

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**ACILĒŠANAS REAKCIJAS  
JONU ŠĶIDRUMOS**

BAKALaura DARBS

Autors: **Olga Koļesova**  
Stud. apl. Ķīmi040033  
Darba vadītājs: profesors Dr.habil.chem.  
Andris Zicmanis

RĪGA 2008

## KOPSAVILKUMS

**Acilēšanas reakcijas jonu šķīdumos.** Koļesova O., zinātniskais vadītājs Dr.h.ķīm., prof. Zicmanis A. Bakalaura darbs. 49 lappuses, 15 attēli, 5 tabulas, 37 literatūras avoti, 2 pielikumi. Latviešu valodā.

JONU ŠĶIDRUMI, ACILĒŠANA, FRĪDELA-KRAFTSA ACILĒŠANA, FRĪSA PĀRGRUPĒŠANA,  $\beta$ -NAFTOLS, LUISA SKĀBES, ACETANHIDRĪDS, BENZOSKĀBES ANHIDRĪDS.

Darbā ir apkopota informācija par jonu šķīdumiem, acilēšanas reakcijām un Frīsa pārgrupēšanu. Darba gaitā ir sintezēti N-butilpiridīnija bromīda, N-heptilpiridīnija bromīda, N-dodecilpiridīnija bromīda un 1-butil-3-metilimidazolija jonu šķīdumi. Veikta  $\beta$ -naftola acilēšana jonu šķīdumos ar acetanhidrīdu un benzoskābes anhidrīdu, izmantojot dažādas Luisa skābes. Raksturoti reakciju produkti, izmantojot plānslāņa hromatogrāfiju un analizējot IS spektrus.

## РЕФЕРАТ

**Реакции ацилирования в ионных жидкостях.** Колесова О., научный руководитель Др.хаб.хим., проф. Зицманис А. Бакалаврская работа. 49 страниц, 15 иллюстраций, 5 таблиц, библиография 37 названий, 2 приложения. На латышском языке.

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, АЦИЛИРОВАНИЕ, АЦИЛИРОВАНИЕ ФРИДЕЛА-КРАФТСА, ПЕРЕГРУППИРОВКА ФРИСА,  $\beta$ -НАФТОЛ, КИСЛОТЫ ЛУИСА, АНГИДРИД УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, АНГИДРИД БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ.

В работе обобщена информация об ионных жидкостях, реакциях ацилирования и перегруппировке Фриса. В ходе работы произведён синтез ионных жидкостей бромидов N-бутилпиридиния, N-гептилпиридиния, N-додecilпиридиния и бромидов 1-бутил-3-метилимидазолия. Произведено ацилирование  $\beta$ -нафтола в ионных жидкостях ангидридами уксусной и бензойной кислот, используя различные кислоты Луиса. Охарактеризованы продукты реакций, используя тонкослойную хроматографию и ИК спектры.

## ABSTRACT

**Acylation reactions in ionic liquids.** Kolesova O., supervisor Dr.habil.chem., prof. Zicmanis A. Bachelor's thesis. 49 pages, 15 figures, 5 tables, 37 literature references, 2 appendices. In Latvian.

IONIC LIQUIDS, ACYLATION, FRIEDEL-CRAFTS ACYLATION, FRIES REARRANGEMENT,  $\beta$ -NAPHTHOL, LEWIS ACIDS, ACETIC ANHYDRIDE, BENZOIC ANHYDRIDE.

Information about ionic liquids, Friedel-Crafts acylation and Fries rearrangement reaction is collected and analyzed in the thesis. Ionic liquids N-butylpyridinium bromide, N-heptylpyridinium bromide, N-dodecylpyridinium bromide and 1-butyl-3-methylimidazolium bromide have been synthesized successfully. Acylation of  $\beta$ -naphthol with acetic and benzoic anhydrides using different Lewis acids is performed in the mentioned ionic liquids. The products are characterized by thin-layer chromatography and IR spectra.

## SATURS

KOPSAVILKUMS.....	2
РЕФЕРАТ .....	3
ABSTRACT .....	4
IEVADS .....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS .....	7
1.1. Acilēšanas reakcijas.....	7
1.1.1. Frīdela-Kraftsa acilēšanas reakcijas.....	7
1.1.2. Frīsa pārgrupēšana .....	13
1.2. Jonu šķidrums .....	18
1.2.1. Kvaternizācijas reakcijas.....	20
1.2.2. Anjonu apmaiņas reakcijas .....	21
1.2.3. Jonu šķidrumu attīrīšana .....	23
1.2.4. Jonu šķidrumu reģenerācija .....	23
1.2.5. Trūkumi.....	24
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	27
2.1. Izmantotā aparatūra un vielas .....	27
2.2. Jonu šķidrumu sintēze .....	29
2.3. Acilēšanas reakcijas jonu šķidrums .....	30
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS .....	33
3.1. Jonu šķidrumu sintēze un raksturojums.....	34
3.2. $\beta$ -Naftola acilēšana jonu šķidrums .....	36
SECINĀJUMI .....	46
LITERATŪRAS SARAKSTS .....	47
1. PIELIKUMS. 2-Naftilacetāta IS spektrs.....	50
2. PIELIKUMS. 2-Naftilbenzoāta IS spektrs.....	51

## IEVADS

Katru gadu rūpniecisko procesu dēļ apkārtējā vidē nonāk vairāki miljoni tonnu gaistošo organisko savienojumu. Tie, galvenokārt, ir tradicionālie organiskie šķīdinātāji. Pēdējos gados īpaša uzmanība tiek veltīta alternatīvu meklēšanai, un kā viena no tām ir jonu šķīdumu izmantošana organiskajā sintēzē.

Spirtu un fenolu hidroksilgrupas aizsardzība, veidojot esterus, ir viena no visplašāk izmantojamām transformācijām organiskā ķīmijā. Savukārt, Frīdela-Kraftsa acilēšanas reakcija ir ļoti svarīgs process, pagatavojot medikamentus, polimērus u.c. Tajā pašā laikā šī reakcija ir viena no „netūrākām” reakcijām organiskajā sintēzē, tāpēc ir vērts pētīt, vai ir iespējams veikt acilēšanu jonu šķīdumos.

Darba mērķis ir izvērtēt jonu šķīdumu izmantošanas iespējas acilēšanas reakcijās.

Darba uzdevumi ir sekojošie.

1. Apkopot literatūru par jonu šķīdumiem, vēsturiski izmantojamām acilēšanas reakcijām un acilēšanas reakcijām jonu šķīdumos, un analizēt iegūto informāciju.
2. Sintezēt jonu šķīdumus: N-butilpiridīnija bromīdu, N-heptilpiridīnija bromīdu, N-dodecilpiridīnija bromīdu, 1-butil-3-metilimidazolijs bromīdu.
3. Veikt  $\beta$ -naftola acilēšanu sintezētajos jonu šķīdumos un laboratorijā pieejamos jonu šķīdumos ar acetanhidrīdu un benzoscābes anhidrīdu bez katalizatora un ar dažādām Luisa skābēm.
4. Raksturot sintezētās vielas un jonu šķīdumu izmantošanas iespējas acilēšanas reakcijās, salīdzinot iegūtos rezultātus.

Darbs ir nozīmīgs, jo acilēšanas reakcijas jonu šķīdumos vēl nav pietiekami labi izpētītas.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

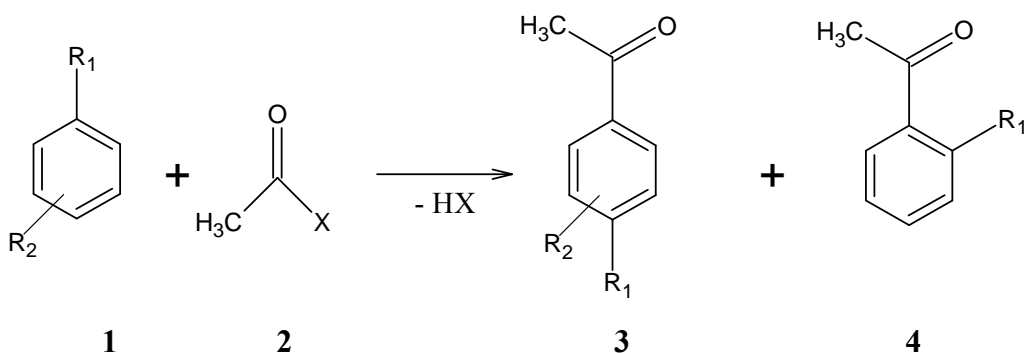
## 1.1. Acilēšanas reakcijas

Spirtu un fenolu hidroksilgrupas aizsardzība, veidojot esterus, ir viena no visplašāk izmantojamām transformācijām organiskā ķīmijā. Šīs grupas aizsardzība ir nepieciešama daudzpakāpju sintēzēs, it īpaši konstruējot polifunkcionālās molekulas, tādas kā nukleozīdi, ogļhidrāti, steroīdi un dabiskie produkti.

Frīdela-Kraftsa aromātisko savienojumu acilēšana ir svarīgs process pagatavojot medikamentus, smaržvielas un polimērus.

### 1.1.1. Frīdela-Kraftsa acilēšanas reakcijas

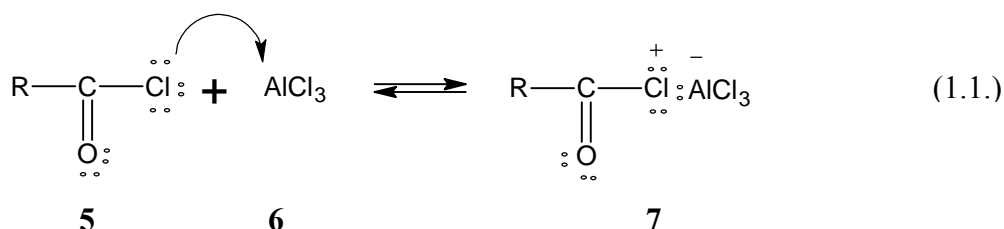
Acilēšanas reakcijā notiek ūdeņraža atoma aizvietošana ar acilgrupu, RCO-, kas veidojas no karbonskābju atvasinājumiem, parasti – skābes halogenīda vai anhidrīda. Karbonilgrupa, kas veidojas no šādiem skābju atvasinājumiem, ir stipri bāziska, un kompleksa veidošanai prasa stipru Luisa skābi. Reakciju var attēlot ar shēmu (1.1. att.), kur R1 un R2 = H, alkil- un X = Cl, OCOCH<sub>3</sub>:



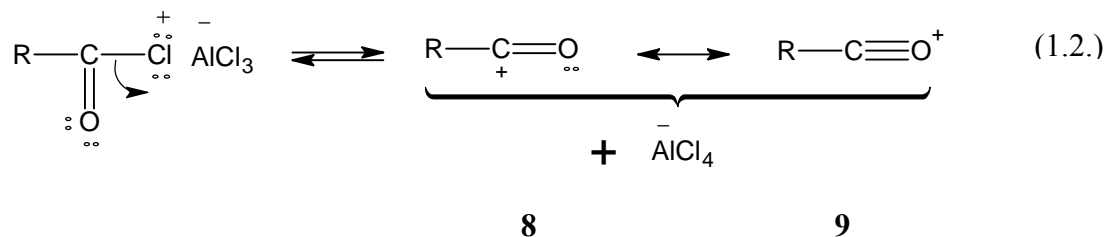
1.1.att. Vispārīgā acilēšanas shēma

Vairākās Frīdela-Kraftsa acilēšanas reakcijās elektrofils ir acīlija jons, kas veidojas no skābes halogenīda sekojošā veidā [1]:

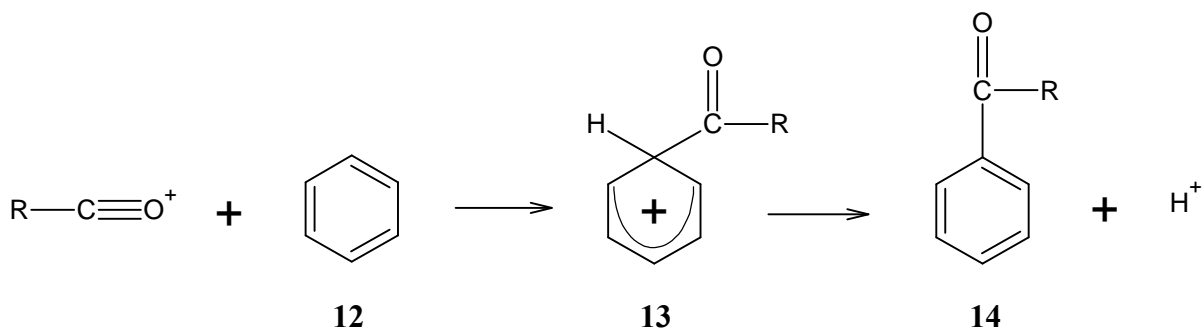
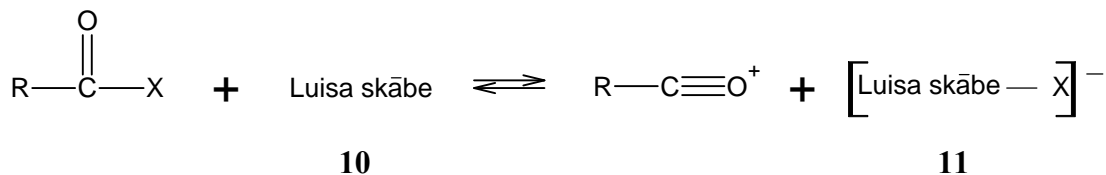
1. solis:



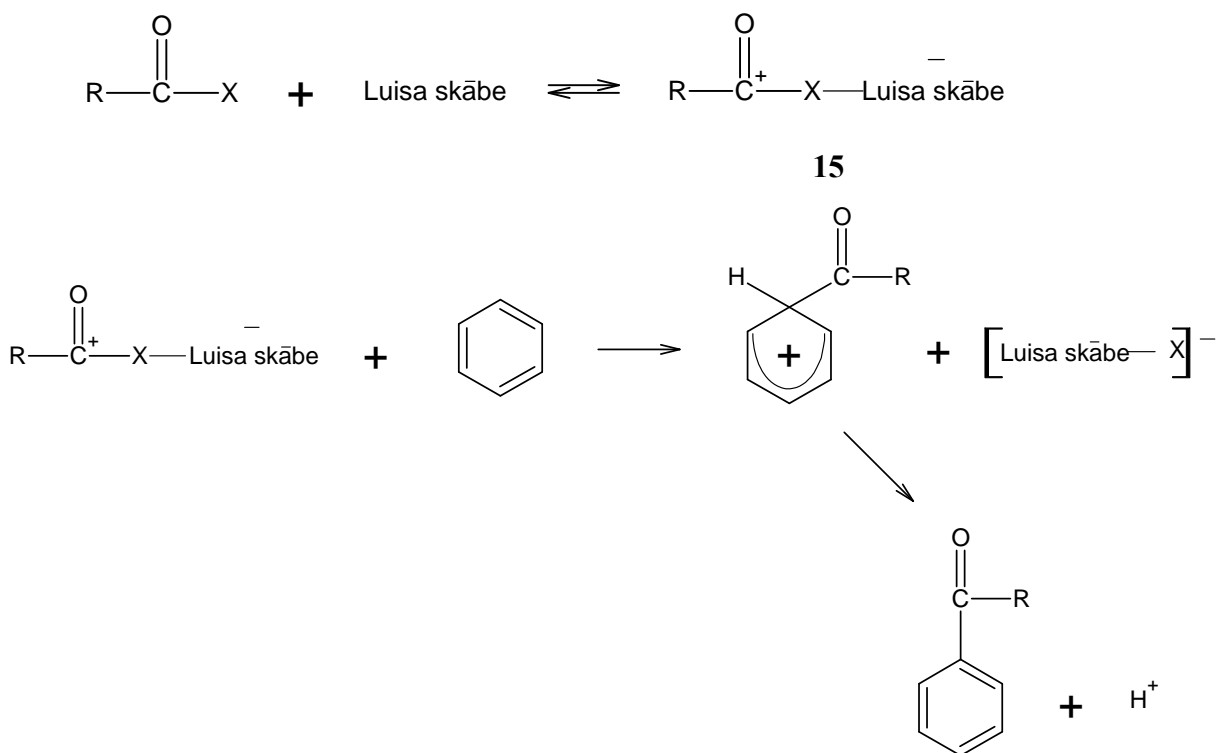
2. solis:



Reakcijas vispārīgais mehānisms [2] parādīts 1.2. attēlā:



vai

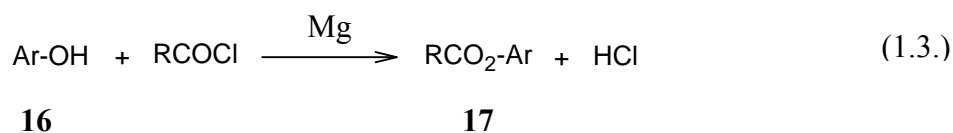


1.2.att. Vispārīgs acilēšanas mehānisms

Frīdela-Kraftsa reakciju var uzskatīt kā oglekļa-oglekļa saites veidošanas reakciju, ko katalizē vai ar stipru skābi, vai ar Luisa skābi. Vārds „katalizē” ne vienmēr ir piemērots, jo daudzās reakcijās tā saucamais katalizators ir stehiometrisks reaģents.

Tā kā acilēšanas produkts ir mazāk reaģētspējīgs par izejvielu, parasti notiek mono-acilēšana [3].

Vēsturiski, šāda tipa reakcijas veic dažādi. Literatūrā var atrast vairāku sintēžu aprakstus, kā iegūt esterus. Fenolu acilēšanu var veikt magnija klātienē. Reakcija notiek ātri, pie tam rodas atbilstošais fenola esteris – O-acilatvasinājums. Iznākums ir gandrīz kvantitatīvs. Magnija klātienē reakcija notiek vieglāk un pilnīgāk nekā bez tā. Piemēram, ar un bez magnija *o*-krezilacetāta iznākumi ir atbilstīgi 98% pret 77%, fenilbenzoāta iznākumi 93% pret 81%. Reakcija notiek benzolā. Reakcijas gaitā izdalās hlorūdeņradis, ar kuru reaģē tikai daļa no magnija, un reakcija notiek pēc shēmas 1.3.:



Metode ir lietojama, ja iegūtais esteris samērā labi šķīst ēterī. Citos gadījumos tālākā produktu apstrāde ir apgrūtināta, jo nevar pilnībā atbrīvoties no palikušā magnija.

Piemēram, šādi var iegūt 2-acetoksinaftalīnu no  $\beta$ -naftola un acetilhlorīda. Reakcija ilgst līdz vienai stundai [4]. Tomēr metodes trūkums ir tas, ka katram 0,1 molam izejvielas ir jāņem 20-25 mL benzola, bet benzols ir toksisks un viegli uzliesmojošs.

