, ūdens, superkritiskie šķidrums (galvenokārt CO<sub>2</sub>), jonu šķidrums un fluoru saturošie šķīdinātāji [1,2].

Pēdējos gados kā šķīdinātāji sevišķi populāri ir kļuvuši jonu šķidrums. Jonu šķidrums lietošana molekulāro šķidrums (klasisko organisko šķīdinātāju) vietā paver jaunu un videi draudzīgāku pieeju vielu šķīdumu pagatavošanai modernajā sintētiskajā ķīmijā.

Jonu šķidrums ir sāļi, kas ir šķīdri istabas temperatūrā vai temperatūrās līdz 100 °C. Tie ir viskozi šķidrums, kuri sastāv vienīgi no joniem un dažkārt tiek saukti par istabas temperatūras jonu šķidrums [3, 4]. Šie istabas temperatūras jonu šķidrums ir sāļi ar organiskiem katjoniem un organiskiem vai neorganiskiem anjoniem. Katjoni parasti ir tetraalkilamonija (**1**), trialkilsulfonija (**2**), tetraalkilfosfonija (**3**), 1,3-dialkilimidazolijs (**4**), 1-alkilpiridīnijs (**5**), *N,N*-dialkilpirolidīnijs (**6**), *N*-alkiltiazolijs (**7**), *N,N'*-dialkiltriazolijs (**8**), *N*-alkiloksazolijs (**9**), *N,N'*-dialkilpirazolijs (**10**) u.c. joni [5].



Savukārt anjoni jonu šķīdumos ir halogēnīdi (**11**), nitrāts (**12**), heksafluorofosfāts (**13**), tetrafluorborāts (**14**), tetrahloralumināts (**15**), bis(trifluormetilsulfonil)imīds (**16**), triflāts (**17**), alkilsulfāts (**18**), alkilsulfonāts (**19**), tozilāts (**20**) un citi [6].

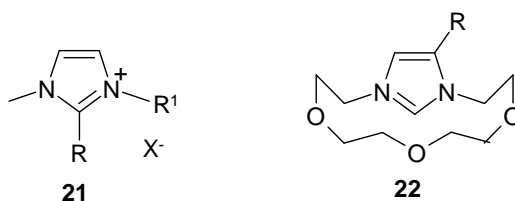


Jonu šķidrumu visbiežāk sastopamā klasifikācija paredz sekojošās jonu šķidrumu grupas:

- dialkilimidazolijs jonu šķidrumi;
- piridīnija jonu šķidrumi;
- citi heteroaromātiskie jonu šķidrumi;
- tetraalkilamonija jonu šķidrumi;
- guanidīnija jonu šķidrumi;
- fosfonija jonu šķidrumi;
- sulfonija jonu šķidrumi;
- jonu šķidrumi, kas iegūti skābju/bāzu neitralizācijas ceļā;
- cviterjonu grupas (bipolārie) jonu šķidrumi
- hirālie jonu šķidrumi;
- micellu tipa jonu šķidrumi.

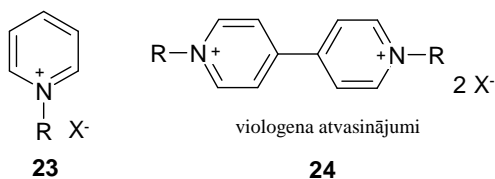
**Dialkilimidazolijs rindas jonu šķidrumi.** Vispopulārākie izmantošanas ziņā un vislabāk izpētītie ir imidazolijs rindas jonu šķidrumi **21**, **22** [5,7,8]. Ir jāatzīmē, ka jonu šķidrumu nosaukumu veido, izmantojot vienkāršu metodi: pirmiem burtiem no divām alkilgrupām pie slāpekļa atomiem seko heterocikla saīsināts apzīmējums „im”. Imidazolijs sāļiem ar mazu alkilgrupu (metil-, etil-, propil-) ir augsta kušanas temperatūra, parasti tās ir cietas vielas istabas temperatūrā. Jo garākā kļūst oglekļa atomu ķēde (butil- vai oktilgrupas), jo vairāk pazeminās jonu šķidrumu kušanas temperatūras. Šim katjonam mēdz būt arī asimetriski aizvietotāji. Garākā ķēde parasti samazina imidazolijs katjona simetriju. Metilgrupa imidazola cikla C<sub>2</sub> vietā palielina kušanas temperatūru jonu šķidrumiem salīdzinot ar tādiem, kam C<sub>2</sub> vieta ir neaizvietota.





Imidazolijs sāļi ir termiski stabili, pat virs 300 °C. Imidazolijs jonu šķīdriem blīvumi ir lielāki par 1, tātad šie JŠ ir smagāki nekā ūdens. Daudzi no jonu šķīdriem ir pat ļoti viskozi šķīdri istabas temperatūrā.

**Piridīnija rindas jonu šķīdri.** Pēc imidazolijs rindas jonu šķīdriem, piridīnija rindas jonu šķīdri **23** ir otrie visvairāk izmantotie heterocikliskie jonu šķīdri. 3-Aizvietotus piridīnija hlorīdus agrāk vēl izmantoja par antimikrobu aģentiem. Piridīnija jonu šķīdri ir sastopami arī piridīna dimēra viologēna atvasinājumu **24** rindā.



Tie parasti ir šķīdri ar augstu viskozitāti. Pie šīs klases vēl pieder piridīna dimēra kvaternārie sāļi. Šie sāļi vienlaikus ir ļoti populāri herbicīdi, kas nešķīst acetona, bet šķīst DMSO [5].

### 1.1.1. Jonu šķīdriem vēsturiskā attīstība

Jonu šķīdriem nav jauni savienojumi. Daži no tiem ir pazīstami jau no seniem laikiem. Etilamonija nitrāts, kurš ir šķīdriem istabas temperatūrā un raksturojas ar kušanas temperatūru 12 °C, ir sintezēts Rīgā profesora P. Valdēna laboratorijā un pirmo reizi bija aprakstīts jau 1914. gadā [9]. Vēlāk, 1940. gadā, 1-alkilpiridīnija hloralumināti tika pētīti kā elektrolīti galvanizācijas procesos. Šīs sistēmas reanimēja tikai 1970. gadā. Pirmo piemēru ar dialkilimidazolijs katjoniem jonu šķīdriem publicēja 1980. gadā. Tie saturēja hloralumināta anjonus ( $\text{AlCl}_4^-$  vai  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ) un izrādījās noderīgi gan kā katalizatori, gan kā šķīdinātāji Frīdela-Kraftsa acilēšanas reakcijās [10-14]. Lielu interesi kā jauna vide homogēnai katalīzei izpelnījās etilmetilimidazolijs tetrafluorborāts, ko aprakstīja 1992. gadā. Vēlāk sekoja tam līdzīgā heksafluorfosfāta sintēze [15,16]. Tika pagatavoti arī 1,3-dialkilimidazolijs sāļi ar ļoti dažādiem anjoniem, piemēram,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  u.c., un anjonu dažādību panāca gan anjonu apmaiņas ceļā, gan tiešā sintēzē [17-20].

### 1.1.2. Jonu šķidrumu īpašības

Jonu šķidrumiem piemīt liels skaits dažādu specifisku īpašību, tāpēc tos aizvien vairāk un vairāk izmanto reakcijās citu organisku šķīdinātāju vietā. Jonu šķidrumu pašas nozīmīgākās īpašības ir sekojošās.

- Tiem praktiski nav iztvaikošanas spiediena, un tāpēc jonu šķidrumi nav bīstami strādājošo veselībai, it īpaši ķīmijas industrijā.
- Jonu šķidrumiem ir liela termiskā stabilitāte, un tie nesadalās pat ļoti augstās temperatūrās ( $< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ko izmanto, veicot reakcijas, kuras nenotiek zemās temperatūrās.
- Jonu šķidrumos šķīst ļoti daudzi organiskie, neorganiskie un metālorganiskie savienojumi.
- Jonu šķidrumi kalpo kā laba vide, lai šķīdinātu tādas gāzes kā  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  un  $\text{CO}_2$ .
- Vielu šķīdība jonu šķidrumos ir atkarīga no katjonu un anjonu dabas.
- Jonu šķidrumi nekoordinējas ar metālu kompleksiem savienojumiem, fermentiem un citiem organiskiem substrātiem.
- Jonu šķidrumu jonogēnais raksturs vairumā gadījumu labvēlīgi ietekmē reakcijas norisi, palielinot reakciju ātrumus, ieskaitot arī organiskās sintēzes, kurās izmanto mikroviļņus.
- Jonu šķidrumi lielos daudzumos var tikt uzglabāti ilgu laiku, nesadaloties vai citādi nebojājoties.
- Jonu šķidrumi uzrāda augstu potenciālu selektīvās reakcijās kā nozīmīgi reakcijas spējas un selektivitātes nodrošinātāji, ietekmējot reaģentu polārās un nekoordinējošās īpašības.
- Jonu šķidrumu viskozitāte var tikt samazināta, mainot to alkilgrupu vai anjonu pret citu.

Viskozitāte līdz ar anjona maiņu parasti samazinās šādā rindā:  $\text{Br} > \text{PF}_6 > \text{BF}_4 > \text{NO}_3 > \text{NTf}_2$ . Katjonu rindā nav atrastas noteiktas likumības.

Ar augstāk pārskaitīto tika mēģināts prezentēt īsu ieskatu par jonu šķidrumiem kā apkārtējai videi draudzīgiem šķīdinātājiem un kā labiem katalizatoriem un / vai reaģentiem ķīmiskām un bioķīmiskām transformācijām [1,21].

### 1.1.3. Jonu šķidrumu fizikālās īpašības

Šobrīd jonu šķidrumu raksturošanai izmanto vairākus fizikālos lielumus. Par vienu no svarīgākajiem uzskata kušanas temperatūru, jo tā nosaka reakcijas norisi un pielietojamību. Jonu šķidrumiem, līdzīgi kā molekulārajiem šķidrumiem, nosaka viskozitāti, blīvumu, polaritāti, refrakcijas koeficientu, kā arī elektroķīmiskā potenciāla logu un jonu vadītspēju.

a) kušanas temperatūra.

Ideālā gadījumā JŠ kušanas temperatūrai ir jābūt zemākai par 100 °C, un īpašība palikt šķidrām vielām plašajā temperatūras intervālā arī ir ļoti svarīga, ja JŠ izmanto kā katalītisko reakciju šķīdinātājus. Kušanas temperatūra ir atkarīga no alkilķēdes garuma imidazolija vai piridīnija katjonā. Jo īsāks ķēdes garums, jo augstāka būs JŠ kušanas temperatūra. Kušanas temperatūra sāļiem ar alkilķēdes garumu C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> atrodas intervālā no -10 °C līdz + 10 °C. Temperatūras pazemināšanos ietekmē sekojošas organisko katjonu īpatnības: zema simetrija, vājas starpmolekulāras mijiedarbības, ūdeņraža saišu trūkums un nevienmērīgs lādiņa sadalījums katjonā. Uzskata arī, ka anjona izmēra pieaugums noved pie temperatūras pazemināšanas. Tā samazinās sekojošā anjonu rindā, ja jonu šķīdumam ir vienāds katjons: Cl<sup>-</sup> > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub><sup>-</sup> > CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> [22-25].

b) viskozitāte.

Jonu šķīdumiem piemīt diezgan augsta viskozitāte (30-40 cP) [22]. JŠ viskozitāte ir atkarīga no katjona un anjona dabas. Alkilimidazolija JŠ ar vienādiem anjoniem viskozitātei ir tendence palielināties, ja pagarinās alkilķēde aizvietotājā. Piemēram, [Rim]<sup>+</sup>[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> jonu šķīdumiem tā palielinās, mainoties katjona aizvietotājiem pēc sekojošas rindas: [emim]<sup>+</sup>, [eemim]<sup>+</sup>, [bmim]<sup>+</sup>, [beim]<sup>+</sup>, [pmmim]<sup>+</sup>. Ja anjons spēj veidot ūdeņraža saites ar katjonu, tad viskozitāte pieaug [26]. To nosaka van der Valsa spēki un ūdeņraža saites. Visiem jonu šķīdumiem ievērojami samazinās viskozitāte līdz ar temperatūras palielināšanos [23,25].

c) blīvums.

Blīvums ir viens no JŠ precīzāk izmēramajiem un vieglāk nosakāmajiem parametriem. Daudziem JŠ blīvums ir lielāks par 0,9 g/cm<sup>3</sup>, parasti tas ir ap 1,1-1,3 g/cm<sup>3</sup> [22]. Tā vērtības samazinās līdz ar alkilķēdes garumu pieaugumu katjonā [25]. Blīvums ir vismazāk jutīgs pret temperatūras izmaiņām. Vienādus katjonus saturošiem JŠ, palielinoties anjona masai, blīvums pieaug. Uzskatāmībai varētu minēt sekojošu anjonu rindu, kuru masas pieaugumam atbilstošs ir arī blīvuma pieaugums: [CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ~ [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> < [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> < [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> < [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> < [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> [26].

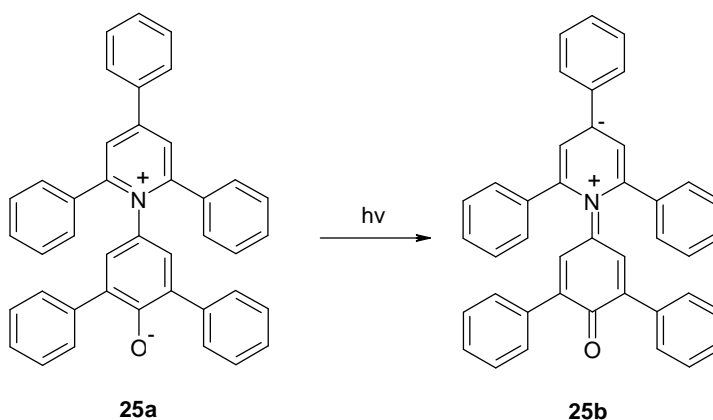
d) termiskā stabilitāte.

Jonu šķīdumiem, atkarībā no katjona un anjona dabas, piemīt vērā ņemama termiskā stabilitāte. Daudzi no tiem uzrāda patiesi augstu termisko stabilitāti. Sadalīšanas temperatūra reizēm sasniedz pat 400 °C ar minimālo tvaika spiedienu. Stabilitāte samazinās, palielinoties anjona hidrofilītai PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> ~ BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > halogenīdi. Imidazolija un piridīnija sāļi ir daudz stabilāki par alkilamonija sāļiem. Termisko stabilitāti mēra, izmantojot termogravimetrisko analīzi. Katjona alkilķēdes garumam nav lielas ietekmes uz to. 1,2,3-Trialkilimidazolija sāļi ir stabilāki par attiecīgajiem dialkilimidazolija sāļiem [22,24,27-29].

e) polaritāte.

Polaritāte ir cits šķīdinātāju raksturlielums, kuru ir ļoti grūti noteikt kvantitatīvi, jo kopējā polaritāte ir atkarīga no daudzām atsevišķām mijiedarbībām. Šķīdinātāja polaritāti definē kā kopējo solvatēšanas spēju (vai solvatācijas spēku) tajā izšķīdinātām vielām, un tā ietekmē ķīmisko līdzsvaru [30-33].

Neskatoties uz to, ka šķīdinātāju polaritātes aprakstīšanai ir ieteiktas dažādas metodes un izveidotas vairākas polaritātes skalas, JŠ polaritātes mērījumiem plaši izmanto UV-VIS absorbcijas spektrus. 1963. gadā par šķīdinātāju polaritātes indikatoru ieteica izmantot cviterjonu pīridīnija N-fenolāta betaīna krāsvielu (Reiharta krāsvielu Nr. 30) (**25a,b**), jo tai tika novērots liels negatīvais solvatochromisms [34,35].



Reiharta krāsvielas Nr. 30 (**25a,b**) redzamās gaismas absorbcijas var izmantot, lai empīriski noteiktu šķīdinātāju polaritātes skalu ( $E_T(30)$  skala). Šīs  $E_T(30)$  vērtības tiek definētas kā betaīna krāsas molārās pāreju enerģijas ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ}$ ), kuras aprēķina pēc formulas:

$$E_T(30) \left( \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) = \frac{28591}{\lambda_{\text{max}} (\text{nm})} \quad (1.1.)$$

$E_T(30)$  skala variē no  $63,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ūdenim kā polārākajam šķīdinātājam līdz  $30,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  TMS kā nepolārākajam šķīdinātājam.

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:

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{šķ.}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{šķ.}) - 30,7}{32,4} \quad (1.2.)$$

$E_T^N$  vērtības ir noteiktas aptuveni 360 šķīdinātājiem, binārajām un pat kvartārām šķīdinātāju sistēmām. Šis šķīdinātāju polaritātes empīriskais parametrs tiek veiksmīgi izmantots šķīdinātāju ietekmes novērtēšanai uz ķīmisko līdzsvaru, reakcijas ātrumu, absorbciju spektru un citās analizēs [36-38].

Pēdējā laikā lielās intereses dēļ par jonu šķīdriem kā jauniem šķīdinātājiem, daudziem no tiem tika noteiktas  $E_T^N$  vērtības. Atkarībā no aizvietotājiem 1. un 3. vietā imidazola ciklā un anjona dabas imidazolija jonu šķīdriem,  $E_T^N$  vērtības imidazolija rindas JŠ mainās no 0,5 līdz 0,7 (1.1. tabula).

1.1. tabula

Dažu jonu šķīdriem un molekulāro šķīdriem  $E_T^N$  vērtības

Vielā	$E_T^N$	Vielā	$E_T^N$	Vielā	$E_T^N$
[Pr <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][SCN]	1,006	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	0,644	[Bu <sub>4</sub> N][BES]*	0,53
[sec-BuNH <sub>3</sub> ][SCN]	1,006	[bmim]Cl	-	[ommim][Tf <sub>2</sub> N]	0,525
<b>Ūdens</b>	<b>1,000</b>	[EtNH <sub>3</sub> ]Cl	0,636	[Bu <sub>4</sub> N][MOPSO]*	0,49
[EtNH <sub>3</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	0,954	[omim][PF <sub>6</sub> ]	0,633	[Et <sub>4</sub> N][NO <sub>3</sub> ]	0,460
[BuNH <sub>3</sub> ][SCN]	0,948	[omim][Tf <sub>2</sub> N]	0,630	<b>Acetonitrils</b>	<b>0,460</b>
[PrNH <sub>3</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	0,923	[omim]Cl	-	[Et <sub>4</sub> N][Cl]	0,454
[Bu <sub>3</sub> NH][NO <sub>3</sub> ]	0,802	[Pr <sub>4</sub> N][CHES]*	0,62	[Hx <sub>4</sub> N][PhCO <sub>2</sub> ]	0,420
<b>Metanols</b>	<b>0,762</b>	[bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	0,620	<b>Acetons</b>	<b>0,355</b>
[bmim][ClO <sub>4</sub> ]	0,684	[Bu <sub>4</sub> N][CHES]*	0,620	<b>Dihlormetāns</b>	<b>0,309</b>
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	0,673	[Pe <sub>4</sub> N][CHES]*	0,58	<b>Dietilēteris</b>	<b>0,117</b>
[bmim][SbF <sub>4</sub> ]	0,673	[bmmim][BF <sub>4</sub> ]	0,576	<b>Toluols</b>	<b>0,099</b>
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	0,669	[bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	0,544	<b>Cikloheksāns</b>	<b>0,006</b>
[bmim][TfO]	0,656	[ommim][BF <sub>4</sub> ]	0,543	<b>Heksāns</b>	<b>0,009</b>
<b>Etanols</b>	<b>0,654</b>	[bmmim][Tf <sub>2</sub> N]	0,541		

\*CHES 2-(cikloheksilamino)etānsulfonāts, BES 2-{bis(2-hidroksietil)amino}etānsulfonāts, MOPSO 2-hidroksi-4-morfolīnpropānsulfonāts.

Alkilaizvietotāja ķēdes garuma palielināšana parasti nedaudz samazina  $E_T^N$  vērtību. Anjonam ir mazāka ietekme uz jonu šķīdriem  $E_T^N$  lielumu nekā alkilgrupas garumam. Salīdzinot imidazolija jonu šķīdriem ar organiskajiem šķīdinātājiem, var teikt, ka tie ir polārāki nekā acetonitrils (0,460), bet mazāk polāri nekā metanols (0,762). Visumā jonu šķīdriem polaritāte ir līdzīga otrējo un pirmējo spirtu polaritātei. Pozitīvi lādēta imidazolija jona C<sub>2</sub>-H saite papildus var darboties kā vāja protona donora saite [39-44].

Reiharta skalas izmantošanas gaitā eksperimentāli tika noteikts, ka JŠ katjonam ir liela ietekme uz betaīna krāsvielas (**25a, b**) krāsu jonu šķīdriem vidē. Vislielākā nozīme ir ūdeņraža saites veidošanai starp betaīna skābekļa atomu un imidazola gredzena C<sub>2</sub>-H saites protoniem. Kristālisko vielu rentgenstruktūras analīze parādīja, ka imidazolija sāļiem tiešām ir spēja veidot ūdeņraža saites un imidazola gredzenam ir raksturīga vēl papildus stipra dipola-dipola mijiedarbība ar citiem anjoniem. Vairākos gadījumos vislielākā mijiedarbība notiek pie C<sub>2</sub>

imidazola gredzenā. Ievadot pat metilgrupu šajā pozīcijā, jonu šķidrums protona donorās īpašības pilnīgi neizzūd.

Apkopojot iegūtos novērojumus par imidazolija rindas jonu šķidrumiem, var secināt, ka šiem JŠ piemīt protonu donorās īpašības, līdzīgi kā spirtiem, bet to nukleofilitāte ir daudz zemāka. Tāpēc JŠ ir unikāli šķīdinātāji, jo parasti tik zema nukleofilitāte ir vairāk raksturīga nepolārajiem šķīdinātājiem [39].

Polaritātes noteikšanai ar spektroskopijas metodi var izmantot arī citas vielas: nitroanilīnu, pirēnu, Nīlas sarkano u.c. [24,41,45-47], tomēr to lietošana nav guvusi tik lielu speciālistu atzinību kā Reiharta skalas izmantošana.

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

Jonu šķidrumu polaritātes raksturošanai reizēm sekmīgi izmanto arī Kamleta-Tafta parametrus  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$ . Parametrs  $\alpha$  raksturo šķīdinātāja aciditāti (ūdeņraža saišu donorās īpašības),  $\beta$  - šķīdinātāja bazicitāti (ūdeņraža saišu akceptorās īpašības), savukārt parametrs  $\pi^*$  raksturo šķīdinātāja polaritāti un polarizējamību [48,49].

#### $\alpha$ vērtības

$\alpha$  vērtības lielākā mērā ir atkarīgas no katjona dabas, bet tajā ir vērojama arī neliela anjona ietekme.  $[\text{bmim}]^+$  katjoniem šīs vērtības ir augstas, jo visi trīs imidazolija gredzena H atomi uzrāda skābas īpašības, un tāpēc JŠ lielā mērā uzrāda elektronakceptorās īpašības (H saišu donorās īpašības) attiecībā pret izšķīdināto vielu.  $[\text{bm}_2\text{im}]^+$  katjons uzrāda daudz zemākas  $\alpha$  vērtības, jo imidazolija gredzenā ūdeņraža atoms pie  $\text{C}_2$  atoma ir aizvietots ar metilgrupu; tādējādi samazinās skābo ūdeņraža atomu skaits un līdz ar to samazinās kopējā katjona aciditāte. Augstas  $\alpha$  vērtības ir arī  $[\text{RNH}_3]^+$  sāļiem, jo to katjons satur relatīvi skābas N-H saites.

#### $\beta$ vērtības

Kamleta-Tafta parametrs  $\beta$  raksturo šķīdinātāja bazicitāti. JŠ šīs vērtības, galvenokārt, nosaka anjons. Ja anjons ir stipras skābes konjugētā bāze, tad  $\beta$  vērtības ir zemas, salīdzinot ar citiem šķīdinātājiem. JŠ parametra  $\beta$  vērtības pārsvarā nav lielākas par acetona  $\beta$  skaitlisko lielumu (0,539) un ir salīdzināmas ar acetonitrilu (0,370), kas tiek uzskatīts par elektronu pāru donoru šķīdinātāju. JŠ  $\beta$  vērtības parasti ir apgriezti proporcionālas ar konkrēto anjonu saistītās skābes stiprumam.

#### $\pi^*$ vērtības

Visu JŠ  $\pi^*$  vērtības ir augstas, salīdzinot ar organiskajiem šķīdinātājiem. Kaut gan starpības starp šīm vērtībām nav lielas, tomēr ietekme ir manāma gan katjonam, gan anjonam atsevišķi. Visiem  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  anjonu saturošiem JŠ šīs vērtības ir zemas.  $[\text{bmim}]^+[\text{X}]^-$  tās vērtības ir zemākas salīdzinoši ar  $[\text{bm}_2\text{im}]^+[\text{X}]^-$  (vienādi anjoni), un  $[\text{bmPy}][\text{Tf}_2\text{N}]^-$  šī vērtība ir viszemākā [41,44,50].

f) šķīdība.

JŠ var panākt dažādus šķīdības rādītājus, mainot katjonus un anjonus. Piemēram, nomainot hlorīdanjonus pret heksafluorfosfāta jonu, var pilnībā izmainīt JŠ šķīdību ūdenī. Ja hlorīdi ir ūdenī šķīstoši, tad heksafluorfosfāti ar ūdeni pat nejaucas. Līdzīgi var operēt ar lipofilitāti, tikai tad izmaiņas veic JŠ katjona alkilgrupā. JŠ parasti nejaucas ar alkāniem un citiem mazpolāriem organiskiem šķīdinātājiem (diētilēteri, etilacetātu, u. c.) un tādējādi var tikt izmantoti divfāžu sistēmās [22,26].

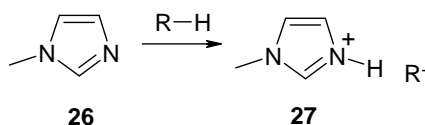
#### 1.1.4. Jonu šķīdumu iegūšana

Jonu šķīdumu iegūšanas metodes var iedalīt divās lielās grupās:

- 1) katjona izveidošana;
- 2) anjona apmaiņas reakcijas.

**Katjona izveidošana.** Katjonu jonu šķīdumos var izveidot, izmantojot amīna **protonēšanu** ar brīvu skābi vai arī kvaternizējot amīnu vai fosfīnu ar alkilējošiem reaģentiem, visbiežāk ar halogēnalkāniem [26].

Piemēram, monoalkilamonija nitrātus vislabāk pagatavot, neitralizējot amīna ūdens šķīdumu ar slāpekļskābi. Pievienojot skābi, amīna šķīdumu parasti dzesē, jo reakcija mēdz būt eksotermiska [26]. Jonu šķīdumus šajos procesos izolē, ūdens pārākumu ietvaicējot vakuumā. Līdzīgi gatavo tetraalkilamonija sulfonātu, sajaucot tetraalkilamonija hidroksīda un sulfonskābes ekvimolārus daudzumus.

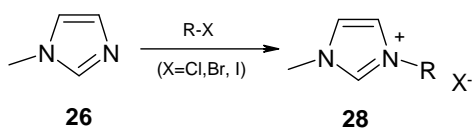


Lai nodrošinātu jonu šķīdumu tīrību, tos izšķīdina acetonitrilā vai tetrahidrofurānā, maisa ar aktivēto ogli 24 stundas un beigās organisko šķīdinātāju ietvaicē vakuumā. Līdzīgi iegūst 1-alkilimidazolija hlorīdu, nitrātu un tetrafluorborātu [26].

**Alkilēšanas** procesam ir priekšrocības, jo:

- ir pieejami dažādi halogēnalkāni un
- aizvietošanas reakcijas parasti notiek mērenās temperatūrās [51].

Amīnu un fosfīnu kvaternizēšana ar halogēnalkāniem ir pazīstama jau ilgu gadus. Parasti reakcijas veic ar hloralkāniem, bromalkāniem un jodalkāniem, pie tam reaģēt spēja pieaug rindā  $\text{R-Cl} < \text{R-Br} < \text{R-I}$ , kas saskan ar parasti novēroto nukleofilās aizvietošanas reakcijas gaitu.



Kvaternizācijas reakcijas norit ļoti viegli, maisot amīnu (vai fosfīnu) un vajadzīgo halogēnalkānu paaugstinātā temperatūrā. Reakcijas temperatūra un laiks ir atkarīgi no izmantotā halogēnalkāna veida. Vispārīgā iegūšanas metode ir līdzīga tādiem amīniem kā piridīns, izohinolīns, 1-metilpirolidīns un trialkilamīni, kā arī fosfīni. Halogēnalkānu reaģētspēja samazinās, palielinoties alkilķēdes garumam. Reakcijas ar jodalkāniem parasti veic istabas temperatūrā. Reakciju veic slāpekļa vai citas inertās gāzes atmosfērā, lai izslēgtu ūdens un O<sub>2</sub> piekļūšanu kvaternizācijas laikā. Reakciju var veikt arī bez šķīdinātāja, jo reaģenti parasti ir šķidri un savstarpēji jauca, bet izveidotie kvaternizētie amonija sāļi ar izejvielām nejauca. Biežāk gan reakcijās izmanto šķīdinātāju, piemēram, toluolu, 1,1,1-trihloretānu, alkilhalogēnīdus. Visos gadījumos pēc reakcijas šķīdinātāju var atdalīt, destilējot vakuumā. Iegūto sāli parasti žāvē vakuumā. Alkilēšanas reakcijās jāņem vērā, ka reakcijas produkti mēdz būt ļoti higroskopiski. Nav ieteicams arī šos sāļus žāvēt temperatūrās, kas augstākas par 80 °C, jo kvaternizācijas reakcijas tomēr ir apgriezeniskas. Jonu šķidrums ir cietas vielas istabas temperatūrā, bet ir daudzi, kuri istabas temperatūrā tiešām ir viskozi šķidrums – jonu šķidrums, piemēram, 1-metil-3-oktilimidazolijs sāls [26,52-55].

Lai pagatavotu jonu šķidrumus, izmanto arī vienkāršotas termiskās reakcijas, piemēram, lieto mikroviļņu starojumu bez šķīdinātāja. Šādos apstākļos reakciju var veikt ļoti īsā laikā (dažās minūtēs), un reizēm izdotas palielināt reakciju iznākumus [56-61].

Kvaternizēšanas reakcijas starp 1-alkilimidazolu un metiltriflātu, metiltozilātu u.c. reaģentiem arī var izmantot jonu šķidrumu pagatavošanai. Labas aizejošās grupas (triflāta un tozilāta anjoni) nozīmē to, ka reakcijas var izpildīt pat istabas temperatūrā. Tas ir ērti, kad reakcijas ir jāveic inertas gāzes atmosfērā, jo alkiltriflāti un tozilāti ir ļoti jutīgi pret hidrolīzi. Reakcijas beigās ir svarīgi aizvērt no reakcijas vides visas izejvielas, mazgājot produktu ar piemērotu šķīdinātāju (parasti ar etilacetātu vai 1,1,1-trihloretānu), vai arī visu šķidro fāzi atdestilējot vakuumā [26].

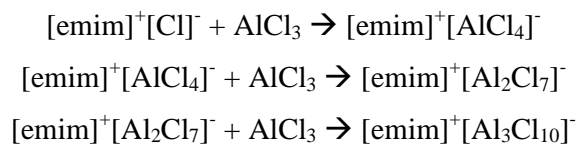
**Anjona apmaiņas reakcijas.** Jonu šķidrumu pagatavošanas anjona apmaiņas reakcijas var iedalīt divās kategorijās: iegūto jonu šķidrumu sajaukšana ar Luisa skābēm, radot kompleksos anjonus, un jonu šķidrumu veidošanās, apmainot anjonus.

a) Iegūto jonu šķidrumu sajaukšana ar Luisa skābēm.

1951. gadā amerikāņu zinātnieki pirmo reizi sintezēja sāli, kurš istabas temperatūrā bija šķidrums, reaģējot 1-butilpiridīnija hlorīdam ar AlCl<sub>3</sub> molārās attiecībās 1:2. Vēlāk tika iegūti



daudzi hloralumināti, kuri saturēja 1-alkilpiridīnija un [Rmim]<sup>+</sup> katjonus. Šādas pārvērtības parādītas reakcijā starp [emim][X] un AlCl<sub>3</sub>.



Kad [Rmim][X] ir lietots molārā pārkumā pret AlCl<sub>3</sub>, jonu šķidrums ir bāzisks, savukārt, ja molārā pārkumā ir AlCl<sub>3</sub>, tad jonu šķidrums ir skābs. Hloralumināti nav vienīgie pārstāvji, kuri pagatavoti šādā veidā. Ir izmantotas arī citas Luisa skābes: EtAlCl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, CuCl un SnCl<sub>2</sub> [26].

b) Jonu šķidrumu veidošanās, apmainot anjonus.

1992. gadā tika pagatavots pirmais jonu šķidrums, [emim][BF<sub>4</sub>], apmaiņas reakcijas ceļā starp [emim][I] un AgBF<sub>4</sub> metanola šķīdumā. Šim jonu šķidrumam kušanas temperatūra ir 12 °C. Radušos sudraba jodīdu, kuram ir zema šķīdība, nofiltrē. Sintēzei var izmantot arī NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> acetonā. Šī metode ir visefektīvākā, lai sintezētu ūdenī šķīstošus jonu šķidrumus [3]. Pirmais ūdenī nešķīstošais jonu šķidrums tika pagatavots divus gadus vēlāk – [emim][PF<sub>6</sub>] un to sintezēja, izmantojot [Rmim][X] reakciju ar HPF<sub>6</sub> ūdens šķīdumā [16,62]. Šim sālim kušanas temperatūra ir 60 °C. Kopš tā laika tiocianātu, nonafluorbutānsulfonātu, trifluoracetātu u.c. anjonus saturošus JŠ arī pagatavo apmaiņas reakcijas ceļā [3].

Apmiņas reakcijas var veikt organiskā šķīdinātājā, tādā kā metilēnchlorīds vai acetons. Šajos šķīdinātajos izejviela pilnīgi neizšķīst, un reakcijas maisījums ir suspensija. Metilēnchlorīda gadījumā reakcijas partnerus maisa 24 stundas, bet acetonā - 72 stundas istabas temperatūrā [3,63].

### 1.1.5. Jonu šķidrumu attīrīšana

Jonu šķidrumu attīrīšana jau ilgāku laiku ir nopietna problēma, par kuru daudz rakstīts, bet kura vēl aizvien nav atrisināta. Lai pagatavotu piemērotus [Rmim]<sup>+</sup> rindas sāļus, ir nepieciešams veikt sekojošas operācijas:

- 1) 1-metilimidazols pirms lietošanas jādestilē vakuumā no NaOH,
- 2) halogēnalkānus vispirms mazgā ar koncentrētu sērskābi, pēc tam neitralizē ar NaHCO<sub>3</sub> šķīdumu, vēlāk mazgā ar dejonizēto ūdeni un tikai pēc tam pārdestilē.

Visiem šķīdinātājiem, kurus izmanto kvaternizācijai vai anjona apmaiņas reakcijās, jābūt sausiem un pārdestilētiem. Ja tas netiek izdarīts, bieži vien grūti iegūt bezkrāsas jonu šķidrumu. Gadījumos, kad jonu šķidrumu krāsa ir mazsvarīga, halogēnalkānu mazgāšana nav nepieciešama. Dažkārt ir ļoti svarīgi, lai jonu šķidrums būtu bezkrāsas viela, un tad JŠ krāsu var samazināt, ja:

- visas izejvielas ir attīrītas, tā kā tas aprakstīts augstāk tekstā,

- visi trauki ir sausi,
- kvaternizācijas reakcijas notiek inertas gāzes atmosfērā.

