

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

**VIDEI DRAUDZĪGIE JONU ŠĶIDRUMI –  
(2-HIDROKSJETIL)AMONIJA KARBOKSILĀTI**

**Promocijas darbs**

**Sanita Pavloviča**

**Zinātniskais vadītājs:**

**Dr.h.ķīm., prof. A.Zicmanis**

**RĪGA**

**2014**

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas katedrā laikā no 2009. līdz 2013. gadam. Atzīstot darba nozīmību un veicot doktorantūras studijas Latvijas Universitātē, tai finansiālu atbalstu ir sniedzis Eiropas Sociālais fonds, par ko autore izsaka visdziļāko pateicību finansētājiem.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



LATVIJAS  
UNIVERSITĀTE  
ANNO 1919

Eiropas Sociālā fonda projekts „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē” Nr. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/004

**Darba forma:** disertācija ķīmijas zinātņu nozarē organiskās ķīmijas apakšnozarē.

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

**Darba recenzenti:** Gunārs Duburs, Dr.habil.ķīm., profesors, Latvijas Organiskās sintēzes institūts

Valdis Kokars, Dr.ķīm., profesors, Rīgas Tehniskā Universitāte

Mārtiņš Katkevičs, Dr.ķīm., Latvijas Organiskās sintēzes institūts

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2014. gada 24.aprīlī, plkst. 16:00

Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē

2014.gada 24.aprīlis, Kr. Valdemāra iela 48, Rīga, LV-1013

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

## SATURS

Apzīmējumu saraksts.....	5
Ievads.....	7
1. Literatūras apskats.....	9
1.1. Jonu šķidrumu vispārīgais raksturojums.....	9
1.2. Jonu šķidrumu iegūšana.....	12
1.3. Jonu šķidrumu fizikālās īpašības.....	16
1.4. Jonu šķidrumu ķīmiskās īpašības.....	24
1.5. Jonu šķidrumu bioloģiskās īpašības.....	28
1.6. Jonu šķidrumu izmantošana organiskajā sintēzē.....	43
1.7. Videi draudzīgie jonu šķidrums un to lietošana.....	47
2. Rezultātu un to izvērtējums.....	58
2.1. (2-Hidroksietil)amonija karboksilātu iegūšana.....	59
2.2. (2-Hidroksietil)amonija rindas jonu šķidrumu raksturojums.....	62
2.2.1. Kvalitatīvais raksturojums.....	62
2.2.2. Kvantitatīvais raksturojums.....	65
2.2.3. Izmantošanas raksturojums.....	67
2.3. Videi draudzīgo jonu šķidrumu izmantošana par šķīdinātājiem un katalizatoriem vienkāršās kondensācijas reakcijās.....	81
2.3.1. Knēvenāgela kondensācijas reakcijas.....	82
2.3.2. Dēbnera kondensācijas reakcija.....	91
2.3.3. Klaizena-Šmita kondensācijas reakcija.....	94
2.4. Videi draudzīgo jonu šķidrumu izmantošana par šķīdinātājiem un katalizatoriem heterociklisko savienojumu sintēzē.....	100
2.4.1. Kumarīna atvasinājumu sintēze.....	100
2.4.2. 1,4-Dihidropiridīna atvasinājumu sintēze.....	107
3. Eksperimentālā daļa.....	111
3.1. Izmantotie reaģenti.....	111
3.2. Izmantotie komplekti.....	111

3.3. Lietotā aparātūra.....	111
3.4. Videi draudzīgo jonu šķidrumu sintēze.....	112
3.5. Videi draudzīgo jonu šķidrumu raksturošanas eksperimenti.....	116
3.6. Vienkāršās kondensācijas reakcijas (2-hidroksietil)amonija jonu šķidrumu vidēs.....	119
3.7. Heterociklisko savienojumu sintēzes (2-hidroksietil)amonija jonu šķidrumu vidēs.....	121
Secinājumi.....	124
Literatūras saraksts.....	125
Pielikumi.....	143

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

AEŠH	augsti efektīvā šķidrums hromatogrāfija
AEŠH/MS	augsti efektīvā šķidrums hromatogrāfija un masspektrometrija
ESI-MS/MS	tandēma masspektrometrija
DMF	dimetilformamīds
DMSO	dimetilsulfoksīds
DTA/TG	diferenciālā termiskā analīze/termogravimetrija
GH	gāzu hromatogrāfija
GH/MS	gāzu hromatogrāfija-masspektrometrija
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
TLC	Plānslāņa hromatogrāfija
<sup>1</sup> H KMR	protonu kodolmagnētiskā rezonanse
<sup>13</sup> C KMR	oglekļa kodolmagnētiskā rezonanse
IS	infrasarkanais/-ā
k.t.	kušanas temperatūra
v.t.	viršanas temperatūra
s.t.	stiklošanās temperatūra
T <sub>s</sub>	sadalīšanās temperatūra
MS	masspektrometrija
TRIS	<i>tris</i> -(hidroksimetil)aminometāns
UV/VIS	ultravioletās/redzamās gaismas
[C <sub>8</sub> mim][Cl]	1-oktil-3-metilimidazolijs hlorīds
[bmpy][Br]	1-butil-4-metilpiridīnija bromīds
[emim][I]	1-etil-3-metilimidazolijs jodīds
[emim][BF <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts
[emim][Cl]	1-etil-3-metilimidazolijs hlorīds
[emim][PF <sub>6</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolijs heksafluorofosfāts
[emim][AlCl <sub>4</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolijs tetrahloralumināts
[emim][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolijs heptahloralumināts
[emim][OAc]	1-etil-3-metilimidazolijs acetāts
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	1-decil-3-metilimidazolijs <i>bis</i> (trifluormetānsulfonil)imīds
[C <sub>12</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	1-dodecil-3-metilimidazolijs <i>bis</i> (trifluormetānsulfonil)imīds
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> py][DCA]	1-heksil-4-metilpiridīnija diciānamīda anjons
[C <sub>2</sub> mim][Br-AlBr <sub>3</sub> ]	1-etil-3-metilimidazolijs tetrabromalumināts
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> py][Tf <sub>2</sub> N]	1-butil-4-metilpiridīnija <i>bis</i> (trifluormetānsulfonil)imīds
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> im][Tf <sub>2</sub> N]	1-butil-3-metilimidazolijs <i>bis</i> (trifluormetānsulfonil)imīds
[bmmim][Tf <sub>2</sub> N]	1-butil-2,3-dimetilimidazolijs <i>bis</i> (trifluormetānsulfonil)imīds
[BTA] <sup>-</sup>	<i>bis</i> (trifluormetānsulfonil)amīds
[BSp <sub>y</sub> ][OTf]	<i>N</i> -butānsulfopiridīnija trifluormetānsulfonāts
[BSp <sub>y</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]	<i>N</i> -butānsulfopiridīnija hidroģēnsulfāts
[BSp <sub>y</sub> ][ <i>p</i> -TSA]	<i>N</i> -butānsulfopiridīnija <i>p</i> -toluolsulfanāts
[B <sub>4</sub> N][BF <sub>4</sub> ]	tetrabutilamonija tetrafluorborāts
[B <sub>4</sub> P][BF <sub>4</sub> ]	tetrabutilfosfonijs tetrafluorborāts
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts
[bmmim][BF <sub>4</sub> ]	1-butil-2,3-dimetilimidazolijs tetrafluorborāts
[HOPmim][BF <sub>4</sub> ]	1-hidroksipropil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolijs heksafluorofosfāts

[bmim][Cl]	1-butil-3-metilimidazolijs hlorīds
[bmim][N(CN) <sub>2</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolijs dicianamīds
[bmim][NO <sub>3</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolijs nitrāts
[bmim][OTf]	1-butil-3-metilimidazolijs trifluormetānsulfonāts
[bmim][ClO <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolijs perhlorāts
[bmim][HSO <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolijs hidrogēnsulfāts
[bmim][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metilimidazolijs dihidrogēnfosfāts
[bmim][OH]	1-butil-3-metilimidazolijs hidroksīds
[EtNH <sub>3</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	etilamonija nitrāts
[EtNH <sub>3</sub> ][HCO <sub>2</sub> ]	etilamonija formiāts
[PrNH <sub>3</sub> ][HCO <sub>2</sub> ]	propilamonija formiāts
[BuNH <sub>3</sub> ][HCO <sub>2</sub> ]	butilamonija formiāts
HEAA	(2-hidroksietil)amonija acetāts
HEAL	(2-hidroksietil)amonija laktāts
HEAF	(2-hidroksietil)amonija formiāts
THEAA	<i>tris</i> -(2-hidroksietil)amonija acetāts
THEAL	<i>tris</i> -(2-hidroksietil)amonija laktāts
THEAF	<i>tris</i> -(2-hidroksietil)amonija formiāts
BHEAL	<i>bis</i> -(2-hidroksietil)amonija laktāts
BHEAA	<i>bis</i> -(2-hidroksietil)amonija acetāts
BHEAF	<i>bis</i> -(2-hidroksietil)amonija formiāts
HHEMEA	2-hidroksi- <i>N</i> -(2-hidroksietil)- <i>N</i> -metiletānamonija acetāts
HHEMEL	2-hidroksi- <i>N</i> -(2-hidroksietil)- <i>N</i> -metiletānamonija laktāts
HHEMEF	2-hidroksi- <i>N</i> -(2-hidroksietil)- <i>N</i> -metiletānamonija formiāts
TRISL	<i>tris</i> -(hidroksimetil)metilamonija laktāts
TRISA	<i>tris</i> -(hidroksimetil)metilamonija acetāts
TRISF	<i>tris</i> -(hidroksimetil)metilamonija formiāts
[K][Ace]	kālija acesulfamāts
HTFSI	trifluormetānsulfonimīds
[1-EtOCOCH <sub>2</sub> py] <sup>+</sup>	1-etoksikarbonilmetilpiridīnija
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH][AlCl <sub>4</sub> ]	trietilamonija tetrahloralumināts
[bmim][OAc]	1-butil-3-metilimidazolijs acetāts
[bmim][TPPMS]	1-butil-3-metilimidazolijs difenil( <i>m</i> -sulfofenil)fosfīns
[Hmim][Cl]	metilimidazolijs hlorīds
[HOemim][BF <sub>4</sub> ]	1-hidroksietil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts
TMGT	1,1,3,3-tetrametilguanidīnija trifluoracetāts
[mim][HCO <sub>2</sub> ]	1-metilimidazolijs formiāts
[mim][Lac]	1-metilimidazolijs laktāts
[mim][OAc]	1-metilimidazolijs acetāts
[EtPy][BF <sub>4</sub> ]	<i>N</i> -etilpiridīja tetrafluorborāts
[EtPy][CF <sub>3</sub> COO]	<i>N</i> -etilpiridīnija trifluoracetāts

## IEVADS

Strauji attīstoties ķīmiskajai rūpniecībai un ražošanai, pieaug gan saražoto produktu, gan atkritumu apjoms, gan ķīmisko vielu, tai skaitā šķīdinātāju patēriņš, kas saistās galvenokārt ar toksisku, gaistošu un maz bionoārdāmu savienojumu nokļūšanu dabā. Tāpēc arvien vairāk samilzt jautājums par cilvēkiem un apkārtējai videi nekaitīgu šķīdinātāju lietošanu un to reģenerāciju pēc izmantošanas. Daudzus šķīdinātājus neiesaka izmantot cilvēkiem vajadzīgo vielu sintēzē laboratorijās vai ražošanā (aromātiskos un halogenētos ogļūdeņražus, slāpekli saturošos šķīdinātājus u.c.), kamēr citus rūpīgi apstrādā pēc to izmantošanas, lai mazinātu nelabvēlīgo ietekmi uz vidi. Kā problēmas risinājums tiek piedāvāts šķīdinātāju vietā lietot jonu šķidrums (JŠ).

Kopš 20. gadsimta 90. gadiem jonu šķidrums un „zaļā ķīmija” ir ļoti strauji attīstījušies roku rokā ar mērķi veicināt jaunu vielu sintēzes metožu izstrādi, kurās tiek mazināta vai pilnībā novērsta kaitīgu vielu un vides piesārņojuma rašanās. Zinātniskajā literatūrā parādās aizvien vairāk rakstu, kuros daudzi autori JŠ pieskaita „zaļās ķīmijas” veiksmīgākajiem atklājumiem, dēvējot tos par „zaļajiem šķīdinātājiem”. JŠ izceļas ar spēju labi izšķīdināt daudzus reaģentus, tiem praktiski nav tvaika spiediena (mazina gāzu emisiju un darbinieku pakļaušanos to iedarbības riskam), zema uzliesmojamība (mazina sprādziena risku), tie ir termostabīli, nav gaistoši, uzglabājami ilgāku laiku u.c. Tomēr „zaļās ķīmijas” skatījumā JŠ viennozīmīgi nevar devēt par „zaļiem”, jo to ietekme uz vidi ir atkarīga ne tikai no uzbūves un fizikāli-ķīmiskām īpašībām, bet daudziem citiem papildus faktoriem, tai skaitā toksiskuma, bioloģiskās noārdīšanās, ražošanas izmaksām, saražoto atkritumu daudzuma, organisko šķīdinātāju un elektroenerģijas patēriņa to iegūšanai. Daudzu tradicionālo imidazolija un piridīnija rindas JŠ iegūšana ir sarežģīta un dārga, salīdzinot ar organiskajiem šķīdinātājiem (metanolu, benzolu u.c.). Balstoties uz „zaļās ķīmijas” 12 pamatprincipiem, tiek pilnveidotas jonu šķidrumu sintēzes metodes kā videi draudzīgas – lētas, tīras, maigas un efektīvas.

Nepelnīti maz uzmanības ir vēltīts tādu jonu šķidrumu iegūšanai, kas līdzīgi dabas vielām, piemēram, holīnam, pienskābei u.c. Literatūrā atrodami nedaudzie piemēri ļauj izvirzīt vispārinājumus par šajā darbā pētīto JŠ noderīgumu. Tie pēc uzbūves līdzīgi dabas vielai holīnam un neatstāj kaitīgu ietekmi uz apkārtējo vidi, jo holīns viegli noārdās un nav toksisks. Sistemātisko pētījumu gaitā šajā promocijas darbā mēģināts aplūkot holīnam radniecīgu JŠ – (2-hidroksietil)amonija karboksilātu kā videi draudzīgu šķīdinātāju iegūšanu un izmantošanu organiskajā sintēzē.

Šī promocijas darba **mērķis** ir sistemātiski izpētīt mono-, div- un trīsaizvietoto amonija sāļu iegūšanu amīnu reakcijās ar organiskajām skābēm, lai izstrādātu videi draudzīgākas JŠ iegūšanas metodes – mazinot izmaksas un nepieciešamību pēc dārgo, kaitīgo un gaistošo organisko šķīdinātāju izmantošanas, ietaupot laiku un naudu. Šie jaunie JŠ tālāk izmantoti par šķīdinātājiem (reakcijas vidi) un katalizatoriem vienkāršās kondensācijas reakcijās un sarežģītākās heterociklisko savienojumu iegūšanas reakcijās.

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

- sintezēt (2-hidroksietil)amonija formiātus, acetātus un laktātus, pierādīt to struktūras un noteikt tīrību;
- (2-hidroksietil)amonija karboksilātus raksturot ar fizikāli-ķīmiskām metodēm;
- noteikt šo JŠ akūto toksiskumu - letālo koncentrāciju (LC<sub>50</sub>);
- novērtēt (2-hidroksietil)amonija karboksilātu ķīmisko un bioloģisko noārdīšanos;
- veikt JŠ vidēs karbonilsavienojumu kondensācijas reakcijas ar dažādām CH-skābēm;
- veikt JŠ vidēs heterociklisko savienojumu - kumarīna atvasinājumu un Hanča estera sintēzi.

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

- izveidota videi draudzīgu šķīdinātāju - (2-hidroksietil)amonija karboksilātu grupa, kuri praktiski nav toksiski un ir viegli bioloģiski noārdāmi;
- parādīts, ka šie JŠ darbojas vienlaikus kā kondensācijas reakciju šķīdinātāji (reakcijas vide) un katalizatori, bez papildus katalizatoru pievienošanas;
- demonstrēta iespēja izveidotos JŠ izmantot atkārtoti vairākas reizes, bez jebkādas papildus attīrīšanas, izolējot produktu no reakcijas maisījuma ekstrakcijas ceļā ar organisko šķīdinātāju.

Darba **praktiskā nozīme** izpaužas iespējā vienlaikus izmantot (2-hidroksietil)amonija JŠ kā videi draudzīgus šķīdinātājus un katalizatorus kondensācijas reakcijās, aizstājot gaistošo organisko šķīdinātāju un toksisko katalizatoru izmantošanu laboratorijās un rūpniecībā.

Promocijas darba rezultāti ir izklāstīti 6 zinātniskos rakstos un apspriesti speciālistu lokā 8 starptautiskās zinātniskās konferencēs.



# 1.LITERATŪRAS APSKATS

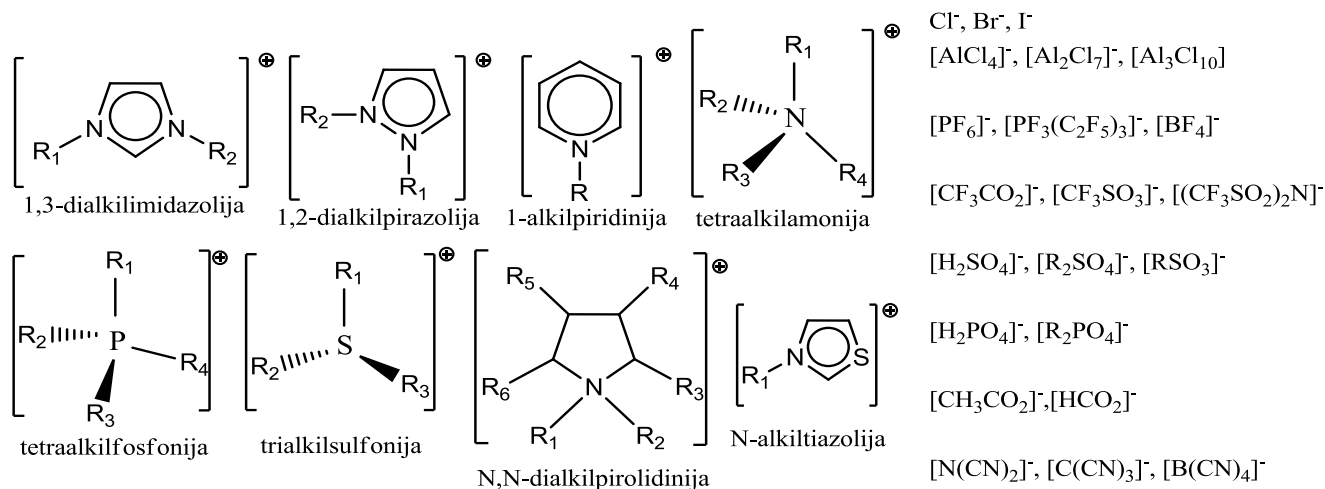
## 1.1. Jonu šķidrumu vispārīgais raksturojums

Plašā rūpnieciskā ražošana un sintētisko ķīmikāliju izmantošana gandrīz visās cilvēka darbības jomās izsauc nepārtauktu ķīmisko vielu nonākšanu biosfērā. Vairākas nopietnas vides problēmas ir izraisījušas noturīgās ķīmiskās vielas ar augstu stabilitāti pret biotiskajiem (kukaiņi, zālēdāji, nematodes, patogēnās sēnes, vīrusi, baktērijas un citi dzīvie organismi) un abiotiskajiem (temperatūra, ūdens režīms augsnē, augsnes pH u.c.) vides faktoriem. Piemēram, bioloģiski nenoārdāmo, sintētisko virsmas aktīvo vielu – alkil- vai arilsulfonātu izmantošana rada plašu putošanās piesārņojumu gan upēs, gan piekrastes ūdeņos. Letālu efektu cilvēkiem un videi rada noturīgas un bioakumulējošas vielas, it īpaši halogenētie ogļūdeņraži, tai skaitā aromātiskie, jo tie ļoti lēni sadalās, nonākot vidē, ir gaistoši un ļoti toksiski [1].

Vides piesārņojuma mazināšanā lieli ieguldījumu sniedz relatīvi jaunā zinātnes nozare - „zaļā ķīmija”. Tās galvenais mērķis ir iegūt „zaļas” ķīmiskas vielas, kas ātri un pilnīgi biotiski un / vai abiotiski noārdās, mazinot vides piesārņojumu, un veidot „zaļus” ķīmiskos procesus.

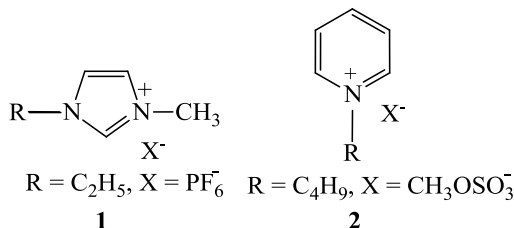
Pēdējos 30 gados kā šķīdinātāji sevišķi populāri ir kļuvuši jonu šķidrumi. Jonu šķidrumu (JŠ) kā „zaļo šķīdinātāju” lietošana klasisko organisko šķīdinātāju vietā paver jaunu un videi draudzīgāku pieeju vielu pagatavošanā modernajā un sintētiskajā ķīmijā gan laboratorijās, gan rūpniecībā.

Par jonu šķidrumiem sauc sāls tipa savienojumus, kas istabas temperatūrā ir šķīdros vai cietas vielas ar kušanas temperatūru līdz 100 °C. Vairumā gadījumu tie ir viskozi šķidrumi, kuri sastāv no organiskas dabas katjona un neorganiska anjona, un tie dažkārt tiek saukti par istabas temperatūras jonu šķidrumiem. Katjoni parasti ir 1,3-dialkilimidazolijs, 1-alkilpiridīnijs, 1,2-dialkilpirazolijs, tetraalkilamonijs, tetraalkilfosfonijs, trialkilsulfonijs, N,N-dialkilpirolidīnijs, N-alkiltiazolijs u.c. joni [2]. Savukārt anjoni jonu šķidrums ir halogenīdi, tetrahloralumināti, heksafluorfosfāts, triflāts, alkilsulfāti, alkānsulfonāti, acetāts un citi (1.1.attēls) [1, 3].



### 1.1.att. Tipiskākie jonu šķidrumu katjoni un anjoni

Visplašāk izpētītie un lietotie ir imidazolija un piridīnija rindas jonu šķidrumi **1**, **2**. Imidazolija sāļiem (**1**), kas satur īsas sānu alkilķēdes (metil-, etil-, propil-), ir augsta kušanas temperatūra, un parasti tās ir cietas vielas istabas temperatūrā. Pieaugot sānu alkilķēdes garumam imidazolija katjonā, pazeminās jonu šķidrumu kušanas temperatūras. Imidazolija sāļi ir termiski stabili pat virs 300 °C.



Piridīnija rindas jonu šķidrumi **2** ir otrie visvairāk izmantotie heterocikliskie jonu šķidrumi. Tie parasti ir šķidrumi ar augstu viskozitāti [5, 6].

Jonu šķidrumiem piemīt īpašības, kas padara tos sevišķi pievilcīgus izmantošanai dažādās zinātnes, lietošanas un ražošanas sfērās. Ieinteresētību organiskajā ķīmijā rada sekojošas īpašības:

- to struktūras var izveidot speciāli kādas konkrētas reakcijas vajadzībām;
- tiem praktiski nav tvaika spiediena, tie nav gaistoši (neiztvaiko) un nav sprādziena vai uzliesmošanas nedroši, tāpēc ir viegli uzglabājami un nav bīstami strādājošo veselībai, it īpaši ķīmijas rūpniecībā;
- jonu šķidrumiem piemīt liela termiskā stabilitāte, un tie nesadalās pat ļoti augstās temperatūrās, veicot reakcijas, kuras nenotiek zemākās temperatūrās;
- jonu šķidrumi šķīdina ļoti plašu klāstu neorganisko, organisko un metālorganisko vielu;
- vielu šķīdība jonu šķidrumos ir atkarīga no katjonu un anjonu dabas;

- JŠ nekoordinējas ar metālu kompleksiem savienojumiem, fermentiem un citiem organiskiem substrātiem;
- JŠ nejaucas ar vairākiem organiskajiem šķīdinātājiem (alkāniem, ēteriem u.c.), tādējādi tos var izmantot kā divfāžu sistēmas;
- JŠ polaritāte un hidrofilītāte / lipofilitāte var tikt pielāgota konkrētas reakcijas vajadzībām, izvēloties konkrētus katjonus un anjonus;
- JŠ var tikt izmantoti kā videi draudzīgi „zaļi šķīdinātāji” – maz toksiski un bioloģiski noārdāmi savienojumi, kombinējot konkrētus katjonus un anjonus;
- JŠ vienlaikus kā šķīdinātājus (reakcijas vidi) un katalizatorus var lietot atkārtoti vairākas reizes, nezaudējot produkta iznākumu;
- no JŠ ir ērti izolēt reakcijas produktus, ekstrahējot ar organisko šķīdinātāju vai ar ūdeni atdalot lietoto JŠ [7].

**Jonu šķidrumu vēsturiskā attīstība.** Daži jonu šķidrums ir pazīstami jau kopš 1888. gada, kad Gabriels pirmo reizi pieminēja monoetanolamonija nitrātu, kurš ir cieta viela istabas temperatūrā un raksturojas ar kušanas temperatūru 52 – 55 °C [8]. Vēlāk, 1914. gadā P.Valdens savā ziņojumā aprakstīja etilamonija nitrāta iegūšanu no koncentrētas slāpekļskābes un etilamīna. Iegūtais sāls istabas temperatūrā ir šķīdri viela, un tā kušanas temperatūra ir 12 °C [9]. Kopš 1940. gada 1-alkilpiridīnija hloraluminātus sāka pētīt kā elektrolītus galvanizācijas procesos. 1970. gados šos pētījumus elektrolītu jomā turpināja Hasejs, Osterjangs, Zavarotko un Vilkes. Vilkes ar līdzautoriem pirmo reizi 1980. gadā aprakstīja jonu šķidrumus uz dialkilimidazolija bāzes ar hloraluminātu anjoniem ( $AlCl_4^-$  vai  $Al_2Cl_7^-$ ), kuri izrādījās noderīgi gan kā katalizatori, gan kā šķīdinātāji Frīdela-Kraftsa acilēšanas reakcijās [10]. Tomēr visu hloralumināta rindas jonu šķidrumu galvenais trūkums ir to jutība pret mitrumu. Lielu interesi kā jauna vide homogēnai katalīzei izpelnījās etilmetilimidazolija tetrafluorborāts, kuru pirmo reizi aprakstīja tikai 1992.gadā. Neilgi pēc tam sekoja līdzīga heksafluorfosfāta un citu fluoru saturošu JŠ sintēze [11].

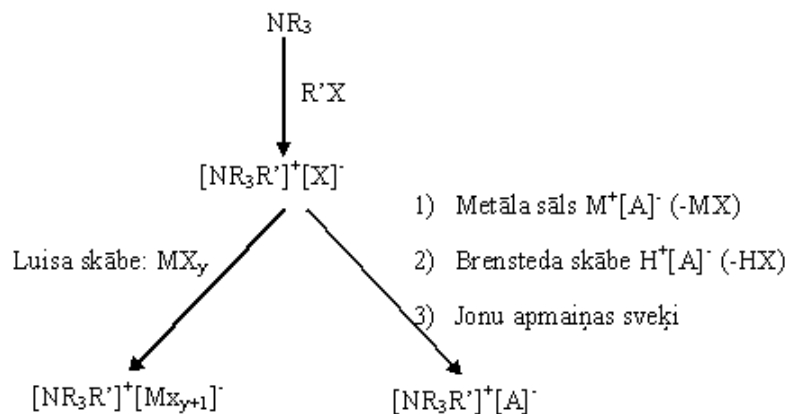
Interese par jonu šķidrumu pētniecību „zaļās ķīmijas” jomā ievērojami pieaugusi pēdējos 20 gados, kad būtiski palielinājās ar to saistītu pētījumu un publikāciju skaits. 1998. gadā Anastas definēja un aprakstīja „zaļās ķīmijas” 12 pamatprincipus ar mērķi veicināt jaunu vielu sintēzi, kurā tiek samazināta vai pilnīgi novērsta kaitīgu vielu un vides piesārņojuma rašanās [1, pp 3-4; 21]. „Zaļās ķīmijas” 12 pamatnoteikumi ir sekojoši: 1) novērst atkritumu rašanos; 2) iegūt atjaunojamus materiālus; 3) izstrādāt mazāk bīstamas ķīmisko sintēžu metodes; 4) aizstāt rūpniecībā izmantojamās neatjaunojamās izejvielas ar atjaunojamām izejvielām; 5) izmantot katalītiskas reakcijas;

6) samazināt „atomu zudumus” sintēzes gaitā; 7) izmantot drošākus un nekaitīgākus šķīdinātājus un reakcijas apstākļus; 8) palielināt enerģijas izmantošanas efektivitāti; 9) iegūt viegli noārdāmus ķīmiskos produktus; 10) veikt analīzes vides piesārņojuma novēršanai; 11) vienkāršot vielu sintēzes; 12) radīt drošu ķīmiju.

Gatērgūds ar līdzautoriem kopš 2003. gada pēta dialkilimidazolijs jonu šķīdumu ietekmi uz apkārtējo vidi aerobā ūdens vidē aktīvo dūņu mikroorganismu klātbūtnē [12]. Sākot ar 2004. gadu, šos pētījumus „zaļās ķīmijas” jomā turpināja daudzi pētnieki, ņemot vērā JŠ plašās veidošanas un modelēšanas iespējas, kā videi draudzīgu un maz toksisku šķīdinātāju [13 - 17].

## 1.2. Jonu šķīdumu iegūšana

Praktiski visas JŠ sintēzes balstās uz diviem galvenajiem pamatprincipiem: pirmkārt, katjona izveidošana, un otrkārt, anjona apmaiņa, ja nepieciešams (1.2.att.).



1.2. att. Iespējamie jonu šķīdumu sintēzes ceļi

**Katjona iegūšana.** JŠ katjonus visbiežāk iegūst, amīnus vai fosfīnus **protonējot** ar skābi vai alkilējot ar halogēnalkāniem. Katjoni var būt 1,3-dialkilimidazolijs, 1,2-dialkilpirazolijs, 1-alkilpiridīnijs, tetraalkilamonija u.c. (1.1.att.). Piemēram, etilamonija nitrātu iegūst, etilamīna šķīdumam ūdenī pakāpeniski pievienojot 3 M  $\text{HNO}_3$  šķīdumu. Šāda veida protonēšana parasti norit veiksmīgi, ko ne vienmēr var teikt par augstāku molekulas amīnu un garas alkilķēdes saturošu 1-alkilimidazolu protonēšanu, kad pastāv zināms risks reakcijas maisījumā saglabāties attiecīgi amīnam vai skābei. Būtiski ir ņemt vērā apstākli, ka protonēšanas reakcijas ir eksotermiskas, tādēļ ieteicama reakcijas maisījuma pastāvīga dzesēšana. Līdzīgi gatavo tetraalkilamonija sulfonātu, sajaucot tetraalkilamonija hidroksīda un sulfonskābes ekvimolārus daudzumus.

Nedaudz atšķirīga ir amīnu vai fosfīnu kvaternizēšana ar halogēnalkāniem (to vietā izmantojami arī citi alkilējoši reaģenti, kas satur labu aizejošu grupu – metiltozilāts, metiltriflāts, u.c.), jo šajā gadījumā parasti nepieciešama reakcijas maisījuma sildīšana [3]. Reakcijas temperatūra un laiks ir atkarīgi no izmantotā halogēnalkāna veida. Hloralkāni ir vismazāk, bet jodalkāni ir visvairāk reaģētspējīgi. Halogēnalkāna reaģētspēja arī kopumā samazinās, ja pieaug alkilķēdes garums. Sintēzes iznākuma palielināšanos un reakcijas laika samazināšanos iespējams panākt, uz reakcijas maisījumu iedarbojoties ar mikroviļņiem [18], ultraskaņu vai abiem vienlaicīgi [19].

Kvaternizācijas reakciju veic slāpekļa vai citas inertās gāzes atmosfērā, lai izslēgtu H<sub>2</sub>O un O<sub>2</sub> saskarsmi ar JŠ. Reakciju arī var veikt bez šķīdinātāja, jo reaģenti parasti ir šķīdri un savstarpēji jauca; tā rezultātā var mazināt nepieciešamību pēc gaistošo un toksisko organisko šķīdinātāju (toluola, 1,1,1-trihloretāna) izmantošanas. Visos gadījumos pēc reakcijas šķīdinātāju atdala, atdestilējot pazeminātā spiedienā, bet iegūto sāli žāvē vakuumā. Šos sāļus nav ieteicams žāvēt temperatūrās, kas augstākas par 80 °C, jo pretējā gadījumā var notikt kvaternizācijas apgrieztā reakcija.

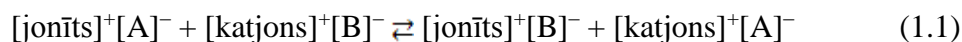
„Zaļās ķīmijas” skatījumā JŠ iegūšana ir zaļa, ja sintēzes gaitā samazinās saražoto atkritumu daudzums, elektorenerģijas un organisko šķīdinātāju patēriņš. Kā alternatīvs risinājums ir jonu šķīdumu sintēzi veikt bez šķīdinātāja ar mikroviļņiem, ultraskaņu, vai abiem vienlaicīgi. Tādējādi samazinās reakcijas laiks, palielinās sintēzes iznākumi, samazinās elektroenerģijas un organisko šķīdinātāju patēriņš [1].

**Jonu apmaiņas reakcijas** var iedalīt divās grupās: 1) jaunu JŠ veidošanās anjona apmaiņas reakcijās un 2) tieša onija halogenīdu apstrāde ar Luisa skābēm.

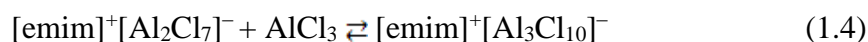
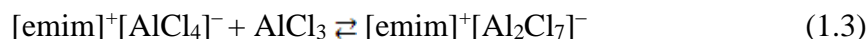
1) Pirmais JŠ [emim][BF<sub>4</sub>] jonu apmaiņas reakcijā tika iegūts 1992. gadā. To ieguva reakcijā starp [emim][I] un AgBF<sub>4</sub> metanola šķīdumā. Sintēzei var izmantot arī daudz lētāku izejvielu NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> acetonā [20]. Pirmais iegūtais ūdenī nešķīstošais jonu šķidrums bija [emim][PF<sub>6</sub>], kuru ieguva ūdens šķīdumā, [emim][Cl] reaģējot ar HPF<sub>6</sub>. Šim sālīm kušanas temperatūra ir 60 °C. Anjonu apmaiņas reakcijās iegūst arī jonu šķidrumus, kas satur trifluoracetāta, tiocianāta, nonafluorbutānsulfonāta, heptafluorbutanoāta anjonus. Parasti apmaiņas reakcijās izvēlas apmainīt halogenīdu pret vēlamo anjonu. Daži anjonu apmaiņā iegūtie JŠ un atbilstošie reaģenti atspoguļoti 1.1. tabulā. [3, 4].

Anjonu apmaiņas procesā iegūstamu jonu šķidrumu piemēri	
Sāls	Anjona avots
[katjons][PF <sub>6</sub> ]	HPF <sub>6</sub>
[katjons][BF <sub>4</sub> ]	HBF <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> , NaBF <sub>4</sub>
[katjons][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	Li[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]
[katjons][(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )]	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> [(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )]
[katjons][CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	Ag[CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]
[katjons][CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	K[CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]

Anjonu apmaiņu var veikt arī jonu apmaiņas sveķos jeb jonītos. JŠ laižot cauri kolonnai, kas pildīta ar jonītu notiek tā anjona apmaiņa un iestājas zināms reakcijas līdzsvars (1.1. vienādojums). JŠ anjonu apmaiņu uz jonītiem izmanto reti laboratoriju praksē, jo tas ir darbietilpīgs un dārgs process. [20].



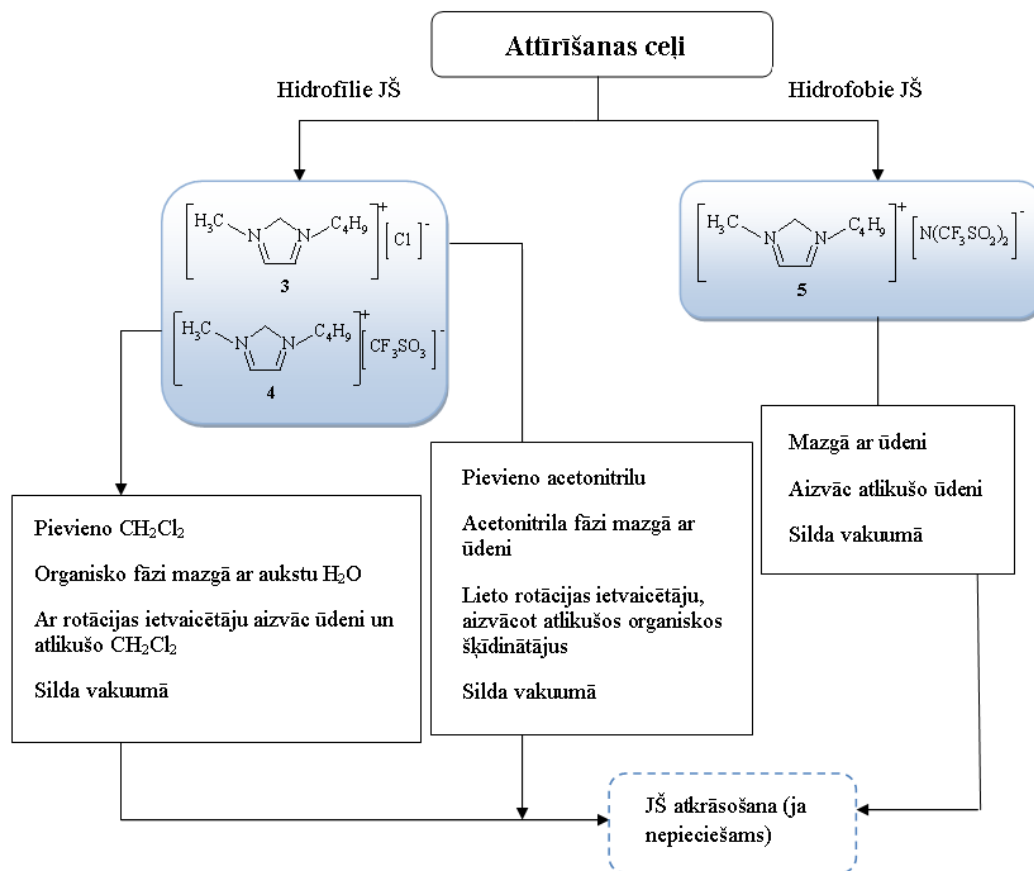
2) 1951. gadā amerikāņu zinātnieki pirmo reizi ieguva sāli, kurš istabas temperatūrā bija šķidrums, reaģējot 1-butilpiridīnija hlorīdam ar AlCl<sub>3</sub> molārās attiecībās 1:2. Vēlāk vienkāršā sintēzes ceļā tika iegūti daudzi hloraluminātu rindas jonu šķidrumi, sajaucot JŠ ar alumīnija halogenīdu. Šādas pārvērtības parādītas reakcijā starp [emim][X] un AlCl<sub>3</sub> (1.2., 1.3. un 1.4. vienādojumi) [3, 10].



Ja molārā pārākumā tiek lietots AlCl<sub>3</sub>, tad iegūtais jonu šķidrums ir skābs, savukārt, ja [Rmim][X] ir lietots molārā pārākumā pret alumīnija hlorīdu, tad JŠ ir bāzisks. Hloralumināti nav vienīgie pārstāvji, kas iegūti šādā veidā. Ir izmantotas arī citās Luisa skābes: BCl<sub>3</sub>, CuCl, SnCl<sub>2</sub> u.c. [3].

**JŠ attīrīšanas procedūras** var iedalīt divās galvenajās kategorijās: hidrofilo JŠ un hidrofobo JŠ attīrīšana. 1.3. attēlā shematiski ir atspoguļoti tipiskākie jonu šķidrumu attīrīšanas veidi. Pamatnosacījums kvalitatīvu jonu šķidrumu iegūšanai ir tīru izejvielu un šķīdinātāju izmantošana. Šim nolūkam iepriekš nepieciešama to žāvēšana, pārdestilēšana vai pārkristalizēšana un, ilgākā laika

posmā, ja iespējams, uzglabāšana inertā atmosfērā (N<sub>2</sub>, Ar). Minētais pasākumu kopums ļauj izvairīties no tādiem sākotnējiem piemaisījumiem kā ūdens, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> un izejvielu polimerizācijas.



1.3.att. Tipiskie jonu šķidrumu attīrīšanas veidi

No „zaļās ķīmijas” pamatprincipiem izriet, ka hidrofobo JŠ (5) attīrīšana ir daudz „zaļāka” nekā hidrofilo JŠ (3, 4) kvalitātes uzlabošana, jo izolē jonu šķidrumu ar augstākiem iznākumiem bez papildus organisko šķīdinātāju izmantošanas, kas saskan ar iepriekš pieminētiem noteikumiem. Hidrofilo JŠ (3, 4) attīrīšanas procedūra nav „zaļa” un efektīva, jo tajā tiek lietots toksisks šķīdinātājs – dihlormetāns, kurš ir bīstams gan cilvēkiem, gan videi (neatbilst 7., 11. un 12. noteikumiem). Vēl cits svarīgs iemesls šo procedūru padara par neefektīvu - rodas lieli JŠ zudumi, ekstrahējot MX atkritumus no organiskā slāņa ar ūdeni (neizpildās 1., 3., 11. un 12. pamatnoteikums). Turpretī abos gadījumos, atlikušā ūdens atdalīšana no JŠ, žāvējot vakuumā ~ 70 °C vairākas stundas, ir enerģētiski neefektīva, kas nesaskan ar 8. augstāk minēto noteikumu [1, pp 4-6].

Ja JŠ vienalga saglabājas krāsojums, tad to šķīdumus kādā šķīdinātājā ir iespējams attīrīt, sākumā šķīdumu maisot ar sorbentu (aktivēto ogli, silikagelu u.c.) vai ļaujot tiem iztecēt caur

kolonnu, kas pildīta ar sorbentu. Šādai JŠ „kolonnas atkrāsošanas” metodei piemīt trūkums – sorbentu vissīkākās daļiņas JŠ mēdz saglabāties pat pēc mikrofiltrācijas un var ietekmēt attīrāmo vielu spektroskopiskās un elektroķīmiskās īpašības [20]. No „zaļās ķīmijas” viedokļa, JŠ „kolonnas atkrāsošanas” metode nav „zaļa” un videi draudzīga, jo attīrīšanas procesā tiek patērēts arī liels daudzums toksiska šķīdinātāja, kā rezultātā iegūst kvantitatīvi nelielu daudzumu JŠ.

Ir noskaidrots, ka dažus JŠ iespējams pārdestilēt, ja to viršanas temperatūra ir zemāka nekā sadalīšanās temperatūra. Istabas temperatūras jonu šķidrums (ITJŠ), kas satur karboksilātanjonus, gan nevar pārdestilēt, jo tie termiski ir mazāk stabili un to sadalīšanās temperatūras parasti ir zemākas par viršanas temperatūrām, kā arī tie ir jutīgi pret amīdu veidošanos. Savukārt, aprotonie jonu šķidrums destilējas vieglāk nekā ITJŠ, jo tie termiski ir daudz stabilāki. Piemēram, jonu šķidrums [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] un [C<sub>12</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] var pārdestilēt 177 °C pazeminātā spiedienā (75 Torr) [19, 22].

### 1.3. Jonu šķidrumu fizikālās īpašības

Jonu šķidrumu raksturošanai izmanto vairākus fizikālos lielumus. Līdzīgi kā molekulārajiem šķidrumiem (šķīdinātājiem), tiem nosaka kušanas/stiklošanās temperatūru, viskozitāti, blīvumu, gaismas laušanas koeficientu, termisko stabilitāti, polaritāti, kā arī ķīmiskās (pH, reaģētspēju) un elektroķīmiskās īpašības (elektrovadītspēju un elektroķīmisko potenciālu).

**Kušanas temperatūra.** Pēc speciālistu vienošanās, JŠ kušanas temperatūrai ir jābūt zemākai par 100 °C. Daudzu jonu šķidrumu termiskā uzvedība ir relatīvi sarežģīta. Kušanas temperatūru noteikšana bieži vien ir apgrūtināta, jo, JŠ dzesējot zemās temperatūrās, nenotiek kristalizācija, bet gan stiklošanās process [23]. Stiklošanās temperatūras vairumā gadījumu ir zemas. 1-Alkil-3-metilimidazolijs sāļiem tās parasti ir robežās no -70 līdz -90 °C, un, šo stiklveida formu sildot, sākotnēji norit eksotermisks kristalizācijas process, kam seko kušana. Tādējādi, var teikt, ka kristalizācija ne vienmēr ir enerģētiski izdevīgākais process. JŠ raksturojošās īpašības, piemēram, kušanas temperatūru, var variēt, mainot attiecīgo anjonu vai katjonu. Galvenie faktori, kas ietekmē sāļu (JŠ) kušanas temperatūras, ir katjona un anjona izmēri, simetrija, lādiņa lielums un tā izkliede, kā arī alkilķēžu skaits un garums [23]. Starp JŠ lādētajām daļiņām galvenokārt pastāv Kulona spēki. Tie nosaka, ka visvājākā jonu sadarbība un zemākās kušanas temperatūras ir gadījumos, kad anjons un katjons ir vienvērtīgi joni un to izmēri ir lieli (palielinās attālums starp lādiņiem). Izteikti zemas



kušanas temperatūras ir sāļiem, kuri satur lielus, asimetriskus katjonus ( $[\text{NR}_4]^+$ ,  $[\text{PR}_4]^+$ ,  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$  u.c.) un stēriskus blokus veidojošus anjonus ( $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ ,  $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$  u.c.) [5].

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

Imidazola un piridīna rindas JŠ kušanas temperatūra ir atkarīga no alkilķēdes novietojuma, garuma un sazarojuma. Jo īsāks nesazarotas alkilķēdes garums, jo augstāka kušanas temperatūra. Sāļiem ar alkilķēdes garumu lielāku par  $\text{C}_{10}$ , pastiprinās van der Vālsa spēki, un k.t. pieaug.

**Blīvums.** Tas ir viens no jonu šķidrumu precīzāk izmērītiem un vieglāk nosakāmajiem parametriem. Literatūrā uzdotie JŠ blīvumi variē no 0,92 g/mL ( $[\text{C}_6\text{C}_1\text{py}][\text{DCA}]$  pie 25 °C) līdz 2,2 g/mL ( $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Br-AlBr}_3]$  pie 25 °C) [1]. JŠ blīvums ir maz atkarīgs no temperatūras un piemaisījumu klātbūtnes.

Savukārt katjona un anjona maiņa ietekmē JŠ blīvuma izmaiņas. Vienādus anjonus saturošiem jonu šķidrumiem, palielinoties katjona masai, blīvums samazinās rindā  $[\text{emim}]^+ < [\text{eem}]^+ < [\text{bmim}]^+$ . Turpretī, vienādus katjonus saturošiem JŠ, pieaugot anjona masai, blīvums pieaug sekojošā rindā:  $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^- \approx [\text{BF}_4]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_2]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2]^- < [(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ .

**Viskozitāte.** Jonu šķidrumiem kā šķīdinātājiem piemīt augstāka viskozitāte, salīdzinot ar molekulāriem šķidrumiem. JŠ viskozitāte variē no 10 – 500 cP istabas temperatūrā. Daudzu JŠ viskozitāte ir atkarīga no katjona un anjona dabas, temperatūras, ūdens un citu piemaisījumu klātbūtnes.

Viskozitātei ir tendence palielināties, ja alkilimidazolijs JŠ ar vienādiem anjoniem pagarinās alkilķēde aizvietotājā. Piemēram, 1-alkil-3-metilimidazolijs sāļos, mainot tikai katjonu, JŠ viskozitāte palielinās rindā:  $[\text{emim}]^+ < [\text{eem}]^+ < [\text{beim}]^+ < [\text{bmim}]^+$ . Savukārt, mainot tikai anjonu, JŠ viskozitāte palielinās rindā:  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^- \leq [\text{BF}_4]^- \leq [\text{CF}_3\text{CO}_2]^- \leq [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]^- < [\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2]^- < [\text{CH}_3\text{CO}_2]^- \leq [\text{CH}_3\text{SO}_3]^- < [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$  [3, 4].

**Termiskā stabilitāte.** Jonu šķidrumiem, atkarībā no katjona un anjona dabas, piemīt vērā ņemama termiskā stabilitāte. Daudzi no tiem uzrāda izteikti augstu termisko stabilitāti. Sāļu sadalīšanās temperatūru augstākā robeža var sasniegt pat 450 °C [2]. Fosfonija rindas jonu šķidrumi termiski ir daudz stabilāki nekā atbilstošie amonija sāļi un pat imidazolijs sāļi. Daži fosfonija sāļi ir termiski stabili pat līdz 400 °C. Četraizvietotajos amonija JŠ ar vienādu anjonu termiskā stabilitāte samazinās, ja pagarinās alkilķēde aizvietotājā, un tie sakārtojas sekojošā rindā:  $[\text{Me}_4\text{N}]^+ > [\text{Et}_4\text{N}]^+ >$

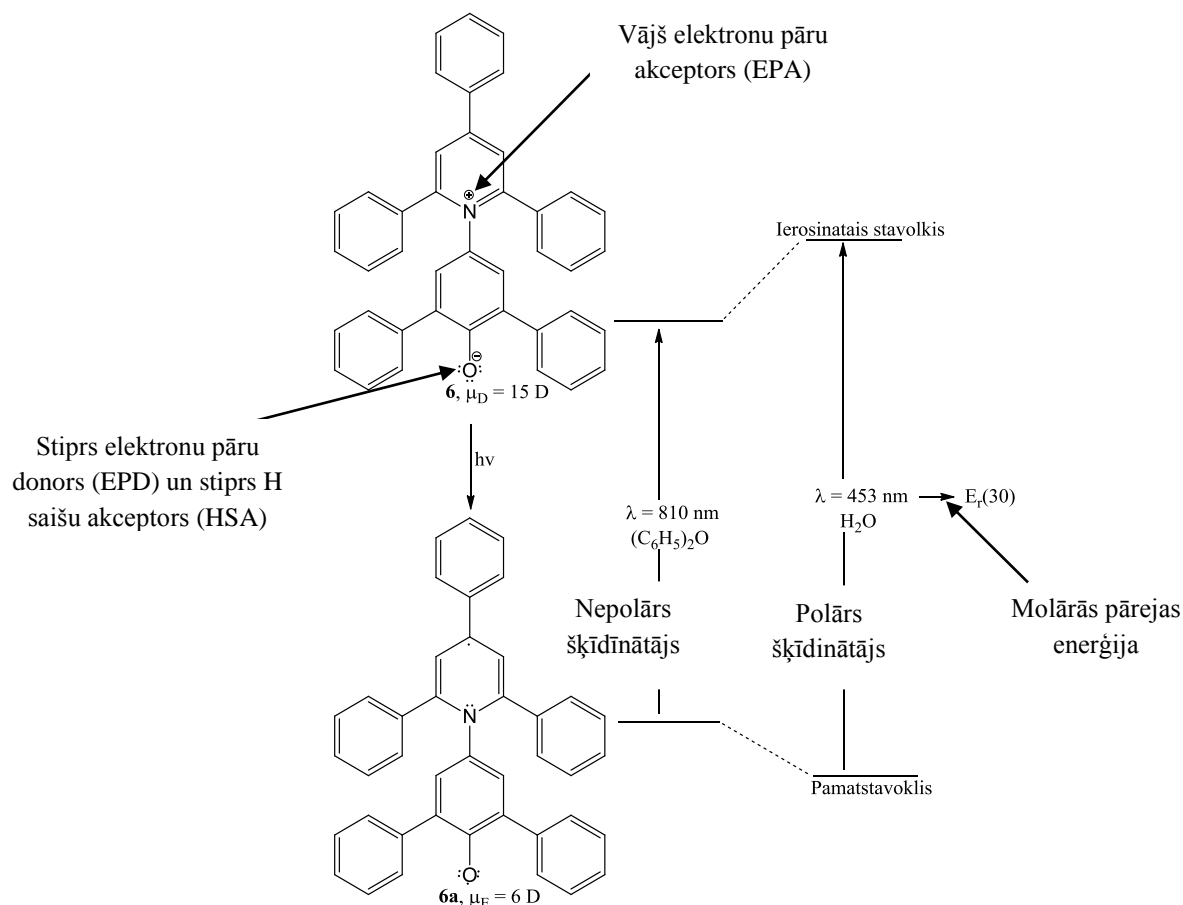
$[\text{Pr}_4\text{N}]^+ > [\text{Bu}_4\text{N}]^+$ . Imidazolija rindas JŠ termiskā stabilitāte samazinās, palielinoties anjona hidrofilītai  $[\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{AsF}_6]^- \gg \gg [\text{I}]^-, [\text{Br}]^-, [\text{Cl}]^-$  [9].

Termiskās stabilitātes pētīšanai izmanto diferenciālās termiskās analīzes un / vai termogravimetrijas (DTA/TG) metodi. JŠ termiskā stabilitāte atsevišķos gadījumos var būt atkarīga no temperatūras pieauguma ātruma, atmosfēras iespaida (gaisa vai  $\text{N}_2$ ) vai piemaisījumu klātbūtnes pašos jonu šķīdumos [20].

**Polaritāte.** Tas ir viens no šķīdinātāju raksturlielumiem, kuru kvantitatīvi ir ļoti grūti vai pat neiespējami izmērīt, jo kopējā polaritāte ir atkarīga no daudzām atsevišķām mijiedarbībām. Šķīdinātāju polaritāti definē kā kopējo solvatēšanas spēju (vai solvatācija spēku) ar tajā izšķīdinātām vielām, kas ietekmē ķīmisko līdzsvaru [24, 25].

Kopējā solvatācijas spēja ir atkarīga no visām iespējamām nespecifiskajām (jona-dipola, dipola-dipola, dipola-inducētā dipola mijiedarbība un dispersijas jeb Londona spēki) un specifiskajām mijiedarbībām (HSD un / vai HSA, EPD / EPA jeb lādiņa pārnese mijiedarbības, solvofobās mijiedarbības, piemēram ar ūdeni) [26].

Biežāk izmantotā molekulāro un jonu šķīdumu polaritātes noteikšanas metode ir UV/VIS spektroskopija, kas paredz gaismas absorbcijas joslu novietojuma, formas un intensitātes izmaiņu, hromoforu grupu saturošai vielai mijiedarbojoties ar šķīdinātāju (solvatochromisma pētījumi) un tā rezultātā notiekot  $\pi-\pi^*$  un  $n-\pi^*$  elektronu pārejām. Plaši pazīstamas tādas krāsvielas kā Nīlas sarkanā, indigo un 1-etil-4-metoksikarbonilpiridīnija jodīds, taču populārākais metodē lietotais organiskais savienojums ir 2,4,6-trifenilpiridīnija-N-4-(2,6-difenilfenoksīda) betaīns (Reiharta krāsviela, **6**) [27 - 29]. Molekula (**6**, **6a**) satur izteiktu elektronu pāru donoru (EPD) un ūdeņraža saites akceptoru (HSA, fenolātgrupas skābekļa atoms), kā arī vāju elektronu pāru akceptoru (EPA, pozitīvi lādētais slāpekļa atoms, kura lādiņš ir delokalizēts un stēriski daļēji aizsargāts) (1.4.att.).



#### 1.4.att. Piridīnija N-fenolāta betaīna (Reiharta krāsviela) pamat- un ierosinātais stāvoklis

Sevišķi liels piridīnija N-fenolāta betaīna negatīvais solvatohromātisms novērots starp solvatēto dipolāro pamatstāvokli ( $\mu = 15$  D) (**6**) un daudz mazāk polāro ierosināto stāvokli ( $\mu = 6$  D) (**6a**). Solvatohromātisms ir parādība, kad, atkarībā no šķīdinātāja polaritātes, tā ietekmē pārbīdās kādas vielas absorbcijas joslas maksimums. Pieaugot šķīdinātāja polaritātei, vairāk tiek stabilizēts dipolārais pamatstāvoklis nekā mazāk polārais ierosinātais stāvoklis, kas drīzāk tiek destabilizēts. Tā rezultātā iekšmolekulārās lādiņa pārejas absorbcijas joslas novirzās hipsohromi par  $9370\text{ cm}^{-1}$  ( $357\text{ nm}$ ) no  $\lambda_{\text{max}} = 810\text{ nm}$  (difenilēterī) līdz  $\lambda_{\text{max}} = 453\text{ nm}$  (ūdenī) (1.4.att.).

Reiharta krāsvielas (**6**, **6a**) 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:

$$E_T(30)\left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right) = \frac{28591}{\lambda_{\text{max}}(\text{nm})} \quad (1.5)$$

$E_T(30)$  skala variē no 63,1 kcal·mol<sup>-1</sup> ūdenim kā polārākajam šķīdinātājam līdz 30,7 kcal·mol<sup>-1</sup> tetrametilsilānam (TMS) kā nepolārākajam šķīdinātājam.

Tā kā  $E_T(30)$  skalas mērvienības neatbilst SI sistēmai, tad, lai izvairītos no vērtību pārrēķināšanas uz kJ·mol<sup>-1</sup>, 1983. gadā tika ieviesta bezdimensionāla normalizēta šķīdinātāju polaritātes skala  $E_T^N$ , kuru aprēķina pēc vienādojuma:

$$E_T^N = \frac{E_T(sk.) - E_T(TMS)}{E_T(H_2O) - E_T(TMS)} = \frac{E_T(sk.) - 30,7}{32,4} \quad (1.6)$$

$E_T^N$  vērtības ir noteiktas aptuveni 360 šķīdinātājiem, binārajiem šķidrumiem un pat kvartārām šķīdinātāju sistēmām. Šis šķīdinātāju polaritātes empīriskais parametrs tiek sekmīgi izmantots šķīdinātāju ietekmes novērtēšanai uz ķīmisko līdzsvaru, reakcijas ātrumu, absorbcijas spektru un citās analizēs [26, 27].

Pēdējā laikā lielās intereses dēļ par JŠ kā jauniem šķīdinātājiem, daudziem no tiem ir noteiktas  $E_T^N$  vērtības. Jonu šķidrumu kopējās polaritātes ( $E_T^N$ ) vērtības atrodas robežās no 0,35 – 1,00, kas Reiharta polaritātes skalā ierindojami starp ūdeni un hlorētiem organiskajiem savienojumiem (1.2.tab.).