Esteru veidošanu no spirtiem vai fenoliem un karbonskābēm veicina trifluoretiķskābes anhidrīds, kas, visticamāk, nav katalizators, bet piedalās reakcijā. Daudzos gadījumos reakcija beidzas dažu minūšu laikā. Īsumā procedūra izskatās sekojoši: spirtam vai fenolam ar vajadzīgas karbonskābes pārākumu pievieno trifluoretiķskābes anhidrīdu. Iegūto reakcijas maisījumu izlej nātrija hidrogēnkarbonāta ūdens šķīdumā, un tad esteru izolē ar vienu no parastām metodēm. Bieži reakcija notiek spontāni un eksotermiski, un dažos gadījumos beidzas, kad temperatūra kļūst kā pirms reakcijas. Tas ir pareizi  $\beta$ -naftola acilēšanai. Benzoilēšana parasti nenotiek spontāni, un reakcijas maisījums ir jāsilina. Šādi sintezē 2-acetoksinaftalīnu no  $\beta$ -naftola un ledus etiķskābes (iznākums 85%), kā arī 2-benzoiloksinaftalīnu no  $\beta$ -naftola un benzoskābes (iznākums 80%) [5].

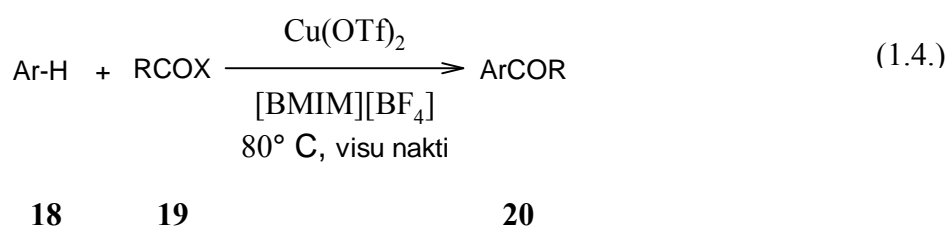
Vēl viens variants, kā sintezēt  $\beta$ -naftilacetātu, ir veikt acilēšanu sārma ūdens šķīdumos. Etiķskābes anhidrīds nereaģē ātri ar aukstu ūdeni, tāpēc dažus savienojumus var acilēt ar to ūdens šķīdumā. Sārma daudzumam jābūt tādā, lai reakcijas beigās šķīdums paliktu nedaudz sārmais, ledus daudzumam tādā, lai nedaudz tā paliktu neizkususi, pie tam etiķskābes anhidrīds jāpievieno ātri. Sakratot reakcijas maisījumu dažu sekunžu laikā, acilēšanas

produkts izdalās gandrīz tūrā veidā vai uzreiz, vai arī, ja tas ir skābs, pēc neorganiskās skābes pievienošanas [6].

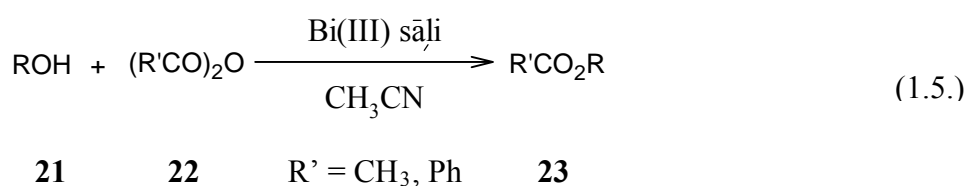
2-Naftilbenzoātu var pagatavot, reaģējot  $\beta$ -naftolam ar benzoilhlorīdu piridīnā [7], līdzīgi kā citā sintēzē [8], kad fenola šķīdumam piridīnā 10° C temperatūrā pievieno atbilstīgu hlorīdu, maisījumu pusstundu silda 60° C temperatūrā, tad tik pat ilgi vāra ar atteci, dzesē un apstrādā ar ūdeni un sālsskābi.

Neskatoties uz to, ka aprakstītās sintēzes aizņem maz laika, procedūras ne vienmēr ir viegli realizējamas. Pie tam, piridīns ir viegli uzliesmojošs, tam piemīt nepatīkama smaka, un no tā nav tik viegli atbrīvoties [9].

Nesen tika atklāts, ka metālu triflāti Cu(OTf)<sub>2</sub>, Sc(OTf)<sub>3</sub>, Yb(OTf)<sub>4</sub>, In(OTf)<sub>3</sub>, Bi(OTf)<sub>3</sub>, HfCl<sub>4</sub>·(THF)<sub>2</sub> u.c. (OTf = trifluormetānsulfonāts) ir efektīgi katalizatori, acilējot ar etiķskābi vai etiķskābes anhidrīdu. Tie ir diezgan dārgi, bet dažus no tiem var izmantot atkārtoti, veicot sintēzi jonu šķīdumos. Piemēram, veicot benzilspirta reakciju jonu šķīdumā [BMIM][PF<sub>6</sub>] ar katalizatoru Sc(OTf)<sub>3</sub>, iznākums pārsniedz 99%. Lietojot katalizatoru atkārtoti, iznākums ir gandrīz tikpat liels (96%), un tikai trešo reizi izmantojot to pašu katalizatoru, iznākums samazinās līdz 75%. Acilējot fenolu istabas temperatūrā vienu stundu, izmantojot 1 mol.% katalizatora Sc(OTf)<sub>3</sub>, produkta iznākums pārsniedz 99%. Vajag piebilst, ka reakcijas veic sausos traukos slāpekļa atmosfērā [10]. Lietojot līdzīgus katalizatorus, dažos gadījumos Frīdela-Kraftsa acilēšanu var veikt bez šķīdinātāja [11]. Izmantojot jonu šķīdumu [BMIM][BF<sub>4</sub>] un Cu(OTf)<sub>2</sub> iegūst labus iznākumus, acilējot ar benzoilhlorīdu. Piemēram, acilējot 2-metoksi-naftalīnu pēc shēmas (1.4.), iznākums ir 72%. Tādos pašos apstākļos benzoilējot fenolu, iznākums ir 67% [12].



Efektīvi un ērti katalizatori selektīvai spirtu un fenolu acilēšanai ir bismuta (III) sāļi (BiCl<sub>3</sub> **a**, Bi(TFA)<sub>3</sub> **b**, Bi(OTf)<sub>3</sub> **c**). Reakciju veic dažādās temperatūrās. Reakcijas shēma 1.5.:



Pēc šīs shēmas acilējot fenolu, ar **a** iegūst fenilacetātu ar iznākumu 97%, ar **b** 90%, ar **c** 98%. Līdzīgi acilējot  $\alpha$ -naftolu, ar **a** iegūst 98%  $\alpha$ -naftil-acetāta, ar **b** 95%, ar **c** 99%. Acilējot  $\beta$ -naftolu ar **a** iegūst 95%  $\beta$ -naftil-acetāta, ar **b** 85%, ar **c** 98%.

Pēc 1.5. shēmas benzoilējot fenolu, ar **a** iegūst fenilbenzoātu ar iznākumu 96%, ar **b** 95%, ar **c** 98%. Līdzīgi benzoilējot  $\alpha$ -naftolu, ar **a** iegūst 90%  $\alpha$ -naftilbenzoāta, ar **b** 83%, ar **c** 92%. Acilējot  $\beta$ -naftolu, ar **a** iegūst 94%  $\beta$ -naftilbenzoāta, ar **b** 90%, ar **c** 95% [9].

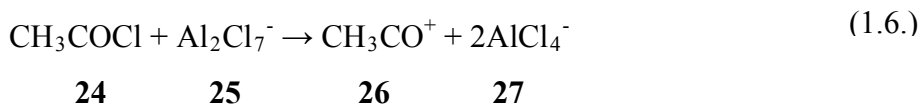
Luisa skābes izmanto stehiometriskos vai pat lielākos daudzumos, un no tām pēc sintēzes atbrīvojas, veicot hidrolīzi un neitralizāciju. Šķīstošas Luisa skābes mēģina aizstāt ar cietām skābēm, piemēram, ar sulfurēto cirkoniju (SZ). Cietās skābes ir pievilcīgi katalizatori acilēšanai, jo no tiem viegli atbrīvoaties, reakcijas maisījumu filtrējot [13].

Izmanto ne tikai dažādus katalizatorus, bet mēģina aizstāt arī kaitīgus organiskos šķīdinātājus. Frīdela-Kraftsa reakcija ir izpētīta dažos jonu šķīdumos. Hloraluminātu jonu šķīdumos, produkts var izveidot stipru kompleksu ar jonu šķīdumu, un produkta atdalīšana var būt sarežģīta. Parasti produktu izolē, atdalot jonu šķīdumu ar ūdeni [3].

Dažreiz reakciju jonu šķīdumā veic katalizatora klātienē, bet dažos gadījumos pats jonu šķīdums kalpo kā katalizators. Piemēram, Frīdela-Kraftsa acilēšanu var veikt hloroferrātu jonu šķīdumos (pagatavoti no [BMIM][Cl] un metāla halogenīda pārākumus), izmantojot ogli kā nesēju, vai vispārīgi – Luisa skābos jonu šķīdumos uz cietās pamatnes. Laba alternatīva alumīnija hlorīdam ir ne tikai dzelzs (III) hlorīdam, bet arī alvas (II) hlorīdam [14].

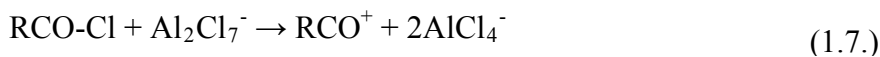
Priekšrocība lietot dažādus jonu šķīdumus kā šķīdinātājus Frīdela-Kraftsa acilēšanā ir tāda, ka, pirmkārt, jonu šķīdums veido jonu tīklu, kas pasargā alumīnija hlorīda katalītisko aktivitāti, otrkārt, ļoti maz gaistoša šķīdinātāja/katalizatora fāze ļauj viegli atdalīt produktu procesa beigās. Vislabāk ir izpētītas reakcijas, kurās izmanto [EMIM][Cl] un dažādus AlCl<sub>3</sub> daudzumus. Sistēmas [EMIM][Cl]/AlCl<sub>3</sub> stabilitāti nosaka ūdeņraža saites un Van der Vālsa un Kulona mijiedarbības.

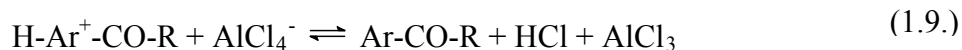
Sistēmā [EMIM][Cl]/AlCl<sub>3</sub> var eksistēt dažādi hloralumināti (piemēram, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>, Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup>), atkarībā no molārā AlCl<sub>3</sub> daudzuma. Literatūras dati parāda, ka hloralumināts ar vislielāko aktivitāti ir Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>. Reakcijā starp acetilhlorīdu un Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> ģenerē elektrofilo daļiņu:



Kā alternatīva, var izveidoties nedisociēts reakcijas komplekss CH<sub>3</sub>COCl...Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>, vai arī mazāk iespējams, veidojas diacetil-acetīlija katjons. Pats alumīnija hlorīds nav tik labs katalizators Frīdela-Kraftsa acilēšanas reakcijās.

Tiek piedāvāts sekojošais mehānisms aromātisko savienojumu (Ar-H) acilēšanai ar acilhlorīdu (RCO-Cl), kuru katalizē jonu šķīdums (reakcijas 1.7.-1.11.):





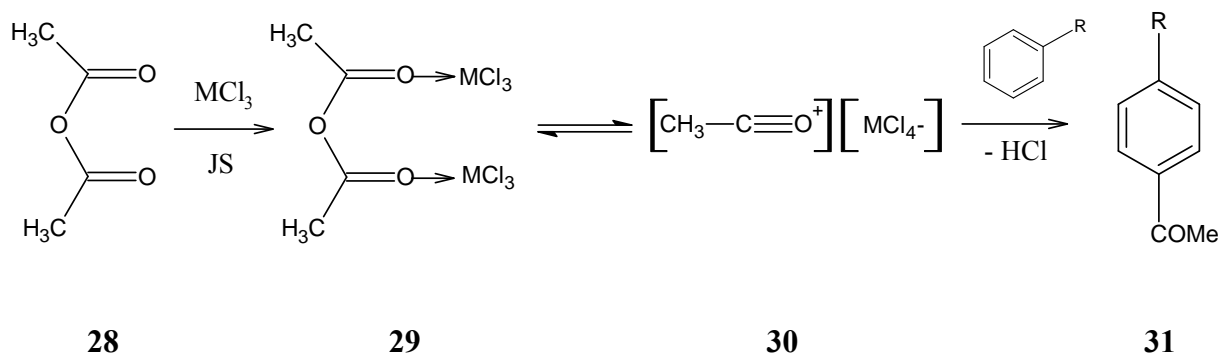
Acilējot naftalīnu, iegūst 89% 1-acetilnaftalīna un 2% 2-acetilnaftalīna. Domā, ka uzbrukuma vieta ir daudz ietekmēta ar stēriskiem faktoriem. Piemēram, veicot reakciju nitrobenzolā vai nitrometānā, 2-izomērs ir galvenais produkts, un acilējošais aģents, domājams, ir AcCl-AlCl<sub>3</sub>-nitrobenzola komplekss. Uzskata, ka jonu šķīdumā acilējošā daļiņa ir brīvs acīlija jons. Tā kā tas ir daudz mazāks, var notikt uzbrukums vairāk traucētai pozīcijai. Netika atrasti pierādījumi, lai notiktu pakāpeniska 1- vai 2-acetilnaftalīna pārgrupēšana. Tajā pašā sistēmā ir konstatēts, ka antracēna acilēšanas gadījuma, reakcija var būt aptgriezeniska [12, 15, 16].

Arilketoskābes ar labu iznākumu var pagatavot, izmantojot arī [BMIM][Cl]-AlCl<sub>3</sub> katalizēto aromātisko substrātu acilēšanu un arilēšanu, bez nitrobenzola klātienēs.

Hloraluminātu jonu šķīdumos var acilēt ne tikai aromātiskos gredzenus, bet arī daudz citu organisko un metālorganisko savienojumu (piemēram, ferocēnu) [17]. Pie tam, izmantojot hloraluminātu jonu šķīdumus, var aizstāt ne tikai Luisa skābes, tādas, ka AlCl<sub>3</sub>, bet arī bīstamas Brensteda skābes, tādas, ka HF [18].

Daži pētījumi rāda, ka izmantojot AlCl<sub>3</sub> nehalogenīdu jonu šķīdumos, katalizatora aktivitāte sasniedzama tikai lielā AlCl<sub>3</sub> pārākumā ([PMIM][BF<sub>4</sub>] jonu šķīdumā), vai vispār nav novērojama ([PMIM][PF<sub>6</sub>] jonu šķīdumā) [19].

Vairāki pētījumi koncentrējas uz reakcijām jonu šķīdumos, kas ir atvasināti no imidazola, un daudz mazāk uzmanības ir veltīts jonu šķīdumiem, pagatavotiem no piridīna. Ir labi izpētītas Frīdela-Kraftsa acilēšanas reakcijas 1-etilpiridīnija trifluoracetātā ([EtPy][CF<sub>3</sub>OO]) un 1-etilpiridīnija tetrafluorborātā ([EtPy][BF<sub>4</sub>]), acilējot ar etiķskābes anhidrīdu aromātiskos savienojumus: benzolu, toluolu un brombenzolu. Kā katalizatorus izmanto AlCl<sub>3</sub> un FeCl<sub>3</sub>. Pētījuma rezultāti kopā ar klasisko reakcijas mehānismu (1.2. att.) ļauj piedāvāt acilēšanas mehānismu jonu šķīdumu (JŠ) sistēmās JŠ-MCl<sub>3</sub> (M = Al vai Fe) (1.3. att.). Etiķskābes anhidrīds reaģē ar Luisa skābi, izveidojot elektrofilo C<sup>+</sup>, acīlija jonu. Reaģējot ar nukleofilo aromātisko gredzenu, veidojas cikloheksadiēnil katjons. Protona atņemšana veido HCl kā blakusproduktu.



1.3.att. Piedāvātais acilēšanas mehānisms sistēmā JŠ-MCl<sub>3</sub>

Jonu šķidrumu izmantošana organisko šķīdinātāju vietā neizmaina Frīdela-Kraftsa reakcijas mehānismu [2].

Oglekļa-skābekļa saites veidošanā spirtiem un ogļhidrātiem arī ir pazīstama jonu šķīdumos. Dociānamīda jonu šķīdumi ir labi šķīdinātāji un aktīvi katalizatori O-acilēšanas reakcijās spirtiem. Tie ir šķīdinātāji ar zemu viskozitāti, kuros šķīst daudz neorganisko un organisko savienojumu, ieskaitot neaizsargātus saharīdus. Piemēram, 2-naftols un *tert*-butilspirts šādos jonu šķīdumos acilē ar acetanhidrīdu pat bez katalizatora. Polihidroksilētie savienojumi, tādi kā N-acetil-neuramīna skābe, saharoze un rafinoze arī pilnīgi acilējas 24 stundu laikā istabas temperatūrā. Paaugstināta temperatūra varētu veicināt salikto saharīdu šķīdību jonu šķīdumos, un, kā rezultāts, paātrināt reakciju [20].

Daudz mazāk ir pētītas bāzes katalizētās reakcijas, sevišķi tādas, kurās izmanto cietu bāzisku katalizatoru [19].

### 1.1.2. Frīsa pārgrupēšana

Aromātisko hidroksiketonu veidošanos, pārgrupējoties fenolu esteriem alumīnija hlorīda klātbūtnē, sauc par Frīsa reakciju (pārgrupēšanu vai „nobīdi”). [21] Reakciju var apskatīt kā Frīdela-Kraftsa reakcijas variantu, jo katalizators abās reakcijās visbiežāk ir līdzīgs. Aromātisko oksiketonu iegūšanai šī reakcija ir ērtāka nekā tiešā Frīdela-Kraftsa reakcija ar fenoliem. Metodes trūkums ir tas, ka veidojas kā *orto*-, tā arī *para*-hidroksiketoni [22, 23].

Katalizatori, kurus izmanto šajā reakcijā, galvenokārt metālu halogenīdi, ir ļoti daudzveidīgi. Visbiežāk izmanto alumīnija, alvas (IV), titāna (IV) un cinka hlorīdus. Atkarībā no estera dabas, pārgrupēšanai izmanto 1-2 molus alumīnija hlorīda daudzumu attiecībā pret esteri. Parasti izmanto attiecību 1:1, taču, ja estera molekulā atrodas grupas, kuras var veidot

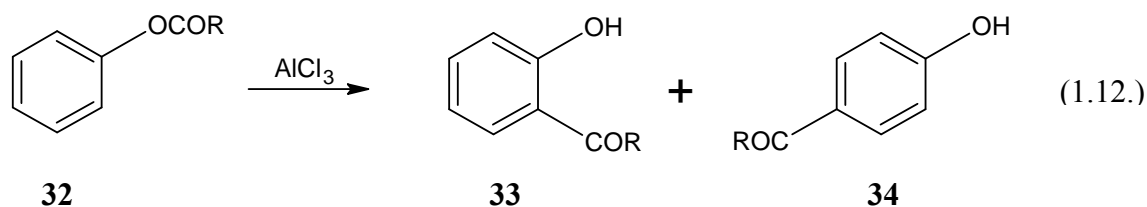
kompleksus ar alumīnija hlorīdu, tad tā daudzums ir jāpalielina līdz 2 moliem uz 1 molu estera (piemēram, gvajakola pārgrupēšanai) [23].