Reakcijas temperatūrai jābūt iespējami zema (ne augstākai par 80 °C hlorīdiem un vēl zemākai bromīda un jodīda rindas sāļiem).

Ja jonu šķīdumam vienalga saglabājās krāsojums, tad JŠ šķīdumus kādā šķīdinātājā ir iespējams attīrīt, sākumā šķīdumu maisot ar aktivēto ogli, pēc tam izlaižot caur mazu kolonnu ar neitrālu vai skābu alumīnija oksīdu [26]. Aktīvās ogles pievienošana bieži vien tiek rekomendēta, lai atkrāšotu jonu šķīdumu pēc sintēzes, jo krāsainie piemaisījumi parasti adsorbējas uz aktīvās ogles virsmas. Jonu šķīdumu maisīšana ar šo ogli palīdz paaugstināt jonu šķīdumu caurspīdīgumu redzamajā spektra daļā, bet metode neder, lai iegūtu caurspīdīgu materiālu spektra ultravioletajā daļā [64].

Visnozīmīgākais piemaisījums jonu šķīdumos parasti ir ūdens [65-67]. Ūdens vienlaikus ir viens no visgrūtāk atdalāmajiem šķīdinātājiem, un, lai to aizvāktu prom, bieži rekomendē jonu šķīdumu vakuumā sildīt apmēram 70 °C dažas stundas. Tas nozīmē, ka pirms lietošanas visi jonu šķīdumi ir rūpīgi jāžāvē. Ja ūdens daudzums ir svarīgs, to mēdz kvantitatīvi noteikt ar Karla Fišera titrēšanas metodi [26].

Jonu šķīdumi tiek saukti arī par izkausētiem sāļiem (angl.- molten salts), un sāļus mēdz attīrīt kristalizējot. Šai lieliskajai attīrīšanas metodei traucē fakts, ka daudzi jonu šķīdumi ir viskozi šķīdumi istabas temperatūrā vai pat temperatūrās, kas zemākās par istabas, un tāpēc tos ir ļoti grūti pārkristalizēt [64].

Kolonnas šķīduma hromatogrāfiju ar alumīnija oksīdu (dažreiz ar silikagēlu) kā stacionāro fāzi bieži vien rekomendē jonu šķīdumu attīrīšanai. Tomēr šāda metode nav ieguvusi vispārpieņemtu atzinību [64].

No teiktā izriet, ka perspektīvākais ceļš labas kvalitātes jonu šķīdumu iegūšanai tomēr ir to sintēze no maksimāli tīrām izejvielām pašos maigākajos iespējamajos reakciju apstākļos, nevis jonu šķīdumu attīrīšana.

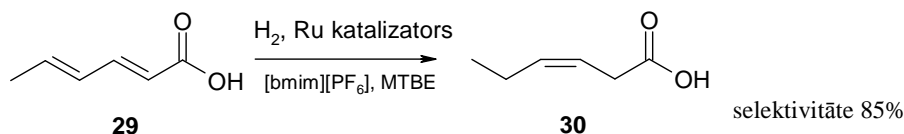
Nobeidzot jāsaprot, ka jonu šķīdumu iegūšana mūsdienās vairs nav problēma un ka tiešām var izgatavot katrai konkrētai organisko vielu pārvērtībai paredzēto pašu labāko jonu šķīdumu.

### **1.1.6. Jonu šķīdumu izmantošana organiskajā sintēzē**

Jonu šķīdumi var tikt izmantoti kā reakcijas vide gan organiskā, gan neorganiskā sintēzē. Daudzi JŠ ir pagatavoti un tos veiksmīgi izmanto kā šķīdinātājus dažādās reakcijās, tādās kā Dīlsa-Aldera [68-71], Fridela-Kraftsa [11,72,73], Heka [21,74,75], hidrogenēšanas, oksidēšanas, alkilēšanas, hidroformilēšanas, esterificēšanas, dimerizācijas [21,73,76,77] un polimerizācijas

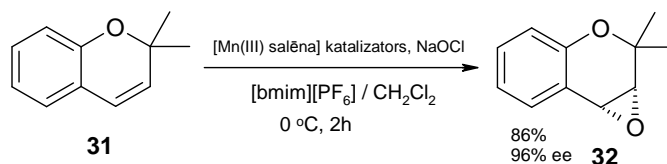
reakcijās [78], kā arī visdažādākās katalītiskās vielu pārvērtībās [79-82]. Jš izmantošana bieži dod labāku selektivitāti, iznākumus un reakcijas ātrumu nekā molekulārie šķidrums - organiskie šķīdinātāji.

Ļoti labs hidrogenēšanas reakcijas piemērs ir jonu šķidruma un metil-*tert*-butilētera vidē sorbīnskābes (**29**) stereoselektīvā hidrogenēšana rutēnija katalizatora klātbūtnē.

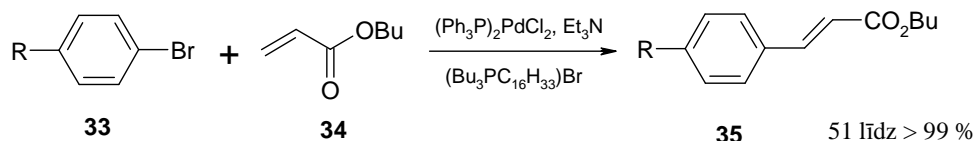


Selektīvās reakcijas produkts *cis*-3-heksēnskābe (**30**) veidojas ar 85 % selektivitāti [1].

Tā kā jonu šķidrums ir stabils, tie veiksmīgi tiek izmantoti katalītiskā oksidēšanā. 2,2-Dimetilhromēna (**31**) oksidēšana ar Mn(III) salēna kompleksu maisījumā ar [bmim][PF<sub>6</sub>] un CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> notiek jau pēc 2 stundām ar iznākumu 86% un stereoselektivitāti 96%. Bez jonu šķidruma reakcija ilgst 6 stundas [73].

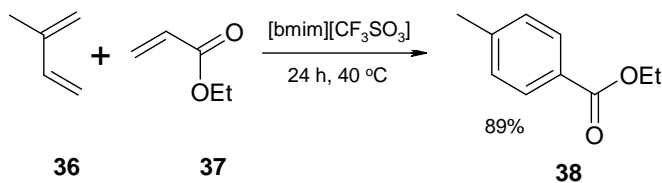


Populārās palādijs katalizētās Heka reakcijas arī ir veiksmīgas jonu šķidrumsos [73].

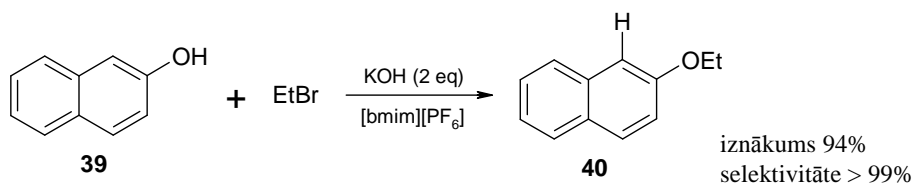


Citas organisko vielu reakcijas (Dīlsa-Aldera, Frīdela-Kraftsa, alkilēšanas, halogenēšanas u.c. reakcijas) arī daudzkārt veiktas jonu šķidrumsos.

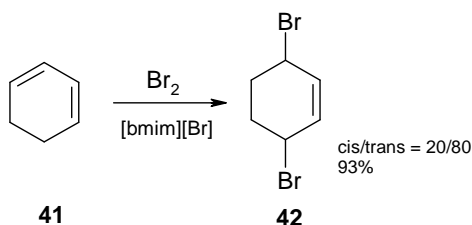
Dīlsa-Aldera reakcija ir viena no svarīgākajām reakcijām organiskajā sintēzē, kur vienā stadijā var iegūt divas oglekļa-oglekļa saites. Tai ir liela nozīme dabas produktu un dažādu farmaceitisko vielu sintēzē. Izrādījās, ka jonu šķidrums ir ļoti efektīva vide šai reakcijai. Reakcijas iznākums un selektivitāte ir augstākas nekā citos šķīdinātājos [73].



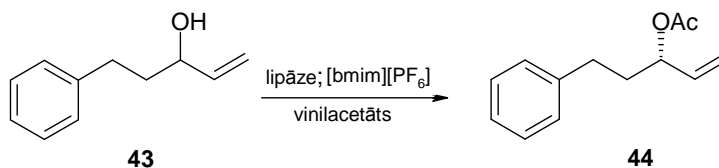
Regioselektīvai ambidento anjonu alkilēšanai jonu šķidrumsos ir daudz priekšrocību, salīdzinājumā ar reakcijām tradicionālajos šķīdinātājos. Reakcijas notiek ātrāk, selektīvāk, un produkti ir viegli izdalāmi no reakcijas maisījuma. 2-Naftola (**39**) alkilēšanas reakcijā [bmim][PF<sub>6</sub>] vidē rodas 2-etoksinaftalīns (**40**) pat ar 99% selektivitāti [73].



Dažādi jonu šķidrums – [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][Br], [bmim][Cl] – tika izpētīti kā laba alternatīva toksiskajiem šķīdinātājiem stereoselektīvai alkēnu un alkīnu halogenēšanai.



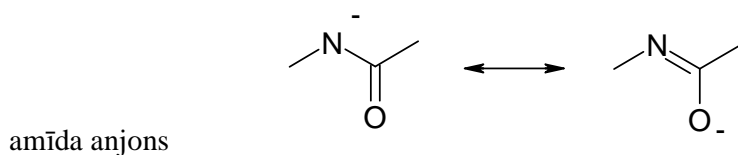
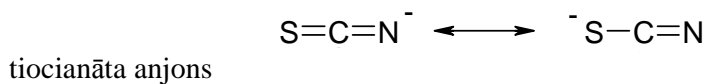
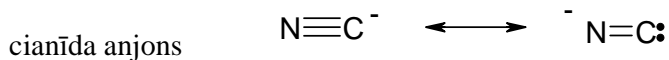
Pēdējā laikā daudz uzmanības arī veltīts enzīmu (fermentu) katalizētām reakcijām jonu šķīdumos. Tika atklāts, piemēram, ka lipāzes ir labi biokatalizatori organiskajās reakcijās jonu šķīdumos. Tā enantioselektīvas acilēšanas gadījumā lipāzes klātbūtnē [bmim][BF<sub>4</sub>] vidē no spirta **43** rodas *trans*- produkts (**44**) ar > 90% selektivitāti [1,73].



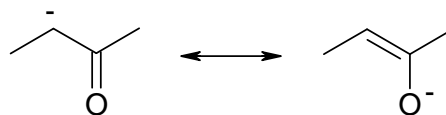
## 1.2. Ambidentie anjoni

Ambidentie anjoni ir anjoni ar divām vai vairākām reaģēt spējīgām vietām. Ambidentiem anjoniem parasti var uzrakstīt divas vai vairākas rezonanses formas, kurās nedalītais elektronu pāris var atrasties uz dažādiem atomiem. Atkarībā no reakcijas apstākļiem, šādi ambidentie nukleofilie atomi var reaģēt ar elektrofilajiem reaģentiem dažādās vietās, izveidojot atšķirīgus produktus.

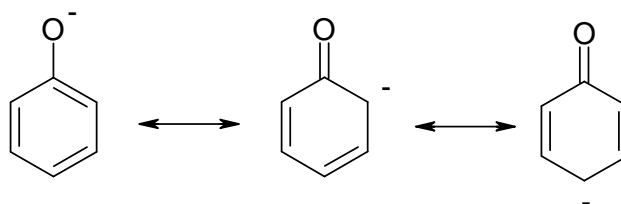
Spilgtākie ambidento nukleofilo anjonu piemēri ir šādi:



enolāta anjons



fenolāta anjons,



kā arī nitrījoni, nitrosavienojumu, oksīmu, dialkilsfosfītu, dialkilsfosfātu, daudzu heterociklisko savienojumu (pirola, indola, 2-hidroksipiridīna, hidroksipirimidīnu utt.) anjoni un citi [83].

Ambidento anjonu reaģēt spējīgie centri veido vienotu konjugēto sistēmu, un tādā veidā jona negatīvais lādiņš ir sadalīts starp vairākiem atomiem, kuri var veidot kovalentas saites ar elektrofilajiem reaģentiem. Tomēr, kā likums, lielākā negatīvā lādiņa daļa atrodas uz viena nukleofilā atoma, parasti uz elektronegatīvākā. Tajā pat laikā atomam ar mazāku elektronegativitāti bieži vien piemīt lielāka polarizējamība.

Neraugoties uz to, ka vienam donora atomam ir lielāks elektronu blīvums nekā citam, reakcijas ar elektrofilajiem reaģentiem ne vienmēr notiek tajā vietā, kur ir lielākais elektronu blīvums. Bieži gadās, ka kovalentā saite veidojas ar mazāk elektronegatīvo atomu. Šo parādību sauc par reaģētspējīgā centra pārnesi. Tas nav saistīts tikai ar negatīvā lādiņa izkliedi anjonā, bet arī ar konjugētās sistēmas spēju pārbīdīt elektronu blīvumu, piemēram, sekojošā veidā [83]:



Pēdējo ietekmē virkne faktoru: anjona uzbūve, šķīdinātājs, ar anjonu saistītais katjons u. c.

### 1.2.1. Termodinamiski un kinētiski kontrolējamās reakcijas

Aplūkojot faktorus, no kuriem ir atkarīgs ambidento anjonu reakcijas virziens, jāizdala termodinamiski un kinētiski kontrolējamās reakcijas.

Kinētiski kontrolējamās reakcijās produktu sastāvs ir atkarīgs no ambidentā anjona donortoma nukleofilitātes attiecībā pret elektrofilo reaģentu [83].

1. a) stipri polāri elektrofilie reaģenti veido saiti ar atomu, kuram piemīt vislielākais elektronu blīvums;  
b) vāji polāri elektrofilie reaģenti veido saiti ar vieglāk polarizējamo atomu ambidentā sistēmā.

2. Atomi ar lielāku elektrona blīvumu var būt ekranēti ar katjoniem un / vai polāriem šķīdinātājiem. Īpaši liela ietekme ir šķīdinātājiem, kuri spēj veidot ūdeņraža saites [84].

Termodinamiski kontrolējamo reakciju gadījumā, neatkarīgi no reakcijas mehānisma, veidojas termodinamiski stabilākais savienojums. Produkta rašanās enerģija ir stabilitātes nosacījums.

Termodinamiskā kontrole ir spēkā tad, kad elektrofilā reaģenta mijiedarbība ar ambidento anjonu ir apgriezeniska reakcija. Šādā gadījumā produktu sastāvs vairs nav atkarīgs no ambidentā anjona donortoma nukleofilitātes vien, bet arī no tā bazicitātes attiecībā pret to atomu, pie kura notiek aizvietošana. Elektrofilais reaģents vairāk veido saiti ar to ambidentā nukleofila atomu, kuram piemīt lielāka bazicitāte attiecībā pret protonu. Bazicitāte pret protonu samazinās rindā:  $C > N > O > S$ . Piemēram, nitrījona N-alkilēšanas produkts (nitroalkāns) ir termodinamiski stabilāks, nekā O-alkilēšanas produkts (attiecīgais alkilnitrīts) [83].

Termodinamisko kontroli arī novēro gadījumos, kad temperatūra ir tik augsta, ka kinētiski kontrolējamās reakcijās produkts vai nu sadalās par izejvielām, vai ar to notiek citas pārvērtības.

Kādos gadījumos var sagaidīt termodinamisko kontroli reakcijās ar elektrofilajiem reaģentiem? Tas visbiežāk notiek, kad strādā ar stabiliem katjoniem un kā starpprodukts veidojas relatīvi stabils katjons. Pie stabiliem katjoniem pieder, piemēram, triarilkarbonija joni, karbonija joni, kuri rodas Manniha reakcijā, arildiazonija joni u.c. Termodinamisko kontroli pastiprina arī anjona stabilitātes palielināšana [84].

### 1.2.2. Ambidento anjonu reaģēt spējīgo centru nukleofilitāte

Nukleofilitāte ir elektronu donora (nukleofila) reakcijas dalībnieka reaģēt spēja aizvietošanas reakcijās. Nukleofilitāti nosaka vairāki faktori. Galvenie no tiem ir bazicitāte, polarizējamība, kā arī  $\alpha$ -efekts (nedalīto elektronu pāru esamība). Liela nozīme ir arī elektrofilajam atomam, pie kura notiek aizvietošana. Pagaidām vēl nav iespējams kvantitatīvi novērtēt ambidento anjonu donortoma reaģēt spēju, bet var tīri kvalitatīvi novērtēt anjona atomu nukleofilitāti attiecībā pret noteikto elektrofilo reaģentu. Šim nolūkam ir piemērots cieto un mīksto skābju un bāzu princips (CMSB princips) [83].

Atbilstoši CMSB principam, bāzes (elektronu donori jeb nukleofīli) var iedalīt divās grupās: cietās un mīkstās bāzes (dažas tomēr ieņem starpstāvokli starp šiem robežgadījumiem). Analogiski skābes (elektronu akceptori jeb elektrofilī) iedala divās grupās: cietās un mīkstās skābes, pie kam atkal dažas no tām atrodas pa vidu starp skaidri definētajām.

Cietās bāzes ir elektronu donori ar lielu elektronegativitāti, zemu polarizējamību, stabilas pret oksidēšanu; cietās bāzes stipri piesaista savus valences elektronus. Mīkstās bāzes ir elektronu donori ar zemu elektronegativitāti, lielu polarizējamību, tās viegli oksidējas, mīkstās bāzes vāji piesaista savus valences elektronus.

Cietās skābes ir elektronu akceptori ar lielu elektronegativitāti, zemu polarizējamību; par to ir atbildīgs koncentrētais pozitīvais lādiņš, akceptora atoma mazais izmērs un nedalītā elektronu pāra trūkums. Mīkstās skābes ir elektronu akceptori ar zemu elektronegativitāti, lielu polarizējamību; par to atbild mazais pozitīvais lādiņš (vai tā pilnīgs trūkums), akceptora atoma lielais izmērs un nedalītā elektronu pāra (*p*- vai *d*- elektronu) klātbūtne [83, 85]. Daži mīksto un cieto skābju un bāzu piemēri ir parādīti 1.2. tabulā [85].

1.2. tabula

*Mīkstās un cietās skābes un bāzes*

Cietās bāzes	Mīkstās bāzes	Vidējās bāzes
H <sub>2</sub> O OH <sup>-</sup> F <sup>-</sup> AcO <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ROH RO <sup>-</sup> R <sub>2</sub> O NH <sub>3</sub> RNH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> S RSH RS <sup>-</sup> I <sup>-</sup> R <sub>3</sub> P (RO) <sub>3</sub> P CN <sup>-</sup> RCN <sup>-</sup> CO C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCN <sup>-</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> H <sup>-</sup> R <sup>-</sup>	ArNH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N N <sub>3</sub> <sup>-</sup> Br <sup>-</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>
Cietās skābes	Mīkstās skābes	Vidējās skābes
H <sup>+</sup> Li <sup>+</sup> Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> Cs <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> Cr <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> BF <sub>3</sub> B(OR) <sub>3</sub> AlMe <sub>3</sub> AlCl <sub>3</sub> AlH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> RCO <sup>+</sup> CO <sub>2</sub> HX	Cu <sup>+</sup> Ag <sup>+</sup> Pd <sup>2+</sup> Pt <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup> BH <sub>3</sub> GaCl <sub>3</sub> I <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> Sn <sup>2+</sup> Sb <sup>3+</sup> Bi <sup>3+</sup> BAlk <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> NO <sup>+</sup> GaH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>

CMSB principa pamatkonceptcija ir šāda: cietās bāzes vairāk un labāk sadarbojas ar cietām skābēm, bet mīkstās bāzes – ar mīkstām skābēm. Ciets un mīksts nekādā gadījumā nav tas pats, kas stiprs un vājš.

CMSB principu var veiksmīgi lietot, novērtējot reakcijas ar ambidentajiem nukleofilajiem anjoniem. Kā bija iepriekš teikts, viens no ambidento anjonu atomiem ir elektronegatīvāks par otru, un uz tā, kā likums, koncentrējas lielāka negatīvā lādiņa daļa, kamēr otrs ir vairāk polarizējams. No CMSB principa izriet, ka mazāk elektronegatīvais un vairāk polarizējamais donora atoms ir mīksta bāze, bet elektronegatīvākais atoms ir cieta bāze. Piemēram, nitrīta jonā skābekļa atoms ir ciets, bet slāpekļa atoms ir mīksts attiecīgi, protams, relatīvi viens pret otru.

CMSB princips palīdz paredzēt ambidento anjonu reakcijas virzienu ar dažādiem elektrofilajiem reaģentiem: ambidenta anjona mīksta donora atoms labvēlīgāk sadarbosies ar mīkstu elektrofilu, bet cietais atoms – ar cietu elektrofilu.

Piemēram, 2-hidroksipiridīna alkilēšanas reakcijā *O*-alkilētais produkts rodas vairāk, nekā vaļējos amīdos, jo produkti ir aromātiski. Ar mīkstajiem elektrofilēm notiek *N*-alkilēšana, kamēr Mitsunobu reakcija noved pie *N*-/*O*-alkilproduktu maisījuma vai dod tikai *O*-alkilēto produktu [83].

$S_N1$  reakcijas ar cianīdanjona piedalīšanos ir problemātiskas protonajos šķīdinātājos.  $CN^-$  nukleofilitāte tajos ievērojami samazinās, karbkatjoni, kuri izveidojas šādos apstākļos, parasti reaģē ātrāk ar šķīdinātāju nekā ar  $CN^-$  anjonu. Ir zināms, ka halogēnalkāni reaģē ar sārmezemju metālu un onija cianīdiem, veidojot nitrilus. Pat  $KCN$  reakcijā ar cieto metilēšanas reaģentu dimetilsulfātu veido acetonitrilu. Pēc CMSB principa, labvēlīgāks būtu uzbrukums slāpekļa atomam, bet to nevar izdarīt ar jebkuru alkilējošo reaģentu. Izocianosavienojumi veidojas tikai ar augsti reaģēt spējīgām vielām, kuri reaģē bez aktivējoša aģenta. Izocianīdu (~ 5%) veidošanās ir novērota tikai augstās temperatūrās (> 100 °C). Līdzīgi reakcija pie oglekļa atoma ir atzīmēta arī ar metilmētānsulfonātu metanolā (acetonitrilā, THF, benzolā) kompleksa 18-krauna-6 klātienē [86].

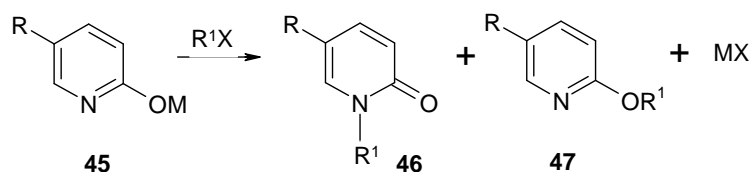
Protams, tas viss nenozīmē, ka donora atoma relatīvā nukleofilitāte ir vienīgais faktors, kurš ietekmē ambidento anjonu reakcijas virzienu. Tālāk būs apskatīti arī citi faktori, tādi kā telpiskie un šķīdinātāju efekti, sāļu klātbūtne un citi [83].

CMSB princips JŠ vidēs pagaidām literatūrā nav aplūkots vai diskutēts.

### 1.2.3. Telpiskie efekti (traucējumi)

Gadījumos, kad viens ambidentā anjona reaģēt spējīgais centrs ir stēriski mazāk pieejams par otru, aizvietotāju telpiskajam faktoram ir liela ietekme uz reakcijas norises virzienu, īpaši, kad alkilējošais reaģents ir telpiski liels [83].

Mainoties alkilķēdes garumam alkilējošā reaģentā (metil→etil→izopropil), pieaug *O*-alkilētā produkta daudzums, piemēram, kad alkilē 2-hidroksipiridīnu un 2-hidroksipirimidīnu. Tas demonstrē faktu, ka pievienošanas reakcijai pie slāpekļa atoma ir lielākas stēriskas prasības nekā pie skābekļa atoma (1.3. tabula).



45 - 47 a R = H; b R = CO<sub>2</sub>Et; c R = NO<sub>2</sub>



Alkilējošā reaģenta efekti uz 2-hidroksipiridīna Na sāli<sup>a</sup>

Substrāts	Alkilhalogenīds, R <sup>1</sup> X	Iznākums, %	Produktu attiecība,%		
			N-alkil- produkts	O-alkil- produkts	Substrāts <sup>b</sup>
<b>45a</b>	MeI	93	95	5	
	EtI	87	69	31	
	<i>i</i> -PrI	90	30	61	9
<b>45b</b>	MeI	68	100		
	EtI	73	78	22	
	<i>i</i> -PrI	84	42	51	7
<b>45c</b>	MeI	100	99	1	
	EtI	100	89	11	
	<i>i</i> -PrI	82	54	46	

<sup>a</sup> reakcijas notiek DMFA, 20<sup>0</sup>C, 24 h; <sup>b</sup> reģenerēts 2-hidroksipiridīns pēc reakcijas.

Mainot aizvietotājus gredzena 5. stāvoklī (no ūdeņraža uz etoksikarbonil- un uz nitrogrupu), pieaug alkilēšanas produkta daudzums pie slāpekļa atoma. Šis relatīvi mazais, bet reālais aizvietotāja efekts novērots alkilēšanas reakcijās tikai ar etil- un izopropilhalogenīdiem, kurās neaizvietots 2-hidroksipiridīns dod ievērojami lielāku O-alkilētā produkta daudzumu [87].

#### 1.2.4. Katjona un sāļu stāvokļa šķīdumā ietekme

Pretjona (katjona) raksturam ir liela ietekme uz ambidentā anjona reakcijas norises virzienu. Pētot ambidento nukleofīlu alkilēšanas reakcijas, tika atrasta nozīmīga kopīga likumsakarība: ambidentā anjona tieksme reaģēt elektonegatīvākajā vietā palielinās ar katjona rādiusa izmaiņu sekojošā rindā: Li<sup>+</sup><Na<sup>+</sup><K<sup>+</sup><Rb<sup>+</sup><Cs<sup>+</sup><NR<sub>4</sub><sup>+</sup>. Bez tam, Li<sup>+</sup> jons vairāk veicina reakciju norisi pie elektronegatīvākā centra nekā Mg<sup>2+</sup> [83]. Piemēram, indola alkilēšanas reakcijā var veidoties N-, C- un dialkilprodukti. 1.4. tabulā parādīti rezultāti, kas iegūti, alkilējot indolāta anjonu ar alilbromīdu tetrahidrofurānā, izmantojot dažādus katjonus [88].

Metāla jona ietekme uz indolāta anjona alkilēšanu ar alilbromīdu<sup>a</sup>

Metāls	Produktu attiecība, %			Iznākums, %
	N-alkil- produkts	C-alkil- produkts	Di-alkil- produkts	
K	93	1	6	85
Na	65	20	15	87
Li	34	55	11	67
Mg	2	90	8	27

<sup>a</sup> reakcija notiek THF, 20<sup>0</sup>C, 16 h.

Līdzīga likumsakarība ir novērota citām ambidentām sistēmām: fenola, naftola, pirola, hidroksipiridīna u.c. anjoniem. Piemēram, 2-hidroksipiridīna sudraba sāls ar alkilhalogenīdiem galvenokārt veido *O*-alkilētos produktus (80%), bet kālija sāls dod tikai atbilstošos *N*-izomērus (73%). Sārnu metālu cianīdi ar alkilhalogenīdiem dod nitrilus ar iznākumu 80-90%. Tajā pat laikā sudraba cianīds veido izocianīdus (izonitrilus). Tātad, ar sārnu metālu katjoniem ambidento anjonu alkilēšana notiek pie atoma, kuram ir zemāks elektronu blīvums, savukārt ar sudraba jonu – pie tā atoma, kuram ir lielāks elektronu blīvums. Šī atšķirība izskaidrojama ar to, ka sudraba joni, pateicoties savai specifiskajai sadarbībai ar halogēnu, palielina karbonija jona (vai karbkatjona) daudzumu pārejas stāvoklī [89].

Tādējādi, ja samazinās katjona rādiuss, samazinās arī reaģēt spēja pie tā centra, kuram ir vislielākais elektronu blīvums, bet  $\text{Li}^+$  un  $\text{Mg}^{2+}$  jonu gadījumā jāreķinās arī ar faktu, ka stipri palielinās katjona cietība [83].

Kā jau minēts iepriekš, sāļus veido ambidentie anjoni un to pretjoni (katjoni), un šķīdumā tie abi pastāv jonu pāru veidā. Sārnu vai sārmzemju metālu katjoni labāk koordinējas ar ambidentā anjona cieto nukleofīlo atomu, kas apgrūtināta reakciju ar šo atomu. Palielinoties katjona cietībai (rādiusa samazināšanās un lādiņa palielināšanās), pastiprinās katjona sadarbība ar centru, kuram ir vislielākais elektronu blīvums, tāpēc būs apgrūtināta reakcija šajā vietā. Rezultātā palielināsies mīkstākā nukleofīlā centra reaģēt spēja [83].

### 1.2.5. Šķīdinātāju ietekme

Šķīdinātājiem ir ievērojama ietekme uz ambidentā anjona reakcijas virzienu. Īsi apskatīsim šķīdinātāja mijiedarbību ar ambidentā anjona - pretjona sistēmu un šādas mijiedarbības ietekmi uz alkilēšanas virzienu.

Pētot ambidento anjonu izturēšanos aprotonajos šķīdinātājos, tika atrasta kopīga likumsakarība: aprotonajos šķīdinātājos polaritātes pieaugums veicina alkilēšanu pie atoma ar lielāko elektronu blīvumu. Izmantojot dipolāros aprotonos šķīdinātājus, piemēram, dimetilformamīdu (DMFA), dimetilacetamīdu (DMAA), dimetilsulfoksīdu (DMSO) u.c., vēl vairāk palielinās reaģenta tieksme reaģēt vietā ar vislielāko elektronu blīvumu. Šāda likumsakarība ir novērojama, alkilējot dažādas ambidentās sistēmas: 2-naftola, pirola, indola, 2-hidroksipiridīna u.c. sāļus.

Ir nepieciešams atzīmēt, ka dipolārie aprotonie šķīdinātāji savā starpā atšķiras ar ietekmi uz ambidentā anjona alkilēšanas virzienu. Aprotonie šķīdinātāji, tai skaitā arī dipolārie, ļoti vāji solvatē anjonus, un tāpēc alkilēšanas reakcijas virziens nav ievērojami atkarīgs no aprotonā šķīdinātāja mijiedarbības ar anjonu, bet ir atkarīgs no lietotā šķīdinātāja spējas solvatēt katjonus.

Palielinot katjona solvatācijas spēju, piemēram, mainot mazpolāru šķīdinātāju pret dipolāro aprotono, palielinās elektronegatīvākā atoma reaģēt spēja substrātā [83].

Protonie šķīdinātāji, piemēram, spirti, neaizvietotie amīdi u.c., ir ūdeņraža saites donori un, atšķirībā no aprotonajiem šķīdinātājiem, ļoti labi solvatē anjonus. Alkilēšana protonajos šķīdinātājos veicina vairāk polarizējamā (mīkstākā) ambidentā anjona centra reaģēt spējas palielināšanos. Šāda protono šķīdinātāju ietekme ir izskaidrojama sekojoši: pateicoties ūdeņraža saitēm, šķīdinātājs efektīvi solvatē elektronegatīvāko atomu, bloķējot reaģenta piekļušanu pie tā, un tāpēc atvieglomas alkilēšana pie mīkstākā atoma. Ir jāatzīmē, ka, pievienojot pat nelielus protono šķīdinātāju daudzumus, pēdējie var būtiski ietekmēt reakcijas virzienu. Vides heterogenitāte un homogenitāte arī ietekmē ambidentā anjona alkilēšanu [83], taču mazākā mērā nekā šķīdinātājs.

2-Hidroksipiridīna pārvērtībās *N*-alkilētais produkts vairāk rodas dimetilformamīdā (DMFA), 1,2-dimetoksietānā, etanolā. *O*-Alkilēšana labāk notiek nepolāros šķīdinātājos: benzolā, heksānā, pentānā. 2-Hidroksipiridīna sudraba sāls alkilēšanas rezultāti ir apkopoti 1.5. tabulā [90].

#### 1.5. tabula

##### 2-Hidroksipiridīna sudraba sāls alkilēšanas rezultāti ar etiljodīdu<sup>a</sup>

Šķīdinātājs	Iznākums, %	<i>N</i> -alkil- produkts	<i>O</i> -alkil- produkts	2- piridons
DMFA	80	20	38	42
DME	90	27	54	19
etanols	91	1	80	19
ēteris	93	1	96	3
benzols	93	0	100	0
heksāns	100	0	100	0

<sup>a</sup> sudraba sāls, 20 °C, 24 h.

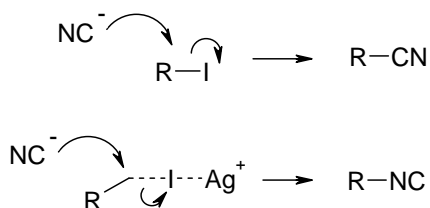
Visi nitrīti (K, Na, Li) ir šķīstoši DMFA un etilēnglikolā, un katrs no tiem kā galveno reakcijas produktu veido nitroalkānus. Kālija nitrīta šķīdību DMFA palielina urīnviela. Litija nitrīts reakcijā ar 1-jodoktānu DMFA dod 57% 1-nitrooktāna, nātrija nitrīts – 60% un kālija nitrīts – 58%. Etanolā, metanolā, acetonā, 1,2-dimetoksietānā un piridīnā litija nitrīts ir šķīstošs, un reakcija notiek ar nitrosavienojuma rašanos; nātrija un kālija nitrīti šajos šķīdinātājos nav šķīstoši, un tāpēc reakcija nenotiek. Visi trīs nitrīti nav šķīstoši dietilēterī, acetonitrilā, dioksānā un THF, un reakcijas šajos šķīdinātājos nenotiek. Ūdenī nitrīti ir šķīstoši, bet halogenīdi – nešķīstoši, un tāpēc reakcijas atkal nenotiek [91]. Savukārt sudraba nitrīts maz polārajā šķīdinātājā – dietilēterī alkilējas pie skābekļa atoma. Tādējādi nitrītu alkilēšanas gadījumā lielākā ietekme ir alkilējošā reaģenta dabai nekā šķīdinātāja ietekmei [83].

Stipri liela ietekme indola anjona alkilēšanas reakcijās ir šķīdinātājam. Indola gadījumā šāda ietekme ir līdzīga tai, ko novēro citiem ambidentiem anjoniem. Polārajos šķīdinātājos, tādus kā DMFA, DMSO un HMPT, alkilēšana galvenokārt notiek pie slāpekļa atoma. Vienīgi, alkilējot brommagnija indolātu DMF vai DMSO šķīdumos, veidojas C-alkilprodukts, bet HMPT vidē veidojas C- un N- produktu maisījums. THF ir aprotons šķīdinātājs, bet tā zemās polaritātes dēļ, salīdzinājumā ar citiem aprotoniem dipolāriem šķīdinātājiem, arī tajā rodas C- un N- produktu maisījums [88].