1.2.tabula

Dažu jonu šķidrumu un molekulāro šķidrumu polaritātes diapazoni

Jonu šķidrumi	Struktūra	$E_T^N$ intervāls	Molekulārie šķidrumi ar līdzīgu $E_T^N$ vērtību
Pirmējie, otrējie alkilamonija sāļi	[N <sub>H,H,H,R</sub> ][X], [N <sub>H,H,R,R</sub> ][X]	0,81-1,1	H <sub>2</sub> O (1,00), F <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> OH (0,90)
Trešējie alkilamonija sāļi	[N <sub>H,R,R,R</sub> ][X]	~ 0,81	HOCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH (0,78), HCONH <sub>2</sub> (0,81)
Ceturtējie alkilamonija sāļi	[N <sub>R,R,R,R</sub> ][X]	0,38-0,63	1-butanols (0,50), H <sub>3</sub> C-CN (0,46)
Ceturtējie alkilfosfonija sāļi	[P <sub>R,R,R,R</sub> ][X]	0,35-0,44	H <sub>3</sub> C-CO-CH <sub>3</sub> (0,35), DMFA (0,38)
1-Alkil-3-metilimidazolija sāļi	[Rmim][X]	0,53-0,75	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -OH (0,65), H <sub>3</sub> C-CO-NH-CH <sub>3</sub> (0,65)
1-Metil-2,3-dialkilimidazolija sāļi	[R,R'mim][X]	0,50-0,56	2-propanols (0,53), 1-heptanols (0,54)
1-Alkil un 1,4-dialkilpiridīnija sāļi	[R,R'Py][X]	0,63-0,69	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -OH (0,53), H <sub>3</sub> C-CONHCH <sub>3</sub> (0,66)

Alkilaizvietotāju ķēdes garuma palielināšana parasti nedaudz samazina  $E_T^N$  vērtību. Anjonam ir mazāka ietekme uz jonu šķidrumu  $E_T^N$  lielumu nekā alkilgrupas garumam. Piemēram, [RNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[HCO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> jonu šķidrumiem polaritāte samazinās, mainoties katjona aizvietotājiem sekojošā rindā: [EtNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> > [PrNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> > [BuNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [9]. Pirmējie un otrējie alkilamonija sāļi ir polārāki nekā

metanols, kuru  $E_T^N$  vērtības ir tuvas ūdens (1,00) polaritātei (1.2.tab.). Salīdzinot imidazolija JŠ ar organiskajiem šķīdinātājiem, var teikt, ka tie ir polārāki nekā acetnitrils (0,460), bet mazāk polāri nekā metanols (0,760).

Jāpiebilst, ka eksperimentāli nosakāmā parametra -  $E_T^N$  vērtība ir atkarīga no temperatūras, spiediena un piemaisījumiem (polāru vielu atlikumi, ūdens). Tā, piemēram, ja mitrs [bmim][PF<sub>6</sub>] jonu šķidrums satur ~ 0,15 mol/L ūdens, tad tā  $E_T^N$  vērtība ir 0,685. Pēc JŠ vairāku stundu žāvēšanas 70 °C vakuumā, ūdens saturs ir samazinājies līdz minimumam – 0,006 mol/L, un arī  $E_T^N$  skaitliskā vērtība kļūst 0,667 [25, 30, 31].

**Kamleta-Tafta parametri  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$ .** Jonu šķidrumus raksturo arī ar Kamleta-Tafta parametriem  $\alpha$ ,  $\beta$  un  $\pi^*$ , kuru noteikšanai izmanto attiecīgo krāsvielu UV/VIS spektru joslu nobīdes, šķīdinātāju solvatohromās iedarbības dēļ. Parametrs  $\alpha$  - raksturo šķīdinātāja aciditāti (ūdeņraža saišu donorās īpašības (HSD)),  $\beta$  – šķīdinātāja bazicitāti (ūdeņraža saišu akceptorās īpašības (HSA)),  $\pi^*$  - raksturo šķīdinātāja polaritāti un polarizējamību.  $\alpha$  parametru nosaka, lietojot Reiharta krāsvielu, 4,4'-bis-(dimetilamino)benzofenonu un 4-metil-8-hidroksihinolīnu.  $\beta$  vērtības mēra, lietojot 2-nitroanilīnu, 4-nitroanilīnu un 4-nitrofenolu.  $\pi^*$  vērtības nosaka, lietojot 2-nitroanilīnu un 4-nitroanisolu [32, 33].

**Jonu šķidrumu aciditāte.** Daudzas ķīmiskās pārvērtības noris skābā vidē - protonu klātbūtnē. Tādēļ pK<sub>a</sub> vērtību izmantošana, it īpaši šķidru sāļu gadījumā, ir svarīga, lai izņemtu par to iespējamo izmantošanu kā reakcijas vidi. Brensteda skābju skābuma novērtēšanai izmanto vienkāršu un efektīvu Hammeta metodi, kur skābo protonu piesaistīšanai lieto bāzisku indikatoru. Skābo Brensteda skābi saturošo JŠ skābuma noteikšanai izmanto arī bāzisku indikatoru, un absorbciju mēra ar UV-VIS spektrofotometru. Palielinoties skābo JŠ skābumam, bāziskā indikatora neprotonētās formas absorbcija samazinās, turpretī indikatora protonēto formu nenovēro dēļ tās mazās molārās absorbcijas. [I]/[IH] attiecību nosaka, mērot absorbcijas atšķirības pēc Brensteda skābes JŠ pievienošanas. JŠ relatīvo skābumu jeb Hammeta funkciju ( $H_0$ ) aprēķina pēc formulas:

$$H_0 = pK(I)_{\text{ūd.}} + \log([I]/[IH^+]) \quad (1.7)$$

kur:  $H_0$  – Hammeta funkcija  
 [I] – indikatora neprotonētās formas molārā koncentrācija, mol/L;  
 [IH<sup>+</sup>] - indikatora protonētās formas molārā koncentrācija, mol/L;  
 pK(I)<sub>ūd.</sub> – indikatora pK<sub>a</sub> vērtība.

Dažiem Brensteda skābajiem JŠ ir noteikts relatīvais skābums, lietojot 4-nitroanilīnu kā indikatoru dihlormetānā istabas temperatūrā. Dihlormetāns tika izvēlēts kā testējamais šķīdinātājs, jo tas ir aprotons, polārs, stabils skābos apstākļos, un tas labi šķīdina skābos jonu šķīdumus. 4-Nitroanilīna neprotonētai formai maksimālā absorbcija ir pie 349 nm dihlormetānā. Pievienojot indikatoram skābo JŠ, tā absorbcija samazinās. Dažu skābo Brensteda skābes JŠ skābuma vērtības ir apkopotas 1.3. tabulā.

1.3.tabula

<b>Dažu skābo jonu šķīdumu <math>H_0</math> vērtības <math>CH_2Cl_2</math> istabas temperatūrā</b>				
<b>JŠ</b>	<b><math>A_{max}</math></b>	<b>[I], %</b>	<b>[IH<sup>+</sup>], %</b>	<b><math>H_0</math></b>
Indikators	1,134	100	0	-
[BSpY][OTf]	0,615	54,2	45,8	1,06
[BSpY][HSO <sub>4</sub> ]	0,709	62,5	37,5	1,21
[BSpY][p-TSA]	1,007	88,8	11,2	3,98

Vienādus katjonus saturošiem Brensteda skābajiem JŠ, pieaugot anjona masai, skābums samazinās rindā: [BSpY][OTf] > [BSpY][HSO<sub>4</sub>] > [BSpY][p-TSA]. Tātad šo JŠ skābums ir atkarīgs no anjona dabas.

Imidazolijs sēļus ar karboksilgrupām uzskata par neklasiskām skābēm dēļ pozitīvi lādētā imidazolijs gredzena klātbūtnes un pretjona. Savienojumiem ar karboksilgrupām  $pK_a$  vērtības nosaka, titrējot ar KOH. Noteikts, ka dikarbonskābes ar īsāku alkilķēdi imidazola ciklā ir stiprākas skābes ( $pK_a = 1,33$ ) un to skābums ir salīdzināms ar pirmo deprotonēšanās soli skābeņskābei. Pārējām diskābēm imidazola ciklā  $pK_a$  vērtības ir zemākas (1,40 – 2,03) nekā atbilstošajām ar halogēnu aizvietotajām etiķskābēm (XCH<sub>2</sub>COOH, X = F, Cl, Br, I; 2,66 – 3,13). Tas nozīmē, ka pozitīvi lādētais imidazolijs gredzens ir daudz stiprāks elektronu akceptors nekā halogēni [34].

Ir ļoti maz informācijas par JŠ ūdens un neūdens vides pH pētījumiem. Ķīniešu autori ir pētījuši Brensteda skābo JŠ ūdens šķīdumu aciditāti (vides pH) atkarībā no katjona un anjona dabas, nosakot 0,1 M JŠ ūdens šķīdumiem pH vērtības ar stikla elektrodu (pH-metru). Dažu 0,1 M Brensteda skābo JŠ ūdens šķīdumu pH vērtības ir apkopotas 1.4. tabulā [35].

## 0,1 M Brensteda skābo JŠ ūdens šķīdumu pH vērtības

Nr.p. k.	0,1 M JŠ ūdens šķīdumi	pH	Nr.p. k.	0,1 M JŠ ūdens šķīdumi	pH
1.	[B <sub>4</sub> N][BF <sub>4</sub> ]	6,90 ± 0,09	6.	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	7,16 ± 0,04
2.	[B <sub>4</sub> P][BF <sub>4</sub> ]	6,56 ± 0,09	7.	[bmim][Cl]	6,98 ± 0,13
3.	[bpy][BF <sub>4</sub> ]	4,25 ± 0,01	8.	[bmim][OTf]	7,07 ± 0,04
4.	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	4,27 ± 0,01	9.	[bmim][ClO <sub>4</sub> ]	6,21 ± 0,18
5.	[HOpmim][BF <sub>4</sub> ]	3,11 ± 0,02	10.	[bmim][HSO <sub>4</sub> ]	1,45 ± 0,01

JŠ bāziskumu un / vai skābumu ietekmē abi joni - gan katjons, gan anjons, bet katrs atšķirīgā veidā. Jonu šķīdumu ūdens šķīdumu pH vērtības tuvināti iespējams aprēķināt, izmantojot 1.8 - 1.12 vienādojumus [36].

$$pH_{st.sk.} = -\lg C_A, \quad (1.8)$$

$$pH_{st.b.} = pK_{HSolv}^c + \lg C_B, \quad (1.9)$$

$$pH_{v.sk.} = \frac{1}{2} pK_A^c - \frac{1}{2} \lg C_A, \quad (1.10)$$

$$pH_{v.b.} = \frac{1}{2} pK_{HSolv}^c + \frac{1}{2} pK_A^c + \frac{1}{2} \lg C_A, \quad (1.11)$$

$$pH_{anf.prot.} = \frac{1}{2} pK_{A1} + \frac{1}{2} pK_{A2}. \quad (1.12)$$

kur  $pH_{st.sk.}$  – stipras skābes šķīduma pH;

$pH_{st.b.}$  – stipras bāzes šķīduma pH;

$pH_{v.sk.}$  – vājas skābes šķīduma pH;

$pH_{v.b.}$  – vājas bāzes šķīduma pH;

$pH_{anf.prot.}$  – amfiprotiska protolīta šķīduma pH;

$C_A$  – skābes koncentrācija, mol/L;

$C_B$  – bāzes koncentrācija, mol/L;

$pK_A^c$  – skābes konstantes negatīvais decimāllogarītms;

$pK_{HSolv}^c$  – šķīdinātāja autoprotolīzes konstantes negatīvais decimāllogarītms;

$pK_{A1}$  – pirmā protolītiskā pāra skābes konstantes negatīvais decimāllogarītms;

$pK_{A2}$  – otrā protolītiskā pāra skābes konstantes negatīvais decimāllogarītms.

Empīriski aprēķinātās pētīto JŠ ūdens šķīdumu pH vērtības var izmantot, lai salīdzinātu ar eksperimentāli noteiktajām, izvērtējot skābes un bāzes līdzsvara nobīdi (vai ir notikusi pilnīga protona pārnese no skābes uz bāzi), kā arī aciditāti un bazicitāti.

Ļoti koncentrētos JŠ ūdens šķīdumos, kas satur > 80% jonu šķīduma, pH-metrs vairs nedarbojas, tāpēc kā alternatīvu ieteic lietot pH indikatorus. Piemēram, [BMim][BF<sub>4</sub>] – H<sub>2</sub>O šķīdumam, kas saturēja 80% JŠ, par pH indikatoru izmantoja timola zilo (pH intervāls no 1,2 - 2,8), veicot absorbcijas mērījumus ar UV/VIS spektrofotometru [34, 37].

#### 1.4. Jonu šķidrumu ķīmiskās īpašības

Bieži vien JŠ nodrošina vidi, kas stabilizē reakcijas starpproduktu tādā veidā, ka reakcijas norise tiek paātrināta vai vēlamais produkts tiek iegūts ar augstāku selektivitāti. Pēc daudzu simtu publikāciju pārskatīšanas par organisko vielu pārvērtībām jonu šķidrumu vidēs ir noteikts, ka tās daudzos gadījumos pavada nelabvēlīgās pašu JŠ pārvērtības. Jonu šķidrumiem tās ir sekojošas: 1) hidrolīze; 2) karbēnu rašanās un to tālākās pārvērtības; 3) termiskās sadalīšanās reakcijas – dealkilēšanās (alkilgrupas atšķelšanās) un pārvēršanās amīdos (ūdens atšķelšanās). Tālāk apskatīsim JŠ pašu nozīmīgāko pārvērtību - termiskās sadalīšanās reakciju veidus sīkāk.

**Hidrolīze.** Zināšanas par jonu šķidrumu šķīdību ūdenī ir svarīgas, lai izvēlētos atbilstošos notekūdeņu apstrādes procesus un izvērtētu to ietekmi uz vidi. JŠ zudumi ūdens fāzē var būt svarīgs faktors, novērtējot atkārtotas pārstrādes un ūdens attīrīšanas izmaksas, kā arī izskatot iespēju ieteikt konkrēto JŠ lietošanai rūpniecībā.

Katjona un / vai anjona maiņa nepārprotami parāda, ka JŠ izmēri, hidrofobitāte un abu katjona un anjona ūdeņraža saišu veidošanās spēja ir svarīgākie faktori, vērtējot jonu šķidrumu šķīdību ūdenī. Anjonu daba lielā mērā ir dominējošais faktors, kas nosaka JŠ uzvedību ūdens vidē. Bez tam, JŠ ar gariem alifātiskiem aizvietotājiem ir pakļauti micellu veidošanās procesam. Micellu veidošanās ūdens šķīdumos ir atkarīga no JŠ hidrofobitātes un hidrofilitātes, kas tālāk noved pie lielu agregātu veidošanās. Šīs tendences izvērtēšana ir svarīga rūpniecisko notekūdeņu attīrīšanas procesā [38 - 40].

JŠ anjonu stabilitātei ir nozīmīga loma daudzos izmantošanas gadījumos. Tipiskie jonu šķidrumi ar halogēna anjoniem, tādiem kā  $[AlCl_4]$ ,  $[PF_6]$ ,  $[BF_4]$ ,  $[CF_3SO_3]$  vai  $[(CF_3SO_2)_2N]$  kaut kādā mērā ierobežo to „zaļumu”. Halogēnu atomu klātbūtne var radīt nopietnas problēmas, ja anjonu hidrolītiskā stabilitāte ir vāja, piemēram, kompleksajos anjonos  $[AlCl_4]$ ,  $[PF_6]$  un  $[BF_4]$  vai, ja ir nepieciešama izlietoto JŠ termiskā apstrāde. Abos gadījumos, jonu šķidrumu anjoni ir pakļauti hidrolīzei, kad tie reaģē ar ūdeni un veido toksiskas un koroziņas skābes – HCl vai HF. Tādējādi, JŠ hidrolīze var izraisīt koroziiju, pateicoties šīm skābēm, piemēram, nerūsējošais tērauds tiek ļoti nopietni korodēts šajos jonu šķidrumu ūdens šķīdumos. Lai izvairītos no šīs problēmas, hidrolīzes stabilos anjonus, piemēram  $[NTf_2]^-$ ,  $[TfO]^-$ ,  $[CH_3SO_3]^-$  un  $[(RO)_2PO_2]^-$  vajadzētu izmantot organiskajās reakcijās, kurās ūdens netiek izolēts [38].

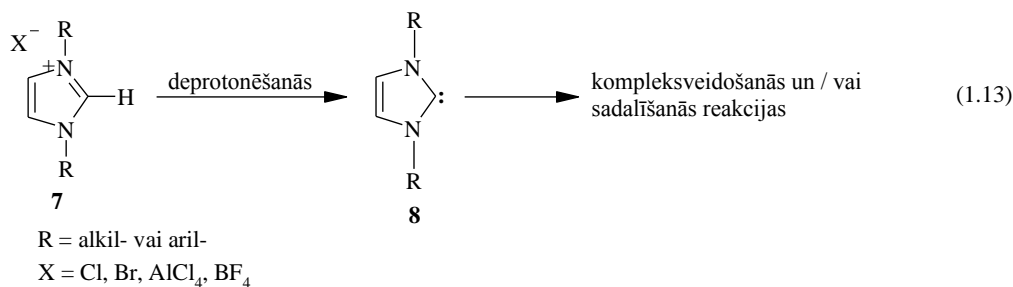


Līdzīgi jonu šķidrumi ar alkilsulfātu anjoniem  $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$  un  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3]^-$  reaģē ar ūdeni paaugstinātā temperatūrā, veidojot atbilstošos spirtus un hidrogēnsulfātus, kamēr garākas ķēdes homologi ir stabilāki pret hidrolīzi [2].

JŠ koordinējošās īpašības var būt arī atkarīgas no pretjona dabas. Piemēram, jonu šķidrumi ar  $[\text{PF}_6]^-$  anjoniem ir hidrolītiski nestabili – tiem piemīt tieksme sadalīties un veidot  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  un ļoti koroziīvo  $\text{HF}$  [35].

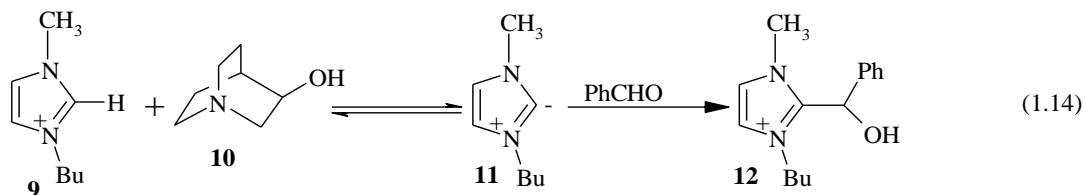
Jonu šķidrumi ievērojami ietekmē daudzu reaģentu reaģētspēju (katalītiskais efekts), vai arī JŠ pats ir reaģents. Skābie hloralumināta JŠ ir plaši lietoti par katalizatoriem un / vai reakcijas vidi dažādās organisko vielu pārvērtībās. Piemēram, Fridela-Kraftsa alkilēšanas, acilēšanas; krekinga, izomerizācijas; hlorēšanas; ētera saites šķelšanas, Dīlsa-Aldera un reducēšanas reakcijās. Hloraluminātu JŠ var veicināt videi draudzīgās sintētiskās metodes tikai tajos gadījumos, ja izejvielas tiek lietotas sausā formā vai ir viegli žāvējamas. Izejvielas un reakcijas produkti nedrīkst saturēt elektroniem bagātus heteroatomus (spirtus, ketonus, aldehīdus, amīnus), jo tos praktiski nav iespējams izolēt bez hloraluminātu JŠ hidrolīzes (pēdējie ir ļoti mitruma jutīgi).

**Karbēnu rašanās un pārvērtības.** Ir noskaidrots, ka JŠ ar 1,3-dialkilimidazolijs katjonu (**7**) ir skāba daba. Protons, kas atrodas pie  $\text{C}_2$ -atoma starp diviem slāpekļa atomiem, ir viegli atraujams (deprotonējas), un tādējādi veidojas karbēna rindas savienojums **8** (1.13. vienādojums), kas ievērojami iespaido šo JŠ ķīmiskās īpašības [2, 25, 41].



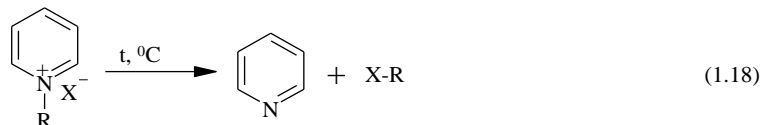
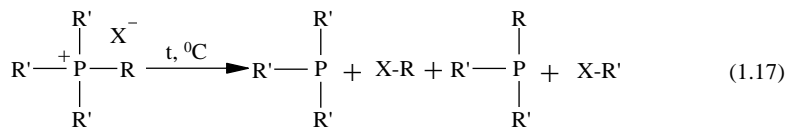
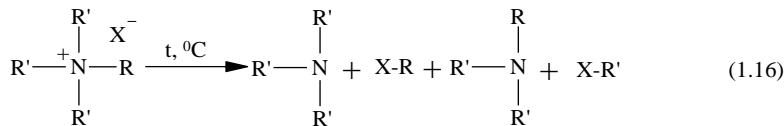
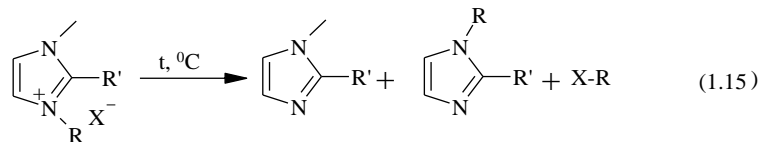
Atzīmējot šīs īpašības, uzreiz kļūst skaidrs, ka 1,3-dialkilimidazolijs rindas JŠ ir ķīmiski nestabili stipri bāziskos apstākļos. Tā piemēram, Beilisa-Hillmana reakcijā, par šķīdinātājiem lietojot [bmim] rindas JŠ, bāzes DABCO vai 3-hidroksihinuklidīna **10** klātbūtnē, [bmim]<sup>+</sup> katjons (**9**) tiek deprotonēts pie  $\text{C}_2$ -atoma. Stipri bāziskais un nukleofīlais amīns (**10**) tieši reaģē ar JŠ katjonu (**9**), kas tālāk reaģē ar benzaldehīdu, veidojot blakusproduktu (**12**) (1.14. vienādojums). Jāsecina, ka 1,3-

dialkilimidazola rindas JŠ deprotonēšanās bāzes klātbūtnē neapšaubāmi noved pie reakcijas ātrumu un zemāku iznākumu nepareizas interpretācijas [42 - 45].



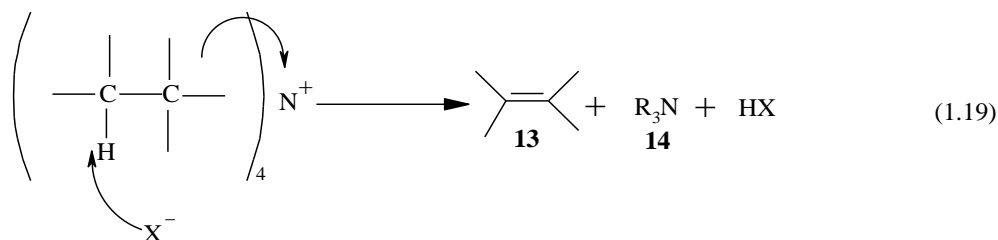
Līdzīga aina tika novērota arī benzaldehīda reakcijā ar Griņjāra reaģentu (PhMgBr) jonu šķidrums [bmim][NTf<sub>2</sub>] vidē, nelietojot bāzi [45, 46]. Savukārt 1,3-dialkilimidazolija sāļi deprotonējas arī alkilēšanas reakcijās ar pirmējiem un otrējiem halogēnalkāniem stipras bāzes NaH klātbūtnē, veidojot 2-aizvietotos imidazola rindas savienojumus [47].

**Termiskās sadalīšanās reakcijas.** Viena no JŠ labajām īpašībām ir to plašais šķidrā agregātstāvokļa diapazons un augstā termiskā stabilitāte, kas ļauj JŠ izmantot paaugstinātās temperatūrās. Visbiežāk kā šķīdinātājus izmanto jonu šķidrumus uz di- vai tri-alkilimidazolija, piridīnija, tetra-alkilamonija vai tetra-alkilfosfonija katjonu bāzes. Visos gadījumos JŠ anjona nukleofīlās reakcijas dēļ ar jonu šķidrums katjona reaģētspējīgāko vietu ir iespējama atgriezeniskā Menšutkina sadalīšanās reakcija (1.15. – 1.18. vienādojumi), iegūstot neitrālus produktus. Piemēram, ir labi zināmas alkilgrupas atšķelšanas reakcijas no 1,2-dialkil-3-metilimidazolija JŠ katjona, kur veidojas divi dažādi neitrāli imidazoli (1.15. vienādojums). Tetraalkilamonija JŠ ar dažādiem aizvietotājiem šādā reakcijā veido dažādus trešējos amīnus (1.16. vienādojums), tetraalkilfosfonija JŠ – dažādus trešējos fosfīnus (1.17. vienādojums) un piridīnija JŠ – piridīnu (1.18. vienādojums). Ja stipri bāziski reakcijas apstākļi ir nepieciešami plānotai organiskajai reakcijai, tad kā jonu šķidrums katjonu var rekomendēt tikai tetraalkilfosfonija katjonus, jo tie ir stabili pat ļoti bāziskos apstākļos.



Degradācijas temperatūra un ātrums lielākoties ir atkarīgi no anjona nukleofilitātes, un JŠ, kas satur halogenīdanjonu, ir lielāka tieksme uz termisko transalkilēšanos. Fosfonija halogenīdi dealkilējas daudz mazāk. Ja JŠ pievieno citus nukleofilus anjonu reaģentus, tad tie var papildus ietekmēt jonu šķidrums degradāciju.

Eliminācijas reakcijas sevišķi labi noris paaugstinātās temperatūrās. Četraizvietoto amonija sāļu degradācija ir sen pazīstama kā Hofmana eliminācijas reakcija, kurā veidojas alkēns **13** un amīns **14** (1.19. vienādojums) [2].



No „zaļās ķīmijas” viedokļa, jonu šķidrumu stabilitāte ir ļoti svarīga attiecīgajos reakcijas apstākļos, lai saglabātu JŠ fizikāli-ķīmiskās īpašības, kas ļauj tos izmantot atkārtoti. Ļoti svarīgs ir jonu šķidruma izturīgums, jo tiem parasti piemīt ļoti augsta stabilitāte pret skābēm un pat superskābēm. Šī īpašā iezīme izskaidro ļoti plašo un veiksmīgo pielietojumu skābju katalizētām reakcijām JŠ vidēs. No anjona puses, visi anjoni, kas iegūti no stipras vai ļoti stipras skābes, parasti ir ļoti stabili skābā vidē. Protams, izņēmums ir anjoni, kuri paši ir bāziski vai nestabili pret skābēm vai arī sildot sadalās, atšķēloties ūdenim. Tā piemēram, amonija karboksilāti (acetāti un formiāti) temperatūrās, kas augstākas par 100 °C pārvēršas par amīdiem.

**Jonu šķidrumu niecīgais tvaika spiediens** apkārtējās vides apstākļos ir „zaļa vērtība” pretstatā gaistošajiem molekulārajiem šķidrumiem. Atmosfēras piesārņošana, ietvaicējot JŠ, ir ļoti maz ticama organisko sintēžu laikā JŠ vidēs. Tādējādi organiskās reakcijas jonu šķidrumu vidē daudzos gadījumos var raksturot ar daudz zemāku ugunsgrēka un sprādziena bīstamību, salīdzinot ar tādu pašu reakciju gaistošos un uzliesmojošos šķīdinātājos (ēteris, acetons, benzols u.c.). Šī ir svarīga priekšrocība, kas atbilst „zaļās ķīmijas” 12. pamatnoteikumam – radīt drošu ķīmiju (*ražošanas procesos izmantot vielas, kuras samazina negadījumu rašanos - eksplozijas, ugunsgrēkus, u.c.*). Šis aspekts īpaši attiecas uz oksidēšanas reakcijām, kurās gaiss vai tīrs skābeklis tiek lietoti kā oksidējošie reaģenti. Piemēram, organisko šķīdinātāju izmantošana bieži vien ir ierobežota, jo starp skābekli un gaistošo organisko šķīdinātāju gāzes fāzē var veidoties sprādziena bīstams maisījums.

Nav pareizs apgalvojums, ka gandrīz visi „zaļās ķīmijas” kritēriji ir balstīti uz jonu šķidrumu pētījumiem organiskajā sintēzē, ieskaitot JŠ attīrīšanu. Tomēr ir vajadzīga atbilstoša metode, lai atdalītu JŠ no reakcijas produkta. Kaut gan reakcijas produkta destilēšana ir plaši izmantota atdalīšanas metode (jonu šķidrumu niecīgā tvaika spiediena dēļ), tomēr tā ne vienmēr ir realizējama dēļ daudzu organisko savienojumu relatīvi augstām viršanas temperatūrām. Kā alternatīva metode reakcijas produkta atdalīšanai no jonu šķidruma ar šķīdinātāju jau reakcijas laikā - šķidrums-šķidrums divfāžu sistēmas izmantošana. Ideālā gadījumā, jonu šķidrums spēj darboties kā katalizators (Fridela-Kraftsa alkilēšana), un iegūtais labums no JŠ vides lietošanas ir augsts reakcijas ātrums un lieliska selektivitāte. Svarīgi, lai jonu šķidrumā pilnīgi vai daļēji šķīstu substrāti, bet reakcijas produkti nešķīstu lielas veiktspējas gadījumā. Šajos apstākļos, produkta fāzi var izolēt, vienkārši dekantējot, bet JŠ fāzi var atkārtoti izmantot, to attīrot [48, 49, 50].

### **1.5. Jonu šķidrumu bioloģiskās īpašības**

Pēdējā desmitgadē ir izpētīts, ka daudzi lietotie jonu šķidrumi ir maz toksiski. Tomēr pilnīgu izpratni par jonu šķidrumu patieso toksiskumu ir ieguvuši pētnieki, kas darbojas „zaļās ķīmijas” nozarē.

Uzskats par jonu šķidrumu „zaļo dabu” un „ekoloģisko nekaitīgumu videi” galvenokārt balstījās uz sekojošām sākotnēji noteiktajām fizikāli-ķīmiskajām īpašībām: 1) JŠ nav gaistoši, uzliesmojoši un sprādzienbīstami, kurus var izmantot kā „zaļo” alternatīvu gaistošajiem organiskajiem šķīdinātājiem; 2) JŠ praktiski nav tvaika spiediena, kā rezultātā mazinās gaisa piesārņojums. Protams, šīs augstāk minētās īpašības nav JŠ toksiskumu noteicošie raksturlielumi,

taču tās atklāj jonu šķidrumu galvenās priekšrocības darba drošībā, salīdzinot ar gaistošajiem organiskajiem šķīdinātājiem [51 - 54].

Daudzas no izmantotām izejvielām JŠ iegūšanā ir raksturojamas kā bīstamas cilvēkiem un videi, ko var viegli novērtēt pēc bīstamības simboliem uz vielas iepakojuma etiķetes vai izlasīt datu drošības lapās. Piemēram, 1-metilimidazols ir korozivs,  $\text{NaN}(\text{CN})_2$  ir bīstams,  $\text{LiTf}_2\text{N}$  ir toksisks. Tātad ir noskaidrots, ka jonu šķīdumiem ar zemu vai augstu bīstamības potenciālu to „zaļums” ir stingri atkarīgs no JŠ struktūras [55 - 58].

Kaut gan jonu šķīdumi samazina gaisa piesārņojuma risku, tomēr to nonākšana ūdens ekosistēmās var radīt: 1) smagu ūdens piesārņojumu, izraisot atsevišķu organismu mirstību un izmainīt to demogrāfiskā pieauguma ātrumus, 2) izmainīt biogeoķīmiskos procesus un bioakumulāciju augstākos barības ķēdes līmeņos.

Sākotnējās prognozes un dati par toksikoloģisko un ekotoksikoloģisko imidazolija JŠ raksturojumu ir balstīti uz teorētiskiem apsvērumiem (struktūras – aktivitātes attiecība) un uz eksperimentālo bioloģiskās aktivitātes attīstību. Visās šajās testa sistēmās tika noskaidrots, ka jonu šķīdumos, pagarinoties aizvietotāju alkilķēdes garumam, palielinās to toksicitāte. Turklāt, imidazola rindas JŠ pēc struktūras ir līdzīgi katjonu virsmas aktīvajām vielām vai bioloģiski aktīviem augu augšanas regulatoriem, kuriem piemīt negatīva ietekme uz vidi. Piesārņotāju bioloģisko procesu ietekmi ūdens vidē pietiekami nevar novērtēt tikai ar ķīmisko vai fizikālo parametru palīdzību vien, tāpēc ir izstrādāti vairāki bioloģiskie rādītāji un metodes to noteikšanai [59].

**Akūtā toksiskuma novērtēšana.** Toksisko iedarbību izsauc vielas nokļūšana organismā. Viela var tikt uzņemta vienā reizē, bet tās iedarbības var arī summēties, un tāpēc ir nepieciešams novērtēt katras vielas bīstamo devu. Vielas vienreizējās devas (parasti augstas) iedarbību apzīmē par akūtu, bet atkārtotas devas uzņemšana rada hroniskas iedarbības efektu. Toksiskās vielas iedarbības rādītājs var būt izvēlētu fermentu aktivitāte, baktēriju kultūru attīstības kavējumi, dzīva organisma bojāeja, audu bojājumi, bioķīmiskās izmaiņas organismā, mutagēna un genotoksiska iedarbība, audzēju attīstības sekmēšana.

Viena no plašāk izmantotajām metodēm toksiskuma novērtēšanai ir toksiskās vielas letālās koncentrācijas noteikšana. Letālo koncentrāciju (LC), kas izsauc 50% no pārbaudei izmantoto testa organismu bojāeju pēc tās kontakta ar toksisko vielu noteiktā laika posmā (12, 24, 48 vai 96 h), apzīmē kā  $\text{LC}_{50}$ . Letālo koncentrāciju var izteikt dažādās mērvienībās, tomēr visbiežāk to izsaka mg/L, bet pēdējā laikā aizvien vairāk ieviešas izteikšana mol/L vai mol/kg, kas precīzāk ļauj izteikt

vielas daudzumu, atbilstoši tās ķīmiskajai uzbūvei. LC noteikšanai izmantojamās testa metodes ir samērā vienkāršas, ērtas, ātras, un tās ir lēts *vielas akūtā toksiskuma rādītājs*. Tās ļauj novērtēt vielas letālo devu un var kalpot par nozīmīgu rādītāju vielas toksiskuma analīzē. Vielu akūto toksiskumu pēc LC<sub>50</sub> bieži vien klasificē pēc *Hodža* un *Sternera* toksiskuma skalas, kura nosaka sekojošo: ja vielas LC<sub>50</sub> < 100 mg/L – viela ir ļoti toksiska, > 100 mg/L – viegli toksiska un > 1000 mg/L – praktiski nav toksiska [60].

Vielu toksiskuma analīzēm parasti izmanto bioloģiskos testus ar dažāda veida testa organismiem, kas tipiski pētāmajai videi un raksturo akūti toksiskos vielas iedarbības aspektus (1.5.tabula). Visai plaši izmanto ūdens organismus vielu akūtā toksiskuma novērtēšanai, piemēram, baktērijas (*Vibro fischeri*, *Staphylococcus aureus* u.c.), bezmugurkaulniekus (*Daphnia magna*, *Physa acuta*), aļģes (*Oocystis submarina*, *Cyclotella meneghiniana*) u.c. [59, 25. – 30. lpp.].

1.5.tabula

Vielu toksiskuma noteikšanai biežāk izmantotie testa organismi [59]

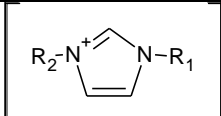
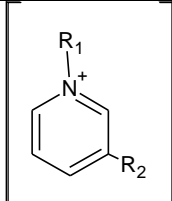
Nr.p. k.	Testējamo organismu veidi	Ekosistēmas pārstāvji
1.	Enzīmi	Acetilholīnesterāze, AMP deamināze, monooksigenāze P450
2.	Šūnu kultūras	Cilvēku: resnās zarnas karcinoma (HT-29), dzemdes kakla vēzis (HeLa) Dzīvnieku: gliomas šūnas, žurkas (C6)
3.	Mikroorganismi	Baktēriju-koki: <i>Micrococcus luteus</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Proteus vulgaris</i> , <i>Enterococcus</i> Baktēriju-stieņi: <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Serratia marcescens</i> , <i>Vibro fischeri</i> Baktēriju-nūjiņas: <i>Bavillus subtilis</i> , <i>Bacillus coagulans</i> Sēnes: <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Pichia pastoris</i>
4.	Augi	Ezera aļģes: <i>Scenedesmus quadricauda</i> (vienšūnu zaļā aļģe), <i>Selenastrum capricornutum</i> (vienšūnu zaļā aļģe) Jūras aļģes: <i>Oocystis submarina</i> (vienšūnu zaļā aļģe), <i>Cyclotella meneghiniana</i>
5.	Bezmugurkaulnieki	Ūdens: <i>Daphnia magna</i> (ūdens blusa), <i>Physa acuta</i> (saldūdens gliemeži);
6.	Mugurkaulnieki	Zivis: <i>Danio rerio</i> , <i>Lebistes reticulatus</i>

Visplašāk ir izpētīts imidazola rindas jonu šķidrums toksiskums, izmantojot dažādus bioloģiskos testus šo sāļu toksiskās ietekmes novērtēšanai vides ekosistēmās uz izolētiem enzīmiem, dažādām šūnu kultūrām, baktērijām, aļģēm, augiem, bezmugurkaulniekiem un pat mugurkaulniekiem (peles, žurkas, vārdes u.c.). Magins ir pētījis imidazola rindas JŠ toksisko ietekmi uz saldūdens vēžveidīgajām *Daphnia magna* (testa organismi ir filtru barotavas ūdens barības ķēdes pamatā), lai izvērtētu šo jonu šķidrumu kā jaunas šķīdinātāju klases ietekmi ūdens ekosistēmās. Rezultātā noskaidrots, ka 1-butil-3-metilimidazolijs katjons ar [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> un [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

anjonu (LC<sub>50</sub> no 225 – 300 mg/L) ir tikpat toksisks vēžveidīgajiem organismiem kā benzols (LC<sub>50</sub> = 203 mg/L), bet, salīdzinot ar acetoniitrilu (LC<sub>50</sub> = 30642 mg/L), vairāk nekā 10 reizes toksiskāks. Turpretī šie imidazolija sāļi ir mazāk toksiski par amonjaku (LC<sub>50</sub> no 0,53 – 4,94 mg/L), hloru (LC<sub>50</sub> = 0,028 mg/L) un fenolu (LC<sub>50</sub> = 5 mg/L), novērtējot attiecīgi vienādos biotesta apstākļos [61].

Amerikāņu zinātnieki ir pētījuši imidazolija, amonija, fosfonija un piridīnija rindas JŠ toksisko ietekmi gan uz saldūdens bezmugurkaulniekiem (*D.magna*), gan uz augiem (zaļās aļģes *Pseudokirchneriella subcapitata*) ar biotestiem, nosakot sāļu akūtā toksiskuma efektīvās koncentrācijas (EC<sub>50</sub>). Novērots, ka imidazolija un piridīnija rindas jonu šķīdumos, pagarinoties sānu alkilķēdei (> C<sub>4</sub> palielinās hidrofobitāte), ievērojami samazinās EC<sub>50</sub> vērtības (< 100 mg/L) un pieaug toksiskā ietekme uz abiem testējamiem organismiem. Savukārt, īsām alkil- vai funkcionalizētām sānu ķēdēm (< C<sub>4</sub> samazinās hidrofobitāte) palielinās EC<sub>50</sub> vērtības (> 100 mg/L) un samazinās toksiskums. Pagarinoties sānu alkilķēdei, samazinās imidazola sāļu šķīdība ūdens vidē, bet palielinās ķīmiskā stabilitāte un toksicitāte. Amonija un fosfonija JŠ, pagarinoties sānu ķēdei, pieaug EC<sub>50</sub> vērtības un samazinās toksicitāte. Tādējādi viegli toksisko jonu šķīdumu akūtais toksiskums ir pielīdzināms ogļūdeņražiem, tādiem kā toluolam un ksilolam. Ļoti toksiskie jonu šķīdumi, kas satur garās alkilķēdes (> C<sub>12</sub>), ir akūti toksiskāki nekā organiskie šķīdinātāji, tādi kā metanols, *tert*-butilmetilēteris, acetoniitrils un dihlormetāns. Šī augstāk minētā imidazolija un piridīnija katjonu sānu ķēžu ietekme uz JŠ akūto toksiskumu uzskatāmi ir apkopota 1.6.tabulā dažos JŠ piemēros uz saldūdens gliemežiem *Physa acuta* [1, pp 235 – 263; 51, 52].

1.6.tabula

Jonu šķīdumu akūtais toksiskums, kas noteikts uz saldūdens gliemežiem <i>Physa acuta</i>				
Katjona veids	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Anjons	LC <sub>50</sub> , mg/L
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	123,3
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	[Br] <sup>-</sup>	56,2
	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	[Br] <sup>-</sup>	8,2
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	[Br] <sup>-</sup>	325,2
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	[Br] <sup>-</sup>	226,7
	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	[Br] <sup>-</sup>	1,0
[R <sub>1</sub> R <sub>1</sub> R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> P] <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	[Br] <sup>-</sup>	208
[R <sub>1</sub> R <sub>1</sub> R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> N] <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	[Br] <sup>-</sup>	580,2

Ir noskaidrots, ka holīna atvasinājumi un daži citi amonija savienojumi ir mazāk toksiski par piridīnija un imidazolija rindas JŠ [62 - 64]. Jaunu jonu šķīdumu iegūšana tieši no holīna un pēc to

struktūras līdzības ar dabas vielām skābju-bāzu neitralizācijas reakcijās ir „zaļā” alternatīva akūti toksiskajiem imidazolija un piridīnija atvasinājumiem. Tā, piemēram, hidroksialkilamonija un holīnija karboksilāti praktiski nav toksiski, ko apliecina toksikoloģiskās testa pārbaudes uz saldūdens ekosistēmas mugurkaulniekiem (zivīm *C.dubia*), salīdzinot ar imidazolija sāļiem, piemēram, [bmim][Cl] (1.7.tabula) [65].

1.7.tabula

**Hidroksialkilamonija un holīnija karboksilātu akūtais toksiskums, kas noteikts uz saldūdens zivīm *D.dubi* [65]**

JŠ	<i>C.dubia</i> LC <sub>50</sub> , mg/L
HEAF	1120
HEAL	597
DHEAL	620
Holīna propionāts	340
Holīna laktāts	364
Holīna formiāts	364
[bmim][Cl]	6
[Na][HCO <sub>2</sub> ]	1400
Etilēnglikols	34400

JŠ antibakteriālā aktivitāte ietver ne tikai mikrobu augšanas ātruma inhibēšanu, bet arī to vairošanās kavēšanu. Testējot imidazola rindas JŠ toksiskumu uz pienskābes ražotājām baktērijām *Lactobacillus rhamnosus*, tika apskatītas to izmantošanas iespējas laktāta izdalīšanai. Rezultāti parādīja, ka baktērijas aug, patērējot glikozi un ražojot laktātu. Tomēr imidazolija katjona iespaidā, pagarinoties alkilķēdei, kopumā samazinās pienskābes ražoto baktēriju aktivitāte. Enzīmu inhibēšanas pārbaudes arī tiek lietotas savienojumu iespējamā riska novērtēšanai vidē. Vienas no vairāk pielietotajām ir bioluminiscences metodes, lietojot *Vibrio fischeri*, kas adaptētas pēc Eiropas standarta (DIN EN ISO 11348). Šīs metodes plaši lieto, jo tās ir ātras un rentablas. Bioluminiscences inhibēšanas pārbaudēs uz baktērijām *V. Fischeri* tika apskatīta JŠ katjona un anjona ietekme. Rezultātā noskaidroja, ka savienojumi ar [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> anjonu ir daudz toksiskāki pret *V. Fischeri* nekā savienojumi ar citiem anjoniem ([Cl]<sup>-</sup>, [Br]<sup>-</sup> un [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>). Savukārt, četraizvietotie amonija savienojumi ir mazāk toksiski baktērijām (*V. Fischeri*) par imidazolija un piridīnija analogiem. Piemēram, [C<sub>4</sub>mim] JŠ katjonam ar [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> un [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> anjoniem piemīt inhibējoša ietekme uz mikroorganismiem (*Escherichia coli*, *Pichia pastoris* uz *Bacillus cereus*), līdzīgi kā dimetilsulfoksīdam. Ir noskaidrots, ka (2-hidroksietil)amonija karboksilāti ir antibakteriāli aktīvi cilvēka patogēnu mikroorganismiem, tādiem kā *Staphylococcus aureus*, *Vibrio cholerae*, starp

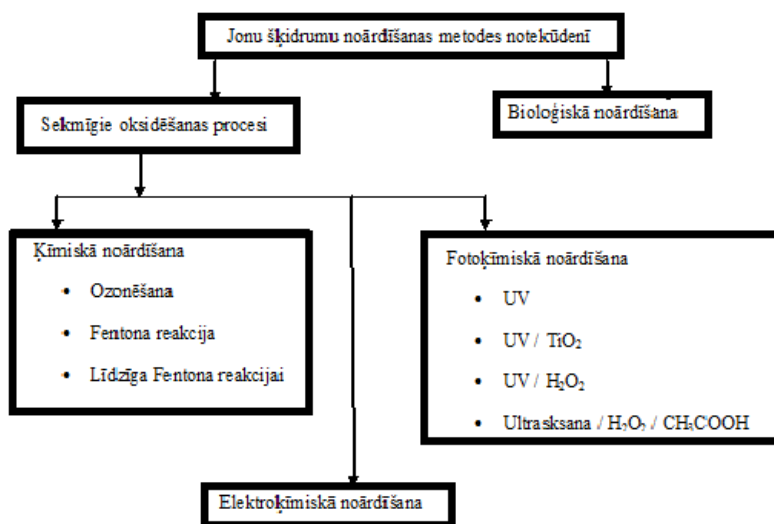


kuriem stiprākie inhibitori ir etanolamonija laktāts un 2-hidroksi-N-(2-hidroksietil)-N-metiletānamonija acetāts [66].

Jonu šķidrumu toksiskumu ietekmē virkne faktoru: katjona un anjona daba, sānu alkilķēdes garums, tīrība (piemaisījumi, neizreagējušās izejvielas u.c.), hidrofobitāte, lipofilitāte, šķīdība ūdenī, ķīmiskā stabilitāte, noteikšanai lietoto organismu veids un uzvedība. Jāatzīme, ka anjona daļas ietekme nav tik drastiska kā alkilķēdes garuma ietekme katjonā, izņemot anjona  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  gadījumu, kurš uzrāda skaidru (eko)toksikoloģiskas bīstamības iespējamību.

Jonu šķidruma toksiskuma novērtēšana ir nozīmīga, jo palīdz izvēlēties toksikoloģiski labvēlīgākos struktūras elementus, tādējādi veicinot „zaļāku” JŠ sintēzi, mazinot briesmas cilvēkiem un videi.

**Jonu šķidrumu noārdīšanas metodes.** Jonu šķidrums ir termiski, elektroķīmiski un ķīmiski stabili, bet tie pilnīgi sadalās daudzos tehnoloģiskajos procesos. Pēdējos gados ir veikts liels pētījumu apjoms JŠ toksiskuma un noārdīšanas izpētes jomā, kaut gan par JŠ sadalīšanās produktu toksiskumu un izturēšanos vidē vēl arvien ir zināms maz. Šī iemesla dēļ ķīmiskā, fotoķīmiskā vai elektroķīmiskā oksidēšana ir izvirzīta kā process, lai aizvāktu no notekūdeņiem neatgūstamos JŠ un to sadalīšanās produktus. Savukārt bioloģiskā notekūdeņu attīrīšana tiek uzskatīta par videi draudzīgu metodi (1.5.att.) [58, 67].



1.5.att. Jonu šķidrumu noārdīšanas metodes

**Ķīmiskā noārdīšana.** JŠ ūdens šķīdumu ķīmiskā oksidēšana ir izpētīta, izmantojot ozonēšanu, Fentona reakciju un tai līdzīgu reakciju.

Ir noskaidrots, ka (1-alkoksimetil)-3-hidroksipiridīnija, 1-(alkoksitiometil)-3-hidroksipiridīnija un 1-(alkoksimetil)-3-(dimetilamino)piridīnija hlorīdu ozonēšana ir ātra un efektīva.

Ozonēšanas procesā radušies sadalīšanās produkti varētu būt organiskās skābes, kas ir identificētas ar pH indikatoru. Toties paši piridīnija JŠ bez hidroksilgrupu aizvietotājiem nepakļaujas ozonēšanai. Tas apliecina faktu, ka ozons ( $O_3$ ) ir selektīvs oksidants.

Fentona reaģenta ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) un Fentona reaģentam līdzīgā ( $H_2O_2$  molārā pārkumā / $Fe^{2+}$ ) sistēmā hidroksilradikāļi ( $\cdot OH$ ) ar ļoti augstu oksidatīvo potenciālu ( $E_0 = + 2,8$  V) noārda bioloģiski nesadalāmus un nepakļāvīgus organiskos piesārņotājus. Pretstatā ozonam, hidroksilradikāļi nav selektīvi oksidanti. Fentona reakcijas modificēšana ar  $H_2O_2$  lielā pārkumā sekmē reakciju sēriju, kas dod perhidroksilradikāļus, superoksīda un peroksīda anjonus papildus hidroksilradikāļiem. Fentona reakcija un tai līdzīgās Fentona sistēmas ir ļoti efektīvas 1-alkil-3-metilimidazoliņa JŠ noārdīšanā. Oksidēšanas efektivitāte ir atkarīga no struktūras. Pagarinoties sānu alkilķēdei no  $C_4$  līdz  $C_8$  1-alkil-3-metilimidazoliņa katjonā, ievērojami samazinās noārdīšanās ātrums. Noskaidrots, ka anjoni var inhibēt noārdīšanos, konkurējot ar katjoniem par hidroksilradikāļiem, vai notikt komplekso reakciju kopums ar dzelzi un dzelzs(II) joniem. Oksidēto sistēmu maisījuma analīzes parāda, ka mono-, di- un aminokarbonskābes ir visvairāk iespējamie noārdīšanās produkti. Jāatzīmē, ka imidazola gredzens efektīvi noārdās tikai 1-butil-3-metilimidazoliņa hlorīda gadījumā.  $^1H$  KMR spektri un GH/MS rezultāti rāda, ka radikāļu uzbrukums nav noārdāmajam substrātam specifisks. Radušies produkti nav stabili un sadalās: 1) oksidatīvi tiek atvērta cikls un 2) tiek šķelta N-C saite N-alkilsānu ķēdē. Diemžēl visi šie ķīmiskās degradācijas pētījumi galvenokārt ir veikti ar imidazoliņa rindas JŠ, kaut gan komerciāli ir pieejams plašs piridīnija-, pirolidīnija-, fosfonija- vai amonija-rindas JŠ klāsts [67].

**Fotoķīmiskā noārdīšana.** Ir noskaidrots, ka vislielāko noārdīšanās efektivitāti imidazoliņa JŠ sasniedz, ja UV gaismu kombinē ar katalītisko oksidantu, tādu kā  $H_2O_2$  vai  $TiO_2$ . 1,3-Dialkilimidazoliņa JŠ oksidatīvās noārdīšanas pētījumos  $H_2O_2$  / etiķskābes vidē ultraskaņas laukā novēroja, ka 99% no testējamiem savienojumiem noārdās jau pēc 72 h [58].

**Bioloģiskā noārdīšana.** Ļoti svarīgs vielu īpašību raksturlielums ir to noturīgums vidē. Vielu noturīgums pret degradāciju ir atkarīgs gan no to uzturēšanās laika vidē, gan distances, kuru vielas var pārvarēt vidē, notiekot to izkliedei. Vielās vidē degradējas gan ķīmisko, gan bioķīmisko reakciju rezultātā. Tipiskākās ķīmiskās reakcijas, kuras noved pie vielu sabrukšanas, ir hidrolīzes un oksidēšanas reakcijas. Protams, šo reakciju ātrums ir atkarīgs no vides apstākļiem, bet, tā kā bieži organisko vielu sagraušanu veic mikroorganismi, tad arī no bioloģiskiem faktoriem.

Pretēji ķīmiskai noārdīšanai, kur noteikti ir nepieciešama oksidanta klātbūtne katalīzes procesā, bioloģisko noārdīšanos definē kā organisko savienojumu sagraušanu ar mikroorganismu

palīdzību (mikrobiem vai baktērijām) aerobā (pietiekoša skābekļa daudzuma) vai anaerobā (bez skābekļa) vidē. Jāatzīmē, ka bioloģiskā noārdīšana ir videi draudzīgāka, salīdzinot ar ķīmiskās sadalīšanas procesiem. Tomēr vielu degradācijas reakciju daudzveidība ievērojami sarežģīt organisko vielu noturīguma novērtēšanu, tāpēc ir izstrādātas daudzas metodes, kas ļauj to veikt [59, 68 - 71].

Jonu šķidrums bioloģiskā noārdīšana ir izpētīta, izmantojot daudzas standarta metodes. Visbiežāk lietotās ir aerobās bioloģiskās noārdīšanas metodes saskaņā ar OECD kritērijiem. Piemēram, ar OECD 301 A metodi nosaka kopējo organiskā oglekļa patēriņu (KOO), ar OECD 301 B metodi - CO<sub>2</sub> daudzumu, ar slēgtās pudeles testa (the Closed Bottle Test) metodi 301 D - izšķīdušo skābekļa patēriņu (1.8.tabula) [72 – 80].

1.8.tabula

<b>Aerobās bioloģiskās noārdīšanas testa metodes [68]</b>					
OECD testa metodes	Nosakāmais parametrs	Testa ilgums, dienas	Sējmaterials	Klasifikācija	Bioloģiskās noārdīšanas (B) aprēķināšana, %
OECD 301 A	kopējais organiskais ogleklis (KOO)	28	Aktīvās dūņas	viegli noārdās	$B = \left[ 1 - \frac{c_{t.v.b.} - c_{k.b.}}{c_{t.v.s.} - c_{k.s.}} \right] \cdot 100\%$
OECD 301 B	Resporimetrija: CO <sub>2</sub> daudzums	28		viegli noārdās	$B = \frac{CO_{2(pieaugums)}}{CO_{2(teoretiskais)} \cdot m_{test.vielas}} \cdot 100\%$
Slēgtās pudeles tests (OECD 301 D)	Izšķīdušā skābekļa patēriņš	5-28	Aktīvās dūņas vai notekūdens organismi	viegli noārdās	$B = \frac{BSP}{TSP} \cdot 100\%$ $B = \frac{BSP}{\text{KSP}} \cdot 100\%$
CO <sub>2</sub> headspace tests (ISO 14593)	CO <sub>2</sub> daudzums	10-30		pilnīgi noārdās	$B = \frac{TNO_s - TNO_b}{KOO} \cdot 100\%$

B – bioloģiskā jeb bionoārdīšanās, %;

c<sub>t.v.b.</sub> - izšķīdušā skābekļa koncentrācija testēšanas parauga šķīdumā atskaites laika beigās, mg O<sub>2</sub>/L;

c<sub>t.v.s.</sub> - izšķīdušā skābekļa koncentrācija testēšanas parauga šķīdumā atskaites laika sākumā, mg O<sub>2</sub>/L;

c<sub>k.b.</sub> – izšķīdušā skābekļa koncentrācija tukšā parauga šķīdumā atskaites laika beigās, mg O<sub>2</sub>/L;

c<sub>k.s.</sub> - izšķīdušā skābekļa koncentrācija tukšā parauga šķīdumā atskaites laika sākumā, mg O<sub>2</sub>/L;

m<sub>test.vielas</sub> – testējamās vielas daudzums, mg;

BSP – bioloģiskais skābekļa patēriņš, mg O<sub>2</sub>/L;

TSP – teorētiskais skābekļa patēriņš, mg O<sub>2</sub>/L;

KSP – ķīmiskais skābekļa patēriņš, mg O<sub>2</sub>/L;

TNO<sub>s</sub> – teorētiski maksimālais neorganiskā oglekļa daudzums testēšanas parauga šķīdumā atskaites laika sākumā, mg;

TNO<sub>b</sub> - teorētiski maksimālais neorganiskā oglekļa daudzums testēšanas parauga šķīdumā atskaites laika beigās, mg;

KOO – pievienotais kopējais organiskā oglekļa (KOO) daudzums testēšanas parauga šķīdumam atskaites laika sākumā, mg.

Katrā bioloģiskās noārdīšanas eksperimentā testējamā viela nonāk kontaktā ar jauktu baktēriju populāciju – no virszemes ūdeņiem, ūdens nogulsniem, augsnes vai no notekūdeņu attīrīšanas augiem - neorganisko vielu šķīdumā standartapstākļos (temperatūra, pH, vielas koncentrācija, testa laiks). Nespecifiskie nosakāmie parametri, tādi kā kopējais organiskais ogleklis (KOO), CO<sub>2</sub> daudzums un bioloģiskais skābekļa patēriņš (BSP) tiek lietoti, lai sekotu vielu bioloģiskajam noārdīšanās procesam. Tā ir priekšrocība, jo šie nosakāmie parametri ir piemērojami plašam organisko vielu klāstam un tie reaģē uz noārdīšanās pārpalikumiem un pārveidošanas produktiem.

Piemēram, bioloģiskais skābekļa patēriņš (BSP) – patērētais skābekļa daudzums, kāds nepieciešams, lai mikroorganismi noārdītu testējamās vielas aerobā vidē, tiek mērīts ar manometrisko respirometru vai skābekļa elektrodu. Bioloģiskās noārdīšanās (B, %) efektivitāti aprēķina kā attiecību starp bioloģisko un ķīmisko vai teorētisko skābekļa patēriņu. Teorētisko skābekļa patēriņu (TSP) var aprēķināt pēc testējamās vielas molekulāras formulas, kas parāda nepieciešamo skābekļa daudzumu, kāds vajadzīgs, lai vielu nooksidētu pilnīgi. Bioloģiskās noārdīšanās pakāpei jābūt vismaz 60% no teorētiskā vai ķīmiskā skābekļa patēriņa (ĶSP) pēc *n*-dienu inkubēšanas perioda, kuru tad definē kā kritēriju, klasificējot konkrētās testējamās vielas kā *viegli noārdāmas* [1, pp 267 – 283; 12 -15, 67]. Turklāt, lai pārbaudītu, vai testējamās vielas neinhibē sējmateriālu (aktīvo dūņu vai notekūdens baktērijas), veic pārbaudes ar viegli noārdāmiem references vielu maisījumiem, piemēram, nātrija *n*-dodecilsulfātu, glikozi, anilīnu, nātrija acetātu u.c.[68].