Izmanto arī cita tipa katalizatorus: *p*-toluolsulfonskābi, fluorūdeņradi, bora trifluorīdu un it īpaši polifosforskābi; dažos gadījumos reakciju veic bez katalizatora. Šādos gadījumos izmanto apstarojumu polāros šķīdinātājos, piemēram, metilspirtā; šādu reakciju sauc par Frīsa fotoreakciju [22].

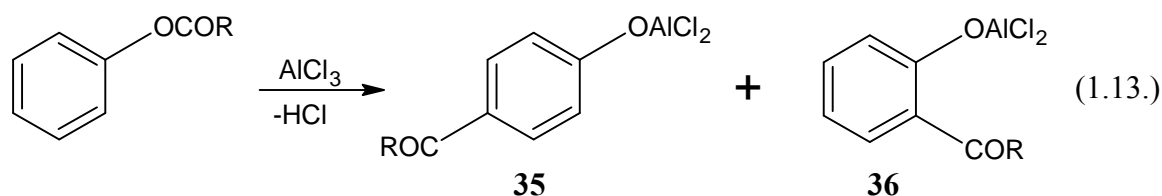
Katalizatori neietekmē reakcijas līdzsvaru, nemaina reakcijas summāro standarta Gibbsa enerģiju. Tie paliek ķīmiski neizmainītā veidā pēc reakcijas beigām, līdz ar to šīs vielas (vai to atvasinājumi) ir kā piemaisījumi reakcijas produktam.

Neskatoties uz vairākiem Frīsa reakcijas pētījumiem, precīzs mehānisms joprojām nav pilnīgi izstrādāts. Ir izteikti dažādi viedokļi: ka reakcija ir pilnīgi iekšmolekulāra, pilnīgi starpmolekulāra, un daļēji iekš- un starpmolekulāra. Ir paveikts liels daudzums eksperimentu („*crossover*” jeb *krusteniskie* eksperimenti), ar kuru palīdzību mēģināja noskaidrot reakcijas mehānismu, taču dažās no tām sagaidāmais produkts netika atrasts, kas neļauj pieņemt kādu noteiktu mehānismu [24].

Ļoti grūti iedomāties tādu mehānismu, kurš apmierinoši aprakstītu visus zināmos faktus. Parasti reakciju attēlo ar vispārīgo shēmu (1.12.) [22]:



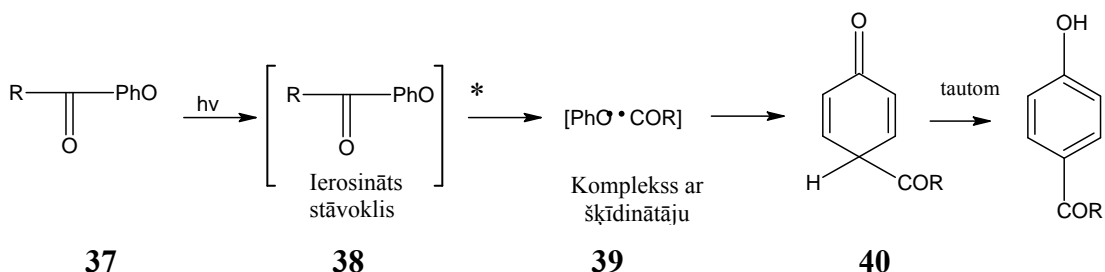
Ir arī citi varianti, kuros ir iekļauts vairāk informācijas, piemēram, kā attēlots 1.13. reakcijā [23]:



Sākotnēji veidojas komplekss starp substrātu un katalizatoru tā, lai katalizatora/substrāta molārās attiecības būtu vismaz 1:1 no vajadzīgas. Ir liecības, ka ir iespējami arī kompleksi ar divām molekulām  $\text{AlCl}_3$  [24].

Daži pētījumi parāda, ka Frīsa pārgrupēšanas reakcija ir apgriezeniska, kā arī līdzsvara reakcija [25].

Frīsa fotoreakcija ir dominējoši iekšmolekulārs brīvo radikāļu process. Tiek novērota gan *orto*-, gan *para*- migrācija. Atšķirīgi no Luisa skābju katalizētas Frīsa pārgrupēšanas, Frīsa fotoreakcijā var sagaidīt vismaz nelielus produkta iznākumus, ja gredzenā ir *meta*-virzošās grupas. Tiek piedāvāts šāds Frīsa foto-pārgrupēšanas mehānisms:



#### 1.4.att. Frīsa fotoreakcijas mehānisms

Fenols PhOH vienmēr veidojas kā blakusprodukts, kas rodas no  $\text{PhO} \cdot$ , tam atšķēloties no kompleksa ar šķīdinātāju, un ūdeņraža atoma, kas tiek atņemts no blakus esošās molekulas. Kad reakciju veic ar fenilacetātu gāzes fāzē, kur nav apstākļu šķīdinātāja kompleksa veidošanai (izobutāna kā ūdeņraža atomu avota klātbūtnē), fenols ir galvenais produkts, un tas rodas no *o*- un *p*-hidroksiacetofenona. Cits pierādījums mehānismam ir tāds, ka reakcijas gaitā novēro CIDNP (*Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization* – ķīmiski inducētā dināmiskā atoma polarizācija), un ka  $\text{PhO} \cdot$  radikāli novēro ar *flash*-fotolīzi un ar Ramāna spektroskopiju [24].

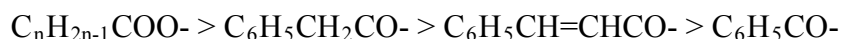
Neskatoties uz to, ka abi izomēri (*orto*- un *para*-) Frīsa reakcijā veidojas vienlaicīgi, to attiecība, pirmkārt, ir atkarīga no temperatūras, otrkārt, no šķīdinātāja dabas un lietotā alumīnija hlorīda daudzuma, un, treškārt, no paša estera uzbūves [22].

**Temperatūra.** Izpildās sekojoša likumsakarība: temperatūras zem 100° C sekmē *para*-izomēru veidošanos, kamēr augstākās reakcijas temperatūrās parasti galvenais produkts ir *orto*-izomērs. Pareizi izvēloties reakcijas temperatūru, var padarīt vēlamos izomērus par reakcijas produktiem [21, 26].

**Šķīdinātājs.** Izmantojot šķīdinātāju, var veikt reakciju zemākā temperatūrā nekā bez tā. Visbiežāk izmanto nitrobenzolu vai sēroglekli un dažkārt tetrahloretānu vai hlorbenzolu. No šķīdinātājiem visvairāk pārgrupēšanas virzienu ietekmē nitrobenzols, kurš labi šķīdina alumīnija hlorīdu un tādā veidā veicina reakciju, padarot to iespējamu zemākā temperatūrā, bet tas, kā jau bija minēts, veicina *para*-oksiatvasinājumu rašanās. Izmantojot kā šķīdinātāju sēroglekli, to parasti pēc reakcijas beigām atdestilē un beidz reakciju augstākā temperatūrā jau bez šķīdinātāja [23].

**Estera uzbūve.** Vieglums, ar kuru fenolu esteri stājas Frīsa pārgrupēšanas reakcijā, ievērojamā mēra ir atkarīgs no to uzbūves: no skābes atlikuma dabas un no aizvietotāju dabas un to vietas.

Pētījumi rāda, ka visvieglāk pārgrupējas zemāko alifātisko skābju esteri (kas satur līdz 5 oglekļa atomiem virknē), tad arilalifātisko skābju, piemēram, feniletikskābes esteri, grūtāk pārgrupējas kanēļskābes esteri un visgrūtāk – aromātisko skābju esteri:



Pārgrupēšanas virziens ir atkarīgs arī no estera dabas. Acilgrupas molmasas palielināšana veicina pārgrupēšanu par *o*-oksiketoniem. Taču visvairāk pārgrupēšanu ietekmē fenola atlikums. Aizvietotāji, kuri aizvietošanu benzola gredzenā novirza uz *meta*-vietu, piemēram, -NO<sub>2</sub>, -COOH, -COR utt., apgrūtina reakciju vai dažkārt arī neļauj reakcijai notikt. Grupas -NO<sub>2</sub> vai C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO- *orto*- vai *para*-vietā padara reakciju neiespējamu; grupas -COOH vai CH<sub>3</sub>CO- klātbūtne *orto*-vietā palēnina reakciju, bet *para*-vietā – pilnīgi to nepieļauj.

Pārgrupējoties fenolu esteriem, kuri satur alkilgrupas, ir vienmēr jāērēkinās ar to iespēju polimerizēties, it īpaši sildot līdz augstai temperatūrai vai ilgstoši saskaroties ar alumīnija hlorīdu.

Frīsa pārgrupēšanā var piedalīties arī daudzvērtīgo fenolu esteri.

Reakcijas apstākļu izvēle ir atkarīga no tā, kuri hidroksiketoni ir jāiegūst – *orto*- vai *para*-aizvietotie. Atkarībā no mērķa var dažādi kombinēt zināmās apstākļu ietekmes. Piemēram, grupas -COR virzīšanai *para*-vietā labāk veikt reakciju istabas temperatūrā nitrobenzolā. Ja reakcijas mērķis ir *o*-hidroksiketona iegūšana, reakciju labāk veikt sēroglekļa šķīdumā, un pēc tā atdestilēšanas reakcijas maisījumu kādu laiku sildīt 120 līdz 180° C temperatūrā.

Ir iespējama arī divkārtējā Frīsa pārgrupēšana [23].

Izmantojot speciālu programmatūru, ir mēģināts aprēķināt teorētiskos iznākumus (piemēram, hidroksifenil-benzoātu pārgrupēšana par hidroksi-benzofenoniem), un tas dod labus rezultātus [25].

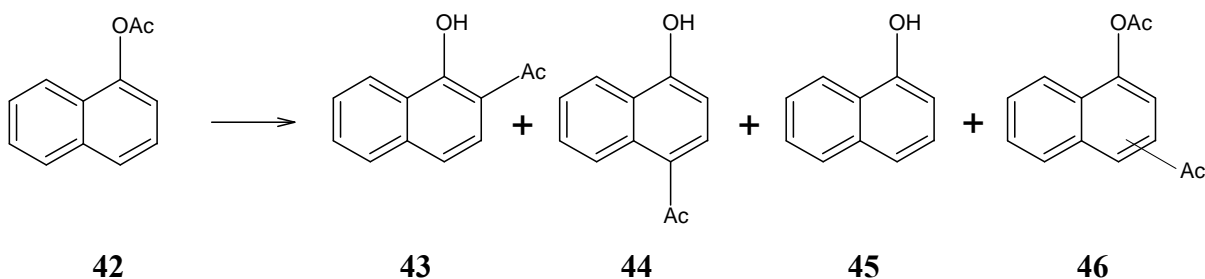
Vēsturiski, 1-acetil-2-naftolu iegūst, pakļaujot 2-naftil-acetātu Frīsa pārgrupēšanai. Tā notiek, 2-naftil-acetātu šķīdinot sērogleklī; dzesējot, pieliek alumīnija trihlorīdu. Tad atdestilē šķīdinātāju, un vāra iegūto maisījumu eļļas vannā 170° C temperatūrā 15 minūtes. Iznākums ir 73% no teorētiskā [27]. Tālākā Frīsa pārgrupēšana veicina 6-acetoksi-2-naftola veidošanos [28].

Neskatoties uz to, ka reakcija neaizņem daudz laika, tomēr to veikt ir grūti, jo sērogleklis ir viegli uzliesmojošs un toksisks, un tas neatbilst mūsdienīgām prasībām pret sintēzē izmantojamiem šķīdinātājiem.

Interesanti, ka 1-benzoil-2-naftolu iegūst nevis Frīsa pārgrupēšanas reakcijā, bet kondensējot benzoilhlorīdu ar 2-metoksinaftalīnu tetrahloretāna šķīdumā 25° C temperatūrā, AlCl<sub>3</sub> klātienē. Iznākums ir tikai 53% [29]. Tomēr, ja ar šo vielu notiek Frīsa pārgrupēšana, veidojas 6-benzoil-2-naftols [27].

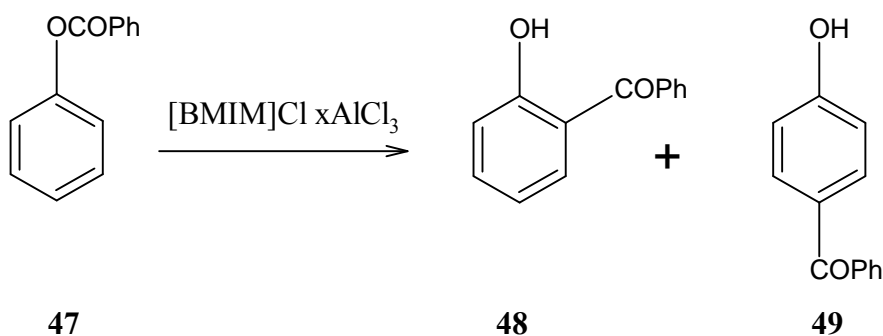
Mūsdienās pēta citu katalizatoru izmantošanas iespējas, piemēram, ceolīti (alumosilikātu minerāli ar mikroporaino struktūru), Kegina tipa heteropoliskābes (HPAs, piemēram, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (PW) un H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), un skābie heteropolisāļi (Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (CsPW)).

Izmantojot kā šķīdinātājus dodekānu un nitrobenzolu un kā katalizatorus PW/SiO<sub>2</sub> un CsPW, 1-naftil-acetāts pārgrupējas atbilstīgi shēmai 1.5., pie tam, atkarīgi no katalizatoru daudzuma, temperatūras un šķīdinātāja, pārsvarā veidojas 1-hidroksiacetilnaftols, ar diezgan lielu daudzumu 1-naftola, un citi produkti ir mazākumā [30, 31]:



1.5.att. 1-Naftilacetāta pārgrupēšana ar katalizatoriem PW un CsPW

Veicot reakciju jonu šķīdumos, ir konstatēts, ka, mainot Luisa aciditāti maisījumam [BMIM][Cl]<sub>x</sub>AlCl<sub>3</sub> (resp., *x* vērtību (1.6. att.)), mainās *o/p* izomēru attiecība. Tā, vāja aciditāte veicina *o*-hidroksi-benzofenona rašanos (*x* = 1,53, *o*- = 37%), bet augsta aciditāte veicina *p*-hidroksi-benzofenona rašanos (*x* = 2,00, *p*- = 80%).



1.6.att. Benzofenona pārgrupēšana jonu šķīdumā

Tajā pašā rakstā [32] ir atrodams eksperiments, kas varētu pierādīt, ka Frīsa pārgrupēšana jonu šķīdumos notiek pēc iekšmolekulārā mehānisma.

## 1.2. Jonu šķidrums

Ir labi zināms, ka tradicionālo organisko šķīdinātāju (benzols, toluols, ksilols, metanols un etanols) izmantošana daudzos ķīmiskos procesos ir nelabvēlīga apkārtējai videi. Šie šķīdinātāji ir gaistoši, un tie ir šķidri tikai samērā nelielā temperatūras intervālā (atmosfēras spiedienā līdz 85-200° C). Kā rezultāts, ap 20 miljoniem tonnu gadā gaistošo organisko savienojumu tik izlaisti atmosfērā industriālo procesu dēļ. Tāpēc pirms dažiem desmitiem gadu sākās alternatīvo šķīdinātāju pētījumi [15].

Jonu šķidrumus uzskata par daudzsološu alternatīvu tradicionāliem šķīdinātājiem. Jonu šķidrums ir organiskie savienojumi, kas pilnīgi sastāv no joniem. Šīs savienojumu klases pētījumi turpinās kopš 20. gadsimta 70-80. gadiem, bet pirmo reizi tie ir pieminēti jau 1914. gadā (etilamonija nitrāts, kas istabas temperatūrā ir šķidrums) [18]. Atšķirībā no vairākiem parastiem molekulāriem šķīdinātājiem, jonu šķidrums ir organiskie sāļi ar zemu kušanas temperatūru (parasti zem 100° C).

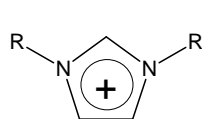
Jonu šķidrums tiek izmantoti kā bateriju elektrolīti, kā reakcijas vide un kā katalizatori organiskajā ķīmijā. Pavisam nesen tos sāka lietot arī kā šķīdinātājus alkilēšanai un acilēšanai pēc Frīdela-Kraftsa, ciklopievienošanai pēc Dīlsa-Aldera, aromātiskai nukleofilajai aizvietošanai, fermentatīvās biokatalīzes reakcijām un polimerizācijai, arī ekstrakcijai (piemēram,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , kā arī organisko savienojumu ekstrakcijai) [33, 34].

Var pieminēt vairākas jonu šķidrumu (JŠ) īpašības, kas padara tos tik pievilcīgus pētīšanai un izmantošanai [15, 18, 19, 35].

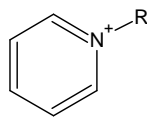
- JŠ šķīdina daudzus organiskus, neorganiskus un metālograniskus materiālus.
- JŠ nav gaistoši, tāpēc tos ir viegli uzglabāt.
- Gāzu šķīdība ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  un  $\text{O}_2$ ) JŠ ir parasti laba, tāpēc tos var izmantot kā šķīdinātājus katalītiskajās reakcijās, kurās piedalās šīs gāzes.
- JŠ nejaucas ar dažiem organiskiem šķīdinātājiem (piemēram, ar alkāniem), un tos var izmantot divfāžu sistēmās. Savukārt lipofīlie JŠ var tikt izmantoti ūdens divfāžu sistēmās.
- Zināmās temperatūru robežās JŠ nav uzliesmojoši un nav sprādzienbīstami.
- JŠ parasti ir termiski stabili. Piemēram, tetraalkilamonija sāļiem parasti ir ierobežota termiskā stabilitāte, bet  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  ir stabils līdz pat 300° C un  $[\text{EMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  līdz pat 400° C.

- JŠ ķīmiskās un fizikālās īpašības ir atkarīgas no katjonu un anjonu kombinācijas, kas ļauj veidot specifiskus JŠ, atkarīgi no uzdevuma.
- JŠ ir reģenerējami.

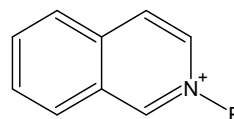
Tās pašas īpašības, pateicoties kurām JŠ ir tik efektīvi šķīdinātāji, padara tos arī par interesantiem šķīdriem pētīšanai, kas iekļauj sonoķīmiju, akustisko kavitāciju un sonoluminescenci [19].



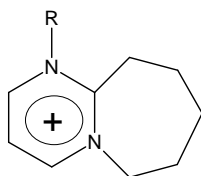
**50**



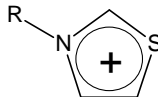
**51**



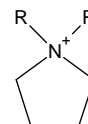
**52**



**53**



**54**



**55**



**56**



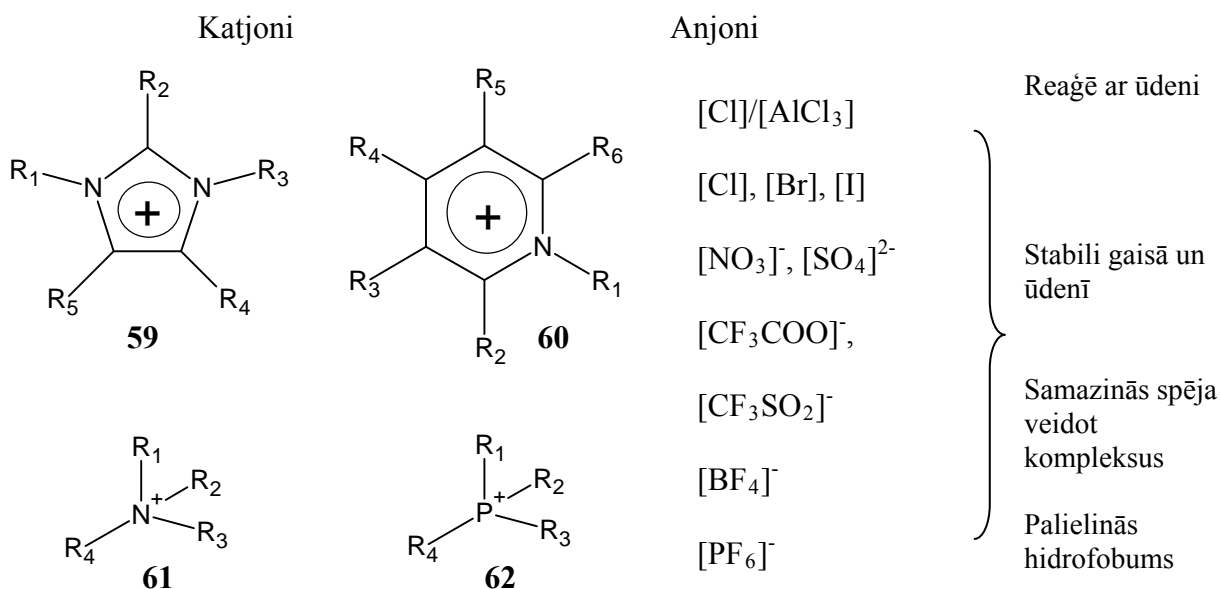
**57**



**58**

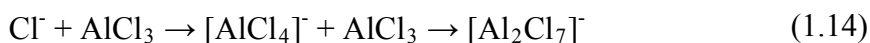
### 1.7.att. Katjoni, kurus parasti izmanto jonu šķīdriem veidošanai

Mainot jonu tipus, izvietojumu un sastāvu, var izveidot jaunas jonu šķīdriem sistēmas, katru ar unikālu īpašību komplektu (kušanas temperatūra, viskozitāte, elektrovadītspēja, hidrofobums, šķīdība ūdenī), kurus var izpētīt un kam var atrast pielietojumu. Ņemot vērā to, ka ir potenciāli liela abu anjonu un katjonu izvēles iespēja, ir skaidrs, ka nevar paredzēt vienu konkrētu reakciju, kuru varētu vienādi veikt visos jonu šķīdriem, vai pat viena jonu šķīdriem apakštipa ietvaros, ar vienu noteiktu katjonu vai anjonu. Ir nepieciešams darbs, lai izpētītu, kā jonu šķīdriem īpašības mainās atkarībā no anjona/katjona u.c., un noskaidrotu, kuras īpašības mainās sistemātiski (ja šādas sakarības vispār var novērot). Dažas likumsakarības tomēr pastāv, un tās ir parādītās 1.8. attēlā:



1.8.att. Jonu šķidrumu īpašības, kas ir saistītas ar katjonu un anjonu dabu

Visvienkāršākie jonu šķidrumi sastāv tikai no viena katjona un anjona. Ir arī salikto savienojumu piemēri, kurus veido, kombinējot lielāku daudzumu katjonu un/vai anjonu, vai arī izgatavo kompleksos anjonus, kā parādīts 1.14. vienādojumā:



Maisījumu [EMIM][Cl]/AlCl<sub>3</sub> kušanas temperatūras var būt no -90° C līdz pat gandrīz 300° C.

### 1.2.1. Kvaternizācijas reakcijas

Šīs reakcijas visvairāk lieto jonu šķidrumu sintēzēs, un tās ir diezgan vienkāršas: amīns (vai fosfīns) tiek samaisīts ar vēlamo halogēnalkānu, un maisījums pēc tam tiek maisīts un sildīts. Laiks un temperatūra ir ļoti atkarīgi no izmantojamā halogēnalkāna dabas, hloralkāni ir mazāk reaģētspējīgi un jodalkāni ir visaktīvākie. Piemēram, 1-metilimidazola reakcijai ar hloralkāniem 80° C jāturpinās 2-3 dienas, lai reakcija tiktu pabeigta, savukārt ar bromalkāniem reakcija parasti beidzas 24 stundu laikā, un to var veikt zemākā temperatūrā. Parasti laboratorijās reakciju veic piemērota izmēra apaļkolbā, ja ir iespējams, nodrošinājot

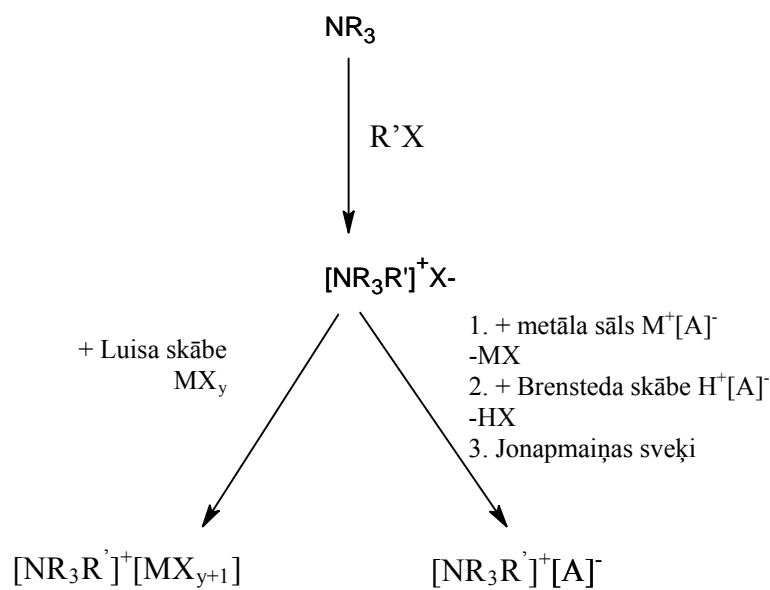
inerto atmosfēru. Vispārīgi, pats galvenais noteikums ir tas, ka reakcijas maisījumam jābūt aizsargātam no mitruma, jo produkti parasti ir higroskopiski.

Līdzīgi var pagatavot ne tikai amonija un fosfora halogenīdus. Principā, var izmantot jebkuru alkilējošo savienojumu ar labu aizejošo grupu. Šādas grupas, piemēram, ir triflāts un tozilāts. Taču šajā gadījumā reakcijas ir jāveic inertā atmosfērā, jo produkti ir īpaši jutīgi pret hidrolīzi. Šī pieeja ļauj iegūt vēlamos jonu šķidrumus bez blakusproduktiem, sevišķi no halogenīdu joniem. Galvenais ir nodrošināt izejvielu atdalīšanu.

### 1.2.2. Anjonu apmaiņas reakcijas

Jonu šķidrumu anjonu apmaiņas reakcijas var iedalīt divās kategorijās: tiešā halogenīdu sāļu apstrāde ar Luisa skābēm un jonu šķidrumu veidošana ar anjonu aizvietošanu. Tos apskata atsevišķi, jo katram ir vajadzīgas atšķirīgas eksperimentālas metodes.

Parasti jonu šķidrumi tiek sintezēti pēc šādas shēmas:



1.9.att. Jonu šķidrumu sintēzes shēma

**Jonu šķidrumi, kas pamatojas uz Luisa skābēm.** Ceturtējais amonija halogenīds  $\text{Q}^+\text{X}^-$  tiek apstrādāts ar Luisa skābi  $\text{MX}_n$ , un rezultātā veidojas vairāk nekā viens anjonu veids, atkarīgi no  $\text{Q}^+\text{X}^-$  un  $\text{MX}_n$  molārām attiecībām. Šādu uzvedību var ilustrēt līdzsvaru sērija  $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$  un  $\text{AlCl}_3$  reakcijai:





65



66

Ja  $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$  ir molārā pārākumā, veidojas bāzisks jonu šķidrums, jo iestājas tikai līdzsvars 1.15. Ja  $\text{AlCl}_3$  ir molārā pārākumā, tad veidojas skābs jonu šķidrums, jo dominē līdzsvari 1.16. un 1.17.  $[\text{EMIM}]^+[\text{AlCl}_4]^-$  ir neitrāls, un nav aktīvs Frīdela-Kraftsa acilēšanā kā katalizators [18].

Izmanto ne tikai hloroaluminātus, bet arī citas Luisa skābes –  $\text{AlEtCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CuCl}$  un  $\text{SnCl}_2$ . Metodes ir līdzīgas, kā izmantojot  $\text{AlCl}_3$ .

Vispārīga metode ir vienkārša Luisa skābju un halogenīdu sāļu samaisīšana, jonu šķidrumam izveidojoties materiālu saskarsmes vietā. Reakcija ir eksotermiska, tāpēc maisījums ir jādzesē vai arī tam pievieno reaģentu nelielus daudzumus. Ir arī jāizvairās no mitruma.

Dažreiz līdzīgi rīkojas arī ar halogenīdu sāļiem un metālu halogenīdiem, kurus parasti neuzskata par Luisa skābēm. Sāļi, kas veidojas šādu reakciju rezultātā, ir neitrāli.

**Anjonu aizvietošana.** Galvenais anjonu aizvietošanas uzdevums ir tādu jonu šķidrumu izveidošana, kas nav piesārņoti ar nevēlamiem katjoniem un anjoniem. Šis uzdevums ir labāk sasniedzams ar ūdenī nešķīstošiem jonu šķidrumiem.

Jonu šķidrumu šķīdība ūdenī ir atkarīga no anjona un katjona dabas. Parastā pieeja, pagatavojot ūdenī nešķīstošus jonu šķidrumus, ir sākumā pagatavot vēlamā katjona halogenīdu sāļu ūdens šķīdumu. Katjonu apmaiņa tad tiek veikta ar skābi ar attiecīgo anjonu, vai arī ar metāla vai amonija sāli. Ja iespējams, labāk izmantot skābi, jo tad blakusprodukts ir tikai  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  vai  $\text{HI}$ , kurus viegli atdalīt no produkta, mazgājot to ar ūdeni. Aizvietošanas reakcijas bieži ir eksotermiskas, tāpēc reakcijas maisījums ir jādzesē. Ūdeni, kas paliek pēc mazgāšanas, var viegli aizvākt, žāvējot jonu šķidrumu ar bezūdens  $\text{MgSO}_4$ .

Ūdenī šķīstošo jonu šķidrumu pagatavošana ir grūtāks process, jo atdalīt vēlamus un nevēlamus sāļus var sagādāt grūtības. Lietojot sudraba sāļus, var iegūt relatīvi tīras vielas, taču tas ir dārgi, ja vajag sintezēt daudz vielas. Apmaiņu var veikt līdzīgi kā ūdenī nešķīstošo jonu šķidrumu iegūšanā, taču ir piedāvātas alternatīvas metodes. Piemēram, apmaiņu starp  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  un  $\text{HBF}_4$  veic ūdens šķīdumā. Produktu ekstrahē ar  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mazgā ar mazām porcijām dejonizētā ūdens līdz neitrālam pH. Halogenīdjonu klātbūtni produktā pārbauda ar  $\text{AgNO}_3$ .

Kā alternatīvu, aizvietošanas reakciju var veikt organiskajā šķīdinātājā, piemēram,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , acetonā. Nešķīstošus halogenīdu blakusproduktus atdala filtrējot. Šo metodi lieto, lai iegūtu jonu šķīdumus, kas satur dažādus anjonus ( $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{ClO}_4]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{NO}_3]^-$  un  $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ ).

### 1.2.3. Jonu šķīdumu attīršana

Nepietiekamais tvaika spiediens neļauj jonu šķīdumus attīrīt ar destilāciju. Taču jebkurš gaistošs piemaisījums var tikt atdestilēts. Tomēr jonu šķīdumu gadījumā vislabāk ir attīrīt izejvielas un izmantot sintēzes metodes, kas dod pēc iespējas mazāk blakusproduktu, ja vien tos nav viegli atdalīt no jonu šķīduma.

Jonu šķīdumi, kas ir pagatavoti ar  $\text{AlCl}_3$ , bieži satur oksīdu piemaisījumus. Tos var atdalīt, laižot fosgēnu caur jonu šķīdumu.

Aizvietošanā iegūtie jonu šķīdumi kā piemaisījumus satur halogenīdu anjonus. Grūtāk tos ir atdalīt no ūdenī šķīstošiem jonu šķīdumiem, jo no nešķīstošiem tos var atdalīt, vienkārši mazgājot ar ūdeni. Iepriekš jau tika minēts, kā rīkoties šajā gadījumā.

Jonu šķīdumiem jābūt bezkrāsainiem, ar minimālu gaismas viļņu absorbciju, kas ir lielāki par 300 nm. Praktiski, sāļiem bieži ir dzeltenīgs krāsojums, it īpaši kvaternizācijas etapā. Piemaisījumu daudzums, kas to izraisa, parasti ir niecīgs, un to pat nevar noteikt ar  $^1\text{H}$  KMR analīzi. Piemaisījumu rašanās joprojām nav noskaidrota, bet domā, ka tas ir blakusreakciju dēļ, neliela amīna daudzuma oligomerizācija vai polimerizācija, vai arī krāsojums rodas no piemaisījumiem, kurus saturēja halogēnalkāns.

Piemaisījums, kas jonu šķīdumos atrodas vislielākā koncentrācijā, ir ūdens. Pārējos šķīdinātājus var atdalīt, sildot jonu šķīdumus vakuumā. Ūdens ir viens no šķīdinātājiem, kurus ir visgrūtāk atdalīt. Tiek rekomendēts sildīt jonu šķīdumus vismaz  $70^\circ\text{C}$  temperatūrā dažas stundas, lai samazinātu piesārņojumu ar ūdeni. Pat ūdenī nešķīstošie jonu šķīdumi var absorbēt līdz 2% ūdens. Pirms izmantošanas jonu šķīdums ir jāžāvē. Ja ūdens daudzums ir svarīgs, to var noteikt ar Karla Fišera titrēšanu, vai arī mazāk precīzi ar IS spektroskopiju.

### 1.2.4. Jonu šķīdumu reģenerācija

Viegli reģenerēt jonu šķīdumu, kas ir veidots no amīna vai imidazola, ja katjoni ir protonēti. Šajā gadījumā no tiem var atbrīvoties ar deprotonēšanu. Rezultātā izveidojas amīna vai imidazola molekula, kuru var atdestilēt atkārtotai izmantošanai vai attīrīšanai.

Grūtāk tas ir ar alkilētiem katjoniem. Viens variants ir ekstrakcija, bet ir piedāvāti arī divi destilācijas paņēmieni. Pirmajā metodē no imidazola izveido karbēnus, kurus var atdestilēt. Otrajā metodē notiek tā saucamā anjona *back*-alkilēšana. Dažreiz ir iespējams atdestilēt pašu jonu šķidrumu (piemēram, [HMIM][Cl] var atdestilēt 150° C temperatūrā 0,5 mbar spiedienā).

Iegūtās vielas var atkārtoti pārvērst par jonu šķidrumiem [3].

### 1.2.5. Trūkumi

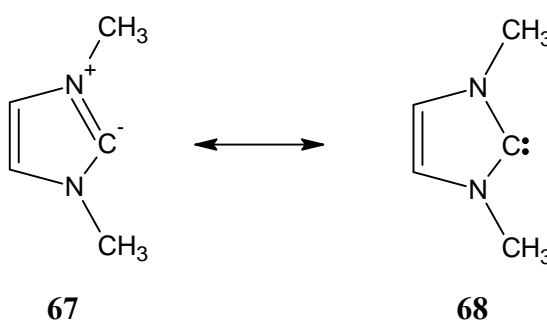
Jonu šķidrumi, kuru sastāvā ir, piemēram, piridīns vai citi degošie savienojumi, var aizdegties, tomēr tas notiek augstās temperatūrās (parasti, augstāk par sadalīšanās temperatūrām), kad no jonu šķidruma izdalās molekulārie savienojumi [3].

Pētījumi, galvenokārt, ir koncentrēti uz reakcijām jonu šķidrumos, tomēr paši jonu šķidrumi arī var piedalīties reakcijā, rādot mainīgu substrātu reaģētspēju, negaidītu katalītisko aktivitāti vai neparedzētu blakusproduktu veidošanos.

Imidazolijs jonu šķidrumi ir nesavienojami ar bāzēm. Pētījumi rāda, ka tie ir piemēroti tikai dažām noteiktām reakcijām, pie tam ļoti uzmanīgi ir jārikojas bāzes klātienē, it īpaši paaugstinātās temperatūrās.

Daži piemēri, kas notiek ar imidazolijs rindas jonu šķidrumiem, ir parādīti 1.10., 1.11. un 1.12. attēlos.

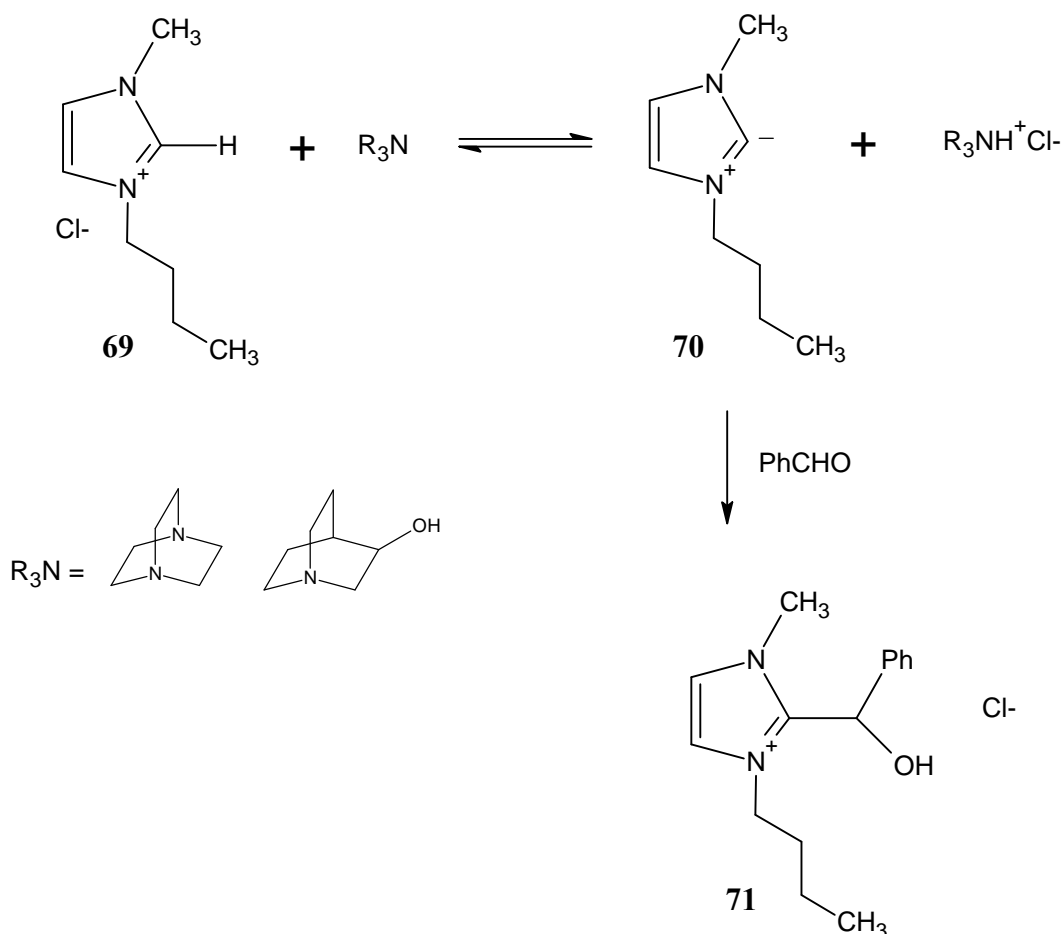
Kā jau bija pieminēts 1.2.4. apakšnodaļā, no imidazola var izveidoties karbēns, ko izraisa 1,3-dialkilimidazolijs katjona deprotonēšana (1.10. att.):



1.10.att. Imidazolijs karbēns

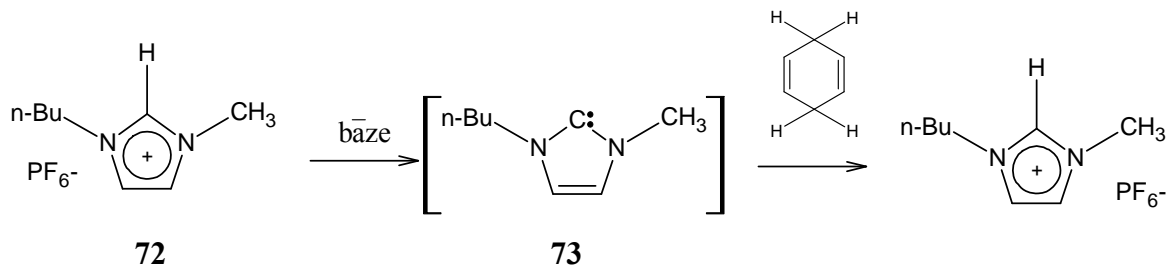
C(2)-H saites skābumam 1,3-dialkilimidazolijs sāļos un izveidoto N-heterociklisko karbēnu bāzicitātei varētu būt svarīga nozīme jonu šķidrumu ķīmijā. Ievērojot šīs īpašības, kļūst skaidrs, ka imidazolijs jonu šķidrumi ir nestabili bāziskā vidē.

Reakcijas shēmā 1.11. attēlā parādīts, ka Beilisa-Hilmana reakcijā (trešējā amīna katalizētā pievienošanas reakcijā starp aldehīdu un aktivēto alkēnu) bāziskajā vidē aldehīds tiek iesaistīts blakusreakcijā ar imidazolija katjonu, kas parāda, ka jonu šķidrums ne vienmēr ir inerti šķīdinātāji.



**1.11.att. Blakusprodukta veidošanās Beilisa-Hilmana reakcijā**

Karbēns, kas veidojas bāziskajā vidē, ir spēcīgs hidrīdu akceptors, ko parāda reakcija ar cikloheksadiēnu – hidrīdu donoru (1.12. att.).



**1.12.att. [BMIM][PF<sub>6</sub>] reakcija ar cikloheksadiēnu**

Imidazolija jonu šķīdumiem, kurus varēti izmantot bāziskā vidē, C(2) vietā jā satur aizvietotāju, piemēram, fenilgrupu. Šādus jonu šķīdumus var aizstāt ar fosfonija jonu šķīdumiem, kurus var izmantot spēcīgi bāziskā vidē.

Trūkums, ka imidazolija jonu šķidrums pārvēršas par karbēniem, var kļūt par priekšrocību citās reakcijās, kur N-heterociklisko karbēnu kompleksi ir labi katalizatori, vai ir lietojami kā reaģenti.

Blakusreakcijās var iesaistīties ne tikai jonu šķidrums katjons, bet arī anjons.

Ievērojot visu teikto, izvēloties jonu šķidrums, ir jāpievērš uzmanība tā savienojamība ar reakcijas apstākļiem noteiktajā sintēzē [36].

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Izmantotā aparatūra un vielas

#### *Aparatūra un materiāli:*

- tehniskie sviri KERN 440-33, precizitāte  $\pm 0,01$  g;
- magnētiskais maisītājs Magnetic stirre MSH 300 (BIOSAN);
- rotācijas ietvaicētājs LABOROTA 4001-efficient (Heidolph);
- kušanas temperatūras noteikšanas aparāts STUART SMP3;
- IS spektrofotometrs AVATAR 330 FT-IR (Thermo Nicolet);
- silufola plāksnītes (*ALBET, Aluminium, Silica 60, UV<sub>254</sub>*, biezums 0,20 mm).

#### *Vielas:*

- piridīns – 48 stundas žāvēts ar KOH, destilēts (F, Xn, R: 11-20/21/22, S: 26-28);
- butān-2-ons – 48 stundas žāvēts ar CaCl<sub>2</sub>, destilēts (F, Xi, R: 11-36; S: 16-19);
- butilbromīds – 99%, ražotājs *Sigma-Aldrich* (Xi, R: 10-36/37/38, S: 16-26-37/39);
- beptilbromīds – mazgāts ar koncentrētu sērskābi, ūdeni, 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ūdens šķīdumu, ūdeni, 48 stundas žāvēts ar K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, destilēts, 48 stundas žāvēts ar P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Xi, R: 36/37, S: 26-37/39);
- dodecīlbromīds – 97%, ražotājs *Aldrich* (Xi, R: 36/37/38, S: 24/25);
- N-metilimidazols – 99%, ražotājs *Sigma-Aldrich* (C, R: 21/22-34; S: 26-36/37/39-45);
- acetonitrils – stundu žāvēts ar fosfora(V) oksīdu, destilēts (F, Xn, R: 11-20/21/22-36; S: 16-36/37);
- etilacetāts – 24 stundas žāvēts ar 4Å molekulārajiem sietiem, dekantēts (F, Xi, R: 11-36-66-67; S: 16-26-33);
- tetrabutilamonija bromīds – 99%, ražotājs *Sigma-Aldrich* (Xi, R: 36/37/38; S: 26-37/39);
- cinka hlorīds – izkarsēts, sasmalcināts (C, N, R: 22-34-50/53; S: 26-36/37/39-45-60-61);
- alumīnija hlorīds – ražotājs *Aldrich* (C, R: 34; S: 28A-45-7/8);
- titāna(IV) hlorīds – 99,9%, ražotājs *Aldrich* (C, R: 14-34; S: 26-36/37/39-45-7/8);

- alvas(IV) hlorīds – 99%, ražotājs *Aldrich* (C, R: 34-52/53; S: 26-45-61-7/8);
- p-toluolsulfonskābe – ražotājs *Peaktue* (Xi, R: 36/37/38; S: 26);
- $\beta$ -naftols – ražotājs *Peaxum, FOCT 5835-71* (Xn, N, R: 20/22-50; S: 24/25-61);
- acetanhidrīds – destilēts, blīvums 1,087 (C, R: 10-20/22-34; S: 26-36/37/39-45);
- metāliskais nātrijs (F, C, R: 14/15-34; S: 43A-45-5B-8);
- metanols – 99,8%, ražotājs *LAB-SCAN analytical sciences* (F, T, R: 11-23/24/25-39/23/24/25; S: 16-36/37-45-7);
- sāļsskābe – 33%, *Enola* (S 24/25);
- benzoscābes anhidrīds – 98+%, ražotājs *Alfa Aesar* (Xi, R: 36/37/38; S: 26-37/39);
- heksāns – 95%, *Enola* (F, Xn, N, R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67; S: 16-29-33-36/37-61-62-9).

*Paskaidrojumi:*

F – viegli uzliesmojošs;

Xn – kaitīgs;

Xi – kairinošs;

C – kodīgs;

N – bīstams videi;

T – toksisks.

*R frāzes:*

8 – saskaroties ar degošu materiālu, var izraisīt ugunsgrēku;

10 – uzliesmojošs;

11 – viegli uzliesmojošs;

21 – kaitīgs, nonākot saskarē ar ādu;

22 – kaitīgs norijot;

26 – ļoti toksisks ieelpojot;

34 – rada apdegumus;

36 – kairina acis;

40 – iespējami neatgriezeniskas iedarbības draudi;

45 – kancerogēna viela;

46 – var radīt mantojamus ģenētiskus defektus;

60 – var kaitēt reproduktīvajām spējām;

61 – var kaitēt augļa attīstībai;

20/21/22 – bīstams ieelpojot, saskarē ar ādu un norijot;

- 36/37 – kairina acis un elpošanas sistēmu;  
36/37/38 – kairina acis, ādu un elpošanas sistēmu;  
42/43 – saskaroties ar ādu vai ieelpojot, var izraisīt paaugstinātu jutīgumu;  
48/23 – toksisks: iespējams nopietns kaitējums veselībai pēc ilgstošas iedarbības ieelpojot;  
50/53 – ļoti toksisks ūdens organismiem, var radīt ilglaicīgu nevēlamu ietekmi ūdens vidē;  
52/53 – bīstams ūdens organismiem, var radīt ilglaicīgu nevēlamu ietekmi ūdens vidē.

*S frāzes:*

- 9 – uzglabāt labi vādināmā vietā;  
16 – sargāt no uguns – nesmēķēt;  
22 – izvairīties no putekļu ieelpošanas;  
23 – izvairīties no gāzes/tvaiku/aerosolu ieelpošanas;  
24 – izvairīties no nokļūšanas uz ādas;  
25 – izvairīties no nokļūšanas acīs;  
26 – ja nokļūst acīs, tūlīt tās skalot ar lielu daudzumu ūdens un meklēt medicīnisko palīdzību;  
28 – ja nokļūst uz ādas, nekavējoties skalot ar lielu daudzumu ūdens;  
39 – valkāt acu/sejas aizsargu;  
45 – nelaimes gadījumā vai jūtot veselības traucējumus, nekavējoties meklēt medicīnisko palīdzību;  
53 – izvairīties no saskares – pirms lietošanas iepazīties ar instrukciju;  
60 – šī viela vai produkts un tās iepakojums jāapglabā kā toksiskie atkritumi;  
61 – izvairīties no nokļūšanas vidē, ievērot īpašus norādījumus/drošības datu lapas;  
24/25 – izvairīties no nokļūšanas uz ādas un acīs;  
36/37 – izmantot piemērotu aizsargtērpu un aizsargcimdus;  
36/37/39 – izmantot piemērotu aizsargtērpu, aizsargcimdus un acu/sejas aizsargu;  
37/39 – izmantot aizsargcimdus un acu/sejas aizsargu.

## **2.2. Jonu šķidrums sintēze**

### ***N-Butilpiridīnija bromīds (78)***

Piridīnu (4,0 mL; 5 mmol) šķīdina sausā butān-2-onā (5 mL). Tad pielej butilbromīdu (6,3 mL; 6 mmol), un maisījumu vāra 6 stundas glicerīna vannā. Pēc tam daļu šķīduma

atdestilē, atlikušo šķīdumu uz 48 stundām liek ledusskapī kristalizēties. Nogulsnes filtrē, uz filtra mazgā ar butān-2-onu, žāvē vakuumeksikatorā virs  $\text{CaCl}_2$ . Iegūtais N-butilpiridīnija bromīds ir balta cieta viela. Iegūst 9,53 g (88%) produkta **78** ar kušanas temperatūru 102-105° C (lit. [3] k.t. 104° C).

Līdzīgi pagatavo N-heptilpiridīnija bromīdu un N-dodecilpiridīnija bromīdu. Sintēžu rezultāti ir atrodami 3.1. tabulā.

### ***1-Butil-3-metilimidazolijs bromīds (80)***

50 mL apaļkolbā ar magnētisko maisītāju un atteces dzesinātāju ar  $\text{CaCl}_2$  caurulīti ievieto N-metilimidazolu (5 mL; 6,3 mmol), 10 mL sausa acetonitrila un brombutānu (8,8 mL; 8,2 mmol). Maisījumu karsē 75-80° C temperatūrā 48 stundas, atdzesē līdz istabas temperatūrai. Šķīdinātāju ietvaicē pazeminātā spiedienā. Maisījumam pievieno 8,5 mL sausa acetonitrila un 33,9 mL sausa etilacetāta. Šķīdinātājus ietvaicē rotācijas ietvaicētājā 75° C temperatūrā. Kolbā paliek dzeltens viskozs šķīdums. Kolbu ieliek ledusskapī. Iegūtos kristālus žāvē eksikatorā virs  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Iegūst 13,54 g produkta (78%) ar kušanas temperatūru 67-69° C (lit. [36] k.t. 67-69° C).

## **2.3. Acilēšanas reakcijas jonu šķīdumos**

### ***$\beta$ -Naftola acilēšana ar acetanhidrīdu bez katalizatora***

Sintēzi veic, istabas temperatūrā apaļkolbā sajaucot  $\beta$ -naftolu (1,44 g; 10 mmol) un jonu šķīdumu (pēc masas 1:1 kā  $\beta$ -naftols, t.i. 1,44 g). Tiem pieliek acetanhidrīdu (1,13 mL; 12 mmol) un sāk sildīšanu. Maisot silda 140° C temperatūrā 1 stundu, ar atteces dzesinātāju. Nedaudz atdzesē, pielej ūdeni (20 mL) un sālsskābi (10 mL), iepriekš tos sajaucot un atdzesējot ledus vannā. Iegūto maisījumu izlej vārglāzē un atstāj uz divām dienām. Izveidojušās kristāliskas nogulsnes filtrē, uz filtra mazgā ar ūdeni, žāvē un nosver. Iegūst 1,83 g produkta (74%) ar k.t. 62° C (lit. [5] k.t. 70° C).

### ***$\beta$ -Naftolāta acilēšana ar acetanhidrīdu***

Nātriju (0,46 g; 20 mmol) izšķīdina metanolā (15 mL), pieliek  $\beta$ -naftolu (1,44 g; 10 mmol). Vāra ar atteces dzesinātāju 30 minūtes. Ar rotācijas ietvaicētāju atdestilē metanolu. Tālāk rīkojas, kā augstāk aprakstītajā  $\beta$ -naftola acilēšanā. Iegūst viskozu šķīdumu, tehniskais produkta iznākums 67%.

### ***$\beta$ -Naftola acilēšana ar acetanhidrīdu $TiCl_4$ klātienē***

Sintēzi veic, istabas temperatūrā apaļkolbā sajaucot  $\beta$ -naftolu (1,44 g; 10 mmol) un jonu šķidrumu (pēc masas 1:1 kā  $\beta$ -naftols, t.i. 1,44 g). Tiem pieliek acetanhidrīdu (1,13 mL; 12 mmol), Luisa skābi – titāna(IV) hlorīdu (2,20 mL; 20 mmol) un sāk sildīšanu. Maisot silda 140° C temperatūrā 1 stundu, ar atteces dzesinātāju. Reakciju pārtrauc, nedaudz atdzesētajam maisījumam pielejot ūdeni (20 mL) un sālsskābi (10 mL), iepriekš tos sajaucot un atdzesējot ledus vannā. Iegūto maisījumu izlej vārglāzē un atstāj uz divām dienām. Izveidojušās kristāliskas nogulsnes filtrē, uz filtra mazgā ar ūdeni, žāvē un nosver. Iegūst 2,14 g produkta (86%) ar k.t. 70° C (lit. [5] k.t. 70° C).

IS spektrs ( $CHCl_3$ ,  $\nu$ ): 3018,63 (vid., =C-H), 2957,46 (vid., C-H), 1711,67 (vājas, C=O), 1232,97 (st., C-O)  $cm^{-1}$ .

Pārējās sintēzes ar acetanhidrīdu veic līdzīgi, pievienojot citu Luisa skābi vai katalizatoru un/vai mainot jonu šķidrumus. Sintēžu rezultāti ir apkopoti 3.2. tabulā.

### ***$\beta$ -Naftola acilēšana ar benzoscābes anhidrīdu bez katalizatora***

Sintēzi veic, istabas temperatūrā apaļkolbā savienojot  $\beta$ -naftolu (1,44 g; 10 mmol) un jonu šķidrumu (pēc masas 1:1 kā  $\beta$ -naftols, t.i. 1,44 g). Tiem pieliek benzoscābes anhidrīdu (2,26 g; 12 mmol) un sāk sildīšanu. Maisot silda 140° C temperatūrā 1 stundu, ar atteces dzesinātāju. Reakciju pārtrauc, nedaudz atdzesētam maisījumam pielejot ūdeni (20 mL) un sālsskābi (10 mL), iepriekš tos sajaucot un atdzesējot ledus vannā. Iegūto maisījumu izlej vārglāzē un atstāj uz divām dienām. Traukus pirms mazgāšanas skalo ar sārnu. Izveidojušās kristāliskas nogulsnes filtrē, pārkristalizē no karstā ūdens, atkal filtrē, žāvē un nosver. Iegūst 1,94 g (78%) produkta ar k.t. 90° C (lit. [5] 106° C).

### ***$\beta$ -Naftola acilēšana ar benzoscābes anhidrīdu $TiCl_4$ klātienē***

Sintēzi veic, istabas temperatūrā apaļkolbā sajaucot  $\beta$ -naftolu (1,44 g; 10 mmol) un jonu šķidrumu (pēc masas 1:1 kā  $\beta$ -naftols, t.i. 1,44 g). Tiem pieliek benzoscābes anhidrīdu (2,26 g; 12 mmol), Luisa skābi – titāna(IV) hlorīdu (2,20 mL; 20 mmol) un sāk sildīšanu. Maisot silda 140° C temperatūrā 1 stundu, ar atteces dzesinātāju. Reakciju pārtrauc, nedaudz atdzesētam maisījumam pielejot ūdeni (20 mL) un sālsskābi (10 mL), iepriekš tos sajaucot un atdzesējot ledus vannā. Iegūto maisījumu izlej vārglāzē un atstāj uz divām dienām. Traukus pirms mazgāšanas skalo ar sārnu. Izveidojušās kristāliskas nogulsnes filtrē, uz filtra mazgā ar ūdeni, žāvē un nosver. Iegūst 2,40 g produkta (97%) ar k.t. 104° C (lit. [5] k.t. 106° C)

IS spektrs (ņujolā,  $\nu$ ): 2921,53 (st., =C-H), 1728,60 (vid., C=O), 1237,63 (vid., C-O)  $\text{cm}^{-1}$ .

Pārējās sintēzes ar benzoskābes anhidrīdu veic līdzīgi, pievienojot citu Luisa skābi vai katalizatoru un/vai mainot jonu šķidrumus. Sintēžu rezultāti ir apkopoti 3.3. tabulā.