### 1.2.6. Alkilējošā reaģenta elektrofilitātes ietekme

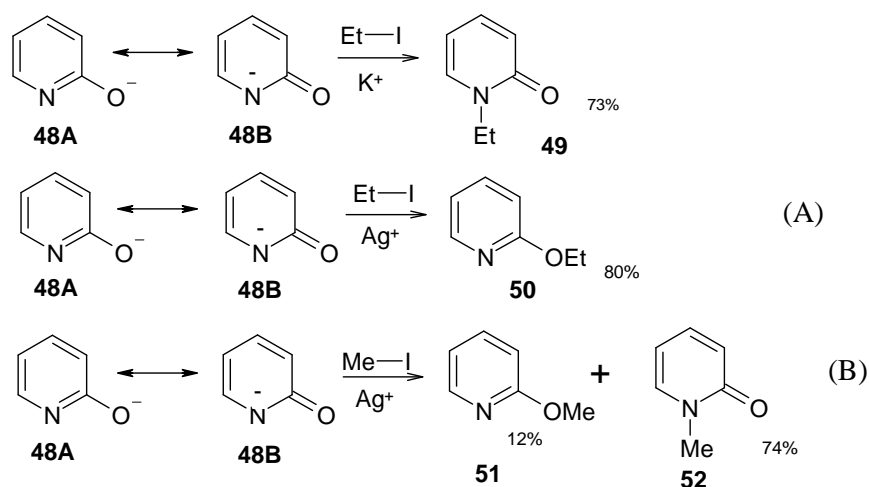
Alkilējošā reaģenta elektrofilitāte arī atstāj iespaidu uz reakcijas virzienu. Kornblūms piedāvāja savam laikam pārliecinošu teoriju, proti, domu, ka ambidentais anjons reaģē ar elektrofīlajiem reaģentiem pēc S<sub>N</sub>1 tipa mehānisma, un pārējas stāvokļa enerģijas palielinājums paaugstina elektronegatīvākā atoma reaģēt spēju. S<sub>N</sub>2 tipa aizvietošanas reakcijas mehānisma pārējas stāvokļa enerģijas palielinājums noved pie saites veidošanās ar mazāk elektronegātīvo atomu. Tomēr, izmantojot elektrofīlos reaģentus, kuriem ir tieksme reaģēt pēc S<sub>N</sub>1 tipa mehānisma, reakcijas raksturs ar ambidentajiem nukleofīliem nav līdz galam skaidrs, jo bez alkilētāja reaģenta struktūras ietekmes pastāv vēl citi faktori, kuri ietekmē reakcijas mehānismu. Pati lielākā loma starp tiem ir šķīdinātāja dabai [83].

Alkilhalogenīdi un it sevišķi alkiljodīdi vairumā gadījumu ir mīkstie elektrofīlie reaģenti. Tie reaģē ar nukleofīlajiem substrātiem parasti pēc S<sub>N</sub>2 tipa reakcijas mehānisma. Reakcijā ar cianīda joniem alkilhalogenīdi vairāk sadarbojas ar mīksto oglekļa atomu cianīda jonā, veidojot nitrilu:



Luisa skābes (Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) pievienošana palīdz atraut no reaģenta halogenīda jonu, un tas palielina pozitīvo lādiņu uz oglekļa atoma, kurš vienlaikus kļūst cietāks. Rezultātā alkilējas cietākais slāpekļa atoms, veidojot izocianīdu, kā tas parādīts otrajā reakcijā augstāk. Reakcijas mehānismam šādā gadījumā vairāk piemīt S<sub>N</sub>1 raksturs [86].

Citā piemērā teikto apstiprina ambidentā 2-hidroksipiridīna anjona (**48**) alkilēšana.



Kālija jons nespēj koordinēt joda atomu vai jodīda anjonu, un tāpēc reakcija notiek pēc  $S_N2$  tipa mehānisma, alkilējoties mīkstākajam slāpekļa atomam. Savukārt sudraba jonam piemīt laba spēja saistīt jodīda anjonu, un reakcija notiek pēc  $S_N1$  tipa reakcijas mehānisma. Šajā gadījumā alkilēšana notiek pie cietākā skābekļa atoma.

Salīdzinot augstāk skatāmās reakcijas (A) un (B), ir redzams, ka, alkilējot 2-hidroksipiridīna anjonu ar MeI sudraba katjona klātbūtnē, veidojas 74% *N*-metilprodukta. Alkilēšana ar EtI dod lielāku *O*-alkilprodukta daudzumu (80%). No tā var izdarīt vēl papildus secinājumu, ka etilgrupa labāk stabilizē pozitīvo lādiņu nekā metilgrupa [83]. Tāpēc Kornblūma idejas vispārīgi var formulēt šādi: pozitīvā lādiņa palielināšana elektrofilajā centrā (piemēram, uz oglekļa atoma), kā arī polaritātes samazināšana palielina reakcijas tieksmi noritēt pie elektronegatīvākā ambidentā anjona atoma. Citiem vārdiem var pateikt, ka alkilējošā reaģenta elektrofilitātes palielināšana veicina lielāku ambidentā anjona cietākā donortoma reaģēt spēju [83].

Alkilējot indola nātrija sāļus tetrahidrofurānā (THF), pieaug *C*-alkilētā produkta daudzums, bet samazinās *N*-alkilētais produkts, pārejot no pirmējiem pie otrējiem, tālāk pie trešējiem alkilhalogenīdiem. 1.6. tabulā parādīti nātrija indolāta alkilēšanas rezultāti ar dažādiem alkilbromīdiem (kuros atšķiras alkilķēdes garums un sazarojums) [92].

1.6. tabula

Indola anjona alkilēšanas rezultāti ar dažādiem alkilbromīdiem tetrahidrofurānā <sup>a</sup>

Alkilbromīds	Laiks, h	Produktu attiecība, %			
		indols	<i>N</i> -alkil- produkts	<i>C</i> -alkil- produkts	Di-alkil- produkts
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	1,5	7	81,5	2	9,5
	3	5,5	85	2	7,5
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	1	18,5	72	3,5	6,3
	3	11	78	3,4	7,6
	24	7,5	81,7	3,3	7,5
izo-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	1	38,6	54,6	4	2,8

	3	19,2	72,5	3,9	4,4
	24	11,5	79,5	3,7	5,3
<i>sec</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	1	68	20,7	9,5	1,8
	3	51	33	11,7	4,3
	24	24	51,5	13	10,5
	48	23,8	52,7	13,1	10,4
<i>sec</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	1	78,3	12,3	6,6	0,8
	3	66	19,1	9,9	1,8
	24	41	33,9	14,5	4,7
<i>terc</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	24	84,4	8,3	6,4	

<sup>a</sup> *indola nātrija sāls; THF; 65 °C.*

Redzams, ka ar otrējiem un trešējiem alkilbromīdiem ir iegūti mazi alkilētā indola iznākumi, jo ar aizvietošanu konkurē eliminēšanas reakcijas starp alkilhalogēnīdu un nātrija indolātu. Izopropilbromīds pārvēršas par propilēnu, savukārt trešējais amilbromīds pārvēršas par 2-metil-2-butēnu un 2-metil-1-butēnu attiecīgi [92]. Tas saistīts nevis ar mehānisma izmaiņām, bet gan ar to, ka indola alkilēšana pie slāpekļa atoma ir stēriski vairāk apgrūtināta nekā alkilēšana pie oglekļa atoma (3. vietā pirola gredzenā) [83].

Alil- un benzilhalogēnīdi spēj dot stabilus karbonija jonus (karbkatjonus) vidē, kas veicina S<sub>N</sub>1 mehānismu (ūdenī, spirtā). Neskatoties uz to, mijiedarbība ar nukleofīlajiem reaģentiem notiek pēc S<sub>N</sub>2 mehānisma. Alil- un benzilhalogēnīdi reaģēt spējā pārspēj attiecīgos piesātinātos halogēnatvasinājumus S<sub>N</sub>2 tipa reakcijās [83].

Ambidento anjonu reakcijas virzienu ietekmē arī aizejošā grupa (X) alkilējošā reaģentā (RX) [83]. Piemēram, ja maina alkilējošā reaģenta aizejošās grupas reakcijā ar nātrija indolātu tetrahidrofurānā, tad C-alkilprodukta daudzums pieaug šādā secībā: TsO(4%) < Br<sup>-</sup>(6%) < I<sup>-</sup>(30%). Līdzīga tendence saglabājas daudziem citiem ambidentajiem anjoniem [88]. Kā to izskaidro? Pieaugot X grupas elektronegativitātei, palielinās daļējais pozitīvais lādiņš uz oglekļa atoma, pie kura notiek aizvietošana. Tas norāda uz alkilējošā reaģenta elektronegativitātes pieaugumu, citiem vārdiem, palielinās elektronu akceptorā oglekļa atoma cietums. Rezultātā pieaug reaģenta tieksme reaģēt ar cietāko ambidentā nukleofīla atomu. Reakcija notiek pie elektronegātīvākā atoma arī tajā gadījumā, kad saiti starp alkilgrupu un aizejošo grupu var viegli saraut. Šeit gan jāpiebilst, ka ne visi ambidentie anjoni ir vienādi jutīgi pret aizejošo grupu [83].

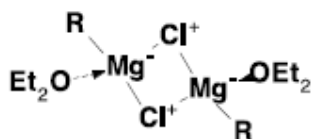
### 1.3. Griņjāra reakcija

Griņjāra reakcija ir vairāk kā 100 gadus pazīstama reakcija, kas nosaukta franču ķīmiķa F.A.V. Griņjāra vārdā. Tā ir ķīmiskā reakcija starp alkil- vai arilmagnija halogenīdiem, kurus dēvē par Griņjāra reaģentiem, un elektrofilu reaģentiem. Tā pieder pie svarīgākajām C-C saites veidošanas reakcijām [93].

Reakcijai nepiemīt izteikts jonu reakcijas raksturs. Griņjāra reaģents pastāv kā organometāliskais klasteris ētera šķīdumā. Galvenais Griņjāra reaģenta trūkums ir tas, ka tas reaģē ar protonajiem šķīdinātājiem, piemēram, ar ūdeni, spirtu vai amīnu. Atmosfēras mitrums laboratorijā arī var ietekmēt reakcijas gaitu starp magniju un alkilhalogenīdu reaģenta pagatavošanas laikā. Lai izvairītos no nelabvēlīgas mitruma nokļūšanas reakcijas vidē, traukus pirms darba kārtīgi izžāvē.

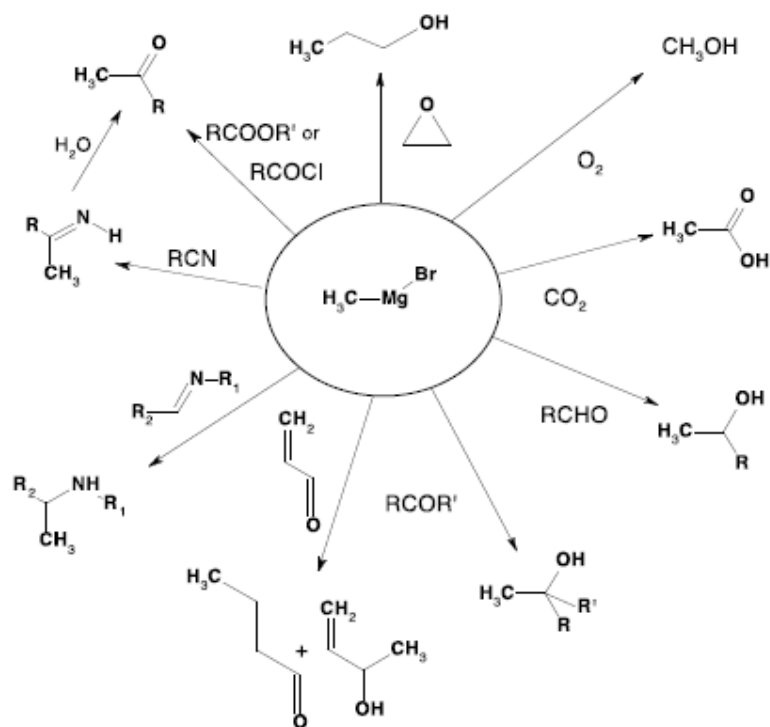
Kā minēts augstāk, ir ļoti svarīgi šīm reakcijām nodrošināt ideāli sausu reakcijas vidi. Ūdens klātbūtne reakcijas vidē nav pieļaujama. Pretējā gadījumā Griņjāra reaģents sabrūk. Tāpēc Griņjāra reakciju veic bezūdens šķīdinātājos – visbiežāk dietilēterī vai tetrahidrofurānā. Šo šķīdinātāju skābekļa atoms vēl papildus stabilizē magnija jonu reaģentā. Citi autori arī uzsver nepieciešamību veikt reakciju inertā atmosfērā (slāpekļa vai argona vidē) [93].

Griņjāra reaģents vienlīdz viegli rodas alkil- vai arilhalogenīda reakcijā ar magniju. Reakcija notiek, halogenīdu pievienojot magnija suspensijai ēterī, kurš stabilizē reakcijas gaitā izveidojušos kompleksu [94].



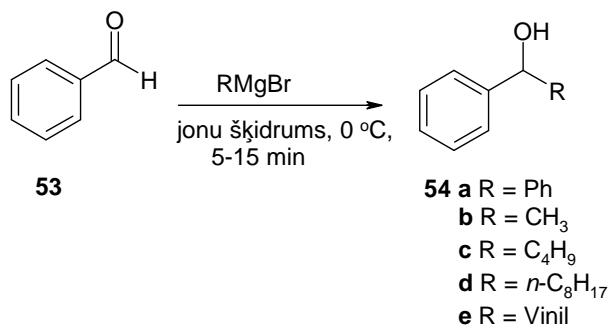
Visvairāk tiek izmantoti alkil- un arilbromīdi un jodīdi. Hlorīdus izmanto retāk, bet fluorīdi nav pietiekoši reaģēt spējīgi dotajā reakcijā. Daži Griņjāra reaģenti, piemēram, fenilmagnija bromīds, ir komerciāli pieejami tetrahidrofurāna vai dietilētera šķīdumos [94].

Griņjāra reaģentu plaši izmanto vairāku C-C (un ne tikai to) saišu veidošanas reakcijās. Zemāk redzamajā shēmā ir parādītas dažas iespējamās reakcijas ar karbonilsavienojumiem, kā arī Griņjāra reaģenta spēja reaģēt ar citiem elektrofilu.



Jonu šķidrums atzīti kā stabila, kontrolējama reakcijas vide vairākām organiskām reakcijām [1,3,21,73,77]. Pēdējā laikā ir parādījušies ziņojumi par veiksmīgu jonu šķidrumu izmantošanu stipri bāziskās vidēs, pat tādās, kurās lieto Griņjāra reaģentus [95-97].

Dž. Kliburīns parādīja, ka Griņjāra reakciju var veikt fosfonija tipa jonu šķidruma un tetrahidrofurāna maisījuma vidē [98]. Citi zinātnieki novēroja Griņjāra reakcijas veiksmīgu norisi 2-aril- vai 2-alkilaizvietotajos imidazoliņija rindas jonu šķidrumsos [95]. Vēlāk T. Čans aprakstīja etilmagnija jodīda iegūšanu tīrā *N*-butilpiridīnija tetrafluorborāta [bupy][BF<sub>4</sub>] vidē [97].



Ir veikti pētījumi par fenilmagnija bromīda reakciju ar benzaldehīdu (**53**) imidazoliņa rindas jonu šķidrumsos: 1-butil-3-metilimidazoliņa bis(trifluorometānsulfonil)imidā [bmim][Tf<sub>2</sub>N] un 1-butil-2,3-dimetilimidazoliņa bis(trifluorometānsulfonil)imidā [bdmim][Tf<sub>2</sub>N] [96]. Reakcijas rezultāti apkopoti 1.7. tabulā.

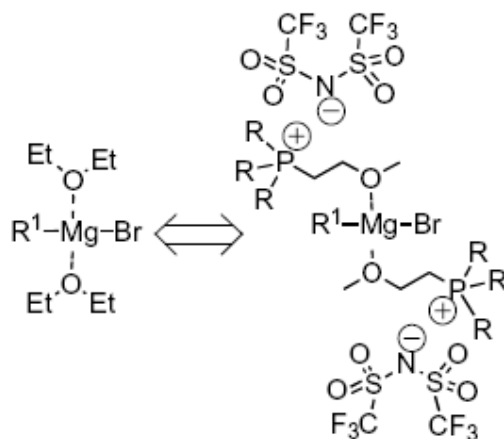


Griņjāra reakcijas rezultāti imidazolijs rindas jonu šķīdumu un THF vidē

Šķīdinātājs	RMgBr	Iznākums, %
	R	
THF	Ph	95
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	Ph	0
[bdmim][Tf <sub>2</sub> N]	Ph	86

Rezultāti rāda, ka fenilmagnija bromīds nereaģē ar benzaldehīdu (**53**) [bmim][Tf<sub>2</sub>N] vidē, bet, veicot reakciju 2-aizvietotajā imidazolijs sālī, produkts tika izolēts. Tas ļauj secināt, ka skābais protons imidazola cikla 2. pozīcijā sadala bāzisko Griņjāra reaģentu. Vēlāk tika novērots, ka ir iespējams iegūt aprakstītās reakcijas gala produkta labus iznākumus dietil-1-metoksietilamonija bis(trifluorometānsulfonil)imīda vidē. Nesen tas tika izskaidrots ar Griņjāra reaģenta stabilizāciju, pateicoties anjona skābekļa atomam [96].

Pateicoties aprakstītajiem sākotnējiem eksperimentiem, zinātnieki izvirzīja hipotēzi par Griņjāra reaģenta stabilizāciju jonu šķīdumu vidē. Ir zināms, ka Griņjāra reaģents ir stabils dietilētera šķīdumā, pateicoties kompleksa veidošanai starp ētera skābekļa atomu un magnija atomu Griņjāra reaģentā. Tāpēc ir izteikta hipotēze par fosfonija sāls alkilētera grupas līdzīgu sadarbību ar magnija atomu, kas veicina reaģenta stabilitāti šajā vidē [96].

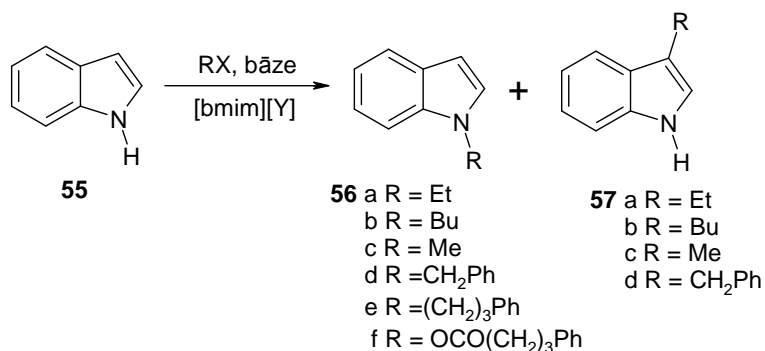


Mūsu pētījumos Griņjāra reakcija gan lietota tikai organisko šķīdinātāju vidēs – jodmagnija katjonu un ambidento anjonu saturošu sāļu iegūšanai.

## 1.4. Ambidento anjonu alkilēšana jonu šķīdumos

1-Butil-3-metilimidazolijs heksafluorfosfāts un tetrafluorborāts, [bmim][PF<sub>6</sub>] un [bmim][BF<sub>4</sub>], istabas temperatūrā ir izmantoti kā „zaļā” alternatīva dipolārajiem aprotoniem šķīdinātājiem regioselektīvai indola alkilēšanai [99-101].

Indola alkilēšana ir veikta šādi: vispirms pagatavo ambidento anjonu un pēc tam to maisa ar alkilhalogenīdu. Alkilēšana notiek selektīvi un ir atkarīga no katjona indola sāļi un šķīdinātāja. Parasti indola anjona alkilēšanai izmanto dipolāros aprotonos šķīdinātājus, vislabāk DMF, DMSO. Neraugoties uz to, ka šādos šķīdinātājos veiksmīgi notiek nukleofilā aizvietošana, tiem raksturīgas augstas viršanas temperatūras, termonestabilitāte, laba sajaukšanās gan ar ūdeni, gan ar organiskajiem šķīdinātājiem, un tāpēc ir ļoti grūti no šķīdinātājiem atbrīvoties pēc reakcijas.



Reakcija starp indolu un alkilhalogenīdu ir pētīta istabas temperatūrā jonu šķīduma [bmim][PF<sub>6</sub>] vidē. Par bāzi indola anjona gatavošanai izmantots KOH. Produkts tiek ekstrahēts ar dietilēteri, un visos gadījumos veidojās praktiski tikai *N*-alkilprodukts (**53a-d**). Indola alkilēšanas rezultāti ar dažādiem alkilhalogenīdiem šajā modernajā šķīdinātājā apkopoti 1.8. tabulā.

1.8. tabula

*Indola anjona alkilēšana [bmim][PF<sub>6</sub>] vidē ar dažādiem alkilhalogenīdiem*

Alkilhalogenīds	Iznākums, %	Produkti	Produktu attiecība, %
EtBr	92	<b>56a + 57a</b>	>99:1
BuBr	93	<b>56b + 57b</b>	>99:1
MeI	91	<b>56c + 57c</b>	93:2
PhCH <sub>2</sub> Br	94	<b>56d + 57d</b>	95:5

Lietojot jonu šķīdumus, reakcijas apstākļi ir šādi: izmanto 10 % indola šķīdumu [bmim][PF<sub>6</sub>], ņem 1,3-2 ekvivalentus alkilhalogenīda un 2 ekvivalentus KOH, reakcija ilgst 2-3 h [99].

Citos pētījumos konstatēts, ka cits jonu šķīdums [bmim][BF<sub>4</sub>] arī ir ļoti labs šķīdinātājs indola alkilēšanai. Šajā gadījumā K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lieto kā lētu, netoksisku un vāju bāzi, un kā blakus šķīdinātāju izmanto acetonitrilu. Acetonitrila pievienošana palīdz samazināt jonu šķīduma

viskozitāti un maina jonu elektrovadītspēju. Kā pamatprodukts arī šajos piemēros rodas *N*-alkilprodukts (**53e, f**) [100].

Alkilējot nātrija  $\beta$ -naftoksīdu ar benzilchlorīdu un benzilbromīdu tetrabutilfosfonija un tetrabutilamonija halogenīdos, līdzīgi iepriekšējam veidojas *O*-alkilētais produkts ar augstu selektivitāti [102].

Rezumējot, var teikt, ka jonu šķidrums ir laba alternatīva klasiskajiem dipolārajiem aprotonajiem šķīdinātājiem ambidentā nukleofīla indola anjona alkilēšanas reakcijās metodes vienkāršības un produkta vieglās izdalīšanas dēļ.

Tomēr tikai viena ambidentā anjona alkilēšana vēl neļauj vispārināt iegūtos rezultātus, kur nu vēl paredzēt citu ambidento anjonu izturēšanos jonu šķidrumu vidēs un dažādu pašu jonu šķidrumu struktūru elementu ietekmi uz alkilēšanas reakciju ātrumu un virzienu. Tāpēc šajā pētījumā tiks aplūkotas trīs atšķirīgu ambidento anjonu alkilēšanas reakcijas dažādu jonu šķidrumu vidēs un novērtētas lietoto jonu šķidrumu uzbūves elementu ietekmes uz alkilēšanas reakciju ātrumu un izomēru sadalījumu produktu maisījumā.

## 2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Jonu šķidrums (JŠ) ir relatīvi jauna šķīdinātāju grupa organisko vielu pārvērtību veikšanai. Tāpēc to ietekme uz šo reakciju norisi vēl nav pietiekoši izpētīta. No pieejamās informācijas izriet, ka JŠ citādi sadarbojas ar reakcijas dalībniekiem (substrātu, reaģentu, reakcijas pārejas stāvokli) nekā to dara molekulārie šķidrums – parastie organiskie šķīdinātāji. Tradicionālās šķīdinātāja sadarbības formas ar reakcijas dalībniekiem JŠ lietošanas gadījumā papildina divas jaunas – JŠ jona un reaģenta (vai substrāta) jona sadarbība, kā arī JŠ jona un reaģenta (vai substrāta) dipola sadarbība. Šāda atšķirība nevarētu neatstāt ietekmi uz reakciju norisi, tai skaitā uz ambidento anjonu alkilēšanas reakciju ātrumiem un izomēru attiecību reakcijas produktu maisījumā.

Pirmajā mirklī katram var likties, ka JŠ kā sāļi ir superpolāri šķīdinātāji. Tā tomēr nav. Veiktie mērījumi ir parādījuši, ka JŠ polaritāte līdzinās spirtu un acetonitrila polaritātei, ja šķīdinātājiem vērtē un salīdzina to kopējo polaritāti. Tādējādi JŠ no citiem šķīdinātājiem atšķir tikai divu augstāk minēto īpatnējo sadarbību iespēja ar reakcijas dalībniekiem.

Šķīdinātāja ietekmi anjonu alkilēšanas reakcijās mēdz novērtēt ar Hjūza-Ingolda modeļa palīdzību [35]. Kaut arī pēdējais aplūko vienīgi elektrostatisko šķīdinātāja un reakcijas dalībnieku sadarbību, tas vairumā gadījumu atļauj pietiekoši precīzi prognozēt šķīdinātāja ietekmes rezultātu. Šāds vērtējums nav veikts ambidento anjonu alkilēšanas reakcijām JŠ vidē. Vadoties pēc Hjūza-Ingolda modeļa, ambidento anjonu alkilēšanas reakciju ātrumiem būtu jāsamazinās līdz ar lietoto JŠ kopējās polaritātes pieaugumu, jo arī šo reakciju pārejas stāvokli sagaidāma substrāta (ambidentā anjona) lādiņa izkliedes telpā palielināšanās.

Hjūza-Ingolda modelis nesniedz nekādu informāciju par izomēru sadalījumu reakciju produktu maisījumā. To nosaka citi faktori, tai skaitā šķīdinātāja specifiskā sadarbība ar reakcijas dalībniekiem. JŠ vidēs tā arī pagaidām nav izvērtēta.

Tāpēc mūsu pētījumā trīs ambidento anjonu alkilēšanas piemēros ir mēģināts noskaidrot JŠ lietošanas vispārīgās un specifiskās ietekmes rezultātus.

Pētījumam par substrātiem izvēlēti indola un 2-hidroksipiridīna metālu sāļi ar mīksti ambidentiem anjoniem un metālu nitrīti ar cietu nitrīta anjonu. Šajos sāļos katjoni variēti tā, lai tie veidotu ciešus ( $Mg^{2+}$ ,  $Li^{+}$ ) vai vaļīgus ( $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ) jonu pārus ar saviem ambidentajiem anjoniem. Par alkilējošiem reaģentiem izvēlēti trīs atšķirīgi butilhalogēni (1-butilhlorīds, 1-butilbromīds un 1-butiljodīds), kā arī benzilhlorīds un alilhalogēni. Šāds reaģentu komplekts paredzēts aizejošās grupas (Cl, Br, I anjonu) un alkilgrupas (R) ietekmes novērtēšanai alkilējošā reaģentā R-X.

Indola sāļu alkilēšanas rezultātā ir sagaidāma 1-alkil- (*N*-alkilēšana) un 3-alkilindola (*C*-alkilēšana) rašanās, un vērtēt ir paredzēts *N/C*-alkilēto produktu attiecību. 2-Hidroksipiridīna sāļu gadījumā rodas attiecīgi 2-alkoksipiridīni (*O*-alkilēšana) un 1-alkil-2-piridoni (*N*-alkilēšana). Šeit paredzēts vērtēt *O/N*-alkilēto produktu attiecību. Savukārt metālu nitrītu alkilēšanā jārodas alkilnitrītiem (*O*-alkilēšana) un nitroalkāniem (*N*-alkilēšana). Arī šajā piemērā paredzēts novērtēt *O/N*-alkilēto produktu attiecību, tikai reakcijā izmantots mīkstā 2-hidroksipiridīna anjona vietā cietais nitrīta ambidentais anjons.

Jonu šķidrums pētījumam veidoti tā, lai tajos būtu iekļauti:

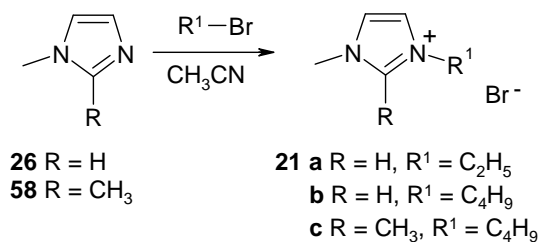
- 1) mīksti un cieti jonu šķidrums katjoni un anjoni;
- 2) spēja vai nespēja veidot papildus ūdeņraža saites ar pētāmās alkilēšanas reakcijas dalībniekiem;
- 3) spēja vai nespēja veidot papildus hidrofobu sadarbību ar pētāmās alkilēšanas reakcijas dalībniekiem;
- 4) spēja vai nespēja veidot papildus donora-akceptora tipa sadarbību ar pētāmās alkilēšanas reakcijas dalībniekiem.

Šādu JŠ klāsts atļautu novērtēt dažādu JŠ uzbūves elementu un kopējās polaritātes ietekmi gan uz minēto sāļu alkilēšanas reakciju ātrumiem, gan izomēru attiecību reakcijas produktu maisījumā.

## 2.1. Pētītie jonu šķidrums

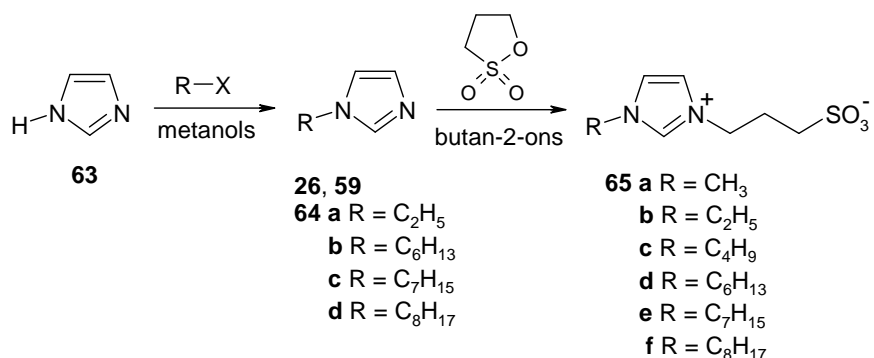
Pētījumiem nepieciešamie jonu šķidrums tika sintezēti dažādā veidā. Darbā izmantoti kopā 22 dažādi imidazolijs (**21a-c**, **60-62**, **65c**, **68a-f**), piridīnijs (**23a,b**, **69a,b**) un tetrabutilamonija (**67**, **70a,b**) rindu jonu šķidrums.

Lai sintezētu JŠ, kā pirmo veicām 1-metilimidazola (**26**) un 1,2-dimetilimidazola (**58**) alkilēšanu. Atbilstoši literatūrā atrodamajam aprakstam [53,55], alkilēšanai izmantojām 1-alkilbromīdu, un kā šķīdinātāju lietojām acetonitrilu 65-75 °C temperatūrā, kā tas piedāvāts literatūrā [55], nevis 1,1,1-trihloretānu [53]. Sargājot no mitruma un gaisa skābekļa ietekmes, reakcija tiek veikta inertā atmosfērā. Produktu (**21a-c**) iznākumi bija 89-94%, pēc pārkristalizēšanas no etilacetāta.



2.1. shēma. Bromīda anjonu saturošu imidazolijs rindas jonu šķidrums **21a-c** sintēze.





2.4. shēma. 3-(3-Alkil-1-imidazolio)propān-1-sulfonātu (**65a-f**) sintēze.

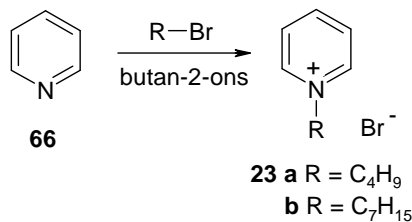
Iegūtie 3-(3-alkil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāti (**65a-f**) rodas ar 44-75% iznākumiem. Tie ir cietas vielas, ja alkilgrupa R ir īsa oglekļa atomu ķēde, bet kļūst patiesi JŠ – biezas un viskozas eļļas, ja alkilgrupa satur 6-8 oglekļa atomus. Tālākā pētīšanā izmantojām tikai vienu no šīm iegūtām vielām – **65c**. Pārējās vielas tika sintezētas, lai tās varētu pētīt, izmantojot augsti efektīvo šķidrums hromatogrāfiju [109]. Vielu struktūras pierādītas ar <sup>1</sup>H-KMR un IS spektriem (skat. pielikumu).

2.1. tabula

Cviterjonu šķidrumu (**65 a-f**) raksturojums

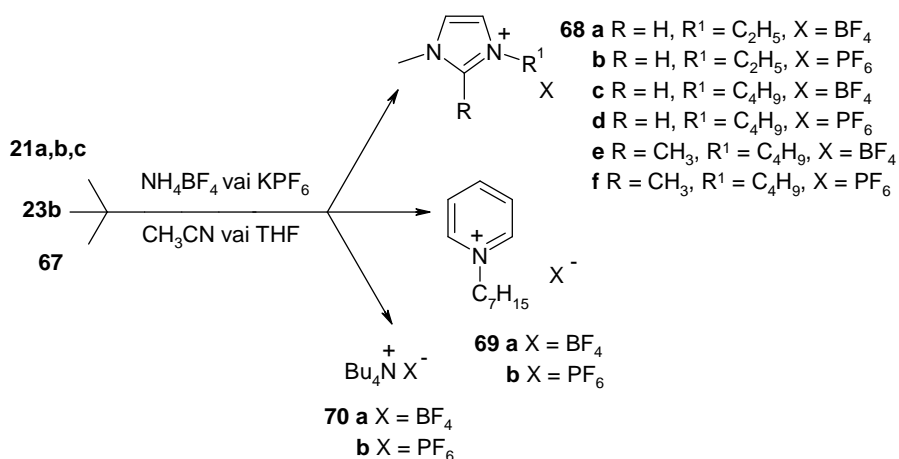
Ieraksts	N	Formula	k.t., °C	Iznākums, %
1.	<b>65a</b>	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	218-220	75
2.	<b>65b</b>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	185-186	66
3.	<b>65c</b>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	175-176	53
4.	<b>65d</b>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	eļļains šķidrums	56
5.	<b>65e</b>	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	eļļains šķidrums	44
6.	<b>65f</b>	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	eļļains šķidrums	59

Attiecīgos 1-alkilpiridīnija sāļus (**23a,b**) sintezējām līdzīgi tam, kā aprakstīts literatūrā [110], bet ar sekojošām modifikācijām: izmantojām 1-alkilbromīdus, un tos pilinot pievienojām pie piridīna šķīduma(**66**). Par šķīdinātāju kalpoja butan-2-ons. Reakcijas maisījumu sildījām 80 °C 6 stundas. Iegūtie sāļi ir cietas vielas.



2.5. shēma. Piridīnija rindas jonu šķidrumu **23 a,b** sintēze.