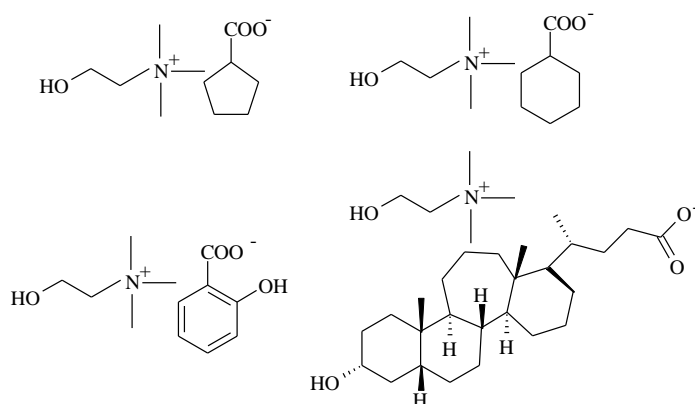
**Jonu šķidrumu anjonu ietekme uz noārdīšanos vidē.** JŠ ar halogenīdu joniem kā pretjoniem ir daudz stabilāki pret noārdīšanos nekā perfluorētos kompleksos anjonos saturošie JŠ. Nosakot jonu šķidrumiem ar perfluorētiem anjoniem kopējo organiskā oglekļa patēriņu (KOO), lietojot slēgtās pudeles testu (OECD 301 D), konstatēja, ka JŠ bioloģiskās noārdīšanās efektivitāte samazinās rindā: [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> > [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [Br]<sup>-</sup>, samazinoties KOO vērtībām par 60%, 59% un 48%, attiecīgi [58].

Piridīnija saharinātiem un acesulfamātiem ir noteikta bioloģiskās noārdīšanās efektivitāte, lietojot OECD 301D un ISO 14593 metodes (testa ilgums 28 dienas). Jāatzīmē, ka saharīna ([Sac]) un acesulfamāta ([Ace]) anjonus plaši lieto pārtikas industrijā kā nebagātinātus pārtikas saldinātājus,

un tie nav toksiski dabā. Kombinējot šos netoksiskos un videi nekaitīgos anjonus ar organiskajiem katjoniem, iespējams iegūt „zaļākus” jonu šķidrumus. 1-Alkoksimetil-3-hidroksipiridīnija [Sac] un [Ace] sāļiem ar pagarinātām sānu alkilķēdēm ir noteikts bioloģiskās noārdīšanās efektivitātes apgabals (B) no 21% līdz 72% [4]. No tā izriet, ka šo JŠ degradācija galvenokārt ir atkarīga no anjona dabas un sānu alkilgrupas garuma katjonā. Acesulfamāta atvasinājumi uzrāda augstāku bioloģiskās noārdīšanās efektivitāti, salīdzinot ar saharinātiem [69, 72, 73].

No pētījumiem par anjonu virsmas aktīvajām vielām ir zināms, ka lineārie alkānsulfāti (metān- vai oktānsulfāti) uzrāda teicamu, bet lineārie alkānsulfonāti (metānsulfonāti) - labu noārdīšanos [14, 80]. Organisko skābju sāļi (acetāti, laktāti u.c.) tiek klasificēti kā viegli noārdāmi. Maz ir informācijas par fluoru saturošo JŠ anjonu  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ ,  $[(C_2F_5)_2PO_2]^-$ ,  $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$  un  $[(CF_3SO_2)_3C]^-$  noārdīšanās ceļiem. „Zaļās ķīmijas” skatījumā, no šo anjonu izmantošanas būtu jāizvairās, veidojot drošus jonu šķidrumus, jo: 1) tie ir termiski un ķīmiski ļoti stabili, tā rezultātā pastāv liels risks, ka tie ilgstoši spēs uzglabāties vidē; 2) to augstās lipofilitātes dēļ tie var uzkrāties dzīvo organismu audos. JŠ ar trifluoracetāta anjonu aerobā vidē nenoārdās līdzīgi kā trifluormetānsulfonskābes sāļi. Jāatzīmē, ka daudzi sintētiskie halogēnorganiskie savienojumi ir izturīgi pret aerobās noārdīšanās procesiem.

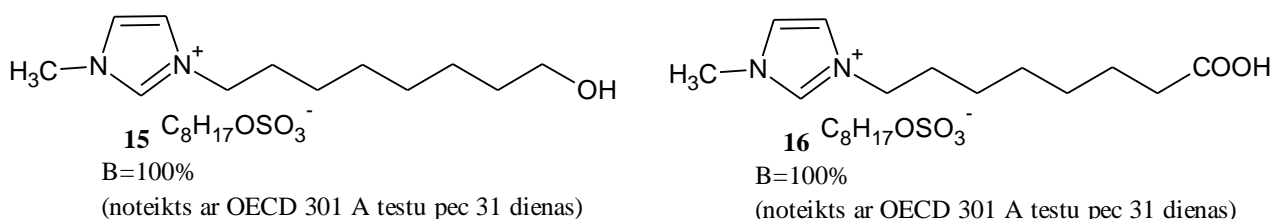
Bioloģiski viegli noārdāmi ir holīna rindas JŠ ar naftēnskābes un radniecīgu savienojumu atvasinājumiem kā pretjoniem, kurus iegūst skābes un holīna hidroksīda neitralizācijas reakcijā (1.6.att.). Sākotnēji veiktie noārdīšanas pētījumi ar naftēnskābēm rādīja, ka tās viegli noārdās līdz  $CO_2$  un  $CH_4$ . Šo JŠ bioloģiskās noārdīšanās pētījumi ar slēgtās pudeles testu parādīja, ka holīna rindas JŠ ar karbonskābju atvasinājumiem tiešām ir viegli noārdāmi ( $B > 60\%$ ) [81].



1.6.att. Holīna rindas jonu šķidrumi ar karboksilātu anjoniem [81]

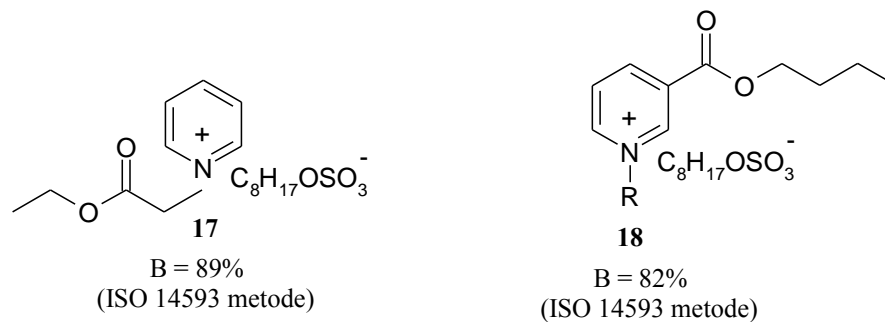
**Jonu šķidrumu katjona ietekme uz noārdīšanos vidē.** Bioloģiskās noārdīšanās pētījumi vairāk ir veikti imidazola rindas JŠ, kas aizvietoti ar dažādām alkilgrupām sānu ķēdē un sānu ķēdēm, kas satur estera, amīda, ētera, nitrila, terminālās hidroksil- un karboksilgrupas. Imidazola

savienojumi ar īsām sānu ķēdēm ( $< C_6$ ) un funkcionālām grupām, tādām kā ētera, nitrila un terminālām hidroksilgrupām, netiek klasificēti kā viegli noārdāmi ( $B < 60\%$ ), lietojot atšķirīgas noārdīšanas metodes. Novērots, ka  $[bmim]^+$  katjonam ar oktānsulfāta anjonu palielinās noārdīšanas efektivitāte ( $B = 25\%$  pēc 28 dienām) tikai dēļ tā, ka anjons noārdās. Savukārt, imidazola sāļus ar garām sānu ķēdēm, kas satur karboksil- (**16**) un hidroksilgrupas (**15**) ar oktilsulfātu kā pretjonu, klasificē kā viegli noārdāmus [68].



Ir zināms, ka imidazols un tā aizvietotie atvasinājumi pie  $C_2$ -atoma (metil-, etil-) pilnīgi bioloģiski noārdās, kaut gan visi N-aizvietotie imidazola savienojumi, piemēram, metilimidazols uzrāda niecīgu bioloģisko noārdīšanos. Iespējamais skaidrojums N-alkilēto imidazolu niecīgajai bioloģiskajai degradācijai ir tāds, ka N-aizvietotāji, visticamāk, bloķē uzbrukumu enzīmiem urokināzes ceļā izsauktā degradācija, kura ir atbildīga par imidazola ciklu saturošās aminoskābes - histidīna enzimatisko noārdīšanos [82, 83].

Piridīnija rindas JŠ kopumā parāda augstāku bioloģiskās noārdīšanās pakāpi nekā imidazolija atvasinājumi, it īpaši, kad estera grupa ir iekļauta sānu ķēdē pie slāpekļa atoma (**17**) vai piesaistīta piridīna ciklam (**18**). Tādējādi daudzus piridīnija savienojumus var klasificēt kā „viegli noārdāmus”, jo arī pats cikls, šķiet, ir pakļāvīgāks aerobiem bioloģiskās noārdīšanas procesiem.



Ļoti maz ir informācijas par amonija un fosfonija rindas jonu šķīdumu bioloģisko noārdīšanos, kaut gan daži pētījumi ir veikti četrreizvietotajiem amonija savienojumiem, kurus lieto kā katjonu virsmaktīvās vielas, piemēram, ūdens mīkstinātājos, emulgatoros u.c. Amonija sāļi bieži vien tiek aizvietoti ar benzil-, hidroksietil- vai nesazarotām alkilsānu ķēdēm (bieži no  $C_8$  līdz  $C_{24}$ ) pēc līdzības ar dabiskajiem taukiem vai eļļām (kokosriekstu, dzīvnieku tauki vai palmu eļļa). Tomēr daži pamatnoteikumi attiecībā uz amonija sāļu noārdīšanos aerobā vidē ir apzināti [84]:

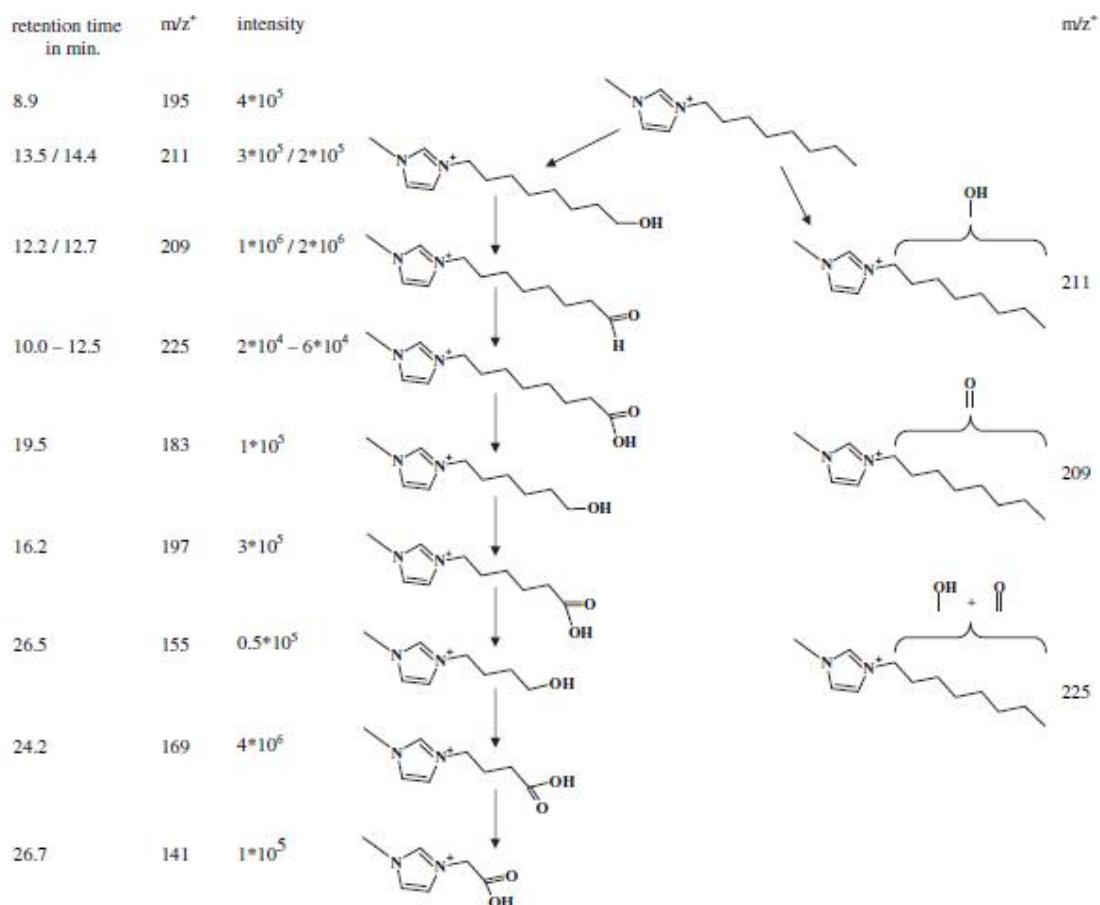
- alkiltrimetilamonija un benzilalkildimetilamonija sāļi noārdās daudz vieglāk nekā dialkildimetilamonija sāļi;
- pagarinoties alkilsānu ķēdei, samazinās bioloģiskās noārdīšanās efektivitāte un pieaug inhibējošie efekti;
- pretestība pret bioloģisko noārdīšanos galvenokārt tiek izraisīta, pieaugot alkilsānu ķēdes garumam;
- amonija sāļi ar estera un taukskābes saturošām sānu ķēdēm noārdās daudz vieglāk nekā to sāļi ar alkilsānu ķēdēm.

Par piperidīnija, pirolidīnija, morfolīnija un hinolīnija rindas jonu šķidrumu bioloģisko noārdīšanos dati pagaidām nav atrodam. Ir noskaidrots, ka N-atoma alkilēšana gredzenā vairumā gadījumu samazina N-heterociklu bioloģisko noārdīšanos. Kā iespējamā alternatīva ir JŠ struktūras modifikācija (piemēram, oksogrupas iekļaušana gredzenā vai sānu ķēdē), un tā ir ļoti vēlama, lai iegūtu viegli noārdāmus savienojumus.

Holīna rindas četrizvietotie amonija sāļi ir daudzsološi bioloģiski noārdāmi jonu šķidrumi, jo tie ir uzrādījuši augstu noārdīšanās efektivitāti uz aktīvo dūņu baktērijām no notekūdens attīrīšanas iekārtām. Ir noskaidrots, ka holīna hlorīds viegli noārdās aerobā ūdens vidē, aktīvo dūņu mikrobu klātbūtnē saskaņā ar OECD 301 D testu (B = 93% pēc 14 dienu inkubācijas perioda) un DIN 38409 metodi (B = 75% pēc 5 dienu inkubācijas perioda) [65].

**Jonu šķidrumu metabolisma ceļš.** Ir divi svarīgi iemesli, lai izpētītu jonu šķidrumu bioloģiski pārveidoto produktu dabu: 1) pārveidošanās ceļi ir jāzina, lai izvairītos no nepareizas JŠ klasifikācijas, ja pārejas līmenis ir izpildīts, bet degradēšanas produkti pilnīgi nenoārdās; 2) zināšanas par izveidojušos metabolītu ķīmisko struktūru ir īpaši svarīgas, izvērtējot to bīstamības riskus. Iespējams, ka šie metabolīti (noārdīšanās produkti) ir pat toksiskāki nekā paši savienojumi. Diemžēl, pagaidām ir maz informācijas par JŠ bioloģiskās degradācijas metabolītiem.

Literatūrā ir aprakstīta [C<sub>8</sub>mim][Cl] bioloģiskā noārdīšanās, kas ir pētīta ar AEŠH/MS analīzēm pēc 24 dienu inkubācijas perioda ar aktīvajām dūņām saskaņā ar OECD standartu. Identificētie sadalīšanās produkti atbilda iespējami prognozētajām struktūrām. 1-Oktil-3-metilimidazolijs hlorīds ([C<sub>8</sub>mim][Cl]) iespējamās ķīmisko vielu struktūras un noārdīšanās ceļi ir attēloti 1.7. attēlā.



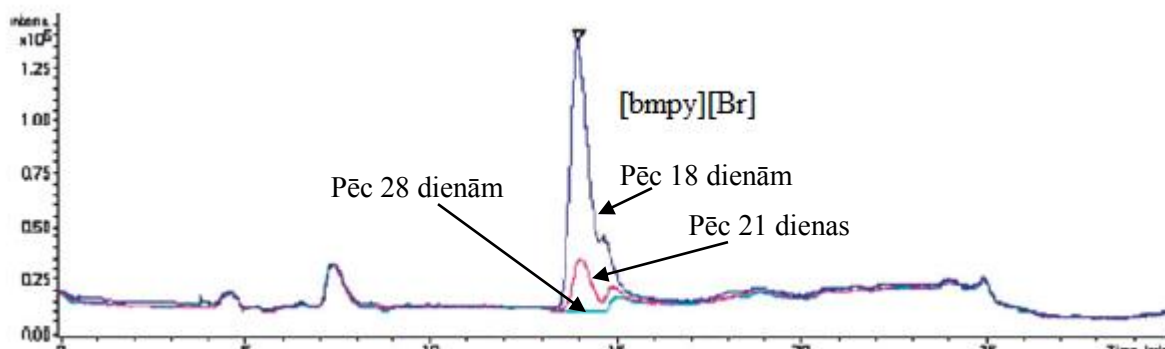
**1.7.att. Iespējamās ķīmiskās struktūras un noārdīšanās ceļi [C<sub>8</sub>mim][Cl] [85]**

Alkilķēdes pārveidošana sākas ar terminālās metilgrupas oksidēšanu ( $\omega$ -oksidēšanu), kuru, iespējams, katalizē monooksigenāzes (piemēram, citohroms P<sub>450</sub>). Radies spirts pēc tam tiek oksidēts ar dehidrogenāzes palīdzību caur aldehīdiem līdz karbonskābēm. Iegūtās karbonskābes var tikt pakļautas  $\beta$ -oksidēšanai, kā rezultātā rodas divi oglekļa atomu saturoši fragmenti, kas var pievienoties trikarbonskābju ciklam ar acetilkoenzīmu A (acetil Co-A). Vispār [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup> katjona noteiktiem pārveidošanās produktiem ir īsākas un / vai funkcionālizētas sānu ķēdes [72, 85].

Dažādi imidazolijs JŠ paraugi ir analizēti ar <sup>1</sup>H un <sup>13</sup>C KMR spektriem pirms un pēc to bioloģiskās degradācijas. Piemēram, [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup> un [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup> savienojumiem ir noteiktas izmaiņas ķīmiskajās struktūrās ar šo spektru palīdzību. Pēc bioloģiskās noārdīšanas abi savienojumi zaudē četrus vai piecus terminālos C-atomus sānu ķēdē, kamēr gredzena struktūras paliek neskartas. Pretstatā, 3-metilpiridīnija atvasinājumi ar heksil- un oktil-sānu ķēdēm (ieskaitot pašu ciklu) pilnīgi noārdās aerobā vidē pēc 25 un 49 dienu inkubācijas perioda, attiecīgi.

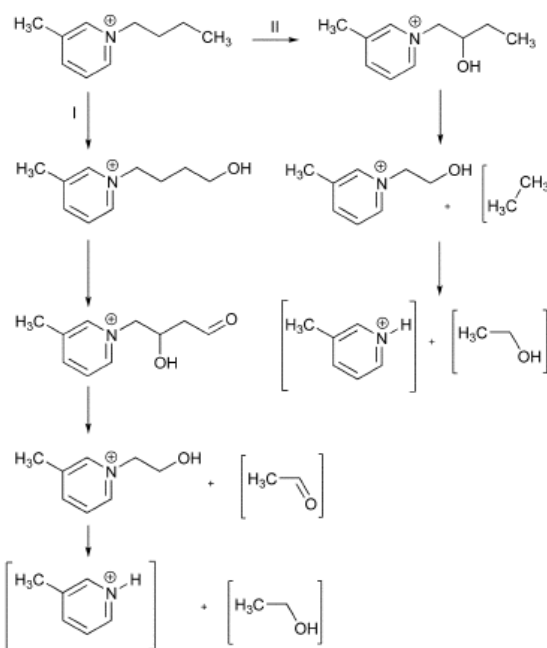


Līdzīgā veidā ir pētīta *N*-butil-3-metilpiridīnija bromīda bioloģiskā noārdīšanās, lietojot OECD 301 E metodi un aktīvās dūņas kā sējmateriālu. Radušies metabolīti JŠ noārdīšanās procesā analizēti ar AEŠH/MS pēc 18, 21 un 28 dienām, attiecīgi (1.8.attēls).



1.8.att. AEŠH/MS hromatogramma *N*-butil-3-metilpiridīnija katjona bioloģiskai degradācijai pēc 18 (zila), 21 (rozā) un 28 (zilganzaļa) dienām, inkubējot ar aktīvām dūņām [86]

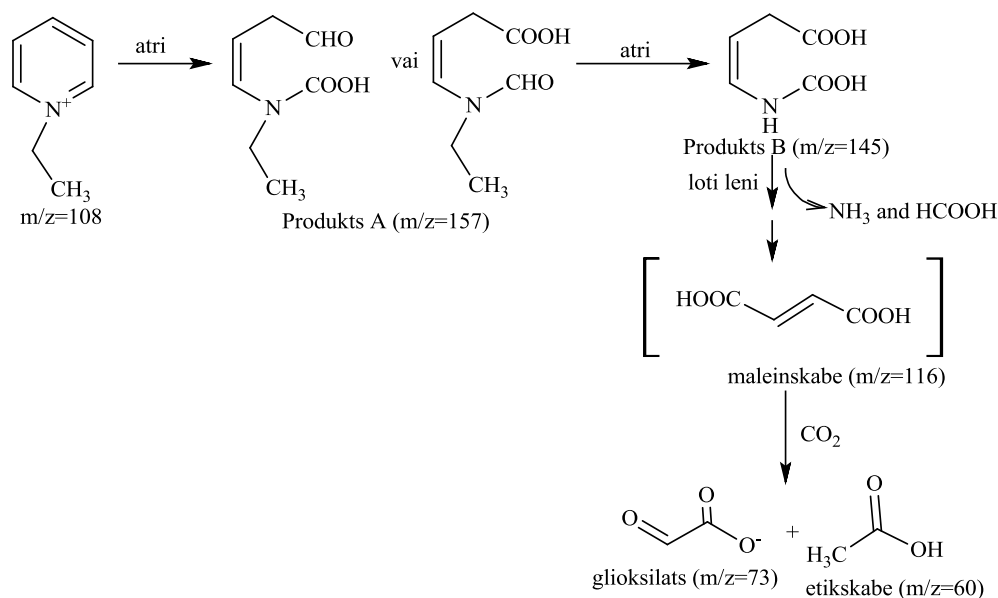
No AEŠH/MS analīžu rezultātiem tiek piedāvāts iespējamais [bmim]<sup>+</sup> katjona bioloģiskās noārdīšanās ceļš. Iespējamās radušos metabolītu ķīmiskās struktūras pārskatāmi attēlotas 1.9. attēlā.



1.9.att. *N*-Butil-3-metilpiridīnija katjona piedāvātais bioloģiskās noārdīšanās ceļš [86]

*N*-Butil-3-metilpiridīnija bromīda bioloģiskā noārdīšanās notiek divos iespējamajos veidos. Pirmkārt, JŠ var tikt pārveidots *N*-hidroksibutil-4-(3-metilpiridīnija) katjonā enzimatiskās oksidēšanas rezultātā. Tālāk notiek butilsānu ķēdes C<sub>1</sub>-atoma hidroksilgrupas oksidēšana līdz aldehīdam un

hidroksilēšana pie C<sub>3</sub>-atoma, kas dod *N*-(2-hidroksi-4-okso-butil)-3-metilpiridīnija katjonu kā gala metabolītu. Uzskata, ka šis radies metabolīts var fragmentēties AEŠH/MS apstākļos, veidojot *N*-(2-hidroksietil)-3-metilpiridīnija katjonu un acetaldehīdu. Otrs iedomātais noārdīšanās ceļš ir vienkāršāks, jo alkilsānu ķēdes C<sub>2</sub>-atoma hidroksilēšanās dod *N*-(2-hidoksibutil)-3-metilpiridīnija katjonu. Šis radies metabolīts AEŠH/MS apstākļos arī var sadalīties, veidojot etanolu un *N*-(2-hidroksietil)-3-metilpiridīnija katjonu. Uzskata, ka abos augstāk minētajos gadījumos tālāk var notikt *N*-(2-hidroksietil)-3-metilpiridīnija katjona beigu fragmentēšanās, kurā, atšķēloties etānam, veidojas 3-metilpiridīnija katjons [86].



**1.10.att. *N*-Etilpiridīnija katjona iespējamais cikla šķelšanās ceļš, inokulējot ar augsnes baktēriju kultūru *Corynebacterium sp.* [87]**

*N*-Etilpiridīnija rindas JŠ bioloģiskā noārdīšanās arī ir pētīta, lietojot AEŠH/MS un ESI-MS/MS analīzes metodes un baktēriju kultūru *Corynebacterium sp.*, kas izolēta no augsnes, kā sējmateriālu. Piemēram, pētītiem JŠ - [EtPy][BF<sub>4</sub>] un [EtPy][CF<sub>3</sub>COO] ir noteiktas struktūras izmaiņas ciklā ar šo spektru palīdzību. Sējmateriāls lietots ar mērķi, lai veicinātu šo baktēriju vairošanos aerobās oksidēšanas procesā. Rezultātā noskaidroja, ka *N*-etilpiridīnija rindas JŠ var kalpot kā oglekļa un slāpekļa enerģijas avots baktērijām, tos oksidēšanas procesā pilnīgi noārdot līdz nekaitīgām vielām – etiškābei un glioksilātam (skat. 1.10.att.). Uzskata, ka piridīna gredzenā šķelšanās sākas starp C<sub>2</sub> – C<sub>3</sub> atomu, viedojot starpsavienojumus (produkts A un B, 1.10.att.) – etil(1*Z*)-4-oksobut-1-ēn-1-il-karbamīnskābi vai (3*Z*)-4-[etil(formil)amino]but-3-ēnskābi un 4-(karboksiamino)but-3-ēnskābi, kas noteikti un identificēti ar ESI-MS/MS spektriem. Šie metabolīti

tālāk var oksidēties līdz etiķskābei un glioksilātam (analizēts ar MS metodi). Toties dažādu anjonu klātbūtne, tādu kā  $[BF_4]$  un  $[CF_3COO]$ , neinhibē augsnes mikroorganismu aktivitāti [87].

Pētot imidazolija un piridīnija rindas JŠ noārdīšanās produktus (metabolītus), kas veidojas bioloģiskās degradācijas rezultātā ar AEŠH/MS un ESI-MS/MS metodēm, ir noskaidrots, ka:

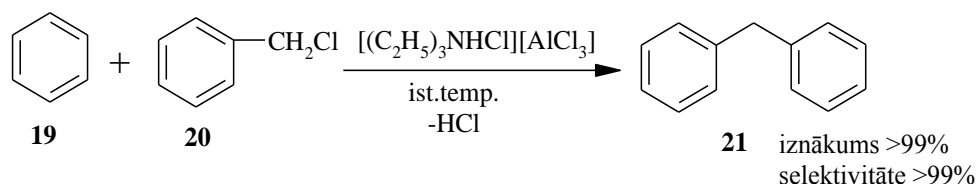
- N-alkilpiridīna sāļi, kas nav aizvietoti ar dažāda garuma sānu alkilgrupām, spēj bioloģiski viegli noārdīties – šķeļoties ciklam līdz nekaitīgām vielām;
- piridīna un imidazola sāļi ar dažāda garuma sānu alkilgrupām ir izturīgi – tiem noārdās tikai sānu alkilgrupas, veidojot karbonskābes un spirtus, bet pati gredzena struktūra paliek neskarta.

Imidazolija un piridīnija rindas JŠ toksiskums un bioloģiskā noārdīšanās ir plaši izpētīta. Var teikt, ka šie jonu šķidrums ir ekoloģiski ievērojami kaitīgi – tie ir toksiski un bioloģiski viegli nenoārdās. Savukārt maz ir pētījumu par holīna rindas četrizvietotajiem amonija sāļiem, kas pagaidām tiek uzskatīti par „zaļu” alternatīvu gan imidazolija un piridīnija JŠ, gan parastajiem gaistošajiem organiskajiem šķīdinātājiem. Šie savienojumi praktiski nav toksiski un ir viegli noārdāmi. Tāpēc promocijas darbā ir skatītas iespējas iegūt videi ekoloģiski nekaitīgus jonu šķidrumus un tos izmantot organiskajā sintēzē kā „zaļos šķīdinātājus”.

## 1.6. Jonu šķidrumu izmantošana organiskajā sintēzē

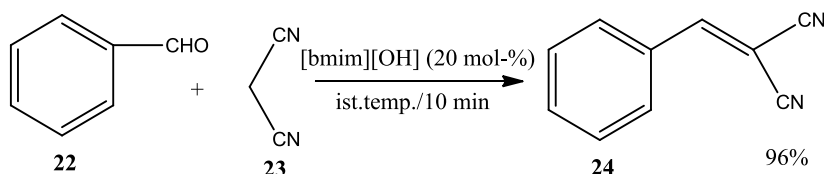
Pārvērtības, kas tiek katalizētas ar ļoti skābiem un superskābiem katalizatoriem, ir svarīgas reakcijas rūpniecībā. Daudzās no tām parasti lietotās minerālskābes vai superskābju sistēmas nevar uzskatīt par videi nekaitīgām. Atsevišķos gadījumos skābes tiek lietotas stehiometriski lielā pārākumā, un produktus izolē no reakcijas maisījuma, mazgājot ar ūdeni. Šādos procesos rodas daudz toksisku un bīstamu atkritumu. Tāpēc mērķa specifiskos JŠ veiksmīgi izmanto par piedevām, katalizatoriem un / vai prekursoriem un šķīdinātājiem skābes un / vai bāzes katalizētās reakcijās, tādās kā alkilēšana [24, 25], acilēšana, kondensācija [9, 11, 34, 88 – 92, 107], oksidēšana [93], reducēšana, Heka [94], Dīlsa-Aldera [95], Suzuki, Fridela-Kraftsa [96, 97], Henrī, Biginelli reakcijā [98], dimerizācijā [99], polimerizācijā [100, 101], esterificēšanā un nitrēšanā [34, 94, 95] kā arī heterociklu sintēzēs [102 - 106, 108].

Ļoti labs Fridela-Kraftsa reakcijas piemērs ir benzola (**19**) alkilēšana ar benzilhlorīdu (**20**) Brensteda skābo JŠ vidē, kas vienlaikus kalpo kā efektīvi katalizatori.



Reakcijas produkts - difenilmetāns (**21**) veidojas ar iznākumu un selektivitāti > 99% [34].

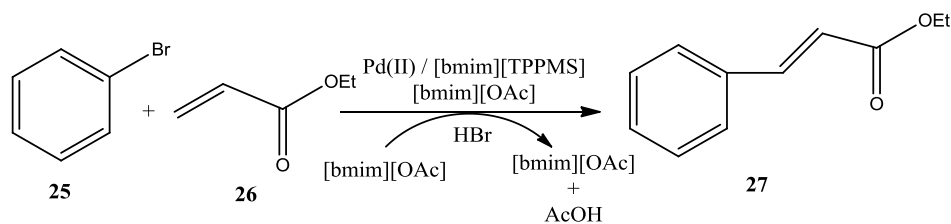
Knēvenāgela kondensācija ir viena no svarīgākajām divkāršās saites (C=C) veidošanas reakcijām organiskajā ķīmijā. Kondensācijas produktus –  $\alpha,\beta$ -nepiesātinātos savienojumus (**24**) izmanto medicīnas preparātu, dabas produktu, herbicīdu un insekticīdu sintēzēs. Šīs reakcijas parasti katalizē ar skābēm vai bāzēm, galvenokārt, DMAP, N-metilpiperezīnu, KF, guanidīnu, etilēndiamīnu,  $\text{I}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ , perfluoralkilēto piridīnu,  $\text{SmI}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  un jonu šķīdriem. Daudzām no šīm procedūrām ir trūkumi, piemēram, garš reakcijas laiks, skarbi reakcijas apstākļi un nepieciešams liels organisko šķīdinātāju daudzums. Ir noskaidrots, ka bāziskie JŠ ([bmim][OH], [EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>] u.c.) efektīvi katalizē kondensācijas reakcijas bez jebkādu organisko šķīdinātāju un papildus katalizatoru izmantošanas. Benzaldehīda (**22**) kondensācijas reakcijā ar propāndinitrilu (**23**), lietojot [bmim][OH] par katalizatoru, rodas 2-benzilidēnpropāndinitrils (**24**) ar 96% iznākumu [90].



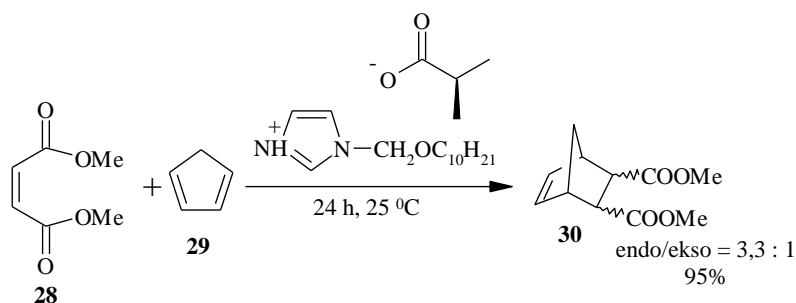
Knēvenāgela kondensācijas reakcijām jonu šķīdumos ir daudz priekšrocību, salīdzinājumā ar reakcijām tradicionālajos šķīdinātājos. Reakcijas apstākļi ir maigāki, tās notiek ātrāk (7 – 40 min), selektīvāk, tām ir augstāki kondensācijas produktu iznākumi un parādās vairākkārtēja JŠ izmantošanas iespēja par katalizatoru [11].

Citas organisko vielu reakcijas (Dīlsa-Aldera, Heka, Henrī, Biginelli, esterificēšanas, oksidēšanas u.c.) arī daudzkārt veiktas jonu šķīdumos.

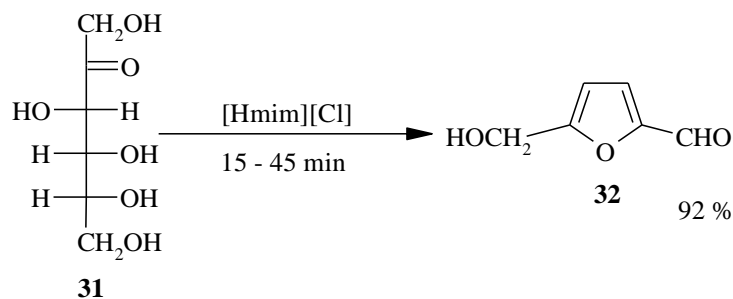
Populārās pallādija komplekso savienojumu katalizētās Heka reakcijas arī ir visai veiksmīgas jonu šķīdumos. Ir noskaidrots, ka Heka reakcijā funkcionalizētie JŠ, tādi kā [bmim][TPMS] un [bmim][OAc] pallādija kompleksa ( $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ) klātbūtnē, efektīvi katalizē brombenzola reakciju (**25**) ar etilakrilātu (**26**), pat pēc jonu šķīdumu atkārtotas izmantošanas (~ 12 reizes) [98].



Dīlsa-Aldera reakcija ir viena no svarīgākajām ciklu veidošanas reakcijām organiskajā sintēzē, kur vienā stadijā var iegūt divas C-C saites. Tai ir liela nozīme dabas produktu un dažādu farmaceitisko vielu sintēzē. Noskaidrots, ka hirālie JŠ ir ļoti efektīva vide šai reakcijai. Reakcijas iznākums un selektivitāte ir augstāka nekā citos šķīdinātājos [95].

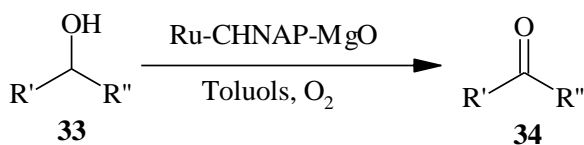


Dehidratācijas reakcijas arī ir veiksmīgi izpildītas jonu šķīdumos, izmantojot pēdējos vienlaikus par katalizatoriem un reakcijas vidi (šķīdinātāju).

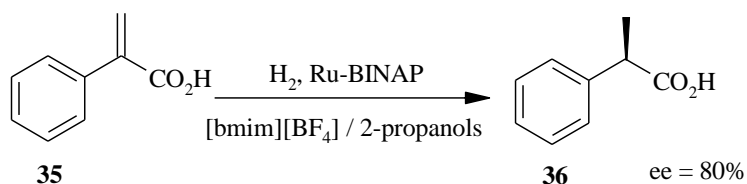


Piemēram, skābā jonu šķīduma vidē fruktoze (**31**) dehidratējas par 5-hidroksimetilfurfurolu (**32**) ar 92% iznākumu [9].

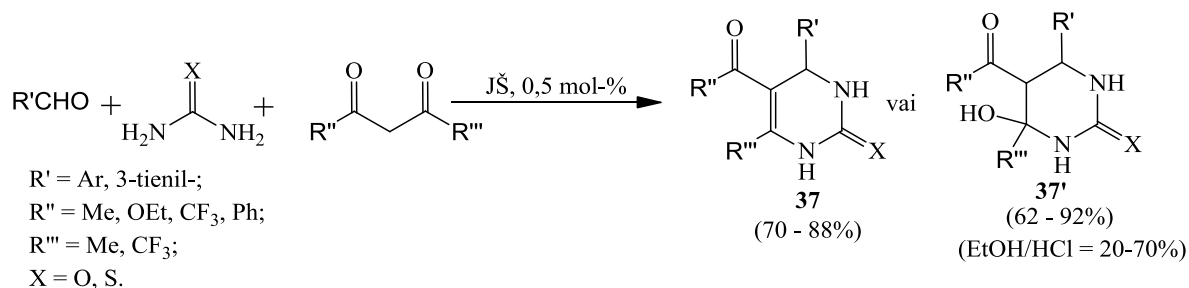
Dažādus spirtus (**33**) selektīvi oksidē par to atbilstošajiem aldehīdiem un ketoniem (**34**), sasniedzot teicamus iznākumus un lietojot par katalizatoru stabilizētu rutēniju uz magnija oksīda nanokristāla (NAP-MgO), kas apstrādāts ar holīna hidroksīdu (CH). Šī procedūra ir vienkārša, efektīva un videi nekaitīga, jo katalizatoru var izmantot atkārtoti vismaz četras reizes ar gandrīz nemainīgu aktivitāti [11].



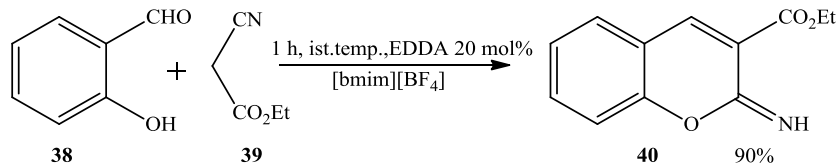
Tā kā JŠ ir stabili, tos veiksmīgi izmanto daudzās hidrogenēšanas reakcijās. Ļoti labs piemērs ir jonu šķidrums un 2-propanola maisījuma vidē veiktā 2-fenilakrilskābes (**35**) hidrogenēšana hirālā rutēnija kompleksa klātbūtnē. Reakcijas produkts (S)-2-fenilpropānskābe (**36**) veidojas ar 80% enantioselektivitāti.



Heterociklu sintēzes ir veiksmīgi izpildītas jonu šķidrums. Atklāts, ka alkilamonija un alkilimidazolija sāļi ar [BF<sub>4</sub>], [PF<sub>6</sub>], [AlCl<sub>4</sub>] un [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] anjoniem darbojas kā maigi Luisa skābes katalizatori dažādu di- (**37**) un tetrahidropirimidīna (**37'**) atvasinājumu sintēzēs [34, 98, 103].



Kumarīnu un to atvasinājumu sintēzes arī ir sekmīgi veiktas gan skābo [104, 106 – 108], gan bāzisko [105] imidazolija rindas JŠ vidē katalizatoru klātbūtnē. Tā piemēram, salicilaldehīda (**38**) reakcijā ar etilciānoacetātu (**39**) imidazolija rindas JŠ vidē, katalizatora – etilēndiamonija diacetāta klātbūtnē rodas 2-imino-2H-1-benzopirānkarbonskābes etilesteris (**40**) ar iznākumu 90% [107].

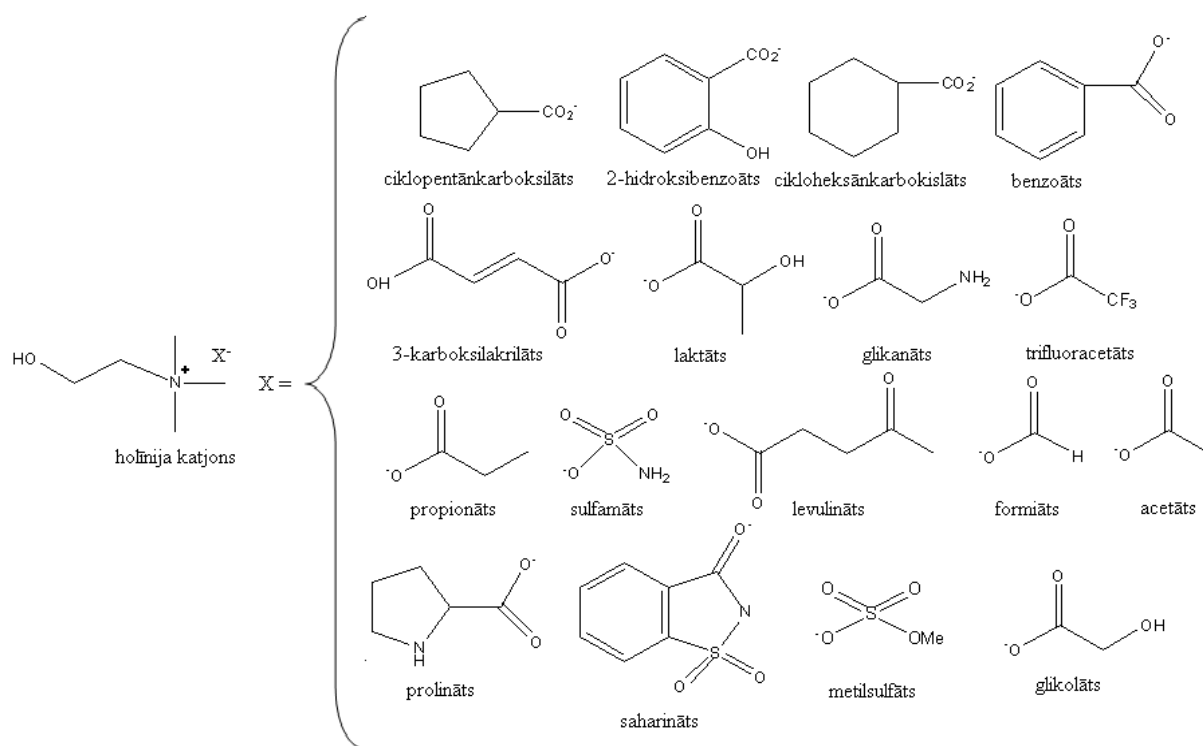


Rezumējot teikto un citas aprakstītās reakcijas JŠ vidēs, var secināt, ka JŠ izmantošana organiskajā sintēzē dod augstāku selektivitāti, iznākumus, reakcijas ātrumu, maigākus un videi

draudzīgākus reakcijas apstākļus, samazinot saražoto atkritumu daudzumu, padarot īsāku reakcijas laiku, kā arī iespējama vairākkārtēja jonu šķidrums izmantošana par katalizatoriem un reakcijas vidi (šķīdinātāju), salīdzinot ar organiskiem šķīdinātājiem.

### 1.7. Videi draudzīgie jonu šķidrums un to lietošana

Līdz šim pazīstamie videi draudzīgie jonu šķidrums tiek pilnīgi veidoti no biomateriāliem, kas iegūti no atjaunojamām vai lētām izejvielām. Tā piemēram, holīns un tā savienojumi tiek izmantoti kā biomateriāli holīna rindas JŠ iegūšanā. Holīns piedalās daudzos svarīgos vielmaiņas procesos - stimulē acetilholīna (svarīgs neiromediators) sintēzi; nav toksisks; aerobā vidē viegli noārdās; ir atjaunojams, bet tomēr pagaidām ir samērā dārga izejviela. 1.11. attēlā ir atspoguļots holīnija katjons un tā tipiskākie pretjonu piemēri [64, 109, 110].



1.11.att. Tipiskākie holīnija rindas jonu šķidrums piemēri

Savukārt, lai samazinātu videi draudzīgo JŠ iegūšanas izmaksas, kā alternatīva salīdzinoši dārgajam holīnam tiek izmantoti organiskie savienojumi, kas pēc uzbūves ir līdzīgi dabas vielām,

bet ir daudz lētāki par tām. Piemēram, hidroksialkilamonija karboksilāti ir uzskatāmi par jaunu ķīmisko savienojumu klasi, kuri pēc struktūras ir līdzīgi dabas vielām (holīnam, pienskābei u.c.), nav toksiski un viegli bioloģiski noārdās. Bieži vien šos JŠ dēvē arī par amonija jonu šķīdriem uz holīna bāzes. Tādējādi šie JŠ var kalpot kā perspektīva alternatīva mazāk videi draudzīgiem imidazola rindas jonu šķīdriem, kas ir ievērojami toksiski un aerobā vidē praktiski nenoārdās. 1.9.tabulā, galvenokārt ir apkopoti tie hidroksialkilamonija sāļi, kas ir aprakstīti literatūrā [111 – 119].

1.9.tabula

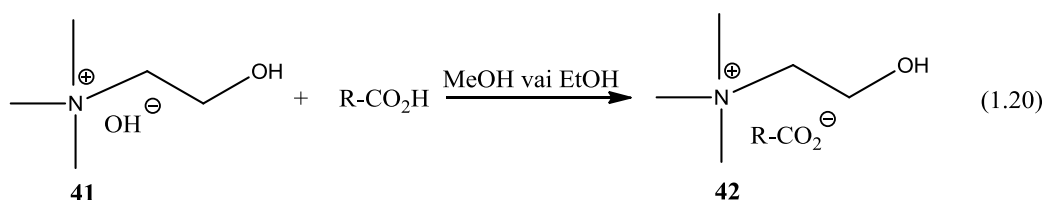
Tipiskākie hidroksialkilamonija rindas jonu šķīdriem katjoni un anjoni

Katjons	Aizvietotāji			Anjoni	Apzīmējumi
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>		
$\left[ \begin{array}{c} R^1 \\   \\ N^+ \\ / \quad \backslash \\ H \quad R^3 \end{array} R^2 \right]$	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	[HCOO] <sup>-</sup> [CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup> [CH <sub>3</sub> CH(OH)COO] <sup>-</sup> [CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO] <sup>-</sup>	HEAF HEAA HEAL HEAP
	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	[HCOO] <sup>-</sup> [CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup> [CH <sub>3</sub> CH(OH)COO] <sup>-</sup> [ClCH <sub>2</sub> COO] <sup>-</sup>	DHEAF DHEAA DHEAL DHEAP
	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[HCOO] <sup>-</sup> [CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup> [CH <sub>3</sub> CH(OH)COO] <sup>-</sup> [ClCH <sub>2</sub> COO] <sup>-</sup>	THEAF THEAA THEAL -
	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	[HCOO] <sup>-</sup> [CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	- -
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup> [CH <sub>3</sub> CH(OH)COO] <sup>-</sup> [Cl] <sup>-</sup>	- - -

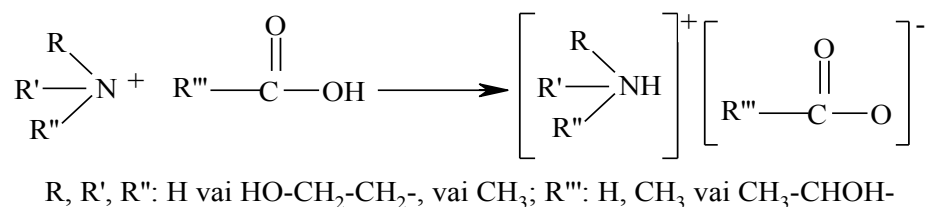
**Iegūšana.** Videi draudzīgos jonu šķīdriem var iegūt divos veidos: 1) skābes-bāzes neitralizācijas reakcijā; 2) anjonu apmaiņas reakcijā.

**Skābes-bāzes neitralizācijas reakcija.** Holīna rindas JŠ (42) iegūst skābes – bāzes neitralizācijas reakcijas ceļā etanola vai metanola šķīdumā, holīna hidroksīdam (41) pievienojot ekvivalentu daudzumu atbilstošās skābes (1.20. vienādojums). Reakcijas maisījumu ilgstoši maisa (1 – 24 h) istabas temperatūrā. Organiskā šķīdinātāja pārpalikumu atdestilē un produktu žāvē pazeminātā spiedienā. Līdzīgi ir iegūti gan holīna rindas JŠ (42) - holīna laktāts, propionāts, glikolāts, formiāts u.c. [33, 65], gan hidroksialkilamonija amonija rindas JŠ (1.12.att.) – HEAF, HEAA, HEAL, DHEAL, DHEAA, DHEAF, THEAA un THEAL (1.10.tabula) [65, 88, 119].





Hidroksialkilamonija rindas JŠ uz holīna bāzes vislabāk var pagatavot, neitralizējot amīnu (etanolamīnu, dietanolamīnu u.c.) ar karbonskābi (skudrskābi, etiķskābi, pienskābi u.c.) bez šķīdinātāja (1.12. att.). Pievienojot skābi, amīnu parasti dzesē ledus vannā, un reakciju izpilda inertā N<sub>2</sub> atmosfērā. Jāpiebilst, ka neitralizācijas reakcija ir eksotermiska, un temperatūras ietekmē dažkārt notiek sāļu dehidratācija un / vai attiecīgo amīdu veidošanās. Pēc skābes pievienošanas, reakcijas maisījumu ilgstoši maisa istabas temperatūrā vai silda 50 – 60 °C temperatūrā. Iegūtos JŠ parasti attīra - atdestilējot neizreaģējušās izejvielas no reakcijas vides [112, 113] vai žāvējot vakuumā [66, 137] (skat. 1.10.tabula).



#### 1.12.att. Hidroksialkilamonija rindas jonu šķīdrumu iegūšana neitralizēšanas reakcijas ceļā

Lai nodrošinātu hidroksietilamonija JŠ tīrību, reizēm tos mazgā ar šķīdinātājiem, tādiem kā acetonu, etilacetātu vai dietilēteri [115, 119]. Pēc tam organiskā šķīdinātāja pārpalikumu atdestilē un JŠ žāvē vakuumā 80°C temperatūrā. Jāatzīmē, ka šos sāļus žāvēt temperatūrās, kas augstākas par 100 °C nav ieteicams, jo tie ir jutīgi pret sildīšanu amīdu veidošanās dēļ (1.10.tabula).

Hidroksialkilamonija rindas JŠ iegūst arī bez šķīdinātāja mikroviļņu laukā. Šādos apstākļos reakciju var veikt ļoti īsā laikā (10 – 30 min), vienlaicīgi palielinot reakcijas ātrumu un produktu iznākumus, kā arī samazinot saražoto atkritumu daudzumu, elektroenerģijas un molekulāro šķīdrumu patēriņu. Tādā veidā ir sintezēti arī (2-hidroksietil)amonija karboksilāti ar augstiem iznākumiem, kā piemēram, DHEAF (97%), THEAA (95%) u.c. [115]. (2-Hidroksietil)amonija JŠ iegūšanas metodes, kas aprakstītas literatūrā ir apkopotas 1.10.tabula.

## (2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ iegūšanas metodes

JŠ	Izejvielu molārā attiecība	Reakcijas vide	Dzesēšanas veids pievienojot skābi/temperatūra/laiks	Reakcijas laiks/temperatūra	Attīrīšanas veids	Iznākums, %	Piezīmes
HEAF	1 : 1	Bez šķīdinātāja	Ledus vanna/ 0 °C / 0,75 h	24 h / 25 °C	-	Nav norādīts. Iegūst gaiši dzeltenīgu šķidrumu.	HEAF dehidratējas destilēšanas procesā pie 168 – 170 °C pie 10 Torr, veidojot (2-hidroksietil)formamīdu [116].
HEAA	1 : 1	Etanols	Nedzesē / 25 °C / 1 h	20 h / 25 °C	Etanolu atdestilē un žāvē vakuumā 48 h / 50 °C	Nav norādīts. Iegūst gaiši dzeltenīgu šķidrumu.	[88]
HEAF, HEAL, DHEAL	1 : 1	Metanols	-	1 h / 25 °C	Žāvē vakuumā: 24 h/60 °C/0,1 Torr	Nav norādīts	[65]
HEAA, HEAL, DHEAA, DHEAL	1 : 1	Bez šķīdinātāja	N <sub>2</sub> atmosfēra/ 5 – 10 °C / 3 h	24 – 36 h / 50 °C N <sub>2</sub> atmosfērā	Destilēšana	98	Reakcijas norisi kontrolē ar TLC, mobīlā fāze - metanols. Neizreagējušās izejvielas atdestilē [112, 113].
HEAA, HEAL, HEAF DHEAA, DHEAF, THEAA, THEAL	1 : 1	Ūdens vannā mikroviļņu reaktorā	N <sub>2</sub> atmosfēra/ 0,25 h	0,75 h / 25 °C N <sub>2</sub> atmosfērā	Mazgā ar acetonu un žāvē vakuumā: 48 h/50 °C	90 - 97	[115]
DHEAA, DHEAL, THEAA, THEAL	1 : 1	Dihlormetāna – etanola šķīdums	-	2 h / 25 °C	Mazgā ar etilacetātu un dietilēteri; žāvē vakuumā: 4 h/50 °C	Nav norādīts	[119]

JŠ	Izejvielu molārā attiecība	Reakcijas vide	Dzesēšanas veids pievienojot skābi/temperatūra/laiks, h	Reakcijas laiks/temperatūra	Attīršanas veids	Iznākums, %	Piezīmes
HEAA, HEAF, HEAL, DHEAA, DHEAF, DHEAL	1 : 1	Bez šķīdinātāja	N <sub>2</sub> atmosfēra/ 0,5 h	2 h / 25 °C un pēc tam 24 h / 60 °C	Žāvē vakuumā: 12 h / 80 °C	70 - 90	Reakcijas norisi kontrolē ar TLC, mobīlā fāze - metanols [66].
HEAF, DHEAF	1 : 1	Bez šķīdinātāja	Ar atmosfēra/ 0 °C	2 h / 25 °C Ar atmosfērā	Mazgā ar etilacetātu un dietilēteri; žāvē vakuumā 40 °C.	Nav norādīts	[137]

**Anjona apmaiņas reakcija.** Holīna rindas JŠ ir iegūti, izmantojot jonu apmaiņas hromatogrāfiju (JAH). Praksē šī metode plaši netiek lietota, jo sāļu iegūšana anjonu apmaiņas ceļā ar šo metodi ir darbietilpīgs, dārgs un nerentabls process. Piemēram, holīna citrāts ir iegūts jonu apmaiņas ceļā ar JAH, kurā notiek jonu apmaiņa starp parauga jonu, kustīgās fāzes jonu un nekustīgās fāzes lādētām grupām [65]. Hidroksialkilamonija rindas JŠ arī ir iegūti anjonu apmaiņas reakcijā. Tā alkoksimetil(2-hidroksietil)dimetilamonija acesulfamātus ([Ace]) un bis(trifluormetilsulfonil)imīdus ([NTf<sub>2</sub>]) iegūst, apmainot jonus starp alkoksimetil(2-hidroksietil)dimetilamonija hlorīdiem un [K][Ace] vai [Li][NTf<sub>2</sub>] ūdens šķīdumā. Jāpiebilst, ka anjonu apmaiņas reakcijas efektīvāk norit ūdens vidē, un alkoksimetil(2-hidroksietil)dimetilamonija sāļus iegūst ar augstākiem iznākumiem: 75% ([Ace] sāļiem) un 85 – 99% [NTf<sub>2</sub>] sāļu gadījumā [73, 110].

**Fizikālās īpašības.** Hidroksialkilamonija rindas JŠ ir noteikti vairāki fizikālie raksturlielumi: kušanas/stiklošanās temperatūra, viskozitāte, blīvums, termiskā stabilitāte, elektrovadītspēja, šķīdība u.c. Tālāk tuvāk apskatīsim augstāk pieminētās jonu šķīdumu fizikālās īpašības.

**Kušanas/stiklošanās temperatūra.** JŠ stiklošanās temperatūras šīs grupas savienojumiem ir zemas. Alkilamonija sāļiem tās parasti variē robežās no -20 līdz -115 °C, bet hidroksietilamonija karboksilātiem tās ir no -50 līdz -90 °C (1.11.tabula).

(2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ fizikālie parametri

JŠ	Fizikālais stāvoklis	k.t., °C	s.t., °C	JŠ	Fizikālais stāvoklis	k.t., °C	s.t., °C
HEAF	šķidrums [65, 137]	-	- 82 [116]	DHEAF	šķidrums [137]	-	-
HEAA	šķidrums [88]	-	-	THEAA	cieta viela	45 [115, 119]	-
HEAL	šķidrums [65]	-	-	THEAL	cieta viela	55 [115, 119]	-
DHEAL	šķidrums [65]	-	- 55 [65, 66]	THEAF	cieta viela	68 [114]	-

Savukārt, ir noskaidrots, ka hidroksialkilamonija sāļu stiklošanās temperatūra ir arī atkarīga no viskozitātes. Palielinoties hidroksialkilamonija rindas JŠ viskozitātei, pieaug to stiklošanās temperatūra. Pirmējo alkilamonija rindas JŠ stiklošanās temperatūra ir atkarīga no alkilķēdes garuma katjonā vai anjonā; tai pagarinoties, palielinās stiklošanās temperatūra [111; 114].

**Viskozitāte.** Hidroksialkilamonija karboksilātu viskozitāte svārstās robežās no 105 cP (HEAF pie 27 °C) līdz 1324 cP (HEAL pie 27 °C). Ir noskaidrots, ka hidroksietilamonija sāļu viskozitāte ir atkarīga no temperatūras, jonu izmēriem un aizvietotāju (hidroksilgrupu) skaita katjonā, kā arī anjona dabas. Hidroksietilamonija karboksilātu gadījumā novērots, ka viskozitāte samazinās nelineāri, pieaugot temperatūrai [112 - 114, 116 - 119].

**Blīvums.** Literatūrā uzdotie hidroksialkilamonija rindas JŠ blīvumi variē robežās no 1,15 g/mL (HEAA pie 27 °C) līdz 1,26 g/mL (HEAL pie 27 °C). Ir konstatēts, ka hidroksietilamonija sāļu blīvums ir atkarīgs no anjona masas un temperatūras. Vienādus katjonus saturošiem JŠ, palielinoties anjona masai, blīvums palielinās rindā:  $[\text{HCO}_2]^- \sim [\text{CH}_3\text{CO}_2]^- < [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2]^-$ . Savukārt hidroksietilamonija sāļiem blīvums samazinās lineāri, pieaugot temperatūrai, šādā secībā:  $[\text{BHEAL}] < [\text{HEAL}] < [\text{HHEMEL}] < [\text{BHEAA}] < [\text{HEAA}] < [\text{HHEMEA}] < [\text{HEAF}]$  [113, 117 - 119].