### ***Produktu analīze ar hromatogrāfijas metodi***

Standartvielu un produktu paraugus šķīdina acetonā, ar kapilāru uzliek uz silufola plāksnītes. Kā kustīgo fāzi izmanto heksāna un etilacetāta maisījumu (attiecība 4:1). Attīstīšanu veic UV gaismā. Katram paraugam nosaka  $R_f$  vērtību, novērtē  $R_{rel}$  un vielu koncentrācijas. Plānslāņa hromatogrāfijas rezultāti ir apkopoti 3.4. un 3.5. tabulās.

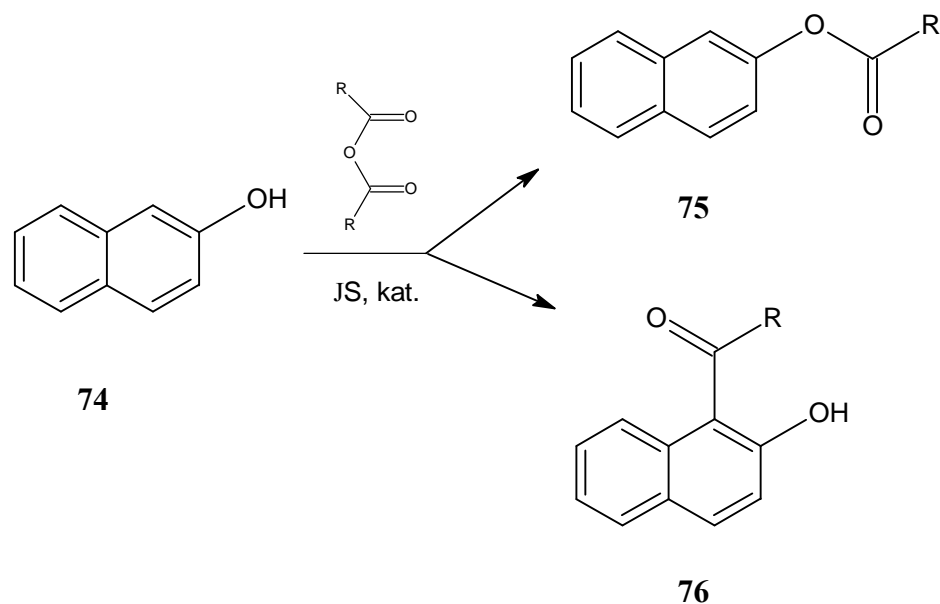
### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Literatūrā ir atrastas vairākas metodes, kā veikt acilēšanu molekulāros šķīdinātajos, kā arī vairāki Frīsa pārgrupēšanas pētījumi. Tomēr acilēšanas reakcijas un Frīsa pārgrupēšana jonu šķīdumos vēl nav pietiekoši labi izpētītas. Gandrīz visos pētījumos izmanto imidazolija rindas jonu šķīdumus, un piridīnija rindas jonu šķīdumi ir apskatīti pavisam maz, tāpēc daļa mūsu pētījuma ir veltīta tieši N-alkilētiem piridīna atvasinājumiem. Lai tos varētu salīdzināt savā starpā, izvēlas jonu šķīdumus ar dažāda garuma alkilgrupām. Piridīna rindas jonu šķīdumus salīdzina arī ar 1-butil-3-metilimidazolija bromīdu, kā arī ar laboratorijā pieejamo tetrabutilamonija bromīdu. Tie atšķiras ar struktūru, kas, savukārt, var ietekmēt reakcijas norisi. Visos izmantotos jonu šķīdumos kā anjons ir bromīdjons, lai ērtāk būtu konstatēt likumsakarības, ja tādas ir.

No Luisa skābēm visvairāk informācijas ir par alumīnija hlorīda lietošanu, pie tam, jonu šķīdumos tas pārsvarā ir pētīts ar imidazolija rindas savienojumiem. Apskatītā literatūrā nav minēts, piemēram, par titāna(IV) hlorīda katalītisko darbību dažādos jonu šķīdumos. Līdzīgi ir ar cinka hlorīdu un alvas(IV) hlorīdu. Izmanto ūdeni nesaturošus savienojumus, jo jonu šķīdumi ūdens klātbūtnē sadalās, arī katalizatori zaudē savu aktivitāti. Tā kā literatūrā ir teikts, ka par katalizatoru var izmantot arī citus savienojumus, salīdzinājumam tika veikta reakcija ar *p*-toluolsulfonskābi, kas ir pieejama laboratorijā. Tomēr tā satur ūdeni, un tas ietekmē rezultātus (3.2. un 3.3. tabulas).

Lai pārbaudītu, kā notiek acilēšana jonu šķīdumos, veic vairākas reakcijas, katru reizi mainot jonu šķīdumu, vai katalizatoru, vai reakcijas apstākļus. Literatūrā var atrast piemērus, kad acilēšana beidzas 5 minūšu laikā (atkarībā no katalizatora un šķīdinātāja), bet tā var turpināties līdz pat 24 stundām un vairāk, tāpēc pētījumā reakcijas veic 1 stundas laikā (ar diviem izņēmumiem, kad reakcijas turpina 3 stundas (3.2. tabula)). Reakcijas temperatūru izvēlas 140° C, bet salīdzinājumam pārbauda arī tās zemākā temperatūrā (3.2. tabula).

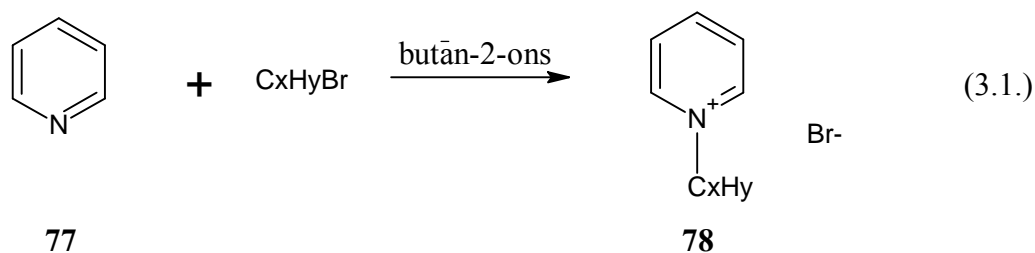
Tā kā iespējamās Frīsa pārgrupēšanas rezultātā rodas gan *orto*-, gan *para*-izomēri, reakcijai izvēlas nevis  $\alpha$ -naftolu, bet  $\beta$ -naftolu, atstājot iespēju rasties tikai *orto*-izomēram. Kā acilējošo reaģentu vienā reakciju grupā izmanto acetanhidrīdu, citā reakciju grupā – benzoskābes anhidrīdu. Atkarībā no izmantotā jonu šķīduma un katalizatora, mainās arī novērojumi un produkta izskats. Sagaidāmie produkti ir C- vai O-acilētie  $\beta$ -naftola atvasinājumi (atbilstīgi ketons vai esteris). Pastāv iespēja, ka reakcija vispār nenotiek, vai veidojas negaidīti blakusprodukti. Produkts var būt tikai viens, bet var būt arī abu produktu maisījums (3.1. att.).



3.1.att.  $\beta$ -Naftola acilēšana

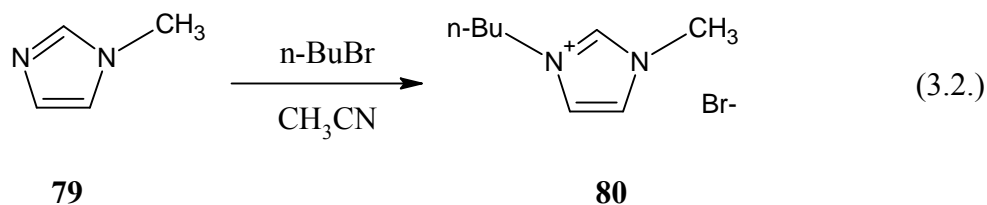
### 3.1. Jonu šķidrumu sintēze un raksturojums

Pēc literatūrā [37] aprakstītās metodes iegūst trīs N-alkilpiridīnija jonu šķidrumus. Sintēze notiek pēc 3.1. vienādojuma:



Iznākumi (3.1. tabula) ir diezgan labi, iegūtās vielas ir baltas cietas vielas. Izņēmums ir N-butilpiridīnija bromīds, kas ir nedaudz iedzeltens.

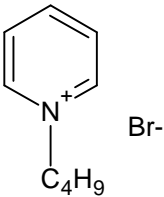
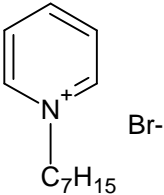
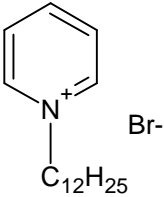
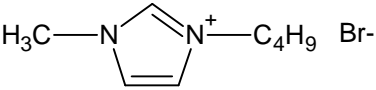
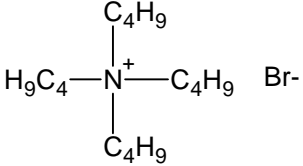
Pēc literatūrā [36] aprakstītās metodes iegūst 1-butil-3-metilimidazolijs bromīdu, kura sintēze notiek pēc 3.2. vienādojuma:



Iegūst baltu cietu vielu.

3.1. Tabulā ir attēlotas izmantoto jonu šķidrumu struktūrformulas un parādītas to kušanas temperatūras (izmērītas iegūtajām vielām). Turpat arī ir parādīta laboratorijā pieejamā jonu šķidruma ( $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Br}]$ ) struktūra un izmērītā kušanas temperatūra.

## Eksperimentos izmantotie jonu šķidrums

Nosaukums un saīsinājums	Struktūrformula	Iznākums, %	Kušanas temperatūra, °C (pēc literatūras)	Kušanas temperatūra, °C (izmērītā)
Butilpiridīnija bromīds, [BuPy][Br]		88	104	102-105
Heptilpiridīnija bromīds, [HepPy][Br]		92	85-87	82-85
Dodecilpiridīnija bromīds, [DodecPy][Br]		97	74-75	72-74
1-Butil-3-metilimidazolijs bromīds, [BMIM][Br]		78	67-69	67-69
Tetrabutilamonija bromīds, [Bu4N][Br]		-	100-104	100-104

Kā redzams 3.1. tabulā, iegūtajiem jonu šķidrums kušanas temperatūras atbilst literatūrā [3, 36, 37] atrodamām vērtībām, vai ir nedaudz zemākas par tām. Tas varētu liecināt, ka iegūtie savienojumi satur nedaudz piemaisījumu. Tabula arī uzskatāmi parāda, ka, palielinoties alkilgrupas garumam piridīnija rindas jonu šķidrums, samazinās to kušanas temperatūra.

### 3.2. $\beta$ -Naftola acilēšana jonu šķīdumos

Pēc reakcijas no visiem ūdenī šķīstošajiem piemaisījumiem ir viegli atbrīvoties, vienkārši vairākkārt mazgājot nogulsnes ar ūdeni. Mazgājot ar karstu ūdeni un veicot karsto filtrāciju, var atbrīvoties no benzoscābes anhidrīda. Tomēr no  $\beta$ -naftola šādā veidā atbrīvoties nav iespējams, un tas paliks kā piemaisījums iegūtajās nogulsnēs, un kušanas temperatūra kā iegūtās vielas identificēšanas kritērijs vairs nebūs pielietojama. Līdzīgi ir ar IS spektroskopiju: pirms produktam varēs uzņemt spektru, ir jāatdala izejvielu atlikumi.

Kā piemaisījumi var palikt arī Luisa skābes, kas būtiski ietekmē produktu maisījumu kušanas temperatūras, bet praktiski neietekmē spektrus. Mazgājot iegūtās nogulsnes ar sālsskābi, var atbrīvoties no katalizatoriem.

#### *Acilēšana ar acetanhidrīdu*

Veikto sintēžu rezultāti ir apkopoti 3.2. tabulā. Veicot reakciju sēriju vienā no jonu šķīdumiem ar dažādiem katalizatoriem, tika konstatēts, ka vislabāk reakcija notiek titāna(IV) hlorīda klātienē. Šajā reakcijā iegūst kristālistisku savienojumu, bet citās reakcijās iegūst viskozu šķīdumu. Tāpēc reakciju salīdzināšanai dažādos jonu šķīdumos izmanto titāna(IV) hlorīdu.

3.2. tabula

#### $\beta$ -Naftola acilēšana ar acetanhidrīdu<sup>a</sup>

N.p.k.	Izmantotais jonu šķīdums	Luisa skābe	Tehniskais iznākums	
			g	% no teorētiskā
1	[HepPy][Br]	–	1,83	74
2	[HepPy][Br]	– <sup>b</sup>	1,67	67
3	[HepPy][Br]	– <sup>c</sup>	1,98	80
4	[HepPy][Br]	AlCl <sub>3</sub>	2,02	81
5	[HepPy][Br]	TiCl <sub>4</sub>	2,14	86
6	[HepPy][Br]	TiCl <sub>4</sub> <sup>d</sup>	2,20	89
7	[HepPy][Br]	SnCl <sub>4</sub>	1,98	80
8	[HepPy][Br]	ZnCl <sub>2</sub>	0,53	21
9	[HepPy][Br]	– <sup>e</sup>	2,23	90

10	[BuPy][Br]	TiCl <sub>4</sub>	2,43	98
11	[DodecPy][Br]	TiCl <sub>4</sub>	0,87	35
12	[BMIM][Br]	TiCl <sub>4</sub>	2,34	94
13	[Bu <sub>4</sub> N][Br]	TiCl <sub>4</sub>	1,85	75

<sup>a</sup> - 140° C, 1 stunda

<sup>b</sup> - β-Naftolāts

<sup>c</sup> - β-Naftolāts, 80° C, 3 stundas

<sup>d</sup> - 3 stundas

<sup>e</sup> - katalizators – p-toluolsulfonskābe

Var redzēt, ka reakciju iznākumi ir ļoti dažādi. Daudzi pārsniedz 80%, daži ir nedaudz mazāki, bet ir arī ļoti neseismīgas reakcijas. Tāda ir 8. reakcija, kuras iznākums ir tikai 21%. Tik mazs iznākums varētu tikt izskaidrots gan ar zudumiem, kas radās vielas atdalīšanas gaitā, gan ar to, ka cinka hlorīda kvalitāte nebija īsti piemērota reakcijas veikšanai. Grūtāk ir izskaidrot mazo iznākumu 11. reakcijā. Tas ir mēģināts izskaidrots apakšnodaļā ar jonu šķidrumu salīdzinājumu.

Labi iznākumi, galvenokārt, ir iegūti titāna(IV) hlorīda klātienē. Izņēmums ir reakcija tetrabutilamonija bromīdā, un iemesls varētu būt līdzīgs iepriekšējam.

Katra parauga kvalitāti pārbauda ar plānslāņa hromatogrāfiju (rezultāti apkopoti 3.4. tabulā).

#### **Acilēšana ar benzoskābes anhidrīdu**

Acilējot β-naftolu ar benzoskābes anhidrīdu, abas vai vismaz viena neizreaģējušī viela var palikt kā piemaisījums. Kā jau bija minēts, no benzoskābes anhidrīda var atbrīvoties, tomēr β-naftolu pārkristalizācijas ceļā atdalīt nav iespējams.

Sintēžu rezultāti ir apkopoti 3.3. tabulā. Līdzīgi kā acilējot ar acetanhidrīdu, jonu šķidrumu salīdzināšanai reakciju veic ar vienādu katalizatoru – titāna(IV) hlorīdu.

3.3. tabula

#### **β-Naftola acilēšana ar benzoskābes anhidrīdu<sup>a</sup>**

N.p.k.	Izmantotais jonu šķidrums	Luisa skābe	Tehniskais iznākums	
			g	% no teorētiskā
1	[HepPy][Br]	–	1,94	78
2	[HepPy][Br]	TiCl <sub>4</sub>	2,40	97
3	[HepPy][Br]	SnCl <sub>4</sub>	1,78	72

4	[HepPy][Br]	ZnCl <sub>2</sub>	1,07	43
5	[HepPy][Br]	AlCl <sub>3</sub>	1,91	77
6	[HepPy][Br]	- <sup>b</sup>	0,75	30
7	[BuPy][Br]	TiCl <sub>4</sub>	2,26	91
8	[DodecPy][Br]	TiCl <sub>4</sub>	2,36	95
9	[BMIM][Br]	TiCl <sub>4</sub>	2,23	90
10	[Bu <sub>4</sub> N][Br]	TiCl <sub>4</sub>	2,14	86

<sup>a</sup> - 140° C, 1 stunda

<sup>b</sup> - katalizators – *p*-toluolsulfonskābe

Līdzīgi, ka acilējot ar acetanhidrīdu, iznākumi ir dažādi. Titāna(IV) hlorīda klātienē visi iznākumi ir labi, bet ar citiem katalizatoriem iznākumi samazinās, un pat ievērojami (ar cinka hlorīdu tikai 43%, ar *p*-toluolsulfonskābi 30%).

Salīdzinot šos rezultātus ar 3.2. tabulas rezultātiem, var redzēt, ka kopumā reakcijas ar benzoscābes anhidrīdu notiek labāk nekā ar etiķskābes anhidrīdu. Tas varētu būt tāpēc, ka acetanhidrīds ir hidrofilāks, un, saistot ūdeni, kas var nonākt reakcijas vidē ar jonu šķidrumu, sadalās. Līdz ar to reakcijas iznākums samazinās. Savukārt, benzoscābes anhidrīds ir hidrofobāks, un neliels ūdens daudzums reakcijas vidē netraucē acilēšanai.

Katra parauga kvalitāti pārbauda ar plānslāņa hromatogrāfiju (rezultāti apkopoti 3.5. tabulā).

### ***Acilēto produktu raksturojums***

Ar acetanhidrīdu acilētos produktu paraugus pārbauda ar plānslāņa hromatogrāfiju. Kā eluents tika piemeklēts heksāna un etilacetāta maisījums (attiecība 4:1), jo tajā atdalīšana notiek labi. Teorētiski, pirmais izdalīsies 1-acetil-2-naftols, jo tas ir polārāks par 2-naftilacetātu. Hromatogrāfijas rezultātus apkopo 3.4. tabula.

Kā standartvielu acilēšanas ar acetanhidrīdu reakciju grupā izvēlas 5. sintēzē iegūto savienojumu, jo, kā parāda hromatogrāfijas rezultāti, paraugs nesatur izejvielu kā piemaisījumu, un ir izveidojies tikai viens produkts.

Ar vienādu toni ir atzīmētas vienādas vai ļoti tuvas R<sub>f</sub> vērtības.

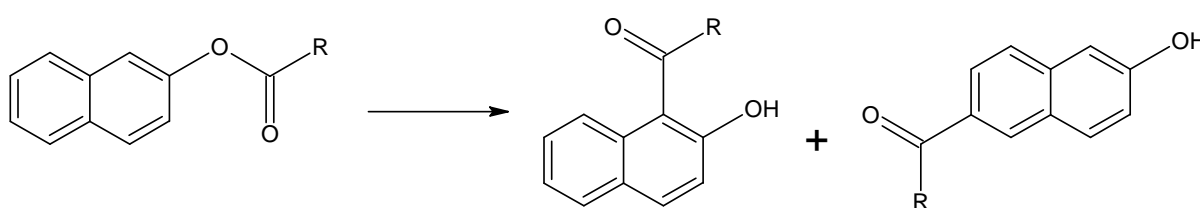
**$\beta$ -Naftola acilēšanā ar acetanhidrīdu iegūto produktu analīze<sup>a</sup>**

N.p.k.	$R_{st}$		$R_f$ paraugam		
	$\beta$ -naftols	5.	1	2	3
1	0,30	0,46	0,32	0,47	-
2	0,10	0,22	0,14	0,52	-
3	0,11	0,20	0,12	0,43	-
4	0,35	0,53	0,22	0,37	0,54
6	0,39	0,53	0,25	0,37	0,55
7	0,32	0,46	0,13	0,31	-
8	0,14	0,39	0,30	0,46	-
9	0,20	0,35	0,24	0,52	-
10	0,32	0,47	0,17	0,32	0,48
11	0,35	0,52	0,35	0,52	-
12	0,17	0,35	0,22	0,38	-
13	0,35	0,51	0,24	0,36	0,52

<sup>a</sup> – numerācija atbilst 3.2. tabulai

Hromatogrāfijas rezultāti parāda, ka acilēšanā ar acetanhidrīdu bez piemaisījumiem ir tikai 5. sintēzē iegūtā viela. Tehniskā produkta iznākums ir 86%. Pēc IS spektra rezultātiem (1. pielikums), šī viela ir esteris – 2-naftilacetāts, jo IS spektrā nav redzamas –O-H grupai raksturīgās frekvences (tās parādītos, ja izveidotos hidroksiketons). To izmanto kā standartvielu.

Citās sintēzēs dažreiz parādās arī pārgrupēšanas produkts – 1-acetil-2-naftols (tas varētu būt pat 6-acetoksi-2-naftols [28], bet, lai to noskaidrotu, ir vajadzīgi tālākie pētījumi) (3.2. att.)

**3.2.att. Iespējamie pārgrupēšanās produkti**

Var redzēt, ka praktiski visur kā piemaisījums ir  $\beta$ -naftols, tātad viela nav pilnīgi izreaģējusi. Tomēr tās saturs katrā paraugā ir atšķirīgs. Niecīgs  $\beta$ -naftola daudzums ir novēroti sintēzēs 4, 6, 10 un 11. Pēdējā no minētām sintēzēm ir tikai viens produkts, un tas, līdzīgi kā 5. sintēzē, ir 2-naftilacetāts. Pārējās sintēzēs parādās arī otrs produkts, jo daļa 2-naftilacetāta ir pārgrupējusies. Reakciju tehniskie iznākumi ir ļoti dažādi. Vislabākais iznākums (98%) ir 10.

reakcijā (ar [BuPy][Br] un  $\text{TiCl}_4$ ), pie tam tas satur galvenokārt tikai vienu produktu – 2-naftilacetātu.

Viens produkts ļoti mazā koncentrācijā ir gan 2., gan 3. paraugā. Šī produkta  $R_f$  vērtība nesakrīt ar 2-naftilacetātu, un šis savienojums ir ļoti nepolārs, tātad, tas nevar būt 1-acetil-2-naftols. Reakcijā varētu rasties kāds blakusprodukts. Piemēram, ja reakcijas vidē palicis daudz metanola, varētu izveidoties nevis acilēšanas, bet alkilēšanas produkts, vai arī ir notikusi blakusreakcija ar jonu šķidrumu.

1. sintēzē ir atrasts viens produkts, un tā koncentrācija aptuveni ir līdzīga  $\beta$ -naftolam. Šis produkts ir 2-naftilacetāts. Savukārt 7. paraugam arī ir tikai viens produkts, un tas ir 1-acetil-2-naftols (vai cits Frīsa pārgrupēšanas produkts), bet tas satur apmēram tādu pašu daudzumu  $\beta$ -naftola. Šis fakts rada aizdomas, ka ar alvas(IV) hlorīdu uzreiz notiek C-acilēšana, vai arī notiek momentālā O-acilētā produkta pārgrupēšanās.

8. sintēzē, neskatoties uz to, ka paraugam  $R_f$  nesakrīt ar  $R_{st}$ , var pieņemt, ka abos gadījumos ir nobīde par 0,16. Šādi parauga aizkavēšanās faktors sakrīt ar standartvielām. Šī nobīde varēja rasties katalizatora ( $\text{ZnCl}_2$ ) dēļ, vai arī komplekss, izveidotais no substrāta un Luisa skābes, nav izjaukts pilnībā. Pieturoties pie izdarītā pieņēmuma, iegūtais paraugs satur ļoti daudz neizreaģējošās izejvielas un pavisam nedaudz 2-naftilacetāta.

Nobīde ir novērojama arī 9. paraugam. Visi plankumi uz hromatogrāfijas plāksnes ir novirzīti pa labi, bet var atšķirt  $\beta$ -naftolu, un tā koncentrācija ir ļoti liela. Pie tam parauga plankumam, kas varētu atbilst produktam, UV gaismā ir novērojama fluorescence. Ir redzams vēl viens plankums, bet vielas koncentrācija ir ļoti maza. Var secināt, ka *p*-toluolsulfonskābe nav labs katalizators acilēšanas reakcijām jonu šķidrumos, jo satur ūdeni.

Neliela nobīde no  $R_{st}$  vērtībām ir arī 12. paraugam.  $\beta$ -Naftola daudzums tajā ir diezgan liels, bet produkts ir tikai viens, un tas ir 2-naftilacetāts.

Pēdējais paraugs satur apmēram vienādu daudzumu  $\beta$ -naftola un 2-naftilacetāta, un ļoti nelielu daudzumu pārgrupēšanās produkta.

Var secināt, ka vislabāk  $\beta$ -naftola acilēšanai ar acetanhidrīdu izmantot [HepPy][Br] kā reakcijas vidi un  $\text{TiCl}_4$  kā katalizatoru, reakciju veicot  $140^\circ\text{C}$  temperatūrā vienu stundu. Tehniskā produkta iznākums šajā reakcijā ir 86%, pie tam visa izejviela ir pārvērtusies tikai par vienu produktu. Veicot reakciju ilgāk tajos pašos apstākļos, sākas Frīsa pārgrupēšanās. Otrais variants ir izmantot [BuPy][Br] un  $\text{TiCl}_4$ , iznākums ir 98%, bet reakcijā iegūst maisījumu, kas satur nedaudz substrāta un arī nedaudz pārgrupēšanās produkta. Interesanti, ka izmantojot kā katalizatoru  $\text{SnCl}_4$ , rodas tikai C-acilēšanas produkts, un ar diezgan labu iznākumu (80%). Tomēr strādāt ar šo Luisa skābi ir grūtāk nekā ar  $\text{TiCl}_4$ , jo sākotnējais tehniskā produkta iznākums pārsniedz 100%. Lai atbrīvotos no alvas(IV) hlorīda, produkts ir

kārtīgi un vairākas reizes jāmazgā ar sālsskābi. Taču vajag piebilst, ka visās šajās reakcijās pilnīgi atbrīvojoties no katalizatoru atlikumiem nav izdevies.

Līdzīgi pārbauda ar benzoskābes anhidrīdu iegūtās vielas. Katru paraugu pārbauda ar plānslāņa hromatogrāfiju. Eluentu izmanto līdzīgu kā iepriekšējās paraugu sērijas pārbaudei, jo tajā atdalīšana notiek labi. Teorētiski, pirmais izdalīsies 1-benzoil-2-naftols. 2-Naftilbenzoāta polaritāte ir mazāka nekā  $\beta$ -naftolam un C-acilētam produktam, kā arī mazāka nekā benzoskābes anhidrīdam, un plānslāņa hromatogrāfijai izvēlētā kustīgā fāzē uz silufola plāksnītes tas izdalīsies pēdējais. Hromatogrāfijas rezultātus apkopo 3.5. tabula. Ar vienādu toni ir atzīmētas vienādas vai ļoti tuvas  $R_f$  vērtības.

3.5. tabula

**$\beta$ -Naftola acilēšanā ar benzoskābes anhidrīdu iegūto produktu analīze<sup>a</sup>**

N.p.k.	$R_{st}$		$R_f$ paraugam			
	$\beta$ -naftols	benzoskābes anhidrīds	1	2	3	4
1	0,33	0,45	0,35	0,49	0,59	0,81
2	0,51	0,58	0,48	0,57	0,70	-
3	0,29	0,44	0,44	0,56	-	-
4	0,19	0,42	0,20	0,43	0,62	-
5	0,24	0,39	0,25	0,39	0,51	-
6	0,26	0,42	0,24	0,39	0,60	-
7	0,10	0,24	0,24	0,39	0,57	-
8	0,46	0,53	0,45	0,54	0,67	-
9	0,38	0,47	0,39	0,48	0,62	-
10	0,37	0,46	0,36	0,46	0,61	0,73

<sup>a</sup> – numerācija atbilst 3.3. tabulai

Kā redzams, visi paraugi satur neizreagējošās izejvielas, vai vismaz vienu no tām. Benzoskābes anhidrīda daudzums visos paraugos pēc karstās filtrēšanas ir niecīgs. Gandrīz visi paraugi satur tikai vienu produktu, kas atbilst 2-naftilbenzoātam. Trīs paraugi satur divus produktus, bet tajos otrā produkta daudzums ir ļoti mazs, un tas nav Frīsa pārgrupēšanās produkts, jo pēc  $R_f$  vērtības var spriests, ka šis savienojums ir ļoti nepolārs. Savukārt 1-benzoil-2-naftolam (vai citam pārgrupēšanās produktam) jāizdalās pirmajam lielās polaritātes dēļ.

Sintēzes, kur veidojas vairāk par vienu produktu, ir 1., 7. un 10. Pie tam, 7. sintēzē iegūtās nogulsnes no izejvielām kā piemaisījumu satur tikai benzoskābes anhidrīdu ļoti mazā koncentrācijā. Visās šajās trīs sintēzēs neizreagējošā  $\beta$ -naftola koncentrācija ir diezgan liela, apmēram puse no tā ir pārvērtusies par produktu.

3., 4., 5. un 6. paraugi satur vienu produktu – 2-naftilbenzoātu, bet izejvielas ir tikai daļēji izreaģējušas. Visās šajās reakcijās ir atšķirīgi katalizatori. 3. sintēzē sākotnējais tehniskā produkta iznākums pārsniedz 100%, kas varētu būt tik liels tādēļ, ka iegūtajās nogulsnēs paliek katalizators ( $\text{SnCl}_4$ ). Pēc mazgāšanas ar sālsskābi un karstas filtrēšanas iznākums ir 72%.

Vislabāk reakcija notikusi 2., 8. un 9. sintēzē. Paraugi praktiski nesatur izejvielas, un produkts ir tikai viens. Tas ir 2-naftilbenzoāts. 2. un 9. sintēzē iegūst sīkkristāliskas nogulsnes, bet 8. sintēzē nogulsnes ir nedaudz eļļainas. 2. sintēzes vielai uzņem IS spektru (2. pielikums). IS spektra dati parāda, ka veidojas O-acilēšanas produkts, jo IS spektrā neparādās –O-H grupai raksturīgās frekvences. Esteris veidojas visos veiktajos eksperimentos ar benzoskābes anhidrīdu.

Var secināt, ka vislabāk  $\beta$ -naftola acilēšanai ar benzoskābes anhidrīdu izmantot [HepPy][Br] kā reakcijas vidi un  $\text{TiCl}_4$  kā katalizatoru, reakciju veicot  $140^\circ\text{C}$  vienu stundu. Reakcijas tehniskā produkta iznākums ir 97%. Otrais variants ir izmantot [DodecPy][Br] un  $\text{TiCl}_4$ , reakciju veicot līdzīgos apstākļos kā minēts iepriekš. Tehniskā produkta iznākums šajā sintēzē ir 95%. Būtībā, izmantojot kā katalizatoru  $\text{TiCl}_4$ , visos gadījumos tehniskā produkta iznākums ir labs (86 līdz 97%).

### ***Luisa skābju salīdzinājums***

Salīdzinot reakciju tehnisko produktu iznākumus, var secināt, ka ne visas no izmantotām Luisa skābēm ir piemērotas acilēšanai jonu šķīdumos. Tā, ar cinka hlorīdu iznākums ir ļoti zems, pie tam produktus ir grūti identificēt. Alvas(IV) hlorīds ir labs katalizators, bet no tā ir grūti atbrīvoties pēc reakcijas. Vēsturiski un līdz mūsdienām plaši izmantojamais katalizators  $\text{AlCl}_3$  ir piemērots acilēšanai jonu šķīdumos, un ne tikai plaši pētītā sistēmā [EMIM][Br]- $\text{AlCl}_3$ , bet arī, kā parādīja veiktie eksperimenti, no piridīna gatavotos jonu šķīdumos. Tomēr vislabākais no izmantotajiem katalizatoriem ir titāna(IV) hlorīds, un ar to gandrīz visos gadījumos tehniskā produkta iznākumi ir tuvi 90% un pat vairāk. Pie tam, izmantojot [HepPy][Br] jonu šķīdumu, izejvielas gandrīz pilnībā izreaģē, veidojot vienu kvalitatīvu produktu.

Dažreiz Luisa skābes klātienē sākas Frīsa pārgrupēšana, bet tas notiek tikai, ja acilē ar etiķskābes anhidrīdu. Nelielā mērā Frīsa pārgrupēšana notiek ar alumīnija hlorīdu, bet pārējos gadījumos tā notiek titāna(IV) hlorīda klātienē dažādos jonu šķīdumos (izņemot [BMIM][Br] un [DodecPy][Br]). Ar alvas(IV) hlorīdu uzreiz veidojas C-acilētais produkts, ja acilē ar acetanhidrīdu, bet, acilējot ar benzoskābes anhidrīdu, līdzīgi kā citās reakcijās, veidojas

esteris. Tas rada aizdomas, ka, acilējot ar acetanhidrīdu  $\text{SnCl}_4$  klātienē, nenotiek Frīsa pārgrupēšana, bet tiešā C-acilēšana.

Kopumā, salīdzinot iznākumus un produktu kvalitāti, katalizatoru aktivitāte samazinās rindā  $\text{TiCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{SnCl}_4 \gg \text{ZnCl}_2$ .

### ***Jonu šķidrumu salīdzinājums***

Ir izmantoti dažāda tipa jonu šķidrumi: aromātiskie (ar piridīnu un imidazolu) un alifātiskais (tetrabutilamonija bromīds). Piridīna rindas jonu šķidrumiem ir dažāda garuma alkil-grupas, un tos var salīdzināt savā starpā.

Pieturoties pie viedokļa, ka jonu šķidrumos uzbrūkošā daļiņa ir acīlija jons, kas acetanhidrīda gadījumā ir mazs (un hidrofilāks), bet benzoscābes anhidrīda gadījumā ir diezgan liels (un hidrofobāks), var izskaidrot, kāpēc, izmantojot kā reakcijas vidi [DodecPy][Br], vienā eksperimentu sērijā iznākums ir mazs, bet otrā eksperimentu grupā tas ir liels. Pēc principa, ka līdzīgs šķīst līdzīgā, reakcijas ar benzoscābes anhidrīdu piridīna un imidazola rindas jonu šķidrumos notiek labi, it īpaši labi gadījumā, kad alkilgrupa pie slāpekļa atoma ir gara (dodecil- vai heptil-). Savukārt, dodecilgrupa ir traucējošais faktors, kad reakcijā piedalās mazais acīlija jons. Tas pats izskaidro, kāpēc reakcijā ar acetanhidrīdu, izmantojot [BuPy][Br], tehniskā produkta iznākums sasniedz 98% un sākas arī Frīsa pārgrupēšana.

Trīs jonu šķidrumi satur vienāda garuma alkilgrupas, un vislabāk acilēšana notiek N-butilpiridīnija bromīdā neatkarīgi no acilējošā reaģenta, diezgan labi, bet ar mazāku iznākumu acilēšana notiek 1-butil-3-metilimidazolija bromīdā, un pēdējais jonu šķidrums šajā rindā (tetrabutilamonija bromīds) dod vismazākos iznākumus nekā divi iepriekšminētie. Tomēr kopumā acilēšana notiek labi šajos jonu šķidrumos.

Salīdzinot savā starpā acilēšanu aromātiskos un alifātiskos jonu šķidrumos, var secināt, ka labāk reakcija notiek, ja jonu šķidrums satur piridīna vai imidazola ciklu. Savukārt, [BMIM][Br] abās sintēzēs parāda diezgan labus rezultātus, bet reakcija tajā var aizņemt vairāk par izvēlēto laika intervālu (acilēšana ar acetanhidrīdu).

Jebkurā gadījumā, var pētīt, cik laika aizņem acilēšanas reakcijas katrā no jonu šķidrumiem titāna(IV) hlorīda klātienē.

Kopumā, salīdzinot iznākumus un produktu kvalitāti, jonu šķidrumus var sakārtot šādās rindās, sākot ar vislabāko: [HepPy][Br] > [BuPy][Br] > [DodecPy][Br] (piridīnija rindas jonu šķidrumiem); [BuPy][Br] > [BMIM][Br] > [Bu<sub>4</sub>N][Br] (ar vienādiem alkil-aizvietotājumiem); [HepPy][Br] > [BMIM][Br] > [Bu<sub>4</sub>N][Br] (aromātiskiem un alifātiskiem katjoniem).

### ***Kopējais reakciju salīdzinājums***

Abās veiktās eksperimentu sērijās reakcijas notiek arī bez katalizatora, tomēr produkts satur diezgan daudz neizreaģējošā substrāta. Turpinot reakciju ilgāku laiku, varētu sagaidīt, ka izreaģēs viss  $\beta$ -naftols.

Acilējot  $\beta$ -naftolātu ar etiķskābes anhidrīdu, produkts neatbilst sagaidāmajam.

Var teikt, ka *p*-toluolsulfonskābes klātienē reakcija nenotiek, vai arī notiek citā ceļā, veidojot negaidītus produktus.

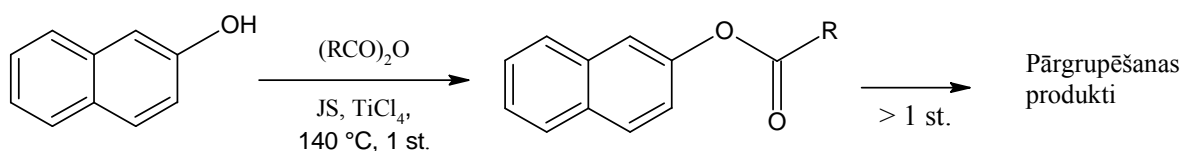
Vislabāk reakcijas notiek jonu šķīdumos ar Luisa skābju izmantošanu 140° C temperatūrā, un vispiemērotākā Luisa skābe acilēšanas reakcijām, neatkarīgi no acilētāja reaģenta, ir TiCl<sub>4</sub>. Pati labākās kombinācijas, kas sekmē O-acilēšanas produkta veidošanos, ir [BuPy][Br]-TiCl<sub>4</sub> un [HepPy][Br]-TiCl<sub>4</sub>.

Dažos gadījumos, acilējot ar acetanhidrīdu, sākas Frīsa pārgrupēšanās. Savukārt, tas nav novērojams ar benzoilēšanas reakcijas produktiem, kas ir iespējams stērisko traucējumu dēļ, vai arī tāpēc, ka ir jāpiemeklē citi reakcijas apstākļi (visticamāk, augstāka temperatūra vai arī cits katalizators).

Reakcijas ilgums katrā jonu šķīdumā ir jāpiemeklē atsevišķi, bet, veicot reakciju vienu stundu [HepPy][Br]-TiCl<sub>4</sub> sistēmā, substrāts izreaģē gandrīz pilnīgi, veidojot tikai vienu produktu (gan acilējot ar acetanhidrīdu, gan ar benzoskābes anhidrīdu).

Balstoties uz iegūtajiem datiem, var veikt galveno secinājumu: veicot acilēšanu jonu šķīdumos, notiek O-acilēšana. Luisa skābes TiCl<sub>4</sub> klātienē tās notiek jebkurā no izmantotajiem jonu šķīdumiem, un, atkarībā no acilējošā reaģenta, acilēšanai labāk der viens no N-alkilpiridīnija bromīdiem. Labi notiek reakcija arī [BMIM][Br] vidē, nedaudz sliktāk [Bu<sub>4</sub>N][Br] vidē. Dažos gadījumos sākas arī Frīsa pārgrupēšana.

Var secināt, ka reakcija notiek pēc shēmas (3.3. att.):



### ***3.3.att. Acilēšanas reakcija jonu šķīdumos***

Runājot par procesu „tīrību”, ir jāpievērš uzmanība tam, ka acilēt 2-naftolu ar etiķskābes anhidrīdu jonu šķīdumos nav ērti. Kristāliskais produkts ir iegūstams tikai, ja reakciju veic vai nu bez katalizatora, vai ar titāna(IV) hlorīdu, pārējos gadījumos iegūst viskozu šķīdumu, kuru grūti dabūt ārā no kolbas. Tas, pirmkārt, rada zudumus, un otrkārt, lai izmazgātu traukus

pēc sintēzes, ir jāpatērē daudz acetona. Savukārt acilēšana ar benzoscābes anhidrīdu notiek daudz „tīrāk”: kad reakciju apstādina, produkts izkristalizējas visos gadījumos, un nav vajadzīga speciāla trauku tīrīšana ar šķīdinātājiem.

Tātad, apkopojot visus pētījuma rezultātus, var teikt, ka 2-naftola acilēšanas reakcija jonu šķīdumos notiek labāk ar benzoscābes anhidrīdu N-heptilpiridīnija bromīdā Luisa skābes (titāna(IV) hlorīda) klātienē, reakciju veicot līdz vienai stundai 140° C temperatūrā. Tādos pašos apstākļos labi notiek acilēšana ar etiķskābes anhidrīdu. Abos gadījumos reakcijas notiek arī bez katalizatora, bet tas aizņem vairāk laika. Šie abi procesi arī ir diezgan „tīri”, un, izpētot, cik laika aizņem pilnīga substrāta acilēšana (kā arī Frīsa pārgrupēšana), ar šīm metodēm var aizstāt vēsturiski lietotās metodes.

## SECINĀJUMI

1. Jonu šķidrumus var sekmīgi izmantot  $\beta$ -naftola acilēšanas reakcijām, jo tajos iegūst labus iznākumus. Reakcija notiek arī bez katalizatora, bet aizņem vairāk laika.
2. Labāk notiek  $\beta$ -naftola acilēšana ar benzoskābes anhidrīdu. Process ir tīrāks nekā acilējot ar acetanhidrīdu, un produkta kvalitāte arī ir labāka.
3. Veicot  $\beta$ -naftola acilēšanu jonu šķidrumos, ir novērojama O-acilēšana. Acetilgrupas gadījumā var notikt Frīsa pārgrupēšana, savukārt benzoilgrupas gadījumā tā nav novērota.
4. No izmantotām Luisa skābēm  $\beta$ -naftola acilēšanai vislabāk piemērots titāna(IV) hlorīds. Visos izmantotos jonu šķidrumos ar to iegūst labus iznākumus.
5. Acilējot  $\beta$ -naftolu ar acetanhidrīdu alvas(IV) hlorīda klātienē, uzreiz notiek C-acilēšana. Ar benzoskābes anhidrīdu tas nav novērojams.
6.  $\beta$ -Naftola acilēšana labāk notiek aromātiskos jonu šķidrumos nekā alifātiskos, un labāk piridīnija rindas jonu šķidrumos nekā imidazolija vai amonija rindas jonu šķidrumos.
7. No izmantotiem jonu šķidrumiem acilēšanas reakcijām vislabāk piemērots N-heptilpiridīnija bromīds, it īpaši kombinācijā ar titāna(IV) hlorīdu. Reakcija notiek vienādi labi gan ar acetanhidrīdu, gan ar benzoskābes anhidrīdu. Iegūst diezgan tīru produktu ar labu iznākumu.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

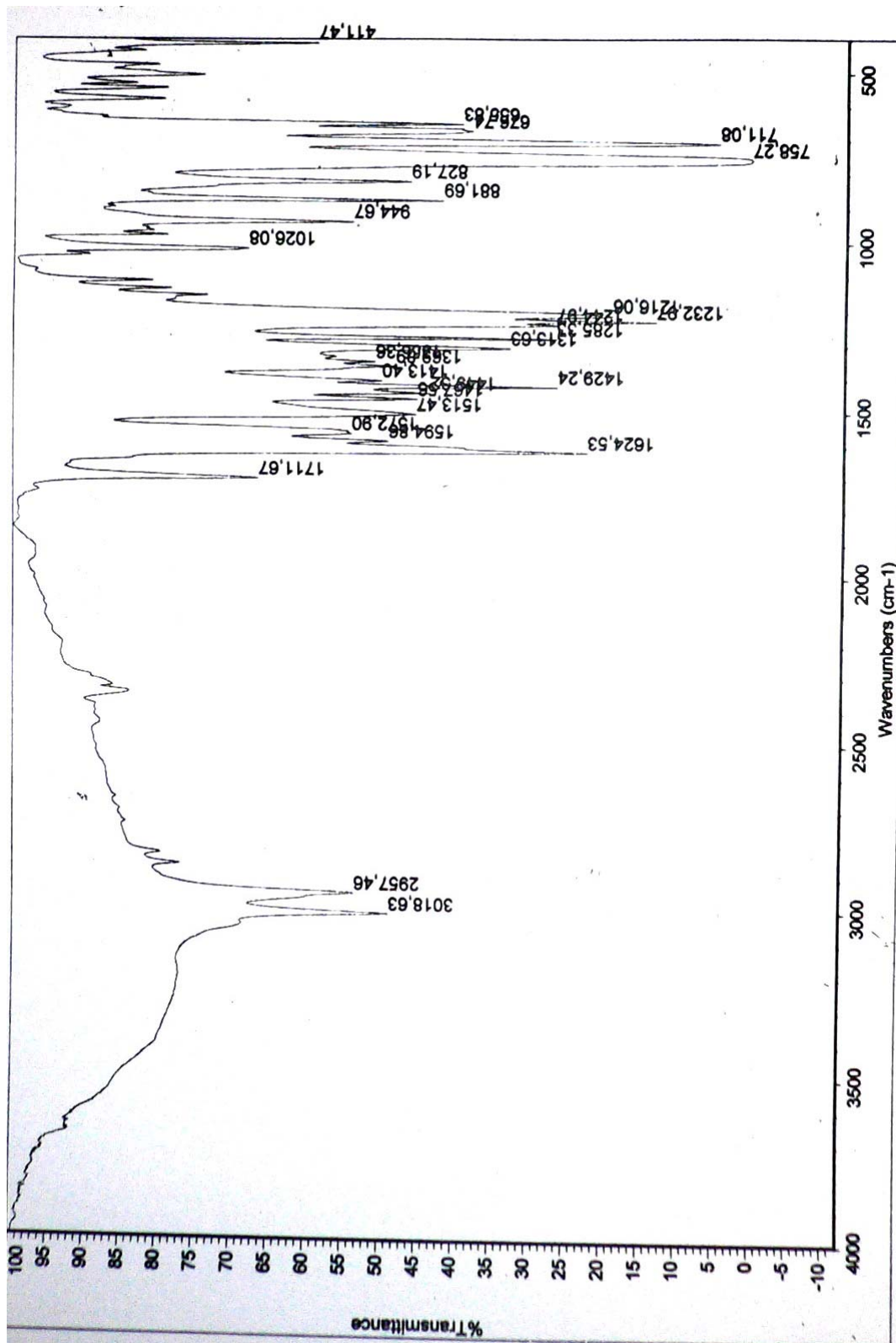
1. **Solomons T. W.** *Organic chemistry* New York: Wiley, 2002. 1258 p.
2. **Xiao Y., Malhotra S.V.** Friedel-Crafts acylation reactions in pyridinium based ionic liquids. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, N 690, p. 3609-3613.
3. **Wasserscheid P., Welton. T.,** *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim: WILEY-VCH Verlags, 2008, 2 vol. 721 p.
4. **Spassow A.** Ueber das Acylieren von Phenolen in Gegenwart von Magnesium und die Darstellung von Phenolestern. *Berichte der D. Chem. Gesellschaft*, 1942, N75 s. 779.
5. **Bourne E.J., Stacey M., Tatlow J.C., Tedder J.M.** Studies on Trifluoroacetic Acid. Part I. Trifluoroacetic Anhydride as a Promoter of Ester Formation between Hydroxy-compounds and Carboxylic Acids. *Journal of Chemical Society*, 1949, p. 2976-2978.
6. **Chattaway D.** Acetylation in Aqueous Alkaline Solutions. *Journal of Chemical Society*, 1931, p. 2495-2496.
7. **Hazlet S.E.** *Journal of the American Chemical Society*, 1940, N62, p.2156.
8. **Hazlet S.E.** Some New Sulfonic Acid Esters. *Journal of the American Chemical Society*, 1937, N59, p. 287.
9. **Mohammadpoor-Baltork I., Aliyan H., Khosropour A.R.** Bismuth(III) salts as convenient and efficient catalysts for the selective acetylation and benzylation of alcohols and phenols. *Tetrahedron*, 2001, N 57, p. 5851-5854.
10. **Lee S., Park J.H.** Metallic Lewis acid-catalyzed acetylation of alcohols with acetic anhydride and acetic acid in ionic liquids: study on reactivity and reusability of the catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, N194, p. 49-52.
11. **Matsushita Y., Sugamoto K., Matsui T.** The Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds with carboxylic acids by the combined use of perfluoroalkanoic anhydride and bismuth or scandium triflate. *Tetrahedron Letters*, 2004, N 45, p. 4723-4727.
12. **Ross J., Xiao J.** Friedel-Crafts acylation reactions using metal triflates in ionic liquid. *Green Chemistry*, 2002, N 4, p. 129-133.
13. **Deutsch J., Trunschke A., Mueller D., Quaschnig V., Kemnitz E., Lieske H.** Acetylation and benzylation of various aromatics on sulphated zirconia. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, N 207, p.51-57.
14. **Valkenberg M.H., deCastro C., Hoelderich W.F.** Friedel-Crafts acylation of aromatics catalysed by supported ionic liquids. *Applied Catalysis A: General*, 2001, N 215, p. 185-190.

15. **Boschetti A., Montagnaro F., Rienzo C., Santoro L.** A preliminary investigation of the use of organic ionic liquids as green solvents for acylation and oxidation reactions. *Journal of Cleaner Productions*, 2007, N 15, p. 1797-1805.
16. **Boon J.A., Levisky J.A., Pflug J.L., Wilkes J.S.** Friedel-Crafts Reactions in Ambient-Temperature Molten Salts. *Journal of Organic Chemistry*, 1986, N 51, p. 480-483.
17. **Zhao H., Malhotra S.V.** Applications of Ionic Liquids in Organic Synthesis. *Aldrichimica Acta*, 2002, Vol. 35., N 3, p. 72-83.
18. **Sheldon R.** Catalytic reactions in ionic liquids. *Chem. Commun.*, 2001, p. 2399-2407.
19. **Parvulescu V. I., Hardacre C.** Catalysis in Ionic Liquids. *Chem. Rev.*, 2007, N 107, p. 2615-2665.
20. **Jain. N., Kumar A., Chauhan S., Chauhan S.M.S.** Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 2005, N 61, p. 1015-1060.
21. **Серрей А., Вульфсон Н., ред.** *Именные реакции в органической химии.* Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1962. 299 с.
22. **Бюлер К., Пирсон Д.** *Органические синтезы.* Москва: Мир, 1973.
23. **Вульфсон Н., ред.** *Препаративная органическая химия.* Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. 892 с.
24. **March J.** *Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanisms and structure.* New York: Wiley, 1985. 1346 p.
25. **Metsala A., Usin E., Vallikivi I., Villo L., Pehk T., Parve O.** Quantum chemical evaluation of yield of hydroxybenzophenones in the Fries rearrangement of hydroxyphenil benzoates. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2004, N 712, p. 215-221.
26. **Houben-Weyl.** *Methoden Der Organischen Chemie, Bd.8, Sauerstoffverbindungen III.* Stuttgart: Thieme, 1952. 775 p.
27. **Meisenheimer, Chou.** Ueber die N-Methylaeter von Ketoximen. *Liebig's Annalen der Chemie*, 1939, N539, s. 87
28. **Schoenberg A., Mustafa A.** The Fries Reaction. Part II. *Journal of Chemical Society*, 1946, p. 642
29. **Fieser L.F.** *Journal of the American Chemical Society*, 1931, p. 3558

30. **Kozhevnikova E.F., Rafiee E., Kozhevnikov I.V.** Fries rearrangement of aryl esters catalysed by heteropoly acid: catalyst regeneration and reuse. *Applied Catalysis A: General*, 2004, N 260, p. 25-34.
31. Musawir M., Kozhevnikova E. F., Kozhevnikov I. V.. Fries rearrangement of phenyl acetate catalysed by platinum-doped heteropoly salt: Catalyst regeneration and reuse. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, N 262, p. 93-97.
32. Harjani J.R., Nara S.J., Salunkhe M.M.. Fries rearrangement in ionic melts. *Tetrahedron Letters*, 2001, N42, p. 1979-1981.
33. **Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., et al.** *Green Chemistry*, 2001, N3, p.156.
34. **Wilkes J.S., Zaworotko M.J.** *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1992, p. 965.
35. Chowdhury S., Mohan R.S., Scott J.L.. Reactivity of ionic liquids. *Tetrahedron*, 2007, N 63, p. 2363-2389.
36. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 10, p.184, Vol. 79, p.236.
37. **Ames D., Bowman R.** Synthetic long-chain aliphatic compounds. *American Chemical Society*, 1952, N 9, p. 1057-1068.

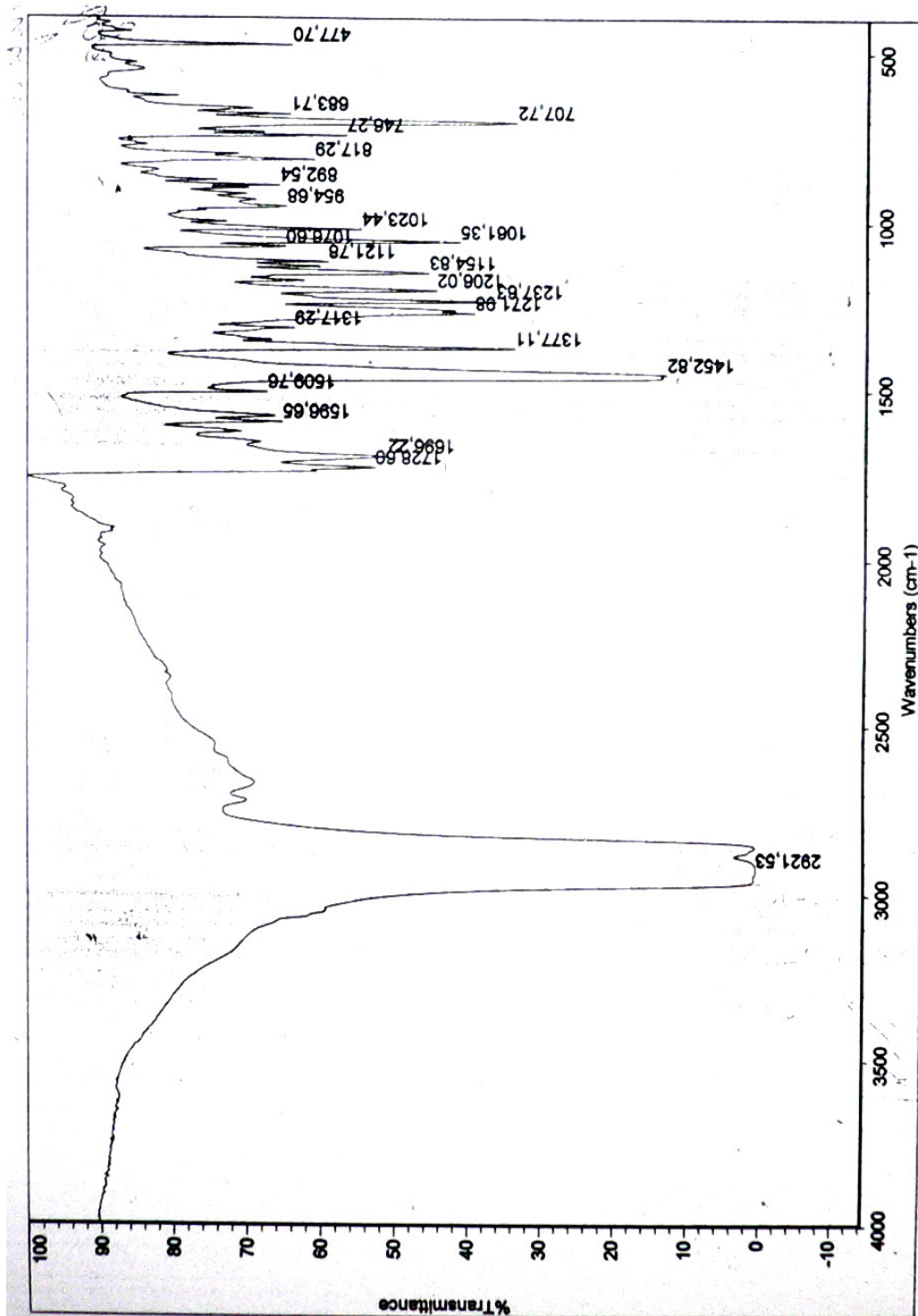
# 1. PIELIKUMS

## 2-Naftilacetāta IS spektrs



## 2. PIELIKUMS

### 2-Naftilbenzoāta IS spektrs



Bakalaura darbs „Acilēšanas reakcijas jonu šķidrums” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

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

Autors:

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: Profesors Dr.habil.chem Andris Zicmanis:

Recenzents: Asoc. profesore Dr.chem. Anda Prikšāne

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē 28.05.2008.

Metodiķe:

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē

6.06.2008. prot. Nr. \_\_\_\_, vērtējums:

Komisijas sekretāre: