



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تربیت معلم آذربایجان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد
رشته شیمی آلی

سنتز ترکیبات آلی سیلیسیوم و بررسی برخی از کاربردهای آنها

استاد راهنما:

دکتر محمد قلعه اسدی

استاد مشاور:

دکتر مهرداد مهکام

پژوهشگر:

فریده رنجبری

تیر / ۱۳۸۷

تبریز / ایران

چکیده

مایعات یونی دسته ای از مواد هستند که می توانند جایگزین حلالهای متداول شوند، در این کار پژوهشی سری جدیدی از II ها با آلکیل های دارای گروه عاملی از جمله سیلیسیم و آنیون تترا فلوروبورات و هگزا فلورو فسفات سنتز گردید و بر روی محصولات بررسی های شیمی فیزیکی صورت گرفت.

در قسمت بعدی کار پژوهشی مایع یونی سنتزی، بر روی سیلیکا پوشش داده شد، که این عمل منجر به اصلاح سیلیکا گردید.

واکنش پلیمریزاسون کولار در حلال مایع یونی به جای حلالهای متداول انجام گردید و نتایج آن مورد بررسی قرار گرفت.

در قسمت نهایی کار پژوهشی قالب گیری استامینوفن با استفاده از مونومر سیلیله انجام و نتایج آن مورد بررسی قرار گرفت.

کلید واژه ها: مایعات یونی، سنتز مایعات یونی، کاتیون N,N -دی متیل آمینو پیریدینیوم، کولار، سیلیکای اصلاح شده، قالب گیری مولکولی.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
یک	چکیده فارسی..... فصل اول: پیشینه پژوهش.....
۲	۱- مقدمه.....
۲	۱-۱- مقایسه کربن با سیلیسیوم.....
۵	۱-۲- توصیف کلی مایعات یونی.....
۶	۱-۲-۱- خواص اصلی IL ها.....
۱۱	۱-۲-۲- خواص حلالی IL ها.....
۱۲	۱-۲-۳- قطبیت حلالها.....
۱۳	۱-۲-۴- سمیت IL ها.....
۱۵	۱-۲-۵- مقاومت در مقابل هوا و رطوبت.....
۱۶	۱-۲-۶- ساختار و سنتز IL ها.....
۱۷	۱-۲-۶-۱- آنیونها.....
۱۸	۱-۲-۶-۲- کاتیونها.....
۱۹	۱-۲-۶-۳- سنتز.....
۲۰	۱-۲-۷- کاربردهای مهم IL ها.....
۲۱	۱-۲-۸- IL ها به عنوان حلال جایگزین.....
۲۱	۱-۲-۹- کاتالیزورهای همگن و نا همگن.....
۲۲	۱-۲-۱۰- واسطه واکنشهای بیولوژیکی.....
۲۳	۱-۲-۱۱- جداسازی یونهای فلزی.....
۲۴	۱-۲-۱۲- چالش های انجام شده در مورد IL ها.....
۲۵	۱-۳-۱- اصلاح سیلیکا.....
۲۵	۱-۳-۱-۱- اصلاح سیلیکا با استفاده از نمک های مایع.....
۲۷	۱-۴-۱- کولار.....
۲۷	۱-۴-۱-۱- تاریخچه.....
۲۸	۱-۴-۲- خواص.....
۲۸	۱-۴-۳- محصولات.....
۲۹	۱-۴-۴- خواص شیمیایی.....
۲۹	۱-۵-۱- قالب گیری مولکولی.....
۲۹	۱-۵-۱-۱- تاریخچه قالب گیری مولکولی.....

۳۰ ۲-۵-۱-تئوری قفل و کلید.....
۳۱ ۳-۵-۱-روشهای مختلف قالب گیری مولکولی.....
۳۱ ۴-۵-۱-بر همکنش کووالانسی.....
۳۲ ۵-۵-۱-بر همکنش غیر کووالانسی.....
۳۳ ۶-۵-۱-بر همکنش نیمه کووالانسی.....
۳۴ هدف پژوهش.....
	فصل دوم: بخش تجربی
۳۶ ۱-۲- مشخصات کلی در مورد دستگاه ها و مواد اولیه.....
۳۶ ۱-۱-۲- مواد اولیه.....
۳۶ ۲-۱-۲- حلال ها.....
۳۷ ۳-۱-۲- دستگاه ها.....
۳۷ ۲-۲- روش تهیه مواد.....
۳۷ ۱-۲-۲- سنتز مایعات یونی.....
۳۷ ۱-۱-۲-۲- سنتز N-بوتیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم بر مایند I.....
۳۸ ۲-۱-۲-۲- سنتز N-پنتیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم بر مایند II.....
۳۸ ۳-۱-۲-۲- سنتز N- هگزیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم بر مایند III.....
۳۹ ۴-۱-۲-۲- سنتز N-(۲-اتوکسی اتیل) - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم بر مایند IV.....
۳۹ ۵-۱-۲-۲- سنتز N-(۱-پنتیل) - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم بر مایند V.....
۴۰ ۶-۱-۲-۲- سنتز N-(۱-تری متیل سیلیل)متیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم بر مایند VI.....
۴۰ ۷-۱-۲-۲- سنتز N- بوتیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات VII.....
۴۱ ۸-۱-۲-۲- سنتز N- پنتیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات VIII.....
۴۱ ۹-۱-۲-۲- سنتز N- هگزیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات IX.....
۴۲ ۱۰-۱-۲-۲- سنتز N-(۲-اتوکسی اتیل) - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات X.....
۴۲ ۱۱-۱-۲-۲- سنتز N-(۱-پنتیل) - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات XI.....
۴۲ ۱۲-۱-۲-۲- سنتز N-(۱-تری متیل سیلیل)متیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم تترافلوروبورات XII.....
۴۳ ۱۳-۱-۲-۲- سنتز N-بوتیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم هگزا فلورو فسفات XIII.....
۴۴ ۱۴-۱-۲-۲- سنتز N- پنتیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم هگزا فلورو فسفات XIV.....
۴۴ ۱۵-۱-۲-۲- سنتز N-هگزیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم هگزا فلورو فسفات XV.....
۴۵ ۱۶-۱-۲-۲- سنتز N-(۲-اتوکسی اتیل) - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم هگزا فلورو فسفات XVI.....
۴۵ ۱۷-۱-۲-۲- سنتز N-(۱-پنتیل) - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم هگزا فلورو فسفات XVII.....
۴۶ ۱۸-۱-۲-۲- سنتز N-(۱-تری متیل سیلیل)متیل - ۴- (N, N- دی متیل آمینو) پیریدینیوم هگزا فلورو فسفات XVIII.....

۴۶ ۲-۲-۲-۲- سنتز سیلیکای اصلاح شده
۴۶ ۱-۲-۲-۲- سنتز کلروپروپیل سیلیکا XIX
۴۶ ۲-۲-۲-۲- سنتز ۳-(۴-N,N-دی متیل آمینو پیریدین) پروپیل سیلیکا XX
۴۷ ۳-۲-۲- سنتز پلیمر کولار XXI
۴۷ ۴-۲-۲- سنتز پلیمر های قالب گیری مولکولی استامینوفن
۴۷ ۱-۴-۲-۲- سنتز مونومر وینیل دی متیل سیلوکسی استامینوفن XXII
۴۸ ۲-۴-۲-۲- سنتز پلی وینیل دی متیل سیلوکسی استامینوفن (پلیمر قالب گیری شده با استامینوفن) با عامل کراسلینک کننده اتیلن گلیکول دی متاکریلات XXIII
۴۸ ۲-۴-۲-۳- سنتز کوپلیمر وینیل دی متیل سیلوکسی استامینوفن و متاکریلیک اسید (۱:۱) (پلیمر قالب گیری شده با استامینوفن) با عامل کراسلینک کننده اتیلن گلیکول دی متاکریلات XXIV
۴۸ ۲-۴-۲-۴- سنتز کوپلیمر وینیل دی متیل سیلوکسی استامینوفن و متاکریلیک اسید (۲:۱) (پلیمر قالب گیری شده با استامینوفن) با عامل کراسلینک کننده اتیلن گلیکول دی متاکریلات XXV
۴۹ فصل سوم: نتایج و بحث
۵۱ ۱-۳- واکنش کلی سنتز مایعات یونی
۵۱ ۱-۱-۳- واکنش آلکیلاسیون
۵۲ ۲-۱-۳- واکنش تعویض آنیون
۵۲ ۲-۳- سنتز و مشخصات طیفی نمک های مایع
۵۲ ۱-۲-۳- سنتز ترکیب I
۵۳ ۱-۱-۲-۳- طیف IR (قرص KBr) ترکیب I
۵۳ ۲-۱-۲-۳- طیف $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ترکیب I
۵۴ ۲-۲-۳- ترکیب II
۵۴ ۱-۲-۲-۳- طیف IR (قرص KBr) ترکیب II
۵۴ ۲-۲-۲-۳- طیف $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ترکیب II
۵۵ ۳-۲-۳- سنتز ترکیب III
۵۵ ۱-۳-۲-۳- طیف IR (قرص KBr) ترکیب III
۵۵ ۲-۳-۲-۳- طیف $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ترکیب III
۵۶ ۴-۲-۳- سنتز ترکیب IV
۵۶ ۱-۴-۲-۳- طیف IR (قرص KBr) ترکیب IV
۵۷ ۲-۴-۲-۳- طیف $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ترکیب IV
۵۷ ۵-۲-۳- سنتز ترکیب V
۵۸ ۱-۵-۲-۳- مشخصات طیف $\text{IR}(\text{KBr}) \text{ cm}^{-1}$ ترکیب V
۵۸ ۲-۵-۲-۳- طیف $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ترکیب V
۵۸ ۶-۲-۳- سنتز ترکیب VI
۵۹ ۱-۶-۲-۳- طیف IR (قرص KBr) ترکیب VI

٥٩ ٢-٦-٢-٣ طيف $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب VI
٦٠ ٧-٢-٣ سنتز تركيب VII
٦٠ ١-٧-٢-٣ طيف IR (قرص KBr) تركيب VII
٦٠ ٢-٧-٢-٣ طيف $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب VII
٦١ ٣-٧-٢-٣ مشخصات طيف $^{19}\text{FNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب VII
٦١ ٨-٢-٣ سنتز تركيب VIII
٦١ ١-٨-٢-٣ طيف IR (قرص KBr) تركيب VIII
٦٢ ٢-٨-٢-٣ طيف $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب VIII
٦٢ ٣-٨-٢-٣ مشخصات طيف $^{19}\text{FNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب VIII
٦٢ ٩-٢-٣ سنتز تركيب IX
٦٣ ١-٩-٢-٣ طيف IR (قرص KBr) تركيب IX
٦٣ ٢-٩-٢-٣ طيف $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب IX
٦٣ ٣-٩-٢-٣ مشخصات طيف $^{19}\text{FNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب IX
٦٣ ١٠-٢-٣ سنتز تركيب X
٦٤ ١-١٠-٢-٣ طيف IR (قرص KBr) تركيب X
٦٤ ٢-١٠-٢-٣ مشخصات طيف $^{19}\text{FNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب X
٦٤ ١١-٢-٣ سنتز تركيب XI
٦٥ ١-١١-٢-٣ طيف IR (قرص KBr) تركيب XI
٦٥ ٢-١١-٢-٣ مشخصات طيف $^{19}\text{FNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب XI
٦٥ ١٢-٢-٣ سنتز تركيب XII
٦٦ ١-١٢-٢-٣ طيف IR (قرص KBr) تركيب XII
٦٦ ٢-١٢-٢-٣ مشخصات طيف $^{19}\text{FNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب XII
٦٦ ١٣-٢-٣ سنتز تركيب XIII
٦٧ ١-١٣-٢-٣ طيف IR (قرص KBr) تركيب XIII
٦٧ ٢-١٣-٢-٣ مشخصات طيف $^{19}\text{FNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب XIII
٦٨ ١٤-٢-٣ سنتز تركيب XIV
٦٨ ١-١٤-٢-٣ طيف IR (قرص KBr) تركيب XIV
٦٨ ٢-١٤-٢-٣ مشخصات طيف $^{19}\text{FNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب XIV
٦٩ ١٥-٢-٣ سنتز تركيب XV
٦٩ ١-١٥-٢-٣ طيف IR (قرص KBr) تركيب XV
٦٩ ٢-١٥-٢-٣ مشخصات طيف $^{19}\text{FNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب XV
٧٠ ١٦-٢-٣ سنتز تركيب XVI
٧٠ ١-١٦-٢-٣ طيف IR (قرص KBr) تركيب XVI
٧٠ ٢-١٥-٢-٣ مشخصات طيف $^{19}\text{FNMR}$ (400 MHz, CDCl_3) تركيب XVI
٧١ ١٧-٢-٣ سنتز تركيب XVII

۷۱ ۳-۲-۱۷-۱- طیف IR (قرص KBr) ترکیب XVII
۷۱ ۳-۲-۱۷-۲- مشخصات طیف ^{19}F NMR(400 MHz, CDCl_3) ترکیب XVII
۷۲ ۳-۲-۱۸-۱- سنتز ترکیب XVIII
۷۲ ۳-۲-۱۸-۱- طیف IR (قرص KBr) ترکیب XVIII
۷۳ ۳-۲-۱۸-۲- مشخصات طیف ^{19}F NMR(400 MHz, CDCl_3) ترکیب XVIII
۷۳ ۳-۲-۱۹- بررسی های شیمی فیزیکی انجام یافته بر روی ترکیب VII, VIII و IX (C_6 و C_5 , C_4)
۷۴ ۳-۳-۳- سیلیکای اصلاح شده
۷۴ ۳-۳-۱- بررسی های طیفی کلروپروپیل سیلیکا XIX
۷۴ ۳-۳-۲- بررسی های طیفی ۳-(N,N-۴-دی متیل آمینو پیریدین) پروپیل سیلیکا XX
۷۵ ۳-۴-۴- کولار
۷۵ ۳-۴-۱- بررسی طیف IR (قرص KBr) پلیمر کولار
۷۵ ۳-۳-۱- بررسی های طیف پلیمر کولار DSC
۷۵ ۳-۴-۱- بررسی جرم مولکولی پلیمر کولار
۷۵ ۳-۵-۵- پلیمر های قالب گیری مولکولی
۷۵ ۳-۵-۱- بررسی طیف IR (قرص KBr) پلیمر های قالب گیری مولکولی
۷۵ ۳-۱-۵-۱- طیف IR (قرص KBr) پلیمر XXIII
۷۶ ۳-۱-۵-۲- طیف IR (قرص KBr) پلیمر XXIV
۷۶ ۳-۱-۵-۳- طیف IR (قرص KBr) پلیمر XXV
۷۶ ۳-۲-۵- مقایسه Tg های مربوط به پلیمر XXIII, XXIV و XXV
۷۹ نتیجه گیری
۷۹ پیشنهادات
۸۰ پیوست ها
۱۳۱ مراجع
 چکیده انگلیسی

فهرست جداول

۷	۱-۱- ساختار برخی از IL ها که به عنوان حلال استفاده می شوند
۱۴	۲-۱- اندازه LC ₅₀ برای چند حلال مشخص
۲۰	۳-۱- کاربردهای مهم پیشنهاد شده برای IL ها
۷۶	۱-۳- مقایسه T پلیمرهای XXIII ، XXIV و XXV

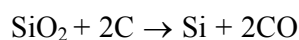
فهرست اشکال

۳	۱-۱- مقایسه کربن با سیلیسیم
۱۰	۲-۱- IL های مربوط به مشتقات ایمیدازولیوم
۱۰	۳-۱- IL های مربوط به مشتقات پیریدینیوم
۱۷	۴-۱- ساختار کاتیوتهایی که عموماً مورد استفاده قرار می گیرند و انواع آنیونهای ممکن
۲۶	۵-۱- تهیه سیلیکای دارای گروه عاملی N - متیل ایمیدازولیوم
۲۷	۶-۱- ساختار کلی پلیمر کولار
۲۸	۷-۱- واکنش کلی سنتز کولار
۳۱	۸-۱- اتصالات از نوع کووالانسی
۳۲	۹-۱- اتصالات از نوع غیر کووالانسی
	۱۰-۱- الف) اتصالات از نوع نیمه کووالانسی، ب) سایتهای فعال بعد از عمل شکافتگی، ج) اتصال مجدد مولکول الگو به طریق
۳۳	اتصالات غیر کووالانسی
۵۱	۱-۳- فرم کلی واکنش آلکیلاسیون
۵۲	۲-۳- فرم کلی واکنش تعویض آنیون
۵۳	۳-۳- ساختار شیمیایی ترکیب I
۵۴	۴-۳- ساختار شیمیایی ترکیب II
۵۵	۵-۳- ساختار شیمیایی ترکیب III
۵۶	۶-۳- ساختار شیمیایی ترکیب IV
۵۷	۷-۳- ساختار شیمیایی ترکیب V
۵۹	۸-۳- ساختار شیمیایی ترکیب VI
۶۰	۹-۳- ساختار شیمیایی ترکیب VII
۶۱	۱۰-۳- ساختار شیمیایی ترکیب VIII
۶۲	۱۱-۳- ساختار شیمیایی ترکیب IX
۶۴	۱۲-۳- ساختار شیمیایی ترکیب X

۶۵ ۱۳-۳- ساختار شیمیایی ترکیب XI
۶۶ ۱۴-۳- ساختار شیمیایی ترکیب XII
۶۷ ۱۵-۳- ساختار شیمیایی ترکیب XIII
۶۸ ۱۶-۳- ساختار شیمیایی ترکیب XIV
۶۹ ۱۷-۳- ساختار شیمیایی ترکیب XV
۷۰ ۱۸-۳- ساختار شیمیایی ترکیب XVI
۷۱ ۱۹-۳- ساختار شیمیایی ترکیب XVII
۷۲ ۲۰-۳- ساختار شیمیایی ترکیب XVIII
۷۷ ۲۱-۳- فرم کلی پلیمریزاسیون قالب گیری مولکولی

مقدمه

سیلیسیوم چهارمین عنصر در جدول تناوبی در گروه چهارم بوده و زیر کربن قرار دارد. بعد از اکسیژن فراوان ترین عنصر در روی زمین می باشد، ملایم تر از فلزات بوده و در طبیعت به صورت سیلیکا (کوارتز - شن)، و یا سیلیکاتهای معدنی مانند SiO_4^{4-} و $\text{Si}_3\text{O}_8^{4-}$ یافت می شود. سه ایزوتوپ پایدار رادیواکتیو از سیلیسیوم در طبیعت یافت می شود و ساختار کریستالی آن در فشار اتمسفری مشابه ساختار مکعبی الماس است. سیلیسیوم خالص در صنعت توسط احیای سیلیس با کربن در یک کوره قوس الکتریکی مطابق واکنش زیر بدست می آید:



کربن و سیلیسیوم، تشکیل کاربید سیلیسیوم را می دهند که با وجود اینکه سخت و گرم کننده است، به عنوان یک نیمه هادی نیز شناخته شده است.

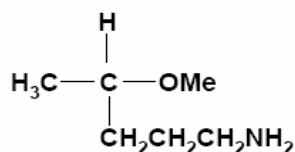
یک خاصیت مهم سیلیسیوم توانایی تشکیل اکسید طبیعی آن، یعنی دی اکسید سیلیسیوم (SiO_2) در یک محیط اکسید کننده است. خاصیت ایزومورف بودن سیلیسیوم و نیز مقاومت در مقابل خوردگی در چدن های پر از سیلیسیوم، به خاطر تشکیل سطح SiO_2 غیر فعال در آن است و لذا یکی از عناصری است که برای بهبود مقاومت خوردگی، سایشی، حرارتی و نیز خواص مکانیکی به چدن ها اضافه می شود.

۱-۱- مقایسه کربن با سیلیسیوم

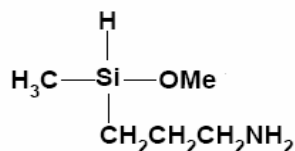
سیلیسیوم مشابه عناصر هم خانواده خود، در جدول تناوبی مانند کربن در اغلب حالات فعال خود با چهار اتم دیگر پیوند می دهد، اما از نظر خواص شیمیایی و فیزیکی تفاوت های قابل توجهی با کربن دارد.

- سیلیسیوم بسیار الکتروپوزیتیو تر از کربن است؛
 - پیوند دوگانه پایداری تشکیل نمی دهد؛
 - برای انجام واکنش های شیمیایی توانا تر است.
- ساختار یک ترکیب بر پایه سیلان با یک ترکیب بر پایه کربن در شکل ۱-۱ مقایسه شده است.

Organic (Carbon-Based) Chemical



Silane (Silicon-Based) Chemical



شکل ۱-۱- مقایسه کربن با سیلیسیوم

چهار استخلاف مشابه انتخاب شده تا بتوان تفاوت ها و تشابه ها را در خواص فیزیکی و شیمیایی میان سیلیسیوم و کربن مقایسه کرد. یک سیلان که در ساختار آن حداقل یک پیوند کربن - سیلیسیوم دارد اورگانوسیلیکون نامیده می شود.

پیوند میان کربن - سیلیسیوم بسیار پایدار و غیر قطبی است و منجر به خواص جالبی از جمله سطح انرژی پایین، اثرات آبگیری و اثراتی مشابه با ترکیبات کربن می شود. البته این اثرات اغلب توسط سیلیسیوم افزایش می یابد. ساختار سیلیسیوم - هیدرید (Si-H) بسیار فعال بوده و با آب واکنش داده و منجر به تشکیل سیلانول واکنش پذیر می شود و نیز می تواند به پیوند دو گانه کربن - کربن وارد شود تا تشکیل مواد جدیدی دارای پیوند کربن - سیلیسیوم را بدهد که به این

عمل هیدروسلیل دار کردن می گویند. گروه متوکسی در ترکیبات آلی کربن دار یک متیل اتر پایدار را بدهد در حالیکه این پیوند با یک ترکیب آلی سیلیسیوم دار یک ساختار متوکسی سیلیل قابل هیدرولیز و واکنش پذیر را می دهد. استخلاف آمینو پروپیل مشابه آنچه که در ترکیب آلی کربن دار عمل می کند در یک ترکیب آلی سیلیسیوم دار نیز عمل خواهد کرد. فاصله آمین یا سایر گروههای عامل دار از سیلیسیوم تأثیر اتم سیلیسیوم را در شیمی گروه عاملی تعیین خواهد کرد. اگر گروه فاصله گذار آلی یک گروه $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)$ باشد، فعالیت گروه آلی در سیلان مشابه با آنالوگ آلی در شیمی کربن خواهد بود. سیلانهای با فعالیت معین، به ویژه وینیل سیلانها $(-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ و سیلیسیوم هیدرید $(\text{Si}-\text{H})$ گروههای فعال مفید در شیمی سیلیکونها هستند، هر چند گروه فعال به طور مستقیم به اتم سیلیسیوم متصل باشد.

اتصال مستقیم کلر، نیتروژن، متوکسی یا اتوکسی سیلانها و استوکسی سیلانها منجر به ایجاد کلروسیلانها، سیلیل آمین ها (سیلانها)، آلکوکسی سیلانها و استوکسی سیلانها می شود که بسیار فعال بوده و فعالیتهای معدنی منحصر به فردی از خود نشان می دهند. چنین مولکولهایی به سهولت با آب یا هر رطوبت جذب شده در سطح واکنش می دهد تا تشکیل سیلانول را بدهد که این سیلانولها سپس با سایر سیلانولها تا تشکیل پیوند های سیلوکسانی واکنش می دهند $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$.

سیلوکسانها ساختار های بسیار پایداری هستند. سیلانولها همانگونه که قبلاً نیز گفته شد در حضور گروههای هیدروکسید فلزی، سطح شیشه و یا مواد معدنی تشکیل پیوند بسیار پایدار (فلز - Si) را می دهد. این عمل سیلانولها، یک کلید مهم شیمیایی است که به سیلانها اجازه می دهد که به عنوان اصلاح کننده های با ارزش یا معرفهای اتصالی عمل کنند.

کلروسیلانها، سیلیل آمین ها (سیلانها)، آلکوکسی سیلانها و استوکسی سیلانها همچنین می توانند با هیدروژنهای فعال در مواد آلی همانند الکلها، اسیدهای کربوکسیلیک، آمینها، فنولها و تیولها از طریق فرایند سیلیل دار شدن واکنش دهند.



سیلیل دار شدن یک روش سنتزی مهم برای حفاظت گروههای آلی است که اجازه استفاده از سایر اجزاء مولکول را می دهد. گروه عاملی سیلیل دار شده توانایی تبدیل دوباره به گروه عاملی اولیه را پس از اتمام واکنش شیمیایی مورد نظر دارد [۱].

۱-۲- توصیف کلی مایعات یونی^۱:

مایعات یونی، باعث تحول در شیمی سبز گردیده، به طوریکه صنایع شیمیایی را شگفت زده کرده است. این ترکیبات شیمیایی جدید می تواند استفاده از حلالهای آلی پر خطر و آلوده کننده را به دلیل خصوصیات بی نظیرشان کاهش دهند. انواع اصطلاحاتی که مایعات یونی با آن بیان می شوند عبارتند از مایع یونی در دمای اتاق (RTIL)، مایع یونی غیر آبی، نمک مذاب، نمک آلی مایع و نمک گداخته که برای توصیف این نمکها در فاز مایع استفاده شده اند [۲]. ILها به عنوان نمکهای شناخته شده اند که در دمای اتاق مایع می باشند. بر خلاف نمکهایی که در دماهای بالا ذوب می شوند، ILها یک آرایه بی همتا از خواص فیزیکی شیمیایی دارند که آنها را برای کاربردهایی مناسب می کند که در حلالهای آلی معمول به خوبی قابل اجرا نیستند.

Short [۳] اشاره کرد، در سال ۱۹۸۰، تنها تعداد کمی کاربرد ثبت شده برای ILها وجود داشت که در سال ۲۰۰۰ این تعداد تا ۱۰۰ رقم افزایش یافت و سرانجام تا سال ۲۰۰۴، بیشتر از ۸۰۰ کاربرد وجود داشت. این یک نشان واضح از وابستگی بالای صنعت و آکادمیک به ILها است.

ILها زمان درازی است که شناخته شده اند اما استفاده وسیع آنها به عنوان حلال در فرایندهای شیمیایی برای پیوند و کاتالیز، اخیراً قابل توجه شده است. Welton، گزارش کرد که ILها جدید نیستند و تعدادی از ILها مثل $[EtNH_3][NO_3]$ اولین بار در سال ۱۹۱۴ معرفی شده اند [۴]. اولین IL در دهه ۱۹۷۰ برای باتری کلاهدک های اتمی به وجود آمد. در طول دهه ۱۹۴۰ نمک مذاب بر پایه کلرید آمونیوم برای الکترودپلات ها در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس استفاده می شد. در سالهای اول دهه ۱۹۷۰، Wilks سعی کرد که باتریهای بهتری برای کلاهدک های اتمی و کاوش گرهایی فضایی که نیازمند نمک مذاب برای عملکرد بودند، ایجاد کند [۴]. این نمکهای مذاب به علت دمای زیاد به مواد اطرافشان آسیب می رساندند، بنابراین شیمی دانان به دنبال نمکهایی بودند که در دماهای پایین مایع باقی بمانند و عاقبت موفق به کشف نمکی که در دمای اتاق مایع است شدند. Wilks و

1 - Ionic Liquid

2 - Ionic Liquid

همکارانش مطالعاتی را جهت ساخت و بررسی IL ها به عنوان الکترولیت باتری ادامه دادند و گروهی از محققان شروع به بررسی IL ها کردند. در سالهای آخر دهه ۱۹۹۰، IL ها یکی از مهمترین مواد شیمیایی محتمل به عنوان حلال شناخته شدند. اولین IL ها، مثل IL ارگانو آلومینات، گستره کاربردها را به خاطر بی ثبات بودن در برابر آب و هوا، محدود کرد. این IL ها در مقابل ترکیبات آلی مختلف، بی اثر نبودند. بعد از گزارش اولیه در مورد پیوند و کاربرد IL های پایدار در هوا مثل ۱-n-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات^۱ [bmim][BF₄] و ۱-n-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات^۲ [bmim][PF₆]. تعداد IL های پایدار در هوا به سرعت افزایش یافت. اخیراً، محققان کشف کرده اند که IL ها، نه تنها به جای حلالهای آلی فرار، در سنتز مواد جدید، هدایت مؤثر گرما، تقویت واکنش های آنزیم- کاتالیز، میزبانی کاتالیزور های مختلف، خالص سازی گازها، کاتالیزور های همگن و ناهمگن، واسطه های واکنش های بیولوژیکی و جداسازی یونهای فلزی نیز کاربرد دارند.

تعدادی از خاصیت های فیزیکی پایه IL ها مثل چگالی و گرانشی هنوز هم توسط محققان ارزیابی می شوند. نظر به اینکه مطالعه IL ها یک رشته نسبتاً جوان است، تعداد تحقیق بر روی IL ها و کاربردهای مخصوص آنها به سرعت در حال افزایش است. برای مثال، کاتیون ۱-n-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم که تا سال ۲۰۰۱ به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته و امروزه نمک های ۱-دی آلکیل ایمیدازولیوم متداولترین کاتیون مورد استفاده گروه محققین در زمینه IL ها می باشند.

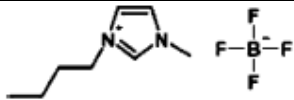
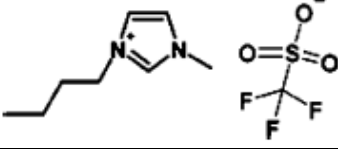
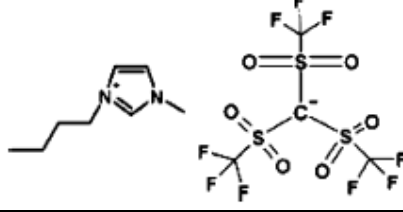
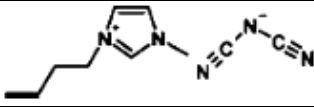
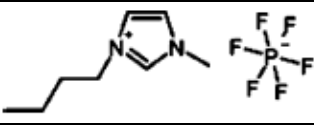
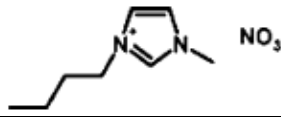
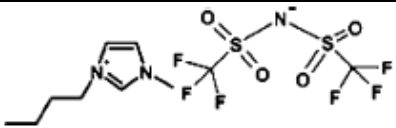
۱-۲-۱ خواص اصلی ILها:

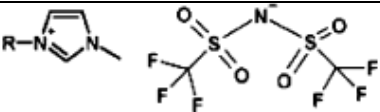
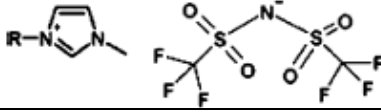
IL ها از یونهای باردار مثبت و منفی ساخته شده اند در حالی که آب و حلالهای آلی، مثل تولوئن و دی کلرومتان از مولکول ساخته شده اند. ساختار IL ها، شبیه سدیم کلرید است که شامل کریستالهایی است که از بارهای مثبت سدیم و بارهای منفی کلرید و نه مولکولها ساخته شده اند. در حالیکه، نمکها زیر ۸۰۰ درجه سلسیوس ذوب نمی شوند، بیشتر IL ها در دمای اتاق مایع اند.

نقطه ذوب سدیم کلرید و لیتیم کلرید به ترتیب ۸۰۱ درجه سلسیوس و ۶۱۴ درجه سلسیوس است. به خاطر اینکه این نمکهای مذاب معمول نقطه ذوب بالایی نشان می دهند، استفاده از آنها به عنوان حلال به شدت محدود است. به هر حال، RTIL^۳ ها معمولاً تا بالای ۲۰۰ درجه سلسیوس

1- 1-n-butyl 3-methylimidazolium tetrafluoroborate
2- 1-n-butyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate
3- Room Temperature Ionic Liquid

مایعند. IL ها دامنه مایع وسیعی دارند. حد دمای ذوب پذیرفته شده به عنوان IL ۱۰۰ درجه سلسیوس است و مایعات یونی دارای دمای ذوب بالاتر نمک های مذاب محسوب می شوند. بر طبق نظر محققان IL ها در دمای اتاق مایع باقی می مانند چون یونهای آنها به خوبی فشرده نمی شوند. ترکیب کاتیونهای بزرگ و نا متقارن و آنیونهای مسطح، یک سیستم منظم به نام فاز مایع تشکیل می دهند. نقطه ذوب پایین IL ها در نتیجه ترکیب شیمیایی خاص آنهاست. ترکیب کاتیون آلی بزرگ و آنیون معدنی کوچک به عنوان زوج مخالف باعث پایین آوردن انرژی شبکه و در نتیجه نقطه ذوب می شود [۶]. ساختار IL هایی که به عنوان حلال استفاده گسترده ای دارند، در جدول ۱-۱ ارائه شده است.

نام اختصاری	ساختار	نام کامل IL
[bmim][BF ₄]		۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات
[bmim][TfO]		۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تریفلات
[bmim][methide]		۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم متید
[bmim][DCA]		۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید
[bmim][PF ₆]		۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات
[bmim][NO ₃]		۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم نیترات
[bmim][Tf ₂ N]		۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس تری فلورومتیل سولفونیل ایمید

۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس تری فلورومتیل سولفونیل ایمید		[hmim][Tf ₂ N]
۱-اکتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس تری فلورومتیل سولفونیل ایمید		[omim][Tf ₂ N]

جدول ۱-۱ - ساختاربرخی از IL ها که به عنوان حلال استفاده می شوند

IL ها شامل مزیت های مختلف در برابر حلالهای آلی معمول می باشند که آنها را به طور مؤثری با محیط سازگار کرده است [۱۲-۶، ۵، ۲].

- IL ها قابلیت حل کردن تعداد بسیار زیادی از مواد مختلف آلی، غیر آلی و نیز ارگانو متالیک ها را دارند (ترکیباتی که در آن اتم فلزی به رادیکالهای آلی متصل می شوند).

- IL ها به شدت قطبی هستند؛

- IL ها شامل کوئوردیناسیون ضعیف یونهای بزرگ می باشند؛

- IL ها تبخیر نمی شوند، چون آنها فشار بخار خیلی پایینی دارند؛

- IL ها مقاومت گرمایی بالای ۳۰۰ درجه سلسیوس را دارند؛

- بیشتر IL ها روزه های مایع تا بالای ۲۰۰ درجه سلسیوس دارند که قادر به کنترل سینتیکی

بالایی است؛

- IL ها رسانایی گرمایی بالایی دارند؛

- IL ها با بیشتر حلالهای آلی امتزاج ناپذیرند؛

- IL ها جانشین های غیرآلی قطبی برای فرایند انتقال فاز هستند؛

- خواص IL ها به عنوان حلال، می تواند برای یک کاربرد مشخص با تغییر دادن ترکیب آنیون

و کاتیون تغییر یابد.

عموماً اظهارات بالا، برای بیشتر IL هایی که استفاده می شوند، صادق است. هر چند، باید توجه کرد که IL های بسیاری وجود دارند که شامل آنیون - کاتیونهای متفاوت بوده و خواص آنها یک محدوده وسیع را پوشش می دهد، بنابراین اظهارات بالا نباید به تمامی IL های موجود و نیز آنهایی که در آینده ساخته خواهند شد، تعمیم داده شود.

IL ها توانایی حل مواد مختلف شامل نمکها، پروتئین ها، آمینو اسیدها، سورفاکتانت ها، قندها

و پلی ساکاریدها را از خود نشان می دهند.

IL ها خواص حلالی بسیار قوی دارند، مثلاً آنها حل کننده محدوده بسیار وسیعی از مولکولهای آلی شامل روغن خام، جوهرها، پلاستیک ها و حتی DNA می باشند [۱۳].

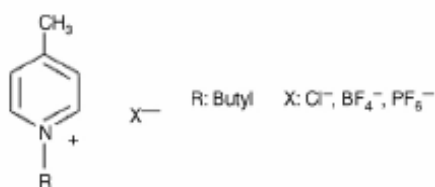
دو گروه مهم از IL ها، آنهایی هستند که بر پایه کاتیونهای ایمیدازولیوم و پیریدینیوم و آنیونهای تترا فلورو بورات و هگزا فلوروفسفات (PF_6^- و BF_4^-) می باشند [۹، ۱۰]. شکل (۱-۲) و (۱-۳) ایمیدازولیوم و پیریدینیوم و آنیونهای ممکن آنها را نشان می دهد که به طور وسیع در مقالات بررسی شده است. IL ها بر خلاف حلالهای آلی متداول قدیمی مثل بنزن، استون و تولوئن، فشار بخار ناچیز دارند. برای مثال کابو^۱ و همکارانش فشاربخار را برای $[\text{PF}_6][\text{bmim}]$ در $298/15^\circ\text{K}$ ، ۱۱-۱۰ پاسکال بیان کرد. دلیل معرفی این حلالها به عنوان حلال سبز به این علت است که مشابه ترکیب های آلی (VOCs)^۲، نمی باشند و می توانند جایگزین آنها شوند. بیشتر این ترکیبات علاوه بر فشار بخار ناچیز، غیر قابل احتراق اند، ممکن است قابل بازسازی باشند و می توان مکرراً از آنها استفاده کرد. کار با IL ها در آزمایشگاه راحت است چون خاصیت غیر فرار بودن آنها مشکلات آلودگی هوا را بر طرف می کند. IL ها همچنین به عنوان حلالهای طراح شناخته شده اند زیرا این فرصت را میسر می سازند که خواص مخصوصشان را برای نیازهای ویژه تنظیم نمایند. محققان می توانند IL مشخصی را با انتخاب آنیونهای کوچک با بار منفی و کاتیونهای بزرگ با بار مثبت طراحی کنند و این IL های مخصوص ممکن است برای حل کردن یک ماده شیمیایی مشخص یا استخراج یک ماده خاص از محلول به کار روند. تنظیم دقیق ساختار، خواص طراحی شده مناسب را برای کاربرد مخصوص فراهم می کند. خواص فیزیکی و شیمیایی IL ها، با تغییر طول زنجیر گروه آلکیل متصل به کاتیون و نوع ترکیب آنیون تغییر می کند، برای مثال هادستون^۳ و همکارانش ثابت کردند که چگالی IL ها با کاهش در طول زنجیر آلکیل متصل به کاتیون و افزایش در وزن مولکولی آنیون، افزایش می یابد.

1 - Kabo etal
 2 - 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
 3 - Volatile Organic Compounds
 4 - Huddleston etal



شکل ۱-۲ - IL های مربوط به مشتقات ایمیدازولیوم

با اینکه IL ها مورد مطالعه گروههای گسترده ای از محققان قرار گرفته اند، هنوز هم سؤالات زیادی وجود دارد که دانشمندان قادر به حل آن نمی باشند. برای مثال یکی از قوانین پایه یعنی حل شدن مشابه در مشابه، به نظر می رسد توسط برخی از IL ها شکسته شده باشد. بنزن غیر قطبی تا ۵۰٪ از نظر از نظر حجم در IL ها ی قطبی با بنیان تترا کلرو آلومینات حل می شود [۱۳]. بنابراین مطالعات برای اینکه چرا IL ها قادر به حل مولکولهای کووالانسی بدون بار هستند، هنوز ادامه دارد. تا سالهای اخیر، IL ها کمیاب به نظر می آمدند اما اکنون مشخص شده است که بیشتر نمک ها، مایعاتی را در دمای اتاق یا نزدیک به دمای آن تشکیل می دهند. در نتیجه می توان گفت که بیلیونها ساختار مختلف وجود دارد که ممکن است یک IL تشکیل دهند. ترکیب و خواص ویژه این مایعات بستگی به نوع آنیون و کاتیون موجود در ساختار IL دارد [۱۴، ۱۵].



شکل ۱-۳ - IL های مربوط به مشتقات پیریدینیوم

۱-۲-۲- خواص حلالی IL ها:

شیمی صنعتی و آکادمیکی در جستجوی حلال جایگزین سبز می باشد، زیرا حلالهایی که اکنون به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند، سمی و مضرند. IL ها حلالهای خوبی برای محدوده گسترده ای از مواد اعم از آلی، معدنی، ترکیبات ارگانومتالیک، بیو مولکولها و یونهای فلزی می باشند.

IL ها معمولاً از یونهایی که به صورت ضعیف با هم کوئوردینه شده اند تشکیل شده که آنها را به حلال به شدت قطبی بدون کوئوردینه تبدیل می کند. IL ها با بیشتر حلالهای آلی غیر قابل امتزاجند، بنابر این آنها یک حلال قطبی ناآبی برای سیستم های دو فاز فراهم می کنند [۱۵]. بعلاوه IL هایی که با آب قابل اختلاط نیستند، می توانند به عنوان فازهای قطبی مخلوط نشدنی با آب به کار روند. با اینکه تمام حلالهای معمول بخار می شوند، IL ها تبخیر نمی شوند و عدم فراریت آنها این فرصت را می دهد که از آنها در سیستم های با خلأ بالا استفاده شود. فراریت ناچیز یک ویژگی اصلی است که آنها را به عنوان حلالهای سبز معرفی می کند.

بیشتر واکنش های شیمیایی در حلالهای معمول انجام می شوند. به محض اتمام واکنش، محصولات شیمیایی باید از حلال بیرون آورده شوند. تکنیک های متعددی برای جمع آوری محصول از حلال وجود دارد. برای مثال ترکیبات انحلال پذیر در آب ممکن است با آب استخراج شوند. تقطیر هم ممکن است برای مواد شیمیایی با فشار بخار بالا استفاده گردد. از طرف دیگر، برای مواد شیمیایی با فشار بخار پایین، تقطیر باید در فشار پایین انجام شود که احتمالاً از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نباشد. علاوه بر این، برخی از مواد شیمیایی وجود دارند که در حضور هوا می توانند تجزیه شوند. بنابراین به نظر می رسد که IL ها در حالتی که تقطیر عملی نیست یا محصولات حساس به گرما یا نامحلول در آب هستند می توانند حلالهای خوبی باشند. هر چند به نظر نمی رسد که IL ها با وجود فشار بخار پایینشان تقطیر پذیر باشند، ایرل^۱ [۱۶] نشان داد که بیشتر IL های بیس تریفلامید، می توانند بدون تجزیه در دمای C ۲۰۰-۳۰۰ و فشار پایین تقطیر شوند.

محققان پیشنهاد کردند که احتمالاً تقطیر IL می تواند روش جدیدی برای خالص سازی این مواد به شمار آید و نیز افق های کاربردی جدیدی مثل جداسازی محصولات بسیار محلول به وسیله

1 - Earl

عمل نوبلور در دمای بالا ایجاد می کند. اما تقطیر برای محصولاتی که در مقابل دمای بالا، در درون IL ها ناپایدارند نمی تواند به کار برده شود.

در بیشتر موارد، از استخراج برای جداسازی استفاده می شود زیرا یک تکنیک کارآمد برای خالص سازی مواد است. عموماً استخراج از دو فاز مخلوط نشدنی مثل یک فاز آلی و یک فاز آبی تشکیل شده است. بیشتر حلالهای آلی که برای استخراج استفاده می شوند، دارای خواص اشتعال پذیری بوده و سمی می باشند. برای افزایش سلامت و سازگاری با محیط، IL ها ممکن است به علت پایداریشان، عدم فراریت و مخلوط پذیری و قطبیت آنها به عنوان ماده ایده آل استفاده شوند [۱۱].

حلالیت IL ها اساساً با توانایی نمک به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی و یا پذیرنده و درجه استقرار بارها بر روی آنیونها تعیین می شود [۱۷، ۲]. توزیع بار بر روی آنیونها، توانایی پیوند با H، قطبیت و برهم کنش متفرق کننده^۱ مهمترین فاکتورهایی هستند که بر خواص فیزیکی IL ها اثر می گذارند [۱۸]. برای مثال IL های با بنیان ایمیدازولیوم در رده بالایی جزء حلالهایی با پیوند هیدروژنی بوده و تأثیر بسیار قوی بر روی واکنش های شیمیایی و فرایند آنها دارند.

۱-۲-۳- قطبیت حلالها:

قطبیت جزء خواصی است که معمولاً برای طبقه بندی حلالها به کار می رود. اصطلاحات استفاده شده مثل قطبی، غیر قطبی، معمولاً به مقدار ثابت دی الکتریک، ممان دو قطبی و قطبش پذیری بستگی دارد. اگر یک حلال توانایی برای حل و تثبیت دو قطبی ها یا حل شده های باردار را داشته باشد به عنوان یک حلال قطبی معرفی می شود. با این توضیح ساده، IL ها حلالهای به شدت قطبی هستند.

اعتقاد بر این است که وجود حوزه قطبی یا غیر قطبی مربوط به خصلت دوگانه^۲ IL هاست که در ساختار نمکهای PF₆⁻ و BF₄⁻ یافت می شوند [۱۹]. از آن جایی که قطبیت، راحت ترین روش شناسایی قدرت حلال است، محققان قطبیت IL ها را با حلالهای معمولی مقایسه کرده اند. کارمیچل^۳ و سدون^۴ [۲۰] نشان دادند که IL های ۱- آلکیل ۳- متیل ایمیدازولیوم با آنیونهای [PF₆]⁻، [BF₄]⁻ و [(CF₃SO)₂N] و [NO₃] مشابه ۲- آمینواتانول بوده و پایین تر از الکل ها مثل متانول، اتانول، بوتانول

1 - dispersive interaction
2 - amphiphilic
3 - Carmichael
4 - Seddon