Tā kā mūs arī interesēja JŠ ar citiem anjoniem, tad anjonu apmaiņas ceļā mēs ieguvām jonu šķidrumus ar tetrafluorborāta ( $\text{BF}_4$ ) un heksafluorfosfāta ( $\text{PF}_6$ ) anjoniem. Kā pirmo metodi izvēlējamies bromīda anjonu apmainīt ar nātrija tetrafluorborātu ( $\text{NaBF}_4$ ) vai heksafluorfosfātu ( $\text{NaPF}_6$ )  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vidē, atbilstoši literatūras aprakstam [52] gan augstāk minētājām vielām (**21a-c**, **23b**), gan  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (**67**), kurš tika nopirkts no firmas *Aldrich*. Reakcija ilga 24 stundas. Nofiltrējot nogulsnes, organisko slāni mazgājām ar ūdeni. Ietvaicējot šķīdinātāju, atlikums ir vai cieta viela, vai eļļains šķidrums. Bromīda anjonu klātbūtni sintezētajos JŠ pārbaudījām ar  $\text{AgNO}_3$  ūdens šķīdumu. Novērtējot radušās  $\text{AgBr}$  nogulsnes, var secināt, ka apmaiņa nenotika pilnīgi, un tas mūs neapmierināja. Savukārt, anjonu apmaiņa ar  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  un  $\text{KPF}_6$  palīdzību acetonitrilā (60 °C, 20 h) vai tetrahidrofurānā (istabas temperatūrā, 24 h) [63] attiecīgi dod vēlamās rezultātus un vajadzīgos produktus (**68a-f**, **69a, b**, **70a, b**).



2.6. shēma. Anjonu apmaiņas reakcija jonu šķidrumu sintēzēs.

## 2.2. Lietoto jonu šķidrumu raksturojums

### 2.2.1. Kvalitatīvais raksturojums

#### a) Kušanas temperatūra

Astoņi no sintezētajiem JŠ ir biezi, viskozi šķidrumi istabas temperatūrā. Tie tiek žāvēti vakuumā (~ 5 mm Hg staba). Ļoti augstas kušanas temperatūras ir jonu šķidrumiem **65c**, **67**, **70a**, **70b**. Ja salīdzina katjonus ar vienādiem anjoniem, tad metilgrupa imidazola cikla 2. vietā palielina JŠ kušanas temperatūru.

2.2. tabula

Jonu šķidrumu kušanas temperatūras

Ieraksts	Nr	JŠ apzīmējums	Formula	k.t., °C	Iznākums, %
1.	<b>21a</b>	[emim][Br]	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Br	74,2	94
2.	<b>21b</b>	[bmim][Br]	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Br	76,4	89
3.	<b>21c</b>	[bmmim][Br]	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> Br	103,3	90
4.	<b>23a</b>	[bupy][Br]	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NBr	104	90
5.	<b>23b</b>	[heptpy][Br]	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NBr	82,5	93
6.	<b>60a</b>	[mmim][OTs]	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	55,6	75



7.	<b>60b</b>	[emim][OTs]	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	šķidrums	85
8.	<b>60c</b>	[bmim][OTs]	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	68,3	60
9.	<b>61</b>	[emim][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	šķidrums	-
10.	<b>62</b>	[emim][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSO <sub>3</sub> ]	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	šķidrums	-
11.	<b>65c</b>	[bips]	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	175,9	53
12.	<b>67</b>	[Bu <sub>4</sub> N][Br]	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> NBr	105	-
13.	<b>68a</b>	[emim][BF <sub>4</sub> ]	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	šķidrums	65
14.	<b>68b</b>	[emim][PF <sub>6</sub> ]	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	63,7	56
15.	<b>68c</b>	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	šķidrums	88
16.	<b>68d</b>	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	šķidrums	77
17.	<b>68e</b>	[bmmim][BF <sub>4</sub> ]	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	šķidrums	69
18.	<b>68f</b>	[bmmim][PF <sub>6</sub> ]	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	44,2	84
19.	<b>69a</b>	[heptpy][BF <sub>4</sub> ]	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NBF <sub>4</sub>	šķidrums	70
20.	<b>69b</b>	[heptpy][PF <sub>6</sub> ]	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NPF <sub>6</sub>	54,4	72
21.	<b>70a</b>	[Bu <sub>4</sub> N][BF <sub>4</sub> ]	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> NBF <sub>4</sub>	158	86
22.	<b>70b</b>	[Bu <sub>4</sub> N][PF <sub>6</sub> ]	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> NPF <sub>6</sub>	246,7	75

### b) <sup>1</sup>H-KMR spektri

Sintezētie JŠ kvalitatīvi raksturoti ar to <sup>1</sup>H-KMR spektriem. Tajos atrasti vielām raksturīgie protonu rezonanses signāli.

2.3. tabula

Jonu šķidrumu **21a-c**, **60a-c**, **65c** <sup>1</sup>H-KMR spektri,  $\delta$ , m.d., (DMSO-*d*<sub>6</sub>)

Sav.	N <sub>1</sub> -CH <sub>3</sub> (s, 3H)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CH <sub>3</sub> (t, 3H)	N <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> (m, 2H)	Imidazola gredzens		Pārējie protoni
				C <sub>2</sub> -H (s, 1H)	C <sub>4(5)</sub> -H (s vai d, 2H)	
<b>21a</b>	3,87	1,38	4,20 (kv)	9,26	7,83; 7,72	-
<b>21b</b>	3,85	0,86	4,21 (t)	9,18	7,84; 7,72	1,22 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 1,77 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )
<b>21c</b>	3,75	0,88	4,11 (t)		7,68	1,26 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 1,66 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,60 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )
<b>60a</b>	-	-	-	9,11	7,66	2,22 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ) 3,87 (s, 6H, 2 x CH <sub>3</sub> ) 7,11 (d, 2H, ArH) 7,43 (d, 2H, ArH)
<b>60b</b>	3,80	1,37	4,15 (kv)	9,12	7,73; 7,68	2,22 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ) 7,11 (d, 2H, ArH) 7,45 (d, 2H, ArH)
<b>60c</b>	4,05	1,38	4,30 (t)	9,96	7,58; 7,45	1,43 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 1,93 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,51 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ) 7,30 (d, 2H, ArH) 7,93 (d, 2H, ArH)
<b>65c</b>		0,88	4,15 (t) 4,28 (t)	9,18	7,78	1,23 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 1,76 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,07 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,38 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )

Jonu šķidrumu **23a,b**  $^1\text{H}$ -KMR spektri,  $\delta$ , m.d., (DMSO- $d_6$ )

Sav.	$(\text{CH}_2)_n\text{-}\underline{\text{CH}_3}$ (t, 3H)	$\text{N-}\underline{\text{CH}_2}$ (t, 2H)	Pārējie protoni
<b>23a</b>	0,94	4,52	1,34 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 1,93 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 8,03 (t, 1H, ArH) 8,50 (t, 2H, ArH) 8,72 (d, 2H, ArH)
<b>23b</b>	0,85	4,53	1,23 (s, 8H, 4 x CH <sub>2</sub> ) 1,89 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 8,14 (t, 2H, ArH) 8,57 (t, 1H, ArH) 9,10 (d, 2H, ArH)

Tādējādi var uzskatīt, ka sintezēto JŠ struktūras ir pierādītas.

### 2.2.2. Kvantitatīvais raksturojums

#### a) AEŠH hromatorāfija

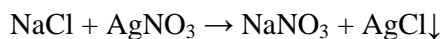
Ar augsti efektīvo šķidruma hromatogrāfiju (AEŠH) mēs analizējām tikai cviterjona tipa jonu šķidrumus (**65a-f**). Neskatoties uz to, ka turpmākajā darbā izmantojām tikai vienu no tiem (**65c**), ar šo metodi kvantitatīvi un kvalitatīvi analizējām visus iegūtos JŠ. Dažas hromatografiskās analīzes metodes ir aprakstītas literatūrā [109]. Izmantojot apgrieztās fāzes šķidruma hromatogrāfiju kustīgās fāzes gradienta apstākļos, izdevās atdalīt savienojumus **65a-c**. Vislabāk to izdevās veikt, lietojot Kromasil C18 nekustīgo fāzi un kālija dihidrofosfāta šķīdumu ūdens-acetonitrila maisījumā. Izmantojot diožu matricas detektoru, tika registrēti UV absorbcijas spektri. No tiem ir secināts, ka pētāmajām vielām nav izteikta UV gaismas absorbcijas maksimuma virs 210 nm, un to UV absorbcijas spektri visām vielām ir gandrīz vienādi. Analizējamo vielu izdalīšanas kārtība no kolonnas atbilst  $-\text{CH}_2$ -grupu skaita pieauguma secībai. AEŠH hromatogrāfijas mērījumus izpildīja doktorante I. Nakurte, par ko autore viņai izsaka visdziļāko pateicību.

#### b) Titrimetrija un jonometrija.

##### • Titrimetriski noteiktais bromīdjonu saturs sintezētajos savienojumos

Kvantitatīvai sintezēto JŠ raksturošanai izmantojām šo JŠ anjonu titrēšanas metodes. To vidū pati populārākā ir halogenīdu jonu noteikšana, par reaģentu lietojot sudraba nitrātu.

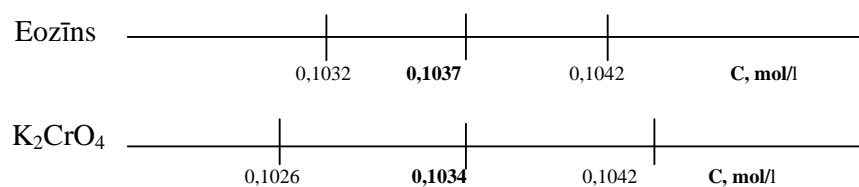
Sudraba nitrāta standartizēšana tiek veikta ar nātrija hlorīda šķīdumu, un tā notiek saskaņā ar sekojošo reakcijas vienādojumu:



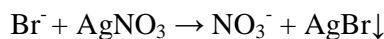
## Sudraba nitrāta standartizēšana

Indikators	$C_{\text{vid,AgNO}_3}$ , mol/l	$S_n$ , mol/l	$S_{n,r}$	$1/S_{n,r}$	$\frac{t_{0,95;n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$ , mol/l
Eozīns	0,1037	0,0003	0,0028	359	$\pm 0,0005$
$K_2CrO_4$	0,1034	0,0005	0,0053	189	$\pm 0,0008$

Standartizēšanā izmantots arī kā indikators  $K_2CrO_4$  šķīdums, lai pārliecinātos par eozīna darbību, izmantojot to kā indikatoru  $Br^-$  jonu titrēšanas reakcijās. Kā redzams, tad abus indikatorus titrēšanā var izmantot vienlīdz labi. Lietojot eozīnu, drošības intervāls ir 0,5 % plats, turpretim  $K_2CrO_4$  tas ir 0,8 % plats.

2.1. att.  $AgNO_3$  koncentrācija un drošības intervāls.

$Br^-$  jonu noteikšana analizējamā šķīdumā notiek sekojoši:



Ilustrācijai 2.6. tabulā ir parādīti trīs sintezēto jonu šķīdumu titrēšanas rezultāti.

2.6. tabula

## Jonu šķīdumu bromīdjonu titrēšana ar sudraba nitrāta šķīdumu (indikators eozīns)

Jonu šķīdums	$w_{\text{vid.Br}^-}$ , %	$S_n$ , %	$S_{n,r}$	$1/S_{n,r}$	$\frac{t_{0,95;n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$ , %	Pamatvielas saturs, %
<b>21a</b>	16	2	0,10	10	$\pm 5$	$38,3 \pm 12,0$
<b>21b</b>	9,4	0,6	0,059	17	$\pm 1,4$	$25,8 \pm 12,0$
<b>23b</b>	28	1	0,036	28	$\pm 2$	$90,3 \pm 6,5$

Pārrēķinot atrastās bromīdjonu koncentrāciju vērtības uz pamatvielas saturu analizētajos JŠ, tas iekļaujas intervālā 25,8 līdz 90,3%. Rezultātu izkliede ir nepieņemami liela, un arī paši titrēšanas rezultāti izsauc šaubas, vismaz imidazolija sāļu (**21a,b**) gadījumā. Tādēļ nācās meklēt drošāku jonu šķīdumu analīzes metodi.

• **Jonometriski noteiktais anjonu ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) saturs sintezētajos savienojumos**

Tā kā bromīdjoni tika noteikti gan titrimetriski, gan jonometriski ar kombinēto jonoselektīvo elektrodu, tad salīdzināšanai tika veikta arī jonometriska noteikšana ar cietās membrānas elektrodu.

2.7. tabula

*Darbā izmantoto elektrodu elektrodfunkcijas slīpumi un noteikšanas robežas*

Nosakāmais jons	Cietās membrānas elektrods		Kombinētais elektrods	
	Slīpums S, mV/pa	Noteikš. robeža, mol/l	Slīpums S, mV/pa	Noteikš. robeža, mol/l
$\text{Br}^-$	60,90	$0,5 - 10^{-5}$	64,00	$0,5 - 5 \times 10^{-4}$
$\text{BF}_4^-$	-	-	68,26	$0,5 - 5 \times 10^{-5}$

Jonoselektīvo elektrodu elektrodfunkcija jeb Nernsta slīpums vienlādiņa joniem ir 59,16 mV uz vienu jonu aktivitātes logaritma vienību [111]. Bromīdjonu noteikšanai ir izmantojami abi elektrodi, jo noteiktie parametri savā starpā maz atšķiras. Tomēr mūsu pētījumos pārsvarā tika izmantots kombinētais elektrods, ar kuru noteikšana prasa mazāk laika, kā arī lietošana ir salīdzinoši vienkāršāka.

Ar iegūtajiem halogenīdus saturošajiem jonu šķīdumiem tika veiktas anjonu apmaiņas reakcijas. Šajos jonu šķīdumos halogenīdu joni visbiežāk tiek apmainīti pret  $\text{BF}_4^-$  un  $\text{PF}_6^-$  joniem, bet mēs eksperimentāli varējām noteikt tikai  $\text{BF}_4^-$  anjonus.

Izmantojot šos anjonu selektīvos elektrodus, iespējams kontrolēt reakciju līdzsvaru novirzīšanos uz labo vai kreiso pusi. Respektīvi, tiek noteiktas gan halogenīda jona, gan  $\text{BF}_4^-$  jona masas daļas jonu šķīdumā pēc anjonu apmaiņas reakcijas veikšanas.

Ilustrācijai 2.8. tabulā ir parādīti trīs sintezēto jonu šķīdumu titrēšanas rezultāti.

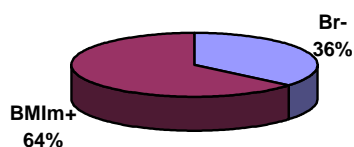
2.8. tabula

*$\text{Br}^-$  un  $\text{BF}_4^-$  jonu saturs jonu šķīdumos pēc veiktās anjonu apmaiņas*

Jonu šķīdums	$\text{Br}^-$		$\text{BF}_4^-$		Pamatvielas saturs, %
	$W_{\text{apr.}}, \%$	$W_{\text{atr.}} \pm \frac{t_{0,95;n} \cdot S_n, \%}{\sqrt{n}}$	$W_{\text{apr.}}, \%$	$W_{\text{atr.}} \pm \frac{t_{0,95;n} \cdot S_n, \%}{\sqrt{n}}$	
[heptyl][ $\text{BF}_4$ ]	-	-	35	$5,5 \pm 0,6$	$15,7 \pm 1,7$
[bmim][ $\text{BF}_4$ ]	-	-	38	$34 \pm 2$	$89,5 \pm 5,3$
[bmim][ $\text{Br}^-$ ]/[ $\text{BF}_4^-$ ]	36	$0,81 \pm 0,15$	38	$37 \pm 4$	$97,4 \pm 10,5$

Pārrēķinot atrastās bromīdjonu koncentrāciju vērtības uz pamatvielas saturu analizētajos JŠ, tās iekļaujas intervālā 15,7 līdz 97,4. Šajā mērījumu sērijā nepieņemamu rezultātu sniedz JŠ [hepty][BF<sub>4</sub>] analīze. Pēdējā liecina, ka bromīda jona apmaiņa pret BF<sub>4</sub> jonu (dihlormetāna vidē) analizējamā paraugā ir notikusi tikai daļēji. Tāpēc apmaiņas metodi turpmāk nācās veikt tetrahidrofurāna un acetonitrila šķīdumos, kas ļāva sasniegt jonu apmaiņu, kas tuva kvantitatīvai.

Visvairāk pētītā anjonu apmaiņas reakcija mūsu darbā ir bromīdjonu apmaiņa pret tetrafluorborātijoniem butilmetilimidazolijs (bmim) katjonam.



2.2. att. Br<sup>-</sup> un [bmim]<sup>+</sup> teorētiski aprēķinātās masas daļas [bmim][Br] jonu šķīdumā.

Ar minēto apmaiņas reakciju mēs esam ieinteresēti reakcijas līdzsvaru pilnīgi nobīdīt uz labo pusi, tātad iegūt pēc iespējas vairāk BF<sub>4</sub><sup>-</sup> jonus reakcijas produktā. Anjonu kvantitatīvā noteikšana gan rāda, ka šīs reakcijas 100 %īgi nenoris tikai uz labo pusi, jo analizētie jonu šķīdumi visos gadījumos uzrāda neliela daudzuma (≤ 1%) bromīdjonu klātbūtni.

Apkopojot iegūtos rezultātus, var teikt, ka jonu šķīdumos var kvantitatīvi analizēt anjonus, vismaz halogēnīdus un borfluorīdjonu. Analīzei par visērtāko uzskatāma jonometrijas metode, kuras precizitāte ir vidēji ± 1,6 %. Jonometrijas un titrimētrijas mērījumus izpildīja studente M. Bunka, par ko autore viņai izsaka visdziļāko pateicību.

### 2.2.3. Izmantošanas raksturojums

#### a) Termiskā analīze (derivatogrāfija)

Termogravimetriskā analīze (TGA) sniedz informāciju par JŠ termisko stabilitāti. Visi darbā izmantotie jonu šķīdumi ir termiski stabili līdz 300 °C. Halogēnanjoni samazina sāļu termisko stabilitāti (<300 °C). Imidazolijs katjoni ir termiski vairāk stabili nekā tetraalkilamonija katjoni. Tetraalkilamonija sāļi sāk sadalīties jau 190 °C un beidz ap 250 °C. Visstabilākais no pētītajiem JŠ ir 3-(3-butil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāts (**65c**), kuram sākuma sadalīšanās temperatūra ir ap 290 °C, un tas beidz sadalīties ap 500 °C. Tādējādi darba temperatūra šajos jonu šķīdumos var būt vismaz līdz 250 °C. Šos mērījumus izpildīja students Ž. Tjutrins, par ko autore viņam izsaka visdziļāko pateicību.

b) Kopējās polaritātes noteikšana

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

Šķīdinātāju MeOH, CH<sub>3</sub>CN, EtOAc un jonu šķīdumu (**21a-c**, **23a,b**, **60a-c u.c.**) polaritātes novērtēšanas populārākā metode balstās uz spēju vielai absorbēt UV/Vis gaismu. Pētīšanas metode pamatojas uz to, ka, mainoties vielas struktūrai, mainās krāsvielas absorbcijas maksimuma viļņu garums. Jonu šķīdumu polaritātes noteikšanai tika izmantota Reiharta krāsviela (**25a,b**) [44]. Tam nolūkam Reiharta krāsvielu izšķīdina jonu šķīdumā vai organiskā šķīdinātājā, un šķīdums izmaina krāsu. Diemžēl visiem izmantotajiem jonu šķīdumiem neizdevās šādā veidā noteikt to polaritāti raksturojošos lielumus (dažiem bija pārāk augsta kušanas temperatūra). Tā kā daži JŠ ir cietas vielas istabas temperatūrā, bija nepieciešams tos sildīt, līdz tie izkūst, un tikai tad varējām uzņemt absorbcijas spektrus. Procesa praktiskā daļa literatūrā ir nepilnīgi aprakstīta, tāpēc tika veikti neatkarīgi eksperimentālie mēģinājumi polaritātes noteikšanai. Process ir darbietilpīgs un prasa speciālu spektrafotometru ar termostatu. Analizējamo vielu iegūtie absorbcijas maksimumi, kā arī pēc zemāk parādītām formulām aprēķinātās  $E_T$  un  $E_T^N$  vērtības apkopotas 2.9. tabulā.

$$E_T(30) \left( \frac{kcal}{mol} \right) = \frac{28591}{\lambda_{max} (nm)} \quad (1.1.)$$

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{šķ.}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{šķ.}) - 30,7}{32,4} \quad (1.2.)$$

2.9. tabula

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

Nr.	Šķīdinātājs	$\lambda_{max}$ , nm	$E_T$ , kcal/mol	$E_T^N$	$E_T^N$ , lit.
1.	<b>Metanols</b>	516,25	55,38	0,762	0,762 [37]
2.	<b>Etilacetāts</b>	742,50	38,51	0,241	0,228 [37]
3.	<b>Dihlormetāns</b>	690	41,44	0,331	0,309 [37]
4.	<b>21a</b>	558	51,24	0,634	-
5.	<b>21b</b>	565	50,60	0,614	-
6.	<b>21c</b>	615,5	46,45	0,486	-
7.	<b>23b</b>	493,5	57,94	0,841	-
8.	<b>60a</b>	566	50,51	0,611	-
9.	<b>60b</b>	564,5	50,65	0,616	-

10.	<b>60c</b>	571	50,07	0,598	-
11.	<b>61</b>	531,42	53,80	0,713	-
12.	<b>62</b>	544,25	52,53	0,673	-
13.	<b>67</b>		43,30		0,389 [44]
14.	<b>68a</b>	-	-	-	0,568 [44]
15.	<b>68c</b>	-	52,5	-	0,673 [44]
16.	<b>68d</b>	546	52,36	0,669	0,667 [44]
17.	<b>68e</b>		49,4		0,576 [44]

Atkarībā no aizvietotājiem imidazola ciklā 1. un 3. vietā un anjona dabas imidazolija jonu šķidrumos,  $E_T^N$  vērtības svārstās robežās no 0,5 līdz 0,7. Alkilaizvietotāja ķēdes garuma palielināšana nedaudz samazina  $E_T^N$  vērtību (2.9. tabula). Kā redzams no 2.9. tabulas, tad jonu šķidrumi ar [emim] katjonu ir polārāki nekā ar [bmim] katjonu, ja tiem ir vienāds bromīda anjons. Anjonam ir mazāka ietekme uz jonu šķidruma  $E_T^N$  lielumu nekā alkilgrupas garumam. Salīdzinot imidazolija jonu šķidrumus ar organiskajiem šķīdinātājiem, var teikt, ka tie ir polārāki nekā acetonitrils (0,460), bet mazāk polāri nekā metanols (0,762) [44]. Visumā jonu šķidrumu polaritāte ir līdzīga otrējo un pirmējo spirtu polaritātei. Kas attiecas uz piridīnija rindas jonu šķidrumiem, tad to polaritāte ir ievērojami augstāka par imidazolija rindas JŠ. 1-Heptilpiridīnija bromīdam (**23b**) tās vērtība ir 0,841. Tas ir polārāks par glicerīnu (0,812) un mazāk polārs par 2-cianoetanolu (0,892) [44].

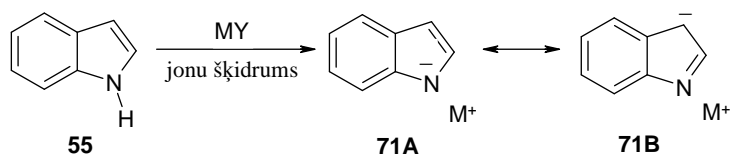
### 2.3. Jonu šķidrumu ietekme uz ambidentos anjonus saturošiem sāļiem, to alkilēšanas reakciju ātrumu un regioselektivitāti

Lai veiktu sistemātiskus pētījumus par ambidento anjonu alkilēšanas reakcijām jonu šķidrumu vidē, kā izpētes objektus izvēlējāmies sekojošus savienojumus: aromātiskos indola un 2-hidroksipiridīna anjonus un alifātisko nitrīta anjonu. Darbā tiek apskatītas dažāda veida ietekmes uz alkilēšanas reakcijas ātrumu un regioselektivitāti – temperatūras, substrāta katjona (pretjona), radikāļa un aizejošās grupas alkilējošajā reaģentā, JŠ katjona un anjona, protono šķīdinātāju pievienošanas ietekmes.

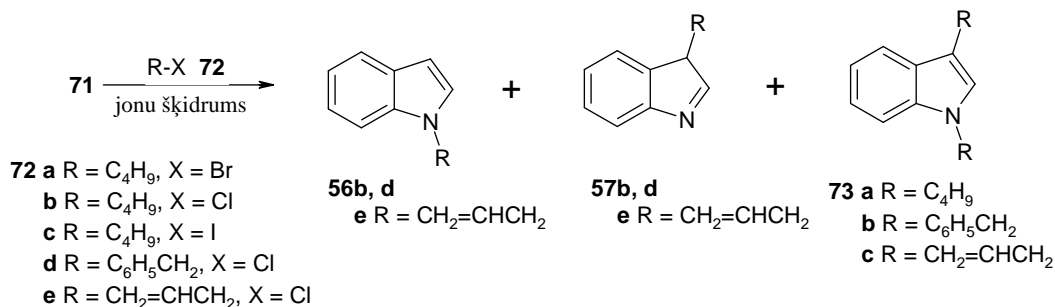
#### 2.3.1. Indola alkilēšana

##### • Substrāta katjona (pretjona) ietekme

Kā pirmo pētījuma objektu izvēlējāmies indola ambidento anjonu (IA). Alkilēšanas reakcijās IA veido trīs produktus – *N*-aizvietoto 1-alkilindolu (**56b,d,g**), *C*-aizvietoto 3-alkilindolu (**57b,d,e**) un *N,C*-divaizvietoto 1,3-dialkilindolu (**73a-c**) [112, 113].



kur: **71 a)** M = Na, **b)** M = Li, **c)** M = MgI

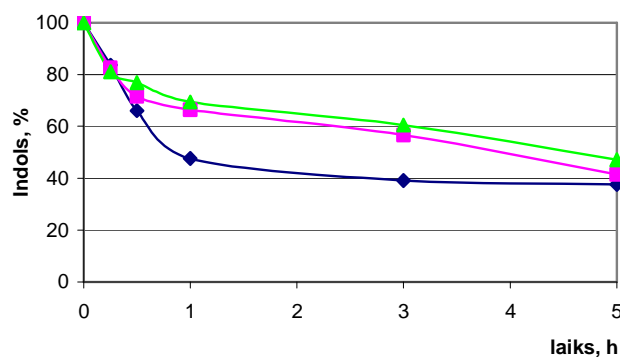


### 2.7. shēma. Indola sāļu alkilēšana jonu šķidrumos.

Ambidentā anjona pretjona ietekmes novērtēšanai indola sāļos salīdzināta magnija, litija un nātrija katjonu ietekme. Grīnjāra reaģents izmantots, lai iegūtu indolilmagnija jodīdu, butillitījs – indolilitija iegūšanai un nātrija metoksīds – indolilnātrija sintēzei. Par bāzēm vēl lietojām nātrija hidrīdu un hidroksīdu. Hidroksīda un metoksīda bāziskums ir nešaubīgi pietiekošs, lai indola sāļš veidotos kvantitatīvi, tomēr butillitījs un nātrija hidrīds izslēdz sāļš veidošanās reakciju apgriezeniskuma iespēju. Novērotais ļauj pieņemt, ka vai nu sāļš veidošanās nav pilnīga, ja par bāzi lietots metāla hidroksīds vai alkoksīds, vai arī ūdens vai spirta klātbūtne ietekmē alkilēšanas reakciju norisi.

Metāla katjoni atlasīti tā, lai pakāpeniski pavājinātu metāla katjona un indola anjona savstarpējo sadarbību substrāta molekulā, pie kam visstiprāko sadarbību (visciešāko jonu pāri) varētu sagaidīt indolilmagnija jodīda (**71c**) gadījumā. Visu trīs indola sāļu alkilēšana noved pie *N*- un *C*-alkilproduktu (**56b,d,g**; **57b,d,e**) maisījuma rašanās JŠ vidēs, līdzīgi novērotajam organiskajos šķīdinātājos [88]. Novērotās alkilēšanas reakciju likumsakarības vienīgi kvantitatīvi atšķiras no reakcijām organiskajos šķīdinātājos, pie kam magnija sāļš (**71c**) gadījumā šīs atšķirības ir vislabāk saskatāmas. Indola magnija sāļš (**71c**) alkilēšana jonu šķidrums istabas temperatūrā noris grūtāk nekā litija vai nātrija sāļu alkilēšana, taču preparatīvi pietiekoši ātri paaugstinātā temperatūrā (2.3. att.).





2.3. att. Indola sāls alkilēšana ar 1-jodbutānu [mmim][OTs] (**60a**) ar katjonu: a) ▲ – MgI (80 °C); b) ■ – Li (25 °C); c) ◆ – Na (25 °C).

Paaugstinātā temperatūrā (80 °C) indola magnija sāls sasniedz gandrīz tādu pašu konversiju kā nātrija vai litija sāls gadījumā istabas temperatūrā. Tā sastāda 55% 5 stundu laikā. Novēroto magnija sāls (**71c**) palēnināto alkilēšanas reakcijas gaitu salīdzinājumā ar litija vai nātrija sāļiem (**71a**, **71b**) var izskaidrot ar faktu, ka galvenokārt notiek C-alkilēšana, kā reakcijas termodinamikas kontrolēta reakcija, kas, protams, ir lēnāka par reakcijas kinētikas kontrolēto N-alkilēšanas reakciju. Konversija palielinās indola sāļu rindā ar katjoniem Mg < Li < Na (2.10. tabula; ieraksti 4-6, 31-36, 40-63).

2.10. tabula

Izomēru sadalījums indola sāļu alkilēšanas reakcijā jonu šķīdumos<sup>a</sup>

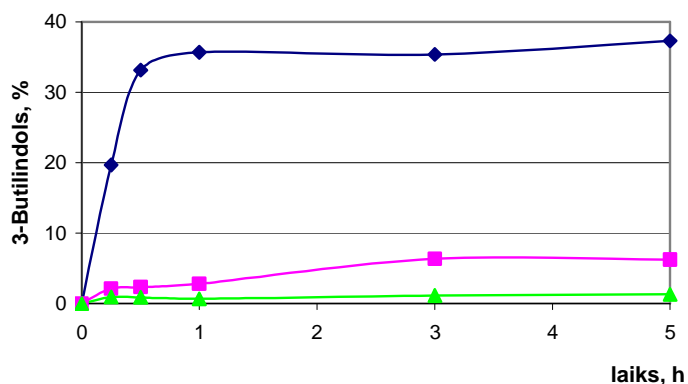
Ieraksts	Reakcijas apstākļi			Indola konversija, % ( <b>55</b> )	Savienojums produktu maisījumā pēc alkilēšanas, %			Abi C-alkilētie produkti ( <b>57b,d,g</b> + <b>73a-c</b> )
	Jonu šķīdums	Reaģents	M sāļi ( <b>71</b> )		N-alkil-indols ( <b>56b,d,g</b> )	C-alkil-indols ( <b>57b,d,e</b> )	N,C-dialkil-indols ( <b>73a-c</b> )	
1	<b>21b</b>	BuI	MgI	77,4	0,0	97,5	2,5	100,0
2			Li	66,0	28,5	63,9	7,6	71,5
3			Na	61,1	93,0	5,9	1,1	7,0
4		BuBr	MgI	59,4	1,4	96,0	2,6	98,6
5			Li	65,7	73,1	10,2	16,7	26,9
6			Na	71,8	97,9	1,6	0,5	2,1
7		BuCl	MgI	56,3	13,4	73,0	13,5	86,6
8			Li	49,3	95,6	0,0	4,4	4,4
9			Na	27,1	100,0	0,0	0,0	0,0
10		PhCH <sub>2</sub> Cl	MgI	98,7	0,0	4,7	95,3	100,0
11			Li	86,2	97,5	2,5	0,0	2,5
12			Na	79,3	98,5	1,5	0,0	1,5
13		CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Cl	MgI	73,1	0,0	88,3	11,7	100,0
14			Li	69,2	26,2	57,1	16,7	73,8
15			Na	56,5	92,6	5,6	1,8	7,4
16	<b>23b</b>	BuI	MgI	74,3	1,4	95,9	2,7	98,6
17			Li	55,9	36,3	54,6	9,0	63,7
18			Na	5,4	100,0	0,0	0,0	0,0

19		BuBr	MgI	22,9	2,5	97,5	0,0	97,5
20			Li	15,8	90,9	7,4	1,6	9,1
21			Na	11,5	100,0	0,0	0,0	0,0
22		BuCl	MgI	33,1	0,0	100,0	0,0	100,0
23			Li	3,6	77,8	16,2	6,0	22,2
24			Na	2,4	100,0	0,0	0,0	0,0
25		PhCH <sub>2</sub> Cl	MgI	100,0	6,2	0,0	93,8	93,8
26			Li	63,3	33,9	66,1	0,0	66,1
27			Na	48,8	95,8	4,2	0,0	4,2
28		CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Cl	MgI	55,9	0,0	95,1	4,9	100,0
29			Li	51,6	23,1	67,3	9,6	76,9
30			Na	14,3	100,0	0,0	0,0	0,0
31	<b>60a</b>	BuI	MgI	54,3	6,4	91,1	2,4	93,6
32			Li	67,0	76,2	17,4	6,5	23,8
33			Na	72,9	88,4	6,8	4,8	11,6
34		BuBr	MgI	57,6	25,9	67,7	6,4	74,1
35			Li	58,3	91,8	5,5	2,7	8,2
36			Na	84,0	96,7	1,4	1,9	3,3
37		BuCl	MgI	21,4	4,6	95,4	0,0	95,4
38			Li	19,4	96,0	3,9	0,0	3,9
39			Na	12,7	99,8	0,0	0,2	0,2
40		PhCH <sub>2</sub> Cl	MgI	26,4	40,9	37,1	21,9	59,1
41			Li	80,0	82,3	17,7	0,0	17,7
42			Na	98,4	100,0	0,0	0,0	0,0
43		CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Cl	MgI	61,1	7,4	84,2	8,4	92,6
44			Li	79,9	62,4	17,1	20,5	37,6
45			Na	96,1	93,4	1,0	5,6	6,6
46	<b>60c</b>	BuI	MgI	87,0	35,6	57,5	6,9	64,4
47			Li	97,5	71,5	6,1	22,4	28,5
48			Na	99,0	89,3	7,4	3,3	10,7
49		BuBr	MgI	32,5	39,7	53,9	6,3	60,3
50			Li	82,7	92,4	2,8	4,8	7,6
51			Na	92,0	99,0	0,5	0,5	1,0
52	<b>61</b>	BuI	MgI	69,6	21,0	75,8	3,2	79,0
53			Li	83,9	78,7	8,4	12,9	21,3
54			Na	100,0	94,7	0,0	5,3	5,3
55		BuBr	MgI	60,7	2,9	94,4	2,7	97,1
56			Li	88,4	90,4	3,7	5,9	9,6
57			Na	100,0	98,4	0,0	1,6	1,6
58	<b>65c</b>	BuI	MgI	76,4	1,8	93,8	4,4	98,2
59			Li	79,5	78,9	18,7	2,4	21,1
60			Na	83,8	80,4	15,0	4,6	19,6
61		BuBr	MgI	82,7	11,3	86,9	1,8	88,7
62			Li	84,3	89,4	9,0	1,6	10,6
63			Na	89,5	94,9	3,2	1,8	5,1
64	<b>67</b>	BuBr	MgI	90,6	1,1	96,1	2,7	98,9
65			Li	84,3	88,5	11,5	0,0	11,5
66			Na	96,5	100,0	0,0	0,0	0,0

<sup>a</sup> pēc maisīšanas 25°C 5 stundu laikā (Na, Li) un 80°C (MgI) 5 stundu laikā; noteikts ar GH ar precizitāti ±5% .

