



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

استفاده از مایع یونی $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ برای یددار کردن الکلها و محافظت
کردن گروه کربونیل آلدهیدها و کتونها به صورت تیواستال و استال

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

سید پیمان حسینی

استاد راهنما

دکتر عبدالرضا حاجی پور

۱۳۸۵



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی آقای سید پیمان حسینی

تحت عنوان

استفاده از مایع یونی $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ برای یددار کردن الکلها و محافظت
کردن گروه کربونیل آلدهیدها و کتونها به صورت تیواستال و استال

در تاریخ ۱۳۸۵/۱۱/۲۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر عبدالرضا حاجیبور

دکتر ایرج محمدپور

دکتر امیر عبدالملکی

دکتر بیژن نجفی

۱- استاد راهنمای پایان نامه

۳- استاد داور

۴- استاد داور

۵- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات □
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان
است.

عنوان صفحه

فهرست مطالب هفت

چکیده: ۱

فصل اول ۲

مقدمه ۲

۱-۱- مایع های یونی ۲

۱-۱-۱- مقدمه ای بر مایع های یونی ۲

۱-۱-۲- تاریخچه حلال های یونی ۳

۱-۱-۳- خواص حلالهای یونی ۴

۱-۱-۴- سنتز حلالهای یونی ۶

۱-۱-۵- مایع های یونی به عنوان کاتالیزور ۶

۱-۱-۶- مایع های یونی به عنوان ارگانو کاتالیزور ۶

۱-۱-۷- مایع های یونی به عنوان کمک-کاتالیزورها ۷

۱-۱-۸- مایع های یونی به عنوان حلال در واکنش ها ۷

۱-۱-۹- مایع های یونی در واکنشهای مختلف ۷

۱-۱-۱۰- آلکوکسی کربونیل دار کردن ۷

۱-۱-۱۱- واکنش سوزوکی ۷

۱-۱-۱۲- واکنش جایگزینی در موقعیت آللیک ۸

۲-۱- محافظت گروههای کربونیل ۸

- ۹-۲-۱- محافظت گروه کربونیل به صورت ۱ و ۳-دی اکسان..... ۹
- ۹-۲-۲- محافظت گروه کربونیل به صورت ۱ و ۳-اکساتیولان..... ۹
- ۱۰-۲-۳- محافظت بصورت دی تیواستال..... ۱۰
- ۱۰-۲-۴- محافظت بصورت اکسیم..... ۱۰
- ۱۰-۲-۵- محافظت بصورت فنیل هیدرازون..... ۱۰
- ۱۱-۲-۶- محافظت گروه کربونیل بصورت ۲ و ۴-دی نیتروفنیل هیدرازون..... ۱۱
- ۱۴-۳-۱- سنتز استالها از آلدهیدها یا کتونها در محیط اسیدی..... ۱۴
- ۱۸-۴-۱- آلکیل یدیدها..... ۱۸
- ۱۹-۴-۱- روشهای تهیه آلکیل یدیدها..... ۱۹
- ۲۴..... فصل دوم
- ۲۴..... بخش تجربی
- ۲۴-۱-۲- اطلاعات دستگاهها..... ۲۴
- ۲۴-۲-۲- روش کلی تهیه تیواستالها..... ۲۴
- ۲۵-۲-۱- تهیه ۲-فنیل-۱،۳-دی تیولان..... ۲۵
- ۲۵-۲-۲- تهیه ۲- (۳-کلروفنیل)-۱،۳-دی تیولان..... ۲۵
- ۲۵-۲-۳- تهیه ۲- (۴-متیل فنیل)-۱،۳-دی تیولان..... ۲۵
- ۲۶-۲-۴- تهیه ۲- (۳-نیتروفنیل)-۱،۳-دی تیولان..... ۲۶
- ۲۶-۲-۵- تهیه ۲- (۴-متوکسی فنیل)-۱،۳-دی تیولان..... ۲۶
- ۲۶-۲-۶- تهیه ۲- (۴-کلروفنیل)-۱،۳-دی تیولان..... ۲۶

- ۲۶ ۳-۲-تهیه تیوکتال به وسیله $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ از کتونها
- ۲۷ ۱-۳-۲-تهیه ۲-متیل ۲-فنیل، ۱،۳-دی تیولان
- ۲۷ ۲-۳-۲-تهیه ۲-متیل ۲- (۴-نیتروفنیل) - ۱،۳-دی تیولان
- ۲۷ ۳-۳-۲-تهیه ۲-متیل ۲- (۴-متوکسی فنیل) - ۱،۳-دی تیولان
- ۲۸ ۴-۳-۲-تهیه ۲-متیل ۲- (۳-نیترو فنیل) - ۱،۳-دی تیولان
- ۲۸ ۴-۲-روش کلی تهیه استالها:
- ۲۸ ۱-۴-۲-تهیه ۲- (۴-متیل فنیل) - ۱،۳-دی اکسولان
- ۲۸ ۲-۴-۲-تهیه ۲-فنیل، ۱،۳-دی اکسولان
- ۲۹ ۳-۴-۲-تهیه ۲- (۴-کلروفنیل) - ۱،۳-دی اکسولان
- ۲۹ ۴-۴-۲-تهیه ۲- (۳-کلروفنیل) - ۱،۳-دی اکسولان
- ۲۹ ۵-۴-۲-تهیه ۲- (۳-نیترو فنیل) - ۱،۳-دی اکسولان
- ۳۰ ۶-۴-۲-تهیه ۲-متیل ۲- (۴-نیترو فنیل) - ۱،۳-دی اکسولان
- ۳۰ ۵-۲-روش کلی تهیه بنزیل یدیدها
- ۳۰ ۱-۵-۲-تهیه ۴-کلرو بنزیل یدید
- ۳۱ ۲-۵-۲-تهیه ۴-نیترو بنزیل یدید
- ۳۱ ۳-۵-۲-تهیه بنزیدرول یدید
- ۳۱ ۴-۵-۲-تهیه ۴-متیل بنزیل یدید
- ۳۱ ۵-۵-۲-تهیه ۳و۴-متوکسی بنزیل یدید
- ۳۳ فصل سوم

۳۳ بحث و نتیجه گیری
۳۳ ۱-۳-محافظت گروه کربونیل به صورت تیواستال و تیوکتال
۳۳ ۱-۱-۳-تهیه تیواستال ها به وسیله $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ از آلدهیدها
۳۵ ۲-۱-۳-تهیه تیوکتال ها به وسیله $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ از کتون ها
۳۸ ۲-۳-محافظت گروه کربونیل به صورت استالها و کتالها
۳۸ ۱-۲-۳-تهیه استال و کتال به وسیله $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$
۴۱ ۳-۳-تهیه آلکیل یدیدها از الکلها به وسیله $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$
۴۱ ۱-۳-۳-روش تهیه بنزیل یدیدها
۴۶ فصل چهارم
۴۶ طیفهای IR و $^1\text{HNMR}$
۷۶ منابع:

فهرست جدولها:

- جدول (۱): مقایسه شرایط و حلالهای مختلف برای تهیه تیواستال از بنزآلدهید ۳۴
- جدول (۲): بهینه کردن مقدار $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ برای انجام واکنش ۳۴
- جدول (۳): نتایج تهیه تیواستالها و تیوکتالها از آلدهیدها و کتونهای مختلف ۳۶
- جدول (۴): بهینه کردن مقدار $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ برای انجام واکنش ۳۹
- جدول (۵): نتایج تهیه استالها و کتالها ۴۰
- جدول (۶): مقایسه شرایط و حلالهای مختلف برای تهیه بنزیل یدید ۴۲
- جدول (۷): بهینه کردن مقدار $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ برای انجام واکنش ۴۲
- جدول (۸): نتایج تهیه بنزیل یدیدهای مختلف ۴۳

فهرست تصویرها:

- شکل ۱- طیف $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 TMS) ترکیب ۲-فنیل-۱-او۳-دی تیولان ۴۷
- شکل ۲ طیف $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , TMS) ترکیب ۲- (۳-کلروفنیل)-۱-او۳-دی تیولان ۴۸
- شکل ۳ طیف FT-IR (KBr) ترکیب ۲- (۳-کلروفنیل)-۱-او۳-دی تیولان ۴۹
- شکل ۴ طیف $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , TMS) ترکیب ۲- (۴-متیل فنیل)-۱-او۳-دی تیولان ۵۰
- شکل ۵ طیف FT-IR (KBr) ترکیب ۲- (۴-متیل فنیل)-۱-او۳-دی تیولان ۵۱
- شکل ۶ طیف FT-IR (KBr) ترکیب ۲- (۳-نیتروفنیل)-۱-او۳-دی تیولان ۵۲
- شکل ۷ طیف FT-IR (KBr) ترکیب ۲- (۴-متوکسی فنیل)-۱-او۳-دی تیولان ۵۳
- شکل ۸ طیف $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , TMS) ترکیب ۲- (۴-کلروفنیل)-۱-او۳-دی تیولان ۵۴
- شکل ۹ طیف $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , TMS) ترکیب ۲- متیل ۲- فنیل، ۱-او۳-دی تیولان ۵۵
- شکل ۱۰ طیف $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , TMS) ترکیب ۲- متیل ۲- (۴-نیتروفنیل)-۱-او۳-دی تیولان ۵۶
- شکل ۱۱ طیف FT-IR (KBr) ترکیب ۲- متیل ۲- (۴-نیتروفنیل)-۱-او۳-دی تیولان ۵۷
- شکل ۱۲ طیف $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , TMS) ترکیب ۲- متیل ۲- (۴-متوکسی فنیل)-۱-او۳-دی تیولان ۵۸
- شکل ۱۳ طیف FT-IR (KBr) ترکیب ۲- متیل ۲- (۳-نیتروفنیل)-۱-او۳-دی تیولان ۵۹
- شکل ۱۴ طیف $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , TMS) ترکیب ۲- (۴-متیل فنیل)-۱-او۳-دی اکسولان ۶۰
- شکل ۱۵ طیف IR (KBr) ترکیب ۲- فنیل، ۱-او۳-دی اکسولان ۶۱
- شکل ۱۶ طیف $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , TMS) ترکیب ۲- (۴-کلروفنیل)-۱-او۳-دی اکسولان ۶۲
- شکل ۱۷ طیف IR (KBr) ترکیب ۲- (۴-کلروفنیل)-۱-او۳-دی اکسولان ۶۳
- شکل ۱۸ طیف $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , TMS) ترکیب ۲- (۳-کلروفنیل)-۱-او۳-دی اکسولان ۶۴

- شکل ۱۹ طیف IR (KBr) ترکیب ۲ - (۳-کلروفنیل) - او۳ - دی اکسولان ۶۵
- شکل ۲۰ طیف $^1\text{HNMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{TMS}$) ترکیب ۲ - (۳-نیتروفنیل) - او۳ - دی اکسولان ۶۶
- شکل ۲۱ طیف IR (KBr) ترکیب ۲ - (۳-نیتروفنیل) - او۳ - دی اکسولان ۶۷
- شکل ۲۲ طیف $^1\text{HNMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{TMS}$) ترکیب ۲ - متیل (۴-نیتروفنیل) - او۳ - دی اکسولان ۶۸
- شکل ۲۳ طیف IR (KBr) ترکیب ۲ - متیل (۴-نیتروفنیل) - او۳ - دی اکسولان ۶۹
- شکل ۲۴ طیف $^1\text{HNMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{TMS}$) ترکیب ۴ - کلرو بنزیل یدید ۷۰
- شکل ۲۵ طیف IR (KBr) ترکیب ۴ - کلرو بنزیل یدید ۷۱
- شکل ۲۶ طیف $^1\text{HNMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{TMS}$) ترکیب ۴ - نیترو بنزیل یدید ۷۲
- شکل ۲۷ طیف IR (KBr) ترکیب بنزهیدرول یدید ۷۳
- شکل ۲۸ طیف FT-IR (KBr) ترکیب ۴ - متیل بنزیل یدید ۷۴
- شکل ۲۹ طیف FT-IR (KBr) ترکیب ۳و۴ - متوکسی بنزیل یدید ۷۵

چکیده:

محافظت گروه کربونیل در سنتزهای چندمرحله ای شیمی آلی، دارویی و کربوهیدراتها اهمیت بسزایی دارد. واکنشگرهای محافظت کننده ای که برای این منظور به کار می روند بسیار متنوع هستند. استالها و کتالها از جمله ترکیبهای هستند که با اهداف چندگانه در شیمی آلی مورد استفاده قرار می گیرند. این گروه ها می توانند جهت شناسایی و محافظت گروه کربونیل مورد استفاده قرار گیرند. تیواستالها و تیوکتالها نیز از دیگر گروههای بسیار مفید برای محافظت گروه کربونیل هستند. کاربرد گسترده این معرفها به پایداری آنها در برابر معرفها و شرایط گوناگون اسیدی و بازی برمی گردد. در قسمت اول و دوم این پروژه از کاتالیزور $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ برای تهیه تیواستالها، تیوکتالها، استالها و کتالها استفاده شده است. قسمت سوم شامل تهیه آلکیل یدید از الکلها توسط همین معرف می باشد. آلکیل یدیدها به عنوان پیش ساخت در واکنشهای تشکیل پیوند کربن-کربن و سنتز ترکیبهای طبیعی کاربرد دارند.

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مایع های یونی

۱-۱-۱- مقدمه ای بر مایع های یونی

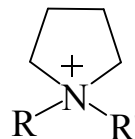
امروزه از مایع های یونی به دلیل کاربرد آنها به عنوان کاتالیست، کمک کاتالیست و جایگزین حلالهای آلی فرار، استفاده های فراوانی شده است.

مایع های یونی به عنوان نمکهایی هستند که در پایین تر از 100°C به صورت مایع هستند و به صورت کاتیون و آنیون وجود دارند در صورتی که مایع های یونی در دمای اتاق مایع باشند به آنها مایع های یونی دمای محیطی (RTILs)^۱ می گویند. فهرست مایع های یونی روزانه در حال تغییر است. همانطور که گفته شد مایع های یونی از دو قسمت کاتیون و آنیون تشکیل شده اند. کاتیونها معمولاً نمکهای آمونیوم یا فسفونیوم غیرمتقارن یا هتروآروماتیک های با تقارن پایین بوده و در آنها برهمکنش بین مولکولی و دانسیته بار پایین است (طرح ۱) [۱].

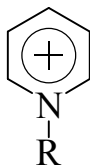
^۱Room Temperature Ionic Liquid



۱ و ۳-دی آلکیل ایمیدازولیوم



۱ و ۱-دی آلکیل پیرولیدینیوم



۱-آلکیل پیریدینیوم

طرح (۱-۱)

آنیونها نوعاً معدنی هستند و اغلب شامل PF_6^- ، BF_4^- ، $CF_3SO_3^-$ و $(CF_3SO_2)_2N^-$ می باشند. اگر چه به تازگی آنیونهای آلی نظیر RCO_2^- نیز وارد لیست آنیونها شده است. نمکهای ۱ و ۳-دی آلکیل ایمیدازولیوم به طور گسترده بررسی شده اند. اگر چه می توان در آینده در آنها تغییرات چشمگیری را مشاهده نمود. اگر بخواهیم یک نمک با دمای ذوب پایین از هر آنیون خاصی را تهیه و تولید نماییم، ۱ و ۳-دی آلکیل ایمیدازولیوم نامتقارن می تواند بهترین نقطه شروع باشد. خواص فیزیکی و شیمیایی مایع های یونی، شامل نقاط ذوبشان به طبیعت کاتیون و آنیون بستگی دارد. مایع های یونی به عنوان حلال، پتانسیل لازم برای شماری از واکنشها را دارا هستند. آنها به طور کلی مایع های بی رنگ با ویسکوزیته پایین هستند که فشار بخار پایین تحت شرایط محیطی از خود نشان می دهند. بنابراین به طور موثری غیرفرار هستند. مایع های یونی می توانند حلالهای مناسبی برای گستره ای وسیع از مواد پلیمری، آلی و معدنی باشند و با شمار زیادی از حلالهای آلی قابل امتزاج نیستند. بنابراین کاربردشان در فرآیندها افزایش یافته و به عنوان جایگزین قطبی غیرآبی در سیستمهای دوفازی مورد توجه قرار می گیرند. به خاطر اینکه مایع های یونی از دو قسمت تشکیل شده اند؛ انعطاف پذیری سنتزی که برای حلالهای ملکولی تک جزئی مهیا نیست را دارا هستند.

۱-۱-۲-تاریخچه حلال های یونی

سدیم کلرید ذوب شده یک حلال یونی است اما محلول آن در آب یک محلول یونی است. سدیم کلرید مذاب، یک ترکیب کاملاً خورنده، ویسکوز و دمای ذوب بالا دارد در عوض حلال یونی حلالی است که در دمای اتاق مایع، اغلب بی رنگ و به راحتی قابل حمل و نقل بوده و ویسکوزیته پایین دارند [۷]. اولین بار در سال ۱۹۱۴ اتیل آمونیوم نترات به عنوان یک حلال یونی کشف شد. در سال ۱۹۴۰، $N-$

آلکیل پیریدینیوم به عنوان الکترولیت جهت روکش کردن آلومینیوم استفاده شد. این کار توسط اوستر هوسی^۱ در سال ۱۹۷۰ پیگیری شد [۳].

اولین نمونه حلالها بر پایه ایمیدازول در سال ۱۹۸۰ توسط ویلکس^۲ و همکارانش گزارش شد. این حلال دارای آنیون AlCl_4^- بود و برای واکنش فریدل - کرافتس حلالی عالی بود [۳]. در سال ۱۹۹۲ اولین نمونه از این حلالها به عنوان یک محیط خنثی برای واکنشهای کاتالیزوری به کار گرفته شد. این حلال اتیل متیل ایمیدازولیوم تترافلوربورات با فرمول بسته EMIM BF_4 ^۳ بود که توسط ویلکس تهیه گردید [۳].

برخلاف حلال های کلروآلومینا این حلالها در برابر هیدرولیز مقاوم هستند. سپس حلال هایی از ۱ و ۳- دی آلکیل ایمیدازولیوم با آنیون های از قبیل $[\text{PhSO}_3]^-$ ، $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ و $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$ تهیه شدند [۳].

۱-۱-۳- خواص حلالهای یونی

تحقیقات اولیه بر ویژگیهای *RTIL* (مایع های یونی دمای اتاقی) بر توسعه اطلاعات واصله بین طبیعت و ساختار کاتیون و آنیون و ویژگیهای فیزیکی آنها سرچشمه می گیرد. خلوص یک مایع یونی یک عامل تعیین کننده در اندازه گیری ویژگی آنهاست.

نفوذ آلودگی زیاد از قبیل آب و کلرین در ویژگی فیزیکی آنها توسط دانشمندان مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه ویژگی ترمودینامیکی تعیین میزان دقیق و قابل اعتماد مقادیر آب، حجم هالید و آزمودن طیف $^1\text{H-NMR}$ آنها مهم است. ویژگی منحصر به فرد مایع های یونی شامل موارد زیر می باشد:

۱- مقدار امتزاج پذیری با آب

بیشترین تاثیر در امتزاج مایع یونی با آب توسط آنیون ها معین می گردد. مایعات یونی که دارای PF_6^- هستند به صورت جزئی با آب قابل امتزاجند ولی وقتی در محیط اسیدی برای استخراج مایع-مایع استفاده کردند تحت شرایط اسیدی در فاز آبی هیدرولیز و به HF و PO_4^{3-} تبدیل می گردند. مایع های یونی به طور معمول در دمای محیط مایع بوده و در مقابل هوا و آب پایدار باشند [۱۱].

در یک سری از این مایع های یونی اختلاط آنها با آب به شدت بستگی به آبگریزی آنیون آنها دارد اما در مورد آنیون BF_4^- آبدوستی بستگی به طول زنجیر آلکیل و دمای سیستم دارد. در یک سری از مایع یونی $\text{C}_n\text{MIM BF}_4$ اگر $n > 6$ باشد با آب قابل امتزاج و آب دوست هستند.

¹Hussey-Oster

²Wilkes

³1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

$BMIM\ BF_4$ ^۱ در دمای اتاق به طور کامل در آب محلول است ولی با کاهش دما و رسیدن به صفر درجه سانتی گراد حلالیت کاهش می یابد. حضور آب اثر شدیدی بر فعالیت و واکنش پذیری دارد.

۲-نقطه ذوب

برای یک ماده که به عنوان *RTIL* مطرح شده دمای ذوب باید کمتر از $100\ ^\circ C$ باشد. فاکتورهای اصلی که نقطه ذوب را تعیین می کنند شامل: توزیع بار روی یون ها، توانایی پیوند هیدروژنی، تقارن یونها و برهمکنش های واندروالسی است. یک مقایسه نقاط ذوب ILs ^۲ با نمک های معدنی برای مثال $803\ ^\circ C$ برای $NaCl$ و $60\ ^\circ C$ برای ۱-پروپیل ۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید به وضوح نشان می دهد که کم شدن دمای ذوب به علت جانشینی یک کاتیون کوچک معدنی به وسیله یک کاتیون حجیم نامتقارن آلی است [۱۱].

۳-پایداری حرارتی

مایع های یونی تحت آزمایش هیچ فشار بخاری را نشان نمی دهند و اولین پدیده قابل مشاهده تخریب حرارتی است. اکثر مایع های یونی پایداری حرارتی بالایی دارند.

در حدود دمای $400\ ^\circ C$ شروع به تجزیه کرده و فشار بخاری مشاهده نمی شود. درجه حرارت تخریب به روش گراویمتری حرارتی به دست می آید. در صورت افزایش آبدوستی آنیون این دما کاهش می یابد [۱۱].

به طور کلی خشک کردن باعث افزایش پایداری حرارتی می گردد. آنیون های بزرگتر فلوردار آلی مانند $N(SO_2CF_2CF_2CF_2CF_3)_2^-$ که به عنوان آنیون $EMIM^+$ استفاده شده باشند مایع های یونی پایداری تولید می نمایند. این ترکیب ها در دمای بالای $400\ ^\circ C$ شروع به تجزیه می کنند.

جایگزینی هیدروژن حلقه با گروه های متیل به خصوص هیدروژن C_2 پایداری کاتیون را زیاد می کند. مکانیسم تجزیه به این صورت است که پروتون از آنیون جدا شده، اسیدهای فرار تولید می کند و مشتقات کاربن از کاتیون جدا می شود. تجزیه مایع یونی با آنیون هالید در دمای $100\ ^\circ C$ پایین تر از دمایی است که مایع های یونی با آنیون های دیگر تجزیه می شوند. پایداری ایجاد شده توسط آنیون به ترتیب زیر است:



حجیم شدن کاتیون از C_4MIM^+ به C_8MIM^+ اثر زیادی روی پایداری ندارد حتی با افزایش اندازه کاتیون از C_4 به C_8 هم تاثیر یکسانی ایجاد می گردد.

^۱ 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

^۲ Ionic liquids

^۳ 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium

^۴ 1-*n*-Octyl-3-methylimidazolium

۱-۱-۴- سنتز حلالهای یونی

روشهای سنتز عبارتست از:

۱- واکنش آمین با آلکیل هالید.

۲- متاتسیز^۱ (جایگزینی هالید با آنیونها) [۷].

اکثر حلالهای یونی به صورت تجاری قابل دسترس هستند، اما با استفاده از روشهای سنتزی می توان آنها را تهیه کرد.

یکی دیگر از روشهای تهیه حلال ها انجام همین واکنشها با استفاده از میکروویو است. چون تهیه حلالهای یونی وقت گیر است، برای کاهش زمان واکنش و جلوگیری از جذب آب از امواج میکروویو استفاده می شود. برای برخی واکنشها ۷۲ ساعت زمان لازم است، در صورت استفاده از میکروویو این زمان به کمتر از ۱۰ دقیقه می رسد که با کم شدن زمان واکنش جذب آب هم کم می شود [۱۲].

یکی از مهمترین نقش حلالهای یونی نقش اسید لوئیس بودن آنهاست. برای تهیه برخی از حلالهای یونی که خاصیت اسیدی دارند از اسیدهای دوپروتونه یا بیشتر استفاده می شود. این اسیدها با از دست دادن پروتون، آنیون دیگری با اسیدیته کمتر تولید می کنند که با جایگزینی آنیونها حلال یونی خاصیت اسیدی خوبی به حلال یونی می بخشند. از این حلالها می توان $BMIM H_2PO_4$ و $BMIM HSO_4$ را ذکر کرد [۱۳].

مزیت این حلالها جداسازی راحت، افزایش بازده محصولات و کاهش زمان انجام واکنش هاست. برای تهیه حلالهای یونی باید مواد اولیه آنها را با خلوص بالا مورد استفاده قرار داد. زیرا محصول را نمی توان از طریق تقطیر خالص نمود. مثلاً در تهیه حلالهای کلروآلومینا باید $AlCl_3$ را چندین بار تصفیه کرد [۸].

۱-۱-۵- مایع های یونی به عنوان کاتالیزور

این روش بسیار باارزش است. زیرا مایع یونی به عنوان حلال و کاتالیست مورد استفاده قرار می گیرد. این تغییرات حلال منجر به یک واکنش سریعتر می گردد. حلال جدید به عنوان یک کاتالیست جدید در نظر گرفته می شود، در این حالت واکنش تسریع شده و حلال در طی فرآیند بدون تغییر باقی مانده است.

۱-۱-۶- مایع های یونی به عنوان ارگانو کاتالیزور

در سالهای اخیر استفاده از ترکیبات آلی به عنوان کاتالیست مورد توجه قرار گرفته است [۱۴]. نحوه کار کاتالیزورها به وسیله برهمکنش از طریق پیوند هیدروژنی است و واکنش هایی که به این صورت انجام

¹Metathesis

می گیرد اغلب برای واکنشهای حلقه زایی دیلز-آلدر و مشتقات آنها انجام می شود [۱۵].

۷-۱-۱-۱- مایع های یونی به عنوان کمک-کاتالیزورها

روش دیگری که در آن مایع یونی می تواند مفید باشد استفاده از یون های مایع یونی به عنوان یک فعال کننده کاتالیزور یا کمک کاتالیزور در واکنش ها است [۱].

۸-۱-۱-۱- مایع های یونی به عنوان حلال در واکنش ها

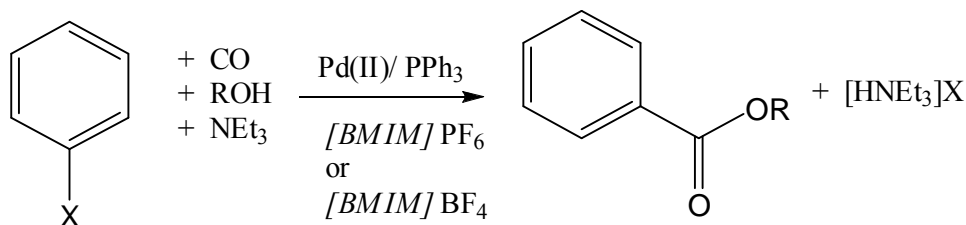
آخرین نقشی که مایع های یونی می توانند در فرآیند واکنش به سادگی بازی کنند، نقش حلال بودن در واکنش است. در این نقش مایع یونی به صورت وسیعی مورد استفاده قرار می گیرد.

۹-۱-۱-۱- مایع های یونی در واکنشهای مختلف

مایع های یونی برای انجام واکنش های مختلفی بکار رفته اند:

۱۰-۱-۱-۱- آلکوکسی کربونیل دار کردن

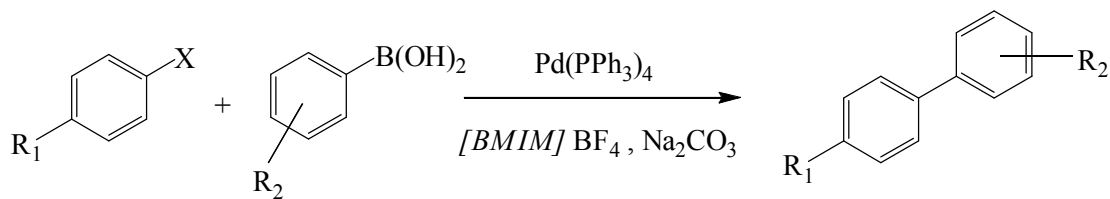
ترکیب پالادیم و تری فنیل فسفین که در $BMIM BF_4$ یا $BMIM PF_6$ حل شده کاتالیزور مناسبی برای تهیه آلکوکسی کربونیل از آریل هالیدها تحت شرایط ملایم واکنش می باشد طرح (۲-۱) [۱۶].



طرح (۲-۱)

۱۱-۱-۱-۱- واکنش سوزوکی

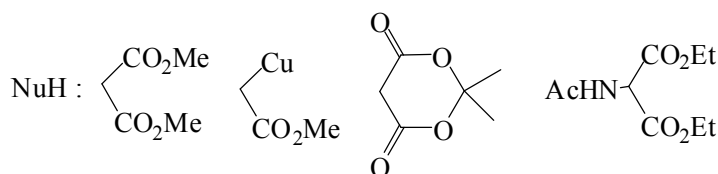
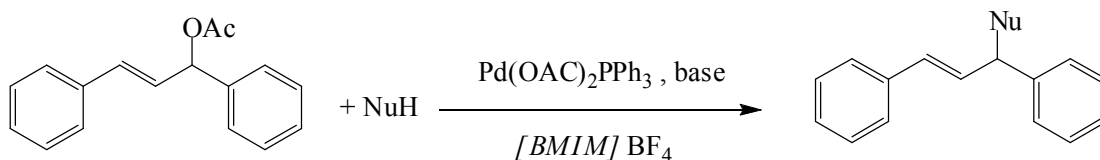
واکنش های جفت شدن به وسیله کاتالیزورهای پالادیم در مایعهای یونی در دمای اتاق اغلب به صورت موفقیت آمیزی انجام می شود طرح (۳-۱) [۱۷].



طرح (۳-۱)

۱۲-۱-۱-۱ واکنش جایگزینی در موقعیت آلیلیک

اخیراً کاتالیزور پالادیم استات با حل کردن PPh_3 در مایع یونی $[\text{BMIM}]\text{BF}_3$ برای آلکیل دار کردن ۳-استوکسی او ۳-دی فنیل پروپ - ۱- ان به وسیله دی متیل مالونات و ترکیبهای متیلن فعال دیگر گزارش شده است. واکنش در 80°C با بازده بالا انجام می شود طرح (۴-۱) [۱۸].



طرح (۴-۱)

۲-۱- محافظت گروههای کربونیل

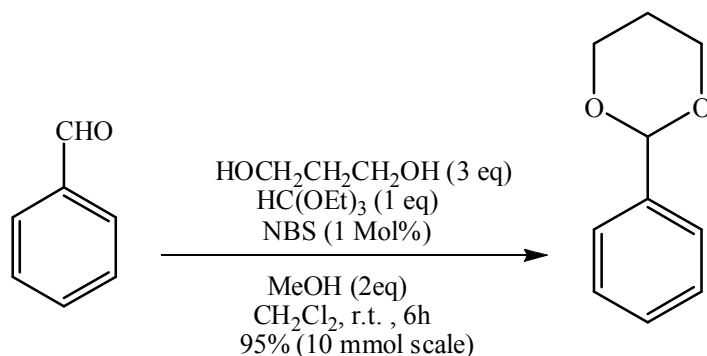
محافظت گروههای کربونیل در سنتزهای چند مرحله ای شیمی آلی، دارویی و کربوهیدراتها اهمیت بسزایی دارد. واکنشگرهای محافظت کننده ای که برای این منظور کاربرد دارند بسیار متنوع هستند. این واکنشگرها در یک مرحله از واکنش سبب محافظت گروه کربونیل می شوند و در مرحله دیگری از واکنش محافظت زدایی صورت می گیرد.

قرار دادن و برداشتن گروههای محافظت کننده بر روی گروههای کربونیل اصولاً ساده است و به سادگی در حضور اسید یا باز انجام می شود. مهمترین گروههای محافظت کننده ای که برای محافظت گروههای کربونیل بکار می روند، عبارتند از: اتیلن گلیکول، دی تیول، هیدروکسیل آمین هیدروکلرید،

فنیل هیدرازین، پارا نیترو فنیل هیدرازین، ۲-۴ دی نیترو فنیل هیدرازین، سمی کاربازید هیدروکلرید، تیوسمی کار بازید. در ادامه به ذکر مثالهایی از محافظت گروههای کربونیل می پردازیم.

۱-۲-۱- محافظت گروه کربونیل به صورت او۳-دی اکسان

آلدهیدها در اثر واکنش با مقدار کاتالیتیکی از NBS در حضور پروپان-۱ و ۳-دی ال و تری اتیل ارتوفرمات در دمای اتاق به مشتقات او۳-دی اکسان خود تبدیل می شوند [۱۹].



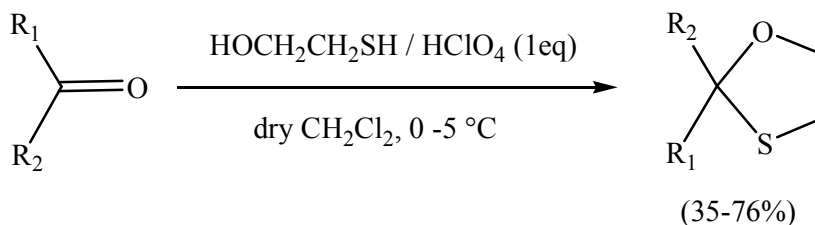
طرح (۱-۵)

کتونها بسیار کندتر واکنش داده و بازده کمتری می دهند. نقش NBS واضح نیست ولی ممکن است به عنوان منبع تولید HBr عمل کند.

اگر در این واکنش از اتیلن گلیکول استفاده شود محصول بدست آمده استال یا کتال خواهد بود طرح (۱-۵).

۱-۲-۲- محافظت گروه کربونیل به صورت او۳-اکساتیولان

ترکیبات حاوی گروه کربونیل با ۲-مرکاپتواتانول در حضور پرکلریک اسید ۷۰٪ به عنوان کاتالیزور، محصول محافظت شده مطلوب را می دهند طرح (۱-۶) [۲۰].

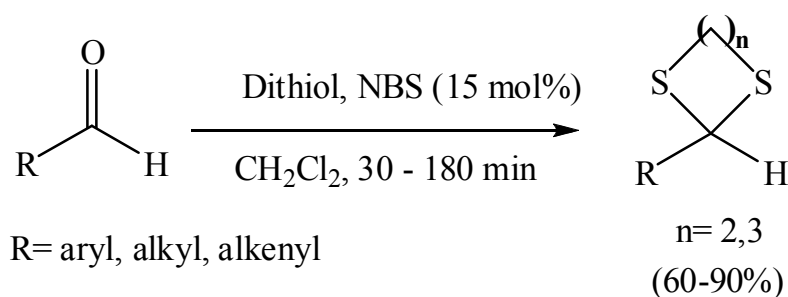


طرح (۱-۶)

۳-۲-۱- محافظت بصورت دی تیواستال

یکی دیگر از روشهای محافظت گروه کربونیل، تبدیل آن به ۳-او-دی تیولان و ۳-او-دی تیان با استفاده از مقادیر کاتالیتیکی از NBS می باشد.

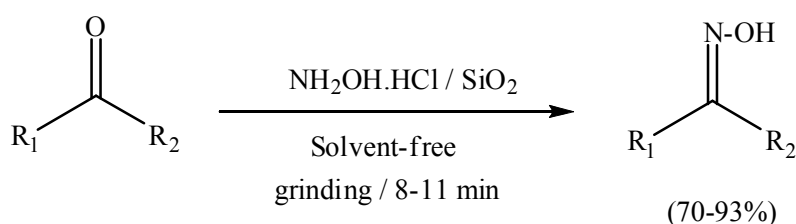
واکنش بین آلدهیدها و ۲-اتیلن دی تیول در حضور NBS در حلال دی کلرومتان، مشتقات ۳-او-دی تیولان مربوطه را می دهد. اگر از ۳-پروپان دی تیول در همین واکنش استفاده شود محصول بدست آمده ۳-او-دی تیان خواهد بود طرح (۷-۱) [۲۱].



طرح (۷-۱)

۴-۲-۱- محافظت بصورت اکسیم

هیدروکسیل آمین هیدروکلرید تثبیت شده روی سیلیکاژل بوسیله سایش مخلوط این دو به نسبت وزنی ۱ به ۴ بدست می آید. آزمایشات متعدد با آلدهیدها و کتونهای مختلف نشان داده که این واکنشگر به راحتی توانایی تبدیل گروههای کربونیل به اکسیم مربوطه را در زمانهای کوتاه و با راندمان بالا دارد طرح (۸-۱) [۲۲].



طرح (۸-۱)

۵-۲-۱- محافظت بصورت فنیل هیدرازون

در اثر مخلوط کردن اسید سولفوریک ۹۸٪ با سیلیکاژل به نسبت وزنی ۱ به ۱ پودر سفید رنگی تشکیل می شود که یک کاتالیست مناسب برای تبدیل گروههای کربونیل به فنیل هیدرازونهای مربوطه تحت شرایط بدون حلال است طرح (۹-۱) [۲۳].