تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

عنوان:

مطالعه واکنش چهارجزیی هیدرازین هیدرات،اتیل استو استات، مالونیتریل وآریل آلدهید در حضور مایعات یونی

اساتید راهنما:

دکتر ابراهیم ملاشاهی

دکتر حمیدرضا شاطریان

استاد مشاور:

دکتر مسعود کیخوایی

تحقیق و نگارش:

اکرم پوراسمعیلیان

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

شهریور ۱۳۹۰

بسم الله الرحمن

الرحيم

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان . **مطالعه واکنش چهارجزیی هیدرازین هیدرات،اتیل استو استات ، مالونیتریل وآریل آلدهید در حضور مایعات یونی** قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد **شیمی آلی** توسط دانشجو **اکرم پوراسمعیلیان** با راهنمایی اساتید پایان نامه **دکترحمیدرضا شاطریان** و**دکترابراهیم ملاشاهی** تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

(نام و امضاء دانشجو)

اکرم پوراسمعیلیان

این پایان نامه **۸** واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ **۹۰/۶/۳۰** توسط هیئت داوران بررسی و درجه **عالی** به آن تعلق گرفت.

	نام و نام خانوادگی	**امضاء**	**تاریخ**
استاد راهنما:	**دکترحمیدرضا شاطریان**		
استاد راهنما:	**دکترابراهیم ملاشاهی**		
استاد مشاور:	**دکتر مسعود کیخوایی**		
داور ۱:	**دکتر نوراله حاضری**		
داور ۲:	**دکتر علی اکبر میرزایی**		
نماینده تحصیلات تکمیلی:	**دکتر محمدانصاری فرد**		

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب اکرم پوراسمعیلیان تعهد می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: اکرم پوراسمعیلیان

امضاء

تقدیم به

پدر و مادر عزیزتر از جانم

و

همسر صبورم

باسپاس ازسه وجود مقدس:

آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم...

موهایشان سپید شد تا ما روسفید شویم...

و عاشقانه سوختند تا گرما بخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند...

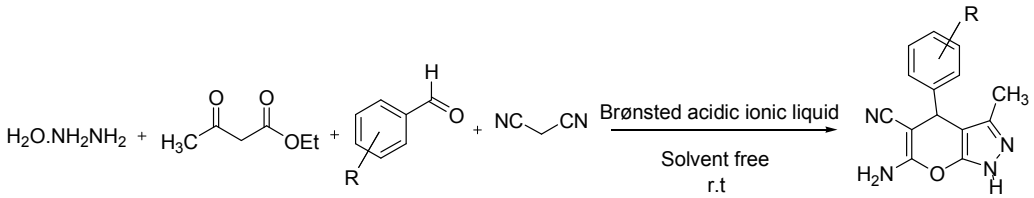
پدرانمان

مادرانمان

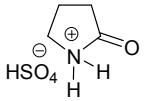
استادانمان

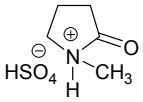
چکیده:

۱. یک روش جدید برای سنتز مشتقات دی هیدرو پیرانو پیرازول [۲,۳-c]-۵- ان با بازده بالا از واکنش چهار جزئی هیدرازین تک‌آبه ، آلدهیدهای آروماتیک ، اتیل استواستات و مالونونیتریل تحت شرایط بدون حلال و دمای اتاق در حضور مایعات یونی اسیدی بعنوان کاتالیست‌های غیر سمی، سازگار با محیط، قابل استفاده مجدد، مقرون به صرفه را گزارش نمودیم.

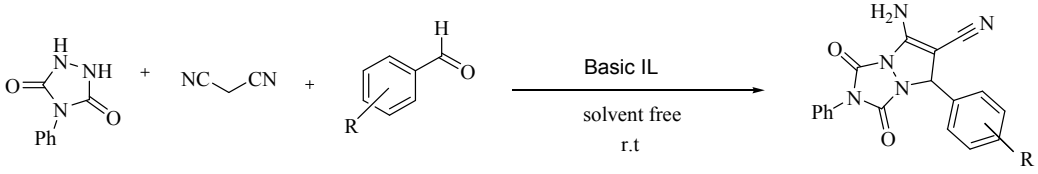


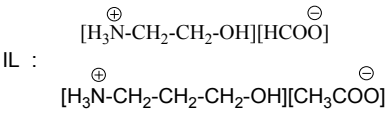
Brønsted acidic ionic liquid :

2-pyrrolidonium hydrogen sulfat = 

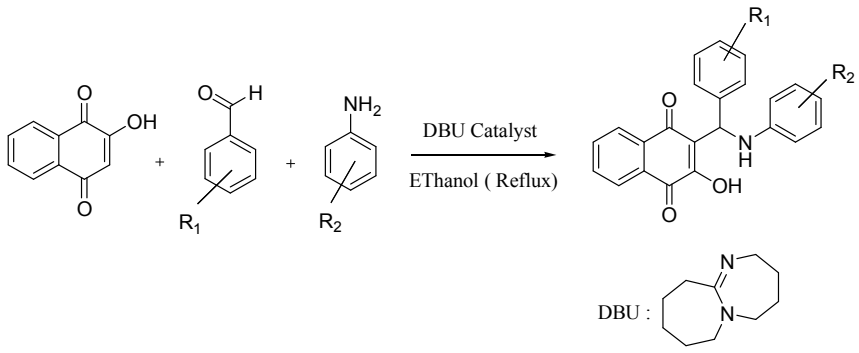
N-methyl- 2-pyrrolidonium hydrogen sulfat = 

۲. روشی موثر برای سنتز مشتقات پیرازولو تری آزولن ها با استفاده از واکنش چند جزئی و تک ظرفی بین مشتقات بنزآلدهید، اورازول و مالونونیتریل در حضور مایعات یونی بازی بعنوان کاتالیست ارائه می‌شود.



IL : 

۳. سنتز مشتقات مختلف هیدروکسیل نفتالن ۱و۴-دی اُن در حضور کاتالیست ۱و ۸-دی آزا بی سیکلو [۰و۴و۵]ان دک-۷-اِن (DBU) در شرایط رفلاکس با اتانول.



کلمات کلیدی : دی هیدرو پیرانو پیرازول [۲,۳-c]-۵- ان ، پیرازولو تری آزولن ، هیدروکسیل نفتالن ۱و۴-دی اُن، شرایط بدون حلال

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه ۱

۱- ۱- مایعات یونی..... ۲

۱- ۲- خواص فیزیکی مایعات یونی... ۵

۱-۲-۱-نقطه ذوب.... ۵

۱-۲-۲- پایداری حرارتی..... ۶

۱-۲-۳- گرانروی..... ۶

۱-۲-۴- چگالی..... ۶

۱-۲-۵- هدایت سنجی..... ۷

۱- ۳- مزایای استفاده از مایعات یونی در نقش حلال..... ۷

۱- ۴ - مزایای استفاده از مایعات یونی به عنوان کاتالیست..... ۸

۱-۵- تهیه مایعات یونی..... ۹

۱- ۶ - مایعات یونی در سنتزهای شیمی آلی..... ۱۱

۱-۶-۱- سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران در حضور مایع یونی ۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات ۱۱

۱-۶-۲- واکنش هک آلکن در حضور مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوئوروفسفات..... ۱۱

۱-۶-۳-α-اسیل اوکسی کربوکسی آمیدها توسط مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزافلورو فسفات در دمای اتاق..... ۱۲

۱-۶-۴- سنتز مشتقات ۲و۴- کوئینولین در حضور مایع یونی ۱-متیل ایمیدازولیوم تری فلوئورواستات..... ۱۲

۱-۶-۵- سنتز پراوادولین. ۱۳

۱-۶-۶- سنتز ایمیدازول ها..... ۱۳

۱-۶-۷- سنتز تک ظرفی ۲-استیریل کوئینازولین..... ۱۴

۱- ۶-۸- سنتز ۳-آمینو ایمیدازو [a-۲و۱] پیریدین..... ۱۴

۱- ۷- واکنش‌های چند جزئی..... ۱۵

۱-۷-۱- کاربرد های واکنش‌های چند جزئی..... ۱۵

۱-۷- ۱-۱- سنتز ۲-(آلکیل آمینو)-۵-{آلکیل [(۲-اکسو-۲-*H*-کرومن -۳-ایل) کربونیل] آمینو}-۳و۴-فوران دی کربوکسیلات ۱۵

۱- ۷-۱-۲- سنتز چهارجزئی دی هیدرو پیرانو پیرازول‌ها..... ۱۷

۱-۷-۱-۳ - سنتز چند جزئی بنزو [f] آزولن-۱- ان ها..... ۱۸

۱-۷-۱-۴ – سنتز مشتقات ۳و۳ –دی سیانو-*N*-آلکیل -۲-آریل پروپان آمید ۱۹

۱-۷ -۱-۵- سنتز مشتقات ۲-آمینو ۳-سیانو ۶,۵,۴,۱-تترا هیدروپیرانو [2,3-c] کینولین -۵- ان ۲۰

۱-۷-۱-۶- سنتز ′۲-(ایندول-۳-ایل)-۲-(اکسواسپیروایندولین)-۳و ′۴- پیران..... ۲۱

۱-۷-۱-۷- سنتز ۲-آمینو-۳-سیانو پیریدین ۲۲
۱-۸- در این کار تحقیقاتی ۲۳

فصل دوم: ۲۶
۲-۱- مشخصات مواد و دستگاهها ۲۷
۲-۲- روش تهیه مایع یونی ۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات ۲۷
۲-۳- بهینه سازی دمایی واکنش و مقدار مایع یونی ۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات ۲۷
۲-۴- روش کار عمومی برای تهیه مشتقات دی هیدرو پیرانو پیرازول [c-۲,۳]-۵- ان در حضور مایع یونی ۲-پیرولیدینیوم هیدروژن سولفات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق ۲۹
۲-۵- روش تهیه N- متیل-۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات ۳۲
۲-۶- روش کار عمومی برای تهیه مشتقات دی‌هیدروپیرانوپیرازول [c-۲,۳]-۵- ان در حضور مایع یونی N -متیل - ۲-پیرولیدینیوم هیدروژن سولفات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق ۳۲
۲-۷- اطلاعات طیفی برخی از مشتقات موجود در جدول ۳۴
۲-۸- روش سنتز مایع یونی بازی تحت عنوان۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات در دمای اتاق ۳۶
۲-۹- بهینه سازی دمایی واکنش و مقدار مایع یونی ۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات ۳۷
۲-۱۰- روش کار عمومی برای تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها در حضور مایع یونی ۲-هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق ۳۸
۲-۱۱- روش سنتز مایع یونی بازی تحت عنوان ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات در دمای اتاق ۴۰
۲-۱۲- روش کار عمومی برای تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها در حضور مایع یونی ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق ۴۰
۲-۱۳- اطلاعات طیفی مشتقات جدید ۴۳
۲-۱۳-۱- اطلاعات طیفی مربوط به ۷-آمینو-۱و۲و۳و۵-تتراهیدرو-۵-(۲- نیترو فنیل)-۱و۳-دی اوکسو-۲- فنیل پیرازولو [a-۱,۲] [۴و۲و۱] تری آزول-۶-کربونیتریل ۴۳
۲-۱۳-۲-اطلاعات طیفی مربوط به ۷-آمینو-۵-(۴-سیانو فنیل)-۱و۲و۳و۵-تتراهیدرو-۱و۳-دی اوکسو-۲- فنیل پیرازولو [a-۱,۲] [۴و۲و۱] تری آزول-۶-کربونیتریل ۴۳
۲-۱۳-۳-اطلاعات طیفی مربوط به ۷-آمینو-۱و۲و۳و۵-تتراهیدرو-۵-(۴- نیترو فنیل)-۱و۳-دی اوکسو-۲- فنیل پیرازولو[[a-۱,۲] [۴و۲و۱] تری آزول-۶-کربونیتریل ۴۴
۲-۱۴- تحقیقات متفرقه ۴۵
۲-۱۴-۱- بهینه سازی مقدار کاتالیست DBU در سنتز هیدروکسیل نفتالن ۱و۴-دی اُن ها تحت شرایط رفلاکس با اتانول ۴۵
۲-۱۴-۲- روش کار عمومی برای تهیه مشتقات هیدروکسیل نفتالن ۱و۴-دی ان در حضور کاتالیست DBU تحت شرایط رفلاکس با اتانول ۴۶
۲-۱۴-۳- اطلاعات طیفی مشتق جدید ۴۸

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری..... .... ۴۹

۳-۱- بررسی مایع یونی ۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات..... .... ۵۰

۳-۲- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات دی هیدرو پیرانو پیرازول [c-۲,۳]-۵- ان توسط مایع یونی ۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات..... ..... ۵۰

۳-۳- بررسی سنتز مشتقات دی هیدرو پیرانو پیرازول [c-۲,۳]-۵- ان چهار استخلافی توسط مایع یونی N-متیل-۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات..... ۵۴

۳-۴- کارایی و قلمرو روش کاربردی برای سنتز مشتقات دی هیدروپیرانوپیرازول [c-۲,۳] -۵- کربونیتریل..... ۵۴

۳-۵- نتایج طیف های ^{13}C NMR, ^{1}H NMR,FT- IR بعضی از ترکیبات جدید در (جدول ۲-۲) و(۲-۳)..... ۵۵

۳-۶-۱- نتایج طیفی مربوط به ۶-آمینو-۴-(۴- نیترو فنیل)-۳-متیل -۲و۴-دی هیدروپیرانو [c-۲,۳] پیرازول - ۵ -کربونیتریل ۵۶

۳-۶-۲- نتایج طیفی مربوط به ۶-آمینو-۴-(۲- نیترو فنیل)-۳-متیل -۲و۴- دی هیدروپیرانوپیرازول [c-۲,۳] -۵-کربونیتریل..... ۵۶

۳-۶-۳- اطلاعات طیفی مربوط به ۶-آمینو-۴-(۲-کلرو فنیل)-۳-متیل -۲و۴-دی هیدروپیرانوپیرازول [c-۲,۳] - ۵- کربونیتریل..... ۵۷

۳-۶- مکانیسم پیشنهادی تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها در حضور مایع یونی ۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات تحت شرایط دمای اتاق و بدون حلال..... ۵۸ ۶۰

۳-۷- نتایج سنتز مایع یونی ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات..... ۶۰

۳-۸- مکانیسم پیشنهادی برای تهیه مشتقات پیرازولوتری آزولن ها در حضور مایع یونی ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات تحت شرایط دمای اتاق و بدون حلال..... ۶۰

۳-۹- بررسی نتایج بدست آمده تهیه مشتقات پیرازولوتری آزولن ها در حضور مایعات یونی۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات و ۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق ۶۱ ۶۱

۳-۱۰- کارایی و قلمرو روش کاربردی برای سنتز مشتقات پیرازولو تری آزولن ها..... ۶۱

۳-۱۱- مزایای استفاده از مایعات یونی۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات و ۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات..... ۶۲

۳-۱۲- نتایج طیف های ^{13}C NMR, ^{1}H NMR,FT- IR ترکیبات جدید در جدول(۲-۵)و (۲-۶). ۶۳

۳ -۱۳-۱- -نتایج طیفی مربوط به ۷-آمینو-۱و۲و۳و۵-تتراهیدرو-۵-(۲- نیترو فنیل)-۱و۳-دی

اوکسو-۲- فنیل پیرازولو [a-۱,۲] [۴و۲و۱] تری آزول-۶-کربونیتریل.....
۶۵
۳-۱۳-۲- نتایج طیفی مربوط به ۷-آمینو-۵-(۴-سیانو فنیل)-۱و۲و۳و۵-تتراهیدرو-۱و۳-دی اوکسو-۲- فنیل پیرازولو [a-۱,۲] [۴و۲و۱] تری آزول-۶-کربونیتریل.....
۶۶
۳-۱۳- بررسی مکانیسم پیشنهادی برای تهیه مشتقات هیدروکسیل نفتالن ۱و۴-دی ان در حضور کاتالیست DBU تحت شرایط رفلاکس با اتانول.....
۶۶
۳-۱۴- نتیجه طیف‌های ^{13}C NMR, ^{1}H NMR,FT- IR ترکیب جدید در جدول(۲-۸)....
۶۷
۳-۱۵- مزایای سنتز ترکیبات در محیط بدون حلال.....
۶۷
۳-۱۶- نتیجه گیری.....
۶۸
۳-۱۷- تحقیقات آینده.....
۷۵
مراجع .....
ضمیمه ها .....

فهرست جدول ها

عنوان جدول	صفحه
جدول۲-۱: بهینه سازی مقدار کاتالیست مصرفی و دما در تهیه ۶-آمینو-۳-اتیل-۱و۴-دی هیدرو-۴-فنیل پیرانو [c-۲,۳] پیرازول -۵-کربونیتریل	۲۸
جدول ۲-۲: سنتزمشتقات دی هیدروپیرانوپیرازول در حضور مایع یونی۲- پیرولیدینیوم هیدروژن سولفات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق	۲۹
جدول ۲-۳: : سنتزمشتقات دیهیدروپیرانوپیرازول در حضور مایع یونی N-متیل - ۲-پیرولیدینیوم هیدروژن سولفات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق	۳۳
جدول ۲-۴: بهینه سازی مقدار کاتالیست مصرفی و دما در تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها	۳۸
جدول ۲-۵ : سنتز مشتقات پیرازولو تری آزولن ها درحضور مایع یونی ۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق	۳۹
جدول۲-۶: سنتز مشتقات پیرازولو تری آزولن ها درحضور مایع یونی ۳- هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق	۴۲
جدول۲-۷: بهینه سازی مقدار کاتالیست مصرفی در واکنش تهیه پیرازولو تری آزولن تحت شرایط رفلاکس با اتانول	۴۶
جدول۲-۸: تهیه مشتقات هیدروکسیل نفتالن ۱و۴-دی اوندر حضور کاتالیست DBU تحت شرایط رفلاکس با اتانول	۴۷
جدول۳-۱ : مقایسه بازده و زمان و شرایط انجام واکنش کاتالیستهای مختلف با مایع یونی N-متیل-۲-پیرولیدونیوم-هیدروژن سولفات در سنتز دی هیدرو پیرانو پیرازول [c-۲,۳]-۵- ان چهار استخلافی	۵۳

فهرست شکل ها

عنوان شکل	صفحه
شکل(۱-۱): برخی از کاتیون‌های مایعات یونی متداول	۲
شکل(۱-۲): برخی از آنیون‌های مایعات یونی متداول	۳
شکل(۱-۳): مایع یونی $[BMIm]BF_4$ بعنوان حلال و مایع یونی [BMIm]OH بعنوان کاتالیست	۳
شکل(۱-۴): نمونه ای از مایعات یونی اسیدی و بازی	۴
شکل(۱-۵): مراحل سنتز دی آلکیل ایمیدازولیوم هالید از ایمیدازول	۹
شکل(۱-۶) : سنتز مایع یونی۲- هیدروکسیل آمونیم فرمات	۹
شکل(۱-۷): سنتز مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزافلورو فسفات	۱۰
شکل(۱-۸) : مراحل سنتز مایع یونی با گروههای چندتایی از هیدروژن سولفیت	۱۰
شکل(۱-۹ : سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران	۱۱
شکل(۱-۱۰) : واکنش هک	۱۱
شکل(۱-۱۱) : واکنش اسیل اوکسی دار کردن آمیدها توسط مایع یونی $[bmim][PF_6]$	۱۲
شکل(۱-۱۲) : سنتز مشتقات ۲و۴- کینولین در حضور مایع یونی [Hmim]TFA	۱۲
شکل(۱-۱۳): سنتز پراودولین با استفاده از مایع یونی $[bmim][PF_6]$	۱۳
شکل(۱-۱۴) : سنتز ایمیدازولهای سه استخلافی	۱۳
شکل(۱-۱۵) : سنتز تک ظرفی ۲-استیریل کویئنازولین	۱۴
شکل(۱-۱۶) : سنتز ۳-آمینو ایمیدازو [a-۲و۱] پیریدین در [bmim]Br	۱۴
شکل(۱-۱۷): سنتز۲-(آلکیل آمینو)-۵-{آلکیل [(۲-اکسو-۲-*H*-کرومن -۳-ایل) کربونیل] آمینو}-۳و۴-فوران دی کربوکسیلات	۱۶
شکل(۱-۱۸) : مکانیسم پیشنهادی برای سنتز۲-(آلکیل آمینو)-۵-{آلکیل [(۲-اکسو-۲-*H*-کرومن -۳-ایل) کربونیل] آمینو}-۳و۴-فوران دی کربوکسیلات	۱۶
شکل(۱-۱۹) : : سنتز دی هیدروپیرانوپیرازول	۱۷
شکل(۱-۲۰) : مکانیسم پیشنهادی برای سنتز دی هیدروپیرانوپیرازول	۱۷
شکل(۱-۲۱) : سنتز بنزو [f] آزولن-۱- ان	۱۸
شکل(۱-۲۲) : مکانیسم پیشنهادی برای سنتز بنزو [f] آزولن-۱- ان ها	۱۸
شکل (۱-۲۳) : سنتز مشتقات ۳و۳ –دی سیانو-*N*-آلکیل -۲-آریل پروپان آمید	۱۹
شکل (۱-۲۴) : مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات ۳و۳ –دی سیانو-*N*-آلکیل -۲-آریل پروپان آمید	۱۹
شکل (۱-۲۵) : سنتز مشتقات ۲-آمینو ۳-سیانو ۶,۵,۴,۱-تترا هیدروپیرانو [۲,۳-c] کوئینولین -۵-ان	۲۰
شکل (۱-۲۶) : مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات ۲-آمینو ۳-سیانو ۶,۵,۴,۱-تترا هیدروپیرانو [۳,۲-c] کوئینولین -۵- ان	۲۰

شکل (۱-۲۷) : سنتز ′۲-(ایندول-۳-ایل)-۲-(اکسواسپیروایندولین)-۳و ′۴- پیران در حلال متانول در حضور تری اتیل امین در دمای اتاق ۲۱

شکل (۱-۲۸) : مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ′۲-(ایندول-۳-ایل)-۲- (اکسواسپیروایندولین)-۳ و ′۴- پیران در حلال متانول در حضور تری اتیل امین در دمای اتاق ۲۲

شکل (۱-۲۹) : سنتز ۲-آمینو-۳-سیانو پیریدین ۲۲

شکل (۱-۳۰) : مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ۲-آمینو-۳-سیانو پیریدین ۲۳

شکل (۱-۳۱) : سنتز مشتقات مختلف دی هیدرو پیرانو پیرازول [c-۲,۳]-۵- اُن در حضور کاتالیست ۲-پیرولیدینیوم هیدروژن سولفات ۲۳

شکل (۱-۳۲) : سنتز مشتقات مختلف دی هیدرو پیرانو پیرازول [c-۲,۳]-۵- اُن در حضور کاتالیست N - متیل- ۲-پیرولیدینیوم هیدروژن سولفات ۲۴

شکل (۱-۳۳): مشتقات مختلف پیرازولو تری آزولن هادر حضور کاتالیست۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات ۲۴

شکل (۱-۳۴): مشتقات مختلف پیرازولو تری آزولن هادر حضور کاتالیست-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات ۲۴

شکل (۱-۳۵) : سنتز مشتقات مختلف هیدروکسیل نفتالن ۱و۴-دی اُن ۲۵

شکل (۲-۱) : سنتز مایع یونی ۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات ۲۷

شکل (۲-۲) : بهینه سازی دماومقدارمایع یونی۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات برای تهیه ۶-آمینو- ۳ -اتیل-۱و۴-دی هیدرو-۴-فنیل پیرانو[c-۲,۳] پیرازول-۵ –کربونیتریل ۲۸

شکل(۲-۳) : سنتز مایع یونی N- متیل-۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات ۳۲

شکل(۲-۴) : تهیه مشتقات دی‌هیدروپیرانوپیرازول ۳۲

شکل(۲-۵) : تهیه مایع یونی ۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات ۳۷

شکل(۲-۶) : بهینه سازی دماومقدارمایع یونی۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات برای تهیه ۶-آمینو-۳-اتیل-۱و۴-دی هیدرو-۴-فنیل پیرانو[c-۲,۳] پیرازول-۵-کربونیتریل تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها ۴۱

شکل (۲-۷) : سنتز مایع یونی ۳-هیدروکسی پروپیل آمونیوم استات ۴۰

شکل (۲-۸): تهیه مشتقات پیرازولو تری آزولن ها ۴۱

شکل (۲-۹): سنتز مشتقات هیدروکسیل نفتالن ۱و۴-دی اُن ها تحت شرایط رفلاکس با اتانول ۴۵

شکل(۳-۱) : سنتز مایع یونی ۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات ۵۱

شکل(۳-۲) : مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات دی هیدرو پیرانو پیرازول [c-۲,۳]-۵- ان ۵۲

شکل(۳-۳) : سنتز مایع یونی N- متیل-۲-پیرولیدونیوم هیدروژن سولفات ۵۴

شکل (۳-۴) : مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات پیرازولو تری آزولن ها در حضور مایع یونی ۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم فرمات ۶۰

شکل (۳-۵) : مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات هیدروکسیل نفتالن ۱و۴-دی ان ۶۶

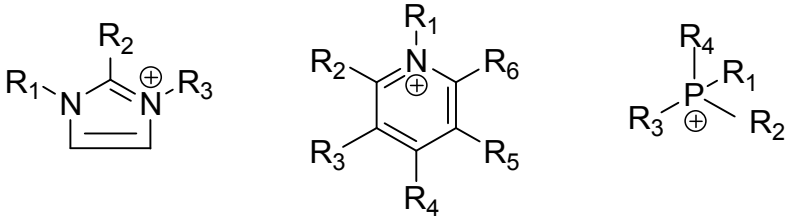
فصل اول

مقدمه

۱-۱- مایعات یونی[1]

مایعات یونی به صورت شبکه‌های سه بعدی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها هستند که با نیروهایی جاذبه ضعیف به هم متصل می‌شوند. مهمترین ویژگی کاتیون این ترکیبات تقارن کم و تمرکز ضعیف بار مثبت است که مانع از تشکیل یک شبکه کریستالین منظم و کاهش نقطه ذوب نمک به وجود آمده می شود. این موضوع باعث فراهم شدن محیط مایع غیر آبی در دمای پایین (نه صرفا دمای محیط) و در نتیجه امکان انجام واکنش‌های متعدد در آنها می‌شود [۱]. از سوی دیگر مایعات یونی در فرآیندهای صنعتی به روش‌های تولید تکرارپذیر از این حلال‌ها با خلوص بسیار بالا و همچنین روش‌های سریع ارزیابی درصد خلوص آنها نیاز دارند[۲]. امروزه دستیابی به روش‌های سنتزی با خلوص بالا یکی از عوامل تاثیر گذار بر توسعه کاربرد مایعات یونی به شمار می رود [۳].

مایعات یونی دسته جدید و گسترده ای از نمک های آلی- معدنی هستند که دارای کاتیون های آلی شامل نمک‌های آمونیوم، فسفونیوم، پیریدینیوم و به ویژه نمک‌های ایمیدازولیوم با گروه بی شماری از آنیون‌ها شامل ایزوسیانات ها، هگزا فلوئور فسفات ها و... می‌باشند. نمونه ای از کاتیون ها در شکل (۱-۱) و نمونه ای از آنیون های مایعات یونی در شکل (۱-۲) نشان داده شده است [۴].



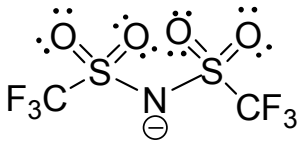
فسفونیوم پیریدینیوم ایمیدازولیوم

شکل (۱-۱) : برخی از کاتیون‌های مایعات یونی متداول

[1]- Ionic liquids

$[SCN]^-$ PF_6^- BF_4^-

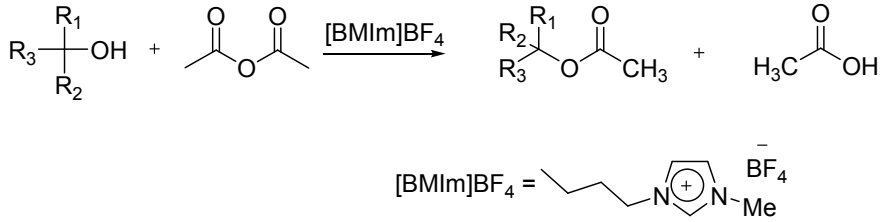
ایزوسیانات هگزا فلوئور فسفات تترافلوئورو بورات

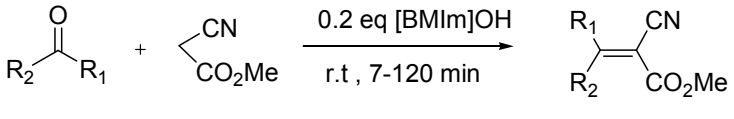


بیس (تری فلوئوروم اتیل سولفونیل) ایمید

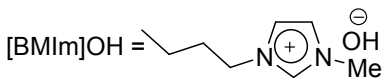
شکل (۱-۲) : برخی از آنیون‌های مایعات یونی متداول

این مایعات به طور گسترده به عنوان کاتالیست و حلال برای واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شوند. در شکل (۱-۳) مایع یونی $[BMIm]BF_4$[۲] بعنوان حلال و مایع یونی $[BMIm]OH$[۳] بعنوان کاتالیست نشان داده شده است[۵و۶].





R_1, R_2 =Ar,H, Alkyl

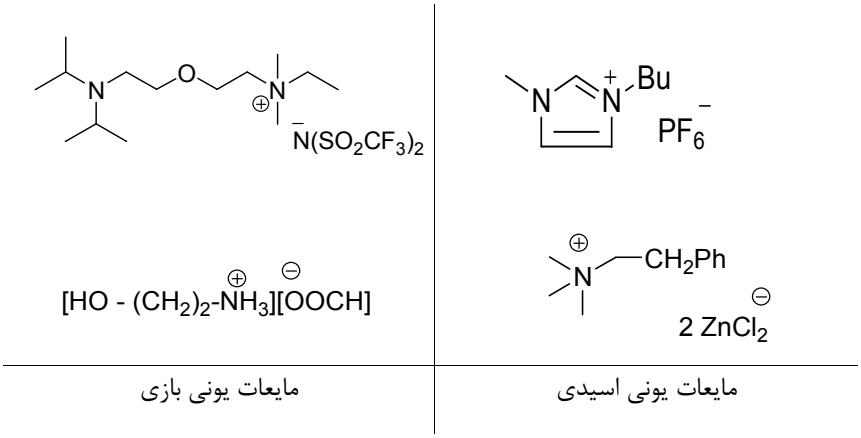


شکل (۱-۳) : مایع یونی $[BMIm]BF_4$ بعنوان حلال و مایع یونی $[BMIm]OH$ بعنوان کاتالیست

[2] -1-Butyl-3- methylimidazolium tetrafluoroborate
[3] -1-Butyl-3-methylimidazolium hydroxide

مایعات یونی بطور فزاینده‌ای در علم جداسازی به عنوان فازهای ساکن در کروماتوگرافی گازی کاربرد دارند[۷].

تاکنون مایعات یونی با گروه‌های عاملی اسیدی یا بازی متنوع تهیه گردیده اند. شکل (۱-۴) نمونه ای از مایعات یونی اسیدی و بازی را نشان می دهد.



شکل (۱-۴) : نمونه ای از مایعات یونی اسیدی و بازی

پیش از کاربرد یک حلال جدید در صنعت، داشتن آگاهی از خواص فیزیکی و شیمیایی آن ضروری می‌باشد. اگر حلالی به عنوان یک حلال سبز استفاده می‌شود، باید مزایای تعریف شده‌ای داشته باشد. خواص فیزیکی مناسب نظیر گرانروی پایین جهت سهولت اختلاط، چگالی بالا در مقایسه با سایر سیالات جهت استفاده در فرایند استخراج، هزینه پایین، بازیافت آسان و خواص شیمیایی نظیر حلالیت بالا برای مواد مختلف و پایداری فراوان در مقابل عوامل محیطی مهمترین عوامل تشویق برای استفاده از این ترکیبات به عنوان یک حلال جایگزین و مناسب است. خواص فیزیکی نظیر نقطه ذوب و جوش، چگالی و گرانروی مرتبط با اجزای مهندسی و مکانیکی یک فرایند خواهد بود.. خواص شیمیایی از قبیل قطبیت و توانایی دهندگی و گیرندگی پیوند هیدروژنی تأثیر به سزایی در حلالیت، ثابت ها ی تقسیم و سرعت واکنش‌های شیمیایی دارند. روشهای متعدد و ثبت شده ای در خشک کردن حلالهای آلی وجود دارد در حالیکه در فرایند مشابه برای خشک کردن مایعات یونی گزارش خاصی وجود ندارد[۸].