Alkilēšanas regioselektivitāti (*N*- un *C*-alkilēto produktu attiecību) galvenokārt nosaka jau pieminētais metāla pretjons. Tā kā indola anjons veido ciešāku jonu pāri ar magnija jonu nekā ar litija jonu vai nātrija jonu [92], indolilnātrija (**71a**) izmantošanas gadījumā *N*-alkilētais produkts (**56b,d,g**) veidojas lielākā daudzumā arī mūsu eksperimentos JŠ vidēs (2.10 tabula, ieraksti 3, 6, 9, 12, u.c.). Arī litija jons kā pretjons nodrošina ievērojamu daudzumu *N*-alkilētā

produkta veidošanos (**56b,d,g**) (2.10. tabula, ieraksti 5, 8, 11, 20, 23, 32, 35, 38, 41, 44, 47, 50, 53, 56, 59, 62). Alkilējot ar butiljodīdu vai alilhlorīdu (**72c,e**) jonu šķīdumos, kuri paši satur bromīda anjonu, indola litija sāls (**71b**) dod vairāk *C*-alkilētā produkta (**57b,e**) un attiecīgi *N,C*-dialkilētā produkta (**73a,c**) nekā indola nātrija sāls (**71a**) (2.10. tabula, ieraksti 2, 14, 17, 29). Indolilmagnija jodīds (**71c**) savukārt veido visvairāk *C*-alkilprodukta (**57b,d,e**) (~90%), jo tajā visvairāk tiek bloķēta reaģenta piekļūšana pašam nukleofīlākajam ambidentā anjona centram – slāpekļa atomam (2.10. tabula, ieraksti 1, 4, 7, 13 u.c.). Notiekošā attīstību laikā vislabāk parāda 2.4. attēls.

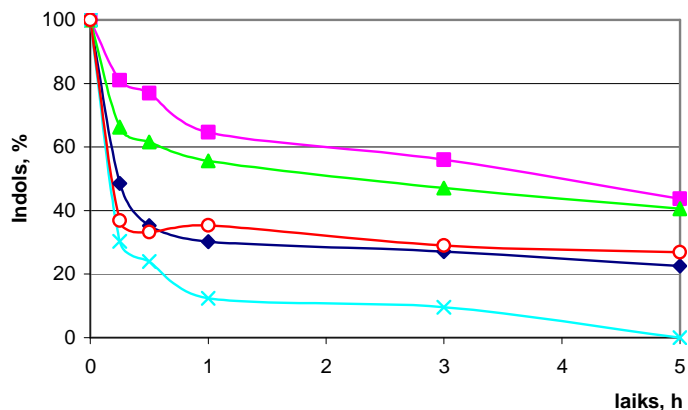


2.4. att. *C*-Alkilētā produkta – 3-butilindola (**57b**) veidošanās ātrums indola sāls alkilēšanas reakcijā ar 1-brombutānu [mmim][OTs] (**60a**) vidē 80 °C, lietojot substrātu ar katjoniem: a) ◆ - MgI; b) ■ - Li; c) ▲ - Na.

#### ● Reaģenta alkilgrupas un aizejošās grupas ietekme

Indola sāļus (**71**) alkilējām ar 1-butihalogenīdiem (**72a-c**), benzilhlorīdu (**72d**), kā arī ar 3-hlor-1-propēnu (alilhlorīdu) (**72e**). Alkilgrupa izvēlēta ar domu veicināt  $S_N2$  (1-butilgrupa) vai  $S_N1$  (benzil- un alilgrupa) reakcijas tipa mehānismus. Halogēna atomi reaģenta molekulās atšķiras ar savu elektronegativitāti un polarizējamību.

Konversiju un izomēru sadalījumu jonu šķīdumu vidē ievērojami ietekmē aizejošās grupas veids (X) un alkilradikālis (R) reaģenta struktūrā (R-X). Alkilējošiem reaģentiem, kuri satur benzil- vai alilgrupas, ir novērota lielāka konversija nekā butilķēdi saturošajiem reaģentiem, līdzīgi kā tas novērots molekulārajos šķīdumos. To labāk var redzēt, attēlojot reakcijas norisi laikā grafiski (2.5. attēls).



2.5. att. Indolilmagnija jodīda alkilēšana ar dažādiem alkilējošiem reaģentiem (25°C, [bmim][Br](**21b**)): a) ■ - 1-hlorbutānu; b) ▲ – 1-brombutānu; c) ◆ - 1-jodbutānu; d) ○ - alilhlorīdu; e) ×- benzilchlorīdu.

Bez tam, benzilchlorīds dod visvairāk *N,C*-dialkilētā produkta (**73a-c**) (2.10. tabula, ieraksti 10, 25), savukārt ar alilhlorīdu kā reaģentu rodas vairāk *C*-alkilētā produkta (**57e**) (2.10. tabula, ieraksti 13, 14, 28, 29, 43). *N,C*-Dialkilētā produkta klātbūtne reakcijas produktos varētu būt saistīta ar tālāko *N*-alkilētā (**56b,d,g**) produkta vai *C*-alkilētā produkta (**57b,d,e**) alkilēšanu. Lai novērtētu šīs tālākās alkilēšanas iespēju, *N*-butilindolu (**56b**) maisījām ar 1-jodbutānu [bmim][Br] vidē 65 °C 5 stundas. Šo reakciju arī atkārtojām reakcijas maisījumam, vispirms pievienojot butillitiju. Abos gadījumos ieguvām ļoti mazus 1,3-dibutilindola daudzumus – 0,6 un 0,5 % attiecīgi.

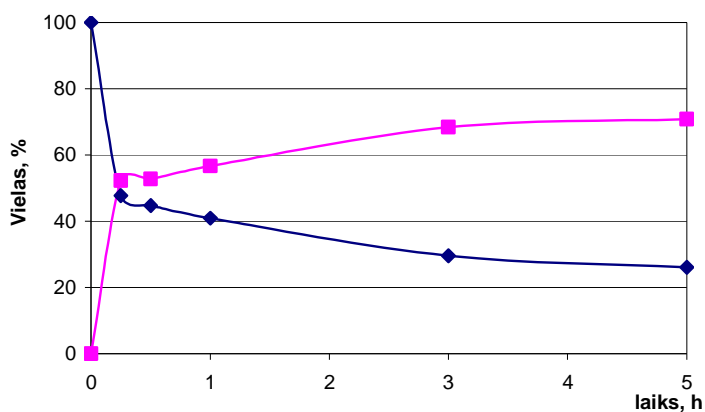
2.11. tabula

Tālākā 1-butilindola vai tā litija sāls (**56b**) alkilēšana ar 1-jodbutānu [bmim][Br](**21b**) vidē

Bāzes klātie	Atrasts reakcijas maisījumā, % <sup>a</sup>		
	Indols ( <b>55</b> )	3-Butilindols ( <b>57b</b> )	1,3-Dibutilindols ( <b>75a</b> )
BuLi	99,4	0,0	0,6
Bez bāzes	99,5	0,0	0,5

<sup>a</sup> maisīšana pēc 5 h 65 °C; noteikts ar GH ar precizitāti ±5%.

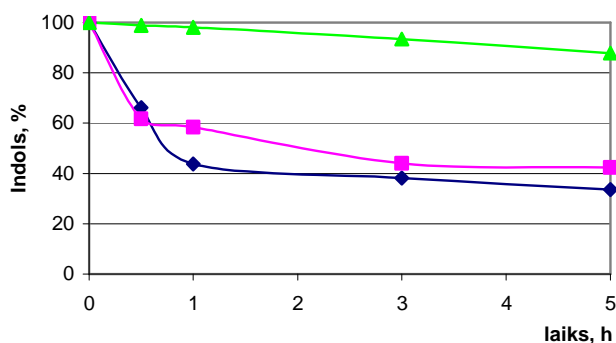
Alkilējot otro izomēru – 3-butilindola sāli (**57b**), ieguvām ievērojamu 1,3-dibutilindola (**73a**) daudzumu (2.6. att.).



2.6. att. 3-Butilindola (**57b**) nātrija sāls tālākā alkilēšana ar 1-jodbutānu [bmim][Br] (**21b**) 25 °C, kur: a)  $\blacklozenge$  - 3-butilindols; b)  $\blacksquare$  – 1,3 -dibutilindols.

Tādējādi, visticamāk, tieši C-alkilētā indola (**57b**) tālākā alkilēšana ir galvenais ceļš, kurš noved pie 1,3-dialkilprodukta (**73a**) veidošanās indola anjona alkilēšanas reakcijā. Šāda hipotēze ir arī izteikta literatūrā [88].

Alkilējošo reaģentu aktivitātes kvantitatīvai novērtēšanai tika salīdzināti dažādi butilhalogenīdi. Reakcijas ātrums ar butilhlorīdu izrādījās ievērojami mazāks nekā ar pārējiem halogēnalkāniem (2.7. att.), pie kam atšķirība starp alkiljodīda un alkilbromīda reakciju ātrumiem ir maza.



2.7. att. Alkilēšanas reakciju ātrumi atkarībā no halogēna veida alkilhalogenīdā (alkilējot indola nātrija sāli (**71a**) [mmim][OTs] (**60a**) vidē 25 °C) ar: a)  $\blacktriangle$  – 1-hlorbutānu; b)  $\blacksquare$  – 1-brombutānu; c)  $\blacklozenge$  - 1-jodbutānu.

Šis fakts liek domāt, ka JŠ kā šķīdinātājam piemīt vērā ņemama ietekme uz reaģenta alkilhalogenīda C-X saites polarizāciju un tālāko jonizāciju. Šai ietekmei piemīt drīzāk orbitāļu

sadarbības raksturs starp mīksto JŠ katjonu un reaģenta butilhalogenīda halogēna atomu, it īpaši joda atomu, nekā elektrostatisks pievilkšanās daba.

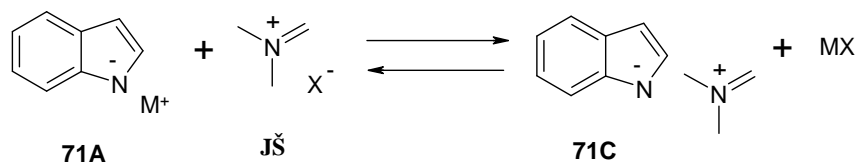
Vērtējot aizejošās grupas lomu, ir jāatzīmē, ka *C*-alkilētā produkta (**57b**), kā arī *N,C*-dialkilētā produkta (**73a**) daudzums [bmim][Br] (**21b**) vidē samazinās rindā BuI > BuBr > BuCl. Šī rinda atbilst alkilhalogenīdu reaģēt spējai polāros protonos šķīdinātājos (2.10. tabula, ieraksti 1-3, 4-6, 7-9). Kas attiecas uz citiem jonu šķīdriem, tādiem kā [mmim][OTs] (**60a**) un [heptyl][Br] (**23b**), tad šajās vidēs aktivitātes rinda mainās pretēji: BuCl > BuBr > BuI (2.10. tabula, ieraksti 16, 19, 22, 31, 34, 37). Šajos jonu šķīdumos alkilēšanas reakcija atgādina procesu polāros aprotonos šķīdinātājos, tādos kā DMFA. Novērotais liek domāt par JŠ iedarbības veida izmaiņu ar alkilēšanas reakcijas dalībniekiem un / vai pārejas stāvokli. Šajos eksperimentos pretjons bija magnija jodīds. Ar pretjoniem nātriju un litiju [mmim][OTs] (**60a**) un [bmim][Br] (**21b**) *N*-alkilētā produkta (**56b**) daudzums arī samazinās rindā BuCl > BuBr > BuI (2.10. tabula, ieraksti 2, 5, 8, 3, 6, 9, 32, 35, 38, 33, 36, 39). Kas attiecas uz *C*-alkilēto produktu (**57b**) šajos jonu šķīdumos, tad šī rinda, protams, mainās pretēji (2.10. tabula, ieraksti 2, 5, 8, 3, 6, 9, 32, 35, 38, 33, 36, 39).

#### • Jonu šķīdumu uzbūves ietekme

Indola anjona alkilēšanas reakcijas gaitu ievērojami ietekmē paša JŠ struktūra. Indola anjona konversija parasti ir augstāka jonu šķīdumos ar 1,3-dialkilimidazolija katjonu, ja indola anjonam pretjons ir litijs (2.10. tabula, ieraksti 2, 32 pret 17; 5, 35 pret 20; 8, 38 pret 23; 11, 41 pret 26; 14, 44 pret 29) un nātrijs (2.10. tabula, ieraksti 3, 33 pret 18; 6, 36 pret 21; 9, 39 pret 24; 12, 42 pret 27; 15, 45 pret 30). Ja kā pretjons ir magnija jodīds, tad vairs nevar viennozīmīgi teikt, ka ar 1,3-dialkilimidazolija katjonu saturošu JŠ konversija ir lielāka. Šajā gadījumā viss ir atkarīgs no alkilējošā reaģenta un no jonu šķīduma paša anjona veida (2.10. tabula, ieraksti 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43). Šeit vietā atzīmēt, ka tieši 1,3-dialkilimidazolija sāļi veido visstiprākās ūdeņraža saites ar JŠ izpildāmo alkilēšanas reakciju dalībniekiem, tam nolūkam izmantojot imidazolija katjona C<sub>2</sub>-H saites. Imidazolija (**21b**) un piridīnija (**23b**) sāļos katjoni ir aromātiski heterocikli ar konjugētu π elektronu sistēmu. Tāpēc tie spēj piedāvāt alkilēšanas reakcijas dalībniekiem (un šo reakciju pārejas stāvokļiem) ne vien pozitīvo un negatīvo lādiņu elektrostatisko sadarbību, bet vēl papildus π elektronu sistēmu donora – akceptora sadarbību. Pēdējā nav sagaidāma tetraalkilamonija sāls (**67**) gadījumā. Izmantoto JŠ anjoni atšķiras maz. Tie ir stabilie bromīda un sulfonātu anjoni. Pēdējos gan *p*-toluolsulfonāta (tozilāta) anjonā, piemēram, JŠ **60a,c**, ietverta iespēja anjonam vēl papildus sadarboties ar alkilēšanas reakcijas dalībniekiem, izmantojot savu π elektronu sistēmu. JŠ katjona struktūras izmaiņas paver lielākas iespējas ietekmēt pētītās alkilēšanas reakcijas norisi. Ja JŠ satur imidazolija gredzenu, tad *C*-alkilētā produkta (**57b,d,e**) daudzums pieaug lietoto reaģentu secībā

BuI > BuBr > BuCl. Salīdzinot reakcijas vides - alifātisko [Bu<sub>4</sub>N][Br] (**67**) ar aromātisko [bmim][Br] (**21b**) un [heptyl][Br] (**23b**), redzams, ka pirmajā gadījumā konversija ir lielāka nekā divos pārējos (2.10. tabula, ieraksti 4, 19, 64) (ja atbilstošais katjons ir indolilmagnija jodīds). Šis fakts arī attiecas uz indolilnātriju (**71a**) un indolillitiju (**71b**) (2.10. tabula, ieraksti 5, 20, 65; 6, 21, 66). Novērotais liek domāt, ka JŠ katjona veidotās ūdeņraža saites un / vai π elektronu sistēmu sadarbība starp JŠ un alkilēšanas reakcijas pārejas stāvokli nedaudz kavē substrāta konversiju. Alkilķēdes garums JŠ katjonā un līdz ar to šī katjona hidrofobums arī atstāj savu iespaidu uz substrāta konversijas ātrumu un izomēru attiecību produktu maisījumā. JŠ [mmim][OTs] (**60a**) un [bmim][OTs] (**60c**) alkilēšanas konversija ar butiljodīdu palielinās, pieaugot alkilķēdes garumam (2.10. tabula, ieraksti 31 pret 46; 32 pret 47; 33 pret 48). Tas atbilst arī konversijas ātrumam ar butilbromīdu indolilnātrija (**71a**) un indolillitija (**71b**) gadījumos (2.10. tabula, ieraksti 35 pret 50; 36 pret 51). Indolilmagnija jodīdu (**71c**) alkilējot ar butilbromīdu, konversija samazinās, pieaugot alkilķēdes garumam jonu šķīdumā (2.10. tabula, ieraksti 34 pret 49). Savukārt izomēru sadalījumā butilgrupa JŠ katjonā izraisa lielāka daudzuma *N*-alkilētā produkta (**56b**) veidošanos nekā īsā metilgrupa (2.10. tabula, ieraksti 31, 46, 34, 49). Alkilējot ar butiljodīdu indola litija sāli, īsā metilgrupa izraisa lielāku gan *N*-alkilētā produkta (**56b**) daudzumu, gan *C*-alkilētā produkta (**57b**) daudzumu, bet samazinās konversija (2.10. tabula, ieraksti 32, 47). Savukārt ar butilbromīdu un [mmim][OTs] (**60a**) veidojas vairāk *C*-alkilētā produkta (**57b**) (2.10. tabula, ieraksti 35, 50). Indolilnātrija (**71a**) gadījumā praktiski nemainās produktu izomēru sadalījums (2.10. tabula, ieraksti 33, 36, 48, 51). Šo ietekmi atļauj saprast tālāk aplūkotais JŠ nivelējošais efekts.

Reakcijas produktu izomēru sadalījumā JŠ vidēs vairāk nekā organiskajos šķīdinātājos rodas reakcijas kinētikas kontrolētā produkta. Tādējādi, JŠ ievērojami samazina metāla katjona specifisko sadarbību ar savu ambidento anjonu, proti, nivelē šī katjona iespaidu. Nivelēšanas efektu novēro pat tajos gadījumos, kad specifiskā ambidentā anjona sadarbība ar metāla katjonu ir maksimāli spilgti izteikta, kā, piemēram, sadarbība starp magnija katjonu un indola anjonu. Nivelējošo efektu varētu izskaidrot ar aktīvo apmaiņu starp JŠ un substrāta molekulu joniem, kas samazina pretējā jona sadarbību ar ambidento anjonu, proti, novērš cieša jonu pāra veidošanos.



2.8. shēma. Jonu apmaiņa starp jonu šķīdumu un indola sāli.

Vērtējot JŠ anjona lomu, ir jāatzīmē, ka JŠ ar bromīda anjonu parasti nodrošina lielāku konversiju salīdzinājumā ar tozilāta vai mezilāta anjoniem. Indolilmagnija jodīda (**71c**) gadījumā

nevar to apgalvot simtprocentīgi, jo te ir daudz kas atkarīgs no alkilējošā reaģenta. Piemēram, augstāku substrāta konversiju šis sāls sasniedz reakcijā ar BuI [bmim][OTs] (**60c**) vidē nekā [bmim][Br] (**21b**) (2.10. tabula, ieraksti 1 un 46). JŠ ar tozilāta anjonu rodas lielāks *N*-alkilētā produkta (**56b,d,g**) daudzums nekā tad, ja JŠ anjons ir bromīds (2.10.tabula, ieraksti 1, 4, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28 pret 31, 34, 40, 43, 46, 49). Ja substrāta pretjons ir litijs vai nātrijs, tad mezilāta un tozilāta anjoni uzrāda lielāku konversiju salīdzinājumā ar bromīda anjoniem (2.10. tabula, ieraksti 2 pret 32, 47, 53; 3 pret 33, 48, 54; 5 pret 50, 56; 6 pret 36, 51). JŠ ar tozilāta anjonu rodas vairāk *N*-alkilētā produkta (**56b**) nekā ar bromīdanjonu saturošu JŠ (2.10. tabula, ieraksti 5 pret 35, 50). Savukārt JŠ ar bromīda anjonu veidojas lielāks *C*-alkilētā produkta (**57b**) daudzums (2.10. tabula, ieraksti 2 pret 32, 47). Augstāk minētais attiecas uz indolilitiju (**71b**) un dažādiem alkilējošiem reaģentiem. Kas attiecas uz indolilnātriju (**71a**), tad *N*-alkilētā produkta (**56b**) ir vairāk tozilāta anjonu saturošajos jonu šķidrums (2.10. tabula, ieraksti 3 pret 33, 48), toties JŠ ar tozilāta anjonu pieaug *C*-alkilētā produkta (**57b**) iznākums (2.10. tabula, ieraksti 3 pret 33, 48). Alkilējot ar BuBr, *C*-alkilprodukts (**57b**) samazinās JŠ ar tozilāta anjonu. Alifātisko mezilāta anjonu saturošais JŠ (**61**) uzrāda lielāku indolilmagnija jodīda (**71c**), indolilnātrija (**71a**) un indolilitija (**71b**) konversiju nekā JŠ ar aromātisko tozilāta jonu reakcijā ar butilbromīdu (2.10. tabula, ieraksti 34, 49 pret 55; 35, 50 pret 56; 36, 51 pret 57). Salīdzinot savā starpā JŠ ar sulfonāta un sulfāta anjonu (**60a,c**, **61**) iespaidu uz alkilēšanas reakcijām, ir jāatzīmē, ka vislielāko konversiju izdodas sasniegt, izmantojot bipolāro jonu šķidrumu - 3-[3-butyl-1-imidazolium]propānsulfonātu (**65c**) (2.10. tabula, ieraksti 58, 61 pret 31, 34, 49, 52, 55). Šajā jonu šķidrumā katjona un anjona savstarpējais novietojums ir telpā fiksēts. To pašu nevar teikt par tādiem substrāta sāļiem, kuriem pretjons ir nātrijs un litija jons. Te konversijas maz atšķiras, un tad vairs nevar apgalvot, ka alifātiskie anjoni ir labāki par aromātiskajiem. Vienlaikus redzams, ka indolilmagnija jodīda (**71c**) gadījumā JŠ ar alifātiskās rindas anjoniem (**61**, **65c**) veicina konversiju vairāk nekā aromātiskos anjonus saturošie šķīdinātāji (**60a,c**) (2.10. tabula, ieraksti 31 pret 52, 58; 34, 49 pret 55, 61). Tādējādi alkilēšanas reakcijas noris ātrāk tajos JŠ, kas nesatur aromātiskos anjonus.

Lai apskatītu ūdeņraža saišu un citu, iepriekš nepieminēto faktoru ietekmi uz konversiju un uz izomēru produktu sadalījumu reakcijas maisījumā, pētījām reakciju ar indolilitiju (**71b**) un 1-butilbromīdu dažādos jonu šķidrumsos.

Ūdeņraža saites veidošanās jonu šķidrumu vidē tagad literatūrā tiek plaši apspriesta, it īpaši tajos piemēros, kuros lieto  $C_2$ -neaizvietotos imidazolija sāļus. Mūsu lietotajos JŠ visstiprāko ūdeņraža saiti ar pētīto alkilēšanas reakciju dalībniekiem spēj veidot imidazolija sāļi (**21a-c u.c.**), vājāku – piridīnija sāļi (**23b**, **69a,b**), bet to praktiski neveido tetraalkilamonija sāļi (**67**, **70a,b**).



Mūsu pētītajā piemērā var redzēt, ka, aizvietojot imidazola cikla 2. vietu ar metilgrupu, palielinās konversija (2.12. tabula, ieraksti 2 pret 3, 14 pret 16, 15 pret 17). Šajos jonu šķīdumos (**21c**, **68e-f**) samazinās *N*-alkilētā produkta (**56b**) daudzums, palielinoties *C*-alkilētā produkta (**57b**) daudzumam (2.12. tabula, ieraksti 2 pret 3; 14 pret 16; 15 pret 17).

Pētot jonu šķīdumus ar kompleksajiem heksafluorofosfāta un tetrafluorborāta anjoniem salīdzinājumā ar bromīda anjonu, ir novērotas citādas atšķirības. JŠ ar bromīda anjonu konversija ir lielāka nekā ar PF<sub>6</sub> un BF<sub>4</sub> anjoniem (2.12. tabula, ieraksti 1-4 pret 12-19; 11 pret 20, 21). Savā starpā tos salīdzinot, var atzīmēt, ka BF<sub>4</sub> anjons ir labvēlīgāks par PF<sub>6</sub> anjonu imidazolija rindas jonu šķīdumos (2.12. tabula, ieraksti 12-17, 20, 21). Piridīnija rindas jonu šķīdumos šī ietekme ir citāda (2.12. tabula, ieraksti 18, 19). Visos jonu šķīdumos, pārejot no BF<sub>4</sub> uz PF<sub>6</sub> anjoniem, samazinās *N*-alkilētā produkta (**56b**) daudzums un palielinās *C*-alkilētā produkta (**57b**) daudzums (2.12. tabula, ieraksti 12-19, 20-21). Visvairāk šo paradību var novērot jonu šķīdumiem, kuros imidazola cikla 2. vieta ir aizvietota ar metilgrupu (2.12. tabula, ieraksti 16, 17).

2.12. tabula

*Izmēru sadalījums indola litija sāls alkilēšanas reakcijā jonu šķīdumos<sup>a</sup>*

Ieraksts	Reakcijas apstākļi			Indola konversija, % ( <b>55</b> )	Savienojums produktu maisījumā pēc alkilēšanas, %			Abi <i>C</i> -alkilētie produkti ( <b>57b</b> + <b>73a</b> )
	Jonu šķīdums	Reaģents	M sāļi ( <b>71b</b> )		<i>N</i> -alkil-indols ( <b>56b</b> )	<i>C</i> -alkil-indols ( <b>57b</b> )	<i>N,C</i> -dialkil-indols ( <b>73a</b> )	
1	<b>21a</b>	BuBr	Li	60,1	76,0	11,8	12,2	24,0
2	<b>21b</b>	BuBr	Li	65,7	73,1	10,2	16,7	26,9
3	<b>21c</b>	BuBr	Li	83,6	50,3	38,9	10,8	49,7
4	<b>23b</b>	BuBr	Li	15,8	90,9	7,4	1,6	9,1
5	<b>60a</b>	BuBr	Li	58,3	91,8	5,5	2,7	8,2
6	<b>60b</b>	BuBr	Li	88,6	93,8	3,6	2,7	6,2
7	<b>60c</b>	BuBr	Li	82,7	92,4	2,8	4,8	7,6
8	<b>61</b>	BuBr	Li	88,4	90,4	3,7	5,9	9,6
9	<b>62</b>	BuBr	Li	76,2	90,4	5,2	4,4	9,6
10	<b>65c</b>	BuBr	Li	84,3	89,4	9,0	1,6	10,6
11	<b>67</b>	BuBr	Li	84,3	88,5	11,5	0,0	11,5
12	<b>68a</b>	BuBr	Li	31,1	68,4	29,1	2,4	31,6
13	<b>68b</b>	BuBr	Li	10,7	65,3	31,1	3,6	34,7
14	<b>68c</b>	BuBr	Li	31,7	74,8	25,2	0,0	25,2
15	<b>68d</b>	BuBr	Li	6,4	72,1	27,9	0,0	27,9
16	<b>68e</b>	BuBr	Li	42,7	71,6	25,4	3,0	28,4
17	<b>68f</b>	BuBr	Li	30,9	50,3	38,1	11,6	49,7
18	<b>69a</b>	BuBr	Li	4,4	40,1	59,9	0,0	59,9
19	<b>69b</b>	BuBr	Li	8,4	27,2	72,8	0,0	72,8
20	<b>70a</b>	BuBr	Li	55,2	73,3	26,7	0,0	26,7
21	<b>70b</b>	BuBr	Li	32,9	69,1	30,9	0,0	30,9

<sup>a</sup> pēc maisīšanas 25°C 5 stundu laikā; noteikts ar GH ar precizitāti ±5% .

Izvēlētajos JŠ katjona un anjona uzbūve nosaka JŠ vides kopējo polaritāti. Pēdējā ir grūti definējams jēdziens, kura labāko aprakstu mūsdienās sniedz katra šķīdinātāja normalizētā

Reiharta konstante ( $E_T^N$ ). Kopējo polaritāti raksturojošā Reiharta konstante ( $E_T^N$ ) darbā lietotiem jonu šķīdumiem tiešām ir tuva attiecīgajām spirtu konstantēm ( $E_T^N$ ) (skat. 2.9. tabulu).

Aplūkojot JŠ kopējo polaritāti, aprakstītu ar to  $E_T^N$  konstantēm, deva iespēju pārbaudīt, vai tā kaut kādā veidā ietekmē konversiju un produktu izomēru attiecību. Savā starpā tika salīdzināti jonu šķīdumi ar vienādiem anjoniem. Indola gadījumā gan imidazolija rindas jonu šķīdumos ar tozilāta anjonu, gan ar bromīda anjonu un tetrafluorborāta anjonu, samazinoties  $E_T^N$  vērtībai (2.9. tabula), pieaug *N/C*-produktu attiecība (2.12. tabula, ieraksti 1, 2, 5-7, 12, 14).  $E_T^N$  vērtība samazinājās, palielinoties alkilķēdes garumam. To gan nevar teikt par tetrafluorborāta anjonu saturošiem JŠ, jo te minētās vērtības mainās pretēji – jo īsākā ķēde, jo mazāka  $E_T^N$  vērtība. Pēdējie dati tika ņemti no literatūras [44], un šajā gadījumā gribētos runāt par anjona ietekmi uz  $E_T^N$  vērtībām. Šī atšķirība neietekmē kopējo ainu par *N/C*-alkilēšanas produktu attiecību. Vērtējot polaritātes ietekmi uz konversiju, ir skaidri saskatāms, ka tā pieaug, samazinoties  $E_T^N$  vērtībai. Diemžēl, pagaidām nevar korekti salīdzināt imidazolija sāļus ar piridīnija rindas jonu šķīdumiem, jo pēdējiem nav pieejama informācija par to  $E_T^N$  vērtībām, kuras mums pagaidām neizdevās eksperimentāli noteikt.

Tā kā JŠ ir ļoti higroskopiskas vielas, mēs veicām speciālus eksperimentus, lai noteiktu protono šķīdinātāju klātbūtnes ietekmi jonu šķīdumos uz pētāmo reakciju norisi. Mērījumi rāda, ka protono šķīdinātāju klātbūtne jonu šķīdumos nelielos daudzumos praktiski neietekmē indola sāls alkilēšanu – nemainās reakciju ātrums un produktu sadalījums. Šim novērojumam galvenokārt ir praktiska nozīme, jo tādējādi reakciju sekmīgai izpildei daudzos gadījumos nebūs nepieciešami ideāli sausi (bezūdens) JŠ, ko ikdienas praksē ir grūti nodrošināt. Vienlaikus apstiprinājās hipotēze, ka JŠ vidē ātrāk iegūstamus rezultātus dod kvantitatīva substrāta pārvēršana anjonā pirms alkilēšanas reakcijas (piemēram, ar NaH palīdzību) nekā līdzsvara koncentrāciju sasniegšana reakcijā starp lietoto bāzi un indolu (piemēram, reakcijā ar nātrija metoksīdu) (2.13. tabula).

2.13. tabula

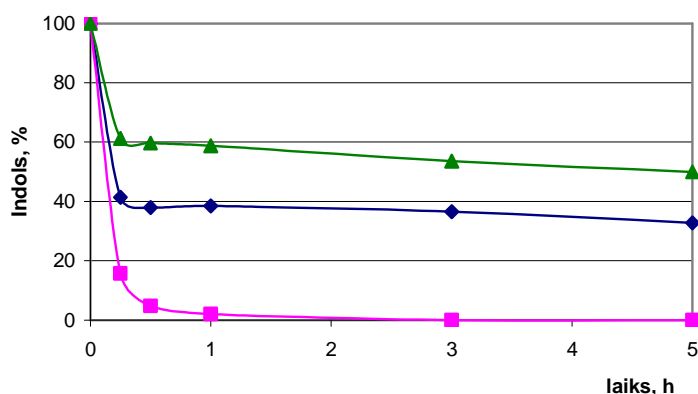
Protono šķīdinātāju ietekme uz indola nātrija sāli (**71a**)

Ieraksts	Reakcijas apstākļi <sup>a</sup>	Indola konversija, % ( <b>55</b> )	Savienojums produktu maisījumā pēc alkilēšanas, %			Abi C-alkilētie produkti ( <b>57b</b> + <b>73a</b> )
	Indola sāls pagatavošana ( <b>71</b> )		<i>N</i> -butil-indols ( <b>56b</b> )	<i>C</i> -butil-indols ( <b>57b</b> )	<i>N,C</i> -dibutil-indols ( <b>73a</b> )	
1.	NaH	98,2	98,5	0,0	1,5	1,5
2.	NaH + H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	99,4	97,8	0,0	2,2	2,2
3.	NaH + H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	98,9	98,0	0,0	2,0	2,0
4.	NaH + CH <sub>3</sub> OH <sup>d</sup>	99,1	98,1	0,0	1,9	1,9

5.	NaOCH <sub>3</sub>	57,6	95,6	4,1	0,3	4,4
6.	NaOCH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> OH <sup>f</sup>	54,7	95,2	4,2	0,6	4,8
7.	NaOCH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> OH <sup>e</sup>	53,6	95,8	3,6	0,6	4,2

<sup>a</sup> indola nātrija sāls alkilēšana ar 1-brombutānu [mmim][OTs] (60a) vidē 25 °C; noteikts ar GH ar precizitāti ±5%; <sup>b</sup> 0,6 mmol / 1 mmol JŠ; <sup>c</sup> 1,5 mmol / 1 mmol JŠ; <sup>d</sup> 0,3 mmol / 1 mmol JŠ; <sup>e</sup> 0,1 mmol / 1 mmol JŠ.

Izmantojot JŠ kā šķīdinātājus, tie palielina alkilēšanas reakcijas ātrumu, salīdzinot ar molekulārajiem šķīdriem – organiskiem šķīdinātājiem, jo pastāv stiprākas mijiedarbības starp JŠ joniem un alkilēšanas reakcijas parējas stāvokli aizvietošanas reakcijā. Alkilēšanas ātrumu salīdzinājums starp [bmim][Br] (**21b**) un tetrahidrofurānu, un dimetilformamīdu ir parādīts 2.8. attēlā, un jonu šķīduma pārākums ir ļoti labi saskatāms.



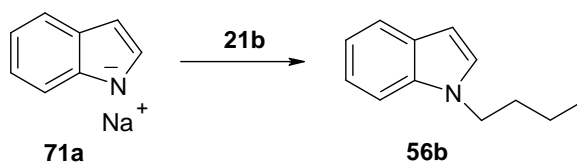
2.8. att. Indola nātrija sāls (**71a**) alkilēšana ar 1-jodbutānu 65 °C: a) ▲ - DMFA; b) ◆ - THF; c) ■ – [bmim][Br].

### • Jonu šķīdumi kā reaģenti

Literatūrā reti tiek pieminēta pašu jonu šķīdumu mijiedarbība ar reakcijas partneriem (reaģentiem). Tomēr organiskā sintēzē reakcijās par reaģentiem izmanto gan amonija sāļus, gan dažādus anjonus (tai skaitā halogenīdu anjonus), tāpēc vienmēr var uzdot jautājumu, vai jonu šķīdums pats nevar darboties kā reaģents.

Hipotēze tika pārbaudītā nātrija indolāta (**71a**) alkilēšanas reakciju piemēros ar jonu šķīdriem. Reakcijas gaita tika kontrolēta ar GH, bet radušos produktu struktūra pierādīta ar GH/MS metodi.

Nātrija indolāta (**71a**) maisīšana ar dažādiem jonu šķīdriem bez jebkāda cita alkilējošā reaģenta klātbūtnes gan istabas temperatūrā, gan sildot (80 °C) noved pie 1-butilproduktu (**56b**) rašanās (2.14. tabula).



2.9. shēma. Indolilnātrija sāls (**71a**) alkilēšana ar jonu šķidrumiem kā reaģentiem.

Reakcijas laika palielināšana un temperatūras paaugstināšana palielina alkilindola iznākumu. 1,3-Dialkilimidazolijs sāls, kā alkilējošs jonu šķidrums, dod lielāku alkilindola iznākumu nekā piridīnija sāls.

2.14. tabula

*Indola sāls alkilēšana ar jonu šķidrumiem*

Ieraksts	Jonu šķidrums	Temp., °C	Laiks	Maisījumā atrastie produkti, %*	
				Indols ( <b>55</b> )	<i>N</i> -butilindols ( <b>56b</b> )
1.	<b>21b</b>	25	4 dienas	98,8	1,2
2.	<b>21b</b>	25	14 dienas	64,1	35,9
3.	<b>21b</b>	80	6 stundas	97,8	2,2
4.	<b>23a</b>	25	6 stundas	98,2	1,8
5.	<b>23a</b>	80	6 stundas	54,6	34,9

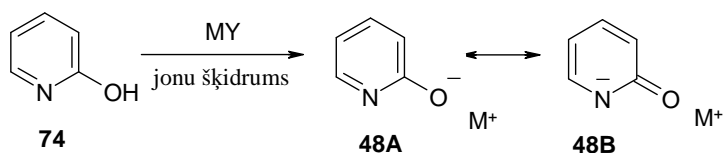
\* aprēķināts ar precizitāti ±5%; izmantojot GH rezultātiem.

Tādējādi jonu šķidrumi ne vien paātrina alkilēšanas reakciju norisi, bet lielā mērā nivelē pretjona un / vai piedevu ietekmi ambidentā indolilanjona pārvērtībās, pie kam preparatīvu reakciju norisei nav nepieciešami ideāli sausi JŠ, kas pilnīgi brīvi no ūdens vai cita šķīdinātāja.

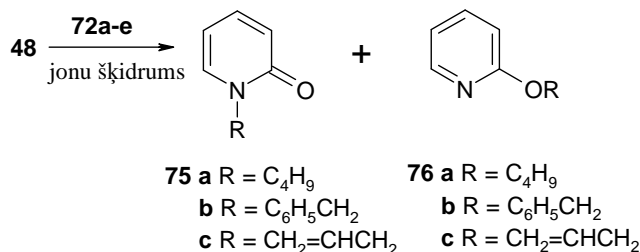
### 2.3.2. 2-Hidroksipiridīna alkilēšana

#### • Substrāta katjona (pretjona) ietekme

Kā otro pētījuma objektu izvēlējamies 2-hidroksipiridīna ambidento anjonu. Alkilēšanas reakcijās ar elektrofīlajiem reaģentiem 2-hidroksipiridīna sāļi veido divus produktus – *N*-aizvietoto (**75a-c**) and *O*-aizvietoto (**76a-c**) atvasinājumus gan molekulārajos [87,90], gan jonu šķidrumos [114].



kur: **48 a)** M = K, **b)** M = Na, **c)** M = Li, **d)** M = Ag



### 2.10. shēma. 2-Hidroksipiridīna sāļu alkilēšana jonu šķidrums.

Ambidentā anjona pretjona ietekmes novērtēšanai 2-hidroksipiridīna sāļos salīdzinājām kālija, nātrija, litija un sudraba katjonu ietekmi. Kālija hidroksīds izmantots, lai iegūtu 2-hidroksipiridīna kālija sāli (**48a**), nātrija metoksīds – nātrija sāls (**48b**) iegūšanai, butillitijs – litija sāls (**48c**) iegūšanai un sudraba karbonāts – sudraba sāls (**48d**) sintēzei. 2-Hidroksipiridīna sārmezemju metālu sāļi (K, Na, Li) virza alkilēšanas reakciju galvenokārt pie N atoma (2.15. tabula, ieraksti 1, 2, 5, 6, 9, u.c.), veidojot 1-alkil-2-piridonus (**75a-c**). Reakcijas ātrumi ar litija sāli bija daudz mazāki nekā ar nātrija vai kālija sāļiem. Alkilējot sudraba sāli (**48d**), lielākā daudzumā rodas 2-alkoksipiridīns (**76a-c**) – O-alkilētais produkts (2.15. tabula, ieraksti 4, 8, 14, 18, 22 u.c.). Visi reakcijas maisījumi ar minēto sudraba sāli sākumā ir heterogēni. Reakcijas gaitā (~ 15 min) tie kļūst homogēni.

2-Hidroksipiridīna pārvērtībās konversija samazinās substrāta katjonu rindā K > Na > Li (2.15. tabula, ieraksti 1 – 3, 5 – 7, 11 – 13, 15 – 17, 19 – 21, 23 – 25, 29 – 31, 33 – 35, 37 – 39, 41 – 43, 45 – 47, 49 – 51, 53 – 55).

2.15. tabula

Izomēru sadalījums 2-hidroksipiridīna sāļu alkilēšanas reakcijās jonu šķidrums<sup>a</sup>

Ieraksts	Reakcijas apstākļi			Substrāta konversija, % ( <b>72a-e</b> )	Savienojums produktu maisījumā pēc alkilēšanas, %	
	Jonu šķidrums	Reaģents	M sāļi ( <b>48</b> )		1-alkil-2-piridons ( <b>75a-c</b> )	2-alkoksipiridīns ( <b>76a-c</b> )
1	<b>21b</b>	BuI	K	28,4	83,5	16,5
2			Na	33,2	89,6	10,4
3			Li	0,5	0,0	100,0
4			Ag	20,6	19,5	80,5
5		BuBr	K	63,3	70,5	29,5

6			Na	25,3	77,6	22,4
7			Li	0,3	0,0	100,0
8			Ag	45,1	15,6	84,4
9		BuCl	K	22,9	83,5	16,5
10			Ag	0,0	0,0	0,0
11		PhCH <sub>2</sub> Cl	K	70,7	90,8	9,2
12			Na	28,2	88,8	11,2
13			Li	4,3	73,5	26,5
14			Ag	47,2	14,5	85,5
15		CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Cl	K	89,2	95,2	4,8
16			Na	76,7	94,3	5,7
17			Li	14,0	0,0	100,0
18			Ag	65,7	23,7	76,3
19	<b>23b</b>	BuI	K	82,5	91,0	9,0
20			Na	54,6	76,5	23,5
21			Li	0,6	100,0	0,0
22			Ag	96,4	20,9	79,1
23		BuBr	K	17,1	80,1	19,9
24			Na	7,6	57,6	42,4
25			Li	6,5	100,0	0,0
26			Ag	34,7	48,0	52,0
27		BuCl	K	6,4	88,3	11,7
28			Ag	0,8	87,4	12,6
29		PhCH <sub>2</sub> Cl	K	87,3	94,0	6,0
30			Na	81,4	92,3	7,7
31			Li	4,7	24,3	75,7
32			Ag	92,0	68,9	31,1
33		CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Cl	K	85,1	96,4	3,6
34			Na	76,3	92,5	7,5
35			Li	15,1	51,8	48,2
36			Ag	96,0	51,0	49,0
37	<b>60a</b>	BuI	K	62,8	85,9	14,1
38			Na	38,1	87,9	12,1
39			Li	5,7	80,2	19,8
40			Ag	6,5	6,0	94,0
41		BuBr	K	42,1	90,6	9,4
42			Na	23,1	94,4	5,6
43			Li	1,6	100,0	0,0
44			Ag	0,0	0,0	0,0
45		BuCl	K	11,4	92,4	7,6
46			Na	9,4	88,8	11,2
47			Li	1,4	100,0	0,0
48			Ag	0,0	0,0	0,0
49		PhCH <sub>2</sub> Cl	K	25,8	59,4	40,6
50			Na	19,0	53,8	46,2
51			Li	8,1	70,3	29,7
52			Ag	5,0	0,0	100,0
53		CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Cl	K	90,8	97,3	2,7
54			Na	81,1	96,5	3,5
55			Li	2,1	100,0	0,0
56			Ag	23,4	0,0	100,0
57	<b>60c</b>	BuBr	K	48,1	87,4	12,6
58			Ag	1,1	0,0	100,0

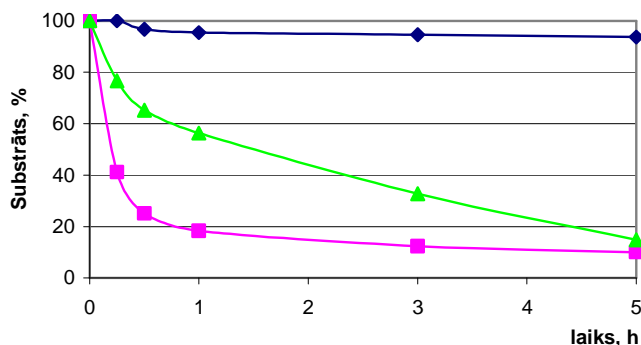
<sup>a</sup> pēc maisīšanas 25°C 5 stundu laikā; noteikts ar GH ar precizitāti ±5%.

Vājas elektrostātiskās mijiedarbības starp katjonu un anjonu substrāta molekulā veicina (atvieglo) ambidento anjonu alkilēšanu – cietais litija katjons kavē alkilēšanas ātrumu vairāk

nekā mīkstsais kālija katjons. Sudraba jonu nevar salīdzināt ar šo rindu, jo te papildus pastāv cita, specifiska mijiedarbība starp sudraba jonu un alkilējošo reaģentu.

#### • Reaģenta alkilgrupas un aizejošās grupas ietekme

Alkilgrupas veids un aizejošā grupa ietekmē reaģenta konversiju un izomēru sadalījumu reakcijas produktu maisījumā. 2-Hidroksipiridīna sāļus (**48a-d**) alkilējām ar 1-butilhalogēnīdiem (**72a-c**), benzilchlorīdu (**72d**), kā arī ar 3-hlor-1-propēnu (alilhlorīdu) (**72e**). Reaģenti ar benzil- vai alilgrupām uzrāda lielāku konversiju nekā vienkāršu alkilķēdi saturošie reaģenti, kā tas parādīts ar benzil-, alil- un butilhlorīdu konversiju salīdzinājumu (2.15. tabula, ieraksti 11, 15 pret 9; 29, 33 pret 27; 49-51, 53-55 pret 45-47). Šo parādību uzskatāmāk atspoguļo 2.9. attēls.



2.9. att. 2-Hidroksipiridīna kālija sāls (**48a**) alkilēšana ar dažādiem alkilējošiem reaģentiem [heptyl][Br] (**23b**) 25 °C: a)  $\blacklozenge$  – 1-hlorbutānu; b)  $\blacktriangle$  – benzilchlorīdu; c)  $\blacksquare$  – alilhlorīdu.

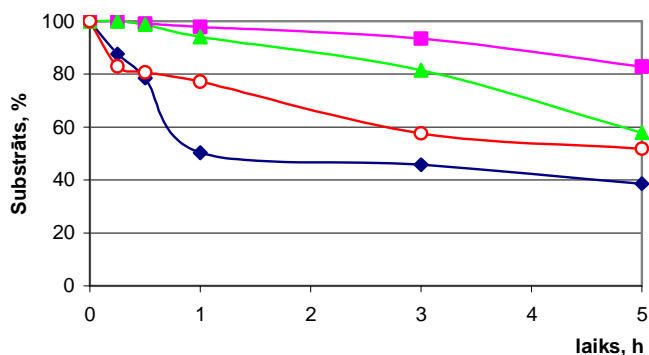
Novērojums liek saprast, ka C-X saites jonizācija un tai sekojošā  $S_N1$  aizvietošana ir izdevīgāka jonu šķīdumos nekā reakcijas bimolekulārais  $S_N2$  ceļš. Ar butiljodīdu un butilbromīdu kālija un nātrija sāļu gadījumos pieaug *N*-alkilētā produkta (**75a**) un samazinās attiecīgi *O*-alkilētā produkta daudzums (**76a**) [bmim][Br] (**21b**) un [mmim][OTs] (**60a**) vidē (2.15. tabula, ieraksti 1, 2, 5, 6, 37, 38, 41, 42). Savukārt, attiecība mainās pretēji [heptyl][Br] (**23b**) vidē (2.15. tabula, ieraksti 19, 20, 23, 24), pie kam produktu daudzumi samazinās un palielinās ievērojami. Ar benzil- un alilhlorīdiem visos jonu šķīdumos samazinās *N*-alkilētā produkta daudzums (**75b,c**) un palielinās *O*-alkilētā izomēra (**76b,c**) daudzums (2.15. tabula, ieraksti 11, 12, 15, 16, 29, 30, 33, 34, 49, 50, 53, 54). Alkilējot ar BuI un BuBr, substrāta litija sāls (**48c**) vairāk alkilējas pie N atoma un mazāk pie O atoma [heptyl][Br] (**23b**) un [mmim][OTs] (**60a**) (2.15. tabula, ieraksti 19, 20, 23, 24, 37, 38, 41, 42). Ar sudraba sāli (**48d**) un butilhalogēnīdiem rodas 2-butoksipiridīns (**76a**) (2.15. tabula, ieraksti 4, 8, 22, 26 u. c.), bet

benzil- un alilgrupas dod vairāk *N*-alkilētā produkta (**75b,c**) [heptpy][Br] (**23b**) vidē (2.15. tabula, ieraksti 32 un 36).

Aizejošās grupas ietekme atbilst reaģentu rindai Bu-I > Bu-Br > Bu-Cl [mmim][OTs] (**60a**) un [heptpy][Br] (**23b**) šķīdumos, kaut arī konversijas lielums nedaudz atšķiras dažādos jonu šķīdumos. Šis fakts noved pie pieņēmuma (hipotēzes), ka starp jonu šķīdumiem un reaģenta molekulām pētītajā reakcijā varētu eksistēt ievērojami stipras ūdeņraža saites, līdzīgi tam, kā tas atzīmēts protonajos šķīdinātajos. JŠ spēja veidot ūdeņraža saites ir atzīmēta literatūrā [44] un ir eksperimentāli pierādīta, proti, apspriesta tās veidošanās starp JŠ katjona C<sub>2</sub>-H saiti un substrāta molekulām 1,3-dialkilimidazolija sāļu šķīdumos [115]. Sudraba jonu veicinošā ietekme uz R-X saites jonizāciju vislabāk novērojama ar butiljodīdu un butilbromīdu, ja izmantotie JŠ nesatur sulfonāta anjonus. Pēdējā gadījumā substrāta sudraba sāls (**48d**) konversija ir ļoti maza, ja notiek vispār (2.15. tabula, ieraksti 4, 8, 22, 26, 40, 44, 58), un šim novērojumam pagaidām nav laba izskaidrojuma.

#### • Jonu šķīdumu uzbūves ietekme

Attiecībā uz pašu JŠ struktūru, ir jāatzīmē, ka 2-hidroksipiridīna sāļu konversija ir augstāka jonu šķīdumos ar 1-alkilpiridīnija katjonu nekā ar 1,3-dialkilimidazolija katjonu (piemēram, 2.15. tabula, ieraksti 19 pret 1 and 37 vai 29 pret 11 and 52), kaut gan to nevar apgalvot simtprocentīgi, jo daudz kas ir atkarīgs no alkilējošā reaģenta. Zemāk redzamajā 2.10. attēlā atspoguļoti 2-hidroksipiridīna kālija sāls (**48a**) alkilēšanas reakcijas ātrumi, alkilējot ar 1-brombutānu, un šajā gadījumā tie ir lielāki JŠ ar 1,3-dialkilimidazolija katjonu.



2.10. att. 2-Hidroksipiridīna kālija sāls (**48a**) alkilēšana ar 1-brombutānu 25 °C: a) ■ – [heptpy][Br]; b) ▲ – [mmim][OTs]; c) ○ – [bmim][OTs]; d) ◆ – [bmim][Br].

Alkilķēdes garums JŠ katjonā un līdz ar to šī katjona hidrofobums arī atstāj savu iespaidu uz substrāta konversijas ātrumu un izomēru attiecību produktu maisījumā. JŠ [mmim][OTs]



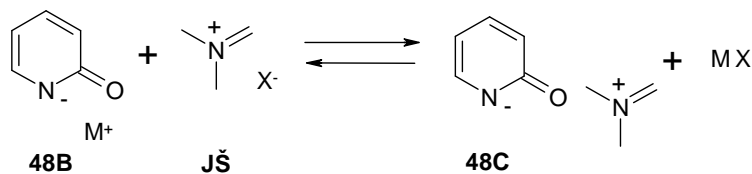
(60a) un [bmim][OTs] (60c) salīdzināšana alkilēšanas reakcijā rāda, ka konversiju labāk JŠ ietekmē butilķēde, nekā īsā metilgrupa (2.15. tabula, ieraksti 41, 44, 57, 58). *N*-Alkilētais produkts (75a) veidojas mazāk [bmim][OTs] (60c) vidē nekā [mmim][OTs] (60a). Kas attiecas uz *O*-alkilproduktu (76a), tad tā sintēzei ir labvēlīga arī garākā butilgrupa (2.15. tabula, ieraksti 41, 44, 57, 58).

Anjona ietekme uz substrāta konversiju rāda, ka sudraba sāls (48d) gadījumā tā ir lielāka 1,3-dialkilimidazolijs bromīda vidē nekā attiecīgajā tozilāta šķīdumā (2.15. tabula, ieraksti 4, 8, 14, 18, 22, 26, 32, 36 pret 40, 44, 52, 56, 58). Ar kālija katjonu saturošajam substrātam konversija ir lielāka bromīda anjonu saturošās JŠ vidēs, ja runa iet tikai par imidazolijs rindas JŠ, ko arī apstiprina augstāk redzamais 2.11. attēls.

Produktu izomēru sadalījums reakcijas maisījumā jonu šķīdumos ir nobīdīts vairāk uz *N*-alkilēšanas virzienu. *N*-Alkilpiridons (75a-c) jonu šķīdumu vidē vienmēr veidojas vairāk nekā *O*-alkilēšanas produkts - 2-alkoksipiridīns (76a-c). *O*-Alkilēto produktu (76a-c) veidošanos galvenokārt veicina sudraba un nedaudz mazāk litija joni substrāta molekulā.

2-Hidroksipiridīna gadījumā, līdzīgi kā indola alkilēšanas piemēros, jonu šķīdumu kopējā polaritāte atstāj savu iespaidu gan uz konversiju, gan uz *N/O*-alkilproduktu attiecību. Te nevar salīdzināt imidazolijs JŠ ar tozilāta un tetrafluorborāta anjoniem, jo reakcija tajos nenotiek. Tāpēc dažus vārdus var teikt tikai par bromīda anjonu saturošiem JŠ. Šeit, atšķirībā no indola alkilēšanas pieredzes, samazinoties  $E_T^N$  vērtībai, samazinājās arī *N/O*-alkilproduktu attiecība (2.16. tabula, ieraksti 1, 2), taču konversija pieauga.

JŠ arī 2-hidroksipiridīna sāļu alkilēšanas piemēros ievērojami samazina metāla katjona specifisko sadarbību ar savu ambidento anjonu, proti, nivelē katjona iespaidu. Apmaiņas reakcija var notikt starp substrāta katjonu un masīvo cieto JŠ katjonu. Rezultātā veidojas vaļīgs jonu pāris starp 2-hidroksipiridīna anjonu un lielo JŠ katjonu, un specifiskā katjonu-anjonu mijiedarbība starp substrāta paša joniem vairs nav dominējoša.



### 2.11. shēma. Jonu apmaiņa starp jonu šķīdumu un 2-hidroksipiridīna sāli.

Pieminētā jonu apmaiņa izsauc specifiskās mijiedarbības samazināšanos pat sudraba katjona un 2-hidroksipiridīna anjona gadījumā.

Lai apskatītu ūdeņraža saišu un citu, iepriekš nepieminēto faktoru ietekmi uz konversiju un uz izomēru sadalījumu reakcijas produktu maisījumā, pētījām reakciju starp 2-hidroksipiridīna sudraba sāli (48d) un butilbromīdu dažādos jonu šķīdumos.

Ūdeņraža saite veidojas starp imidazolija C<sub>2</sub>-H saiti un 2-hidroksipiridīna anjonu. Iepriekš jau bija minēts, ka visstiprāko ūdeņraža saiti ar pētīto alkilēšanas reakciju dalībniekiem spēj veidot tieši imidazolija sāļi (**21a-c u.c.**), vājāku – piridīnija sāļi (**23b, 69a,b**), bet to praktiski neveido tetraalkilamonija sāļi (**67, 70a,b**). Mēs mēģinājām hipotēzi pārbaudīt eksperimentāli arī šajā piemērā, un mums izdevās parādīt, ka, aizvietojot imidazolija katjonā C<sub>2</sub>-H grupējumu ar C<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, palielinās konversija un mainās izomēru sadalījums produktu maisījumā (2.16. tabula, ieraksts 3).

2.16. tabula

Izomēru sadalījums 2-hidroksipiridīna sudraba sāļi (**48d**) alkilēšanas reakcijā jonu šķīdumos<sup>a</sup>

Ieraksts	Reakcijas apstākļi			Substrāta konversija, % ( <b>72b</b> )	Savienojums produktu maisījumā pēc alkilēšanas, %	
	Jonu šķīdums	Reaģents	M sāļi ( <b>48d</b> )		1-alkil-2-piridons ( <b>75a</b> )	2-alkoksi-piridīns ( <b>76a</b> )
1	<b>21a</b>	BuBr	Ag	25,8	40,2	59,8
2	<b>21b</b>	BuBr	Ag	45,1	15,6	84,4
3	<b>21c</b>	BuBr	Ag	56,9	65,9	34,1
4	<b>23b</b>	BuBr	Ag	34,7	48,0	52,0
5	<b>60a</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
6	<b>60b</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
7	<b>60c</b>	BuBr	Ag	1,1	0,0	100,0
8	<b>61</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
9	<b>62</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
10	<b>65c</b>	BuBr	Ag	31,9	33,6	66,4
11	<b>67</b>	BuBr	Ag	84	19,9	80,1
12	<b>68a</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
13	<b>68b</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
14	<b>68c</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
15	<b>68d</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
16	<b>68e</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
17	<b>68f</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
18	<b>69a</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
19	<b>69b</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
20	<b>70a</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-
21	<b>70b</b>	BuBr	Ag	0,0	-	-

<sup>a</sup> pēc maisīšanas 25°C 5 stundu laikā; noteikts ar GH ar precizitāti ±5%.

Pētot jonu šķīdumus ar kompleksajiem heksafluorfosfāta un tetrafluorborāta anjoniem salīdzinājumā ar bromīda anjonu, ir novērotas nopietnas atšķirības. Substrāta sudraba sāļi (**48d**) piemērā JŠ ar šiem kompleksajiem anjoniem reakcija nenotiek vispār. Jādama, ka notiek kaut kāda cita sadarbība vai arī Ag kā katjons uzreiz reaģē ar dotajiem anjoniem. Tas pats arī novērots tajos jonu šķīdumos, kuri satur sulfāt- vai sulfonāta anjonu. Vienīgais JŠ izņēmums, kurā reakcija notiek, ir 3-[3-butyl-1-imidazolio]propānsulfonāts (**65c**) – cviterjonu šķīdums (2.16. tabula, ieraksts 10).

Tā kā JŠ ir ļoti higroskopiskas vielas, mēs veicām speciālus eksperimentus, lai noteiktu protono šķīdinātāju ietekmi jonu šķīdumos uz pētāmo reakciju norisi. Reakcijas maisījumam pievienojām nelielu ūdens vai metanola daudzumu. Ūdens klātbūtne samazināja konversiju, un, jo lielāka kļuva ūdens koncentrācija, jo vairāk tā samazinājās (2.17. tabula, ieraksti 1, 2, 3). To var izskaidrot ar hipotēzi, ka ūdens izraisa 2-hidroksipiridīna sāls hidrolīzi par 2-hidroksipiridīnu (**74**), kura alkilēšanas reakcija nav iespējama. Metanola pievienošana praktiski neietekmē alkilēšanas gaitu. Ūdens vienlaikus arī nedaudz izmaina izomēru sadalījumu produktu maisījumā - palielina 1-butil-2-piridona (**75a**) daudzumu un samazina 2-butoksipiridīnu (**76a**) (2.17. tabula, ieraksti 1, 2, 3). Metanola pievienošana gan praktiski nemaina produktu izomēru sadalījumu.

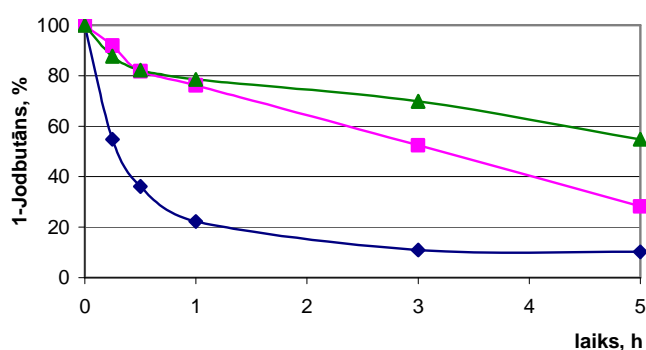
2.17. tabula

Protono šķīdinātāju ietekme uz 2-hidroksipiridīna nātrija sāls (**48b**) alkilēšanas produktu sadalījumu

Ieraksts	Reakcijas apstākļi	Substrāta konversija, % ( <b>72c</b> )	Savienojums produktu maisījumā pēc alkilēšanas, %	
	2-Hidroksipiridīna nātrija sāls pagatavošana <sup>a</sup>		1-butil- 2-piridons ( <b>75a</b> )	2-butoksi- piridīns ( <b>76a</b> )
1	NaH	54,6	76,5	23,5
2	NaH + H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	19,9	87,7	12,3
3	NaH + H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	12,0	87,4	12,6
4	NaOCH <sub>3</sub>	92,2	90,6	9,4
5	NaOCH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> OH <sup>d</sup>	99,7	90,6	9,4
6	NaOCH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> OH <sup>e</sup>	96,5	91,2	8,8

<sup>a</sup> 2-hidroksipiridīna nātrija sāls reakcija ar 1-jodbutānu [heptyl][Br] 25 °C; noteikts ar GH ar precizitāti ±5%; <sup>b</sup> 0,46 mmol / 1 mmol JŠ; <sup>c</sup> 1,58 mmol / 1 mmol JŠ; <sup>d</sup> 0,083 mmol / 1 mmol JŠ; <sup>e</sup> 0,26 mmol / 1 mmol JŠ.

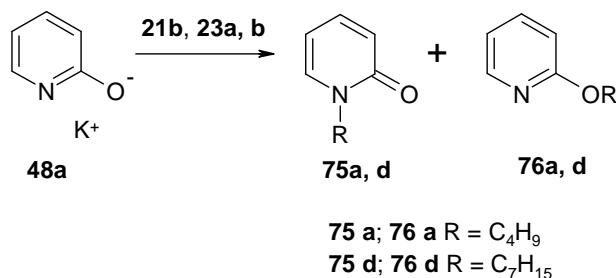
JŠ kā šķīdinātāji izsauc reakcijas ātrumu pieaugumu salīdzinājumā ar molekulārajiem šķīdumiem. Šādu efektu var labi saskatīt 2.11. attēlā.



2.11. att. 2-Hidroksipiridīna kālija sāls (**48a**) alkilēšana ar 1-jodbutānu 65 °C: a) ▲ - DMFA; b) ■ - THF; c) ◆ - [heptyl][Br].

## • Jonu šķidrums kā reaģenti

JŠ kā četrreizvietotie amonija sāļi var kalpot arī kā alkilējošie reaģenti pētāmajās 2-hidroksipiridīna sāļu alkilēšanas reakcijās līdzīgi tam, kā tas notika indola sāļu (**55**) alkilēšanas reakcijās. Šī blakus reakcija noris lēni istabas temperatūrā, kur galvenais ir *N*-alkilētais produkts.



2.12. shēma. 2-Hidroksipiridīna kālija sāls (**48a**) alkilēšana ar jonu šķidrumiem.

2.18. tabula

Alkilēšanas produktu attiecība, alkilējot 2-hidroksipiridīna kālija sāli (**48a**) ar jonu šķidrumiem<sup>a</sup>

Ieraksts	Jonu šķidrums	Alkilgrupa R jonu šķidrumā un produktos	Temp., °C	Reakcijas maisījuma sastāvs pēc alkilēšanas, % <sup>a</sup>	
				1-alkil-2-piridons ( <b>75a,d</b> )	2-alkoksi-piridīns ( <b>76a,d</b> )
1	<b>21b</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	25	87,4	12,6
2	<b>21b</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	93,2	6,8
3	<b>23a</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	25	66,4	33,6
4	<b>23a</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	98,9	1,1
5	<b>23b</b>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	25	89,8	10,2
6	<b>23b</b>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	80	97,8	2,2

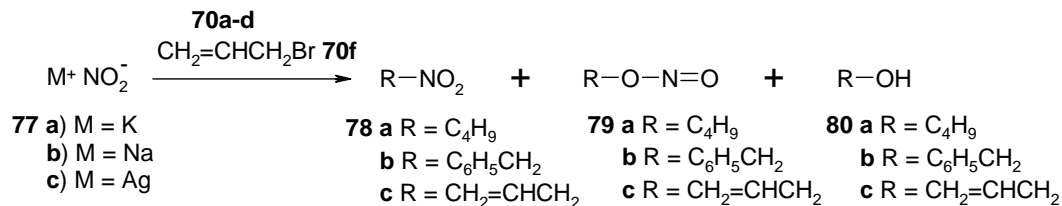
<sup>a</sup> bez jebkāda cita alkilējoša reaģenta pēc 6h; noteikts ar GH ar precizitāti ±5%.

Palielinoties temperatūrai, pieaug *N*-alkilētā produkta daudzums (**75a,d**) un samazinās *O*-alkilētais produkts (**76a,d**) (2.18. tabula, ieraksti 2, 4, 6).

### 2.3.3. Nitrīta anjona alkilēšana

#### • Substrāta katjona (pretjona) ietekme

No ambidento jonu klāsta mūsu darbā kā trešais objekts tika izvēlēti metālu nitrīti (**77a-c**). Alkilēšanas reakcijā ar dažādiem alkilējošiem reaģentiem (**70a-d, f**) rodas nitroalkāni (**78a-c**) un alkilnitrīti (**79a-c**) gan molekulārajos šķidrums [116], gan jonu šķidrums [117].



2.13. shēma. Metālu nitrītu alkilēšana jonu šķidrums.

Sudraba nitrīts (**77c**) kalpoja kā galvenais modelis nitrītjona reakcijas spējas novērtēšanai JŠ vidēs, jo no tā, atšķirībā no citu metālu nitrītiem, alkilēšanas ceļā organisko šķīdinātāju vidēs ir izdevies iegūt preparatīvos daudzumos abus gaidītos reakcijas produkta izomērus – nitrosavienojumus (**78a-c**) un alkilnitrītus (**79a-c**) [116]. Bez tam, sudraba nitrīts (**77c**) ir šķīstošs JŠ un veido homogēnus šķīdumus. Salīdzināšanai tika pārbaudīta arī nātrija un kālija nitrītu (**77a,b**) reaģēt spēja līdzīgos apstākļos.

2.19. tabula

*Izomēru sadalījums metālu nitrītu alkilēšanas reakcijā jonu šķīdumos<sup>a</sup>*

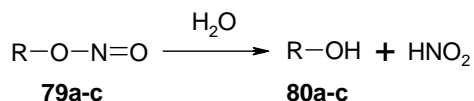
Ieraksts	Reakcijas apstākļi			Substrāta konversija %, ( <b>72a-d, f</b> )	Savienojums produktu maisījumā pēc alkilēšanas, %			R-ONO + R-OH ( <b>79a-c + 80a-c</b> )
	Jonu šķīdums	Reaģents	M sāļi ( <b>79a-c</b> )		R-NO <sub>2</sub> ( <b>78a-c</b> )	R-ONO ( <b>79a-c</b> )	R-OH ( <b>80a-c</b> )	
1	<b>21b</b>	BuI	K	0,9	0,0	58,8	41,2	100,0
2			Na	1,0	20,4	33,5	46,2	79,7
3			Ag	55,8	79,4	8,4	12,2	20,6
4		BuBr	K	2,0	0,0	30,8	69,2	100,0
5			Na	3,1	14,9	10,1	74,9	85,0
6			Ag	61,8	85,3	8,0	6,7	14,7
7		BuCl	K	0,7	0,0	100,0	0,0	100,0
8			Na	0,8	0,0	100,0	0,0	100,0
9			Ag	2,6	89,2	10,8	0,0	100,0
10		PhCH <sub>2</sub> Cl	K	10,5	0,9	13,2	86,0	99,2
11			Na	19,4	1,3	5,0	93,7	98,7
12			Ag	31,9	2,3	67,6	30,2	97,8
13		CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Br	K	1,7	0,0	100,0	0,0	100,0
14			Na	9,8	14,8	14,7	70,5	85,2
15			Ag	41,9	0,1	6,9	93,0	99,9
16	<b>23b</b>	BuI	K	1,5	24,5	44,4	31,1	75,5
17			Na	3,4	77,4	14,6	8,1	22,7
18			Ag	60,9	85,8	6,6	7,6	14,2
19		BuBr	K	4,8	0,0	5,3	94,7	100,0
20			Na	4,8	0,0	35,0	65,0	100,0
21			Ag	94,1	70,4	5,0	24,5	29,5
22		argona vide	Ag	38,5	97,0	2,7	0,3	3,0
23		BuCl	K	0,9	0,0	100,0	0,0	100,0
24			Na	0,7	0,0	100,0	0,0	100,0
25			Ag	21,8	83,1	2,9	13,9	16,8
26		PhCH <sub>2</sub> Cl	K	3,5	6,4	36,6	57,0	93,6
27			Na	10,9	2,6	19,8	77,6	97,4
28			Ag	15,3	6,0	25,9	68,1	94,0
29		CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Br	K	6,0	0,0	100,0	0,0	100,0
30			Na	1,9	27,1	72,9	0,0	72,9
31			Ag	24,0	30,0	11,6	58,4	70,0
32	<b>60a</b>	BuI	K	0,9	0,0	87,2	12,8	100,0
33			Na	0,4	19,3	52,7	28,0	80,7
34			Ag	51,8	75,7	11,0	13,2	24,2
35		argona vide	Ag	70,3	91,4	5,0	3,6	8,6
36		BuBr	K	1,9	0,0	3,9	96,1	100,0
37			Na	2,2	0,0	4,6	95,4	100,0
38			Ag	13,5	66,8	8,9	24,3	33,2
39		BuCl	K	0,0	-	-	-	-
40			Na	0,5	0,0	100,0	0,0	100,0
41			Ag	2,1	0,0	100,0	0,0	100,0
42		PhCH <sub>2</sub> Cl	K	3,7	4,2	4,5	91,3	95,8

43			Na	4,4	3,5	24,3	72,3	96,6
44			Ag	10,9	69,1	8,6	22,4	31,0
45		CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Br	K	2,5	0,0	100,0	0,0	100,0
46			Na	18,6	6,2	19,3	74,5	93,8
47			Ag	56,9	65,8	1,7	32,5	34,2
48	<b>60c</b>	BuBr	Ag	25,1	76,1	21,1	2,8	23,9
49	<b>61</b>	BuBr	Ag	37,7	77,0	13,9	9,1	23,0

<sup>a</sup> pēc maisīšanas 25°C 5 stundu laikā; noteikts ar GH ar precizitāti ±5%.

Konversija palielinās nitrītāniona rindā ar katjoniem K < Na < Ag (2.19. tabula; ieraksti 1 – 21; 25-27; 34-45). Nitrīta anjonam atbilstošais metāla katjons substrātā izrāda daudz lielāku ietekmi nekā abu iepriekš aplūkoto indola (**55**) un 2-hidroksipiridīna (**74**) anjonu gadījumos. Šīs ietekmes rezultātā reakcijā ar sudraba nitrītu (**77c**) JŠ vidē rodas vairāk nitrosavienojumu (**78a-c**) (2.19. tabula; ieraksti 3, 6, 9, 18, 21, 24, 30, 33, 36, 42, 45), kamēr nātrija un kālija nitrītu (**77a,b**) alkilēšana nodrošina lielāka daudzuma alkilnitrīta rašanos (2.19. tabula, ieraksti 1, 2, 4, 7, 8, 10, 11, 13, 14 u.c.). Atšķirīgo reakciju norisi izskaidro ar sudraba jona specifisko sadarbību ar nitrītjonu, kā arī ar sudraba jona tendenci stipri polarizēt oglekļa – halogēna saiti reaģentā [83]. Organiskā šķīdinātāja un nitrītjona sadarbību realizē ūdeņraža saites vai jona un dipola mijiedarbība. Citāda sadarbība valda JŠ vidēs, kur dominē dipola - jona un / vai jona - jona sadarbība starp JŠ un alkilēšanas reakcijas pārejas stāvokli.

Starp reakcijas produktiem JŠ vidēs parādījās arī spirti - 1-butanols (**80a**), benzilspirts (**80b**) un alilspirts (**80c**) attiecīgi. To veidošanos var izskaidrot ar alkilnitrīta (**79a-c**) hidrolīzi produkta izolēšanas gaitā vai sintēzes laikā piekļuvušā gaisa mitruma iespaidā.



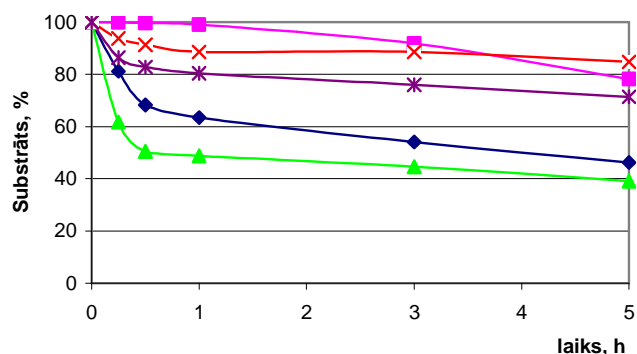
#### 2.14. shēma. Alkilnitrītu hidrolīze.

Inertā atmosfērā (argona vidē) veiktajās reakcijās 1-butanola (**80a**) daudzums starp reakcijas produktiem tiešam ir mazāks nekā gaisa klātbūtnē izpildītajās (2.19. tabula, ieraksti 22, 35), kas apstiprina šo hipotēzi. Tāpēc nitrīta anjona *O*-alkilēšanas iznākuma novērtēšanai nācās lietot alkilnitrīta un tam atbilstošā spirta summu reakcijas produktu maisījumā (2.19. tabula, pēdēja kolonna). Inertā atmosfērā arī palielina *N*-alkilētā produkta, tieši nitrosavienojuma **78a**, daudzumu un tajā pat laikā samazina butilnitrīta **80a** saturu reakcijas maisījumā, kas arī ir sagaidāms, ja atzīst gaisa mitruma izslēgšanu no reakcijas vides.

#### ● Reaģenta alkilgrupas un aizejošās grupas ietekme

Alkilgrupas veids un aizejošā grupa ietekmē reaģenta konversiju un izomēru sadalījumu reakcijas maisījumā. Metālu nitrītus (**77a-c**) alkilējām ar 1-butilhalogēniem (**72a-c**), benzilhlorīdu (**70d**), kā arī ar 3-brom-1-propēnu (alilbromīdu) (**70f**). Sudraba nitrīta gadījumā

(77c) visos jonu šķīdumos substrāta konversija ir lielāka ar alkilējošiem reaģentiem, kuri satur butilgrupu (2.19. tabula, ieraksti 3, 6, pret 12, 15; 18, 21 pret 28, 31; 34, 38 pret 44) (2.12. att.).

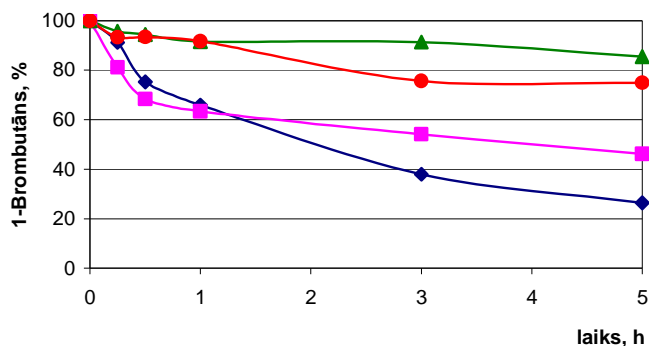


2.12. att. Sudraba nitrīta (77c) alkilēšanas reakciju ātrumi ar dažādiem alkilhalogenīdiem [heptyl][Br] vidē 25 °C: a) ■ - 1- hlorbutānu; b) x – benzilchlorīdu; c) \* - alilbromīdu; d) ◆ -1-brombutānu; e) ▲ –1-jodbutānu.

Novērojums vedina domāt, ka bimolekulārais  $S_N2$  reakcijas ceļš sudraba nitrītam ir izdevīgāks nekā  $S_N1$  aizvietošana. Kālija un nātrija nitrītu (77a,b) konversija ir lielāka ar benzil- un alilgrupām reaģentā [mmim][OTs] (60a) un [bmim][Br] (21b) (2.19. tabula, ieraksti 10, 11, 13, 14 pret 1, 2, 4, 5, 7, 8 u. c.), ko nevar pateikt viennozīmīgi par [heptyl][Br] (23b) vidi. Ar visiem izmantotajiem alkilējošiem reaģentiem [mmim][OTs] (60a) sudraba nitrīts (77c) dod vislielāko nitrosavienojuma daudzumu. Parējos JŠ [bmim][Br] (21b) un [heptyl][Br] (23b) benzilchlorīds un alilbromīds alkilē vairāk O atomu (2.19. tabula, ieraksti 12, 15, 28). To var izskaidrot ar pieņēmumu, ka, palielinoties  $S_N1$  tipa reakcijas pārejas stāvoklim, palielinās arī tieksme reakcijai notikt pie elektronegatīvākā atoma. Tieksme palielināt saites veidošanos ar mazāk elektronegatīvo atomu pieaug līdz ar  $S_N2$  tipa pārejas stāvokļa iespējas palielināšanos. Šajos jonu šķīdumos ar alilbromīdu arī veidojas visvairāk attiecīgā alilspirta (80c) (2.19. tabula, ieraksti 15 un 31). Kopumā spirta frakcijas (O-alkilēšanas gala rezultātā) veidošanās samazinās rindā  $K > Na > Ag$  (2.19. tabula). Alkilhalogenīdi kā alkilējošie reaģenti sakārtojas sekojošā rindā, vērtējot pēc aizejošās grupas: hlorīdi < bromīdi < jodīdi [mmim][OTs] (60a) vidē (2.18. tabula, ieraksti 34, 38, 41). Šī rinda [heptyl][Br] (23b) un [bmim][Br] (21b) vidēs izskatās nedaudz savadāk: hlorīdi < jodīdi < bromīdi (sudraba nitrīta gadījumā; 2.19. tabula, ieraksti 3, 6, 9, 18, 21, 25). Kālija un nātrija nitrītos (77a,b) alkilhalogenīdu rinda arī sakārtojas sekojoši: hlorīdi < jodīdi < bromīdi (2.19. tabula, ieraksti 1, 4, 7 u.c.). Šis fakts ir izskaidrojams ar hipotēzi, ka viens lietotais jonu šķīdums uzvedas kā protonais polārais šķīdinātājs, bet divi pārējie – kā aprotonie, un ar sudraba jona specifisko sadarbību ar joda un broma atomiem reaģentā.

### • Jonu šķidrumu uzbūves ietekme

Jonu šķidrumu struktūra būtiski ietekmē reakcijas ātrumu un izomēru sadalījumu, kā mēs jau to novērojām divu iepriekšējo ambidento anjonu reakcijās. Sudraba nitrīta (**77c**) un nātrija nitrīta (**77b**) alkilēšanas ātrumi ir nedaudz atšķirīgi dažādos JŠ – mazāki imidazolija rindas sāļu vidēs (**21b**, **60a**) un nedaudz lielāki piridīnija rindas sāļu (**23b**) šķīdumos (2.13. attēls).



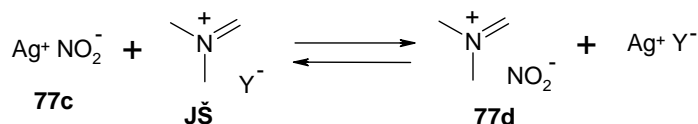
2.13. att. Sudraba nitrīta (**77c**) alkilēšanas reakciju ātrumi ar 1-brombutānu dažādas uzbūves jonu šķīdumos (25 °C): a) ▲ - [mmim][OTs]; b) ● - [bmim][OTs]; c) ■ - [heptyl][Br]; d) ◆ - [bmim][Br].

To nevar attiecināt uz visiem alkilējošiem reaģentiem, jo piridīnija rindas jonu šķīdumos konversija ir lielāka tikai ar butilhalogēnīdiem (2.19. tabula, ieraksti 18 pret 3 un 34; 21 pret 6 un 38; 25 pret 4 un 9 u.c.). Kālija nitrīta (**77a**) konversija piridīnija jonu šķīdumā ir lielāka ar visiem alkilējošiem reaģentiem nekā 1,3-dialkilimidazolija sāļu šķīdumos. Izomēru sadalījums gan praktiski nemainās atkarībā no jonu šķidruma uzbūves. Šeit vietā atzīmēt, ka tieši 1,3-dialkilimidazolija sāļi veido visstiprākās ūdeņraža saites ar izpildāmo reakciju dalībniekiem JŠ vidēs, tam nolūkam izmantojot imidazolija katjona C<sub>2</sub>-H saites (nitrīti ir alifātiskie, bet iepriekš aplūkoti ambidentie anjoni bija aromātiskie). Alkilķēdes garums JŠ katjonā un līdz ar to šī katjona hidrofobums arī atstāj savu iespaidu uz substrāta konversijas ātrumu un izomēru attiecību produktu maisījumā. JŠ [mmim][OTs] (**60a**) un [bmim][OTs] (**60c**) alkilēšanas reakcijā konversiju labāk ietekmē garākā butilķēde JŠ, nekā īsākā metilgrupa (2.19. tabula, ieraksti 38, 48). Produktu izomēru sadalījumā īsā JŠ metilgrupa veicina gan nitrosavienojuma, gan alkilnitrīta daudzumu samazināšanos vairāk nekā butilgrupa. Vairāk veidojas arī 1-butanols (**80a**), ja jonu šķīdums satur īso alkilķēdi nevis garo ķēdi (2.19. tabula, ieraksti 38 un 48). Pastāv neliela atšķirība starp alkilēšanas ātrumiem, ja JŠ lieto citu anjonu – bromīdi JŠ sastāvā nodrošina lielāku alkilēšanas reakciju ātrumu nekā tozilāti (2.19. tabula, ieraksti 3, 18, 34 u.c.). Visos nitrītos konversija ir lielāka ar tozilāta anjonu saturošiem jonu šķīdumiem, ja alkilē ar alilbromīdu. Tāpat kā iepriekš aplūkotajos gadījumos (indola un 2-hidroksipiridīna sāļu



alkilēšanā), arī šajā gadījumā liela ietekme ir alkilējošam reaģentam. Protams, nevar noliegt citu faktoru ietekmi. Savukārt, JŠ ar aromātisko tozilāta anjonu nodrošina zemāku substrāta konversiju nekā JŠ ar alifātisko metānsulfonāta anjonu (2.19. tabula, ieraksti 38, 48, 49). Izomēru sadalījums nedaudz atšķiras - vairāk veidojas nitrosavienojuma un nedaudz mazāk alkilnitrīta, ja strādā ar alifātiskās rindas anjonus saturošiem JŠ, nevis lietojot aromātiskos (2.19. tabula, ieraksti 38, 48, 49).

Apkopojot augstāk izklāstīto, var atzīmēt, ka nitrītjona alkilēšana JŠ vidēs norit sekmīgi. *N*-Alkilproduktu (nitrosavienojumu, **78a-c**) daudzums reakcijas produktu maisījumā pat sudraba nitrīta (**77c**) alkilēšanas gadījumā ir lielāks nekā parastajos organiskajos šķīdinātājos. Šis fakts ļauj pieņemt, ka JŠ un metāla nitrīts stājas jonu apmaiņas reakcijā, kas noved pie četrreizvietotā amonija nitrīta rašanās. Pēdējam katjons ir pietiekoši tālu atvirzīts no anjona (veidojas vaļīgs jonu pāris), lai spētu ar to efektīvi sadarboties. Minētās jonu apmaiņas rezultātā reakcijas maisījumā tiek samazināts nitrīta jonu daudzums, kam piemīt sudraba joniem raksturīgā specifiskā sadarbība ar nitrīta anjonu. Ar sudraba katjonu nesaistītā nitrītanjona skābekļa atoms kļūst vieglāk pieejams alkilējošā reaģenta uzbrukumam, izsaucot *O*-alkilprodukta daļas (frakcijas) palielināšanos reakcijas produktu maisījumā.



2.15. shēma. Jonu apmaiņa starp jonu šķīdumu un sudraba nitrītu.

Visticamāk, tieši minētā apmaiņas reakcija ir atbildīga par to, ka JŠ vidēs sudraba nitrīta *N*-alkilēšana notiek nedaudz lielākā mērā nekā tradicionālajos organiskos šķīdinātājos, tādos kā *N,N*-dimetilformamīds.

Lai apskatītu ūdeņraža saišu un citu, iepriekš nepieminēto faktoru ietekmi uz konversiju un uz izomēru sadalījumu reakcijas produktu maisījumā, pētījām reakciju starp sudraba nitrītu (**77c**) un butilbromīdu dažādos jonu šķīdumos.

Ūdeņraža saite var veidoties starp imidazolija C<sub>2</sub>-H saiti un nitrīta anjonu. Iepriekš minēts, ka visstiprāko ūdeņraža saiti ar pētīto alkilēšanas reakciju dalībniekiem spēj veidot tieši imidazolija sāļi (**21a-c u.c.**), vājāku – piridīnija sāļi (**23b, 69a,b**), bet to praktiski neveido tetraalkilamonija sāļi (**67, 70a,b**). Mēs mēģinājām hipotēzi pārbaudīt eksperimentāli arī šajā piemērā. Nitrītu anjona gadījumā izrādījās, ka, aizvietojo imidazolija katjona 2. vietu ar metilgrupu, samazinājās konversija (2.20. tabula, ieraksti 2, 3, 14-17). Otrajā vietā aizvietotajos jonu šķīdumos mainās izomēru attiecība arī produktos: palielinās *N*-alkilētā produkta (**78a**) un samazinās *O*-alkilētā produkta (**79a**) daudzumi. Vērtējot kopumā *O*-alkilproduktu un spirtu (kas

rodas to hidrolīzes rezultātā), to daudzums jūtami samazinās (2.20. tabula, ieraksti 2, 3, 14-17). Ja šajās reakcijās mēs salīdzināsim JŠ katjona alkilķēdes hidrofobumu, tad, palielinoties alkilķēdes garumam, palielinās arī pētītās alkilēšanas reakcijas konversija (2.20. tabula, ieraksti 1, 2, 5-7).

2.20. tabula

*Izomēru sadalījums sudraba nitrāta alkilēšanas reakcijā jonu šķīdumos<sup>a</sup>*

Ieraksts	Reakcijas apstākļi			Substrāta konversija %, (72b)	Savienojums produktu maisījumā pēc alkilēšanas, %			R-ONO + R-OH (79a + 80a)
	Jonu šķīdums	Reaģents	M sāļi (77c)		R-NO <sub>2</sub> (78a)	R-ONO (79a)	R-OH (80a)	
1	21a	BuBr	Ag	19,5	93,4	2,4	4,2	6,6
2	21b	BuBr	Ag	61,8	85,3	8,0	6,7	14,7
3	21c	BuBr	Ag	44,5	90,3	0,0	9,7	9,7
4	23b	BuBr	Ag	94,1	70,4	5,0	24,5	29,5
5	60a	BuBr	Ag	13,5	66,8	8,9	24,3	33,2
6	60b	BuBr	Ag	18,5	41,8	34,6	23,6	58,2
7	60c	BuBr	Ag	25,1	76,1	21,1	2,8	23,9
8	61	BuBr	Ag	37,7	77,0	13,9	9,1	23,0
9	62	BuBr	Ag	13,9	73,1	0,0	26,9	26,9
10	65c	BuBr	Ag	22,3	92,8	0,0	7,2	7,2
11	67	BuBr	Ag	32,2	83,0	0,0	17,0	7,0
12	68a	BuBr	Ag	2,1	92,6	0,0	7,4	7,4
13	68b	BuBr	Ag	7,9	94,9	0,0	5,1	5,1
14	68c	BuBr	Ag	9,7	63,9	8,5	27,6	36,1
15	68d	BuBr	Ag	10,0	79,0	5,4	15,6	21,0
16	68e	BuBr	Ag	6,4	83,4	0,0	16,6	16,6
17	68f	BuBr	Ag	2,1	100,0	0,0	0,0	0,0
18	69a	BuBr	Ag	17,2	90,6	7,7	1,7	9,4
19	69b	BuBr	Ag	1,8	100,0	0,0	0,0	0,0
20	70a	BuBr	Ag	14,8	86,8	0,0	13,2	13,2
21	70b	BuBr	Ag	6,8	95,5	0,0	4,5	4,5

<sup>a</sup> pēc maisīšanas 25°C 5 stundu laikā; noteikts ar GH ar precizitāti ±5%.

Salīdzinot savā starpā JŠ anjonus – bromīdus, tetrafluorborātu un heksafluorfosfātu, vislielākais reakcijas ātrums ir novērots jonu šķīdumos ar bromīda anjoniem (2.20. tabula, ieraksti 1, 2, 3, 4, 11 pret 12-17, 18, 19, 20, 21). Piridīnija un tetrabutilamonija sāļos (2.20. tabula, ieraksts 18, 19, 20, 21) ievērojami pieaug nitrosavienojuma (78a) daudzums un samazinās spirta, proti, butanola (80a) daudzums salīdzinājumā ar sāļiem, kuri satur bromīda anjonu (23b, 67) (2.20. tabula, ieraksti 18, 19, 20, 21 pret 4 un 11). Imidazolija rindas jonu šķīdumos ar PF<sub>6</sub> un BF<sub>4</sub> anjoniem nedaudz samazinās *N*-alkilētā produkta (78a) un palielinās spirta (80a) daudzums (2.20. tabula, ieraksti 12-17 pret 1-3). Neaizvietotā imidazola rindas JŠ gadījumā (2. vietā) konversija ir lielāka JŠ ar PF<sub>6</sub> anjonu nekā ar BF<sub>4</sub> anjoniem. Ar pirmo pieminēto anjonu palielinās gan *N*-, gan *O*-produktu daudzumi (78a, 79a) un samazinās butanola (80a) daudzums (2.20. tabula, ieraksti 12-15). Aizvietota imidazolija (2. vietā imidazolija jona ciklā ar metilgrupu), piridīnija un tetrabutilamonija tetrafluorborātā reakcijas ātrums ir lielāks nekā tajos pašos JŠ ar heksafluorfosfāta anjonu (2.20. tabula, ieraksti 16-19, 20, 21). Starp produktiem ir atrasts tikai nitrosavienojums (78a), un ir jāatzīmē, ka spirta daudzums produktu

maisījumā arī samazinās (2.20. tabula, ieraksti 16-19, 20, 21). To varētu izskaidrot ar jonu šķidrumu dažādo polaritāti (skat. 2.9. tabulu).

Līdzīgi iepriekšējiem piemēriem, tika pārbaudīta protono šķīdinātāju piedevu ietekme uz pētītās alkilēšanas reakcijas norisi JŠ vidēs. Mērķtiecīgi ievadīto protono šķīdinātāju – ūdens un metanola ietekme nebija viennozīmīga. Abu protono šķīdinātāju klātbūtnē ievērojami samazinājās reakcijas ātrums, bet palielinājās *N*-alkilprodukta (**78a**) daudzums produktu maisījumā. Ūdens klātbūtnē samazinājās alkilnitrīta hidrolīzes produkta - spirta (**80a**) daudzums. Konversija samazinājās, palielinoties ūdens koncentrācijai. *N*-Alkilprodukta (**78a**) saturs reakcijas produktu maisījumā pieauga apmēram vienādi abu pievienoto protono šķīdinātāju gadījumos.

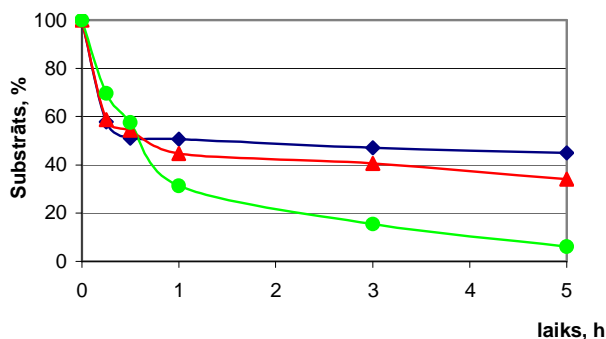
2.21. tabula

Protono šķīdinātāju ietekme uz sudraba nitrīta alkilēšanas produktu sadalījumu<sup>a</sup>

Ieraksts	Reakcijas apstākļi	Substrāta konversija, % (72b)	Savienojums produktu maisījumā pēc alkilēšanas, % <sup>a</sup>			Bu-ONO + Bu-OH (79a + 80a)
			Bu-NO <sub>2</sub> (78a)	Bu-ONO (79a)	Bu-OH (80a)	
1	AgNO <sub>2</sub>	94,1	66,3	4,7	23,1	27,8
2	AgNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	37,9	86,7	7,2	6,0	13,2
3	AgNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	23,6	85,0	9,9	5,1	15,0
4	AgNO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH <sup>d</sup>	33,9	85,2	6,5	8,3	14,8
5	AgNO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH <sup>e</sup>	42,2	80,7	8,1	11,2	19,3

<sup>a</sup>sudraba nitrīta reakcija ar 1-brombutānu [heptyl][Br] 25 °C; noteikts ar GH ar precizitāti ±5%;  
<sup>b</sup>0,7 mmol / 1 mmol JŠ; <sup>c</sup> 2,1 mmol/ 1 mmol JŠ; <sup>d</sup> 0,14 mmol/ 1 mmol JŠ; <sup>e</sup>0,39 mmol/ 1 mmol JŠ.

JŠ kā šķīdinātāji bieži ir palielinājuši reakciju ātrumus salīdzinājumā ar molekulārajiem šķidrums (parastajiem šķīdinātājiem). Tāpēc tika veikts reakciju ātrumu salīdzinājums starp aromātisko [heptyl][Br] (**23b**), alifātisko [Bu<sub>4</sub>N][Br] (**67**) un molekulāro šķidrumu – *N,N*-dimetilformamīdu. Rezultāti parādīti 2.14. attēlā, un tie demonstrē reakcijas ātrumu palielināšanos jonu šķidrumu vidē.

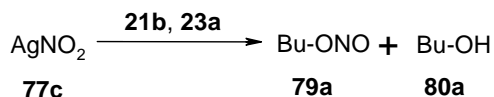


2.14. att. Sudraba nitrīta (**77c**) alkilēšana ar 1-jodbutānu 65 °C: a) ◆ - *N,N*-dimetilformamīdā; b) ▲ – [Bu<sub>4</sub>N][Br]; c) • - [heptyl][Br].

Alifātiskajā nitrītjonā konversiju un N/O-alkilēto produktu attiecību arī ietekmē JŠ kopējā polaritāte. Šo ambidento anjonu vēl var salīdzināt ar aromātisko 2-hidroksipiridīna anjonu. Šeit mēs varam arī runāt par imidazolija rindas jonu šķidrumsiem gan ar tozilāta anjonu, gan ar tetrafluorborāta anjonu, kuros substrāta alkilēšanas norise ir atšķirīga no 2-hidroksipiridīna ambidentā anjona pārvērtībām. Samazinoties  $E_T^N$  vērtībai, samazinājās arī N/O-alkilproduktu attiecība un tajā pat laikā pieauga alkilēšanas reakcijas konversija (2.20. tabula, ieraksti 1, 2, 5-7, 12, 14).

### • Jonu šķidrums kā reaģenti

Tā kā JŠ ir četrreizvietotie amonija sāļi, tie paši var alkilēt arī sudraba nitrītu (**77c**), līdzīgi kā mēs novērojām indola anjona (**55**) un 2-hidroksipiridīna (**74**) anjona alkilēšanas gadījumos. Hipotēzes pārbaudīšanai iespējamo alkilēšanas reakciju veicām līdzīgi tām, kas izpildītas ar alkilējošiem reaģentiem imidazolija un piridīnija rindas JŠ vidēs. Iegūtie rezultāti (2.22. tabula) liecina, ka nitrīta anjona alkilēšana ar pašu JŠ notiek gan istabas (25 °C), gan paaugstinātā temperatūrā (80 °C), veidojot alkilnitrītu (**79a**) un tā hidrolīzes produktu – atbilstošo spirtu **80a**. Starp reakcijas produktiem neizdevās atrast nitrosavienojumus (**78a**), kas vedina uz domu, ka JŠ kā alkilējošie reaģenti faktiski ir regiospecifiski, vismaz atsevišķos gadījumos, tādus kā mūsu piemērs.



2.16. shēma. Sudraba nitrīta (**77c**) alkilēšana ar jonu šķidrumsiem

2.22. tabula

Alkilēšanas produktu attiecība, alkilējot sudraba nitrītu (**77c**) ar jonu šķidrumsiem<sup>a</sup>

Ieraksts	Jonu šķidrums	Temp., °C	Savienojums produktu maisījumā pēc alkilēšanas, % <sup>b</sup>	
			BuONO ( <b>79a</b> )	BuOH ( <b>80a</b> )
1	<b>21b</b>	25	69,4	30,6
2	<b>21b</b>	80	84,8	15,2
3	<b>23a</b>	25	98,0	2,0
4	<b>23a</b>	80	86,3	13,7

<sup>a</sup> bez jebkāda cita alkilējoša reaģenta pēc 6h; <sup>b</sup> noteikts ar GH ar precizitāti ±5%.

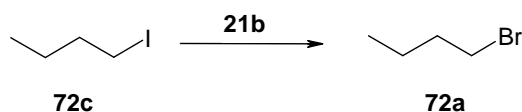
Izomēru sadalījums atšķiras savā starpā, alkilējot ar imidazolija vai piridīnija sāļiem. Ar pirmajiem minētajiem jonu šķidrumsiem līdz ar temperatūras paaugstināšanos pieauga arī butilnitrīta (**79a**) daudzums, bet samazinājās attiecīga spirta (**80a**) frakcija (2.22. tabula, ieraksti

1, 2). Ar 1-butilpiridīnija bromīdu (**23a**) samazinājās *O*-alkilprodukta (**79a**) daudzums un palielinājās 1-butanola (**80a**) daudzums (2.22. tabula, ieraksti 3, 4).

#### 2.4. Citas blakus reakcijas jonu šķīdumos

Visu sāļus alkilēšanu JŠ vidēs diemžēl pavada blakus reakcijas. Vispirms, jonu šķīdumi kā jau četrreizvietotie amonija sāļi, paši kalpo par alkilējošiem reaģentiem. Šī reakcija tika apskatīta augstāk.

Otra blakus reakcija saistās ar reaģenta pārveidošanos alkilēšanas reakcijas gaitā. Pievienojot jonu šķīdumam alkilējošo reaģentu (pēdējo divkārsā molārā pārākumā), notiek halogēna atoma aizvietošanas reakcija ar JŠ anjonu. Šīs nevēlamās reakcijas iznākums palielinās līdz ar temperatūras paaugstināšanos (2.23. tabula).



2.17. shēma. Halogēna aizvietošana ar jonu šķīduma anjonu butilhalogenīdā.

2.23. tabula

Halogēna aizvietošanas reakcija ar jonu šķīduma anjonu butilhalogenīdā

Ieraksts	Jonu šķīdums	Temp., °C	Laiks, h	Atrasts produktu maisījumā*			
				reaģents	frakcija (%)	produkts	frakcija (%)
1.	<b>21b</b>	25	0,5	Bu-I	96,5	Bu-Br	6,2
2.	<b>21b</b>	25	5	Bu-I	86,7	Bu-Br	23,6
3.	<b>21b</b>	80	0,5	Bu-I	38,0	Bu-Br	62,0
4.	<b>21b</b>	80	5	Bu-I	31,4	Bu-Br	68,6
5.	<b>21b</b>	70	0,5	Bu-Cl	91,3	Bu-Br	8,7
6.	<b>21b</b>	70	5	Bu-Cl	65,3	Bu-Br	34,1
7.	<b>60a</b>	80	0,5	Bu-I	9,6	Bu-OTs	0,4
8.	<b>60a</b>	80	5	Bu-I	98,1	Bu-OTs	1,9

\*noteikts ar GH ar precizitāti ±5%.

Nevajadzētu noliegt vai neievērot minēto blakus reakciju eksistenci, kuru dēļ jonu šķīdumos izpildīto reakciju rezultātā rodas produktu maisījums. Pēdējais prasa papildus darbu produktu sadalīšanai un samazina reakciju preparatīvos iznākumus.

Tādējādi, salīdzinot savā starpā aromātisko 2-hidroksipiridīna un alifātisko nitrīta anjonu, ir novērotas atšķirības. Pirmajā gadījumā sudraba sāls vairāk dod *O*-alkilēto produktu, savukārt sudraba nitrīts vairāk alkilējas pie N atoma. Alkilējot ar pašiem JŠ, 2-hidroksipiridīns vairāk alkilējas pie N atomu, tajā pat laikā nitrītjons dod pārākumā *O*-alkilproduktu. Ūdens pievienošana samazina abu anjonu konversiju, ko nevar teikt par metanola pievienošanu, kas mazāk ietekmē konversiju. Ūdeņraža saite arī dažādi ietekmē alifātisko un aromātisko ambidento anjonu konversiju. 2-Hidroksipiridīna gadījumā ūdeņraža saite to ietekmē nelabvēlīgi, kamēr

aizvietojot ar metilgrupu ūdeņraža atomu imidazola cikla otrajā vietā, konversija pieaug, ko nevar teikt par alifātisko nitrīta anjonu.

Diemžēl nav ar ko salīdzināt aromātisko indola anjonu, jo ar alifātisko cianīdjonu nestrādājām tā toksiskuma dēļ, bet literatūrā ir maz informācijas par tā alkilēšanu.

Kā parastajos organiskajos šķīdinātājos, tā arī jonu šķidrums, ambidentos anjonus var alkilēt selektīvi, izmantojot attiecīgo substrāta pretjonu. Tas parādīts indolilmagnija sāls, 2-hidroksipiridīna sudraba sāls gadījumos. Sudraba nitrīts to neparāda viennozīmīgi skaidri, jo reakcijas gaitā rodas produktu maisījums.

Vērtējot jonu šķidrumus kā šķīdinātājus, var droši teikt, ka tie ir piemēroti ambidento anjonu alkilēšanai kā reakcijas vide. Pie tam, tie kaut nedaudz, bet palielina alkilēšanas reakcijas ātrumu salīdzinājumā ar molekulārajiem šķidrumiem. Apkopojot visu iepriekš teikto par JŠ kopējo polaritāti, var secināt, ka visos trijos ambidentos anjonus saturošo sāļu alkilēšanas piemēros, samazinoties  $E_T^N$  vērtībai, pieaug konversija. Diemžēl vēl nav pietiekoši izpētīti piridīnija rindas jonu šķidrumi. Vadoties no iegūtajiem rezultātiem un no iepriekš izklāstītā, rodas doma, ka, izmantojot mazāk polāru šķīdinātāju (JŠ), alkilēšanas reakcijas konversija pieaug. Savukārt jo polārāks ir jonu šķidrums, jo konversija tajā samazinās. Indola gadījumā tas pietiekoši pārliecinoši apstiprinājās eksperimentāli. Piridīnija jonu šķidrums konversija parasti ir mazāka nekā imidazolija rindas jonu šķidrums. Kas attiecas uz produktu izomēru - N/O-alkilēto savienojumu attiecību JŠ, tad divos pēdējos apskatītajos piemēros reakcijai kaut nedaudz, bet labvēlīgāki ir piridīnija rindas jonu šķidrumi.

Analizējot alkilēšanas reakciju maisījumu paraugus ar gāzu hromatogrāfiju, izdevās konstatēt un pierādīt dažas blakus reakcijas alkilēšanas reakcijas laikā, it īpaši apmaiņas reakciju starp jonu šķidrumu anjoniem un reaģenta alkilhalogenīda halogēna atomu.

Tādējādi, apkopojot rezultātus, var secināt, ka jonu šķidrums ir patiešām perspektīvi aizstājēji parastajiem organiskajiem šķīdinātājiem. Tajos ar jonu šķidruma struktūras izmaiņas palīdzību var ietekmēt reakciju ātrumus un izomēru sadalījumu produktu maisījumā. Tieši šī pēdējā iespēja (regioselektivitātes nodrošināšana) ir jonu šķidrumu lietošanas lielākais labums ambidento anjonu pārvērtībās.

### 3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Jonu šķidrumu **21a-c** sintezējām pēc apraksta literatūrā [55]; vielas **64a-d** pēc cita apraksta literatūrā [53], vielas **61**, **62** iegādātas no *Solvent Innovation*, **67** - no *Aldrich*. Jonu šķidrumi **68a-f**, **69a,b**, **70a,b** tika pagatavoti līdzīgi kā minēts literatūrā [63].

1-Butilindols (**56b**) sintezēts pēc literatūras [101] metodes, 3-butilindols (**57b**) un 1,3-dibutilindols (**75a**) – [88], 1-benzilindols (**56d**), 3-benzilindols (**57d**), 1,3,-dibenzilindols (**75b**), 1-alilindols (**73**), 3-alilindols (**74**) un 1,3-dialilindols (**75c**) – [92] attiecīgi. 1-Butil-2-piridons (**77a**), 2-butoksipiridīns (**78a**), 1-benzil-2-piridons (**77b**) un 2-benziloksipiridīns (**78b**) sintezēts pēc literatūras [118] apraksta, 1-alil-2-piridons (**77c**) un 2-aliloksipiridīns (**78c**) – pēc [119, 120]. 1-Heptil-2-piridons (**77d**) and 2-heptiloksipiridīns (**78d**) tika iegūti līdzīgi kā minēts literatūrā [119].

<sup>1</sup>H KMR (DMSO-d<sub>6</sub>) vielai **77d**: 7,63 (1H, dd, J = 2,0; 6,6 Hz, H-4), 7,34 (1H, ddd, J = 1,9, 6,6, 9,9 Hz, H-6), 6,33 (1H, d, J = 9,9 Hz, H-3), 6,16 (1H, td, J = 1,6; 6,6 Hz, H-5), 3,85 (2H, t, J = 7,5 Hz, NCH<sub>2</sub>), 1,69 (2H, m, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,19 (8H, s, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 0,82 (3H, t, J = 7,5 Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H KMR (DMSO-d<sub>6</sub>) vielai **78d**: 8,15 (1H, ddd, J = 0,9; 2,1; 5,1 Hz, H-6), 7,68 (1H, ddd, J = 2,1; 7,1; 8,4 Hz, H-4), 6,90 (1H, ddd, J = 1,0; 5,1; 7,1 Hz, H-5), 6,75 (1H, d, J = 8,3 Hz, H-3), 4,25 (2H, t, J = 7,5 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1,75 (2H, m, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,35 (8H, s, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 0,92 (3H, t, J = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>). 1-Nitrobutāns (**80a**) sintezēts pēc aprakstītas metodes [116], 1-butilnitrīts (**81a**) – [121], fenilnitrometāns (**80b**) – [91], benzilnitrīts (**81b**) – [121], 3-nitro-1-propēns (**80c**) un alilnitrīts (**81c**) – [122] attiecīgi.