**Termiskā stabilitāte.** Hidroksietilamonija JŠ, kas iegūti skābes-bāzes neitralizācijas reakcijā, ir termiski stabili galvenokārt robežās no 120 līdz 360 °C. Šo JŠ termiskā stabilitāte ir atkarīga no jonu šķidrums tīrības, mitruma satura, katjona un anjona dabas. Hidroksietilamonija sāļu tīrība noteikti ietekmē termiskās sadalīšanās procesu, jo tie ir ļoti higroskopiski. Hidroksietilamonija rindas JŠ termiskās sadalīšanās stabilitāte pieaug, ja pagarinās sānu alkilķēde katjonā un anjonā sekojošā rindā: HEAA < HEAL < BHEAA < BHEAL < BHEMA < BHEML. Hidroksietilamonija

karboksilāti, it īpaši formiāti, termiski ir mazāk stabili, jo temperatūrās, kas  $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , notiek to dehidratācija, un veidojas amīdi [113, 117].

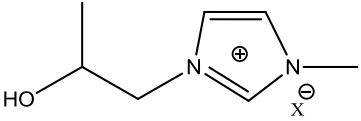
**Gaismas laušanas koeficients ( $n_D$ ).** Literatūrā publicētajiem (2-hidroksietil)amonija karboksilātiem gaismas laušanas koeficienti ir  $\sim 1,47$ . Šo jonu šķidrumu gaismas laušanas koeficients ir atkarīgs no temperatūras. Gaismas laušanas koeficients ( $n_D$ ) samazinās lineāri, pieaugot temperatūrai šādā secībā: [BHEAL]  $>$  [HHEMEL]  $>$  [HEAL]  $>$  [HEAA]  $>$  [BHEAA]  $>$  [HHEMEA] [112].

**Elektrovadītspēja ( $k$ ).** JŠ ar karboksilātanjoniem elektrovadītspēja variē robežās no 0,3 mS/cm (HEAA pie  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) līdz 3,4 mS/cm (HEAF pie  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [3]. Jonu šķidrumu elektrovadītspējas skaitliskās vērtības ir atkarīgas no ūdens klātbūtnes, molmasas, blīvuma, jonu izmēriem, viskozitātes, katjona un anjona dabas. Vienādus katjonus saturošiem jonu šķidrumiem elektrovadītspēja samazinās virzienā no formiātiem uz acetātiem. Piemēram, HEAF ir 2,83 mS/cm un HEAA ir 0,43 mS/cm istabas temperatūrā. Līdzīga tendence ir novērota *tris*-(2-hidroksietil)amonija formiāta ( $k = 0,36\text{ mS/cm}$ ) un acetāta ( $k = 0,22\text{ mS/cm}$ ) gadījumā [113, 116 - 119].

**Polaritāte.** Literatūrā nav atrodami dati par (2-hidroksietil)amonija karboksilātu polaritāti. Savukārt labi ir izpētīti alkilamonija rindas JŠ ar karboksilātanjoniem. Pirmējie un otrējie (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ ir vispolārākā līdz šim zināmā jonu šķidrumu klase, kuru polaritātes vērtības ir tuvas ūdens polaritātei ( $E_T^N = 1,00$ ), toties trešējie amonija rindas JŠ ir relatīvi maz polāri. Alkilamonija formiātiem – [EtNH<sub>3</sub>][HCO<sub>2</sub>], [PrNH<sub>3</sub>][HCO<sub>2</sub>] un [BuNH<sub>3</sub>][HCO<sub>2</sub>] polaritātes skaitliskās vērtības ir tuvas metanola un acetonitrila polaritātēm [9].

Daudziem, tostarp pirmējiem amonija, hidroksilalkilamonija un imidazolija rindas JŠ ir noteiktas dielektriskās caurlaidības konstantes ( $\epsilon$ ), kas ir materiālu polaritātes relatīvais raksturlielums un raksturo to polarizējamību. JŠ dielektriskā caurlaidība noteikta, lietojot dielektriskās relaksācijas spektroskopiju. Noskaidrots, ka JŠ dielektriskās caurlaidības konstantes pieaug šādā secībā: pirmējie amonija rindas JŠ  $\sim$  hidroksilgrupas saturošie imidazolija rindas JŠ  $<$  hidroksilalkilamonija rindas JŠ (skat. 1.12.tabulu) [120, 121].

## JŠ dielektriskās caurlaidības konstantes [121]

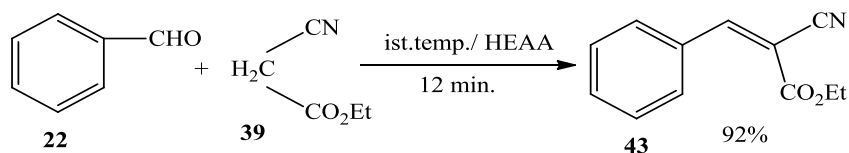
JŠ	Dielektriskā caurlaidība ( $\epsilon$ )
[EtNH <sub>3</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	26,3
[EtNH <sub>3</sub> ][HCOO]	31,5
	23 - 35
X = Cl, NO <sub>3</sub> , PF <sub>6</sub> vai Tf <sub>2</sub> N	
[(HO)EtNH <sub>3</sub> ][HCOO]	60,9
HEAF	61,0
HEAA	58,3
HEAL	85,6
THEAL	59,7

## Hidroksialkilamonija rindas jonu šķidrumu izmantošana organiskajā sintēzē

Hidroksialkilamonija rindas JŠ, līdzīgi kā citus jonu šķidrumus, var izmantot par šķīdinātājiem vai katalizatoriem gan organiskā, gan neorganiskā sintēzē un citās pielietojuma jomās. Pagaidām ir pazīstams neliels (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ skaits, bet tos jau ir veiksmīgi izmantojuši par šķīdinātājiem vai katalizatoriem Knēvenāgela kondensācijas reakcijās: vienkāršajās kondensācijas un daudz sarežģītākās heterociklisko savienojumu iegūšanas reakcijās, kā arī elektroķīmijā, rūpniecībā un citās pielietojuma jomās. Kā citus izmantošanas piemērus var minēt šādus: CO<sub>2</sub> absorbcija paaugstinātā temperatūrā [112, 114, 118, 122], dūmgāzu desulfurēšana [115], dabīgo proteīnu polimēru šķīdināšana [123], poraino sudraba monolītu izgatavošana [124] un membrānu pārveidošana [125]. Savukārt hidroksietilamonija rindas karboksilātu izmantošana organiskajā sintēzē dod augstāku reakcijas produktu selektivitāti, iznākumus un reakcijas ātrumus [88, 103, 126 - 129]. Šeit jāpiebilst, ka hidroksietilamonija rindas jonu šķidrumu lietošana nešaubīgi ir ekoloģiski nekaitīgāka un lētāka, salīdzinot ar imidazola rindas JŠ vai molekulārajiem šķidrumiem (parastiem organiskiem šķīdinātājiem).

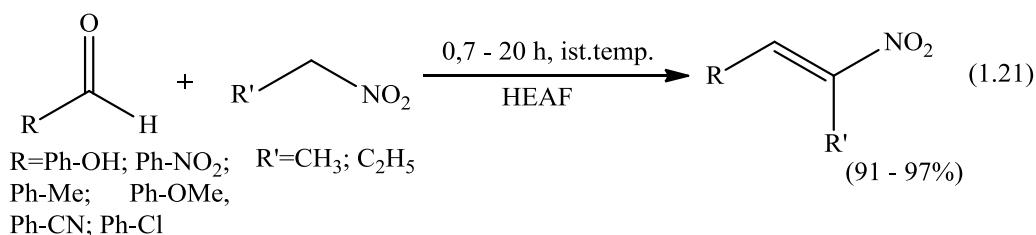
Ļoti labs vienkāršās Knēvenāgela kondensācijas reakcijas piemērs ir benzaldehīda (**22**) kondensācija ar etilciānoacetātu (**39**), izmantojot augstāk minētos JŠ kā katalizatorus reakcijas vidē bez cita šķīdinātāja. Kondensācijas reakcija notiek ļoti ātri, tikai dažās minūtēs. Tās produktu - etil-2-ciāno-3-fenilakrilātu (**43**) izolē ar augstiem iznākumiem. Šo metodi raksturo kā „zaļu”, ātru,

vienkāršu un efektīvu, jo sintēzē samazinās saražoto atkritumu daudzums un molekulāro šķidrumu patēriņš [88].



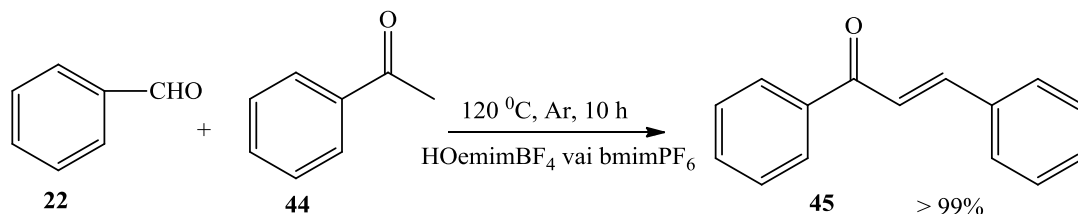
HEAA šajā kondensācijas reakcijā par katalizatoru atkārtoti ir izmantots līdz 5 reizēm, izolējot savienojumu (**43**) ar šādiem iznākumiem: 92%, 90%, 93%, 89% un 86%, attiecīgi.

Ir noskaidrots, ka arī nitroalkānu kondensācijas reakcijas ar dažādiem aldehīdiem efektīvi noris hidroksilamonija rindas JŠ vidē, kā piemēram, HEAF (1.21. vienādojums). Tās veicot istabas temperatūrā, bez papildus bīstamo organisko šķīdinātāju un toksisko katalizatoru izmantošanas, iegūst *beta*-nitrostirolus ar ļoti labiem iznākumiem [130].



HEAF šajās Knēvenāgela kondensācijas reakcijās par šķīdinātāju (reakcijas vidi) un katalizatoru atkārtoti ir izmantots vairākas reizes, JŠ papildus attīrot un žāvējot.

Klaizena-Šmita kondensācija ir skābes vai bāzes katalizēta reakcija, kurā iegūst halkonus (**45**). Tiem ir liela nozīme dabas produktu un dažādu farmaceitisko vielu sintēzē [131 - 134]. Ir zināms, ka gaisā un mitrumā stabilie jonu šķidrums ir ļoti efektīvi skābie katalizatori halkona sintēzē. Savukārt, šo skābo JŠ izmantošana kondensācijas reakcijās pavisam nav videi draudzīga, jo tie ir toksiski un hidrolītiski nestabili, it īpaši tie jonu šķidrums, kas satur [BF<sub>4</sub>] un [PF<sub>6</sub>] anjonus. Minētie anjoni hidrolizējas, un rodas toksiskā un korozīvā fluorūdeņražskābe (HF). Parasti skābos JŠ var atkārtoti izmantot no 3 līdz 5 reizēm, nezaudējot katalītisko aktivitāti, un halkonu (**45**) iegūst ar augstiem iznākumiem un selektivitāti 99% [135, 136].



Diemžēl augstāk minētā procedūra nav „zaļa”, ātra un vienkārša, bet ir efektīva, jo JŠ darbojas kā skābes katalizēta sistēma.

Maz izpētītas hidroksialkilamonija rindas JŠ vidēs ir augstāk pieminētā halkona (**45**), etil-2-ciāno-2-cikloheksilidēnacetāta (benzalhēda kondensācijas produkta ar cikloheksanonu) un 2-cikloheksilidēn-1-feniletanona (cikloheksanona kondensācijas produkta ar CH-skābi) sintēzes. Diemžēl nav apzinātas arī šo procesu likumības.

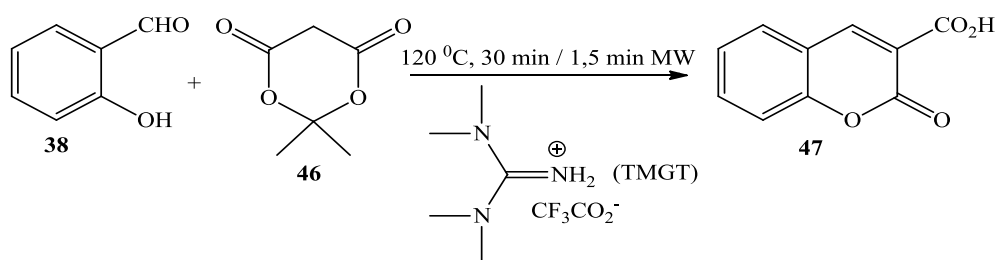
Hidrogenēšanas (reducēšanas) reakcijām arī ir būtiska loma gan organiskajā sintēzē, gan rūpniecībā. Tā piemēram, aldehīdus reducēšanas reakcijās ar metālu kompleksiem hidrīdiem ( $\text{NaBH}_4$ , kuru visbiežāk lieto par reducējošo reaģentu laboratorijā) pārvērš pirmējos spirtos, bet ketonus – otrējos. Savukārt rūpniecībā dārgo un bīstamo metālu komplekso hidrīdu vietā izmanto katalītisko reducēšanu ar ūdeņradi parasto reducēšanas katalizatoru (Pd, Ru, Rh vai to sāļu  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{RuCl}_2$  u.c.) klātbūtnē. Jāatzīmē, ka hidrogenēšanas reakcijas hidroksialkilamonija rindas JŠ vidē ir maz izpētītas, bet tomēr dažos gadījumos ir apzinātas šo procesu likumības. Tā piemēram, aromātiskie ketoni, olefīni un nitrosavienojumi ir sekmīgi katalītiski hidrogenēti Pd vai  $\text{PdCl}_2$  klātienē JŠ BHEAF vidē par atbilstošiem hidrogenēšanas produktiem ar labiem līdz teicamiem iznākumiem [137]. Autori norāda, ka visas pētītās hidrogenēšanas reakcijas noris selektīvi, veicot tās istabas temperatūrā maigos apstākļos. Šajās reakcijās (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ – bis-(2-hidroksietil)amonija formiāts (BHEAF) lietots par šķīdinātāju un ūdeņraža donoru hidrogenēšanai atkārtoti vairākas reizes pēc rūpīgas attīrīšanas un žāvēšanas vakuumā (1.13.att.).



1.13.att. Hidrogenēšanas reakcijas bis-(2-hidroksietil)amonija formiāta vidē [137]

Sarežģītāku heterociklisko savienojumu iegūšanai hidroksialkilamonija JŠ ir daudz priekšrocību salīdzinājumā ar reakcijām tradicionālajos šķīdinātājos. Reakcijas notiek ātrāk, selektīvāk, un produkti ir viegli izdalāmi no reakcijas maisījuma. Salicilaldehīda (**38**) kondensācijas reakcijā ar meldrumskābi (**46**) guanidīnija JŠ (TMGT) vidē rodas kumarīn-3-karbonskābe (**47**) ar 76% iznākumu [138].





Jāatzīmē, ka (2-hidroksietil)amonija karboksilātu vidē līdz mūsu darbiem nav tikusi pētīta 1,4-dihidropiridīna atvasinājumu iegūšana.

Vides un strādājošo aizsardzības vārdā šajā promocijas darbā tiks vispusīgi un sistemātiski pētīta videi draudzīgo jonu šķidrums - (2-hidroksietil)amonija karboksilātu iegūšana un lietošanas iespēju apzināšana.

## 2. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Jonu šķidrumus (JŠ) pieskaita „zaļās ķīmijas” veiksmīgākajiem atklājumiem. Tie izceļas ar spēju labi šķīdināt daudzus reaģentus, tiem nav tvaika spiediena, tie ir termostabili, izturīgi pret sadalīšanos, tos var uzglabāt ilgu laiku u.tml. Jonu šķidrumu izcilās īpašības vēl papildina iespēja tos pielāgot kā „zaļos šķīdinātājus” pašā labākajā veidā konkrētās ķīmiskās reakcijas izpildei, mazinot šķīdinātāju kaitīgo ietekmi uz apkārtējo vidi un cilvēku veselību.

JŠ tiek uzskatīti galvenokārt par videi un cilvēkiem draudzīgiem šķīdinātājiem, ja vien tie viegli noārdās un nav toksiski. Pirmajā mirklī var likties, ka JŠ ir „superzaļi šķīdinātāji”. Tomēr tā nav. Nesen veiktie eksperimenti, nosakot JŠ akūto toksiskumu ( $LC_{50}$ ) un bioloģisko noārdīšanos, ir pierādījuši, ka lielākā daļa no tiem nav draudzīgi apkārtējai videi, jo nesadalās un ir toksiski. Tāpēc joprojām paliek aktuāls jautājums par videi draudzīgo jonu šķidrumu sintēzi un to izmantošanu organisko vielu pārvērtībās, aizstājot kaitīgos organiskos šķīdinātājus.

Tāpēc mūsu pētījumā ir sintezēti tādi jonu šķidrumi, kas pēc uzbūves ir līdzīgi dabas vielām (holīnam, pienskābei u.c.), ar mērķi izvērtēt to ietekmi uz apkārtējo vidi, tai skaitā toksiskuma un bioloģiskās noārdīšanās iespējas, un novērtēt pētīto JŠ vienlaikus izmantošanu par katalizatoriem un šķīdinātājiem (reakcijas vidi) organisko vielu pārvērtībās.

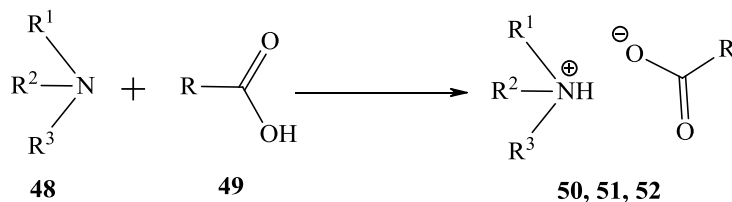
Pētījumam par reaģentiem tika izvēlēti aizvietotie (2-hidroksietil)amīni un organiskās skābes, un JŠ sintēzes tika veiktas bez cita šķīdinātāja klātbūtnes, ar mērķi (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ sintēzi padarīt draudzīgāku apkārtējai videi, mazinot organisko šķīdinātāju izmantošanu.

Videi draudzīgo JŠ izmantošanas iespējas vienlaikus par katalizatoru un šķīdinātāju tika skatītas vienkāršajās kondensācijas reakcijās un daudz sarežģītākās heterociklisko savienojumu iegūšanas reakcijās. Vienkāršajās kondensācijas reakcijās tika aplūkota arī pētīto JŠ vairākkārtējas izmantošanas iespēja bez šo šķīdinātāju papildus attīrīšanas.

## 2.1. 2-Hidroksietilamonija karboksilātu iegūšana

Pētījumiem nepieciešamie jonu šķidrums (JŠ) tika iegūti amīnu reakcijās ar trim atšķirīgām karbonskābēm. Darbā izgatavoti un izmantoti kopā 12 holīnam līdzīgi JŠ – (2-hidroksietil)amonija formiāti (**50a – 50d**), acetāti (**51a - 51d**) un laktāti (**52a - 52d**).

Minēto JŠ iegūšanas metode adaptēta pēc literatūrā aprakstītajām sintēzēm [111, 112, 114, 116], veicot amīnu **48a-48c** neutralizācijas reakciju ar atbilstošu karbonskābi (**49a, 49b, 49c**) bez šķīdinātāja klātbūtnes (skat. 2.1.att.). Amīnam pievienojot skābi, reakcijas maisījumu dzesē ledus vannā [116], nevis, kā minēts aprakstā [112, 113], sintēzi veic tikai inertā N<sub>2</sub> atmosfērā. Mūsu eksperimentos reakcijas maisījums tika maisīts istabas temperatūrā 24 – 36 h inertā Ar atmosfērā, pasargājot to gan no mitruma, gan gaisa skābekļa ietekmes. (2-Hidroksietil)amonija formiātu (**50a-50c**) un laktātu (**52a-52c**) gadījumā abas skābes satur ievērojamu daudzumu ūdens (~ 10 – 20%), kas tiek aizvākts, to atdestilējot 90 °C vakuumā (10 – 15 Torr). Sintezētos JŠ (**50a-50c, 51a-51c, 52a-52c**) iegūst ar augstiem iznākumiem (97 – 99%) pēc žāvēšanas pazeminātā spiedienā [127 - 129].



50a) R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H; R = H [65, 66, 115, 116, 137]

50b) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R<sup>3</sup> = H; R = H [65, 66, 137]

50c) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R = H [114]

50d) R<sup>1</sup> = C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H; R = H

51a) R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H; R = CH<sub>3</sub> [65, 88, 112, 113, 115]

51b) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R<sup>3</sup> = H; R = CH<sub>3</sub> [66, 112, 113, 115, 119]

51c) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R = CH<sub>3</sub> [115, 119]

51d) R<sup>1</sup> = C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H; R = CH<sub>3</sub>

52a) R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H; R = CH<sub>3</sub>CH(OH) [65, 66, 112, 113]

52b) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R<sup>3</sup> = H; R = CH<sub>3</sub>CH(OH) [65, 66, 112, 113, 119]

52c) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R = CH<sub>3</sub>CH(OH) [115, 119]

52d) R<sup>1</sup> = C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H; R = CH<sub>3</sub>CH(OH)

### 2.1.att. (2-Hidroksietil)amonija karboksilātu (**50a-d, 51a-d, 52a-d**) sintēze

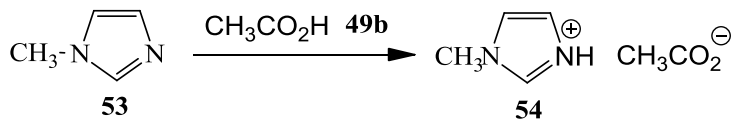
Literatūrā nav atrodama informācija par *tris*-(hidroksimetil)metilamonija rindas JŠ iegūšanu. Tādēļ *tris*-(hidroksimetil)metilamonija rindas JŠ sintēze tika adaptēta pēc augstāk minētās (2-hidroksietil)amonija karboksilātu iegūšanas metodikas. Sākotnēji sintēzi veicām bez šķīdinātāja

klātbūtnes, reakcijas maisījumu dzesējot ledus vannā - *tris*-(hidroksimetil)metilamīnam (**48d**) pievienojot karbonskābi, (**49a**, **49b**, **49c**) un turpinot maisīt istabas temperatūrā inertā atmosfērā. Šādā veidā sekmīgi izdevās iegūt tikai TRIS formiātu (**50d**) ar augstiem iznākumiem (99%). Savukārt abu pārējo JŠ (**51d**, **52d**) gadījumos pielietotā metodika nebija efektīva, jo reakcijas gaitā radās viskoza masa, kuru tālāk neizdevās efektīvi maisīt. Tāpēc *tris*-(hidroksimetil)metilamonija JŠ (**50d**, **51d**, **52d**) iegūšanas metode tika modificēta sekojošā veidā:

- *tris*-(hidroksimetil)metilamīnam atbilstošo karbonskābi pievieno šķīdinātāja klātbūtnē, reakcijas maisījumu sildot paaugstinātā temperatūrā (50 °C) 30 minūtes;
- maisīšanu un sildīšanu turpina paaugstinātā temperatūrā vairākas stundas;
- reakcijas beigās no iegūtām nogulsnēm šķīdinātāja slāni nodekantē, bet šķīdinātāja pārpalikumu atdestilē un JŠ žāvē vakuumā. Iegūst *tris*-(hidroksimetil)metilamonija acetātu (**51d**) un *tris*-(hidroksimetil)metilamonija laktātu (**52d**) ar labiem iznākumiem (84 – 99%).

Tādējādi (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ iegūšanas metode raksturojama kā salīdzinoši vienkārša, ērta un maiga. Veicot (2-hidroksietil)amonija karboksilātu sintēzi istabas temperatūrā, vairumā gadījumu iespējams izvairīties no apkārtējai videi un cilvēkiem toksisko organisko šķīdinātāju (benzola, toluola u.c.) lietošanas. Sintezēto JŠ galvenā atšķirība no *tradicionālajiem* imidazolija un piridīnija katjonu saturošajiem JŠ ir to struktūras (anjonu un katjonu) tuvums dabas vielām un to analogiem (holīnam, skudrskābei, pienskābei), kas, saskaņā ar literatūras [64, 65] datiem, nav toksiski un ir bioloģiski viegli noārdāmi.

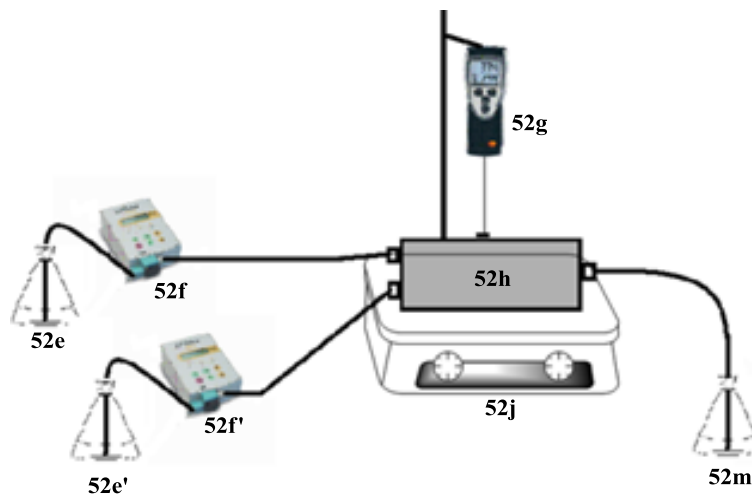
Attiecīgo 1-metilimidazolija acetātu (**54**) salīdzināšanas vajadzībām sintezējām līdzīgi kā (2-hidroksietil)amonija karboksilātus (2.2.att.).



2.2.att. 1-Metilimidazolija acetāta (**54**) sintēze

Izejvielas JŠ (**54**) iegūšanai maisa istabas temperatūrā 24 h, bet produktu (**54**) pēc tam pārdestilē pie 84 °C pazeminātā spiedienā (1 Torr). Iegūtais sāls ir gaiši dzeltens šķidrums, kura struktūra ir pierādīta ar <sup>1</sup>H KMR spektriem, bet pamatvielas sastāvs (> 98%) noteikts ar augsti efektīvo šķidrums hromatogrāfiju (AEŠH).

**JŠ iegūšana nepārtrauktas darbības reaktorā.** Kā alternatīva metode klasiskajai JŠ iegūšanai laboratorijā, ir aplūkota iespēja tos sintezēt nepārtrauktas darbības reaktorā. Metodes pamatā ir slēgta, automatizēta reaģentu ievadišanas sūkņu sistēma ar temperatūras kontroli. Sistēma vienlaicīgi spēj nodrošināt vienmērīgu un nepārtrauktu izejvielu plūsmu uz reakcijas šūnu, kurā notiek ātra to samaisīšana (dažās minūtēs) un tālāku reakcijas produkta plūsmu uz uztvērējkolbu. (2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ (**50a-c**, **51a-c**) iegūst ar augstiem iznākumiem (> 99%) pēc atbilstošas shēmas, kas attēlota 2.3.attēlā.



2.3.att. Nepārtrauktas darbības reaktora shēma. Apzīmējumi: 52e, 52e' – koniskās kolbas, kurās atrodas reaģenti; 52f, 52f' – STEPDOS 03 sūkņi; 52j – magnētiskais maisītajs; 52h – reakcijas šūna, kurā notiek intensīva maisīšana; 52g – digitālais termometrs Testo 925; 52m – uztveršanas kolba

Jāpiebilst, ka sintēzes procesu atvieglo sūkņu lietošana (**52f**, **52f'**; spiediens ir 5,87 bar), jo tā ļauj ieregulēt atbilstošos vielu plūsmu ātrumus, attiecīgi to aprēķinātajai stehiometriskai attiecībai pēc reakcijas vienādojuma. Tādējādi, tiek nodrošināts vienmērīgs un nepārtraukts sintēzes process. Digitālais termometrs (**52g**) nodrošina nepārtrauktu temperatūras kontroli reakcijas šūnā (**52h**). Gadījumā, ja novēro strauju temperatūras palielināšanos (amīnu reakcija ar karbonskābēm ir eksotermiska) reakcijas šūnā, to dzesē sāls/ledus vannā.

2-Hidroksietilamonija rindas JŠ iegūšana nepārtrauktas darbības reaktorā, salīdzinot ar augstāk aprakstīto metodi, ir:

- daudz ātrāka, jo reakcijas laiks samazinās no vairākām stundām līdz dažām minūtēm;
- samazinās izejvielu patēriņš un palielinās sintezēto JŠ iznākumi (> 99%);

- ērtāka, jo sintēzes process ir nepārtraukts;
- samazinās saražoto atkritumu daudzums.

Tādējādi, (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ iegūšana nepārtrauktas darbības reaktorā varētu būt alternatīva metode to rūpnieciskai ražošanai. Par iespēju strādāt ar nepārtrauktas darbības reaktoru, autore izsaka visdziļāko pateicību U.Kalējam no SIA „BAPEKS”.

## 2.2. (2-Hidroksietil)amonija rindas jonu šķidrumu raksturojums

### 2.2.1. Kvalitatīvais raksturojums

**Kušanas temperatūra.** Sintezētie JŠ (**50a-c**, **51a-c**, **52a-c**) ir cietas, kristāliskas vielas ar zemu kušanas temperatūru vai gaiši dzeltenīgi, viskozi šķidrumi pēc žāvēšanas 60 – 80 °C temperatūrā pazeminātā spiedienā (1 – 2 Torr) [65 – 66, 88, 114 – 116, 119, 137]. Toties iegūtie *tris*-(hidroksimetil)metilamonija JŠ (**51d**, **52d**) ir cietas, kristāliskas vielas ar kušanas temperatūru augstāku par 100 °C (2.1.tabula).

2.1.tabula

Jonu šķidrumu kušanas temperatūras					
Nr.p. k.	Numerācija	Pieņemtais apzīmējums	Formula	k.t., °C	Iznākums, %
1.	<b>50a</b>	HEAF	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	šķidrums	99
2.	<b>50b</b>	BHEAF	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	šķidrums	98
3.	<b>50c</b>	THEAF	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub>	67 - 68	97
4.	<b>50d</b>	TRISF	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub>	100	99
5.	<b>51a</b>	HEAA	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	60 – 61	97
6.	<b>51b</b>	BHEAA	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>	šķidrums	99
7.	<b>51c</b>	THEAA	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>5</sub>	50 - 51	99
8.	<b>51d</b>	TRISA	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub>	115	98
9.	<b>52a</b>	HEAL	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	šķidrums	99
10.	<b>52b</b>	BHEAL	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub>	šķidrums	97
11.	<b>52c</b>	THEAL	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>6</sub>	45 - 46	97
12.	<b>52d</b>	TRISL	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>6</sub>	105 - 110	84
13.	<b>54</b>	[mim][OAc]	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	šķidrums	96

Kopumā (2-hidroksietil)amonija karboksilāti ir raksturojami kā higroskopiski savienojumi, kurus nepieciešams pasargāt no mitruma piekļūšanas. Tāpēc mūsu izgatavotie JŠ paraugi tiek uzglabāti hermētiski noslēgtos traukos zem inertas gāzes (argona vai hēlija).

**<sup>1</sup>H-KMR spektri.** Iegūto vielu struktūru pierādīšanas nolūkos visi sintezētie JŠ kvalitatīvi raksturoti ar to <sup>1</sup>H-KMR spektriem. Spektros atrasti vielām raksturīgie protonu rezonanses signāli (2.2.tabula), kas saskan arī ar literatūrā aprakstīto JŠ (**50a – b**, **51a – c**, **52a – c**) dotajiem protonu spektru datiem. Tādējādi var uzskatīt, ka sintezēto JŠ struktūras ir pierādītas.

2.2. tabula

(2-Hidroksietil)amonija karboksilātu **50(a-d)**, **51(a-d)** un **52(a-d)** <sup>1</sup>H KMR spektri, (D<sub>2</sub>O)

JŠ	<sup>1</sup> H NMR, δ, m.d.						
	H-CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -	-N-CH <sub>2</sub> -	H-O, N-H <sup>+</sup>
<b>50a</b> [66, 116, 137]]	8,41 (s)	-	-	-	3,54 (t) (J =5,4 Hz)	2,79 (t) (J =5,4 Hz)	6,06 (m)
<b>50b</b> [66, 137]	8,43 (s)	-	-	-	3,54 (m) (J =5,4 Hz)	2,80 (m) (J =5,4 Hz)	5,71 (m)
<b>50c</b>	8,27 (s)	-	-	-	3,53 (m)	2,80 (m)	6,08 (m)
<b>50d</b>	8,16 (s)	-	-	-	3,53 (s)	-	5,76 (m)
<b>51a</b> [66, 113, 114]	-	1,76 (s)	-	-	3,48 (t)	2,72 (t)	5,91 (m)
<b>51b</b> [66, 119]	-	1,84 (s)	-	-	3,50 (t)	2,64(t)	5,22 (m)
<b>51c</b> [119]	-	1,90 (s)	-	-	3,44 (t)	2,60 (t)	5,36 (m)
<b>51d</b>	-	1,75 (s)	-	-	3,36 (s)	-	5,92 (m)
<b>52a</b> [66]	-	-	1,12 (d) (J =7,0 Hz)	3,65 (m)	3,57 (t)	2,82 (t)	5,40 (m)
<b>52b</b> [66, 119]	-	-	1,14 (d) (J =7,0 Hz)	3,75 (m)	3,60 (t)	2,87 (t)	5,05 (m)
<b>52c</b> [119]	-	-	1,20 (d) (J =6,8 Hz)	3,96 (m)	3,44 (t)	2,63 (t)	4,30 (m)
<b>52d</b>	-	-	1,13 (d)	3,70 (m)	3,44 (s)	-	5,21 (m)

**Ūdens saturs.** Pētītie 2-hidroksietilamonija karboksilāti (**50a - d**, **51a - d**, **52a - d**) ir gan ļoti hidrofilī, gan stipri higroskopiski JŠ. To varētu skaidrot divos iespējamajos veidos. Pirmkārt, JŠ esošās hidrofilās grupas (-OH, N-H, C=O) ar ūdeni spēj veidot spēcīgas ūdeņraža saites (O-H...O, O-H...N un N-H...O), ko ir grūti saraut, JŠ žāvējot. Otrkārt, šīs grupas galvenokārt ir atbildīgas arī par gaisa mitruma piesaistīšanu. Ūdens saturs hidrofilajiem JŠ noteikts ar K. Fišera metodi, un mitruma noteikšanas iekārtu kalibrē ar destilētu ūdeni pirms katras mērījumu sērijas. Kā jau iepriekš tika minēts, daļa no hidrofilajiem JŠ ir cietas vielas, un ūdens saturs tajos ir no 0,4 – 0,8 %, bet

viskozajiem šķidrumiem tas svārstās robežās no 1 – 2,5 %. Šajā gadījumā, lai izžāvētie JŠ, it īpaši viskozie šķidrumi, papildus nepiesaistītu mitrumu, to paraugu sagatavošana mitruma noteikšanai jāveic inertā slāpekļa atmosfērā. Pētītajiem jonu šķidrumiem noteiktais ūdens saturs, kā arī pēc zemāk parādītajām formulām (2.1., 2.2. un 2.3. vienādojums) aprēķinātas mērījumu kļūdas (pie ticamības līmeņa 95%) ir apkopotas 2.3. tabulā [139].

$$S_{nx} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (2.1)$$

kur:  $S$  – mērījumu vidējā aritmētiskā kļūda;  
 $n$  – mērījumu skaits;  
 $\bar{x}$  – mērījumu vidējais aritmētiskais;  
 $x_i$  – atsevišķais mērījums.

$$\Delta x_g = t_{av} \cdot S_{nx}, \quad (2.2)$$

kur:  $\Delta x_g$  – mērījumu vidējā aritmētiskā gadījuma kļūda;  
 $t_{av}$  – Stjūdenta koeficients ( $\alpha$  - drošība,  $\nu$  - brīvības pakāpe).

$$\Delta x_p = \sqrt{(x_s)^2 + (x_g)^2}, \quad (2.3)$$

kur:  $\Delta x_p$  – mērījumu vidējā aritmētiskā pilnā kļūda;  
 $\Delta x_s$  – mērījumu sistemātiskā kļūda;  
 $\Delta x_g$  – mērījumu vidējā aritmētiskā kļūda.

Piemērs (JŠ **50a**):  $S_{n\bar{w}} = \sqrt{\frac{(2,20\% - 2,10\%)^2 + (2,20\% - 2,24\%)^2 + (2,20\% - 2,26\%)^2}{3(3-1)}} = 0,050\%$ ;

$$\Delta W_g = 3,1820 \cdot 0,050\% \approx 0,2\%$$

$$\Delta W_p = \sqrt{(0,2\%)^2 + (0,2\%)^2} \approx 0,3\%$$

2.3.tabula

Pētīto jonu šķidrumu ūdens saturs (%)								
Nr.p. k.	Formiāti	Ūdens saturs, W%	Nr.p. k.	Acetāti	Ūdens saturs, W%	Nr.p. k.	Laktāti	Ūdens saturs, W%
1.	<b>50a</b>	2,2±0,3	5.	<b>51a</b>	1,3 ± 0,3	9.	<b>52a</b>	1,8 ± 0,5
2.	<b>50b</b>	2,5± 0,2	6.	<b>51b</b>	1,1 ± 0,4	10.	<b>52b</b>	2,3 ± 0,3
3.	<b>50c</b>	0,6± 0,2	7.	<b>51c</b>	0,4 ± 0,3	11.	<b>52c</b>	0,4 ± 0,2
4.	<b>50d</b>	0,5± 0,2	8.	<b>51d</b>	0,6 ± 0,2	12.	<b>52d</b>	0,8 ± 0,3



## 2.2.2. Kvantitatīvais raksturojums

**AEŠH hromatogrāfija.** JŠ kvantitatīvā analīze ir veikta ar augsti efektīvo šķidrums hromatogrāfijas – masspektrometrijas (AEŠH/MS) iekārtu, kas aprīkota ar MS kā detektoru, lai noteiktu ne vien JŠ pamatvielas saturu (%), bet arī pārlicinātos par struktūras atbilstību gaidāmajai. Tikai viens signāls bija vērojams visās hromatogrammās. Iegūtie AEŠH/MS rezultāti rāda, ka pētītajos (2-hidroksietil)amonija karboksilātos pamatvielas saturs ir  $\geq 98\%$ . AEŠH hromatogrāfijas mērījumus izpildīja students A.Podjava, par ko autore viņam izsaka visdziļāko pateicību.

**Elementanalīze.** Sintezētiem JŠ ir noteikts elementu sastāvs – C, H un N, izmantojot kvantitatīvo elementanalīzi – parastu organisko savienojumu analīzes metodi. Šīs metodes pamatā ir organisko savienojumu raksturīgā īpašība – spēja degt, kas tādējādi ļauj noteikt pētāmajā savienojumā attiecīgo elementu daudzuma attiecību. (2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ elementanalīzes dati ir apkopoti 2.4.tabulā.

2.4. tabula

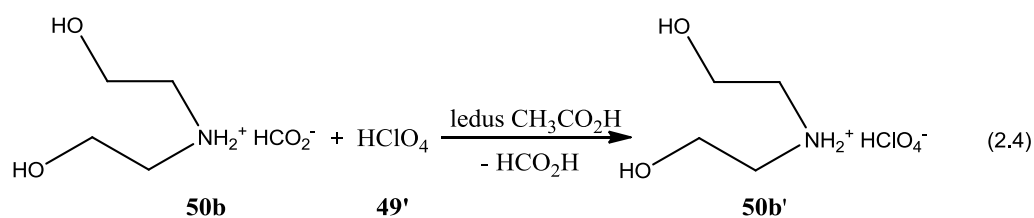
JŠ – (2-hidroksietil)amonija karboksilātu elementanalīzes dati					
Nr.p. k.	JŠ	Elementu masas daļas, %			
		C	H	N	O
1.	50a	33,60*	8,40	13,08	44,92
		33,67**	8,41	13,08	44,84
2.	50b	40,51	9,24	9,15	41,10
		39,73	8,61	9,27	42,39
3.	50c	42,90	8,90	7,09	41,11
		43,07	8,78	7,17	40,98
4.	51a	39,67	9,10	11,60	39,63
		39,67	9,09	11,57	39,67
5.	51b	42,85	9,25	7,96	39,94
		43,65	9,09	8,48	38,79
6.	51c	45,47	9,49	6,72	38,32
		45,92	9,15	6,69	38,23
7.	52a	39,80	8,45	9,38	42,37
		39,73	8,61	9,27	42,39
8.	52b	42,69	8,59	7,65	41,07
		43,08	8,71	7,18	41,03
9.	52c	44,56	9,05	5,66	40,73
		45,18	8,85	5,85	40,12

\*Eksperimentāli noteiktās vērtības;

\*\*Teorētiski aprēķinātās vērtības.

Izvērtējot iegūtos elementanalīzes rezultātus, jāatzīmē, ka pētīto JŠ eksperimentāli noteiktās elementu daudzuma attiecības atbilst teorētiski aprēķinātajām. Savukārt, JŠ (**50a-b**, **51a-b**, **52a-b**) iegūtie elementanalīzes dati saskan ar literatūrā norādītajiem [66].

**Potenciometriskā titrēšana.** Titrēšana ir viena no kvantitatīvās ķīmiskās analīzes metodēm, ar kuru nosaka analizējamās vielas koncentrāciju gan ūdens, gan neūdens vidē. Pamatvielas – aizvietoto (2-hidroksietil)amonija jonu saturs sintezētajos JŠ ir noteikts, tos potenciometriski titrējot ledus etiķskābes vidē ar stipru skābi - perhlorskābi, un par indikatorelektrodu lietots stikla elektrodu. Tā piemēram, JŠ (**50b**) titrēšana ir veikta ar pehlorskābi (**49'**) pēc atbilstošā 2.4. reakcijas vienādojuma.



Pētītiem JŠ (**50a-c**, **51a-c**, **52a-c**) pamatvielas saturs aprēķināts pēc 2.5. vienādojuma, un iegūtie dati apkopoti 2.5.tabulā.

$$W\% = \frac{V \cdot c_T \cdot M}{m} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

kur: V – izlietotā titranta tilpums, L;  
 $c_T$  – titranta (perhlorskābes/etiķskābes šķīduma) koncentrācija, mol/L;  
 m – parauga iesvars, g;  
 M – vielas molmasa, g/mol.

$$\text{Piemērs: (JŠ 50b): } W\% = \frac{0,018L \cdot 0,046 \text{ mol} / L \cdot 151 \text{ g} / \text{mol}}{0,13 \text{ g}} \cdot 100\% = 99,1\%$$

2.5.tabula

Pamatvielas saturs (2-hidroksietil)amonija karboksilātos (%)								
Nr. p.k.	Formiāti	Pamatvielas saturs, %	Nr.p. k.	Acetāti	Pamatvielas saturs, %	Nr.p. k.	Laktāti	Pamatvielas saturs, %
1.	<b>50a</b>	99,3	4.	<b>51a</b>	99,9	7.	<b>52a</b>	99,6
2.	<b>50b</b>	99,1	5.	<b>51b</b>	98,8	8.	<b>52b</b>	99,2
3.	<b>50c</b>	98,9	6.	<b>51c</b>	99,7	9.	<b>52c</b>	98,6

Titrēšanas rezultāti arī uzrāda, ka uzsyntezētos jonu šķidrums pamatvielas saturs  $\geq 98\%$ . Titrēšanu veica E.Pridāns no SIA „BAPEKS”, par ko autore viņam izsaka visdziļāko pateicību.

### 2.2.3. Izmantošanas raksturojums

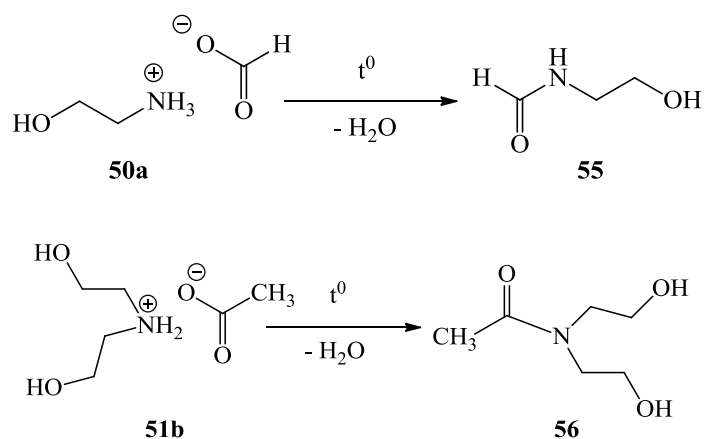
**Termiskā analīze.** Termogravimetriskā analīze (TGA) parasti sniedz pirmējo informāciju par JŠ termisko stabilitāti. Darbā izmantotie JŠ – (2-hidroksietil)amonija sāļi ir termiski stabili līdz 150 °C (2.6.tabula). JŠ saimē termiski visstabilākie ir tādi, kas veidoti no alkilamonija, imidazolija un dažādu heterociklu katjoniem un ļoti bāziskiem anjoniem. Šādu sāļu sadalīšanās temperatūras  $> 300$  °C, kā piemēram, trietilamonija *bis*(trifluormetānsulfonil)imīds ir stabils līdz 350 °C [9]. Turpretī mūsu izmantotie (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ (**50a - d**, **51a - d**, **52a - d**), kas satur karboksilātanjonus, it īpaši vājas bāzes, tādas kā formiātus (**50a - d**), acetātus (**51a - d**) un laktātus (**52a - d**), ir ievērojami mazāk termiski stabili ( $T_s < 150$  °C) un jutīgi pret karsēšanu, kā rezultātā tie bieži vien dehidratējas un veido amīdus (2.4.att.). Tādējādi karboksilātanjoni kā vājākas bāzes samazina šo JŠ termisko stabilitāti, bet anjoni, kas ir stipras bāzes, piemēram, *bis*(trifluormetānsulfonil)imīdi, to paaugstina.

2.6.tabula

Pētīto jonu šķidrums termiskā stabilitāte								
Nr.p.k.	Formiāti	$T_s, ^\circ\text{C}$	Nr.p.k.	Acetāti	$T_s, ^\circ\text{C}$	Nr.p.k.	Laktāti	$T_s, ^\circ\text{C}$
1.	<b>50a</b>	150	5.	<b>51a</b>	120	9.	<b>52a</b>	150
2.	<b>50b</b>	190	6.	<b>51b</b>	120	10.	<b>52b</b>	150
3.	<b>50c</b>	120	7.	<b>51c</b>	100	11.	<b>52c</b>	150
4.	<b>50d</b>	140	8.	<b>51d</b>	140	12.	<b>52d</b>	150

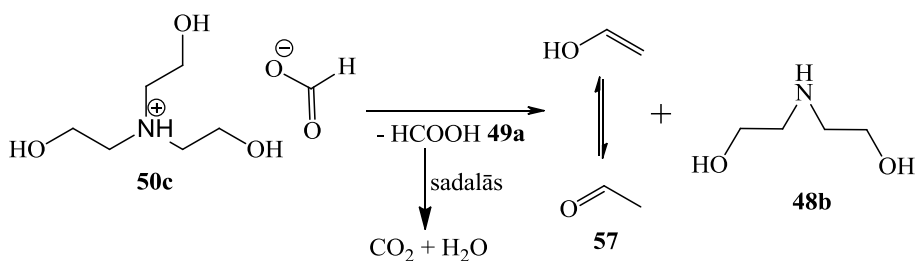
Šeit jāatzīme, ka visstabilākais no mūsu pētītajiem JŠ ir *bis*-(2-hidroksietil)amonija formiāts (**50b**), kurš sāk sadalīties ap 190 °C un beidz ap 300 °C. Ņemot vērā augstāk minēto, syntezētos JŠ var droši lietot kā šķīdinātājus temperatūrās vismaz līdz 100 °C organisko vielu pārvērtībās.

(2-Hidroksietil)amonija karboksilātu vieglo termisko sadalīšanos var izskaidrot divos iespējamajos veidos. Viens no tiem ir amīdu (**55**, **56**) veidošanās, kas parādīta 2.4. attēlā. Tā, piemēram, 2-hidroksietilamonija formiāta (**50a**) gadījumā eksperimentāli noteiktais sadalīšanās temperatūru intervāls ( $\sim 150\text{...}290$  °C) atbilst literatūrā [116] norādītajām 2-hidroksietilformamīda (**55**) veidošanās ( $\sim 150$  °C) un sadalīšanās ( $\sim 277$  °C) temperatūrām.



**2.4.att. (2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ (50a-50d, 51a-51d, 52a-52d) dehidratēšanās paaugstinātā temperatūrā**

Otrs šo amonija karboksilātu sadalīšanās ceļš varētu atbilst literatūrā [140] norādītajam holīna hidroksīda Hofmana eliminēšanas procesam, kurā rodas trietilamīns, hidroksietēns (**57**) – acetaldehīda ēnola forma un ūdens. Šo atbilstību varētu pamatot ar pētīto JŠ (**50a-50d, 51a-51d, 52a-52d**) struktūras līdzību holīnam, kuriem Hofmana eliminēšanā, līdzīgi kā holīnam, rodas atbilstošais amīns – *bis*-(2-hidroksietil)amīns (**48b**), acetaldehīds (**57**) un skābes (**49a**) sadalīšanās produkti – H<sub>2</sub>O un CO<sub>2</sub> (2.5.att.).



**2.5. att. (2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ (50c) Hofmana eliminēšanās**

Kopumā (2-hidroksietil)amonija karboksilātu termiskā sadalīšanās ir kompleks process, ko var veidot vairākas cita citai sekojošas reakcijas, tajā skaitā arī sadalīšanās produktu polimerizācija, kā arī sadalīšanās produktu lēna iztvaikošana.

**JŠ destilēšanas iespējas novērtējums.** Produktu attīrīšanas nolūkos dažus JŠ var pārdestilēt [9, 22], kas novērots tajos gadījumos, ja to viršanas temperatūras ir augstākas nekā sadalīšanās. Toties daudzus no JŠ, kas satur karboksilātanjonus, neizdodas pārdestilēt, jo tie termiski ir mazāk stabilāki un to sadalīšanās temperatūras parasti ir zemākas nekā viršanas. Tā, piemēram, JŠ (**50a**) sadalīšanās temperatūra ir 150 °C [141], bet v.t. ir 192 °C [142]. Ekperimentāli arī noskaidrots, ka

pefīto JŠ - (2-hidroksietil)amonija formiātu (**50a**) nevar pārdestilēt, jo iegūtais destilāts pie 139 °C (2 Torr) ir produktu maisījums, kas satur gan JŠ **50a** (~ 10%), gan 2-hidroksietilformamīdu **55** (~ 60%) un citus tā sadalīšanās produktus (analizēts ar <sup>1</sup>H KMR un AEŠH/MS). Tādējādi savienojuma (**55**) veidošanās atbilst literatūrā [116] sniegtajai informācijai par 2-hidroksietilamonija formiāta (**50a**) pārdestilēšanas rezultātiem. Toties mums izdevās veiksmīgi pārdestilēt 1-metilimidazoliļa acetātu (**54**). Šī JŠ pārdestilēšanas iespēju varētu skaidrot divos veidos: pirmkārt, JŠ (**54**) ir termiski stabilāks, salīdzinot ar **50a**, tātad tā sadalīšanās temperatūra ir augstāka nekā viršanas temperatūra; otrkārt, šī viela destilējas vieglāk, jo satur vājākas bāzes anjonu - acetātu un nav tik jutīga pret karsēšanu kā JŠ (**50a**) [9]. Iegūtais destilāts pie 84 °C (1 Torr) analizēts ar <sup>1</sup>H KMR un AEŠH/MS spektriem, kuri apliecina, ka destilācijas rezultātā iegūtais produkts satur tikai tīru attiecīgo jonu šķidrumu (**54**).

**pH noteikšana.** Sintezētie JŠ ir amonija sāļi, kas, līdzīgi plašam organisko sintēzes katalizatoru klāstam, piemēram, amonija acetātam, glicīnam u.c., tiek lietoti kondensācijas reakcijās. 2-Hidroksietilamonija karboksilāti (**50a-50d**, **51a-51d** un **52a-52d**) veidojas vājas bāzes un vājas skābes mijiedarbības rezultātā, tātad tiem piemītošās amfiprotiskās īpašības ir pamatā iespējai šos JŠ izmantot kā piemērotus šķīdinātājus ar maz mainīgu vides pH ķīmiskajās reakcijās, kurās notiek ūdens molekulu izšķelšana (piemēram, Knēvenāgela kondensācijas reakcijās u.c.). Hidrofilo JŠ noteiktie 0,1 M ūdens šķīdumu pH, kā arī pēc 2.6. vienādojuma aprēķinātās to teorētiskās pH vērtības ir apkopotas 2.7. tabulā.

$$pH = \frac{1}{2} pK_{A1} + \frac{1}{2} pK_{A2}, \quad (2.6)$$

kur:  $pH_{\text{amf.prot.}}$  – amfiprotiskā protolīta šķīduma pH;  
 $pK_{A1}$  – pirmā protolītiskā pāra skābes konstantes negatīvais decimāllogarītms;  
 $pK_{A2}$  – otrā protolītiskā pāra skābes konstantes negatīvais decimāllogarītms.

Piemēri (JŠ **50a** 0,1 M ūdens šķīd.):

$$S_{n\text{pH}} = \sqrt{\frac{(6,45 - 6,53)^2 + (6,45 - 6,42)^2 + (6,45 - 6,41)^2}{3(3-1)}} = 0,038;$$

$$\Delta pH_g = 4,30 \cdot 0,038 \approx 0,16$$

$$\Delta pH_p = \sqrt{(0,01)^2 + (0,16)^2} \approx 0,19$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 3,77 + \frac{1}{2} \cdot 9,50 = 6,5$$

**Jonu šķidrumu aprēķinātās un to 0,1 M ūdens šķīdumu eksperimentāli noteiktās pH vērtības**

Nr.p.k.	JŠ	0,1 M šķīduma pH	Aprēķinātais pH
1.	<b>50a</b>	6,3 ± 0,19	6,5
2.	<b>50b</b>	6,3 ± 0,14	6,3
3.	<b>50c</b>	5,7 ± 0,65	5,8
4.	<b>50d</b>	6,2 ± 0,34	5,9
5.	<b>51a</b>	6,9 ± 0,36	7,1
6.	<b>51b</b>	6,7 ± 0,24	6,7
7.	<b>51c</b>	6,1 ± 0,24	6,2
8.	<b>51d</b>	6,0 ± 0,16	6,1
9.	<b>52a</b>	6,7 ± 0,57	6,7
10.	<b>52b</b>	6,4 ± 0,12	6,4
11.	<b>52c</b>	5,7 ± 0,13	5,7
12.	<b>52d</b>	5,9 ± 0,14	5,9
13.	<b>54</b>	6,0 ± 0,13	6,0

No tabulas datiem redzams, ka sintezētie JŠ tiešām pieskaitāmi bufervielu saimei, kas ūdens šķīdumos nodrošina vides pH vērtības robežās no 6 – 7. Tādējādi var uzskatīt, ka eksperimentāli noteiktās lietoto JŠ ūdens šķīdumu vides pH vērtības ir tuvas vājas skābes vides pH.

**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 virzienu, ātrumu un iznākumu. Šķīdinātāju - H<sub>2</sub>O, fenola, skābju (**49a**, **49b**, **49c**), amīnu (**48a**, **48b**, **48c**) un jonu šķīdumu (**50a-d**, **51a-d**, **52a-d** u.c.) (2.8.tab.) polaritātes kvantitatīvās novērtēšanas populārākā metode balstās uz spēju vielai absorbēt UV starojumu vai redzamo gaismu. Pētīšanas metode pamatojas uz to, ka, mainoties vielas struktūrai, mainās krāsvielas absorbcijas maksimuma viļņu garums. Jonu šķīdumu kopējās polaritātes noteikšanai mūsu pētījumos ir izmantota Reiharta krāsviela (**6**, **6a**) [26, 27]. Tam nolūkam Reiharta krāsvielu izšķīdina jonu šķīdumā vai organiskā šķīdinātājā un novēro šķīduma izmainīto krāsu. Diemžēl visiem izmantotajiem jonu šķīdumiem neizdevās šādā veidā eksperimentāli noteikt to polaritāti raksturojošos lielumus, jo tie pārāk strauji piesaistīja gaisā esošo mitrumu. Tā kā daļa no sintezētajiem JŠ ir cietas vielas istabas temperatūrā, bija nepieciešams tos sildīt, līdz tie izkūst, un tikai tad varējām uzņemt absorbcijas spektrus. Literatūrā aprakstīto polaritātes noteikšanas procesu mums nācās modificēt, jo mūsu mērījumi prasa speciālu spektrofotometru ar termostatu. Analizējamo vielu iegūtie absorbcijas maksimumi, kā arī pēc zemāk parādītām formulām aprēķinātās  $E_T$  un  $E_T^N$  vērtības ir apkopotas 2.8. tabulā.

$$E_T(30)\left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right) = \frac{28591}{\lambda_{\text{max}}(\text{nm})} \quad (2.7)$$

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{sk.}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{sk.}) - 30,7}{32,4} \quad (2.8)$$

2.8.tabula

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

Nr.p.k.	Šķīdinātājs	$\lambda_{\text{max}}$ , nm	$E_T(30)$ , kcal/mol	$E_T^N$ , noteikts	$E_T^N$ , lit.
1.	H <sub>2</sub> O	453,11	63,10	1,00	1,00 [143]
2.	Fenols	516,25	61,20	-	0,95 [144]
3.	2-Ciānoetānols	479,71	59,60	0,89	0,89 [144]
4.	Skudrskābe ( <b>49a</b> )	496,36	57,60	0,83	0,83 [144]
5.	Metanols	516,25	55,38	0,76	0,76 [144]
7.	<b>48b</b>	538,44	53,10	0,69	0,69 [144]
8.	<b>48a</b>	551,95	51,80	0,65	0,65 [144]
9.	Acetonitrils (CH <sub>3</sub> CN)	625,9	45,69	0,46	0,46 [144]
10.	Dietilamīns	828,72	34,50	-	0,14 [33]
11.	Trietilamīns	890,68	32,10	-	0,043 [33]
12.	Etilamonija formiāts	508,74	56,20	-	0,79 [33]
13.	n-Propilamonija formiāts	516,07	55,40	-	0,76 [33]
14.	<b>50a</b>	468,00	61,09	0,94	-
15.	<b>50b</b>	453,00	63,10	1,00	-
16.	<b>50c</b>	-	-	-	-
17.	<b>50d</b>	-	-	-	-
18.	<b>51a</b>	482,86	59,21	0,88	-
19.	<b>51b</b>	-	-	-	-
20.	<b>51c</b>	460,18	62,13	0,97	-
21.	<b>51d</b>	-	-	-	-
22.	<b>52a</b>	480,20	59,54	0,89	-
23.	<b>52b</b>	470,01	60,83	0,93	-
24.	<b>52c</b>	455,26	62,80	1,00	-
25.	<b>52d</b>	-	-	-	-
26.	[mim][HCO <sub>2</sub> ] <b>54a</b>	617,00	46,33	0,47	-
27.	[mim][Lac] <b>54b</b>	600,00	47,64	0,51	-
28.	[emim][OAc] <b>54</b>	574,12	49,8	0,59	0,59 [145]

Tabulā apkopotie dati rāda, ka, atkarībā no aizvietotāju skaita amonija katjonā un anjona dabas, mūsu petīto jonu šķīdumu  $E_T^N$  vērtības svārstās robežās no 0,88 līdz 1,00. Polāro grupējumu pieaugums amonija katjonā nedaudz palielina  $E_T^N$  vērtību (2.8.tabula, ieraksti 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13 utt.). Kā redzams no 2.8. tabulas datiem, tad jonu šķīdumi ar alkilamonija katjonu (2.8.tabula, ieraksts 12, 13) ir mazāk polārāki nekā mūsu lietotie JŠ ar (2-hidroksietil)amonija katjonu (2.8.tabula, ieraksts 14, 15), ja tiem ir vienāds formiāta anjons [9]. Šeit jāatzīmē, ka polāro funkcionālo aizvietotāju skaitam amonija katjonā (2.8.tabula, ieraksts 6, 7, 8) ir lielāka ietekme uz

jonu šķīdumu kopējo  $E_T^N$  skaitlisko vērtību nekā anjonam [144]. Turpretī alkilgrupas garumam katjonā ir mazāka ietekme uz JŠ  $E_T^N$  vērtību nekā formiātanjonam (2.8.tabula, ieraksts 4, 10, 11). Salīdzinot (2-hidroksietil)amonija karboksilātus ar organiskajiem šķīdinātājiem, var teikt, ka tie ir polārāki nekā acetonitrils (0,460) un metanols (0,762). Visumā (2-hidroksietil)amonija karboksilātu (**50a-d**, **51a-d**, **52a-d**) polaritāte ir līdzīga alifātiskajiem spirtiem un ūdenim.

**Bioloģiskās un ķīmiskās noārdīšanās noteikšana.** Literatūrā plaši tiek apskatīta JŠ kā videi draudzīgo „zaļo šķīdinātāju” izmantošana organisko vielu pārvērtībās, bet relatīvi mazs ir zināms par to bioloģiskās noārdīšanās un toksiskuma ietekmi uz apkārtējo vidi. Tā kā mūsu pētītie JŠ pēc uzbūves līdzīgi holīnam un ir mazāk stabili ūdens vidē nekā imidazola rindas JŠ, tad tie varētu noārdīties īsākā laika posmā un kalpot kā barība un enerģijas avots mikroorganismiem, neradot vides piesārņojumu. Lai pētītos JŠ varētu nosaukt par „zaļiem šķīdinātājiem”, tika skatīta to bionoārdīšanās efektivitāte aerobos apstākļos, nosakot tiem sekojošus noārdīšanās parametrus – ķīmisko un bioloģisko skābekļa patēriņu. Šie eksperimentāli noteiktie parametri ir izmantoti bionoārdīšanās procesa raksturošanai.

Visiem sintezētajiem JŠ ķīmiskais skābekļa patēriņš (ĶSP) tika noteikts, izmantojot daudz jutīgāku par parastajām analīzes metodēm mēģenu testu LC 414, kas adaptēts pēc Eiropas standarta ISO 15705 metodes [146]. Testējamo JŠ paraugi analizēti ar koncentrāciju 2 mg/L. Pētītos JŠ (organiskos savienojumus) ķīmiski noārda standartapstākļos, tos oksidējot  $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$  šķīdumā, katalizatora -  $Ag_2SO_4$  klātbūtnē 2 h 148 °C temperatūrā, termostatā. Pēc organisko savienojumu pilnīgas oksidēšanās, spektrofotometriki nosaka atlikušo  $Cr^{6+}$  jonu koncentrāciju (lietojot  $\lambda = 348$  nm). Absorbcijas mērījumiem lietotais spektrofotometrs CADAS automātiski nosaka ĶSP, uzrādot to mg  $O_2/L$ . Teorētisko skābekļa patēriņu (TSP) aprēķina pēc testējamā savienojuma oksidēšanas reakcijas vienādojuma ar gaisa skābekli (2.9. un 2.11. vienādojums). Ķīmisko noārdīšanos (ĶN) aprēķina kā ķīmiskā un teorētiski aprēķinātā skābekļa patēriņa attiecību, izteiktu procentos (2.10. vienādojums). Testējamo JŠ (**50a-d**, **51a-d**, **52a-d**) eksperimentāli noteiktais ĶSP, kā arī pēc zemāk parādītām formulām aprēķinātās TSP un ĶN vērtības ir apkopotas 2.9.tabulā.

$$TSP = \frac{c_{an.v.}}{M_{an.v.}} \cdot n_{O_2} \cdot M_{O_2}; \quad (2.9)$$

kur: TSP – teorētiskais skābekļa patēriņš, mg  $O_2/L$ ;  
 $c_{an.v.}$  – analizējamās vielas koncentrācija paraugā, mg/L;



$M_{\text{an.v.}}$  – analizējamās vielas molmasa, g/mol;

$n_{\text{O}_2}$  - skābekļa daudzuma stehiometriskā attiecība no organiskā savienojuma (JŠ) oksidēšanas reakcijas vienādojuma;

$M_{\text{O}_2}$  - skābekļa molmasa, g/mol.

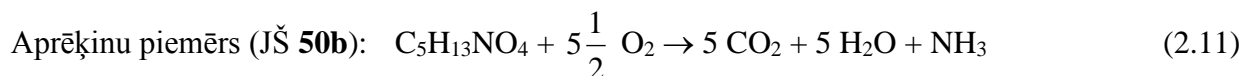
$$\zeta N = \frac{\text{KSP}}{\text{TSP}} \cdot 100\%; \quad (2.10)$$

kur:  $\zeta N$  – ķīmiskā noārdīšanās, %;

TSP – teorētiski aprēķinātais skābekļa patēriņš - kopējais skābekļa daudzums, kāds ir nepieciešams, lai organisko savienojumu ķīmiski pilnīgi nooksidētu ar gaisa skābekli līdz  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  un  $\text{H}_2\text{O}$ , mg  $\text{O}_2/\text{L}$ ;

ĶSP – eksperimentāli noteiktais ķīmiskā skābekļa patēriņš - skābekļa daudzums, kāds nepieciešams ūdenī esošo organisko vielu oksidēšanai ar stipru ķīmisko oksidētāju (bez baktērijām), mg  $\text{O}_2/\text{L}$ .

2.11. vienādojumā kā aprēķina piemērs ir atspoguļota *bis*-(2-hidroksietil)amonija formiāta (**50b**) oksidēšanas reakcija ar skābekli.



$$\text{TSP}_{50b} = \frac{2,00 \text{ mg/L}}{151,10 \text{ g/mol}} \cdot 5\frac{1}{2} \cdot 32,00 \text{ g/mol} = 2,33 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$\zeta N_{50b} = \frac{2,20 \text{ mg O}_2/\text{L}}{2,33 \text{ mg O}_2/\text{L}} \cdot 100\% = 94\%$$

2.9.tabula

**(2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ ķīmiskās noārdīšanās rezultāti**

Nr.p. k.	JŠ	ĶSP, mg $\text{O}_2/\text{L}$	TSP, mg $\text{O}_2/\text{L}$	ζN, %
1.	<b>50a</b>	1,77	1,79	98
2.	<b>50b</b>	2,20	2,33	94
3.	<b>50c</b>	2,57	2,62	98
4.	<b>50d</b>	2,21	2,39	92
5.	<b>51a</b>	2,24	2,38	94
6.	<b>51b</b>	2,40	2,71	88
7.	<b>51c</b>	2,58	2,91	87
8.	<b>51d</b>	2,52	2,65	96
9.	<b>52a</b>	2,27	2,33	98
10.	<b>52b</b>	2,45	2,61	94
11.	<b>52c</b>	2,54	2,81	90
12.	<b>52d</b>	2,18	2,26	96
13.	<b>58*</b>	5,44	5,66	95
14.	<b>59*</b>	5,88	6,19	95

\* **58** – 1-dodecil-3-metilimidazolija bromīds; **59** – N-dodecilpiridīnija bromīds.

Iegūtie rezultāti liek domāt, ka ķīmiskās noārdīšanas analīzes standartapstākļos, kuri ir pietiekami bargi, pilnīgi noārdās visi pētītie JŠ, tostarp mūsdienās visvairāk lietotie imidazolijs (58) un piridīnijs katjonus (59) saturošie JŠ (2.9. tabula, ieraksts 13, 14) [64].

Pētītajiem JŠ bioloģiskais skābekļa patēriņš (BSP<sub>5</sub>) ir noteikts saskaņā ar Eiropas standarta EN 1899-1 : 1998 metodi, kas adaptēta pēc ISO 5818 metodes [147]. (2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ ūdens šķīdumu paraugus analizē, lietojot tādu pašu koncentrāciju, kā nosakot ĶSP. Testējamais JŠ paraugus inokulē ar attīrīta notekūdens aktīvo dūņu mikrobu kopienām kā sējmateriālu, kas bagātināts ar izšķīdušo skābekli. Inokulācijas procesā pētīto JŠ ūdens paraugus atšķaidot ar attīrītu notekūdeni, tiek ievadīti mikroorganismi ar mērķi noārdīt organiskās vielas (JŠ) aerobos apstākļos. Tādēļ, ka testējamie JŠ varētu kalpot kā barība un enerģijas avots baktērijām oksidēšanas procesā. Kontroli veic ar sējmateriālu, kas nesatur testējamās vielas (tukšais paraugs), lai noteiktu tajā izšķīdušo skābekļa koncentrāciju. Katru tukšo un testējamo paraugu sēriju pagatavo divos dublikātos un inkubē 20 ± 1 °C temperatūrā 5 dienas, tumsā, pilnīgi piepildītās un noslēgtās bioloģiskā skābekļa patēriņa (BSP) pudelēs, termostatā. Izšķīdušā skābekļa koncentrāciju mēra pirms un pēc inkubēšanas ar skābekļa elektrodu [1, 68, 70]. Metode EN 1899-1: 1998 paredz, ka skābekļa patēriņš tukšajos paraugos (2.10. tabula, 2.12. vienādojums) pēc 5 dienu inkubēšanas nedrīkst pārsniegt 1,5 mg O<sub>2</sub>/L. Šo kontrolielumu (Δc<sub>t.p.</sub>) izmanto, lai novērtētu sējmateriāla kvalitāti, tai skaitā – piesārņojumu, un izmantošanu ilgākā laika periodā.

Pētītajiem JŠ **50a-d**, **51a-d**, **52a-d** bioloģiskais (bioķīmiskais) skābekļa patēriņš (BSP<sub>5</sub>) un bioloģiskā noārdīšanās aprēķināta pēc zemāk norādītajām formulām 2.10. tabulā, un iegūtie rezultāti ir apkopoti 2.11. tabulā.

2.10.tabula

**Bioloģiskās noārdīšanās un bioķīmiskā skābekļa patēriņa aprēķināšanas formulas un piemēri**

Nr.p.k.	Aprēķinu formulas	Piemērs JŠ (52b)
1.	$\Delta c_{t.p.} = c_{t.p.s.} - c_{t.p.b.}; (2.12)$	$\Delta c_{t.p.} = 9,18 \text{ mg/L} - 8,44 \text{ mg/L} = 0,74 \text{ mg/L}$
2.	$\Delta c_{an.p.} = c_{an.p.s.} - c_{an.p.b.}; (2.13)$	$\Delta c_{an.p.} = 9,21 \text{ mg/L} - 8,18 \text{ mg/L} = 1,03 \text{ mg/L}$
3.	$BSP_5 = (\Delta c_{an.p.} \cdot n_{atsk.pak.}) - \Delta c_{t.p.}; (2.14)$	$BSP_5 = (1,03 \text{ mg/L} \cdot 2) - 0,74 \text{ mg/L} = 1,32 \text{ mg O}_2/\text{L}$
4.	$B = \frac{BSP_5}{\text{ĶSP}} \cdot 100\%. (2.15)$	$B = \frac{1,52 \text{ mg/L}}{2,45 \text{ mg/L}} \cdot 100\% = 62\%$

kur: Δc<sub>t.p.</sub> - izšķīdušā skābekļa koncentrācija tukšā parauga šķīdumā, mg /L;  
c<sub>t.p.s.</sub> - izšķīdušā skābekļa koncentrācija tukšā parauga šķīdumā atskaites laika sākumā, mg/  
c<sub>t.p.b.</sub> - izšķīdušā skābekļa koncentrācija tukšā parauga šķīdumā atskaites laika beigās (pēc 5 dienām), mg;  
Δc<sub>an.p.</sub> - izšķīdušā skābekļa koncentrācija testēšanas parauga šķīdumā, mg /L;  
c<sub>an.p.s.</sub> - izšķīdušā skābekļa koncentrācija testēšanas parauga šķīdumā atskaites laika sākumā, mg/L;

$C_{an,p.b.}$  – izšķīdušā skābekļa koncentrācija testēšanas parauga šķīdumā atskaites laika beigās (pēc 5 dienām), mg/L;

BSP<sub>5</sub> – bioloģiskā (bioķīmiskā) skābekļa patēriņš pēc 5 dienām, mg O<sub>2</sub>/L;

$n_{atsk.pak.}$  – testējamā šķīduma atšķaidīšanas pakāpe;

B – bioloģiskā noārdīšanās (biodegradācija), %.

2.11.tabula

<b>(2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ bioloģiskās noārdīšanās rezultāti pēc 5 dienu inkubēšanas</b>					
<b>Nr. p.k.</b>	<b>JŠ</b>	<b>KS<sub>P</sub>, mg O<sub>2</sub>/L</b>	<b>BSP<sub>5</sub>, mg O<sub>2</sub>/L</b>	<b>B, %</b>	<b>Biodegradācijas klasifikācija</b>
1.	50a	1,76	1,67	95	viegli noārdās
2.	50b	2,20	1,32	60	viegli noārdās
3.	50c	2,57	2,49	97	viegli noārdās
4.	50d	2,21	0,97	44	<i>nenārdās</i>
5.	51a	2,24	2,07	92	viegli noārdās
6.	51b	2,40	1,49	62	viegli noārdās
7.	51c	2,58	0,81	31	<i>nenārdās</i>
8.	51d	2,52	0,65	26	<i>nenārdās</i>
9.	52a	2,27	2,16	95	viegli noārdās
10.	52b	2,45	1,52	62	viegli noārdās
11.	52c	2,54	1,48	61	viegli noārdās
12.	52d	2,18	1,31	60	viegli noārdās
13.	58	5,44	0,50	9	<i>nenārdās</i>
14.	59	5,88	0,58	10	<i>nenārdās</i>
15.	<b>References viela</b>	-	207	99	viegli noārdās

Kā references materiālu izmantojām metodes priekšrakstā paredzēto glikozes un glutamīnskābes šķīdumu ar zināmu BSP<sub>5</sub> vērtību - (210 ± 40) mg O<sub>2</sub>/L [147]. References vielai uzrādītās mērījumu kļūdas robežas ņemtas no standarta, kas noteiktas starplaboratoriju salīdzinošajā testēšanā. Eksperimentāli noteiktā references materiāla BSP<sub>5</sub> vērtība ir 207 mg O<sub>2</sub>/L (2.11. tabula, ieraksts 15), kas iekļaujas noteiktajās mērījumu kļūdas robežās pie 95 % ticamības līmeņa.

Tagad literatūrā tiek plaši apspriesta JŠ ietekme uz apkārtējo vidi – bioloģiskās noārdīšanas efektivitāte aerobos apstākļos atkarībā no JŠ uzbūves, it īpaši tajos piemēros, kuros lieto tradicionālos imidazolija un piridīnija katjonus saturošos jonu šķīdumus. Literatūrā JŠ bioloģiskās noārdīšanās efektivitāti izvērtē un klasificē pēc sekojoša kritērija: savienojumi, kas sasniedz bioloģiskās noārdīšanās līmeni ≥ 60%, tiek uzskatīti par viegli noārdāmiem (skat. 2.11.tab.) [68]. Mūsu pētīto JŠ bioloģiskās noārdīšanās efektivitāte ir izvērtēta un klasificēta līdzīgā veidā. Saskaņā ar EN 1899-1 : 1998 metodi iegūtie dati norāda, ka testējamo JŠ bioloģiskā noārdīšanās ir atkarīga no struktūras. Savā starpā salīdzinot bionoārdīšanās efektivitāti starp mono-, div- un trīsaizvietotajiem amonija sāļiem no vienas puses ar imidazolija un piridīnija rindas JŠ no otras, redzams, ka pirmajā gadījumā bionoārdīšanās ir izteikti augstāka (2.11.tabula, ieraksti 1-12) nekā

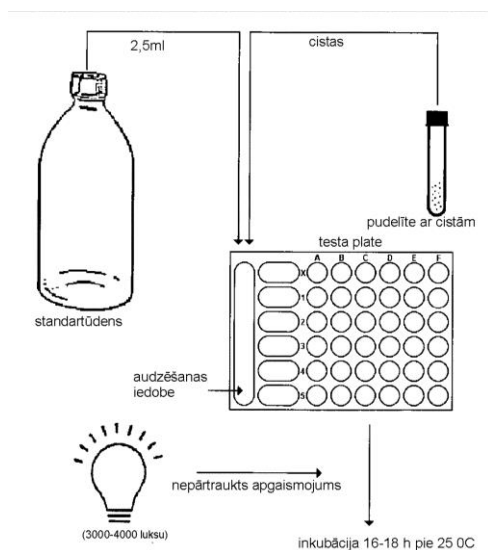
otrajā gadījumā (2.11.tabula, ieraksti 13, 14). Novērotais liek domāt, ka pētīto (2-hidroksietil)amonija karboksilātu struktūras (katjonu un anjonu uzbūve) līdzība ar dabas vielu analogiem (holīna hlorīds, pienskābe u.c.) sekmē to bioloģisko noārdīšanos aerobos apstākļos. Tādējādi, JŠ, kas uzrādīja bioloģiskās noārdīšanās līmeni (B)  $\geq 60\%$  piecu dienu inkubēšanas periodā var klasificēt kā viegli noārdāmus (2.11.tabula, ieraksti 1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12). Šeit jāatzīmē, ka daži no pētītajiem JŠ **50d**, **51c** un **51d** uzrāda sliktāku bioloģisko noārdīšanos analogos apstākļos (2.11.tabula, ieraksti 4, 7, 8) [127 - 129]. Visticamāk, stēriski sazarotie trīsaizvietotie amonija katjoni nespēj tik īsā inkubācijas periodā pietiekoši ātri noārdīties. Lai sekmētu šo vielu bioloģisko noārdīšanās procesu, būs nepieciešams garāks inkubācijas periods (piemēram, 10 dienas) [71 - 73].

Pētītie 1-dodecil-3-imidazolijs (**58**) un 1-dodecilpiridīnijs (**59**) katjonus saturošie JŠ līdzīgos analīzes apstākļos uzrāda niecīgu bioloģisko noārdīšanos, kas saskan ar literatūrā atrodamo informāciju par imidazolijs JŠ bioloģisko noārdīšanos un toksiskumu [1, 12 - 15]. Literatūrā ir minēts, ka, nosakot BSP<sub>5</sub> alkilimidazolijs JŠ aerobā ūdens vidē, ir novērots, ka aerobās baktērijas cieš no „šūnu stresa”. Tas nozīmē, ka šo jonu šķīdumu klātbūtne inhibē inokulēto mikroorganismu oksidēšanas un vairošanās procesus, ja salīdzina ar references vielu - D-glikozi tajos pašos apstākļos, kas kalpo mikroorganismiem kā barības un enerģijas avots. Kā iespējamais baktēriju „šūnu stresa” cēlonis ir minēts JŠ augstais toksiskums (LC<sub>50</sub> < 100 mg/L), kuros, pieaugot alkilaizvietotāja ķēdes garumam, ievērojami palielinās to toksiskums (bioloģiskā aktivitāte) [78]. Salīdzinot alkilimidazolijs un piridīnijs JŠ (**58**, **59**) ietekmi uz aerobajām baktērijām ar references vielu (2.11. tabula, ieraksts 15), ir novērota līdzīga tendence - jonu šķīdumu klātbūtne inhibē mikroorganismu aktivitāti, kā rezultātā tie cieš no „šūnu stresa”. No augstāk minētā var secināt, ka mūsu pētīto JŠ (**50a-50d**, **51a-51d**, **52a-52d**) akūtā toksiskuma ietekme bioloģiskās noārdīšanās procesā ir niecīga, jo tie praktiski nav toksiski (LC<sub>50</sub> > 1000 mg/L). Šis fakts liek domāt, ka testējamo JŠ klātbūtne aerobajā ūdens vidē neinhibē mikroorganismu aktivitāti, bet, visticamāk, kalpo aerobajām baktērijām kā barības un enerģijas avots, līdzīgi kā references viela.

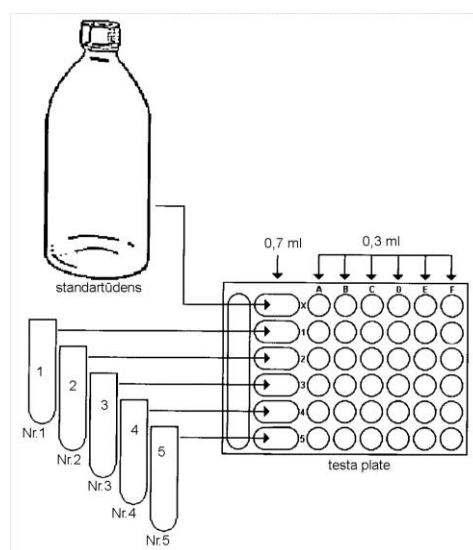
Tādēļ pētītos (2-hidroksietil)amonija karboksilātus var uzskatīt par „zaļiem šķīdinātājiem”, jo tie bioloģiski viegli noārdās, neradot piesārņojumu apkartējā vidē. Ķīmiskā un bioloģiskā skābekļa patēriņa mērījumus palīdzēja izpildīt ķīmijas inžiniere A.Brīdiņa, par ko autore viņai izsaka visdziļāko pateicību.

**Toksiskuma noteikšana.** JŠ kā „zaļo šķīdinātāju” izmantošanas lietderīgumu nosaka fakts, ka tie nav gaistoši, salīdzinot ar organiskajiem šķīdinātājiem, un, iespējams, ir mazāk toksiski. Pētītie

JŠ pēc uzbūves ir līdzīgi dabas vielai holīnam. Kā zināms, holīns bioloģiski noārdās un nav toksisks, un tas ļauj cerēt, ka mūsu pētītie aizvietotie amonija karboksilāti arī būs maz toksiski vai arī nebūs toksiski nemaz. Pētīto JŠ akūtā toksiskuma tests ar saldūdens planktonu rotiferiem (*Brachionus calyciflorus*) ir veikts, lai eksperimentāli noteiktu bioloģisko aktivitāti. Tādējādi pētīto JŠ toksiskuma ietekme uz rotiferiem (virpotājiem) ir novērtēta, izmantojot biotestu ROTOXKIT F, kurš adaptēts pēc standarta [148]. Testēšanas dzīvnieciņu (virpotāju) audzēšanai no cystām un testējamo JŠ (50a-d, 50a-d, 52a-d) paraugu atšķaidīšanai pagatavo standartšķīdumu no koncentrētu sāļu šķīdumiem (NaHCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> un KCl). Virpotāju audzēšanu no cystām veic 1 dienu pirms toksiskuma testa uzsākšanas. Testa plates audzēšanas iedobē iepilda 2 mL standartšķīduma un ieber cystas no pudelītes. Tad testa plati cieši nosedz ar parafilmas loksni un inkubē nepārtrauktā apgaismojumā 16 - 18 h (skat. 2.6. att.)



2.6. att. Virpotāju (testēšanas organismu) audzēšanas vispārīgā shēma no cystām



2.7. att. Testa plates aizpildīšanas vispārīgā shēma

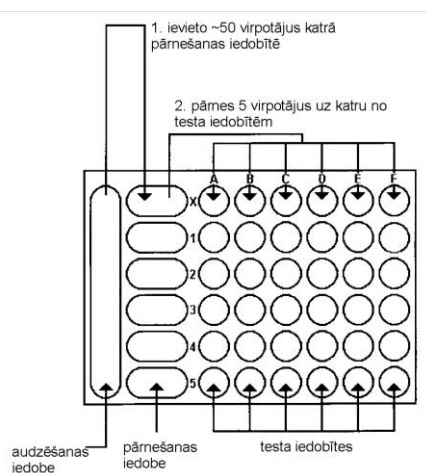
Pēc tam pagatavo JŠ paraugus dažādās koncentrācijās pēc atšķaidīšanas metodes, lai noteiktu to toksiskuma apgabalus. Kā piemērs ir dots JŠ - (2-hidroksietil)amonija laktāta (52a) šķīduma atšķaidīšanas shēma (2.12. tabula).

Testējamā JŠ (52a) atšķaidīšanas shēma

Mēģenes Nr.	Atšķaidījums, %	c <sub>(52a)</sub> , mg/L
5	100 %	1800
4	50 %	900
3	25 %	225
2	12,5 %	27
1	6,25 %	2

Testa plati pēc virpotāju audzēšanas aizpilda ar kontroles (apzīmē ar X) un testējamās vielas šķīdumiem pēc atšķaidīšanas shēmas (2.12.tabula) virzienā no mazākās (Nr.1.) koncentrācijas uz lielāko (Nr.5.), kā parādīts 2.7. attēlā. Savukārt pagatavoto standartšķīdumu izmanto virpotāju mirstības kontrolmērījumiem kontroles rindā kā tukšo paraugu.

Jāatzīmē, ka svarīgākais posms toksiskuma noteikšanas gaitā ir virpotāju pārvešana uz testa iedobēm - jāveic 2 h laikā pēc to izaudzēšanas no cystām. Šo procesu veic zem mikroskopa ar mikropipeti pēc shēmas, kas parādīta 2.8.attēlā.



2.8. att. Virpotāju pārvešanas vispārīgā shēma uz testa iedobēm

Aizpildītās testa plates pārsedz ar parafilmas sloksnīti, uzliek vāciņu un inkubē 24 h 25 °C temperatūrā. Pēc inkubēšanas testa plati novieto zem mikroskopa un katrā no tās iedobēm saskaita mirušos un dzīvos organismus, sākot ar testa kontroles iedobītēm. Ja virpotāju mirstība kontroles rindā pārsniedz 10 %, tad tests nav izdevies un to nepieciešams atkārtot. Mirstību aprēķina kā mirušo un kopējo virpotāju attiecību, izteiktu procentos, pēc 2.16. vienādojuma.

$$\text{Mirstība (\%)} = \frac{n_{\text{mir.v.sk.}}}{n_{\text{kop.v.sk.}}} \cdot 100 \quad (2.16)$$

kur:  $n_{\text{mir.v.sk.}}$  – mirušo virpotāju skaits visās sešās testa iedobītēs pie attiecīgās testējamā šķīduma koncentrācijas;  
 $n_{\text{kop.v.sk.}}$  – kopējais pārnesto virpotāju skaits visās sešās testa iedobītēs pie attiecīgās testējamā šķīduma koncentrācijas.

Uzskatāmībai 2.13.tabulā ir atspoguļots JŠ (52a) eksperimentāli noteiktais akūtā toksiskuma diapazons un virpotāju mirstība.

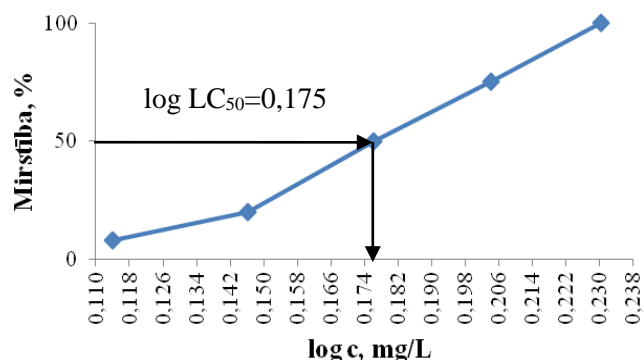
2.13.tabula

**Eksperimentāli noteiktais akūtā toksiskuma diapazons JŠ (52a)**

c, mg/L	Virpotāju skaits testa iedobītēs	A	B	C	D	E	F	Kopā	Mirstība, %
<b>0*</b>	$n_{\text{mir.v.sk.}}$	0	0	0	0	0	0	0	<b>0</b>
	$n_{\text{kop.mir.v.sk.}}$	5	4	5	5	5	5	29	
<b>1300</b>	$n_{\text{mir.v.sk.}}$	5	5	4	5	4	4	27	<b>100</b>
	$n_{\text{kop.mir.v.sk.}}$	5	5	4	5	4	4	27	
<b>1400</b>	$n_{\text{mir.v.sk.}}$	2	4	3	5	4	3	21	<b>75</b>
	$n_{\text{kop.mir.v.sk.}}$	5	4	4	5	5	5	28	
<b>1500</b>	$n_{\text{mir.v.sk.}}$	1	2	3	3	3	3	15	<b>50</b>
	$n_{\text{kop.mir.v.sk.}}$	5	5	5	5	5	5	30	
<b>1600</b>	$n_{\text{mir.v.sk.}}$	1	0	0	3	1	0	5	<b>20</b>
	$n_{\text{kop.mir.v.sk.}}$	4	5	6	3	3	4	25	
<b>1700</b>	$n_{\text{mir.v.sk.}}$	0	0	0	1	1	0	2	<b>8</b>
	$n_{\text{kop.mir.v.sk.}}$	4	5	4	5	5	3	26	

\*Tukšais paraugs, kas nesatur testējamo vielu.

Letālo koncentrāciju ( $LC_{50}$ ) nosaka, izmantojot grafisko interpolācijas metodi. No grafika nolasa  $LC_{50}$  vērtību (koncentrācija, kas letāla 50% testa dzīvnieku), izteiktu mg/L [59]. JŠ (52a)  $LC_{50}$  noteikšana ar grafisko interpolācijas metodi ir attēlota 2.9. attēlā. Kā redzams, tad grafiski nosaka letālās koncentrācijas logaritmu ( $\log c$  vai  $\log LC_{50} = 0,175$ ) pie virpotāju mirstības, kas atbilst 50%. Lai vieglāk būtu izvērtēt petīto JŠ akūtā toksiskuma skaitliskās vērtības, tad no letālās koncentrācijas logaritma ( $\log LC_{50}$ ) pāriet uz masas koncentrāciju ( $c$  vai  $LC_{50} = 1496$  mg/L).



2.9.att. log LC<sub>50</sub> eksperimentālā noteikšana JŠ (52a) ar grafisko interpolācijas metodi, uz rotifera *Brachionus calyciflorus* pēc 24 h inkubēšanas 25 °C temperatūrā

2-Hidroksietilamonija karboksilātu eksperimentāli noteiktās LC<sub>50</sub> vērtības un to drošības intervāli aprēķināti (pēc 2.1., 2.2. un 2.3 vienādojumiem pie 95 % ticamības līmeņa) un apkopoti 2.14. tabulā.

Piemērs JŠ (52a):

$$\bar{x}_{52a} = \frac{1496 + 1537}{2} = 1517 \text{ mg/L}$$

$$S_{nLC_{50}} = \sqrt{\frac{(1517 - 1496)^2 + (1517 - 1537)^2}{2(2 - 1)}} = 20 \text{ mg/L};$$

$$\Delta LC_{50} = 4,3 \cdot 20 \text{ mg/L} = 88 \text{ mg/L}$$

2.14.tabula

(2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ akūtais toksiskums, kas noteikts ar rotiferu *Brachionus calyciflorus*

Nr.p. k.	JŠ	LC <sub>50</sub> , mg/L	Nr.p. k.	JŠ	LC <sub>50</sub> , mg/L	Nr.p. k.	JŠ	LC <sub>50</sub> , mg/L
1.	50a	5885 ± 54	5.	51a	1149 ± 54	9.	52a	1517 ± 88
2.	50b	5119 ± 114	6.	51b	8580 ± 63	10.	52b	14250 ± 107
3.	50c	7313 ± 27	7.	51c	6061 ± 45	11.	52c	78000 ± 160
4.	50d	2755 ± 135	8.	51d	10317 ± 90	12.	52d	74000 ± 130

Eksperimentāli noteiktās JŠ letālās koncentrācijas (LC<sub>50</sub>) vērtības ir izvērtētas saskaņā ar Hodža un Sternera (1956) toksiskuma skalu [149]. Pēc šīs skalas organisko savienojumu akūto toksiskumu klasificē sekojošā veidā:

- < 10 mg/L – ārkārtīgi toksiski;
- 10 – 100 mg/L – ļoti toksiski;
- 100 – 1000 mg/L – nedaudz toksiski;



- > 1000 mg/L – nav toksiski.

Videi draudzīgo JŠ letālo koncentrāciju ( $LC_{50}$ ) vērtības tiešām ir no 1000 – 10000 mg/L (2.13.tabula, ieraksts 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9) un pat augstākas par 10000 mg/L (2.13.tabula, ieraksts 8, 10, 11, 12). Mūsu izvirzītais pieņēmums ir pierādīts, ka (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ patiešām ir „zaļie šķīdinātāji”, jo viegli noārdās un praktiski nav toksiski. Salīdzinot savā starpā (2-hidroksietil)amonija karboksilātus ar imidazolija rindas sāļu JŠ un organiskajiem šķīdinātājiem, jāatzīmē, ka to akūtais toksiskums pieaug rindā: (2-hidroksietil)amonija JŠ (**50a-d**, **51a-d**, **52a-d**) < organiskie šķīdinātāji < 1,3-dialkilimidazolija JŠ. 1,3-Dialkilimidazolija JŠ augsto toksiskumu galvenokārt nosaka to alkilaizvietotāju ķēdes garums [13, 51, 54, 78].

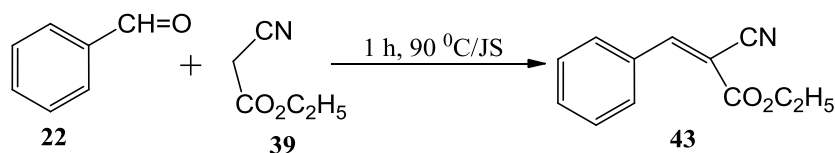
### **2.3. Videi draudzīgo jonu šķīdumu izmantošana par šķīdinātājiem un katalizatoriem vienkāršās kondensācijas reakcijās**

Literatūrā ir maz apskatīta jonu šķīdumu izmantošana tandēmā par katalizatoru un šķīdinātāju organisko vielu pārvērtībās. Tomēr organiskajā sintēzē JŠ parasti lieto vai nu kā katalizatorus vai kā šķīdinātājus, bet katru atsevišķi, nevis tandēmā. Tāpēc rodas jautājums, vai mūsu pētīto JŠ pielietošana tandēmā var kalpot kā alternatīva sekmīgākai kondensācijas reakciju norisei, tādējādi mazinot nepieciešamību pēc organisko šķīdinātāju un katalizatoru izmantošanas.

Lai noskaidrotu kondensācijas reakciju norises likumības pētāmo JŠ vidēs, kā izpētes objektus izvēlējamies sekojošus karbonilsavienojumus: no aldehīdu saimes aromātisko benzaldehīdu, bet no ketonu vides - cikloheksanonu. Pētījām šo karbonilsavienojumu kondensācijas reakcijas ar dažām CH-skābēm. Darbā ir novērtētas dažādu veidu ietekmes uz kondensācijas produktu veidošanās ātrumu un reģioselektivitāti – (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ spēja sadarboties tandēmā kā šķīdinātājam un katalizatoram, to ūdens šķīdumu pH vērtību jeb pseido-pH, kopējās polaritātes, JŠ katjona un anjona ietekmes. Jāatzīmē, ka kondensācijas reakcijās par katalizatoriem lieto bufervielas atkarībā no reaģentu uzbūves un katalizatora spējas nodrošināt optimālāko vides pH, kas katrai kondensācijas reakcijai ir atšķirīgs. Savukārt JŠ nav iespējams izmērīt vides pH, tāpēc darbā ir izvirzīts pieņēmums, ka pētīto JŠ pH varētu būt stipri līdzīgs bufervielām ūdens vidē. Tā ļauj domāt fakts, jo pētīto JŠ kopējās polaritātes vērtības ir tuvas ūdens polaritātei. Tāpēc darbā turpmāk ir izmantots apzīmējums „pseido-pH” – JŠ ūdens šķīdumu pH vērtības, kuru vienīgā jēgā ir iespēja JŠ salīdzināt savā starpā.

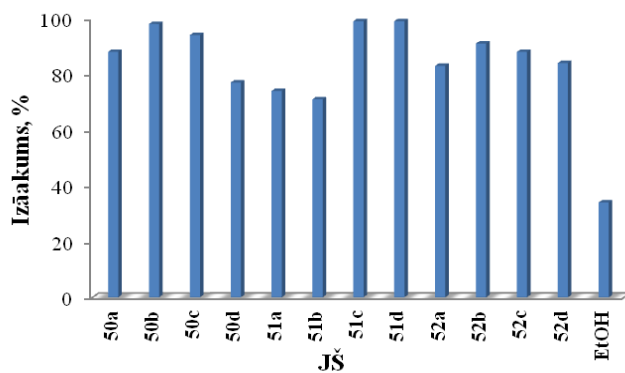
### 2.3.1. Knēvenāgela kondensācijas reakcijas

**Benzaldehīda kondensācija ar etilciānoacetātu.** Jaunāko laiku literatūrā ir pieminēta etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta (**43**) iegūšana hidroksialkilamonija rindas JŠ vidē, tos lietojot kā katalizatorus [88]. Pētītā JŠ (**51a**) kā katalizatora izmantošana benzaldehīda (**22**) kondensācijas reakcijā ar CH-skābi (**39**) ir uzrādījusi augstu katalītisko aktivitāti, izolējot produktu (**43**) ar gandrīz kvantitatīviem iznākumiem (> 98%). Toties maz ir informācijas par šo JŠ (**50a-50d**, **51a-51d**, **52a-52d**) izmantošanu Knēvenāgela kondensācijas reakcijā (2.10. att.) vienlaikus kā katalizatoru un šķīdinātāju (reakcijas vidi). Tāpēc tika pārbaudīta etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta (**43**) iegūšanas iespēja benzaldehīda kondensācijas reakcijā ar etilciānoacetātu, kas sekmīgi arī noris organiskā šķīdinātāja vidē [150]. Reakciju veicām (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ vidē bez jebkāda cita katalizatora pievienošanas, lai pārbaudītu pētīto JŠ spēju darboties tandēmā kā šķīdinātājam ar spēju nodrošināt noteiktu vides pH un kā katalizatoram ar JŠ raksturīgajām skābes-bāzes katalītiskajām īpašībām.



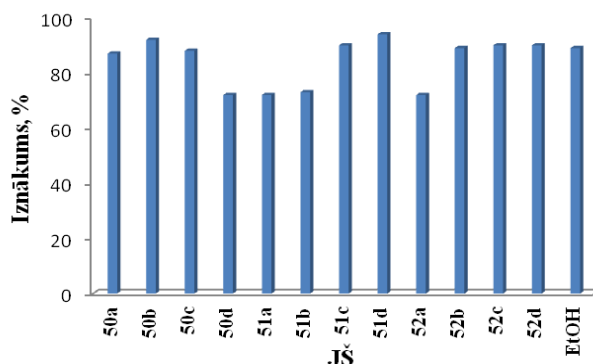
#### 2.10.att. Benzaldehīda kondensācija ar etilciānoacetātu (2-hidroksietil)amonija JŠ vidēs

Knēvenāgela kondensācijas reakciju veicot paaugstinātā temperatūrā, iegūst produktu (**43**) ar augstiem iznākumiem (2.11.att.). Salīdzinot savā starpā produkta (**43**) iznākumus pētītajos JŠ ar tā iznākumiem EtOH vidē bez katalizatora izmantošanas, ir redzams, ka šajos jonu šķīdumos (**50a-50d**, **51a-51d**, **52a-52d**) iznākumi ir 2 – 3 reizes augstāki nekā EtOH vidē.



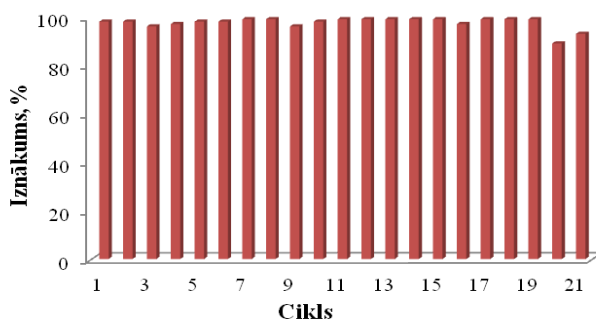
2.11.att. Etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta (**43**) iznākumi bez cita katalizatora lietošanas pētītajos JŠ - formiātos (50a-50d), acetātos (51a-51d), laktātos (52a-52d) pēc 1 h 90 °C (molārā attiecība – benzaldehīds : etilciānoacetāts : JŠ = 1 : 1 : 2) un EtOH vidē (molārā attiecība – benzaldehīds : etilciānoacetāts : etanols = 1 : 1 : 4)

Lai novērtētu katalizatora lomu šajā kondensācijas reakcijā, nākošajā eksperimentu sērijā etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta (**43**) sintēze tika veikta, lietojot katalizatoru – glicīnu gan JŠ, gan EtOH vidēs. Novērotais apliecina, ka JŠ lietošanas gadījumā papildus katalizatora – glicīna pievienošana dod tikai nenožīmīgu produkta iznākuma pieaugumu (2.12.att.). Turpretī EtOH vidē ir vērojama pretēja aina – produkta iznākumi ir palielinājušies par ~2,5 reizēm. Tādējādi ir noskaidrots, ka etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta (**43**) sintēzē videi draudzīgie JŠ – (2-hidroksietil)amonija karboksilāti ir vienlīdz efektīvi katalizatori ar skābes-bāzes katalītiskajām īpašībām kā glicīns, kas atbilst arī literatūrā [88] minētajam par JŠ (**51a**) piemītošo katalītisko aktivitāti. Turpretīniecīgo produkta (**43**) iznākumu pieaugumu JŠ vidē varētu skaidrot ar reakcijas vides kopējo pseido-pH ietekmi uz katalizatora glicīna skābes-bāzes katalītiskajām īpašībām. Organiskā šķīdinātājā, tādā kā EtOH, katalizatora glicīna izmantošana ir daudz efektīvāka nekā pētīto JŠ gadījumā, jo tas nodrošina nepieciešamo reakcijas vides pseido-pH, kas ir neitrāla (pH~7). Glicīns neitrālā šķīdinātāja (etanols, pH ~ 7) vidē veido betaīnu, kas darbojas kā katalizators ar skābes-bāzes katalītiskajām īpašībām, uzrādot augstu katalītisko aktivitāti kondensācijas reakcijās (2.12. att.). Šim novērojumam galvenokārt ir praktiska nozīme, jo reakcijas sekmīgai izpildei kā alternatīvu var lietot JŠ – (2-hidroksietil)amonija karboksilātus kā reakcijas vides un katalizatoru tandēmu, mazinot nepieciešamību pēc organisko šķīdinātāju un jebkādu papildus katalizatoru izmantošanas.

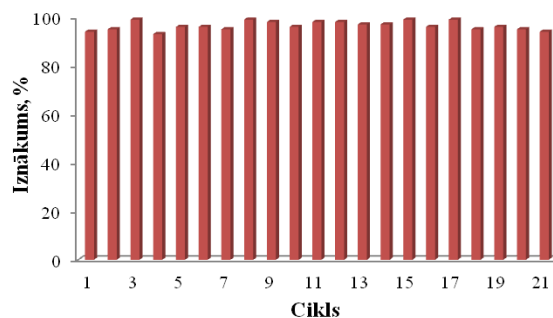


2.12.att. Etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta (**43**) iznākumi ar katalizatoru - glicīnu pētītajos JŠ - formiātos (**50a-d**), acetātos (**51a-d**), laktātos (**52a-d**) pēc 1 h 90 °C (molārā attiecība – benzaldehīds : etilciānoacetāts : JŠ : glicīns = 1 : 1 : 2 : 0,2) un EtOH (molārā attiecība – benzaldehīds : etilciānoacetāts : etanols : glicīns = 1 : 1 : 4 : 0,2)

Literatūrā ir arī pieminēta (2-hidroksietil)amonija acetāta (**51a**) vairākkārtēja izmantošana par katalizatoru Knēvenāgela kondensācijas reakcijā starp benzaldehīdu un etilciānoacetātu, kur tā atkārtotās lietošanas iespēja ir demonstrēta līdz 5 reizēm, izolējot produktu (**43**) ar augstiem iznākumiem (> 98%) [88]. Šeit jāatzīmē, ka literatūrā aprakstītajos JŠ atkārtotas lietošanas gadījumos produkts no reakcijas maisījuma tiek izolēts, ekstrahējot ar organisko šķīdinātāju, tādu kā dietilēteri vai etilacetātu, bet lietotais JŠ tiek rūpīgi attīrīts, žāvējot pazeminātā spiedienā pēc katra lietošanas cikla [89, 91]. Turpretī mūsu pētījumos ir eksperimentāli parādīts, ka produkta (**43**) ekstrahēšana no reakcijas maisījuma ar organisko šķīdinātāju (dietilēteri) dod iespēju šos JŠ (**50b**, **52b**) izmantot atkārtoti kā šķīdinātājus un katalizatorus vairāk nekā 21 reizi [127 - 129]. Salīdzinot literatūrā minēto produkta izolēšanu un tai sekojošo JŠ attīrīšanu ar mūsu izstrādāto procedūru, var teikt, ka abām kopējs ir produkta izolēšanas veids, bet būtiskākā atšķirība ir JŠ reģenerēšanā. Kā redzams, tad no pētītajiem JŠ (**50b**, **52b**) bez papildus attīrīšanas tiek iegūts praktiski tīrs reakcijas produkts (pamatvielas saturs  $\geq 99\%$ , GH/MS) ar atzīstami augstiem iznākumiem (2.13., 2.14.att.).



2.13.att. JŠ - bis-(2-hidroksietil)amonija formiāta (**50b**) atkārtotas lietošanas cikls etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta (**43**) sintēzē



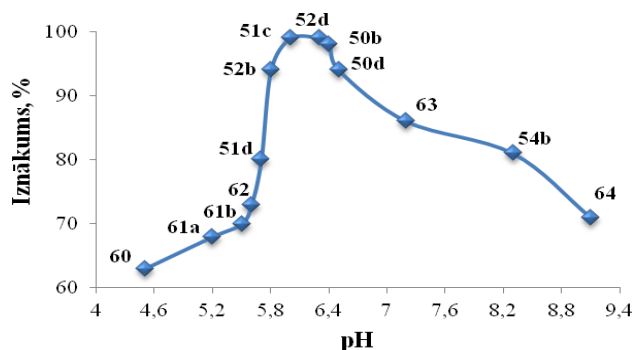
2.14.att. JŠ – bis-(2-hidroksietil)amonija laktāta (52b) atkārtotas lietošanas cikls etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta (43) sintēzē

Tāpat izstrādātās procedūras galvenās priekšrocības, salīdzinājumā ar parastām Knēvenāgela kondensācijām, ir sekojošas:

- 1) kondensācijas produkta izolēšana no JŠ vides ir ātra un vienkārša, produktu ekstrahējot ar organisko šķīdinātāju, tādu kā dietilēteri;
- 2) metode ļauj pētītos JŠ izmantot kā šķīdinātājus un katalizatorus atkārtoti vismaz 21 reizi;
- 3) samazinās parasto organisko šķīdinātāju patēriņš, nav nepieciešams aprēķināt katalizatora un šķīdinātāja stehiometrisko attiecību;
- 4) nav nepieciešama šo JŠ papildus attīrīšana un žāvēšana, jo izolē praktiski tīru produktu ar augstiem iznākumiem;
- 5) nelielais ūdens (mitruma) daudzums JŠ vidē nemazina to spēju sadarboties tandēma kā šķīdinātājam ar maz mainīgu pseido-pH vērtību un katalizatoram ar skābes-bāzes katalītiskajām īpašībām;
- 6) (2-hidroksietil)amonija karboksilāti kaplo kā “zaļie šķīdinātāji” un ir draudzīgi apkārtējai videi, jo tie viegli sadalās un praktiski nav toksiski.

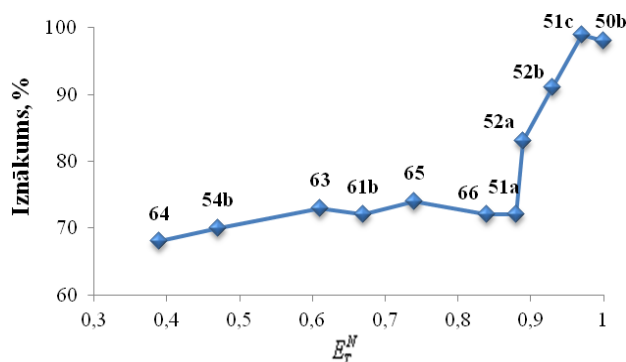
Aplūkojot pseido-pH vērtības lietotajos JŠ, kas eksperimentāli noteiktas (2-hidroksietil)amonija sāļu ūdens šķīdumiem, radās iespēja pārbaudīt, vai tās patiešām kaut kādā veidā ietekmē produkta iznākumu. Savā starpā ir salīdzināti jonu šķīdumi ar dažādām pseido-pH vērtībām, pH apgabalā no 4,5 – 9,1, neņemot vērā JŠ uzbūvi. Jāatzīmē, ka augsti reakcijas produkta - etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta (43) iznākumi ir iegūti diezgan šaurā pH intervālā: 5,8 – 6,4 (skat. 2.15.att.). Tādējādi novērotā sakarība starp etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta iznākumiem un pētīto pseido-pH apgabalu rāda, ka vāji skāba vide ir daudz labvēlīgāka sintēzei nekā citāda. Optimālās pseido-pH vērtības ir nedaudz skābākas nekā pH vērtības molekulārajiem šķīdinātājiem, piemēram,

etanolam. Šeit vietā atgādināt, ka etanola vidē produkta (**43**) iznākums bija pieticīgs (34 %, noteikts ar GH), ja netika lietots kāds cits katalizators, piemēram, glicīns.



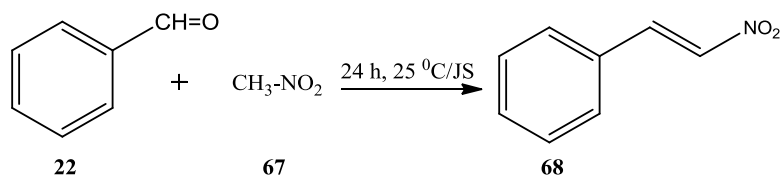
2.15.att. Pētīto JŠ pseido-pH ietekme uz etil-2-ciāno-3- fenilpropenoāta (**43**) iznākumu pēc 1 h 90 °C; apzīmējumi: **60** – 1,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts; **61a** – 1-etil-3-metilimidazolijs jodīds; **61b** – 1-etil-3-metilimidazolijs etānsulfāts; **62** – bis-(2-hidroksietil)amonija benzoāts; **51d** – tris-(2-hidroksietil)amonija metilamonija acetāts; **52b** – bis-(2-hidroksietil)amonija laktāts; **51c** – tris-(2-hidroksietil)amonija acetāts; **52d** – tris-(2-hidroksietil)amonija laktāts; **50b** – bis-(2-hidroksietil)amonija formiāts; **50d** – tris-(2-hidroksietil)amonija formiāts; **63** – 1-butil-3-metilimidazolijs bromīds; **54b** – 1- metilimidazolijs laktāts; **64** – tetrabutilamonija bromīds

Aplūkojot pētīto JŠ kopējo polaritāti, raksturotu ar to  $E_T^N$  konstantēm, radās iespēja izvērtēt šķīdinātāja polaritātes ietekmi uz produkta iznākumu. Savā starpā salīdzinātie jonu šķidrums ir piemeklēti pēc šķīdinātāju polaritātes skalas, arī šoreiz neņemot vērā to uzbūvi, bet apspriežot vienīgi vides kopējās polaritātes vērtības, no nepolāras līdz ļoti polārai videi. Vērtējot polaritātes ietekmi uz produkta **43** iznākumu, ir skaidri saskatāms, ka, palielinoties  $E_T^N$  vērtībām, produkta iznākumi pieaug par 10 – 30% (skat. 2.16.att.). No tā izriet, ka reakcijas norisi veicinās tie pētītie JŠ (**51c**, **50b**, **52b**, **52a**), kuru kopējās polaritātes vērtības (0,89 – 1,00) ir tuvākas ūdens (1,00) polaritātei, nekā mazāk polārie jonu šķidrums (**51a**, **66**, **65**, **61b**, u.tt.).



2.16.att. Pētīto JŠ polaritātes ietekme uz izolētā etil-2-ciāno-3- fenilpropenoāta (43) iznākumu pēc 1 h 90 °C; apzīmējumi: 64 – tetrabutilamonija bromīds; 54b – metilimidazolijs laktāts; 63 - 1-butil-3-metilimidazolijs bromīds; 61b – 1-etil-3-metilimidazolijs etilsulfāts; 65 – butilamonija formiāts; 66 – 1-heptilpiridīnija bromīds; 51a – (2-hidroksietil)amonija acetāts; 52a - (2-hidroksietil)amonija laktāts; 52b - bis-(2-hidroksietil)amonija laktāts; 51c - tris-(2-hidroksietil)amonija acetāts; 50b - bis-(2-hidroksietil)amonija formiāts

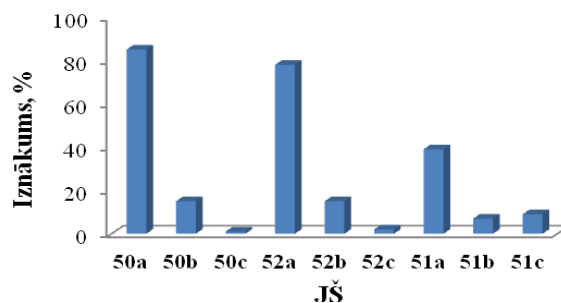
**Benzaldehīda kondensācija ar nitrometānu.** Līdzīgā veidā tika apskatīta arī *beta*-nitrostirola (68) iegūšana benzaldehīda (22) kondensācijas reakcijā ar CH-skābi – nitrometānu (67) (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ vidē, bet šoreiz sintēzi veicot istabas temperatūrā bez papildus katalizatoru izmantošanas (2.17.att.). Reakcijas produktu (68) izolē no reakcijas maisījuma, izšķīdinot jonu šķīdumu ūdenī. Izolētā produkta (68) iznākumi sasniedza 90% labākajos reakcijas apstākļos.



2.17.att. Benzaldehīda kondensācija ar nitrometānu (2-hidroksietil)amonija JŠ vidēs

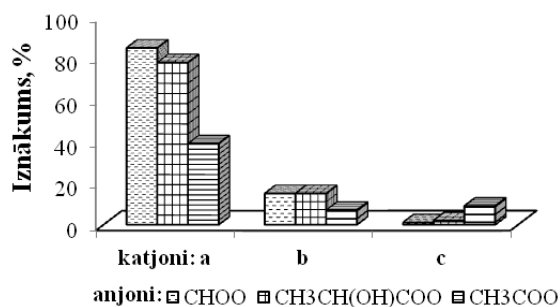
Šeit gan jāatzīmē, ka kondensācijas reakcijas produktu – *beta*-nitrostirolu (68) ar augstiem iznākumiem iegūst vienīgi mono-(2-hidroksietil)amonija karboksilātu vidē (50a, 52a, 51a). Div- un trīs-aizvietotos (2-hidroksietil)amonija karboksilātos (50b -c, 51b – c, 52b – c) produkta iznākumi (68) ir niecīgi (2.18.att.). Jāpiebilst, ka Knēvenāgela kondensācijas reakciju veicot pētīto JŠ vidē paaugstinātā temperatūrā (90 °C), reakcijas produktu izolēt neizdodas, bet gan iegūst cietu vielu ar augstu kušanas temperatūru (> 250 °C), kas nešķīst ūdenī un daudzos polāros un nepolāros šķīdinātājos. Literatūrā [151] ir aprakstīta analoga situācija, veicot *beta*-nitrostirola sintēzi klasiskos apstākļos bez papildus katalizatoru izmantošanas. No reakcijas maisījuma arī izolē augsti kūstošu cietu vielu, kas galvenokārt veidojas blakus notiekošo pārvērtību rezultātā - *beta*-nitrostirols (68)

trimerizējas par 1,3,5-trīs-aizvietotajiem arēniem vai polimēriem [152].



2.18.att. *beta* – Nitrostirola (68) iznākumi pētītajos JŠ - formiātos (50a-c), acetātos (51a-c), laktātos (52a-c) pēc 24 h 25 °C (molārā attiecība - benzaldehīds : nitrometāns : JŠ = 1 : 1 : 2)

*beta*-Nitrostirola 68 iznākumi pētītajā kondensācijas reakcijā ir atkarīgi no lietoto JŠ struktūras (skat. 2.19.att.). Salīdzinot šīs JŠ struktūras, var secināt, ka lielāku ietekmi uz reakcijas produkta iznākumu uzrāda JŠ, kas satur mono - aizvietoto 2-hidroksietilamīnu (50a, 51a, 52a) nekā vairāk aizvietotie div- un trīs-(2-hidroksietil)amonija karboksilāti (50b-c; 51b-c; 52b-c).



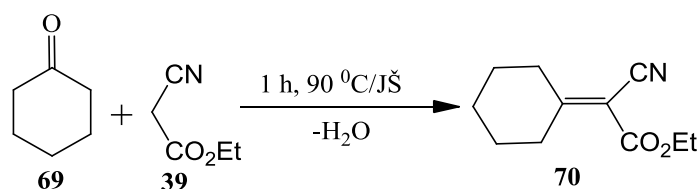
2.19.att. Pētīto JŠ katjona un anjona ietekme uz *beta* - nitrostirola (68) iznākumiem pēc 24 h 25 °C; katjoni: a – 2-hidroksietilamonija jons, b – bis-(2-hidroksietil)amonija jons, c – trīs-(2-hidroksietil)amonija jons)

Augsti kūstošas cietas vielas galvenokārt veidojas, kad kondensācijas reakciju veic bis- vai trīs-(2-hidroksietil)amonija karboksilātu vidē. Tas nozīmē, ka videi draudzīgie JŠ ar sazarotiem amonija katjoniem nav labvēlīgi reakcijas norisei, lai izolētu tīru reakcijas produktu. Visticamāk, ka šie JŠ kaut kādā mērā veicina tālāku *beta*-nitrostirola (68) pārveidošanos tā trimēros vai polimēros, kā minēts literatūrā [152]. Tādēļ, šo blakus produktu – polimēru vai trimēru tālāka pētīšana nav veikta. Novērotais liek domāt, ka pētīto JŠ katalītiskā aktivitāte *beta*-nitrostirola sintēzē pieaug sekojošā rindā: 50c; 52c; 51c < 50b; 52b; 51b < 50a; 52a; 50a, attiecīgi.



Izvērtējot (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ vides pseido-pH un kopējās polaritātes ietekmi uz reakcijas produkta (**68**) iznākumu, jāsecina, ka līdzīga aina arī ir vērojama etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta (**43**) gadījumā. Jāatzīmē, ka *beta*-nitrostirolu ar augstiem iznākumiem iegūst relatīvi šaurā pseido-pH vērtību diapazonā: 6,5 – 6,8, attiecīgi (skat. 4.pielikumu). Tādējādi, *beta*-nitrostirola sintēzes norisei daudz labvēlīgāka ir vāji skāba vai neitrāla vide. Savukārt produktu (**68**) ar augstiem iznākumiem arī iegūst relatīvi šaurā kopējās polaritātes diapazonā (0,89 – 0,94), attiecīgi (skat. 4.pielikumu). No augstāk minētā izriet, ka pētītie JŠ ir vairāk polārāki nekā tradicionālie šķīdinātāji Knēvenāgela kondensācijas reakcijās, kā piemēram, etanols (0,65) vai metanols (0,76).

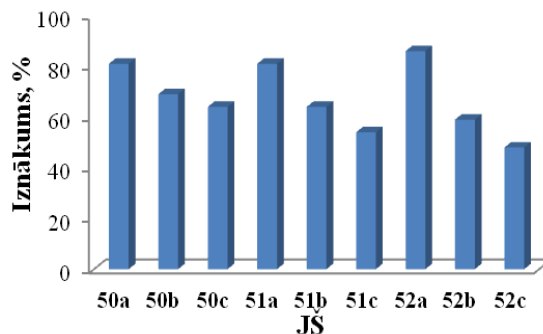
**Cikloheksanona kondensācija ar etilciānoacetātu.** Nākošajā eksperimentu sērijā tika apskatīta etil-2-ciāno-2-cikloheksilidēnacetāta (**70**) iegūšana Knēvenāgela kondensācijas reakcijā starp ketonu - cikloheksanonu (**69**) un etilciānoacetātu (**39**) paaugstinātā temperatūrā bez papildu katalizatoru izmantošanas, lai pārbaudītu lietoto JŠ spēju sadarboties tandēmā kā šķīdinātājam un katalizatoram arī ketonu kondensācijas reakcijās. 2.20. attēlā ir parādīta kondensācijas produkta (**70**) iegūšanas reakcija literatūrā [153, 154] aprakstītā cikloheksanona (**68**) pārvērtības piemērā.



#### 2.20.att. **Cikloheksanona un etilciānoacetāta Knēvenāgela kondensācija (2-hidroksietil)amonija JŠ vidēs**

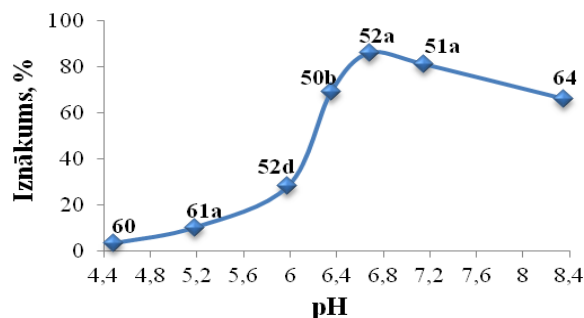
Reakcijas produkta (**70**) rašanās selektivitāte šajos eksperimentos noteikta ar GH, bet produkta struktūra pierādīta ar MS metodi. Kondensācijas produkts (**70**) pēc konsistences ir gaiši dzeltena eļļa. Savienojuma (**70**) iznākumi JŠ vidē ir robežās no vidējiem līdz ļoti labiem (skat. 2.21.att.). Novērotais liek domāt, ka lietoto JŠ struktūras līdzība ar amonija sāļiem, tādiem kā amonija acetāts, glicīns u.c., un JŠ piemītošās amfiprotiskās īpašības ir noteicošās augstu produkta iznākumu sasniegšanai. Šīs īpašības ļauj tos vienlaikus izmantot kā efektīvus katalizatorus un šķīdinātājus. Cikloheksanona (**69**) kondensācijas reakcija ar etilciānoacetātu (**39**) notiek pietiekoši ātri mono aizvietoto amonija sāļu (**50a, 51a, 52a**) vidēs atšķirībā no div- un trīsaizvietotajiem amonija sāļiem (**50b-50c, 51b-51c, 52b-52c**). Novērotais vedina domāt, ka aizvietoto amonija katjonu skābums no vienas puses un stēriskie traucējumi div- un trīsaizvietotajos amonija katjonos no otras

puses ir nelabvēlīgas ietekmes kondensācijas reakcijā. Novērotie produkta (**70**) iznākumi pētītajos JŠ pieaug šādā secībā: **50c, 51c, 52c < 50b, 51b, 52b < 50a, 51a, 52a**. Šī tendence uzskatāmāk ir parādīta 2.21.attēlā.



2.21.att. Etil-2-ciāno-2-cikloheksilidēnacetāta (**70**) iznākumi pētītajos JŠ – formiātos (**50a-50c**), acetātos (**51a-51c**), laktātos (**52a-52c**) pēc 1 h 90 °C (molārā attiecība – cikloheksanons (**69**) : etilciānoacetāts (**39**) : JŠ = 1 : 1 : 2)

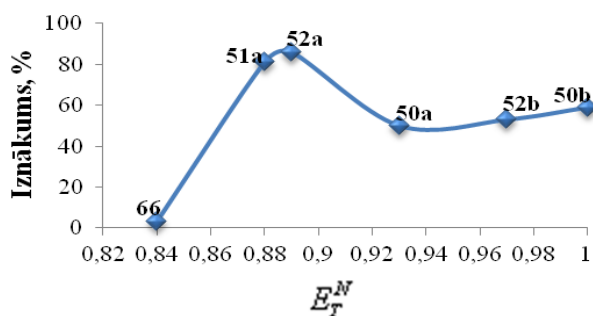
Etil-2-ciāno-2-cikloheksilidēnacetātu (**70**) ar augstiem iznākumiem iegūst relatīvi šaurā jonu šķidrums pseido-pH vērtību diapazonā (6,6 – 7,2) līdzīgi tam, kas tika novērots iepriekš apskatītās Knēvenāgela kondensācijas reakcijās (skat. 2.15.att. un 4.pielikumu). Šeit der atzīmēt, ka pētītā reakcija labāk noritēs neitrālā vai vāji skābā vidē, veidojot produktu ar augstiem iznākumiem (81 – 86%) (2.22.att.).



2.22.att. Pētīto JŠ pseido-pH uz etil-2-ciāno-2-cikloheksilidēnacetāta (**70**) iznākumu pēc 1 h 90 °C. Apzīmējumi: **64** – tetrabutilamonija bromīds, **51a** - (2-hidroksietil)amonija acetāts; **52a** - (2-hidroksietil)amonija laktāts; **50b** - bis-(2-hidroksietil)amonija formiāts; **52d** - tris-(hidroksimetil)metilamonija laktāts; **61a** – 1-etil-3-metilimidazolijs jodīds; **60** – 1,3-dimetilimidazolijs dimetilfosfāts

Tris-(hidroksimetil)metilamonija (TRIS) sāļu (**50d, 51d, 52d**) lietošanas gadījumā ir konstatēts, ka to kā šķīdinātāju izmantošanas iespējas ir ierobežotas. Vispirms, grūtības rada produkta izolēšana no reakcijas maisījuma, jo TRIS sāļi pēc sildīšanas paaugstinātā temperatūrā ļoti

strauji sacietē. Otrkārt, cikloheksanona kondensācijas reakcija ar etilciānoacetātu norit sliktāk, iespējams, JŠ telpisko traucējumu dēļ. Izolētā produkta (**70**) iznākums JŠ (**52d**) vidē ir pieticīgs (~ 28%, noteikts ar GH, skat. 2.22. att.).

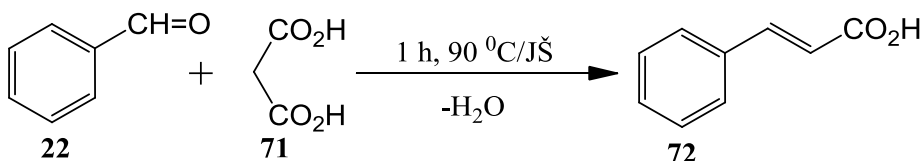


**2.23.att. Pētīto JŠ polaritātes ietekme uz etil-2-ciāno-2-cikloheksilidēnacetāta (**70**) iznākumu pēc 1 h 90 °C. Apzīmējumi: 50b - bis-(2-hidroksietil)amonija formiāts; 52b - bis-(2-hidroksietil)amonija laktāts; 52a - (2-hidroksietil)amonija laktāts; 50a - 2-hidroksietilamonija formiāts; 51a - (2-hidroksietil)amonija acetāts; 66 – 1-heptilpiridīnija bromīds**

Pētīto JŠ kopējās polaritātes ietekme uz produkta (**70**) iznākumu uzskatāmāk ir parādīta 2.23.attēlā. Vērtējot polaritātes ietekmi, ir skaidri saskatāms, ka, pieaugot JŠ kopējai polaritātei ( $\epsilon_T^N > 0,91$ ), iznākums samazinās par 20 – 30%. Toties savā starpā salīdzinot jonu šķīdumus ar hidrofobu (**66**) un hidrofilu (**51a**) vidi, var atzīmēt, ka nelielās atšķirības JŠ  $\epsilon_T^N$  vērtībās rada būtiskas izmaiņas produkta (**70**) iznākumos. Piemēram, JŠ (**66**) vidē produkta iznākums ir ļoti zems (~ 3%) nekā JŠ (**51a**) vidē (81%). Tādēļ nav grūti saskatīt, ka vidējas polaritātes JŠ (**51a**, **52a**) šajā kondensācijā ir labāk piemēroti, lai sasniegtu augstākus produkta iznākumus, nekā ļoti polāri (hidrofili) vai maz polāri (hidrofobi) JŠ.

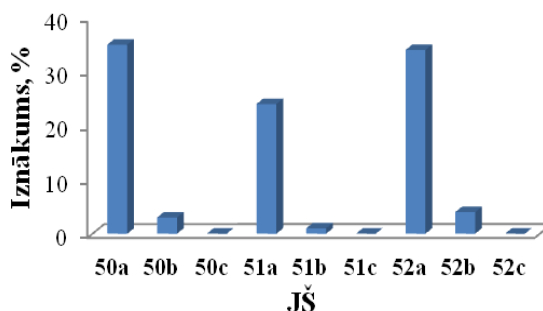
### 2.3.2. Dēbnera kondensācijas reakcija

Kā trešais pētījuma objekts tika izvēlēta 3-fenilpropēnskābes (kanēļskābes, **72**) iegūšana benzaldehīda (**22**) kondensācijas reakcijā ar malonskābi (**71**) pētīto JŠ vidē, lai to salīdzinātu ar reakciju organisko šķīdinātāju vidē [155]. Pētījuma mērķis bija noskaidrot (2-hidroksietil)amonija JŠ (**50a - 50c**, **51a - 51c**, **52a - 52c**) spēju sadarboties tandēmā kā šķīdinātājiem ar maz mainīgu vides pH un katalizatoriem ar skābes – bāzes katalītiskajām īpašībām. Dēbnera kondensāciju veicām paaugstinātā temperatūrā bez piridīna, piperidīna vai citu katalizatoru pievienošanas (2.24.att.).



2.24.att. **3-Fenilpropēnskābes (kaneļskābes, 72) sintēze Dēbnera kondensācijas reakcijā (2-hidroksietil)amonija JŠ vidēs**

Nesen ir ziņots par kondensācijas produkta (72) iegūšanu bez jebkāda organiskā šķīdinātāja lietošanas, sintēzi veicot maigos reakcijas apstākļos – istabas temperatūrā ar (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ (51a) kā katalizatoru. Ķīniešu autoru eksperimentos tika noskaidrots, ka šādos maigos reakcijas apstākļos sintēze nenotiek un lietotais JŠ (51a) nedarbojas kā katalizators [87]. Mūsu laboratorijā sintēzi (2.24.att.) veicot ar šo JŠ (51a) vienlaikus kā šķīdinātāju un katalizatoru bargākos reakcijas apstākļos (paaustinātā temperatūrā), reakcija notiek, bet izolētā produkta (72) iznākumi nav īpaši augsti (2.25.att.). Reakcijas produkta tīrība noteikta ar GH, bet struktūra pierādīta ar MS metodi. Savstarpēji salīdzinot kondensācijas produkta iznākumus pētītajos JŠ (50a-50c, 51a-51c, 52a-52c), var teikt, ka 3-fenilpropēnskābes sintēzē efektīvāk tandēmā darbojas monoizvietotie (50a, 51a, 52a) nekā div- (50b, 51b, 52b) un trīsaizvietotie (50c, 51c, 52c) amonija sāļi. Kā redzams, tad JŠ (50b, 51b, 52b) gadījumā produkts tiek iegūts ar visai zemiem iznākumiem, bet jonu šķīdumos - 50c, 51c, 52c - reakcija praktiski nenotiek nemaz. Šos niecīgos kondensācijas produkta iznākumus varētu skaidrot ar pētīto JŠ spēju veidot spēcīgas ūdeņraža saites ar reakcijas dalībniekiem, it īpaši malonskābi (71), kas pieaug šādā rindā: 50a, 51a, 52a < 50b, 51b, 52b < 50c, 51c, 52c.

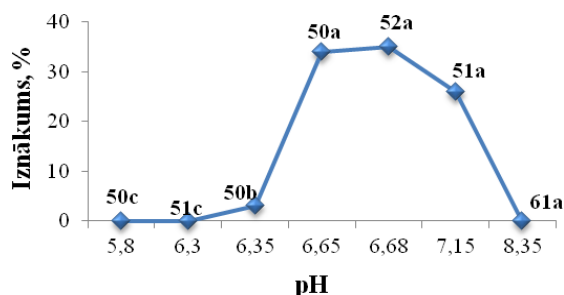


2.25.att. **3-Fenilpropēnskābes (72) iznākumi pētītajos JŠ - formiātos (50a-c), acetātos (51a-c), laktātos (52a-c) pēc 1 h 90 °C (molārā attiecība - benzaldehīds : malonskābe : JŠ = 1 : 1,2 : 2)**

Benzaldehīda kondensāciju ar malonskābi visbiežāk veic organiskā šķīdinātājā – piridīnā katalizatora piperidīna klātbūtnē, izolējot reakcijas produktu (72) ar augstiem iznākumiem. Šeit vietā atzīmēt, ka produkta izolēšana no reakcijas maisījuma pēc šādas procedūras ir darbietilpīgs process.

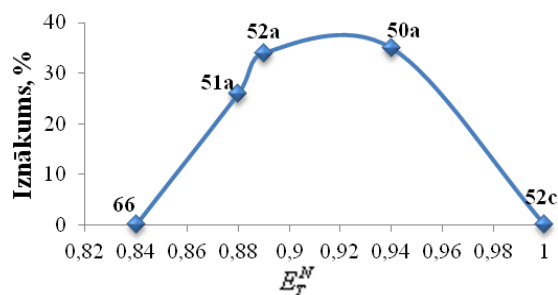
Turpretī izolēt produktu (**72**) no JŠ (**50a**, **51a**, **52a**) vides ir neparasti viegli. Reakcijas maisījumu sajaucot ar ūdeni, ātri rodas produkta nogulsnes. Tā ir būtiska priekšrocība, salīdzinājumā ar sintēzi piridīna vidē, kur izolēšanas procesā vēl tiek lietota k.HCl lielā pārākumā. Šeit jāpiebilst, ka 3-fenilpropēnskābes sintēze monoizvietotajos (2-hidroksietil)amonija karboksilātos ir apkārtējai videi draudzīgāka, jo izolēšanas gaitā rodas mazāk atkritumu nekā reakcijās, kuras izpilda organiskajos šķīdinātājos, un it sevišķi piridīnā [156].

Vērtējot JŠ pseido-pH ietekmi uz produkta iznākumu, ir jāatzīmē, ka nelielās atšķirības JŠ pH vērtībās rada būtiskas izmaiņas produkta (**72**) iznākumā (2.26.att.). Izrādās, ka vāji skāba vide (pH robežu apgalbā no 6,65 – 6,68) ir labākais JŠ (**50a**, **52a**) pseido-pH līmenis, lai sasniegtu augstākos kondensācijas produkta (**72**) iznākumus. To varētu skaidrot galvenokārt ar šo JŠ **50a** un **52a** karboksilātanjonu labvēlīgo ietekmi uz reaģējošām vielām un reakcijas pārejas stāvokli.



2.26.att. **Pētīto JŠ pseido-pH ietekme uz 3-fenilpropēnskābes (**72**) iznākumu pēc 1 h 90 °C. Apzīmējumi: 50a – (2-hidroksietil)amonija formiāts; 51a – (2-hidroksietil)amonija acetāts; 52a – (2-hidroksietil)amonija laktāts; 50b – bis-(2-hidroksietil)amonija formiāts; 51c – tris-(2-hidroksietil)amonija acetāts; 50c – tris-(2-hidroksietil)amonija formiāts; 61a – 1-etil-3-metilimidazolijs jodīds**

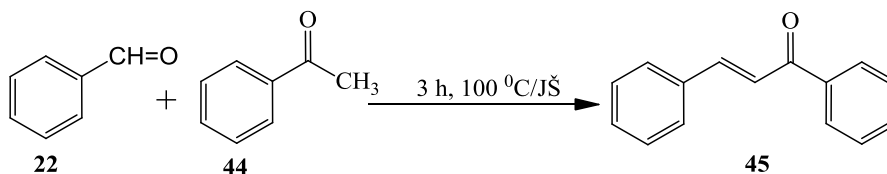
Aplūkojot pētīto JŠ kopējās polaritātes ietekmi uz produkta (**72**) iznākumu, ir skaidri saskatāms, ka nelielās atšķirības  $E_T^N$  vērtībās atstāj būtisku iespaidu uz to arī šajā reakcijā. Eksperimenti JŠ vidēs rāda, ka Dēbnera kondensācijas apstākļiem labāk piemēroti ir vidējas polaritātes JŠ (**50a**, **52a**) nekā ļoti ( $E_T^N=1,00$ ) vai mazāk polāri JŠ ( $E_T^N=0,84$ ). Kā redzams 2.27.attēlā, reakcija nenotiek ļoti hidrofilajos JŠ (**52c**), kuru  $E_T^N$  vērtības ir tuvas ūdens polaritātei (1,00), hidrofobajos vai mazāk polāros JŠ, piemēram, 1-heptil-piridīnija bromīdā (**66**).



2.27.att. JŠ polaritātes ietekme uz 3-fenilpropēnskābes (72) iznākumu pēc 1 h 90 °C; 50a – (2-hidroksietil)amonija formiāts; 51a – (2-hidroksietil)amonija acetāts; 52a – (2-hidroksietil)amonija laktāts; 52c – tris-(2-hidroksietil)amonija laktāts; 66 – 1-heptilpiridīnija bromīds

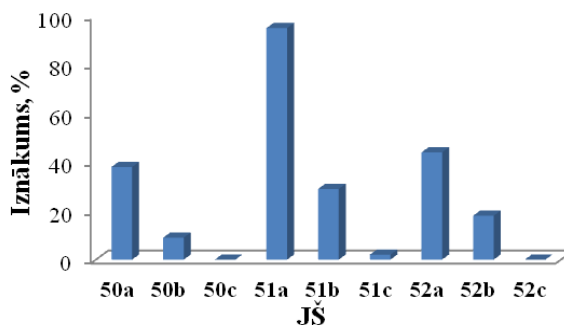
### 2.3.3. Klaizena-Šmita kondensācijas reakcija

1,3-Difenil-2-propēnonu (halkonu, (45)) parasti iegūst Klaizena-Šmita kondensācijas reakcijā starp karbonilsavienojumiem un CH-skābēm bāzes vai skābes klātbūtnē molekulāros šķīdumos [157 - 159]. Mūsu eksperimentos halkona (45) sintēze ir veikta pētīto JŠ vidēs, paaugstinātā temperatūrā bez papildus katalizatoru izmantošanas, pārbaudot pētīto JŠ spēju darboties tandēmā (2.28.att.).



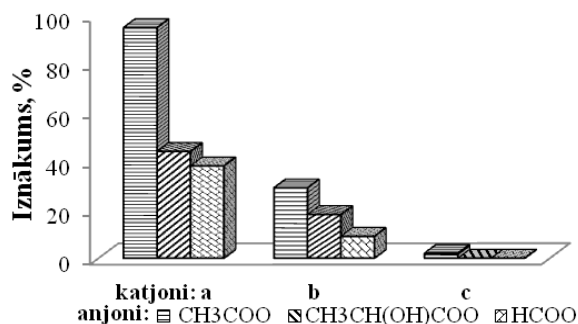
2.28.att. Klaizena-Šmita kondensācijas reakcija (2-hidroksietil)amonija JŠ vidēs

2.29. attēlā ir atspoguļoti halkona iznākumi (2-hidroksietil)amonija karboksilātos (50a-50c, 51a-51c, 52a-52c). Kā redzams, halkona iznākumi ir robežās no zemiem līdz ļoti labiem. Kondensācijas produktu (45) ar visaugstāko iznākumu (95%) iegūst (2-hidroksietil)amonija acetāta (51a) vidē.



2.29.att. 1,3-Difenil-2-propēn-1-ona (45) iznākumi JŠ - formiātos (50a-c), acetātos(51a-c), laktātos (52a-c) pēc 3 h 100 °C (molārā attiecība - benzaldehīds : acetofenons : JŠ = 1 : 1 : 2 )

Lai izskaidrotu šīs būtiskās atšķirības halkona iznākumos, tika salīdzināti eksperimentāli iegūtie dati atkarībā no hidrofilo JŠ struktūras, proti, izmantotā katjona un anjona uzbūves (2.30.att.).



2.30.att. Salīdzinoša pētīto JŠ struktūras ietekme uz halkona (45) iznākumiem pēc 3 h 100 °C; katjoni: a – 2-hidroksietilamonija jons, b – bis-(2-hidroksietil)amonija jons, c – tris-(2-hidroksietil)amonija jons

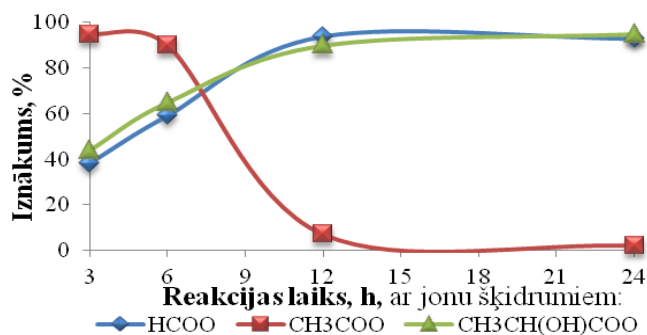
Kā redzams 2.30. attēlā, halkona iznākumi pieaug šādā pētīto JŠ secībā: 50c, 51c, 52c < 50b, 51b, 52b < 50a, 51a, 52a. Palielinoties aizvietotāju skaitam pie slāpekļa atoma amīnos (48a < 48b < 48c), pieaug (2-hidroksietil)amonija jonu aciditāte rindā: a < b < c. Secīgi samazinās skabākus katjonus saturošo (2-hidroksietil)amonija karboksilātu katalītiskā efektivitāte un halkona iznākumi (2.15.tabula). Analogi samazinoties šo JŠ karboksilātanjonu bazicitātei rindā: acetāti > laktāti > formiāti, likumsakarīgi samazinās JŠ anjonu katalītiskā aktivitāte un produkta iznākumi (skat. 2.15.tabula, 2.30.att.).

**JŠ struktūru veidojošo skābju un bāzu konstantes [145]**

Nr.p.k.	Amīns/skābe	pK <sub>a</sub>
1.	Monoetanolamīns	9,50
2.	<i>bis</i> -etanolamīns	8,88
3.	<i>tris</i> -etanolamīns	7,76
4.	Skudrskābe	3,77
5.	L-pienskābe	3,86
6.	Etiķskābe	4,75

Tādējādi tieši (2-hidroksietil)amonija acetāts (**51a**) kalpo kā visefektīvākais katalizators šajā kondensācijas reakcijā ar vislabākām skābes – bāzes katalītiskajām īpašībām, kas ļauj izolēt halkonu ar augstu iznākumu (95%).

Lai labāk izprastu lietoto JŠ, it īpaši div- un trīs-aizvietoto amonija karboksilātu izmantošanas iespējas un ietekmi uz reakcijas norisi, pētījām produkta veidošanās ātrumu atkarībā no reakcijas laika, JŠ katjona aciditātes un karboksilātanjonu bazicitātes.

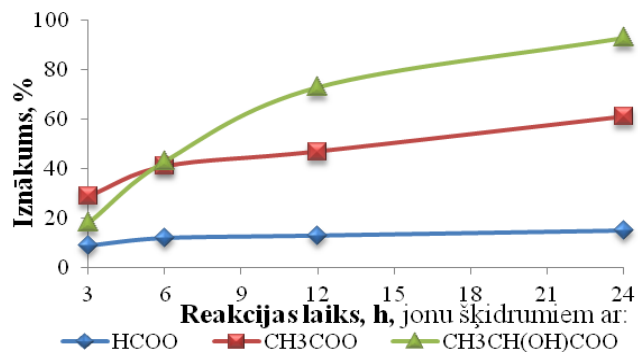


**2.31.att. (2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ (50a, 51a, 52a) karboksilātanjonu struktūras ietekme uz halkona (45) iznākumu 100 °C temperatūrā, kur katjons – (2-hidroksietil)amonija jons (a)**

Izvērtējot 2.31. attēlā iegūtos rezultātus, redzams, ka, palielinot reakcijas laiku, produkta (**45**) iznākumi pētītos JŠ **50a**, **52a** pieaug par 20 – 50%, bet JŠ **51a** –strauji samazinās līdz 2%, attiecīgi pēc 12 un 24 h. Pagarinot reakcijas laiku, pieaug gan laktāta un formiāta kā vājākas bāzes (salīdzinot ar acetāta anjonu), gan (2-hidroksietil)amonija katjonam kā vājākas skābes katalītiskā ietekme gan uz reaģējošām vielām, gan reakcijas lēnākās stadijas pārējas stāvokli. Tātad monoizvietotais amonija laktāts (**52a**) un formiāts (**50a**) darbojas vienlīdz efektīvi kā katalizatori ar skābes-bāzes katalītiskajām īpašībām un ir labi šķīdinātāji, ja pagarina reakcijas laiku. Toties novēroto fenomenu JŠ **51a** vidē varētu skaidrot analogi kā *beta*-nitrostirola (**68**) gadījumā. Halkona (**45**) sintēzi veicot paaugstinātā temperatūrā 24 h, reakcijas produktu izolēt neizdodas, bet gan iegūst dzeltenu, cietu

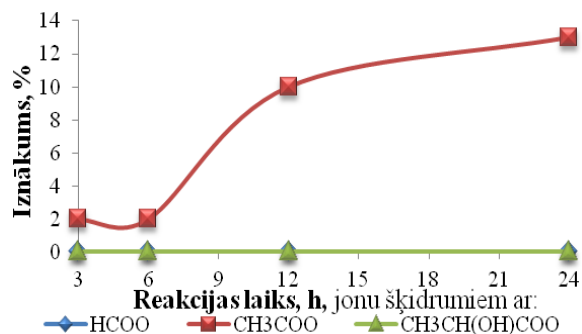


vielu ar augstu kušanas temperatūru ( $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Radusies viela ir raibs produktu maisījums, kas satur savienojumus ar lielām molmasām, par ko liecina AESH/MS analīzes dati. Novērotais liek domāt, ka, pagarinot reakcijas laiku, JŠ **51a** vide kļūst ļoti labvēlīga tālāko halkona pārvērtību sekmīgai norisei, veidojot trimērus vai polimērus, kā minēts literatūrā [152].



2.32.att. *bis*-(2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ (**50b**, **51b**, **52b**) anjonu struktūras ietekme uz halkona (**45**) iznākumu  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrā, kur katjons – *bis*-(2-hidroksietil)amonija jons (**b**)

Līdzīgā veidā izvērtējot 2.32. attēlā sakopotos datus, var teikt, ka produkta (**45**) iznākumi pieaug, pagarinot reakcijas laiku. Ja kā vidi (reizē šķīdinātāju un katalizatoru) lieto *bis*-(2-hidroksietil)amonija laktātu (**52b**), iznākumi pieaug par 35 – 75%, ja acetātu (**51b**) - par 10 - 20%, toties formiāta (**50b**) gadījumā iznākumi laikā praktiski nemainās. Šos atšķirīgos halkona (**45**) iznākumus varētu skaidrot ar to, ka, pieaugot JŠ katjona (**b**) aciditātei salīdzinot ar JŠ katjonu (**a**), un samazinoties karboksilātanjonu bazicitātei, samazinās šī JŠ (**50b**) katalītiskā aktivitāte un spēja darboties tandēmā. Tātad divaizvietotais amonija formiāts (**50b**) nav īsti piemērota vide halkona sintēzē, salīdzinot ar acetātu un laktātu.

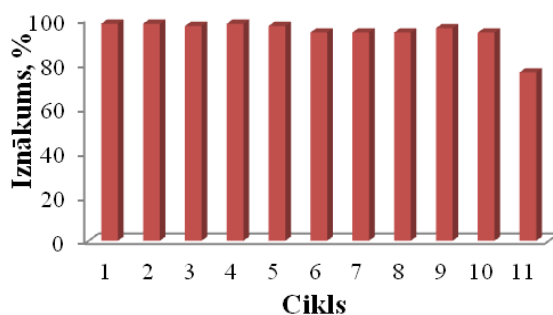


2.33.att. *tris*-(2-Hidroksietil)amonija rindas JŠ (**50c**, **51c**, **52c**) anjonu struktūras ietekme uz halkona (**45**) iznākumu  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrā, kur katjons – *tris*-(2-hidroksietil)amonija jons (**c**)

Tālākos pētījumos ir noskaidrots, ka lietotie trīsaizvietotie amonija karboksilāti (**50c-52c**) arī nav īsti piemērota vide Klaizena-Šmita kondensācijas reakcijā, pat pagarinot reakcijas laiku. Kā

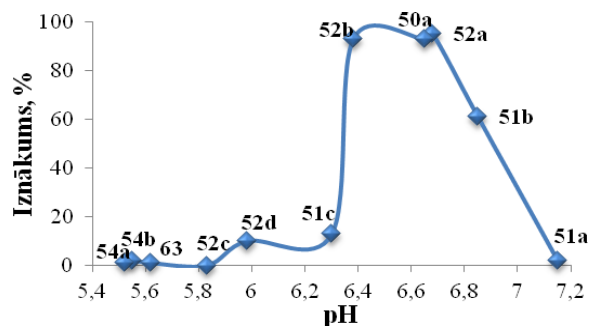
redzams 2.32.attēlā, *tris*-(2-hidroksietil)amonija formiāta (**50c**) un laktāta (**52c**) vidē reakcija nenotiek nemaz, bet acetāta (**51c**) vidē hromatogrāfiski noteiktie un izolētie produkta iznākumi ir visai zemi. Pētīto JŠ salīdzinājums atklāj divas tendences: divaizvietotais (2-hidroksietil)amonija formiāts (**50b**) un acetāts (**51b**), kā arī visi trīsaizvietotie amonija karboksilāti (**50c-52c**) nav piemēroti šķīdinātāji (reakcijas vide) halkona (**45**) sintēzē. Aizvietoto amonija sāļu atšķirīgā aciditāte un karboksilātanjonu bāziskums, stēriskie traucējumi div- un trīsaizvietotajos amonija katjonos, visticamāk, ir atbildīgi par novēroto fenomenu.

No pētītajiem JŠ halkona sintēzē kā katalizators-šķīdinātājs visefektīvāk darbojās (2-hidroksietil)amonija acetāts (**51a**), kura izmantošana ir ļāvusi uzlabot iepriekš lietoto halkona sintēzes metodiku, padarot to daudz efektīvāku. Produktu (**45**) izolē ar augstiem iznākumiem bez papildus attīrīšanas. Reakcijas laiku samazina līdz 3 h, izslēdzot gan katalizatoru, gan organisko šķīdinātāju izmantošanu. Tādējādi halkona sintēze ir kļuvusi apkārtējai videi draudzīgāka [128, 129].



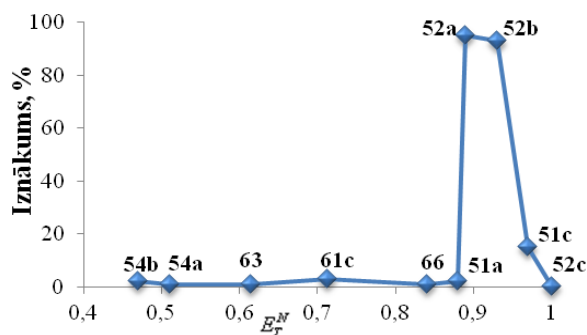
#### 2.34.att. JŠ – (2-hidroksietil)amonija acetāta (**51a**) atkārtotas lietošanas cikls halkona (**45**) sintēzē

Kondensācijas reakcijas produkta (**45**) izolēšana no JŠ ir iespējama divos veidos: 1) izšķīdinot JŠ ūdenī un produktu atdalot; 2) ekstrahējot produktu no reakcijas maisījuma ar organisko šķīdinātāju. Halkona (**45**) ekstrahēšana no reakcijas maisījuma ar dietilēteri dod iespēju JŠ izmantot atkārtoti vairāk nekā 11 reizes bez JŠ papildus attīrīšanas. (2-Hidroksietil)amonija acetāta (**51a**) atkārtotas lietošanas rezultāti uzskatāmi ir atspoguļoti 2.34.attēlā.



2.35.att. Pētīto JŠ pseido-pH ietekme uz 1,3-difenilpropēn-1-ona (45) iznākumiem pēc 24 h 100 °C; 51a – (2-hidroksietil)amonija acetāts, 51b – bis-(2-hidroksietil)amonija acetāts, 52a - (2-hidroksietil)amonija laktāts, 50a - (2-hidroksietil)amonija formiāts, 52b – bis-(2-hidroksietil)amonija laktāts, 51c – tris-(2-hidroksietil)amonija acetāts, 52d - tris-(hidroksimetil)metilamonija laktāts, 52c – tris-(2-hidroksietil)amonija laktāts, 63 - 1-butil-3-metilimidazolijs bromīds, 54b – 1-metilimidazolijs laktāts, 54a – 1-metilimidazolijs formiāts.

Papildus ir novērtēta JŠ pseido-pH ietekme uz 1,3-difenilpropēn-1-ona (45) iznākumiem gan dažādos 2-hidroksietilamonija karboksilātos (50a, 51b, 51c, 52a-52d), gan jau labi zināmos un literatūrā aprakstītos JŠ (63, 54a, 54b). Kā redzams 2.35. attēlā, halkonu ar augstiem iznākumiem iegūst relatīvi šaurā pētīto JŠ (52b, 50a, 52a) pseido-pH intervālā: 6,3 – 6,7. Tādēļ novērotā sakarība starp produkta iznākumiem un augstāk minēto pseido-pH līmeni lietotajos JŠ norāda uz to, ka vāji skāba vide ir daudz labvēlīgāka halkona (45) sintēzei nekā stipri skāba vai vāji bāziska.



2.36.att. JŠ polaritātes ietekme uz 1,3-difenilpropēn-1-ona (45) iznākumiem pēc 24 h 100 °C; 52c – tris-(2-hidroksietil)amonija laktāts, 51c – tris-(2-hidroksietil)amonija acetāts, 52a - (2-hidroksietil)amonija laktāts, 52b – bis-(2-hidroksietil)amonija laktāts, 51a - (2-hidroksietil)amonija acetāts, 66 – 1-heptilpiridīnija bromīds, 61c – 1-etil-3-metilimidazolijs metānsulfonāts, 63 – 1-butil-3-metilimidazolijs bromīds, 54b – 1-metilimidazolijs laktāts, 54a – 1-metilimidazolijs formiāts

Reakcijas vides kopējā polaritāte ir vēl viens svarīgs faktors, kas ietekmē 1,3-difenilpropēn-1-ona (45) iznākumus JŠ vidē. Iegūtie rezultāti lietoto JŠ vidēs rāda, ka mazāk polāri JŠ (52a, 52b) nekā ūdens ir labāk piemēroti, lai sasniegtu daudz augstākus produkta iznākumus nekā ļoti polāri (51c, 52c, kuriem  $E_T^N \sim 1$ ) un vidējas polaritātes JŠ (66, 61c, 63, 54b, 54a; skat. 2.36.att.).

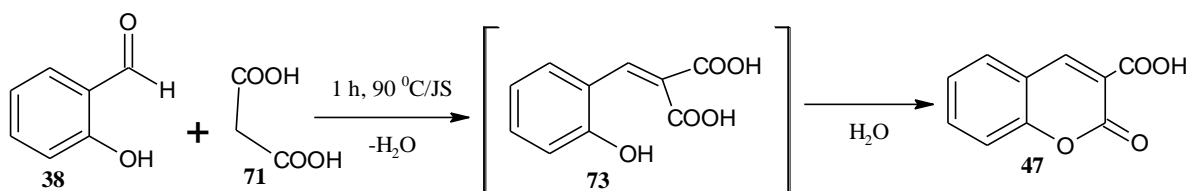
Novērtējot lietotos JŠ pēc to polaritātes, atkal šiem reakcijas apstākļiem piemērotākie šķīdinātāji ir izrādījušies 2-hidroksietilamonija laktāti (**52a** un **52b**).

## **2.4. Videi draudzīgo jonu šķīdumu izmantošana par šķīdinātājiem un katalizatoriem heterociklisko savienojumu sintēzē**

Parasti heterociklisko savienojumu veidošanās noris vairākās stadijās, pie kam dehidratācijas rezultātā izdalās ūdens. Ja heterociklu sintēzes salīdzina ar iepriekš aplūkotajām vienkāršajām kondensācijas reakcijām, var teikt, ka heterociklisko savienojumu iegūšana ir daudz sarežģītāks process, piemēram, kumarīn-3-karbonskābe veidojas divpakāpju, bet Hanča esteris - daudzpakāpju kondensācijas reakcijās.

### **2.4.1. Kumarīna atvasinājumu sintēze**

**Kumarīn-3-karbonskābe.** Kumarīni un to atvasinājumi ir svarīga heterociklisko savienojuma grupa [160]. Liels skaits dabīgo produktu satur kumarīna ciklu. Kumarīnus veiksmīgi lieto dažādu materiālu sagatavošanai par optiskajiem balinātājiem [161, 162], hromoforiem savienojumiem [163 -165]. Tos plaši arī izmanto medicīnā un bioloģiskiem pētījumiem, it īpaši, kumarīn-3-karbonskābi un citus 3-aizvietotos kumarīnus. Šie savienojumi ir uzrādījuši pretvēža iedarbību [166, 167], pretmikrobu iedarbību [168] un lipīdu līmeņa pazeminošo ietekmi [169], kā arī iespēju inhibēt acetilholīnesterāzi [170], monoamīnoksidāzi [171] un citus fermentus. Literatūrā minētajos piemēros kumarīn-3-karbonskābi iegūst *o*-hidroksibenzaldehīda (salicilaldehīda, **38**) kondensācijas reakcijā ar aktīviem metilēna savienojumiem katalizatoru klātbūtnē, tādu kā prolīns [108], dietilamīns [107], piperidīns [174], amonija vai aizvietotais amonija acetāts [172], hidrotalcīts [173] u.c. Izmanto arī toksiskos un apkārtējai videi mazāk draudzīgos gan skābos, gan bāziskos imidazola rindas JŠ [104 - 107] un organiskos šķīdinātājus [174]. Pētīto JŠ izmantošana šajā sintēzē par „zaļiem šķīdinātājiem” un vienlaikus katalizatoriem būtu alternatīva augstāk minētajām metodēm, jo tie ir bioloģiski noārdāmi un nav toksiski. Tāpēc mūsu darbā kondensācijas reakcijā (2.37.att.) *o*-hidroksibenzaldehīdu (salicilaldehīdu, **38**) un malonskābi (**71**) pārveido kumarīn-3-karbonskābē (**47**), maisot reaģentus paaugstinātā temperatūrā JŠ vidē bez jebkādu papildus katalizatoru izmantošanas.



2.37. att. *o*-Hidroksibenzaldehīda (**38**) kondensācija ar malonskābi (**71**) (2-hidroksietil)amonija JŠ vidēs

Kumarīn-3-karbonskābe (**47**) veidojas vairāku kondensācijas reakciju rezultātā. Tāpēc rodas jautājums, vai lietoto JŠ vidē radies kondensācijas starpprodukts – 2-hidroksibenzilidēnmalonskābe (**73**) spēs JŠ vidē tālāk ciklizēties, veidojot reakcijas produktu **47**. Reakcijas sākumā (2-hidroksietil)amonija karboksilātu (**51a**, **52a**) vidē novēro strauju burbuļošanu un nogulšņu rašanos. Jau dažās minūtēs kolbā rodas cieta masa, kuru tālāk neizdodas efektīvi maisīt, un tāpēc nākas izolēt produktu. Novērtējot iegūtā produkta (**47**) iznākumus reakcijas sākumā pētīto JŠ vidēs, redzams, ka heterocikliskais savienojums (**47**) rodas ar augstiem iznākumiem JŠ **51a** un **52a** vidēs, bet JŠ **50a** gadījumā - reakcija nenotiek (2.16.tabula). Produkta (**47**) tīrība (pamatvielas un piemaisījumu saturs tajā) noteikta, analizējot ar GH/MS. Noskaidrots, ka kumarīn-3-karbonskābe (**47**) satur 5 - 10% sākotnējā kondensācijas starpprodukta **73** pēc īsā maisīšanas cikla. Visticamāk, ka tik īsā laikā (3-10 min) starpprodukta (**73**) ciklizācija nav notikusi pilnīgi. Jāatzīmē, ka reakcijas laika pagarināšana, nemainot reakcijas temperatūru, būtiski palielināja savienojuma iznākumu un selektivitāti līdz pat 99%. Izvērtējot 2.16. tabulā atspoguļotos rezultātus pēc 1 h 90 °C, noteikts, ka produkta (**47**) iznākumi pieaug par 55% formiātā (**50a**), par 26% acetātā (**51a**) un 50% laktātā (**52a**), attiecīgi. Novērotais liek domāt, ka pētīto monoaiizvietoto (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ spēja sadarboties tandēmā pieaug šādā secībā **50a** < **52a** < **51a**, palielinoties JŠ karboksilātanjonu bāzicitātei.

2.16.tabula

Kumarīn-3-karbonskābes (**47**) iznākumi monoaiizvietotajos (2-hidroksietil)amonija karboksilātos JŠ (**50a**, **51a**, **52a**)

Nr.p.k.	JŠ	Iznākums, %			Selektivitāte, %*		
		3 min	10 min	60 min	3 min	10 min	60 min
1.	<b>50a</b>	0	0	55	0	0	99
2.	<b>51a</b>	65	70	91	95	96	99
3.	<b>52a</b>	30	40	88	90	95	99

\*Produkta (**47**) tīrība noteikta ar GH/MS metodi ar precizitāti ± 5%.

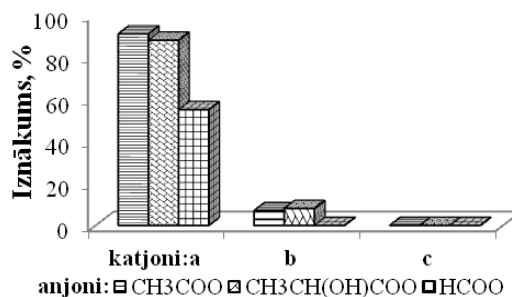
Ļoti atšķirīgu ainu novēro, ja sintēzi veic *bis*- un *tris*-(2-hidroksietil)amonija karboksilātos (**50b** - **c**; **51b** - **c**; **52b** - **c**) analogos apstākļos. Izolētā produkta iznākumi pētītos JŠ (**51b**, **52b**) ir ļoti zemi, bet **50b**, **50c**, **51c** un **52c** gadījumā reakcija nenotiek nemaz (skat. 2.17.tabulu.).

**Kumarīn-3-karbonskābes (47) iznākumi div- un trīs-(2-hidroksietil)amonija karboksilātos**

Nr.p.k.	JŠ	Produkta (47) iznākumi, %*
1.	<b>50b</b>	0
2.	<b>51b</b>	7
3.	<b>52b</b>	8
4.	<b>50c</b>	0
5.	<b>51c</b>	0
6.	<b>52c</b>	0

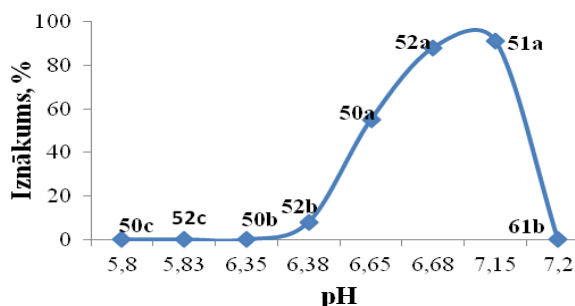
\*Produkta iznākumi pēc 1 h 90 °C.

Šī atšķirība produkta iznākumos atkarībā no lietoto JŠ uzbūves uzskatāmības uzlabošanai parādīta 2.38. attēlā, lai varētu vieglāk novērtēt JŠ izmantošanas iespējas kumarīn-3-karbonskābes sintēzē. Apskatot 2.38. attēlā apkopotos datus, redzams, ka visaugstākos produkta (47) iznākumus iegūst, ja sintēzē kā “zaļos šķīdinātājus” un vienlaikus katalizatorus izmanto monoaiizvietotos (2-hidroksietil)amonija sāļus - formiātu (**50a**), acetātu (**51a**) un laktātu (**52a**), līdzīgi tam, kas iepriekš tika novērots Klaizena-Šmita reakcijā (skat. 2.30.att.).



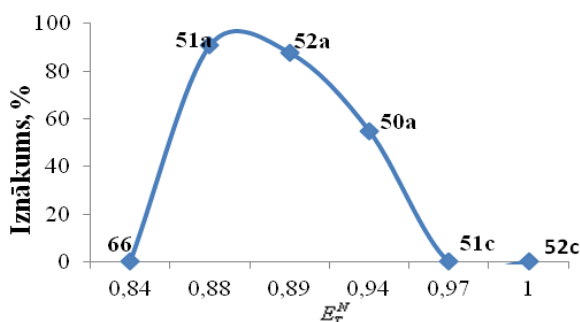
2.38.att. **Pētīto JŠ katjona un anjona ietekme uz kumarīn-3-karbonskābes (47) iznākumiem pēc 1 h 90 °C (molārā attiecība - salicilaldehīds : malonskābe : JŠ = 1 : 1,2 : 2; katjoni: a – 2-hidroksietilamonija jons, b – bis-(2-hidroksietil)amonija jons, c – trīs-(2-hidroksietil)amonija jons)**

Izvērtējot pētīto JŠ pseido-pH ietekmi uz produkta (47) iznākumu, ir skaidri saskatāms, ka tas pieaug, palielinoties reakcijas vides pH vērtībām. Tādēļ o-hidroksibenzaldehīda (**38**) kondensācijas reakciju ar CH-skābi (**71**) visslabāk ir veikta vāji skābā (**52a**) vai neitrālā (**51a**) JŠ vidē. Iepriekš teiktais uzskatāmi ir atpoguļots 2.39. attēlā.



2.39.att. Pētīto JŠ pseido-pH ietekme uz izolētās kumarīn-3-karbonskābes (47) iznākumiem pēc 1 h 90 °C. Apzīmējumi: 50a - 2-hidroksietilamonija formiāts, 51a - 2-hidroksietilamonija acetāts, 52a - 2-hidroksietilamonija laktāts; 50b - bis-(2-hidroksietil)amonija formiāts, 52b - bis-(2-hidroksietil)amonija laktāts; 50c - tris-(2-hidroksietil)amonija formiāts; 52c - tris-(2-hidroksietil)amonija laktāts; 61b – 1-etil-3-metilimidazolijs etilsulfāts

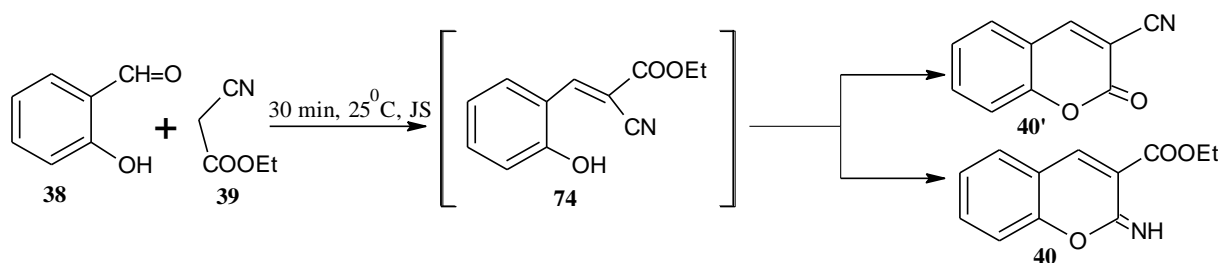
Kopējās polaritātes ietekme uz izolētā produkta (47) iznākumiem rāda, ka tie strauji samazinās, pieaugot pētīto JŠ  $E_T^N$  vērtībām (2.40.att.). Novērots, ka reakcija praktiski nenotiek ļoti polāros (51c, 52c) un vidēji polāros (66) jonu šķīdumos. Tātad lietotiem JŠ (51a, 52a) kā šķīdinātājiem piemīt vērā ņemama pozitīva ietekme šajā reakcijā. Vislabāk kumarīn-3-karbonskābe veidojas paaugstinātas polaritātes šķīdinātājos, kuru  $E_T^N$  ir robežās no 0,88 – 0,89. Zemāka un augstāka šķīdinātāja polaritāte ir izteikti nelabvēlīga no šajā darbā pētīto materiālu saimes.



2.40.att. JŠ polaritātes ietekme uz izolētās kumarīn-3-karbonskābes (47) iznākumiem pēc 1 h 90 °C. Apzīmējumi: 52a - 2-hidroksietilamonija laktāts, 50a - 2-hidroksietilamonija formiāts, 51a - 2-hidroksietilamonija acetāts, 52c - tris-(2-hidroksietil)amonija laktāts, 51c - tris-(2-hidroksietil)amonija acetāts; 66 – 1-heptilpiridīnija bromīds

No augstāk minētā izriet, ka heterocikla (47) iegūšanas senā metode ir uzlabota, lietojot (2-hidroksietil)amonija acetātu (51a) vai laktātu (52a). Tie darbojas tandēmā kā katalizatori un šķīdinātāji, kas ļauj aizstāt vides aizsardzības prasībām neatbilstošo katalizatoru un organisko šķīdinātāju izmantošanu, padarot sintēzi ātrāku, ērtāku, efektīvāku un izpildāmu maigākos reakcijas apstākļos.

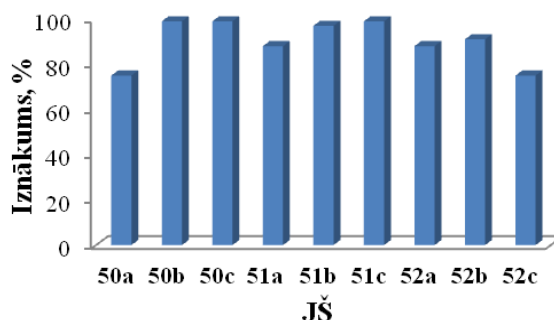
**2-Imino-2*H*-1-benzopirān-3-karbonskābes etilesteris.** Literatūrā minētajos piemēros 3-aizvietoto kumarīna atvasinājumu (**40**) iegūst *o*-hidroksibenzaldehīda (salicilaldehīda) reakcijā ar etilciānoacetātu katalizatoru klātbūtnē, tādu kā piperidīns [175], kālija vai nātrija hidroksīds [176], tetra-*n*-butilamonija hidrogēnsulfāts [177] un etilēndiamonija diacetāts [107]. Tāpat kā kumarīn-3-karbonskābes gadījumā, tā arī šajā reakcijā izmanto imidazola rindas JŠ [107] un organiskos šķīdinātājus [176, 177]. Sākotnēji 3-aizvietoto kumarīnu (**40'**) sintezējām līdzīgā veidā kā kumarīn-3-karbonskābi (2.37.att.). Gaidītais reakcijas produkts (**40'**) no reakcijas maisījuma netika izolēts, jo radās dzeltena, cieta viela – produktu maisījums, ko apliecina AEŠH analīzes dati. Tāpēc *o*-hidroksibenzaldehīda (**38**) kondensācijas reakciju ar etilciānoacetātu (**39**) veicām (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ vidē, maisot reaģentus istabas temperatūrā (maigākos apstākļos) bez papildus katalizatoru izmantošanas (2.41.att.).



**2.41.att. *o*-Hidroksibenzaldehīda (**38**) kondensācija ar etilciānoacetātu (**39**) (2-hidroksietil)amonija JŠ vidē**

Reakcijas produktu (**40**) izolē no reakcijas maisījuma, jonu šķīdumu izšķīdinot ūdenī. Pēc tam produktu attīra pārkristalizējot vai hromatogrāfiski (silikagēls, petrolēteris – etilacetāts = 3 : 2). Jāpiebilst, ka *o*-hidroksibenzaldehīda (**38**) reakcijā ar aktīvo metilēna savienojumu (**39**) istabas temperatūrā pētīto JŠ vidē veidojas Knēvenāgela kondensācijas produkts (**74**), kas tālāk ciklizējas par savienojumu (**40**), hidroksilgrupas nukleofilā uzbrukuma rezultātā ciānogrupai. Tādējādi, 3-aizvietoto kumarīna atvasinājumu – 2-imino-2*H*-1-benzopirān-3-karbonskābes etilesteri (**40**) iegūst ar ļoti labu iznākumu (skat. 2.42.att.).

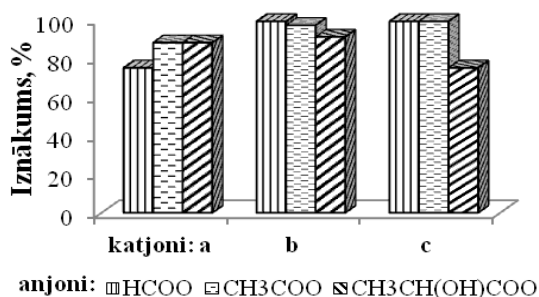




2.42.att. 2-Imino-2*H*-1-benzopirān-3-karbonskābes etilestera (40) iznākumi pētītajos JŠ - formiātos (50a-c), acetātos (51a-c), laktātos (52a-c) pēc 30 min 25 °C (molārā attiecība - salicilaldehīds : etilciānoacetāts : JŠ = 1 : 2 : 2)

Salīdzinot ar literatūrā [107] aprakstīto 3-aizvietotā kumarīna (40) sintēzi, kas veikta JŠ [bmim][BF<sub>4</sub>] vidē katalizatora klātbūtnē, lai sasniegtu augstus produkta iznākumus, mēs piedāvājam vienkāršāku metodi. Mūsu eksperimentos ir noskaidrots, ka šajā reakcijā (2.41.att.) lietotie (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ paši kalpo vienlaicīgi kā katalizatori un reakcijas vide.

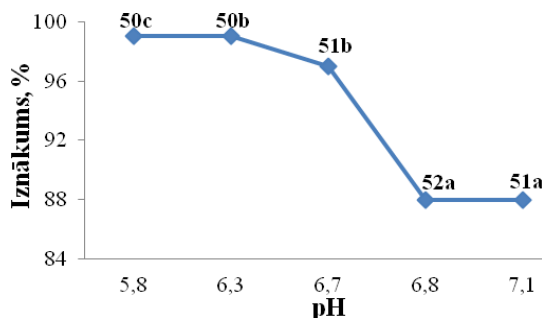
Pētīto (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ katjoni un anjoni uzrāda vienlīdz augstu efektīvāti 2-imino-2*H*-1-benzopirān-3-karbonskābes etilestera sintēzē, salīdzinot ar kumarīn-3-karbonskābi (2.38.att.). Pētīto JŠ katjonu un anjonu uzbūves ietekme uz produkta (40) iznākumu uzskatāmāk ir parādīta 2.43.attēlā.



2.43.att. Pētīto JŠ katjona un anjona ietekme uz 2-imino-2*H*-1-benzopirān-3-karbonskābes etilestera (40) iznākumiem pēc 30 min 25 °C: a – 2-hidroksietilamonija jons, b – bis-(2-hidroksietil)amonija jons, c – tris-(2-hidroksietil)amonija jons)

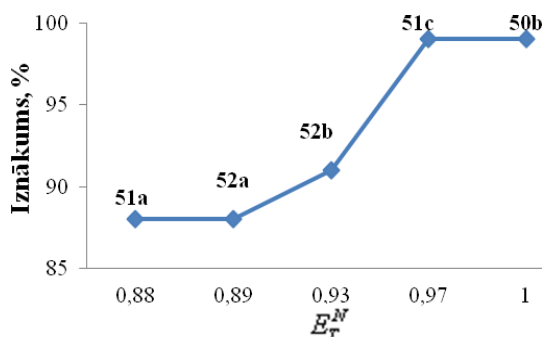
Augstus reakcijas produkta iznākumus atkal iegūst šaurā pētīto JŠ pseido-pH pagabalā: 5,8 – 6,7 (2.44.att.). Novērotā sakarība starp savienojuma (40) iznākumu un reakcijas vides pseido-pH apliecina, ka vāji skāba vide būs daudz labvēlīgāka sintēzei nekā citāda (neitrāla vai bāziska). Eksperimentāli noteiktās optimālās pseido-pH vērtības ir nedaudz skābākas nekā pseido-pH vērtības molekulārajiem šķīdinātājiem, piemēram, etanolam. Šo faktu arī apstiprina eksperiments, ka tāda

paša kumarīna (**40**) iznākums etanola vidē, par katalizatoru lietojot piperidīnu, ir diezgan pieticīgs (30 – 40%, noteikts ar GH/MS).



2.44.att. JŠ pseido-pH ietekme uz 2-imino-2H-1-benzopirān-3-karbonskābes etilestera (**40**) iznākumiem pēc 30 min 25 °C. Apzīmējumi: 51a - 2-hidroksietilamonija acetāts, 52a - 2-hidroksietilamonija laktāts; 50b - bis-(2-hidroksietil)amonija formiāts, 51b - bis-(2-hidroksietil)amonija acetāts, 50c – tris-(2-hidroksietil)amonija formiāts

2-Hidroksietilamonija rindas JŠ kopējās polaritātes ietekme uz produkta iznākumu uzskatāmāk ir parādīta 2.45.attēlā. Eksperimenti skaidri apliecina, ka ļoti polāri JŠ ir daudz piemērotāki 3-aizvietotā kumarīna atvasinājuma sintēzei nekā vidēji polāri vai nepolāri JŠ. 3-Aizvietotā kumarīna (**40**) visaugstākie iznākumi ( $\geq 96\%$ ) ir iegūti jonu šķīdumos ar Reiharta konstanti  $E_T^N = 0,96 - 1,00$ .

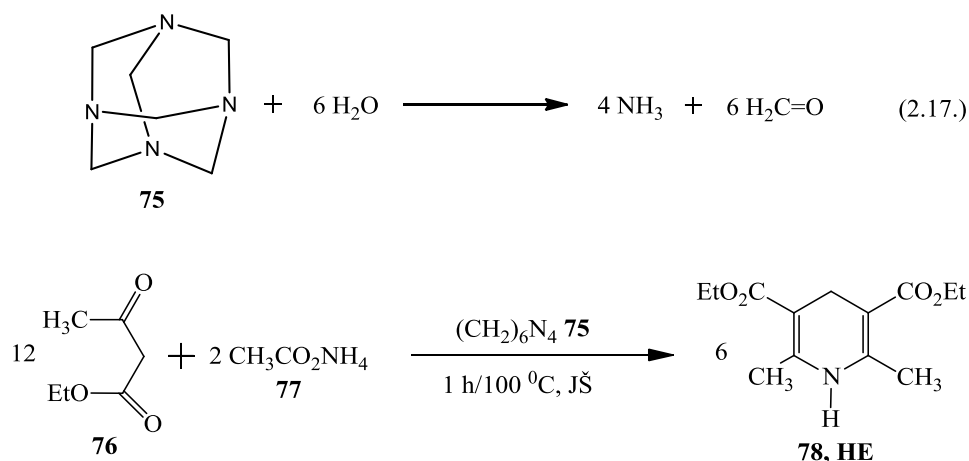


2.45. att. Pētīto JŠ polaritātes ietekme uz 2-imino-2H-1-benzopirān-3-karbonskābes etilestera (**40**) iznākumiem pēc 30 min 25. Apzīmējumi: 51a - 2-hidroksietilamonija acetāts; 52a - 2-hidroksietilamonija laktāts; 52b – bis-(2-hidroksietil)amonija laktāts; 51c – tris-(2-hidroksietil)amonija acetāts; 50b - bis-(2-hidroksietil)amonija formiāts

## 2.4.2. 1,4-Dihidropiridīna atvasinājumu sintēze

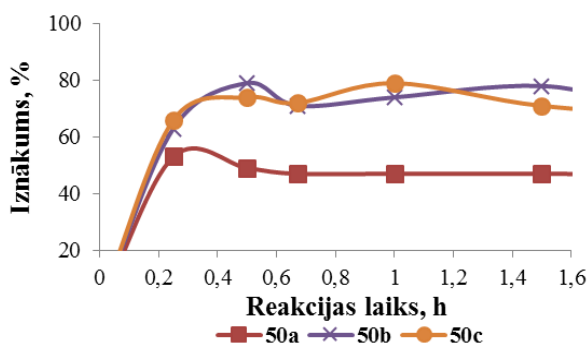
Iepriekšējā nodaļā apskatītais kumarīna atvasinājums (**47**) rodas relatīvi vienkāršā divpakāpju kondensācijas reakcijā, kamēr 1,4-dihidropiridīna atvasinājumi veidojas daudz sarežģītāku kondensācijas reakciju rezultātā, kas ir salīdzinoši komplekss process. 1,4-Dihidropiridīni ir pazīstama, plaši pētīta savienojumu klase, kuras daudzus pārstāvjus iegūst Hanča sintēzes ceļā [178 - 185]. Šeit jāatzīmē, ka 1,4-dihidropiridīna atvasinājumu sintēzi pēc dažādi modificētas Hanča metodes ļoti plaši ir pētījis akadēmiķis *G.Duburs* (Latvijas Organiskās sintēzes institūts) [186 - 189].

Dažādas HE sintēzes metodes ir daudzkārt aprakstītas literatūrā, bet visērtākā no tām šķiet heksametilēntetramīna (uratropīna, **75**) izmantošana formaldehīda un amonjaka vietā, kura sadalīšanās ir dota 2.17. vienādojumā [179, 182]. Etil-3-oksobutanoātu (acetetiķesteri, **76**), urotropīnu (**75**) un amonija acetātu (**77**) šādi pārveido par 3,5-dietoksikarbonil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridīnu - Hanča esteri (HE, **78**), reakcijas dalībniekus maisot paaugstinātā temperatūrā JŠ vidē (2.46. att.).



### 2.46.att. Hanča estera (HE) sintēze (2-hidroksietil)amonija rindas JŠ vidēs

2.47. attēlā uzskatāmi atspoguļota mūsu iegūtā informācija par izolētā HE (pamatvielas saturs > 99%, GH/MS) iznākumu atkarībā no reakcijas laika, sintēzi veicot visu trīs (2-hidroksietil)amonija formiātu (**50a-c**) vidē.

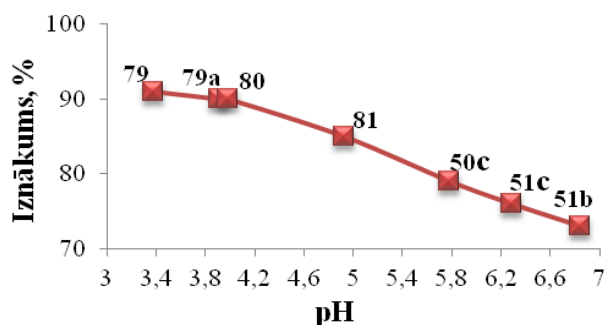


2.47.att. HE (78) veidošanās ātrumi (2-hidroksietil)amonija formiātu (50a, 50b, 50c) vidē 100 °C (molārā attiecība – acetetiķesteris : heksametilēntetramīns : amonija acetāts : JŠ = 1 : 0,1 : 0,4 : 1)

Izvērtējot 2.47. attēlā apkopotos rezultātus, var teikt, ka jau pēc ~15 min, sintēzi veicot JŠ 50b un 50c vidē, HE iznākums ir par ~20% lielāks nekā gadījumā, kad sintēzi veic (2-hidroksietil)amonija formiāta (50a) vidē. Kā šķīdinātājus izmantojot videi draudzīgos JŠ 50b vai 50c, produkta iznākums augstāko vērtību (70-80%) sasniedz jau pēc 30 min. Savukārt pēc 1 h izolētie HE iznākumi abos minētajos JŠ (50b, 50c) ir samērojami (70-80%). Jāpiebilst, ka salīdzinoši zemāki produkta (77) iznākumi (pēc 15 min ~53%) iegūti, sintēzi veicot JŠ (50a) vidē, turklāt kā traucējošs faktors - konstatētas arī grūtības šo JŠ atdalīt no reakcijas maisījuma.

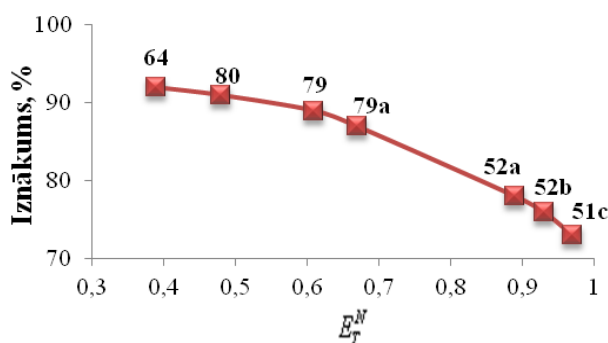
Iepriekš minētais ļauj apgalvot, ka HE sintēzē kā labu alternatīvu tradicionāli lietotajam šķīdinātājam – etanolam iespējams sekmīgi lietot *bis*-(2-hidroksietil)amonija formiātu (50b) un *tris*-(2-hidroksietil)amonija formiātu (50c). Šo JŠ izmantošanas gadījumā pietiekami augsti produkta iznākumi (63-66%) iegūstami jau pēc 15 min, pie kam HE iznākums pēc 30 min sasniedz maksimumu. Reakcijas ātruma pieaugumu, sintēzi veicot 2-hidroksietilamonija formiātu (50b un 50c) vidē, visticamāk, ietekmē izmantoto JŠ struktūras līdzība ar amonija acetātu, kurš HE sintēzes reakcijā organisko šķīdinātāju vidēs veiksmīgi darbojas kā katalizators. Tādējādi arī attiecīgo formiātu 50b un 50c izmantošana par šķīdinātāju, tiem vienlaikus uzrādot katalītiskās īpašības, ir būtisks veids, kā paātrināt HE sintēzes procesu.

Nelielās izmaiņas lietoto JŠ pseido-pH vērtībās rada ievērojamu atšķirību HE iznākumos (2.48.att.). Heterocikla HE veidošanās noris caur vairākām stadijām, kur katra ir atkarīga no vides pH. Tādēļ novērotā sakarība starp HE iznākumiem un izmantoto JŠ pseido – pH līmeni norāda, ka skābāka vide varētu būt daudz labvēlīgāka HE sintēzei nekā neitrāla vai vāji bāziska. Optimālās pseido – pH vērtības jonu šķīdumu vidēs ir mazliet vairāk skābas nekā pH molekulārajiem šķīdinātājiem, no kuriem etiķskābe ir mināma kā pirmā.



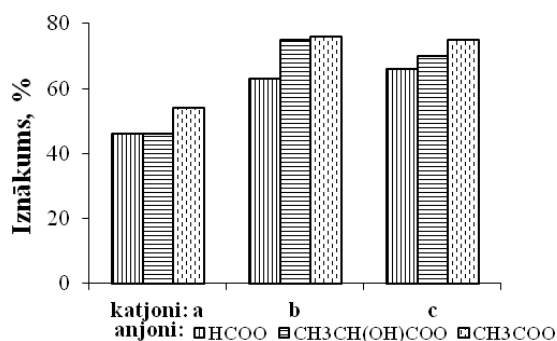
2.48.att. Pētīto JŠ pseido-pH ietekme uz izolētā HE iznākumiem JŠ vidē pēc 1 h 100 °C: 51b – bis-(2-hidroksietil)amonija acetāts; 51c – tris-(2-hidroksietil)amonija acetāts, 50c – tris-(2-hidroksietil)amonija formiāts; 81 – 1-dodecilimidazolijs bromīds; 80 – 1-butil-2,3-dimetilimidazolijs bromīds; 79a – 1-butil-3-metilimidazolijs bromīds; 79 – 1-butil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts

Mūsu sākotnēji iegūtie rezultāti [190] ir parādījuši, ka augstākus HE iznākumus nodrošina hidrofilākie JŠ. Diemžēl, hidrofilitāte ietver tikai katra šķīdinātāja kopējās polaritātes daļu. Sistemātiski pētītajos JŠ (79, 79a, 80) atklājās, ka vidējas polaritātes JŠ ir labāk piemēroti, lai sasniegtu augstākus HE iznākumus, nekā ļoti polārie vai maz polārie JŠ. Pieaugot kopējai polaritātei, samazinās produkta iznākumi par 10 – 15% (2.49.att.).



2.49.att. JŠ polaritātes ietekme uz izolētā HE iznākumiem pēc 1 h 100 °C: 51c – tris-(2-hidroksietil)amonija acetāts; 52a – (2-hidroksietil)amonija laktāts; 52b – bis-(2-hidroksietil)amonija laktāts; 80 – 1-butil-2,3-dimetilimidazolijs bromīds; 79a – 1-butil-3-metilimidazolijs bromīds; 79 – 1-butil-3-metilimidazolijs tetrafluorborāts; 64 – tetrabutilamonija bromīds

Lai savstarpēji salīdzinātu 2-hidroksietilamonija karboksilātu (50a-c, 51a-c, 52a-c) izmantošanas iespējas HE sintēzē, izolētā produkta iznākumi pēc 15 min. ilgas sintēzes atkarībā no JŠ veidošanā izmantotā katjona un anjona parādīti 2.50. attēlā.



2.50.att. Pētīto JŠ katjona un anjona ietekme uz HE iznākumiem pēc 15 min. 100 °C; katjoni: a – 2-hidroksietilamonija jons, b – bis-(2-hidroksietil)amonija jons, c – tris-(2-hidroksietil)amonija jons)

Izvērtējot 2.50. attēlā apkopotos datus, redzams, ka visaugstākie produkta iznākumi iegūstami, ja HE sintēzē kā šķīdinātājus izmanto 2-hidroksietilamonija acetātus (**51a-c**). Ņemot vērā JŠ struktūras līdzību tradicionālajam Hanča sintēzes katalizatoram – amonija acetātam (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>), šis apsvērums likumsakarīgi atbilst acetāta anjona kā stiprākas bāzes sekmīgākai katalītiskajai iedarbībai salīdzinājumā ar formiāta un laktāta anjonu iedarbību (skat. 2.17.tab.). Līdzīgi varētu skaidrot arī JŠ katjona ietekmi uz reakcijas produkta iznākumu. Skābāku katjonu saturošie 2-hidroksietilamonija karboksilāti (**50a-c**, **51a-c**, **52a-c**) nodrošina izteiktāku katalītisko ietekmi uz HE iegūšanas reakciju, pretēji tam, kas tika novērots halkona (**45**) (skat. 2.30.att.) un kumarīn-3-karbonskābes (**47**) sintēzē (skat. 2.38.att.). Pieaugot (2-hidroksietil)amonija jonu aciditātei rindā: **a** < **b** < **c** palielinās izolētā HE iznākums [191]. Šeit jāatzīmē, ka HE iznākumu atšķirība bis-(2-hidroksietil)amonija un tris-(2-hidroksietil)amonija acetātos un laktātos tomēr ir niecīga.

Tātad abi JŠ katjoni un anjoni ietekmē reaģējošās vielas un pārejas stāvokli, bet katrs atšķirīgā veidā. Pētīto JŠ salīdzinājums atklāj divas tendences: mono aizvietotie (2-hidroksietil)amonija sāļi, kā arī visi amonija sāļi ar formiāta anjonu ir mazāk piemērota vide Hanča estera sintēzē (2.50.att.). Karboksilātānjonu atšķirīgais bāziskums, aizvietoto amonija katjonu dažāda skābums un stēriskie traucējumi div- un trīs-aizvietotajos amonija katjonos varētu būt atbildīgi par novēroto fenomenu. Tādējādi lēto, netoksisko un viegli noārdāmo JŠ izmantošana 1,4-dihidropiridīnu pagatavošanā ļauj aizstāt kaitīgos un bīstamos molekulāros šķīdinātājus - organiskos šķīdinātājus, no kuru lietošanas būtu jāizvairās. HE sintēzes pētījumu JŠ vidē izpildīt palīdzēja studente E.Priede (agrāk – E.Gžibovska), par ko autore viņai izsaka visdziļāko pateicību.

### 3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

#### 3.1. Izmantotie reaģenti

2-Hidroksietilamīns, *bis*-(2-hidroksietil)amīns (24 h žāvēts ar b/ū  $K_2CO_3$ , pārdestilēts pazeminātā spiedienā, >99% (GH/MS)); *tris*-(2-hidroksietil)amīns (*Ing. Petr Švec – PENTA*), *tris*-(hidroksimetil)aminometāns (TRIS) (pārkristalizēts no etanola, >99% (GH/MS)), N-metilimidazols (iegādāts no *MERCK*), skudrskābe (90%, iegādāta no *Lachema*); etanols (96,4% no *SIA Farma Balt*); metanols (3 h žāvēts ar magnija metoksīdu, pārdestilēts; >99% (GH/MS)); tetrahidrofurāns (99,5% iegādāts no *Acros Organic*); amonija acetāts, urotropīns, nātrija hidrogēnfosfāta dekahidrāts (*Peaxum*), acetatiķskābes etilesteris (*Alfa Aesar*); 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridīnio-1-il)-fenolāta betaīns (Reiharta krāsviela, iegādāta no *Sigma-Aldrich*), ledus etiķskābe (99,8%) un L-pienskābe (80 %, *Ing. Petr Švec – PENTA*).

#### 3.2. Izmantotie komplekti

Mēģeņu testi  $\chi$ SPP noteikšanai iegādāti no *HACH LANGE GMBH*. Virpotāju *Brachionus calyciflorus* cistas toksiskuma noteikšanai iegādātas firmā *Mycro Biotests*.

#### 3.3. Lietotā aparatūra

Iegūto savienojumu  $^1H$  KMR spektri ir uzņemti uz Varian Mercury 200 spektrometra (400 MHz) deiterētā DMSO, kā iekšējo standartu izmantojot TMS. IS spektri ir uzņemti ar instrumentu *Avatar 330 FT-IR Thermo Nicolet*. Augsti efektīvā šķidrums hromatogrāfija/masspektrometrija (AEŠH/MS) analīzes tika veiktas uz šķidrums hromatogrāfa *Waters Alliance 269*, izmantojot detektoru *Micromass® Quattro Micro™ API* ar elektroizsmidzināšanas jonizāciju pozitīvā režīmā (ES+/MS). Izmantota *Atlantis® HILIC Silica* (2,1 x 150 mm; sorbenta daļiņu izmērs 3  $\mu$ m) kolonna. Kustīgās fāzes sastāvs: 30% dejonizēta ūdens, 70% metanola. Plūsmas ātrums - 0,2 mL/min un kolonnas temperatūra - 30 °C. Analizējamie paraugi šķīdināti 0,1% metānskābes šķīdumā un automātiski ievadīti sistēmā ar plūsmas ātrumu 10 mL/min. Gāzu hromatogrāfijas analīzes tika veiktas uz *YL6100 6000 Series GC System* instrumenta, izmantojot liesmas jonizācijas detektoru ar plūsmu ātrumu: ūdeņraža – 30 ml/min, gaisa – 300 ml/min un hēlija – 0,9 ml/min. Izmantota *DB17* (250  $\mu$ m x 30 m) kapilārā kolonna, inžektora temperatūra bija 300 °C. Temperatūras režīmi bija sekojoši: sākuma temperatūra ir 70 °C (1 min), tad 10 °C/min līdz 250 °C un beigu temperatūra ir

250 °C (2 min). Shimadzu GC 2010 instruments, kurš savienots ar masspektrometru QP 2010, ar elektronu trieciena (EI) jonizācijas enerģiju 70 eV, automātisko inžektoru OAC 20i, inžektora plūsmas dalījuma attiecība 1 : 30. Kapilārā kolonna *Restek Rtx-1 Ms* (250 µm x 30 m). Nesējgāzes (He) plūsmas ātrums nemainīgs – 0,9 mL/min. Parauga tilpums visām analīzēm tika ņemts 1 µL. Pseido pH noteicām ar pH-metru *Adrona AD1 405*, imantojot stikla elektrodu *Hamilton POLYPLASTIC BNC* (precizitāte ± 0,01). Kušanas temperatūra noteikta ar instrumentu *Stuart SMP3* (precizitāte ± 0,1 °C). Polaritātes noteikšanai izmantojām M501 Single Beam Scanning UV/Vis spektrofotometru. Termogravimetriskā analīze un kušanas temperatūras mērījumi veikti ar instrumentu SII Exstar 6300 TG/TDA. Ūdens satura mērījumi veikti ar Karla Fišera titratoru - 836 *Titrant Metrohm*. Kā titrants izmantots vienkomponeņs *Hydranal - Composite 5*. Ķīmiskā skābekļa patēriņa mērījumi veikti ar spektrofotometru CADAS un bioloģiskā skābekļa patēriņa ar oksimetru WTN 340i/SET. Elementanalīze veikta ar elementu analizatoru *Carlo Erba EA-1108* standartapstākļos: nesējgāzes (He) plūsma – 100 mL/min; temperatūra – 1000 °C. Kolonna Porapak NCHS (2 m), kā iekšējos standartus izmantojot acetanilīdu un sulfametazīnu. Titrēšanai izmantots *Metrohm 785 DPM Titrino* aparāts ar pH stikla elektrodu *Metrohm AG 9101 HERISAU*. Reakcijas produktus attīrīja, izmantojot kolonnu hromatogrāfijas aparātu *Isolera One (Biotage)*, kas aprīkots ar silikagela kolonnu *SNAP 10 g (Biotage)*. Kā eluentu visos gadījumos izmantoja petrolētera-etilacetāta maisījumu. Detektora UV lampas iestatītais viļņu garums – 254 nm.

### 3.4. Videi draudzīgo jonu šķidrumu sintēze

#### 2-Hidroksietilamonija formiāts (50a)

6,11 g (100,00 mmol) 2-hidroksietilamīna (**48a**) no pilināmās piltuves lēni pievieno 5,10 g (90%; 4,18 mL; 100,00 mmol) skudrskābes šķīduma (**49a**), reakcijas maisījumu enerģiski maisot un dzesējot ledus vannā. Pēc visa skudrskābes šķīduma pievienošanas kolbas saturam, maisīšanu turpina 24 h istabas temperatūrā Ar atmosfērā. Ūdeni atdestilē no reakcijas maisījuma ~ 1 h 90 °C temperatūrā, 10-15 Torr spiedienā. Produktu – 2-hidroksietilamonija formiātu (**50a**) žāvē 3 h 60 – 70 °C temperatūrā pazeminātā spiedienā (2 Torr). Iegūst 10,6 g (99 %) viegli iedzeltena, viskoza šķidruma. Ūdens saturs JŠ (**50a**) ir atrasts 2,2%, un tā 0,1 M ūdens šķīduma pH ir 6,3.

IS spektrs (nujolā, ν): 3500...3100 (st., pl., O–H), 3062 (vid., –R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>), 2940, 2881 (vid., C–H), 1750...1600 (st., C=O) cm<sup>-1</sup>.



$^1\text{H}$  KMR spektrs (400 MHz,  $\text{H}_2\text{O}-d_2$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ ): 8.41 (s, 1H,  $\text{HCOO}^-$ ), 6.06 (m, 4H,  $-\text{NH}_3^+$  un  $-\text{OH}$ ), 3.54 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}$ ), 2.79 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{N}$ ) m.d. [65]

Elementanalīze: eksperimentālais (%): C 33,60; H 8,40; N 13,08; O 44,92; aprēķinātais (%): C 33,67; H 8,41; N 13,08; O 44,84 [66].

### ***bis*-(2-Hidroksietil)amonija formiāts (50b)**

Sintēze veikta pēc analogijas ar savienojumu **50a** iegūšanu no 10,5 g (100,00 mmol) *bis*-(2-hidroksietil)amīna (**48b**) un 5,10 g (90%; 4,18 mL; 100,00 mmol) **49a**. Iegūst 14,9 g (98 %) *bis*-(2-hidroksietil)amonija formiāta (**50b**) kā viegli iedzeltenu, viskozu šķidrumu. Savienojuma raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5. un 2.7. tabulās.

### ***tris*-(2-Hidroksietil)amonija formiāts (50c)**

Sintēze veikta pēc analogijas ar savienojumu **50a** iegūšanu no 14,9 g (100,00 mmol) *tris*-(2-hidroksietil)amīna (**48c**) un 5,10 g (90 %; 4,18 mL; 100,00 mmol) **49a**. Iegūst 18,9 g (97 %) *tris*-(2-hidroksietil)amonija formiāta (**50c**) viegli sārtas, kristāliskas vielas veidā ar k.t. 67-68 °C (lit.[114] k.t. 68 °C). Tā raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5. un 2.7. tabulās.

### ***tris*-(Hidroksimetil)metilamonija formiāts (TRIS formiāts, 50d)**

12,1 g (100,00 mmol) *tris*-(hidroksimetil)aminometāna (**48d**) no pilināmās piltuves lēni pievieno 5,10 g (90%; 4,18 mL; 100,00 mmol) skudrskābes (**49a**) šķīduma, kolbas saturu maisot un dzesējot ledus vannā. Pēc visa skudrskābes tilpuma pievienošanas, maisīšanu istabas temperatūrā turpina vēl 5 – 6 h Ar atmosfērā. Produktu – TRIS formiātu (**50d**) žāvē 3 h 80 °C temperatūrā pie 2 Torr. Iegūst 16,5 g (99 %) TRIS formiāta (**50d**) baltas, kristāliskas vielas veidā ar k.t. 100 °C. Savienojuma raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5. un 2.7. tabulās.

### **2-Hidroksietilamonija acetāts (51a)**

Sintēze veikta pēc analogijas ar savienojuma **50a** iegūšanu no 6,11 g (100,00 mmol) 2-hidroksietilamīna (**48a**) un 6,02 g (99,8 %; 5,72 mL; 100,00 mmol) ledus etiķskābes (**49b**). Iegūst 11,8 g (97 %) 2-hidroksietilamonija acetāta (**51a**), kurš ir balta kristāliska viela ar k.t. 60-61 °C. Savienojuma raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5. un 2.7. tabulās.

### ***bis*-(2-Hidroksietil)amonija acetāts (51b)**

Sintēze veikta pēc analogijas ar savienojuma **50a** sintēzi no 10,5 g (100,00 mmol) *bis*-(2-hidroksietil)amīna (**48b**) un 6,02 g (99,8%; 5,72 mL; 100,00 mmol) etiķskābes (**49b**). Iegūst 16,3 g (99 %) *bis*-(2-hidroksietil)amonija acetāta (**51b**) - iedzeltena, viskoza šķidrums. Tā raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5. un 2.7. tabulās.

### ***tris*-(2-Hidroksietil)amonija acetāts (51c)**

Sintēze veikta pēc analogijas ar savienojuma **50a** iegūšanu no 14,9 g (100,00 mmol) *tris*-(2-hidroksietil)amīna (**48c**) un 6,02 g (99,8 %; 5,72 mL; 100,00 mmol) etiķskābes (**49b**). Iegūst 20,7 g (99 %) *tris*-(2-hidroksietil)amonija acetāta (**51c**) - baltas, kristāliskas vielas ar k.t. 50-51 °C (lit.[115, 119] k.t. 45 °C). Tā raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5. un 2.7. tabulās.

### ***tris*-(Hidroksimetil)metilamonija acetāts (TRIS acetāts, 51d)**

12,1 g, (100,00 mmol) *tris*-(hidroksimetil)aminometānam (**48d**) un toluolam (40 mL) no pilināmās piltuves lēni pievieno 6,02 g (99,8 %; 5,72 mL; 100,00 mmol) ledus etiķskābes (**49b**) 30 minūšu laikā, maisījumu sildot 50 °C temperatūrā. Pēc etiķskābes pievienošanas kolbas saturam, maisīšanu un sildīšanu ar atteci turpina 3 h 100 °C temperatūrā. Toluola slāni dekantē, bet tā atlikumu atdestilē no reakcijas maisījuma ~ 1 h 100 °C temperatūrā pie 10-15 Torr. Produktu – TRIS acetātu (**51d**) mazgā ar acetonu (3 x 20 mL). Acetona slāni nodekantē un nogulsnes žāvē 2 h 70 °C temperatūrā pie 2 Torr. Iegūst 17,8 g (98 %) TRIS acetāta (**51d**) - baltas, kristāliskas vielas ar k.t. 115°C. Tā raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5. un 2.7. tabulās.

### **2-Hidroksietilamonija laktāts (52a)**

6,11 g (100,00 mmol) 2-hidroksietilamīnam (**48a**) no pilināmās piltuves lēni pievieno 11,3 g (80 %; 9,31 mL; 100,00 mmol) pienskābes (**49c**) šķīduma, reakcijas maisījumu enerģiski maisot istabas temperatūrā. Pēc visa pienskābes šķīduma pievienošanas kolbas saturam, maisīšanu turpina 30 h istabas temperatūrā. Ūdeni atdestilē no reakcijas maisījuma ~ 1 h 90 °C temperatūrā, 10-15 Torr spiedienā. Produktu – 2-hidroksietilamonija laktātu (**52a**) žāvē 4 h 80 °C temperatūrā pazeminātā spiedienā (2 Torr). Iegūst 14,9 g (99 %) 2-hidroksietilamonija laktāta – gaiši oranža, viskoza šķidrums veidā. Tā raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5. un 2.7. tabulās.

### ***bis*-(2-Hidroksietil)amonija laktāts (52b)**

Sintēze veikta pēc analogijas ar savienojuma **52a** iegūšanu no 10,5g (100,00 mmol) *bis*-(2-hidroksietil)amīna (**48b**) un 11,3 g (80%; 9,31 mL; 100,00 mmol) pienskābes (**49c**). Iegūst 18,9 g (97 %) *bis*-(2-hidroksietil)amonija laktāta (**52b**) – viegli iedzeltena, viskoza šķidrums. Savienojuma raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4. un 2.5. tabulās.

### ***tris*-(2-Hidroksietil)amonija laktāts (52c)**

Sintēze izpildīta pēc analogijas ar savienojuma **52a** iegūšanu no 14,9 g (100 mmol) *tris*-(2-hidroksietil)amīna (**48c**) un 11,3 g (80 %; 9,31 mL; 100 mmol) pienskābes (**49c**). Iegūst 23,2 g (97 %) *tris*-(2-hidroksietil)amonija laktāta (**52c**) - baltas, kristāliskas vielas ar k.t. 45-46 °C (lit.[115, 119] k.t. 55 °C). Tā raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5. un 2.7. tabulās.

### ***tris*-(Hidroksimetil)metilamonija laktāts (TRIS laktāts, 52d)**

12,1 g (100,00 mmol) *tris*-(hidroksimetil)aminometānam (**48d**) un 40 mL toluola no pilināmās piltuves lēni pievieno 11,3 g (80%; 9,31 mL; 100,00 mmol) pienskābes (**49c**) šķīduma 30 minūšu laikā, maisījumu sildot 50 °C temperatūrā. Pēc pienskābes pievienošanas kolbas saturam maisīšanu un sildīšanu turpina ar atteci 24 h 65 °C temperatūrā. Ūdeni aizdestilē acetropi, lietojot Dīna – Starka uzmavu. Toluola slāni dekantē, bet tā atlikumu atdestilē no reakcijas maisījuma ~ 1 h 100 °C temperatūrā pie 10-15 Torr. Produktu – TRIS laktātu (**52d**) žāvē 6 h 80 °C temperatūrā pie 2 Torr. Iegūst 17,7 g (84 %) TRIS laktāta (**52d**) - baltas, kristāliskas vielas ar k.t. 105-110 °C. Tā raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5. un 2.7. tabulās.

### **Videi draudzīgo JŠ sintēze nepārtrauktas darbības reaktorā**

#### **2-Hidroksietilamonija acetāts (51a)**

1,52 mL/min (25 mmol) 2-hidroksietilamīna (**48a**) un 1,40 mL/min (25 mmol) ledus etiķskābes plūsmu uzstāda abiem STEPDOS 03 sūkņiem. Pirms sintēzes uzsākšanas abiem sūkņiem pārbauda izejvielām uzstādītās plūsmas precizitāti. Pēc tam vienlaicīgi uzsāk abu izejvielu dozēšanu uz reakcijas šūnu un maisīšanu, šūnu dzesējot ūdens vannā. Reakcijas šūnā strauji pieaugot temperatūrai, to dzesē sāls/ledus maisījumā. Reakcijas temperatūru uztur robežās no 30 – 40 °C. Nepārtrauktās sintēzes procesa gaitā iegūto reakcijas produktu (**51a**) uztver koniskajā kolbā (skat. 2.3.att.), kur tas atdziestot un stāvot sacietē. Iegūst 2-hidroksietilamonija acetātu (**51a**) - baltu

kristālisku vielu ar k.t. 60-61 °C. Tā raksturojumu skatīt 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 2.5. un 2.7. tabulās. Līdzīgā veidā tika iegūti JŠ **50(a-c)** un **51(a-c)**.

### **1-Metilimidazolijs acetāts (54)**

8,21 g (100,00 mmol) 1-metilimidazola (**53**) no pilināmās piltuves lēni pievieno 6,01 g (99,8%; 5,72 mL; 100,00 mmol) ledus etiķskābes (**49b**), reakcijas maisījumu enerģiski maisot un dzesējot ledus vannā. Pēc visas etiķskābes (**49b**) pievienošanas kolbas saturam, maisīšanu turpina 24 h istabas temperatūrā. Produktu – metilimidazolijs acetātu (**54**) pārdestilē vakuumā 81 – 84 °C temperatūrā pazeminātā spiedienā (1 Torr). Iegūst 13,6 g (96 %) metilimidazolijs acetāta (**54**) - dzeltena šķidruma. <sup>1</sup>H KMR spektrs (DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 8.59 (s, 1H, CH=N-); 7.40 (s, 2H, H-C=); 3.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-); 1.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-N-) m.d. Pārējo tā raksturojumu skatīt 2.1., ieraksts 13 un 2.7. tabulā, ieraksts 11.

## **3.5. Videi draudzīgo jonu šķidrumu raksturošanas eksperimenti**

### **Potenciometriskā titrēšana neūdens vidē**

0,05 M JŠ šķīdumus potenciometriskai titrēšanai pagatavo bezūdens etiķskābē. Nosver 0,13 g (0,87 mmol) JŠ (**50b**) un izšķīdina 20 mL ledus etiķskābes. Potenciometriski titrē bāzes – karboksilātu anjonus ar 0,05 M HClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H šķīdumu, izmantojot titratoru *Metrohm 785 DMP Titrino* ar stikla elektrodu *Metrohm AG 9101 HERISAU*. Titrators automātiski veic reaģenta dozēšanu un potenciometriski nosaka titrēšanas beigu punktu – ekvivalences punkta sasniegšanai izlietotās perhlorskābes tilpumu (mL). Pamatvielas saturu aprēķina pēc iepriekš minētā 2.5. vienādojuma attiecīgi (skat. rezultātu izvērtēšanā 2.5. tab.) un izsaka procentos.

### **Ūdens satura noteikšana**

JŠ neūdens šķīdumus K.Fišera titrēšanai pagatavo sausā metanolā. Nosver ~ 0,0200 g JŠ un atšķaida ar 2 – 3 mL sausa metanola. 20 μL no iegūtā šķīduma sver uz analītiskajiem svāriem, lai noteiktu tā masu. Pēc tam svēršanu atkārto 4 - 5 reizes, šķīduma masas korekcijai. 20 μL pagatavotā šķīduma titrē atkārtoti (trīs reizes) ar reaģentu *Hydranal-Composite 5*, izmantojot K.Fišera titratoru, un nosaka ūdens saturu nosvērtā šķīduma masai. Pirms katras mērījumu sērijas K.Fišera titratoru kalibrē ar destilētu ūdeni. Iegūtie rezultāti ir apkopoti 2.3. tabulā.

## Pseido-pH noteikšana

Pagatavo 0,1 M JŠ ūdens šķīdumu 50 mL mērkolbā: uz analītiskajiem svāriem atsevišķā 50 mL vārglāzē nosver aprēķināto attiecīgā JŠ masu, to kvantitatīvi pārnes atsevišķā 50 mL mērkolbā, atšķaida ar destilētu ūdeni līdz atzīmei un samaisa. Iegūtajam šķīdumam mēra pH. Pirms katras mērījumu sērijas elektrodu kalibrē ar destilētu ūdeni. Rezultāti ir apkopoti 2.7. tabulā.

## Polaritātes noteikšana

Jonu šķīdumu iepilda 10 mm kvarca ķivetē un silda termostatā 100 °C temperatūrā, līdz tas kļūst šķīdri (samazinās vielas viskozitāte). Aptuveni 0,16 g piridīnija N-fenolāta betaīna krāsvielas (Reiharta krāsvielas) pievieno šķīdumam un samaisa, līdz tas iegūst stabilu sarkanu nokrāsu, nedaudz pasildot. Iegūtam šķīdumam uzreiz mēra absorbciju, šķīdumu neatdzēsējot. Izmanto apmēram 3 – 5 mL jonu šķīduma.  $E_T^N$  un  $E_T$  vērtības aprēķina pēc iepriekš minētajiem 2.7. un 2.8. vienādojumiem (skat. rezultātu izvērtēšana). Rezultāti apkopoti 2.8. tabulā.

## Toksiskuma (LC<sub>50</sub>) noteikšana

Pētīto JŠ akūto toksiskumu nosaka saskaņā ar standartizētu metodi [148]. Testēšanas organismi (virpotāji) - rotifera: *Brachionus calyciflorus* (~ 0,25 mm gari dzīvnieciņi). Virpotāju audzēšanai no cystām un testējamo JŠ (**50a-d**, **51a-d**, **52a-d**) šķīdumu atšķaidīšanai pagatavo standartšķīdumu no koncentrētu sāļu šķīdumiem (NaHCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> un KCl). Virpotāju audzēšanu no cystām veic 1 dienu pirms toksiskuma testa uzsākšanas, testa plates audzēšanas iedobē iepildot 2 mL standartšķīduma un ieberot cistas no pudelītes. Testa plati cieši nosedz ar parafilma sloksnīti, tumsā, inkubē nepārtrauktā apgaismojumā (3000 – 4000 luksi) 16 - 18 h 25 °C. Pagatavotā JŠ šķīdumu atšķaida 5 sanumurētās mēģenēs. Atšķaida šādā secībā: mēģenē Nr.5 – 100%, Nr.4 – 50%, Nr.3 – 25%, Nr.2 – 12,5%, Nr.1 – 6,25%. Atbilstošā secībā aizpilda visas 36 testa plates iedobītes, katru JŠ koncentrāciju šķīdumu (~ 0,3 ml) iepilda 6 iedobītēs, tai skaitā kontroles rindā – standartšķīdumu. Virpotāju ķeršanai lieto mikropipeti, un to skatīšanai - mikroskopu ar palielinājumu ~ 10 reizes. Zem mikroskopa ~ 50 virpotājus pārvieto no audzēšanas uz pārvešanas iedobi, katrai koncentrācijai. Visās 36 iedobītēs ievieto 5 virpotājus no pārvešanas iedobēm, to pārsedz ar parafilma sloksnīti un inkubē 24 h 25 °C. Pēc inkubēšanas skaita visās testa plates iedobītēs mirušo un kopējo virpotāju skaitu, pie katras koncentrācijas aprēķinot virpotāju mirstību pēc 2.16. vienādojuma (skat. rezultātu izvērtēšana). Mirstību pēc 24 h lieto kā parametru akūtā

toksiskuma noteikšanai. Atšķaidīšanas sērijās nosaka galīgo pārbaudes testa zemāko koncentrācijas diapazonu, kas dod 0 % mirstību, un augstāko koncentrācijas diapazonu, kas dod 100% mirstību testa jutīguma diapazonā.  $LC_{50}$  nosaka ar grafiskās interpolācijas metodi un izsaka mg/L. Rezultāti apkopoti 2.14.tabulā.

### **Ķīmiskā skābekļa patēriņa (ĶSP) noteikšana**

Ķīmisko skābekļa patēriņu nosaka ar mēģeņu testu LC 414 zemā koncentrāciju apgabalā no 2 - 50 mg/L [146]. 2 ml testējamā JŠ parauga (koncentrācija 2,00 mg/L) iepilda testa mēģenē, (kura satur visus nepieciešamos reaģentus), līdz bez maisīšanas izveidojas divi slāņi. Testa mēģeni aizver un spēcīgi sakrata, pēc tam ievieto termostatā un karsē 2 h 148 °C, oksidējot JŠ ar  $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$  (90%) šķīdumu katalizatora -  $Ag_2SO_4$  klātbūtnē. Pēc karsēšanas mēģeni izņem no termostata un ļauj tai atdzist līdz istabas temperatūrai. Pēc oksidēšanas testējamā paraugā nosaka  $Cr^{6+}$  jonu koncentrāciju, spektrofotometriski mērot dzeltenās krāsas šķīduma absorbciju pie  $\lambda = 348$  nm. Noteiktos absorbcijas mērījumus spektrofotometrs CADAS uzrāda automātiski kā ķīmiskā skābekļa patēriņu (ĶSP), mg  $O_2/L$ . Rezultāti apkopoti 2.9.tabulā.

### **Bioloģiskā skābekļa patēriņa (BSP<sub>5</sub>) noteikšana**

Bioloģiskā skābekļa patēriņu nosaka saskaņā ar ISO metodi [147]. Pētītos JŠ ar koncentrāciju 2 mg/L pagatavo sāls-ūdens vidē, kas bagātināta ar skābekli. Testējamo paraugu šķīdumu pH ir apgabalā starp 6 un 8. 200 mL no katra testējamā parauga inokulē, atšķaidot ar 400 mL sējmateriāla (atšķaidīšanas pakāpe (n) ir 2) – attīrīta notekūdens aktīvo dūņu aerobajiem mikroorganismiem. Pēc tam šķīdumi tiek rupīgi samaisīti, lai neveidotos gaisa burbuļi. Katru pagatavoto parauga atšķaidījumu iepilda divās BSP pudelēs (tilpums 300 mL), atļaujot nedaudz pārplūst, lai novērstu skābekļa izmaiņas vidē. Tukšos mērījumus veic paralēli ar testējamajiem paraugiem, izmantojot sējmateriālu kā kontroles šķīdumu. Kontroles un testējamā parauga atšķaidījuma šķīdumus BSP pudelēs inkubē  $20 \pm 1$  °C temperatūrā 5 dienas, termostatā, tumsā. Izšķīdušā skābekļa koncentrāciju izmēra pirms un pēc inkubēšanas perioda, lietojot elektroķīmiskās zondes metodi ar oksimetru. Bioloģisko skābekļa patēriņa (BSP<sub>5</sub>) vērtības aprēķina pēc iepriekš minētajiem 2.13., 2.14. un 2.15. vienādojumiem attiecīgi (skat. rezultātu izvērtēšanas, 2.10.tab.) un izsaka mg  $O_2/L$ . JŠ bionoārdīšanos aprēķina kā bioloģiski un ķīmiski patērētā skābekļa attiecību, to izsakot procentos (skat. rezultātu izvērtēšana). Glikozes un glutamīnskābes maisījumu izmanto kā references vielu. Rezultāti apkopoti 2.11.tabulā.

### 3.6. Vienkāršās kondensācijas reakcijas (2-hidroksietil)amonija jonu šķīdumu vidēs

#### Etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāts (43)

0,53 g (5,00 mmol) benzaldehīda (**22**), 0,56 g (5,00 mmol) etilciānoacetāta (**39**) un 1,94 g (10,00 mmol) *bis*-(2-hidroksietil)amonija laktāta (**52b**) maisa 90 °C 1 h. Reakcijas maisījumu ekstrahē ar dietilēteri (5 x 4 mL), to uzvārot. Kopīgo ētera šķīdumu žāvē ar b/ū nātrija sulfātu 12 h un ietvaicē. Produktu **43** pārkristalizē no etanola. Iegūst 0,92 g (91 %) etil-2-ciāno-3-fenilpropenoāta (**43**) baltas, kristāliskas vielas veidā ar k.t. 52 °C (lit. [150] k.t. 51 -53 °C).

<sup>1</sup>H KMR spektrs (DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 8.13 (s, 1H, H-C=); 7.79 – 7.33 (m, 5H, H-C<sub>Ar</sub>); 4.23 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-O); 1.42 (q, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) m.d.

Eksperimenti bez un ar katalizatoru glicīnu pārējos 2-hidroksietilamonija rindas jonu šķīdumos veikti līdzīgi, un rezultāti attēloti 2.11. un 2.12. attēlos.

Eksperimenti ar citiem jonu šķīdumiem atkarībā no to pseido-pH un polaritātes tika veikti līdzīgi, un rezultāti sakopoti 2.15. un 2.16. attēlos.

#### *beta*-Nitrostirols (68)

0,53 g (5,00 mmol) benzaldehīda (**22**), 0,31 g (5,00 mmol) nitrometāna (**67**) un 1,06 g (10,00 mmol) 2-hidroksietilamonija formiāta (**50a**) maisa 24 h istabas temperatūrā. Reakcijas kolbā rodas viskoza eļļa, kurai pievieno 10 mL auksta ūdens un intensīvi maisa 15 minūtes. Iegūtās dzeltenās nogulsnes filtrē un mazgā uz filtra ar ūdeni. Produktu **68** pārkristalizē no etanola. Iegūst 0,67 g (90 %) nitrostirola – dzeltenas, kristāliskas vielas ar k.t. 55 °C (lit.[151] k.t. 55 – 58 °C).

<sup>1</sup>H KMR spektrs (DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 8.24 (d, 1H, H-C=); 8.14 (d, 1H, H-C=); 7.88 – 7.48 (m, 5H, H-C<sub>Ar</sub>) m.d.

Eksperimenti pārējos 2-hidroksietilamonija rindas jonu šķīdumos veikti līdzīgi, un rezultāti attēloti 2.18. attēlā.

Eksperimentāli iegūtie rezultāti citos jonu šķīdumos, atkarībā no JŠ pseido-pH un polaritātes ietekmes uz produkta iznākumu, ir attēloti 4.pielikumā.

### Etil-2-ciāno-2-cikloheksilidēnacetāts (70)

0,49 g (5,00 mmol) cikloheksanona (**69**), 0,56 g (5,00 mmol) etilciānoacetāta (**39**) un 1,51 g (10,00 mmol) 2-hidroksietilamonija laktāta (**52a**) maisa, sildot ar atteci 1h 90 °C. Reakcijas maisījumu ekstrahē ar dietilēteri (3 x 5 mL). Kopīgo ētera šķīdumu žāvē ar b/ū nātija sulfātu 12 h. Šķīdinātāju ietvaicē vakuumā, un no iegūtās eļļas ņem alikvoto daļu ~ 1 mg, kuru izšķīdina dietilēterī. Ekstraktu analizē ar GH. Iegūst 0,86 g (89 %) etilciānocikloheksilidēnacetāta (**70**) – dzeltenas eļļas [154]. Kā iekšējo standartu GH lieto benzilu.

<sup>1</sup>H KMR spektrs (DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 1.33 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.66 – 1.80 (m, 6 H, Ar-H); 2.66 (t, 2 H, Ar-H); 4.27 (k, 2 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-) m.d.

Eksperimenti citos jonu šķīdumos veikti un analizēti līdzīgi, un rezultāti attēloti 2.21. attēlā.

Eksperimenti citos jonu šķīdumos, atkarībā no vides pH un polaritātes ietekmes uz produkta iznākumu, ir attēloti 2.22. un 2.23. attēlos.

### 3-Fenilpropēnskābe (kaneļskābe, 72)

0,53 g (5,00 mmol) benzaldehīda (**22**), 0,62 g (6,00 mmol) malonskābes (**71**) un 1,06 g (10,00 mmol) 2-hidroksietilamonija formiāta (**50a**) maisa sildot ar atteci 1h 90 °C. Pēc atdzesēšanas līdz isatabas temperatūrai, pievieno 10 mL auksta ūdens un intensīvi maisa, līdz parādās baltas nogulsnes, kuras filtrē un uz filtra mazgā ar ūdeni (2 x 5 mL). Produktu **72** pārkristalizē no etanola. Iegūst 0,26 g (36 %) 3-fenilpropēnskābes (**72**) – baltas, kristāliskas vielas ar k.t. 135 °C (lit. [155] k.t. 135 – 136 °C).

IS spektrs (nujolā, ν): 3020 (vid., O-H), 2600 (vid., C-H), 1685 (st., C=O), 1625 (st., C=C), 1285 (st., C-O) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H KMR spektrs (DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 12.39 (m, 1H, O-H); 7.68 – 7.57 (m, 5 H, H-Ar); 7.42 – 7.41 (m, 1H, =CH-Ar); 6.55 – 6.51 (d, 1H, =CH-CO<sub>2</sub>H) m.d.

Eksperimenti pārējos jonu šķīdumos veikti līdzīgi, produkti analizēti ar GH, un rezultāti atspoguļoti 2.25. attēlā.

Eksperimenti citos jonu šķīdumos, atkarībā no JŠ pseido-pH un polaritātes, veikti līdzīgi, un produkti analizēti ar GH, iegūtie rezultāti attēloti 2.26. un 2.27. attēlos.



### 1,3-Difenilprop-2-ēn -1-ons (45, halkons)

0,53 g (5,00 mmol) benzaldehīda (**22**), 0,60 g (5,00 mmol) acetilbenzola (acetofenona, **44**) un 1,51 g (10,00 mmol) 2-hidroksietilamonija laktāta (**52a**) maisa 100 °C 3 h. Reakcijas maisījumu ekstrahē ar dietilēteri (5 x 5 mL), to uzvārot. Kopējo dietilētera šķīdumu žāvē ar b/ū natrija sulfātu 12 h un ietvaicē. Produktu **45** pārkristalizē no etanola. Iegūst 0,98 g (95 %) 1,3-difenilprop-2-ēn -1-ona (**45**) dzeltenas, kristaliskas vielas veidā ar k.t. 56 °C (lit. [157] k.t. 56 – 57 °C). ).

<sup>1</sup>H KMR spektrs (DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 6.06 (d, 1H, H-C=); 5.83 (d, 1H, H-C=); 5.75 – 5.54 (m, 10 H, H-Ar) m.d.

Eksperimenti pārējos pētītajos jonu šķīdumos veikti līdzīgā veidā, un rezultāti apkopoti 2.29. un 2.30. attēlos.

Eksperimenti pārējos jonu šķīdumos ar dažādu reakcijas laiku veikti līdzīgi, bet produkta selektivitāte noteikta ar GH analīzi. Rezultāti ir atspoguļoti 2.31., 2.32. un 2.33. attēlos.

Eksperimenti citos jonu šķīdumos, atkarībā no pseido-pH un polaritātes, veikti un analizēti līdzīgi ar GH, un rezultāti parādīti 2.35. un 2.36. attēlos.

### 3.7. Heterociklisko savienojumu sintēzes (2-hidroksietil)amonija jonu šķīdumu vidēs

#### Kumarīn-3-karbonskābe (47)

0,60 g (5,00 mmol) salicilaldehīda (**38**), 0,62 g (6,00 mmol) malonskābes (**71**) un 1,21 g (10,00 mmol) 2-hidroksietilamonija acetāta (**51a**) maisa sildot ar ateci 1 h 90 °C. Pēc atdzesēšanas nogulsnēm pievieno 10 mL etanola un intensīvi maisa. Nogulsnes filtrē un uz filtra mazgā ar ūdeni (2 x 5 mL). Produktu **47** pārkristalizē no etilacetāta un heksāna maisījuma (4 : 6). Iegūst 0,86 g (91 %) kumarīn-3-karbonskābes (**47**) – baltas, kristāliskas vielas ar k.t. 188 °C (lit.[108] k.t. 189– 192 °C).

IS spektrs (nujolā, ν): 3223 (vid., O-H), 2926 (st., C-H), 1743 (st., C=O), 1624 (vid., C=C), 1282 (vid., C-O) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H KMR spektrs (DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 7.20 (d, 1H, Ar-H); 7.23 – 7.32 (m, 3H, Ar-H); 7.48 (d, 1H, Ar-H); 7.49 – 7.56 (d, 1H, Ar-H); 7.69 (d, 1H, Ar-H); 9.11 (s, 1H, O-H) m.d.

Eksperimenti pārējos jonu šķidrumsos veikti un analizēti līdzīgi ar GH/MS, un iegūtie dati apkopoti 2.16. un 2.17. tabulā un 2.38. attēlā.

Eksperimenti citos jonu šķidrumsos, atkarībā no pseido-pH un polaritātes, veikti un analizēti līdzīgi, un rezultāti attēloti 2.39. un 2.40. attēlos.

### **2-Imino-2H-1-benzopirān-3-karbonskābes etilesteris (40)**

0,60 g (5,00 mmol) salicilaldehīda (**38**), 1,12 g (10,00 mmol) etilciānoacetāta (**39**) un 1,21 g (10,00 mmol) 2-hidroksietilamonija acetāta (**51a**) maisa 30 minūtes istabas temperatūrā. Reakcijas maisījums kļūst ciets un dzeltens. Pievieno 15 mL ūdens, un maisījumu intensīvi maisa 15 minūtes. Iegūtās nogulsnes atdala, mazgā ar ūdeni (2 x 5 mL) uz filtra un žāvē gaisā. Tehnisko produktu attīra, pārkristalizējot no etanola vai hromatogrāfiski (silikagēls; petrolēteris – etilacetāts kā 3 : 2). Iegūst 1,03 g (96 %) 2-imino-2H-1-benzopirān-3-karbonskābes etilestera (**40**) – gaiši dzeltenīgu, kristālisku vielu ar k.t. 135 °C (lit. [107] k.t. 135 – 136 °C).

<sup>1</sup>H KMR spektrs (CDCl<sub>3</sub>, δ): 8.53 (s, 1H, N-H); 7.64 – 7.61 (m, 2H, Ar-H); 7.36 – 7.30 (m, 2H, Ar-H); 4.41 (q, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3.48 (s, 1H, -C=CH-); 1.41 (t, 3H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) m.d.

EIMS, m/z, %: 218 (15, M + 1), 190 (100), 172 (98), 128 (8).

Eksperimenti pārējos 2-hidroksietilamonija rindas jonu šķidrumsos veikti un analizēti ar GH/MS līdzīgi, un iegūtie dati apkopoti 2.42. un 2.43. attēlos.

Eksperimentāli iegūtie rezultāti hidroksialkilamonija jonu šķidrumsos, atkarībā no JŠ pseido-pH un polaritātes ietekmes uz produkta iznākumu, ir attēloti 2.44. un 2.45. attēlos.

### **3,5-Dietoksikarbonil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridīns (HE, 78)**

0,68 g (6,30 mmol) 2-hidroksietilamonija formiāta (**50a**), 0,20 g (2,60 mmol) amonija acetāta (**77**) un 0,080 g (0,57 mmol) urotropīna (**75**) maisa istabas temperatūrā, līdz izveidojas homogēns šķidrums. Pievieno 0,80 mL (6,30 mmol) acetetiķestera (**76**) un maisa sildot ar ateci 100 °C temperatūrā 1 h. Pēc reakcijas maisījuma atdzesēšanas līdz 80 °C, pievieno 50 mL ūdens. Maisījumu uzsilda līdz 100 °C spēcīgi maisot, lai JŠ izšķīstu ūdenī. Pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai radušās nogulsnes filtrē, uz filtra rūpīgi mazgā ar ūdeni (2 x 4 mL) un žāvē. Produktu – Hanča esteri (**78**) pārkristalizē no etanola. Iegūst 0,36 g (45 %) Hanča estera (**78**) - gaiši dzeltenas, kristāliskas vielas veidā ar k.t. 177-178 °C (lit. [179] k.t. 176-183 °C).

$^1\text{H}$  KMR spektrs (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\delta$ ): 1.30 (t, 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 2.22 (s, 6H,  $=\text{C}(\text{NH})\text{-CH}_3$ ), 3.28 (s, 2H,  $=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CO}_2\text{Et})=$ ), 4.20 (q, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 5.18 (s, 1H,  $\text{N-H}$ ) m.d.

Eksperimenti pārējos pētītajos jonu šķīdumos ar dažādu reakcijas laiku veikti līdzīgi, produkti analizēti un rezultāti atspoguļoti 2.47. attēlā.

Eksperimenti citos jonu šķīdumos, atkarībā no pseido-pH un polaritātes, veikti līdzīgi, produkti analizēti un rezultāti atspoguļoti 2.48. un 2.49. attēlos.

## SECINĀJUMI

1. (2-Hidroksietil)amonija karboksilātu sintēze no atbilstošajiem amīniem un karbonskābēm ir vienkārša, ātra, ērta un efektīva. Jonu šķidrumu iznākumi ir augsti ( $\geq 97\%$ ).
2. (2-Hidroksietil)amonija rindas jonu šķidrumi praktiski nav toksiski; to letālo koncentrāciju vērtības ir augstākas par 1000 mg/L.
3. Videi draudzīgie jonu šķidrumi – (2-hidroksietil)amonija karboksilāti viegli bioloģiski noārdās aerobā ūdens vidē, aktīvo dūņu mikroorganismu klātbūtnē. Jonu šķidrumu bioloģiskās noārdīšanās efektivitāte ir  $\geq 60\%$ , un dažos gadījumos sasniedz pat 95% piecu dienu laikā.
4. (2-Hidroksietil)amonija rindas jonu šķidrumu polaritāte ir līdzīga alifātiskajiem spirtiem un ūdenim.
5. Karbonilsavienojumu kondensācijas reakcijās ar dažādām CH-skābēm, tostarp heterociklisko savienojumu – kumarīna atvasinājumu un Hanča estera sintēzēs, (2-hidroksietil)amonija jonu šķidrumi vienlaikus darbojas kā šķīdinātāji (reakcijas vide) un katalizatori, bez papildus katalizatoru izmantošanas.
6. (2-Hidroksietil)amonija rindas jonu šķidrumus iespējams izmantot vairākas reizes, bez to jebkādas papildus attīrīšanas, izolējot produktus ar augstiem iznākumiem no reakcijas maisījuma ekstrakcijas ceļā ar organisko šķīdinātāju.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Anastas; P. T. *Handbook of Green Chemistry – Green Solvents: Ionic liquids*; Wasserscheid, P.; Stark, A., Ed.; Wiley-VCH, USA, 2010, Vol.6., pp 233 - 295.
2. Sowmiah, S.; Srinivasadesikan, V.; Tseng, M. C.; Chu, Y.C. On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids. *Molecules* **2009**, *14*, 3780 – 3813.
3. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*. Vol. 1. Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pp 364.
4. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001, pp 8 - 34.
5. Handy, S. R. Room temperature ionic liquids: Different classes and physical properties. *Org. Chem.* **2005**, *9*, 959 – 988.
6. Branco, L. C.; Rosa, J. N., Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671 – 3677.
7. Davis, J. H.; Fox, P. A. From Curiosities to Commodities: Ionic Liquids Begin the Transition. *Chem. Commun.* **2003**, 1209 – 1212.
8. Gabriel, S.; Weiner, J. Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins. *Chem. Ber.* **1888**, *21*, 2669-2679.
9. Greaves, T. L.; Drummond, C. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem.Rev.* **2008**, *108*, 206 – 237.
10. Wilkes, J.S. A Short History of Ionic Liquids – from Molten Salts to Neoteric Solvents. *Green Chemistry* **2002**, *4*, 73-80.
11. Hajipour, A. R.; Rafiee, F. J. Basic Ionic Liquids. A Short Review. *Iran. Chem. Soc.* **2009**, *4*, 647 – 678.
12. Gathergood, N.; Garcia, M. T.; Scammells, J. P. Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. *Green Chem.* **2004**, *6*, 166 – 175.

13. Garcia, M. T.; Gathergood, N.; Scammells, J. P. Biodegradable ionic liquids: part II. Effects of anion and toxicology. *Green Chem.* **2005**, *7*, 9 – 14.
14. Gathergood, N.; Scammells, J. P.; Garcia, M. T. Biodegradable ionic liquids: part III. The first readily biodegradable ionic liquids. *Green Chem.* **2006**, *8*, 156 – 160.
15. Garbaczewska, S.; Hupko, J. Determination of ionic liquids by HPLC method. Involvement in biodegradation test. *Pestycydy* **2007**, *3/4*, 61 – 66.
16. Matsumoto, M.; Mochiduki, K.; Kodo, K. Toxicity of Ionic Liquids and Organic Solvents to Lactic Acid-Producing Bacteria. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2004**, *5*, 344 – 347.
17. Matsumoto, M.; Mochiduki, K.; Fukunishi, K.; Kodo, K. Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to *Lactobacillus rhamnosus*. *Separation and Purification Technology* **2004**, *40*, 97 – 101.
18. Varma, S. V.; Namboodiri, V. V. Solvent-free preparation of ionic liquids using a household microwave oven. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1309 – 1313.
19. Cravotto, G.; Gaudino, E. C.; Boffa, L.; Leveque, J. M.; Estager, J.; Bonrath, W. Preparation of Second Generation Ionic Liquids by Efficient Solvent-Free Alkylation of N-Heterocycles with Chloroalkanes. *Molecules* **2008**, *13*, 149 – 156.
20. Kirchner, B.; Clare, B. *Ionic liquids*; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009, p. 345.
21. Zaļās ķīmijas pamatprincipi. [eez.lv/upload/Zala%20kimija.ppt](http://eez.lv/upload/Zala%20kimija.ppt) (skatīts 16.04.2012.).
22. Rosamilia, A. E.; Strauss, C. R.; Scott, J. L. Distillable ionic liquids for a new multicomponent reaction. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1869 – 1877.
23. Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X. Properties of ionic liquids: database and evaluation, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2006**, *35*, 1475-1517.
24. Vaviļina, G. Ambidento anjonu alkilēšana jonu šķidrums vidē. Promocijas darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2008.
25. Katkeviča, S. Pārgrupēšanās reakcijas jonu šķidrums vidēs. Promocijas darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2009.

26. Reichardt, C. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium *N*-phenolate betaine dyes. *Green Chem.* **2005**, *7*, 339 – 351.
27. Reichardt, C. Pyridinium *N*-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1903 – 1919.
28. Crawhurst, L.; Mawdsley, P. R.; Perez-Arlandis, J. M.; Salter, P. A.; Welton, T. Solvent-solute interactions in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2790 – 2794.
29. Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. Expanding the polarity range of ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4657 – 4659.
30. Oehlke, A.; Hofman, K.; Spange, S. New aspects on polarity of ionic liquids as measured by solvatochromic probes. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 533 – 636.
31. Lugwitz, R.; Spange, S. Structure and Polarity of the Phase Boundary of *N*-Methylimidazolium Chloride/Silica. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 392 – 394.
32. Fox, P.; De Long, H. C.; Trulove, P. C.; Mantz, R.; Hagiwara, R.; Dai, S. Molten salts and ionic liquids. *ESC Transactions* **2009**, *16*, **49**, 597.
33. Waichigo, M. W. Alkylammonium carboxylates as mobile phases for reversed-phase liquid chromatography, Miami University, Department of Chemistry and Biochemistry, Oxford, Ohio, 2005.
34. Hajipour, A. R.; Fatemeh, R. Acidic Bronsted Ionic Liquids. *Organic Preparation and Procedure International* **2010**, *42*, 285 -362.
35. Cui, X.; Zhang, S.; Shi, F.; Zhang, Q.; Ma, X.; Lu, L.; Deng, Y. The Influence of the Acidity of Ionic Liquids on Catalysis. *Chem. Sus. Chem.* **2010**, *3*, 1043 – 1047.
36. Jansons, E. *Analītiskās ķīmijas teorētiskie pamati*. LU Akadēmiskais apgāds, Rīga, 2006, lpp. 307.
37. Belieres, J. P.; Angell, C. A. Protic Ionic Liquids: Preparation, Characterization, and Proton Free Energy Level Representation. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 4926 – 4937.

38. Sieldecla, E. M.; Czerwicka, M.; Neumann, J.; Stepnowski, P.; Fernandez, J. F.; Thoming, J. *Ionic Liquids: Methods of Degradation and recovery, Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, 2011, ISBN: 978-953-307-349-1, pp 701 – 722. <http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-theory-properties-new-approaches/ionic-liquids-methods-of-degradation-and-recovery>.
39. Kakiuchi, T. Mutual Solubility of Hydrophobic Ionic Liquids and Water in Liquid–Liquid Two-phase Systems for Analytical Chemistry. *Analytical Science* **2008**, *24*, 1221 – 1230.
40. Luczak, J.; Hupka, J.; Thoming, J.; Jugnickel, C. Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2008**, *329*, 125 – 133.
41. Canal, J.P.; Ramnial, T.; Dickie, D. A.; Clyburne, J.A.C. From the reactivity of *N*-heterocyclic carbenes to new chemistry in ionic liquids. *Chem. Commun.* **2006**, 1809-1818.
42. Aggarwal, V. K.; Emme, I.; Mereu, A. Unexpected side reactions of imidazolium-based ionic liquids in the base-catalysed Baylis–Hillman reaction. *Chem. Commun.* **2002**, 1612 – 1613.
43. Rosa, J. N.; Afonso, C. A. M.; Santos, A. G. Ionic liquids as a recyclable reaction medium for the Baylis-Hillman reaction. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4189 – 4193.
44. Itoh, T.; Kude, K.; Hayase, S.; Kawatsura, M. Design of ionic liquids as a medium for the Grignard reaction. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7774 – 7777.
45. Jurcik, V.; Wilhelm, R. An imidazolium salt as ionic liquid for medium and strong bases. *Green Chem.* **2005**, *7*, 844 – 848.
46. Handy, S. T. Grignard reactions in imidazolium ionic liquids. *J.Org.Chem.* **2006**, *71*, 4659 – 4662.
47. Handy, S.T.; Okello, M. The 2-position of imidazolium ionic liquids: Substitution and exchange. *J. Org. Chem.* **2005**, 1915-1918.
48. Berthod, A.; Reiz-Angel, M.J.; Carda-Broch, S. Ionic Liquids in Separation Techniques. *Journal of Chromatography A* **2008**, *1184*, 6 – 18.



49. Zhiyong, L.; Yuanchoo, P.; Huiyong, W.; Fan, J.; Wang, J. Ionic liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes. *Trends in Analytical Chemistry* **2010**, *29*, 1336 – 1346.
50. Poole, C.F.; Poole, S.K. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217*, 2268 – 2286.
51. Zhao, D.; Liao, Y.; Zhang, Z. Toxicity of Ionic Liquids. *Clean – soil, air, water* **2007**, *35*, 42 – 48.
52. Stepnowski, P.; Skladanowski, A.C.; Ludwiczak, A.; Lczynska, E. Evaluating the cytotoxicity of ionic liquids using human cell line HeLa. *Human & Experimental Toxicology* **2004**, *23*, 513 – 517.
53. Romero, A.; Santos, A.; Tojo, J.; Rodrigez, A. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *151*, 268 – 273.
54. Bernot, R.J.; Brueseke, A.M.; Evans-White, M. A.; Lamberti, G. A. Acute toxicity of imidazolium-based ionic liquids of *daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* **2005**, *24*, 87 – 92.
55. Pretti, C.; Renzi, M.; Focardi, S. E.; Giovani, A.; Monni, G.; Melai, B.; Rajamani, S.; Chiappe, C. Acute toxicity and biodegradability of *N*-alkyl-*N*-methylmorpholinium and *N*-alkyl-*N*-DABCO based ionic liquids. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2011**, *74*, 748 - 753.
56. Luo, Y.R.; Wang, S.H.; Yun, M. X.; Li, X.Y.; Wang, J.J.; Sun, Z.J. The toxic effects of ionic liquids on the activities of acetylcholinesterase. *Chemosphere* **2009**, *77*, 313 – 318.
57. Frade, R.F.M.; Afonso, C.A.M. Impact of ionic liquids in environment and humans: An overview. *Human & Experimental Toxicology* **2010**, *29*, 1038 – 1054.
58. Pham, T. P. T.; Cho, C. W.; Yun, Y. S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Research* **2010**, *44*, 352 – 372.
59. Kļaviņš, M.; Zaļoksnis, J. *Ekotoksikoloģija*; Elpa-2, Rīga, 2005, lpp. 25 – 30.
60. Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortacsu, O. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *J. Supercritical Fluids* **2007**, *43*, 150 – 180.

61. Mankiewick-Boczek, J.; Naleck-Jawecki, G.; Drobniewska, A.; Kaza, M.; Sumorok, B.; Izudorczyk, K.; Zalewski, M.; Sawicki, J. Application of a microbiotests battery of complete toxicity assessment of rivers. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2008**, *71*, 830 – 836.
62. Couling, D. J.; Bernot, R. J.; Docherty, K. M.; Dixon, J. K.; Maginn, E. J.; Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms *via* quantitative structure–property relationship modeling. *Green Chem.* **2006**, *8*, 82 – 90.
63. Wang, X. F.; Ohlin, C. A.; Lu, Q. H.; Fei, Z. F.; Hu, J.; Dyson, P. J. Cytotoxicity of ionic liquids and precursor compounds towards human cell line HeLa. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1191 – 1197.
64. Peric, B., Marti, E., Sierra, J., Gruanas, R., Garau, A.M. Green chemistry. Ecotoxicity and biodegradability of ionic liquids. *Recent Advances in Pharmaceutical Sciences II*, **2012**, 89 – 113.
65. Davis, M. *Serdp seed project (WP-1697) final report: New Ionic Liquids from Natural Products for Environmentally Benign Aircraft Deicing and Anti-Icing*, Naval Air Warfare Center, China Lake, California, **2010**, Version 2, p. 1 – 14.
66. Hossain, M. I.; Harbawi, M. E.; Noaman, Y. A.; Bustam, M. A.; Alitheen, N. B. M.; Affandi, N. A. Synthesis and anti-microbial activity of hydroxylammonium ionic liquids. *Chemosphere* **2011**, *84*, 101 – 104.
67. Sieldecla, E. M.; Czerwicka, M.; Neumann, J.; Stepnowski, P.; Fernandez, J. F.; Thoming, J. *Ionic Liquids: Methods of Degradation and recovery, Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches* **2011**, p. 701 – 722. <http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-theory-properties-new-approaches/ionic-liquids-methods-of-degradation-and-recovery>.
68. Coleman, D.; Gathergood, N. Biodegradation studies of ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 600 – 637.
69. Harjani, J. R.; Farrell, J.; Garcia, M. T.; Singer, R. D.; Scammells, P. J. Further investigation of the biodegradability of imidazolium ionic liquids. *Green. Chem.* **2009**, *11*, 821 – 829. DOI: 10.1039/B900787C

70. Lagarde, F.; Jaffrezic-Renault, N. Cell-based electrochemical biosensors for water quality assessment. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400*, 947 – 964.
71. Pham, T.P.T.P.; Cho, C.W.; Yun, Y.S. Ecotoxicological Effects and Biodegradability of Ionic Liquids Associated with Imidazolium and Pyridinium Cations. *Applied Chemistry* **2007**, *11*, 105 – 108.
72. Docherty, M. K.; Dixon, J. K.; Kupla, C. F. Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community. *Biodegradation* **2007**, *18*, 481 – 493.
73. Mulkiewicz, E.; Stasiewicz, M.; Tomaczak-Wandzel, R.; Kumirska, J.; Siedlecka, E.M.; Golebiomwski, M.; Gadjus, J.; Stepnowskis, P. Assessing toxicity and biodegradability of novel, environmentally benign ionic liquids (1-alkoxymethyl-3-hydroxypyridinium chloride, saccharinate and acesulfamates) on cellular and molecular level. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2008**, *71*, 156 – 165.
74. Megaw, J., Busetti, A., Gilmore, B.F. Isolation and characterization of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids-tolerant and biodegrading marine bacteria. *PloS One.*, **2013**, *8*, e60806 – e60815. DOI:10.1371/journal.pone.0060806.
75. Zhang, C.; Malhotra, S.V.; Francis, A.J. Toxicity of imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids and co-metabolic degradation of *N*-ethylpyridinium tetrafluoroborate. *Chemosphere* **2011**, *8*, 1690 – 1695.
76. Markiewicz, M.; Stolte, S.; Lustig, Z.; Luczak, J.; Skup, M.; Hupka, J.; Jungnickel, C. Influence of microbial adaptation and supplementation of nutrients on the biodegradation of ionic liquids in sewage sludge treatment processes. *J. Hazardous Materials* **2011**, *19*, 378 – 382.
77. Markiewicz, M.; Jungnickel, C.; Markowska, A.; Szczepaniak, U.; Paszkiewicz, M.; Hupka, J. 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride – Sorption and Primary Biodegradation Analysis in Activated Sewage Sludge. *Molecules* **2009**, *14*, 4396 – 4405.
78. Romero, A.; Santos, A.; Tojo, J.; Rodriguez, A. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. *J. Hazardous Materials* **2008**, *151*, 268 – 273.

79. Quijano, G.; Couvert, A.; Amrane, A.; Darracq, G.; Couriol, C.; Cloirec, P. Toxicity and biodegradability of ionic liquids: New perspective towards whole-cell biotechnological applications. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *174*, 27 – 32.
80. Smirnova, A. A.; Safonova, E. A. Ionic Liquids of Surfactants. *Russian Journal Physical Chemistry A* **2010**, *10*, 1857 – 1867.
81. Yu, Y.; Lu, X.; Zhou, Q.; Dong, K.; Yao, H.; Zhang, S. Biodegradable Naphthenic Acid Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Quantitative Structure-Biodegradation Relationship. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11174 – 11182.
82. Rorijs, E.; Philipp, B.; Germa, E.; Schink, B.; Beimborn, D. Biochemical interpretation of quantitative structure-activity relationships (QSAR) for biodegradation of N-heterocycles: a complementary approach to predict biodegradability. *Environmental Research* **2002**, *13*, 199 - 204.
83. Philipp, B.; Hoff, M.; Germa, F.; Schink, B.; Beimborn, D.; Sundermann, V. Biochemical interpretation of quantitative structure-activity relationships (QSAR) for biodegradation of N-heterocycles: a complementary approach to predict biodegradability. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 1390 – 1398.
84. Van Ginkel, C.G. Biodegradability of surfactants, In: *Biodegradability of Cationic Surfactants*. Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1995, p. 183 – 203.
85. Stolte, S.; Abdulkarim, J.; Arning, A.; Blomeyer-Nienstend, U.; Bottin-Weber, U. Primary biodegradation of ionic liquid cations identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds. *Green Chem.* **2008**, *10*, 214 – 224.
86. Pham, T. P.; Cho, C. O. J.; Chung, Y. L.; Lee, M. W.; Yun, Y. S. Identification of metabolites involved in the biodegradation of the ionic liquid 1-butyl-3-methylpyridinium bromide by activated sludge microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 516 – 521.
87. Zhang, C., Wang, H., Malhotra, S.V., Dodge, C.J., Francis A.J. Biodegradation of pyridinium-based ionic liquids by an axenic culture of soil *Corynebacteria*. *Green Chem.* **2010**, *12*, 851 – 858.

88. Yue, C.; Mao, A.; Wei, Y.; Lu, M. Knoevenagel condensation reaction catalyzed by task-specific ionic liquids under solvent free conditions. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1571 – 1574.
89. Ying, A.; Wang, L.; Wang, L.; Chen, X.; Ye, W. Green and efficient Knoevenagel condensation catalysed by DBU based ionic liquids in water. *J. Chem. Research* **2010**, 30 – 33.
90. Ranu, C. B.; Jana, R. Ionic Liquids as Catalysts and Reaction Medium – A Simple, Efficient and Green Procedure for Knoevenagel Condensation of Aliphatic and Aromatic Carbonyl Compounds Using a Task-Specific Basic Ionic Liquids. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3767 – 3770.
91. Xin, X.; Guo, X.; Duan, H.; Lin, Y.; Sun, H. Efficient Knoevenagel condensation catalyzed by cyclic guanidium lactate ionic liquids as medium. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 115 – 117.
92. Srivastova, V. Ionic liquids mediated recyclable sulphonimide based organocatalysis for aldol reaction. *Centr. Eur. J. Chem.* **2010**, *8*, 269 – 272.
93. Zhao, X.; Shan, Y. Highly Efficient and Green Oxidation of Nitrotoluenes with Dioxygen as Oxidant in a Novel Homogeneous and Recyclable Catalytic System. *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 526 – 529.
94. Singh, R.; Sharma, M.; Mamgain, R.; Rawat, S. D. Ionic Liquids: A Versatile Medium for Palladium-Catalyzed Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 357 – 379.
95. Chiappe, C., Malvaldi, M., Pomelli, C.S. The solvent effect on the Diels-Alder reaction in ionic liquids: multiparameter linear solvation energy relationships and theoretical analysis. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1330 – 1339.
96. Earle, M. J.; Seddon, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391 – 1398.
97. Zhao, H.; Malhotra, S. V. Applications of Ionic Liquids in Organic Synthesis. *Aldrichim Acta* **2002**, *35*, 75 – 83.
98. Zlotin, S. G.; Makhova, N. N. Ionic liquids as substrate-specific recoverable solvents and catalysts of regio-, stereo- and enantioselective organic reactions. *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 63 – 71.

99. Jain, K.; Kumar, A.; Chauhan, S. M. S. Chemical and biological transformations in ionic liquids. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1015 – 1060.
100. Kubisa, P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 3 – 12.
101. Mallakpour, S.; Rafice, Z. Ionic Liquids as Environmentally Friendly Solvents in Macromolecules Chemistry and Technology: part II. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 485 – 517.
102. Martins, M. A. P.; Frizzo, P. C.; Moreira, N.; Zanatta, N.; Bonacorso, G. H. Ionic Liquids in Heterocyclic Synthesis. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2015 – 2050.
103. Yue, C.; Fang, D.; Liu, L.; Yi, T. F. Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reaction. *J. Molecular Liquids* **2011**, *163*, 99 – 121.
104. Singh, V., Kaur, S., Sapehiyia, V., Singh, J., Kad, G.L. Microwave accelerated preparation of [bmim][HSO<sub>4</sub>] ionic liquid: an acid catalyst for improved synthesis of coumarin. *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 57-60.
105. Potdar, M.T., Rasalkar, M.S., Mohile, S.S, Salunkhe, M.K. Convenient and efficient protocols for coumarin synthesis via Pechmann condensation in neutral ionic liquids. *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **2005**, *235*, 249-252.
106. Verdia, P.; Santamarta, F.; Tojo, E. Knoevenagel Reaction in [MMIm][MSO<sub>4</sub>]: Synthesis of Coumarins. *Molecules* **2011**, *16*, 4379 – 4388.
107. Su, C.; Chen, Z. C.; Zheng, Q. G. Organic Reactions in Ionic Liquids: Knoevenagel Condensation Catalyzed by Ethylenediammonium Diacetate. *Synthesis* **2003**, *4*, 555 – 559.
108. Kisanga, P.; Fei, X.; Verkade, J. P(RNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N: An efficient promoter for the synthesis of 3-substitued coumarins. *Synthetic Commun.* **2002**, *32* 1135 – 1144.
109. Haerens, K.; Matthijs, E.; Chmielarz, A.; Bruggen, B. The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative? *J. Environment Managment* **2009**, *90*, 3245 – 3252.

110. Pernak, J.; Syguda, A.; Mirska, I.; Pernak, A.; Nawrot, J.; Pradzynska, A.; Griffin, S. T.; Rogers, R. D. Choline-Derivative-Based Ionic Liquids. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6817 – 6827.
111. Kurnia, K. A.; Ariwahjoedi, B.; Mutalib, M. I. A.; Muguresan, T. Density and excess molar volume of the protic ionic liquids bis(2-hydroxyethyl)ammonium acetate with alcohols. *J. Solution Chem.* **2011**, *40*, 470 – 480.
112. Kurnia, K. A.; Harris, F.; Wilfred, C. D.; Abdul Mutalib, M. I.; Murugesan, T. Thermodynamic properties of CO<sub>2</sub> absorption in hydroxyl ammonium ionic liquids at pressures of (100–1600) kPa. *J. Chem. Thermodynamics* **2009**, *41*, 1069 – 1073.
113. Kurnia, K. A.; Wilfred, C. D., Murugesan, T. Thermophysical properties of hydroxyl ammonium ionic liquids. *J. Chem. Thermodynamics* **2009**, *41*, 517 – 521.
114. Yuan, X.; Zhang, S.; Lui, J.; Lu, X. Solubilities of CO<sub>2</sub> in hydroxyl ammonium ionic liquids at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, *257*, 195 – 200.
115. Zhai, L.; Zhong, Q.; He, C.; Wang, J. Hydroxyl ammonium ionic liquids synthesized by water-bath microwave: Synthesis and desulfurization. *J. Hazardous Materials* **2010**, *177*, 807 – 813.
116. Bicak, N. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. *J. Molecular Liquids* **2005**, *16*, 15 – 18.
117. Pinkert, A.; Ang, K. L.; Marsh, M. K.; Pang, S. Density, viscosity and electrical conductivity of protic alkanolammonium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5136 – 5143.
118. Taib, M.M., Murugesan, T. Solubilities of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of ionic liquids (ILs) and monoethanolamine (MEA) at pressures from 100 to 1600 kPa. *Chem. Engineering J.* **2012**, *181-182*, 56-62.
119. Simijonović, D., Petrović, Z.D., Petrović, V.P. Some physico-chemical properties of ethanolamine ionic liquids: Behavior in different solvents. *J. Mol. Liquids* **2013**, *179*, 98-103.

120. Karadağ, A., Destegül, A. N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine-based ionic liquids: Synthesis, structural characterization, thermal, dielectric and catalytic properties. *J. Mol. Liquids* **2013**, *177*, 369-375.
121. Tang, S., Baker, G.A., Zhao, H. Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications. *Chem.Soc.Rev.* **2012**, *41*, 4030 – 4066.
122. Ghatee, M.H., Bahrami, M., Khanjari, N., Firouzabadi, H., Ahmadi, Y. A functionalized high-surface-energy ammonium-based ionic liquid: experimental measurement of viscosity, density, and surface tension of (2-hydroxyethyl)-ammonium formate. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57* 2095-2101.
123. Choi, H.-M., Kwon, I. Dissolution of zein using protic ionic liquids: N-(2-hydroxyethyl) ammonium formate and N-(2-hydroxyethyl)ammonium acetate. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 2452-2454.
124. Richter, K., Bäcker, T., Mudring, A.-V. Facile, environmentally friendly fabrication of porous silver monoliths using the ionic liquid N-(2-hydroxyethyl)ammonium formate. *Chem. Commun.* **2009**, 301-303.
125. Garaev, V., Kleperis, J., Pavlovica, S., Vaivars, G. Properties of the Nafion membrane impregnated with hydroxyl ammonium based ionic liquids. IOP Conf. Series: *Materials Science and Engineering* **2012**, *38*, 012064; DOI:10.1088/1757-899X/38/1/012064.
126. Shaterian, M., Arman, M., Rigi, F. Domino Knoevenagel condensation, Michael addition, and cyclization using ionic liquid, 2-hydroxyethylammonium formate, as a recoverable catalysts. *J. Mol. Liquids* **2011**, *158*, 145-150.
127. Zicmanis, A.; Pavlovica, S.; Gzibovska, E.; Mekss, P.; Klavins, M. 2-Hydroxyethyl-ammonium carboxylates – highly biodegradable and slightly toxic ionic liquids. *Latvijas Ķīmijas žurnāls* **2010**, *3/4*, 269-273.
128. Zicmanis, A.; Pavlovica, S.; Gzibovska, E.; Klavins, M. 2-Hydroxyethylammonium carboxylates – catalysts and reaction media for condensation reactions. *Innovations and Technologies News* **2010**, *2*, 3 - 10.



129. Pavlovica, S.; Zicmanis, A.; Gzibovska, E.; Mekss, P.; Klavins, M. (2-Hydroxyethyl)ammonium Lactates Highly Biodegradable and Essentially Non-Toxic Ionic Liquids. *Green and Sustainable Chemistry* **2011**, *1*, 103-110.
130. Alizadeh, A., Khodaei, M.M., Eshgi, A. Ambiphilic Dual Activation Role of a Task-specific Ionic Liquid: 2-Hydroxyethylammonium Formate as a Recyclable Promoter and Medium for the Green Synthesis of  $\beta$ -Nitrostyrene. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8295 – 8298.
131. Kastori, A., Hadjipavlou-Litina, D. Recent progress in therapeutic applications of chalcones. *Expert Opin. Ther. Pat.*, 2011, 1575 – 1596. DOI: 10.1517/13543776.2011.596529.
132. Patel, A. A. Chalcone, 2011, 2 - 54. [shodhganga.inflibnet.ac.in/.../8/08\\_chapter%201.pdf](http://shodhganga.inflibnet.ac.in/.../8/08_chapter%201.pdf).
133. Patil, C. B.; Mahajan, S. K.; Survana, A. K. Chalcone: A Versatile Molecule. *J. Pharm. Sci. & Res.* **2009**, *3*, 11 – 22.
134. Calvino, V.; Picallo, M.; Lopez-Peinado, A. J.; Martin-Aranda, R. M.; Duran-Valle, C. J. Ultrasound accelerated Claisen-Schmidt condensation: A green route to chalcones. *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 6071 – 6074.
135. Shen, J.; Wang, H.; Liu, H.; Sun, Y.; Liu, Z. Bronsted acidic ionic liquids as dual catalyst and solvent for environmentally friendly synthesis of chalcone *J. Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *280*, 24 – 28.
136. Cui, X.; Zhang, S.; Shi, F.; Zhang, Q.; Ma, X.; Lu, L.; Deng, Y. The Influence of the Acidity of Ionic Liquids on Catalysis. *Chem. Sus. Chem.* **2010**, *3*, 1043 – 1047.
137. Suzuki, S., Yoshioka, S., Igesaka, A., Nishioka, H., Takeuchi, Y. Palladium – catalyzed hydrogenation with use of liquid *bis*(2-hydroxyethyl)ammonium formate [BHEA][HCO<sub>2</sub>] as a solvent and hydrogen source. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 6399 – 6403.
138. Shaabani, A., Ghadari, R., Rahmati, A., Resayan, A.H. Coumarin synthesis via Knoevenagel condensation reaction in 1,1,3,3-N,N,N',N'-tetramethylguanidinium trifluoroacetate ionic liquid, *J. Iran. Chem. Soc.* **2009**, *6*, 710 – 714.
139. Takeris, S. *Eksperimentālo rezultātu matemātiskā apstrāde, Lekciju materiāls 3*. LU Fizikālās ķīmijas katedra, Rīga, 2005., lpp. 50.

140. Haerens, K.; Matthijs, E.; Binnemans, K.; Bruggen, B. Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquids analogues. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1357 – 1365.
141. Laali, K.K.; Gettwert, V. J. Electrophilic Nitration of Aromatics in Ionic Liquid Solvents. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 35.
142. Greaves, T.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22479.
143. Popaiconomou, N.; Yakelis, N.; Salminen, J.; Bergman, R.; Prausnitz, J.M. Synthesis and properties of seven ionic liquids containing 1-methyl-3-octylimidazolium or 1-butyl-4-methylpyridinium cations. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1389 – 1343.
144. Reichardt C., Welton T. *Solvent and Solvents Effects in Organic Chemistry*, **4th** edition, 2011, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp 320-326.
145. Zhang, S.; Qi, X.; Ma, X.; Lu, L.; Deng, Y. Hydroxyl ionic liquids: the differentiating effect of hydroxyl on polarity due to ionic hydrogen bonds between hydroxyl and anions. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 3912 – 3920.
146. *ISO 15705:2002, Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) – Small – scale sealed – tube method.*
147. *ISO 5815:1989, Water Quality – Determination of biochemical oxygen demand after 5 day (BOD<sub>5</sub>) – Dilution and seeding method.*
148. Rotoxkit F<sup>TM</sup> 1998. *Freshwater toxicity test with a ciliate protozoan. Standard Operational Procedure*, Creasel, Deinze, Belgium, p 18.
149. Hodges, H.C.; Sterner, J.H. Combined tabulation of toxicity classes, in: W.S.Spector (Ed.), *Handbook of Toxicology*, 1, W.B. Saunders Company, Philadelphia, **1956**.
150. Zabicky, J. The kinetics and mechanism of carbonyl–methylene condensation reactions. Part XI. Stereochemistry of the products. *J. Chem. Soc.* 1961, 683-687.
151. Gairaud, C.B., Lappin, G.R. The Synthesis of  $\omega$ -Nitrostyrenes. *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1-3.

152. Kim, T.Y., Kim, H.S., Lee, K.Y., Kim, J.N. Improved Synthesis of 1,3,5-Triaryl-benzenes from  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Nitro Compounds. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 521-522.
153. Kalbasi, R. J.; Kolahdoozan, M.; Massah, A.; Shahabian, K. Synthesis, Characterization and Application of Poly(4-Methyl Vinylpyridinium Hydroxide) SBA-15 Composite as a Highly Active Heterogeneous Basic Catalysts for the Knoevenagel Reaction. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 2618 – 2626.
154. Rand, L.; Swisher, J. V.; Cronin, J. C. Reaction catalyzed by potassium fluoride. III. The Knoevenagel reaction. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3505 – 3507.
155. Sinha, K. A.; Sharma, A.; Joshi, P. B. One-pot two-step synthesis of 4-vinylphenols from 4-hydroxy substituted benzaldehydes under microwave irradiation: a new perspective on the classical Knoevenagel – Doebner reaction. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 690 – 695.
156. Koo, J.; Fish, M. S.; Walker, G. N.; Blake, J. 2,3-Dimethoxycinnamic acid. *Organic Synthesis Coll. Vol. 4.*, **1963**, 327.
157. Kohler, E. P.; Chadwell, H. M. Benzalacetophenone. *Organic Synthesis* **1941**, *1*, p 78.
158. Ahmed, M. G.; Romman, U. K. R.; Ahmed, S. M.; Akhter, K.; Halim, E. Synthesis and Correlation Properties of Some Substitued 1,3-Diphenyl-2-Propen-1-ones. *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* **2007**, *42*, 45 – 52.
159. Lide, D.R. Handbook of Chemistry and Physics, 84th ed. CRC Press, United States, 2004, p 2475.
160. Kennedy, R.O., Thornes, R.D. Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action, *John Wiley and Sons*, Chichester, **1997**.
161. Zabradnik, M. The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents, *John Wiley and Sons*, New York, **1992**.
162. Heravi, M.M., Sadjadi, S., Oskooie, H.A., Shoar, R.H., Bamoharram, F.F. The synthesis of coumarin-3-carboxylic acids and 3-acetyl-coumarin derivatives using heteropolyacids as heterogeneous and recyclable catalysts. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 470-474.

163. Fortier, J.E, Even-Hernandez, P., Baros, R., Poulain, S., Martinet, N., Donner, M., Gouyette, C., Carré, M.C. The synthesis, photophysical properties and energy transfer of coumarin-based bichromophoric compound. *Dyes and Pigments* **2009**, *80*, 115-120.
164. Peng, M.-S., Cai, J. Synthesis and fluorescence of crown ethers containing coumarin. *Dyes and Pigments* **2008**, *79*, 270-272.
165. Maeda, M. Laser Dyes. *Academic*, New York, **1994**.
166. Paul, K., Bindal, S., Luxami, V. Synthesis of new conjugated coumarin-benzimidazole hybrids and their anticancer activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2013**, *23*, 3667-3672.
167. Kempen, I., Hemmer, M., Counerotte, S., Pochet, L., de Tullio, P., Foidart, J.-M., Blacher, S., Noël, A., Frankenne, F., Pirotte, B. 6-Substituted 2-oxo-2H-1-benzopyran-3-carboxylic acid derivatives in a new approach of the treatment of cancer cell invasion and metastasis. *European J. Med. Chem.* **2008**, *43* 2735-2750.
168. Creaven, B.S., Egan, D.A., Kavanagh, K., McCann, M., Noble, A., Thati, B., Walsh, M. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a series of substituted coumarincarboxylatosilver (I) complexes. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 3976-3984.
169. Sashidhara, K.V., Palnati, G.R., Sonkar, R., Avula, S.R., Awasthi, C., Bhatia, G. Coumarin chalcone fibrates: A new structural class of lipid lowering agents. *European J. Med. Chem.* **2013**, *64*, 422-431.
170. Catto, M., Pisani, L., Leonetti, F., Nicolotti, O., Pesce, P., Stefanachi, A., Cellamare, S., Carotti, A. Design, synthesis and biological evaluation of coumarin alkylamines as potent and selective dual binding site inhibitors of acetylcholinesterase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2013**, *21*, 146-152.
171. Secci, D., Carradori, S., Bolasco, A., Chimenti, P., Yáñez M., Ortuso, F., Alcaro, S. Synthesis and selective human monoamine oxidase inhibition of 3-carbonyl, 3-acyl, and 3-carboxyhydrazido coumarin derivatives. *European J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 4846-4852.

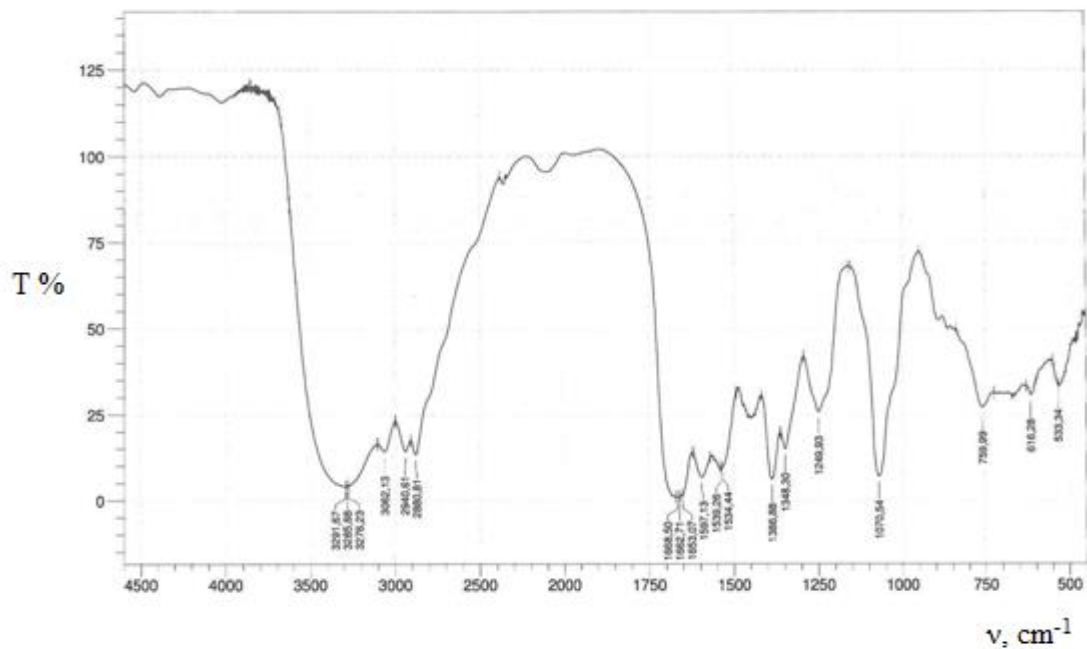
172. Song, A., Wang, X., Lam, K.S. A convenient synthesis of coumarin-3-carboxylic acids via Knoevenagel condensation of Meldrum's acid with ortho-hydroxyaryl aldehydes or ketones. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 1755-1758.
173. Angelescu, A., Pavel, O.D., Birjega, R., Zăvoianu, R., Costentin, G., Che, M. Solid base catalysts obtained from hydrotalcite precursors, for Knoevenagel synthesis of cinamic acid and coumarin derivatives. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *308*, 13-18.
174. Hiorning, E. C.; Dimming, D. A. 3-Carboethoxycoumarin. *Organic Synthesis* **1955**, *3*, p 165.
175. Nageswara Sastry, V.D.; Seshadri, T.R. Reactivity of the double bond in coumarins and related unsaturated carbonyl compounds. *Proceedings of the Indian Academy of science – Section A* **1942**, *15*, 424 – 428.
176. Sheibani, H.; Saljoogi, A.S. A high-speed and eco-friendly catalytic system for Knoevenagel condensation of aldehydes with malononitrile and ethyl cyanoacetate in aqueous media. *Heteroletters* **2012**, *2*, 389 – 393.
177. Surender, K. An efficient one pot synthesis of 3-cyanocoumarins using phase transfer catalysis. *Oriental Journal of Chemistry* **2009**, *25*, 1145 – 1148.
178. Hantzsch, A. Über die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak. *Liebigs Ann. Chem.* **1812**, *215*, 1–82.
179. Singer, A.; McElvain, S. M. 2,6-Dimethylpyridine. *Organic Syntheses* **1943**, *2*, 214.
180. Zonouz, M.A., Sahranavard, N. Synthesis of 1,4-dihydropyridine derivatives under aqueous media. *E-Journal of Chemistry* **2010**, *7*, S372 – S376.
181. Zeynizadeh, B., Dilmaghani, K.A., Roozijoy, A. Aromatization of Hantzsch ester 1,4-dihydropyridines with iodine under normal conditions and ultrasound irradiation. *J. Chin. Chem. Soc.* **2005**, *52*, 1001 – 1004.
182. Torchy, S., Cordonnier, G., Barbry, D., Van den Eynde, J.J. Hantzsch ester synthesis. *Molecules* **2002**, *7*, 528 – 533.
183. Pardeshi, S.K., Kumbhar, D.D., Waghmare, Y. Mild and convenient method for aromatization of Hantzsch esters and 1,4-dihydropyridines with cobalt (II) carboxylate and 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J.Ind.Council Chem.* **2008**, *25*, 90 – 94.

184. Goswami, P., Ali, S., Khan, M.M., Das, B. Metal free one pot approach towards the synthesis of Hantzsch esters and their applications as the hydrogen source for the reduction of activated olefins catalysed by bromo dimethyl sulfonium bromide (BDMS). *Letters in Organic Chemistry* **2008**, *5*, 659 – 664.
185. Saini, A., Kumar, S., Sandhu, J.S. Hantzsch reaction: Recent advances in Hantzsch 1,4-dihydropyridines. *J.Sci.Ind.Res.* **2008**, *67*, 95 – 111.
186. Sausiņš, A.; Duburs, G. Synthesis of 1,4-dihydropyridines by cyclocondensation reaction. *Heterocycles* **1988**, *27*, 1, 269 – 289.
187. Sausiņš, A.E.; Duburs, G. Synthesis of 1,4-dihydropyridines by cyclocondensation reactions (review). *Chem. Heter. Comp.* **1994**, *28*, 363 – 391.
188. Kazuss, E., Sagun, E., Tirzitis, G., Duburs, G. Quenching of singlet oxygen by electron donating derivatives of 1,4-dihydropyridine. - *Chem. Heterocycl. Comp.* **1994**, *5*, 641-643.
189. Sausiņš, A., Duburs, G. Reactions of 1,4-dihydropyridines. *Heterocycles* **1988**, *27*, 1, 291 – 314.
190. Zicmanis, A.; Hinica, A.; Pavlovica, S.; Klavins, M. Ionic liquids reaction media and catalysts for syntheses of 1,4-dihydropyridine. *Latvijas Ķīmijas žurnāls* **2009**, *3*, 235-241
191. Pavlovica, S.; Zicmanis, A.; Gzibovska, E.; Mekss, P.; Klavins, M. Hydrophilic ionic liquids in syntheses of the Hantzsch ester. *Latvijas Ķīmijas žurnāls* **2011**, *3/4*, 277 – 283.

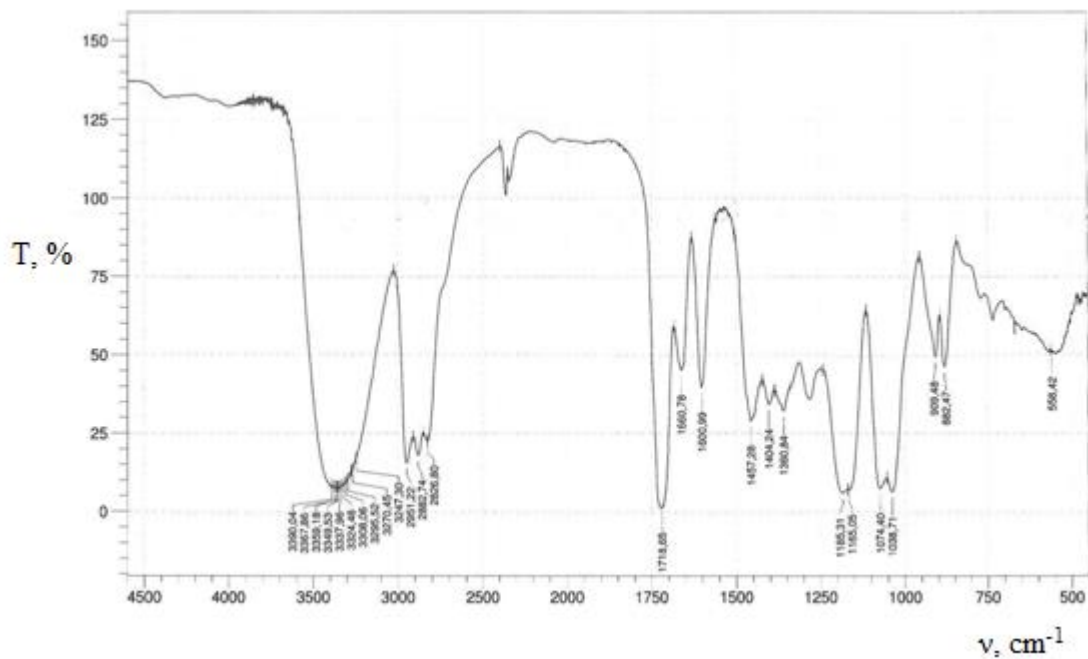
## **PIELIKUMI**

# 1. PIELIKUMS

## Jonu šķidrumu IS spektri



1. att. 2-Hidroksietilamonija formiāta IS spektrs

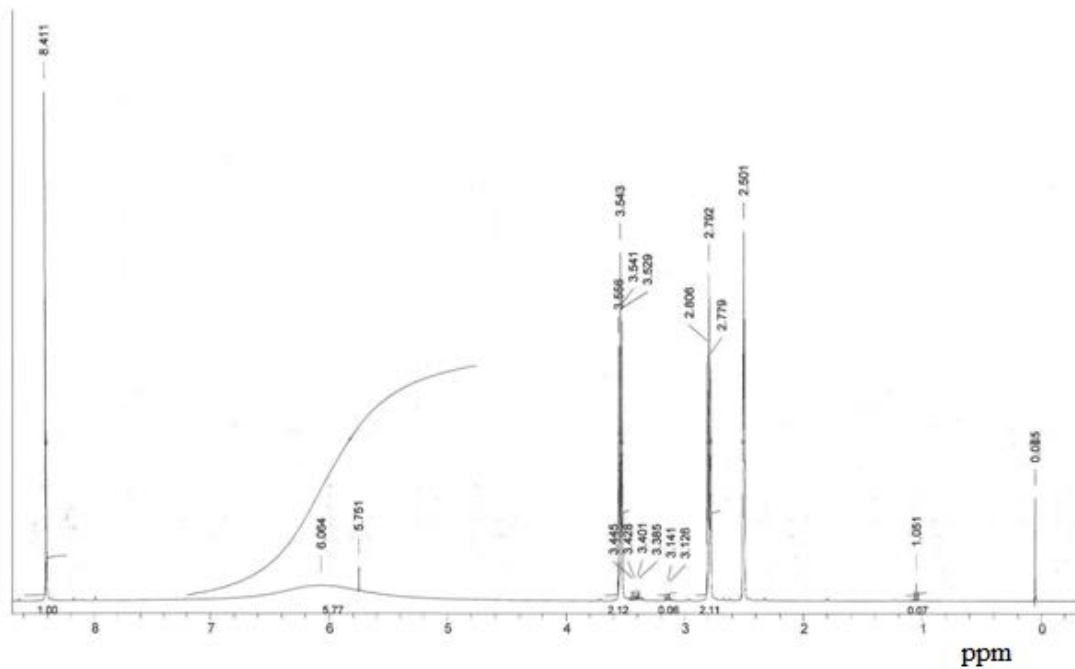


2. att. Tris-(2-hidroksietil)amonija formiāta IS spektrs

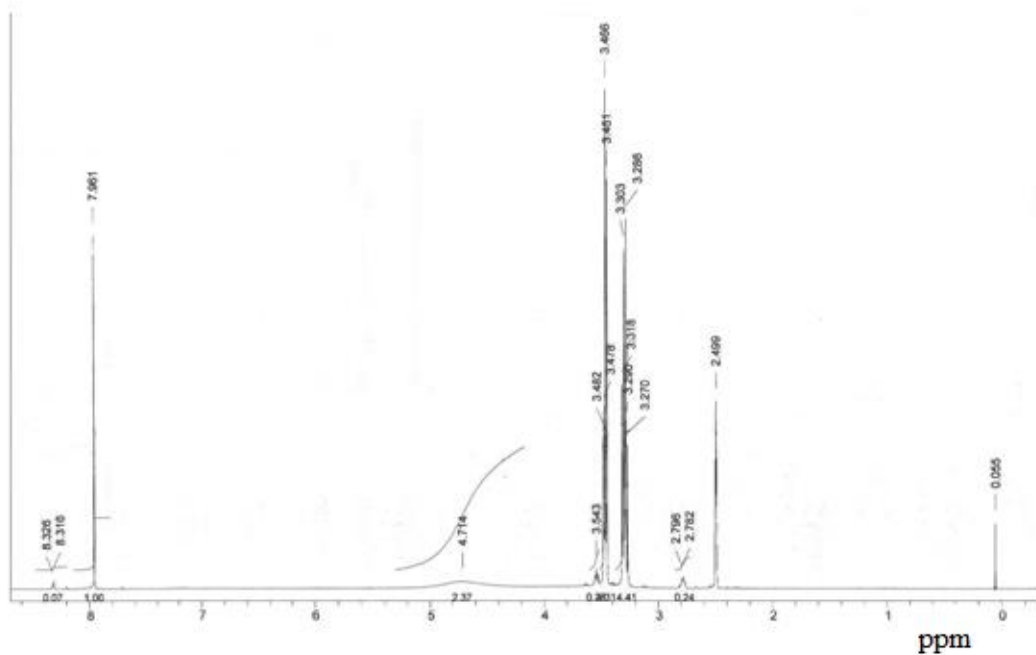


## 2. PIELIKUMS

### Jonu šķidrumu $^1\text{H}$ KMR spektri



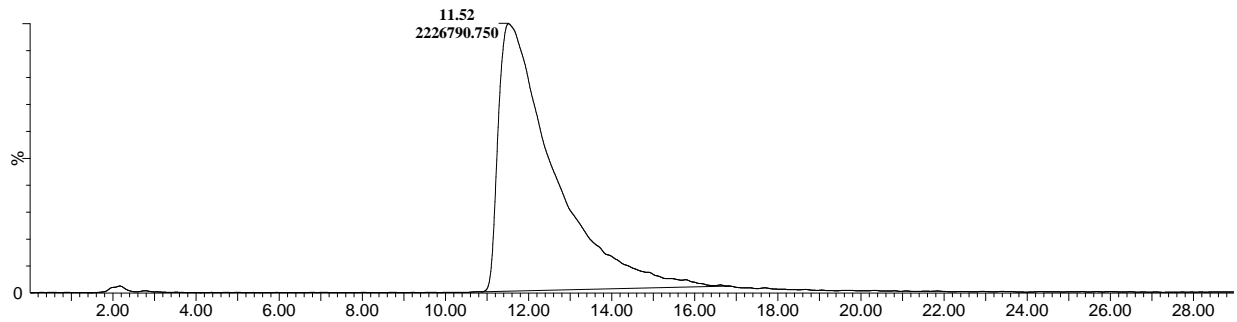
1. att. 2-Hidroksietilamonija formiāta  $^1\text{H}$  KMR spektrs



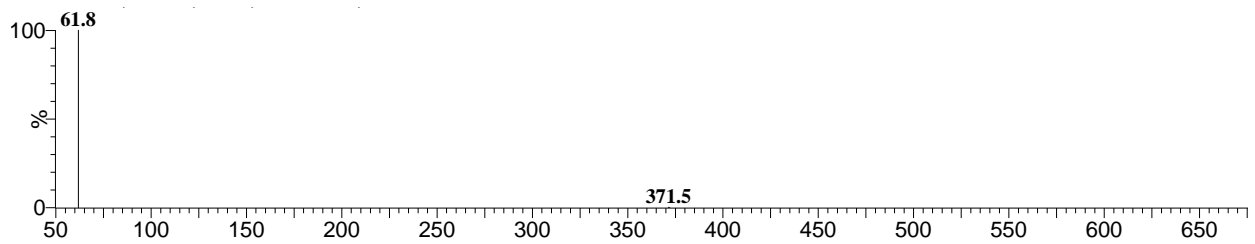
2. att. Bis-(2-hidroksietil)amonija formiāta  $^1\text{H}$  KMR spektrs

### 3. PIELIKUMS

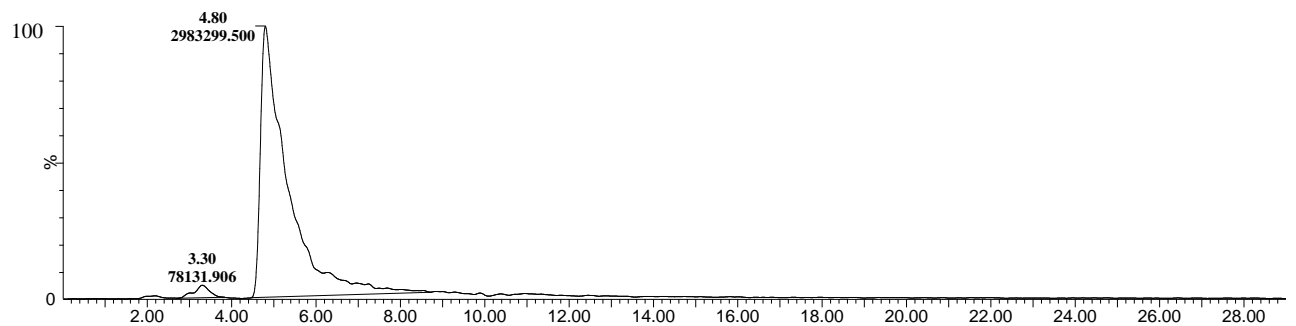
#### Jonu šķidrumu AEŠH hromatogrammas un masspektri



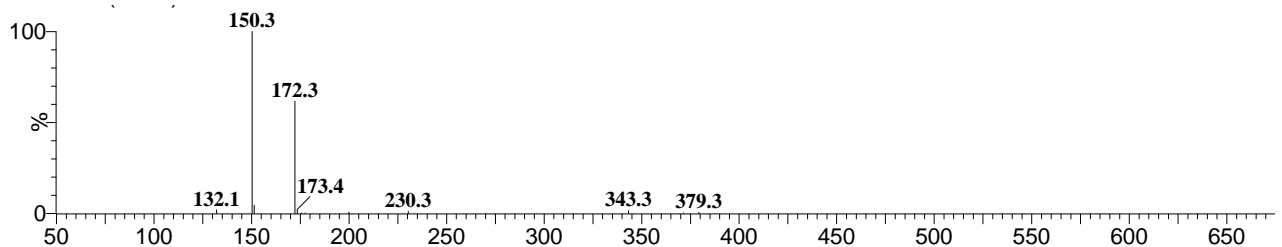
#### 1.att. 2-Hidroksietilamonija formiāta AEŠH hromatogramma



#### 2.att. 2-Hidroksietilamonija formiāta masspektrs



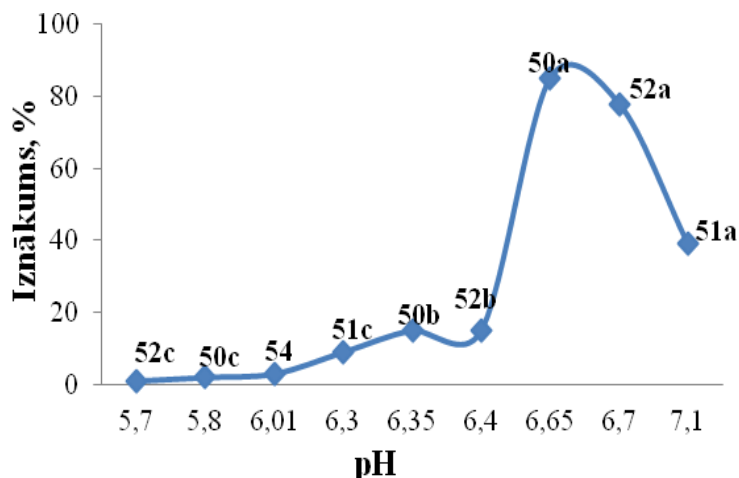
#### 3.att. Tris-(2-hidroksietil)amonija formiāta AEŠH hromatogramma



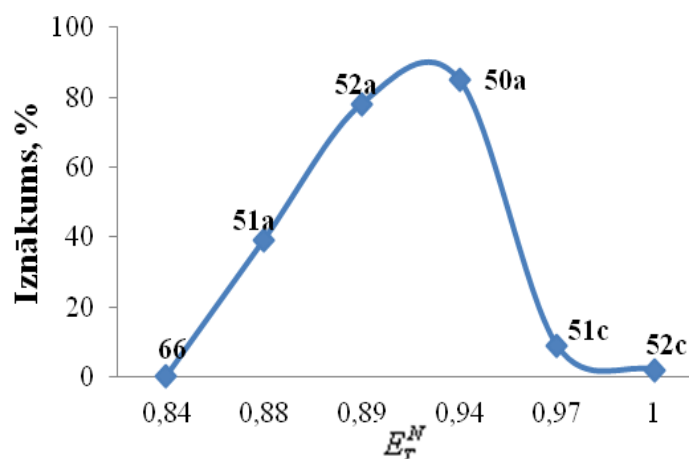
#### 4.att. Tris-(2-hidroksietil)amonija formiāta masspektrs

#### 4. PIELIKUMS

*beta*-Nitrostirola iznākumi atkarībā no pētīto JŠ pseido – pH un kopējās polaritātes



1.att. Pētīto JŠ pseido-pH ietekme uz *beta* - nitrostirola (67) iznākumu pēc 24 h 25 °C. Apzīmējumi: 50a – (2-hidroksietil)amonija formiāts; 51a – (2-hidroksietil)amonija acetāts; 52a – (2-hidroksietil)amonija laktāts; 50b – *bis*-(2-hidroksietil)amonija formiāts; 51c – *tris*-(2-hidroksietil)amonija acetāts; 50c – *tris*-(2-hidroksietil)amonija formiāts; 52c – *tris*-(2-hidroksietil)amonija laktāts; 52b – *bis*-(2-hidroksietil)amonija formiāts; 54 – metilimidazolijs acetāts



2.att. JŠ polaritātes ietekme uz *beta* - nitrostirola (67) iznākumu pēc 24 h 25 °C; 50a – (2-hidroksietil)amonija formiāts; 51a – (2-hidroksietil)amonija acetāts; 52a – (2-hidroksietil)amonija laktāts; 51c – *tris*-(2-hidroksietil)amonija acetāts; 52c – *tris*-(2-hidroksietil)amonija laktāts; 66 – 1-heptilpiridīnija bromīds

## 5. PIELIKUMS

### PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

1. Zicmanis, A.; Hinica, A.; **Pavlovica, S.**; Klavins, M. Ionic liquids reaction media and catalysts for syntheses of 1,4-dihydropyridine. *Latvijas Ķīmijas žurnāls* **2009**, 3, 235-241
2. Zicmanis, A.; **Pavlovica, S.**; Gzibovska, E.; Mekss, P.; Klavins, M. 2-Hydroxyethylammonium carboxylates – highly biodegradable and slightly toxic ionic liquids. *Latvijas Ķīmijas žurnāls* **2010**, 3/4, 269-273.
3. Zicmanis, A.; **Pavlovica, S.**; Gzibovska, E.; Klavins, M. 2-Hydroxyethylammonium carboxylates – catalysts and reaction media for condensation reactions. *Innovations and Technologies News* **2010**, 2, 3-10.
4. **Pavlovica, S.**; Zicmanis, A.; Gzibovska, E.; Mekss, P.; Klavins, M. (2-Hydroxyethyl) ammonium Lactates Highly Biodegradable and Essentially Non-Toxic Ionic Liquids. *Green and Sustainable Chemistry* **2011**, 1, 103-110.
5. **Pavlovica, S.**; Zicmanis, A.; Gzibovska, E.; Mekss, P.; Klavins, M. Hydrophilic ionic liquids in syntheses of the Hantzsch ester. *Latvijas Ķīmijas žurnāls* **2011**, 3/4, 277 – 283.
6. Garaev, V., Kleperis, J., **Pavlovica, S.**, Vaivars, G. Properties of the Nafion membrane impregnated with hydroxyl ammonium based ionic liquids. IOP Conf. Series: *Materials Science and Engineering* **2012**, 38, 1 – 5.

## 6. PIELIKUMS

### STARPTAUTISKĀS KONFERENCES

1. Zicmanis, A.; **Pavlovica, S.**; Klavins, M. Ionic liquids – media and catalysts for synthesis of heterocyclic compounds, Tenth Tetrahedron Symposium, Paris, France, June 23 – 26, 2009.
2. Zicmanis, A.; **Pavlovica, S.**; Gzibovska, E.; Klavins, M. 2-Hydroxyethylammonium Salts – Condensation Reactions’ Media and Catalysts. 3rd EuChemMS Chemistry Congress, Chemistry – the Creative Force, Nurnberg, Germany. August 29 - September 2, 2010.
3. Zicmanis, A.; **Pavlovica, S.**; Gzibovska, E. Ionic liquids – promising materials with miscellaneous applications (INV-14). 9th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Riga, Latvia, June 1-4, 2010.
4. Zicmanis, A.; **Pavlovica, S.**; Gzibovska, E.; Mekss, P. Ionic Liquids in Syntheses of 1,4-dihydropyridine derivatives. Program of 4th Congress of Ionic Liquids (COIL-4), Washington, USA, June 15-18, 2011, p 13.
5. Zicmanis, A.; **Pavlovica, S.**; Gzibovska, E.; Klavins M.; Mekss, P. Ionic liquids 2-hydroxyethylammonium lactates as solvents and catalysts for condensation reactions. 12th Tetrahedron Symposium, Sitges, Spain, June 21–24, 2011.
6. **Pavlovica, S.**; Zicmanis, A.; Gzibovska, E. (2-Hydroxyethyl)ammonium carboxylates – highly biodegradable and essentially non – toxic ionic liquids. International Conference on Materials and Technologies for Green Chemistry, Tallinn, Estonia, September 5 – 9, 2011.
7. Zicmanis, A.; **Pavlovica, S.**; Gaidule, A; Priede, E. Hydroxyethylammonium salts – highly biodegradable and essentially non-toxic solvents for organic transformations. Eighth International Conference on Renewable resources and biorefineries, Toulouse, France, June 4 – 6, 2012.
8. **Pavlovica, S.**; Zicmanis, A. Syntheses of coumarins in environmentally friendly ionic liquids. Matter, life, light from ab initio molecular dynamics simulations, Leipzig, Germany, September 2 – 6, 2013.

Promocijas darbs „**Videi draudzīgie jonu šķidrums – (2-hidroksietil)amonija karboksilāti**”  
izstrādāts LU Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas katedrā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Sanita Pavloviča

Paraksts: \_\_\_\_\_ / S.Pavloviča /

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai:

Darba zinātniskais vadītājs: Dr.h.ķīm., prof. A.Zicmanis

Paraksts: \_\_\_\_\_ / A.Zicmanis /

Darbs iesniegts

LU Ķīmijas nozares Promocijas padomē \_\_\_\_\_

Padomes sekretāre: \_\_\_\_\_ /V.Rudoviča/

Darbs aizstāvēts Promocijas padomes sēdē:

\_\_\_\_\_ protokols Nr. \_\_\_\_\_

Padomes sekretāre: \_\_\_\_\_ /V.Rudoviča/