Iegūto savienojumu <sup>1</sup>H KMR spektri ir uzņemti uz Varian Mercury 200 spektrometra (200 MHz) deiterētā DMSO, kā standartu izmantojot TMS. Gāzu hromatogrāfijas analīzes veiktas uz Hewlett Packard 5890 instrumenta, izmantojot liesmas jonizācijas detektoru ar plūsmu ātrumu: ūdeņraža – 30 ml/min, gaisa – 300 ml/min un helija – 25 ml/min. Izmantota DB-5MS (30m x 0,25 mm) kolonna, inžektora temperatūra bija 250 °C. Temperatūras režīmi bija sekojoši: sākuma temperatūra ir 50 °C (1 min), tad 10 °C/min līdz 250 °C un beigu temperatūra ir 250 °C (10 min). GH/MS analīzes veiktas uz Shimadzu GC 2010 instrumenta, kurš savienots ar masspektrometru QP 2010, ar elektronu triecienu (EI) jonizācijas enerģiju 70 eV, automātisko inžektoru OAC 20i, inžektora plūsmas dalījuma attiecība 1 : 30. Parauga tilpums visām analīzēm tika ņemts 1 μl. Termogravimetriskā analīze un kušanas temperatūras mērījumi veikti ar instrumentu SII Exstar 6300 TG/TDA. Polaritātes noteikšanai izmantojām M501 Single Beam Scanning UV/Vis spektrofotometru.

Jonu šķidrumu sintēzes un alkilēšanas reakcijas tajos aprakstītas šī darba pielikumā ievietotajās rakstu kopijās.

Eksperimentālajā daļā tālāk apkopotas publikācijās neiekļautās savienojumu analīzes un iegūšanas metodes.

*Polaritātes noteikšana.*

Aptuveni 0,16 g piridīnija N-fenolāta betaīna krāsvielas **25** (Reiharta krāsviela 30) ieber 10 ml attiecīgā molekulārā šķīdinātāja. Krāsvielu izšķīdina, nedaudz pasildot, un iegūtajam šķīdumam izmēra absorbcijas maksimumu.

Jonu šķīdumu izšķīdina mazā kolbiņā (ja JŠ ir šķidr, arī silda, lai tas nav pārāk viskozs). Reiharta krāsvielu (**25**) ieber jonu šķīdumā un silda 100°C temperatūrā. Krāsviela ir jāpieber tik daudz, kamēr iegūtā šķīduma krāsa no dzeltenas mainās uz zilgani-zaļu. Iegūtam šķīdumam uzreiz mēra absorbciju, šķīdumu neatdzesējot. Izmanto apmēram 2 – 4 ml jonu šķīduma.  $E_T$  un  $E_T^N$  vērtības aprēķina pēc minētajām 1.1. un 1.2. formulām attiecīgi (skat. literatūras apskatā).

*1,3-Dimetilimidazolijs tozilāts (60a)*

0,82 g (10,00 mmol, 0,80 ml) 1-metilimidazola (**58a**) šķīdumam sausā butan-2-onā (10 ml) pievieno 1,86 g (10,00 mmol) *p*-toluolsulfonskābes metilestera. Reakcijas maisījums ir dzidrs, un to maisa istabas temperatūrā. Pēc ~30 min izveidojas nogulsnes, kuras pēc 1 stundas nofiltrē un žāvē eksikatorā virs CaCl<sub>2</sub>. Iegūst 2,00 g (75%) baltas vielas **60a** ar k.t. 55,6 °C. Savienojuma **60a** raksturojumu skat. 2.2. un 2.3. tabulās.

*1-Etil-3-metilimidazolijs tozilāts (60b)*

Sintezē pēc analogijas ar savienojumu **60a** no 5,00 g (60,89 mmol, 4,86 ml) **58a** un 12,02 g (60,02 mmol) *p*-toluolsulfonskābes etilestera. Iegūst 14,62 g (85%) 1-etil-3-metilimidazolijs tozilāts (**60b**), kurš ir eļļains šķidrums. Tā raksturojumu skat. 2.2. un 2.3. tabulās.

*1-Butil-3-metilimidazolijs tozilāts (60c)*

Sintezē pēc analogijas ar savienojumu **60a** no 10,00 g (80,52 mmol, 10,6 ml) **58a** un 14,9 g (80,00 mmol) *p*-toluolsulfonskābes metilestera. Iegūst 14,90 g (60%) 1-butil-3-metilimidazolijs tozilāts (**60c**), kurš ir balta kristāliska viela. Tā raksturojumu skat. 2.2. un 2.3. tabulās.

*3-(3-Butil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāts (65c)*

3,00 g (24,16 mmol) 1-butilimidazola šķīdumam sausā butan-2-onā (150 ml) pievieno 2,93 g (23,99 mmol) 1,3-propānsultona. Vāra 3 h 90°C, atdzesē un nogulsnes filtrē; tās



pārkristalizē no etilspirta - ūdens maisījuma. Nogulsnes žāvē vakuumeksikatorā virs bezūdens CaCl<sub>2</sub>. Iegūst 3,13 g (53%) kristāliskas vielas **65c** ar k.t. 175,9°C. Savienojuma **65c** raksturojumu skat. 2.1. un 2.3. tabulās.

*3-(3-Metil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāts (65a)*

Sintezē pēc analogijas ar savienojumu **65c** no 1,00 g (12,18 mmol) **58a** un 1,49 g (12,20 mmol) 1,3-propānsultona. Iegūst 1,86 g (75%) 3-(3-metil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāta (**65a**), kurš ir balta kristāliska viela. Savienojuma raksturojumu skat. 2.1. tabulā.

*3-(3-Etil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāts (65b)*

Sintezē pēc analogijas ar savienojumu **65c** no 3,18 g (33,08 mmol) **64a** un 3,66 g (29,96 mmol) 1,3-propānsultona. Iegūst 4,79 g (66%) 3-(3-etil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāta (**65b**), kurš ir balta kristāliska viela. Savienojuma raksturojumu skat. 2.1. tabulā.

*3-(3-Heksil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāts (65d)*

Sintezē pēc analogijas ar savienojumu **65c** no 2,30 g (15,11 mmol) **64b** un 1,83 g (14,98 mmol) 1,3-propānsultona. Iegūst 2,32 g (56%) 3-(3-heksil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāta (**65d**), kurš ir eļļains šķidrums. Savienojuma raksturojumu skat. 2.1. tabulā.

*3-(3-Heptil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāts (65e)*

Sintezē pēc analogijas ar savienojumu **65c** no 4,70 g (28,27 mmol) **64c** un 3,42 g (28,00 mmol) 1,3-propānsultona. Iegūst 3,61 g (44%) 3-(3-heptil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāta (**65e**), kurš ir eļļains šķidrums. Savienojuma raksturojumu skat. 2.1. tabulā.

*3-(3-Oktil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāts (65f)*

Sintezē pēc analogijas ar savienojumu **65c** no 5,61 g (31,12 mmol) **64d** un 3,79 g (31,03 mmol) 1,3-propānsultona. Iegūst 5,53 g (59%) 3-(3-oktil-1-imidazolio)propān-1-sulfonāta (**65f**), kurš ir eļļains šķidrums. Savienojuma raksturojumu skat. 2.1. tabulā.

*1-Butilpiridīnija bromīds (23a)*

0,79 g (10,00 mmol; 0,81 ml) svaigi destilēta piridīna (**66**) šķīdumam sausā butan-2-onā (1 ml) pievieno 1,64 g (11,97 mmol; 1,30 ml) butilbromīda (**72a**) un maisījumu vāra ar ateci 6 stundas. Reakcijas maisījumu atdzesē līdz istabas temperatūrai. Veidojas kristāliskas nogulsnes, kuras nofiltrē (maksimāli sargājot tās no gaisa piekļūšanas). Nogulsnes žāvē vakuumeksikatorā

(virs  $\text{CaCl}_2$ ). Iegūst 1,94 g (90%) baltas vielas **23a** ar k.t. 104 °C. Savienojuma raksturojumu skat. 2.2. un 2.3. tabulās.

#### *1-Heptilpiridīnija bromīds (23b)*

Sintezē pēc analogijas ar savienojumu **23a** no 0,79 g (10,00 mmol; 0,81 ml) **66** un 2,15 g (12,00 mmol; 1,9 ml) heptilbromīda. Iegūst 2,41 g (93%) 1-heptilpiridīnija bromīda (**23b**), kurš ir cieta kristaliskā viela. Savienojuma raksturojumu skat. 2.2. un 2.3. tabulās.

#### *Indola alkilēšana jonu šķīdumos protono šķīdinātāju klātienē*

0,20 g (1,71 mmol) indola (**55**) pievieno 0,92 g (3,42 mmol) 1,3-dimetilimidazolija tozilāta (**60a**) un 0,14 g (3,42 mmol) 60% NaH. Maisa istabas temperatūrā 15 min, tad pievieno 0,47 g (3,42 mmol, 0,37 ml) butilbromīda (**72a**) un 0,034 g (1,89 mmol) ūdens. Pēc noteiktā laika (15 min, 30 min, 1 h, 3 h, 5 h) ņem alikvotu daļu (~ 1 mg), mazgā ar  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ekstrahē ar dietilēteri (3 x 3 mL), un apvienoto ētera ekstraktu analizē ar GH. Kā standarti tika izmantoti 1-butilindols (**56b**), 3-butilindols (**57b**) un 1,3-dibutilindols (**73a**). Rezultāti ir apkopoti 2.13. tabulā.

Eksperimenti ar citu ūdens daudzumu (2.13. tabula, ieraksts 3) veikti līdzīgi. Nātrija metoksīds un nātrija hidrīds tika izmantoti citās reakcijās, kurās ūdens vietā pievienojām metanolu (2.13. tabula, ieraksti 4, 6, 7). Izolēšanas procedūra un GH analīze veikta tāpat, kā aprakstīts augstāk.

#### *Nātrija indolāta alkilēšana ar jonu šķīdrumu*

0,20 g (1,71 mmol) indola (**55**) pievieno 0,75 g (3,42 mmol) 1-butil-3-metilimidazolija bromīda (**21b**) un 0,14 g (3,42 mmol) 60% NaH. Maisa istabas temperatūrā 6 stundas. Paņem paraugu (~ 1 mg), mazgā ar  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , to ekstrahē ar dietilēteri (3 x 3 mL), un apvienoto ētera ekstraktu analizē ar GH. Kā standartu izmantojām 1-butilindolu (**56b**). Rezultāti ir apkopoti 2.14. tabulā, ieraksts 4.

Eksperimenti ar citu jonu šķīdrumu un dažādiem laikiem un dažādās temperatūrās tika veikti un analizēti līdzīgi, un rezultāti ir apkopoti 2.14. tabulā.

#### *Metālu nitrītu alkilēšana organiskajos šķīdinātājos*

10,00 g (144,93 mmol) nātrija nitrīta (**77b**) pielej 160 ml DMFA un pievieno 11,51 g (83,99 mmol, 9 ml) butilbromīda (**72a**) un maisa 6 stundas istabas temperatūrā. Reakcijas maisījumu izlej 420 ml ledus ūdenī un ekstrahē ar petrolēteri (4 x 40 ml). Apvienotos organiskos slāņus mazgā ar ūdeni un žāvē virs b/ū  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Šķīdinātāju ietvaicē vakuumā, un no iegūtās

eļļas ņem alikvotu daļu (~ 1 mg) un izšķīdina dietilēterī. Ekstraktu analizē ar GH. Kā standarti tika izmantoti 1-nitrobutāns (**78a**) un butilnitrīts (**79a**). Rezultāti tika apkopoti 2.14. attēlā.

#### *Sudraba nitrīta alkilēšana jonu šķidrums protono šķīdinātāju klātienē*

0,20 g (1,30 mmol) sudraba nitrīta (**77c**) pievieno 0,67 g (2,59 mmol) 1-heptilpiridīnija bromīda (**23b**), pēc tam pievieno 0,35 g (3,42 mmol, 0,280 ml) butilbromīda (**72a**) un 0,03 g (1,83 mmol) ūdens. Pēc noteikta laika (15 min, 30 min, 1 h, 3 h, 5 h) ņem alikvota daļu (~ 1 mg), to ekstrahē ar dietilēteri (3 x 3 ml) un apvienoto ētera ekstraktu analizē ar GH. Kā standarti tika izmantoti nitrobutāns (**78a**) un butilnitrīts (**79a**) un 1-butanols (**80a**). Rezultāti ir apkopoti 2.21. tabulā.

Eksperimenti ar citu ūdens daudzumu (2.21. tabula) veikti līdzīgi. Sudraba nitrīts (**77c**) arī lietots reakcijā ar metanolu (2.21. tabula, ieraksti 4, 5, 6). Izolēšanas procedūra un GH analīze veikta tāpat, kā aprakstīts augstāk.

#### *Sudraba nitrīta alkilēšana ar jonu šķidrumu*

0,20 g (1,30 mmol) sudraba nitrīta (**77c**) pievieno 0,57 g (2,60 mmol) 1-butil-3-metilimidazolija bromīda (**21b**). Maisa istabas temperatūrā 6 stundas. Paņem paraugu (~ 1 mg), to ekstrahē ar dietilēteri (3 x 3 mL), un apvienoto ētera ekstraktu analizē ar GH. Kā standartu izmantojam nitrobutānu (**78a**) un butilnitrītu (**79a**) un 1-butanolu (**80a**). Rezultāti ir apkopoti 2.22. tabulā.

Eksperimenti ar citiem jonu šķidrumiem dažādās temperatūrās tika veikti un analizēti līdzīgi, un rezultāti ir apkopoti 2.22. tabulā.

#### *Halogēna atomu aizvietošana reaģentā*

0,50 g (2,28 mmol) 1-butil-3-metilimidazolija bromīda (**21b**) pievieno 0,84 g (4,56 mmol) butiljodīda (**72c**) un maisa 30 minūtes istabas temperatūrā. Paņem paraugu (~ 1 mg), to ekstrahē ar dietilēteri (2 x 3 ml), un apvienoto ētera ekstraktu analizē ar GH. Rezultāti ir apkopoti 2.23. tabulā.

Eksperimenti ar citu jonu šķidrumu **57a** dažādās temperatūrās un ar dažādu reakcijas laiku tika veikti un analizēti līdzīgi, un rezultāti apkopoti 2.23. tabulā.

## SECINĀJUMI

1. Jonu šķidrums ievērojami palielina ambidento anjonu alkilēšanas reakciju ātrumu. Ātrumi tajos ir salīdzināmi ar reakciju ātrumiem tādā polārā aprotonā šķīdinātājā kā *N,N*-dimetilformamīds, tos nedaudz pārsniedzot.
2. Jonu šķidrums ievērojami samazina metāla katjona specifisko mijiedarbību ar savu ambidento anjonu, t.i. nivelē šī katjona ietekmi. Šo efektu var izskaidrot ar aktīvo jonu apmaiņu starp jonu šķidrumu un substrātu, kas samazina pretējā jona specifisko iespaidu uz ambidento anjonu.
3. Reakcijas ātrumu jonu šķidrumu vidēs ietekmē protono šķīdinātāju, it īpaši ūdens, pievienošana. Palielinoties ūdens koncentrācijai, samazinās substrāta konversija (alkilēšanas reakcijas ātrums). It īpaši labi tas redzams nitrīta un 2-hidroksipiridīna anjonu gadījumos.
4. Imidazolijs rindas jonu šķidrums imidazola cikla C<sub>2</sub>-H saites veidotā ūdeņraža saite arī samazina ambidento anjonu alkilēšanas reakcijas ātrumu.
5. Imidazolijs rindas jonu šķidrumu polaritātes lielums atrodas starp acetonitrila un metanola polaritāti. Piridīnijs rindas jonu šķidrums ir daudz polārāki par imidazolijs rindas analogiem.
6. Polārākos jonu šķidrums (piridīnijs sāļos) ambidento anjonu alkilēšanas reakciju ātrumi ir mazāki nekā mazāk polāros (imidazolijs sāļos) jonu šķidrums.
7. Ambidento anjonu alkilēšanu pavada blakus reakcijas: jonu šķidrums pats nelielā mērā alkilē tos, kā arī var stāties halogēna aizvietošanas reakcijās ar reaģentiem – alkilhalogēniem

## PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

### Raksti:

1. Zicmanis A., Vavilina G., Drozdova S., Mekss P., Klavins M. Alkylation of ambident indole anion in ionic liquids. *Centr. Eur. J. Chem.*, 2007, **5**, 156-168.
2. Zicmanis A., Vavilina G., Drozdova S., Klavins M., Mekss P. Ionic liquids – both solvents and reagents. *Latv. Ķīm. žurn.*, 2006, **3**, 301-302.
3. Zicmanis A., Vavilina G., Mekss P., Klavins M. Alkylation of nitrite ion in ionic liquid media. *Latv. Ķīm. žurn.*, 2007, **2**, 172-182.
4. Nakurte I., Vanags K., Mekšs P., Vavilina G. Separation of zwitterionic liquids by reverse-phase liquid chromatography. *Latv. Ķīm. žurn.*, 2007, **2**, 167-171.
5. Vavilina G., Zicmanis A., Mekss P., Klavins M. Alkylation of the 2-hydroxypyridine anion in ionic liquid media. *Химия гетероцикл. соед.*, 2007, pieņemts publicēšanai.
6. Вавилина Г., Цицманис А., Дроздова С., Мекш П., Клявиньш М. Алкилирование амбидентного иона индола в ионных жидкостях. *Химия гетероцикл. соед.*, 2008, pieņemts publicēšanai.

### Referāti tēžu krājumos:

1. Zicmanis A., Vavilina G., Drozdova S., Mekss P., Klavins M. Alkylation of ambident indole anion in ionic liquids. *Green Solvents For Processes*, October 8-11, Friedrichshafen, Germany, 2006, 85.
2. Vavilina G., Zicmanis A., Mekss P., Klavins M. Dual conversion of metal nitrites in molten salt media. *The 9<sup>th</sup> International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry*, December 2-5, Napoli, Italy, 2006, P-16.
3. Vavilina G., Priksane A., Zicmanis A. Novel ionic liquids – both solvents and reagents. *EuroCombiCat*, April 22-25, Bari, Italy, 2007, 54.
4. Vavilina G., Zicmanis A., Mekss P., Klavins M. Alkylation of 2-hydroxypyridine in ionic liquid media. *The 3<sup>rd</sup> International Conference on Green and Sustainable Chemistry*, July 1-5, Delft, The Netherlands, 2007, P-177.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

1. *Sheldon R.* Chem. Commun., 2001, 2399-2407.
2. *Merrigan T. L., Bates E. D., Dorman S. C., Davis J. H.* Chem. Commun., 2000, 2051-2052.
3. *Welton T.* Chem. Rev., 1999, **99**, 2071-2083.
4. *MacFarlane D. R., Seddon K. R.* Aust. J. Chem., 2007, **60**, 3-5.
5. *Handy S. R.* Current Org. Chem., 2005, **9**, 959-988.
6. *MacFarlane D. R., Pringle J. M., Johansson K. M., Forsyth S. A., Forsyth M.* Chem. Commun., 2006, 1905-1917.
7. *Branco L. C., Rosa J. N., Ramos J. J. M., Afonso C. A. M.* Chem. Eur. J., 2002, **8**, 3671-3677.
8. *Davis J. H., Fox P. A.* Chem Commun., 2003, 1209-1212.
9. *Marsh K. N., Boxall J. A., Lichtenthaler R.* Fluid Phase Equilibria, 2004, **219**, 93-98.
10. *Bowlas C. J., Bruce D. W., Seddon K. R.* Chem. Commun., 1996, 1625-1626.
11. *Boon J. A., Levisky J. A., Pflug J. L., Wilkes J. S.* J. Org. Chem., 1986, **51**, 480-483.
12. *Wilkes J. S.* Green Chem., 2002, **4**, 73-80.
13. *Adams C. J., Earle M. J., Roberts G., Seddon K. R.* Chem. Commun., 1998, 2097-2098.
14. *Stark A., MacLean B. L., Singer R. D.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 63-66.
15. *Wilkes J. S., Zaworotko M. J.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 965-967.
16. *Fuller J., Carlin R. T., De Long H. C., Haworth D. J.* Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 299-300.
17. *Wasserscheid P., van Hal R., Bösmann A.* Green Chem., 2002, **4**, 400-404.
18. *Holbrey J. D., Reichert W. M., Swatloski R. P., Broker G. A., Pitner W. R., Seddon K. R., Rogers R. D.* Green Chem., 2002, **4**, 407-413.
19. *Zhang J., Martin G. R., DesMarteau D. D.* Chem. Commun., 2003, 2334-2335.
20. *Ishida Y., Miyauchi H., Saigo K.* Chem Commun., 2002, 2240-2241.
21. *Jain N., Kumar A., Chauhan S., Chauhan S. M. S.* Tetrahedron, 2005, **61**, 1015-1060.
22. *Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонтов В. А.* Рос. Хим. Ж., 2004, **XLVIII**, 13-35.
23. *Huddleston J. G., Visser A. E., Reichert W. M., Willauer H. D., Broker G. A., Rogers R. D.* Green Chem., 2001, **3**, 156-164.
24. *Chiappe C., Pieraccini D.* J. Phys. Org. Chem., 2005, **18**, 275-297.
25. *Endres F., El Abedin S.* Z. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, **8**, 2101-2116.
26. *P. Wasserscheid, T. Welton.* Ionic liquids in synthesis. – Wiley-VCH, 2003.
27. *Glenn A. G., Jones P. B.* Tetr. Lett., 2004, **45**, 6967-6969.
28. *Chowdhury S., Mohan R. S., Scott J. L.* Tetrahedron, 2007, **63**, 2363-2389.

29. Fox D. M., Awad W. H., Gilman J. W., Maupin P. H., De Long H. C., Trulove P. C. *Green Chem.*, 2003, **5**, 724-727.
30. Reichardt C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1979, **18**, 98-110.
31. Krygowski T. M., Radomski J. P., Rzeszowski A., Wrona P. K., Reichardt C. *Tetrahedron*, 1981, **37**, 119-125.
32. Reichardt C. *Pure&Appl. Chem.*, 1982, **54**, 1867-1884.
33. Reichardt C., Asharin-Fard S., Blum A. *Pure&Appl. Chem.*, 1993, **65**, 2593-2601.
34. Reichardt C. *Chem. Soc. Rev.*, 1992, **21**, 147-153.
35. Раїхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. Москва, Издательство Мир, 1991.
36. Reichardt C. *Liebigs Ann. Chem.*, 1971, **752**, 64-67.
37. Reichardt C. *Chem Rev.*, 1994, **94**, 2319-2358.
38. Reichardt C. *Pure Appl. Chem.*, 2004, **76**, 1903-1919.
39. Muldoon M. J., Gordon C. M., Dunkin I. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 433-435.
40. Dzyuba S. V., Bartsch R. A. *Tetr. Lett.*, 2002, **43**, 4657-4659.
41. Poole C. F. *J. Chromat. A.*, 2004, **1037**, 49-82.
42. Baker S. N., Baker G. A., Bright F. V. *Green Chem.*, 2002, **4**, 165-169.
43. Aki S. N. V. K., Brennecke J. F., Samanta A. *Chem Commun.*, 2001, 413-414.
44. Reichardt C. *Green Chem.*, 2005, **7**, 339-351.
45. Fletcher K. A., Storey I. A., Hendricks A. E., Pandey S., Pandey S. *Green Chem.*, 2001, **3**, 210-215.
46. Carmichael A. J., Seddon K. R. *J. Phys. Org. Chem.*, 2000, **13**, 591-595.
47. Mandal P. K., Saha S., Karmakar R., Samanta A. *Current Sci.*, 2006, **90**, 301-310.
48. Kamlet M. J., Taft R. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 377-383.
49. Taft R. W., Kamlet M. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 2886-2894.
50. Crowhurst L., Mawdsley P. R., Perez-Arlandis J. M., Salter P. A., Welton T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 2790-2794.
51. Chan B. K. M., Chang N.-H., Grimmett M. R. *Aust. J. Chem.*, 1977, **30**, 2005-2013.
52. Cammarata L., Kazarian S. G., Salter P. A., Welton T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 5192-5200.
53. Bonhôte P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M. *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1168-1178.
54. Fang D., Cheng J., Gong K., Shi Q.-R., Zhou X.-L., Liu Z.-L. *J. Fluorine Chem.*, 2008, **129**, 108-111.

55. *Organic Synthesis*, 2005, **79**, 236-240.
56. Varma R. S., Namboodiri V. V. *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 1309-1313.
57. Varma R. S., Namboodiri V. V. *Chem. Commun.*, 2001, 643-644.
58. Deetlefs M., Seddon K. R. *Green Chem.*, 2003, **5**, 181-186.
59. Law M. C., Wong K.-Y., Chan T. H. *Green Chem.*, 2002, **4**, 328-330.
60. Hoffmann J., Nüchter M., Ondruschka B., Wasserscheid P. *Green Chem.*, 2003, **5**, 296-299.
61. Namboodiri V. V., Varma R. S. *Tetr. Lett.*, 2002, **43**, 5381-5383.
62. Gordon C. M., Holbrey J. D., Kennedy A. R., Seddon K. R. *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2627-2636.
63. Fraga-Dubreuil J., Bazureau J. P. *Tetr. Lett.*, 2001, **42**, 6097-6100.
64. Nockemann P., Binnemans K., Driesen K. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **415**, 131-136.
65. Freire M. G., Carvalho P. J., Fernandes A. M., Marrucho I. M., Queimada A. J., Coutinho J. A. P. *J. Coll. Inter. Sci.*, 2007, **314**, 621-630.
66. Seddon K. R., Stark A., Torres M.-J. *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 2275-2287.
67. Olivier-Bourbigou H., Magna L. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2002, **182-183**, 419-437.
68. Lee C. W. *Tetr. Lett.*, 1999, **40**, 2461-2464.
69. Ludley P., Karodia N. *Tetr. Lett.*, 2001, **42**, 2011-2014.
70. Howarth J., Hanlon K., Fayne D., McCormac P. *Tetr. Lett.*, 1997, **38**, 3097-3100.
71. Xiao Y., Malhotra S. V. *Tetr. Lett.*, 2004, **45**, 8339-8342.
72. Earle M. J., Seddon K. R. *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1391-1398.
73. Zhao H., Malhotra S. V. *Aldrichim. Acta.*, 2002, **35**, 75-83.
74. Howarth J., Dallas A. *Molecules*, 2000, **5**, 851-855.
75. Handy S. T., Okello M. *Tetr. Lett.*, 2003, **44**, 8395-8397.
76. Holbrey J. D., Seddon K. R. *Clean Prod. Proc.*, 1999, **1**, 223-236.
77. Wasserscheid P., Keim W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3772-3789.
78. Kubisa P. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, **29**, 3-12.
79. Pârvulescu V. I., Hardacre C. *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2615-2665.
80. Dupont J., Consorti C. S., Spencer J. J. *Braz. Chem. Soc.*, 2000, **11**, 337-344.
81. Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E. *Catal. Today*, 2002, **74**, 157-189.
82. Song C. E. *Chem. Commun.*, 2004, 1033-1043.
83. Шевелев С. А. *Успехи химии*, 1970, **XXXIX**, 1773-1800.
84. Гомпнер Р. *Успехи химии*, 1967, **XXXVI**, 803-823.
85. Пирсон Р. Дж., Зонгстад И. *Успехи химии*, 1969, **XXXVIII**, 1773-1800.
86. Tishkov A. A., Mayr H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 142-145.



87. Chung N. M., Tieckelmann H. J. *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 2517-2520.
88. Nunomoto S., Kawakami Y., Yamashita Y., Takeuchi H., Eguchi S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1990, 111-114.
89. Kornblum N., Smiley R. A., Blackwood R. K., Iffland D. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6269-6280.
90. Hopkins G. C., Jonak J. P., Minnemeyer H. J., Tieckelmann H. J. *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 4040-4044.
91. Kornblum N., Larson H. O., Blackwood R. K., Mooberry D. D., Oliveto E. P., Graham G. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1497-1501.
92. Cardillo B., Casnati G., Pochini A., Ricca A. *Tetrahedron*, 1967, **23**, 3771-3783.
93. Grignard Reaction. [atsauce 2008.01.21]. Pieejams Internetā:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Grignard\\_reagent](http://en.wikipedia.org/wiki/Grignard_reagent)
94. Grignard reagent. [atsauce 2008. 02. 08]. Pieejams Internetā:  
[http://www.acros.com/\\_Rainbow/pdf/AO\\_Brochure-Grignard.pdf](http://www.acros.com/_Rainbow/pdf/AO_Brochure-Grignard.pdf)
95. Jurčik V., Wilhelm R. *Green Chem.*, 2005, **7**, 844-848.
96. Itoh T., Kude K., Hayase S., Kawatsura M. *Tetr. Lett.*, 2007, **48**, 7774-7777.
97. Law M. C., Wong K.-Y., Chan T. H. *Chem. Commun.*, 2006, 2457-2459.
98. Raminal T., Ino D., Clyburne J. *Chem. Commun.*, 2005, 325-327.
99. Earle M. J., McCormac P. B., Seddon K. R. *Chem. Commun.*, 1998, 2245- 2246.
100. Jorapur Y. R., Jeong J. M., Chi D. Y. *Tetr. Lett.*, 2006, **47**, 2435-2438.
101. Le Z.-G., Chen Z.-C., Zheng Q.-G. *Synthesis*, 2004, **2**, 208-212.
102. Badri M., Brunet J.-J., Perron R. *Tetr. Lett.*, 1992, **33**, 4435-4438.
103. Cole A. C., Jensen J. L., Ntai I., Tran K. L. T., Weaver K. J., Forbes D. C., Davis J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5962-5963.
104. Lee H., Kim D. B., Kim S.-H., Kim H. S., Kim S. J., Choi D. K., Kang Y. S., Won J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3053-3056.
105. Yoshizawa M., Hirao M., Ito-Akita K., Ohno H. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1057-1062.
106. Yoshizawa M., Ohno H. *Chem. Commun.*, 2004, 1828-1829.
107. Ohno H., Yoshizawa M., Ogiwara W. *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 2079-2083.
108. Fericola A., Scrosati B., Ohno H. *Ionics*, 2006, **12**, 95-102.
109. Nakurte I., Vanags K., Mekšs P., Vavilina G. *Latv. Ķīm. Žurn.*, 2007, **2**, 167-171.
110. Owens G. S., Abu-Omar M. M. *J. Mol. Cat. A : Chem.*, 2002, **187**, 215-225.
111. Vīksna A., Jansons E. *Elektroanalītiskā ķīmija. Praktikums maģistrantiem*, Rīga, 2000.
112. Zicmanis A., Vavilina G., Drozdova S., Mekss P., Klavins M. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2007, **5**, 156-168.

113. *Вавилина Г., Цицманис А., Дроздова С., Меки П., Клявиньш М.* Химия гетероцикл. соед, 2008, *pieņemts publicēšanai*.
114. *Vavilina G., Zicmanis A., Mekss P., Klavins M.* Химия гетероцикл. Соед., 2007, *pieņemts publicēšanai*.
115. *Hsu J.-C., Yen Y.-H., Chu Y.-H.* Tetr. Lett., 2004, **45**, 4673-4676.
116. *Kornblum N., Taub B., Ungnade H. E.* J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, 3209-3211.
117. *Zicmanis A., Vavilina G., Mekss P., Klavins M.* Latv. Ķīm. Žurn., 2007, **2**, 172-182.
118. *Almena I., Diez-Barra E., de la Hoz A.* Synt. Commun., 1994, **24**, 1057-1063.
119. *Мухантьев Б. И., Федоров Е. И., Кучерова А. И., Потапова В. П.* ЖОХ, 1959, **29**, 1874-1875.
120. *Dinan F. J., Tieckelmann H.* J. Org. Chem., 1964, **29**, 892-895.
121. Organic Syntheses, 1943, 2, 108-109.
122. *Reynolds R. B., Adkins H.* J. Chem. Soc., 1929, **51**, 279-287.

## **PIELIKUMI**

## 1. tabula

Savienojumu **64b-d**, **65a-f** <sup>1</sup>H-KMR spektri, δ, m.d. (DMSO-d<sub>6</sub>) un raksturojums

Sav.	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CH <sub>3</sub> (t, 3H)	N-CH <sub>2</sub> (t, 2H)	Imidazola gredzens		Pārējie protoni	Izn., %	k.t., °C	Formula
			C <sub>2</sub> -H (d, 1H)	C <sub>4(5)</sub> -H (s vai d, 2H)				
<b>64b</b>	0,82	3,91	7,59	6,86; 7,12	1,21 (s, 6H, CH <sub>2</sub> ) 1,65 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )	34	eļļains šķidrums	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>
<b>64c</b>	0,82	3,93	7,74	6,92; 7,13	1,21 (s, 8H, CH <sub>2</sub> ) 1,66 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )	64	eļļains šķidrums	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>
<b>64d</b>	0,83	3,91	7,71	6,85; 7,13	1,21 (s, 10H, CH <sub>2</sub> ) 1,66 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )	71	eļļains šķidrums	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>
<b>65a</b>	-	4,23	9,11 (s)	7,65; 7,78	2,10 (kv, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,35 (t, 2H, CH <sub>2</sub> ) 3,85 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )	75	218-220	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
<b>65b</b>	1,38	4,16 4,29	9,23	7,66; 7,80	2,08 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,45 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )	66	185-186	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
<b>65c</b>	0,88	4,15 4,28	9,18	7,78	1,23 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 1,76 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,07 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,38 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )	53	175-176	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
<b>65d</b>	0,86	4,14 4,29	9,15	7,68 7,79	1,23 (s, 6H, CH <sub>2</sub> ) 1,76 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,05 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,39 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )	56	eļļains šķidrums	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
<b>65e</b>	0,79	4,15 4,30	9,16	7,65 7,82	1,18(s, 8H, CH <sub>2</sub> ) 1,75 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,10 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,60 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )	44	eļļains šķidrums	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
<b>65f</b>	0,81	4,15 4,29	9,14	7,66 7,80	1,20 (s, 10H, CH <sub>2</sub> ) 1,75 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,09 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,45 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )	59	eļļains šķidrums	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>

## 2.tabula

Savienojumu **65a-f** IS spektri, ν, cm<sup>-1</sup>

N.	Savienojums	C-H (arom.)	C=C (arom.)	C=N (arom.)	SO <sub>3</sub>
1.	<b>65a</b>	3151	1637	1575	1190
2.	<b>65b</b>	3102	1650	1566	1036-1184
3.	<b>65c</b>	3142	1636	1563	1047-1204
4.	<b>65d</b>	3102	1635	1564	1040-1176
5.	<b>65e</b>	2952	1649	1565	1041-1185
6.	<b>65f</b>	3102	1650	1565	1042-1185

**Apliecinājums**

Ar šo es apliecinu, ka šodien iesniegto promocijas darbu es esmu veikusi pati un esmu izmantojusi tikai tajā norādītos informācijas avotus.

Rīgā, ( .03.2008.)

Paraksts:

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas katedrā.

Autors:

Gaļina Vaviļina

Zinātniskais vadītājs:

Dr. h. ķīm., prof. A. Zicmanis

Darbs iesniegts Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomei

2008. gada martā.

Darbu pieņēma: