بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه سمنان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

سنتز مشتقات بیس‌ایندولیل‌متان با استفاده از نانوذره‌ی مغناطیسی و مایع یونی اسیدی

استاد راهنما:

دکتر اسکندرکلوری

استاد مشاور:

دکتر فیروزه نعمتی

نگارش:

سیدامین شبیری

مهر ۱۳۹۳

دانشگاه سمنان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

سنتز بیس‌ایندولیل‌متان‌ها با استفاده از نانوذره‌ی مغناطیسی و مایع یونی اسیدی

نگارش:

سیدامین شبیری

در تاریخ ۹۳/۷/۲۲ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

۱. استاد راهنما	دکتر اسکندر کلوری
۲. استاد مشاور	دکتر فیروزه نعمتی
۳. استاد داور داخلی	دکتر مهدی صالحی
٤. استاد داور داخلی	دکتر علی عموزاده

تقدیم به:

تقدیم با بوسه بر دستان پدرم:

به او که نمی دانم از بزرگی اش بگویم یا مردانگی سخاوت، سکوت، مهربانی و .....

پدرم راه تمام زندگیست

پدرم دلخوشی همیشگیست

تقدیم به مادر عزیزتر از جانم:

مادرم هستی من ز هستی توست تا هستم و هستی دارمت دوست

غمگسار جاودانی مادر است

چشم سار مهربانی مادر است

سپاس‌گزاری:

سپاس و ثنا یگانه خالقی را که ذرات وجودم در تلالو حضورش نورانی می‌شود و نگاه خسته‌ام از جوشش مهرش جان می‌گیرد. سپاس می‌گویم هم او را که یگانه‌ترین در عظمت و تنهاترین در اوج و پاک‌ترین در وجود است.

از استاد راهنمای بزرگوارم آقای دکتر کلوری که در طول این مدت صبورانه و دلسوزانه مرا در جهت رشد علمی راهنمایی کردند کمال تشکر را دارم و مرا همین بس که شاگردی در محضر این بزرگوار تا پایان عمر باشم.

از استاد مشاور گرامی خانم دکتر فیروزه نعمتی و نیز معاونت محترم موسسه پژوهشی رنگ و پوشش آقای دکتر بهزاد شیرکوند و تمامی دوستانی که در طول این دوره مرا در دستیابی به اهداف تحصیلی همراهی کردند سپاسگزارم.

و در نهایت سپاسی بی‌شائبه دارم از خانواده عزیزم پدر و مادر و خواهر و برادر مهربانم که همواره مشوق اصلی من در تمام دوران تحصیل بودند و موفقیت خود را از آغاز دوره تحصیل تاکنون مرهون زحمات بی‌دریغ آنها هستم.

چکیده

ترکیبات هتروسیکل ترکیبات بسیار مهمی در شیمی آلی محسوب می‌شوند و بسیاری از آن‌ها خواص دارویی و بیولوژیکی دارند. عمده مقالات انتشار یافته در حوزه‌ی شیمی آلی مربوط به ترکیبات هتروسیکلی است. در این پروژه بیس‌ایندولیل‌متان‌ها به عنوان یکی از ترکیبات هتروسیکلی مهم توسط دو نوع متفاوت کاتالیزور سنتز شده است. روش‌های بسیاری برای سنتز بیس‌ایندولیل‌متان‌ها گزارش شده است، اما در پاره‌ای از موارد این روش‌ها از یک یا بیشتر از یک عیب مانند گرانی و سمی بودن کاتالیزور و استفاده از حلال‌های آلی فرار رنج می‌برند. در این پروژه از کاتالیزور مایع یونی جدید و سولفونیک اسید تثبیت شده بر نانو ذره مغناطیسی به عنوان کاتالیزوری ناهمگن و قابل بازیافت و سازگار با محیط زیست در شرایطی ملایم در حلال اتانول استفاده شده است. رویه سنتز در هر دو روش مورد بررسی قرار گرفته است و با یکدیگر مقایسه شده است. روش تهیه بیس ایندولیل متان‌ها بر اساس واکنش تراکمی بین ایندول و بنزآلدهید می‌باشد.

واژه‌های‌کلیدی: بیس‌ایندولیل‌متان، مایع یونی، شیمی سبز، نانو ذرات مغناطیسی، سولفونیک اسید تثبیت شده بر نانو ذره مغناطیسی

فهرست مندرجات

فصل اول مقدمه و مروری بر کارهای گذشته ۱

۱-۱ شیمی سبز ۲

۱-۱-۱ مزایای شیمی سبز ۲

۱-۱-۲ اصول شیمی سبز ۲

۱-۲ مایع یونی ۵

۱-۲-۱ سنتز مایعات یونی ٦

۱-۲-۲ کاربردها ۷

۱-۲-۲-۱ مایعات یونی به عنوان کاتالیزور ۳

۱-۲-۲-۲ مایعات یونی به عنوان کوکاتالیزور ۷

۱-۲-۲-۳ مایعات یونی به عنوان حلال ۷

۱-۳ کاتالیزر ۸

۱-۳-۱ کاتالیزرهای ناهمگن ۸

۱-۳-۲ کاتالیزرهای همگن ۸

۱-۳-۳ کاتالیزور بر پایه نانومواد ۸

۱-۳-٤ نانوذرات عامل دار شده ۹

۱-۳-۵ سنتز نانوذرات عامل دار شده به عنوان کاتالیزور ۹

۱-۳-٦ سنتز نانوذرات مغناطیسی ۱۰

۱-۳-٦-۱ هم رسوبی ۱۰
۱-۳-٦-۲ تخریب حرارتی ۱۰
۱-۳-٦-۳ میکروامولسیون ۱۰
۱-۳-٦-٤ سنتز پاشش شعله ۱۰
۱-۳-۷ کاربردها ۱۱
۱-۳-۸ تعیین خواص ۱۱
۱-٤ هتروسیکل‌ها ۱۲
۱-٤-۱ دسته بندی هتروسیکل‌ها ۱۲
۱-٤-۱-۱ هتروسیکل‌های غیرآروماتیک ۱۲
۱-٤-۱-۲ هتروسیکل‌های آروماتیک ۱۲
۱-٤-۲ برخی از کاربردهای ترکیبات هتروسیکل ۱۳
۱-٤-۳ ایندول ۱۳
۱-٤-۳-۱ روش‌های سنتز ۱٤
۱-٤-۳-۲ برخی از واکنش‌های شمیایی مهم ایندول ۱٤
۱-٤-۳-۳ برخی از مشتقات داروئی ایندول ۱٤
۱-٤-۳-٤ بیس ایندولیل متان‌ها ۱٦
۱-٤-۳-٥ خواص ضد سرطانی و داروئی بیس ایندولیل متان‌ها ۱٦
۱-٤-٤ مروری بر گزارشات سنتز بیس ایندولیل متان‌ها ۱٦
۱-٤-٤-۱ سنتز بیس‌ایندولیل‌متان‌ها با استفاده از کاتالیزور PVPP.OTf ۱٦
۱-٤-٤-۲ سنتز بیس‌ایندولیل‌متان‌ها با استفاده از سبوس برنج سولفونه شده ۱۷

۱-٤-٤-۳ سنتز بیس‌ایندولیل‌متان‌ها با استفاده از $BF_3.Et_2O$ ۱۷

۱-٤-٤-٤ سنتز بیس‌ایندولیل‌متان در حضور هترو پلی اسید ($H_3PW_{12}O_{40}$) ۱۸

۱-٤-٤-۵ سنتز بیس‌ایندولیل‌متان با استفاده از مولکول ید ۱۸

۱-٤-٤-٦ سنتز بیس‌ایندولیل متان با استفاده از اکسید آلومینیوم اسیدی در شرایط مایکروویو ۱۹

۱-٤-٤-۷ سنتز بیس‌ایندولیل‌متان به وسیله مایع یونی تری اتیل آمونیوم دی هیدروژن فسفات ۱۹

۱-٤-٤-۸ سنتز بیس‌ایندولیل و تریس‌ایندولیل‌متان در حضور زیرکونیوم تتراکیس دودسیل سولفات .. ۲۰

۱-٤-٤-۹ سنتز بیس‌ایندولیل‌متان در حضور پنتا فلوئورو فنیل آمونیوم تریفلات ۲۰

۱-٤-٤-۱۰ سنتز بیس‌ایندولیل‌متان‌ها با استفاده از سیلیکا ژل به عنوان سطحی فعال و قابل بازیافت .. ۲۱

فصل دوم بخش تجربی

۲-۱ مقدمه ۲۲

۲-۱-۱ کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) ۲۲

۲-۱-۲ ورقه‌های TLC ۲۳

۲-۲-۱ اسپکتروسکوپی مادون قرمز (IR) ۲۳

۲-۲-۲ طیف سنجی (^1HNMR) ۲۳

۲-۳ کاتالیزرها و واکنش‌دهنده‌ها ۲۳

۲-٤ تهیه‌ی مایع یونی $C_6H_{16}ClNO_{15}S_4$ ۲٤

۲-۵ روش عمومی سنتز بیس ایندولیل متان‌ها با استفاده از کاتالیزور مایع یونی ۲٤

۲-۵-۱ تهیه ترکیب بیس ایندولیل پارا کلرو فنیل متان ۲۵

۲-٦ بهینه‌سازی شرایط واکنش برای سنتز مشتقات بیس‌ایندولیل‌متان با استفاده از کاتالیزور مایع یونی ... ۲۵

۲-٦-۱ تعیین مقدار کاتالیزر ۲٦

۲-٦-۲ بررسی اثر حلال ۲٦

۲-۷ تهیه مشتقات بیس ایندولیل متان در شرایط بهینه توسط کاتالیزور مایع یونی ۲۷

۲-۸ مکانیسم پیشنهادی واکنش سنتز بیس ایندولیل متان‌ها با استفاده از کاتالیزور مایع یونی ۳۱

۲-۹-۱ تهیه‌ی نانوذره مغناطیسی γ-Fe_2O_3 ..... ۳۲

۲-۹-۲ تهیه‌ی نانوذره مغناطیسی عامل‌دارشده با گروه سولفونیک اسید (γ-Fe_2O_3-SO_3H) ۳۲

۲-۱۰ روش عمومی سنتز بیس ایندولیل متان‌ها با استفاده از نانوکاتالیزور مغناطیسی γ-Fe_2O_3-SO_3H ۳۳

۲-۱۰-۱ تهیه ترکیب بیس ایندولیل پارا نیترو فنیل متان با استفاده از نانوکاتالیزور مغناطیسی γ- Fe_2O_3- SO_3H ۳۳

۲-۱۱ بهینه‌سازی شرایط واکنش برای سنتز مشتقات بیس ایندولیل متان با به کارگیری از نانوکاتالیزور γ-Fe_2O_3-SO_3H ۳٤

۲-۱۱-۱ تعیین مقدار کاتالیزور ۳٤

۲-۱۱-۲ بررسی اثر حلال ۳۵

۲-۱۲ تهیه مشتقات بیس ایندولیل متان در شرایط بهینه توسط نانوکاتالیزور γ-Fe_2O_3-SO_3H ۳۵

۲-۱۳ سنتز بیس ایندولیل فنیل متان با استفاده نانوکاتالیزور مغناطیسی بازیافتی ۳۸

۲-۱٤ مکانیسم پیشنهادی سنتز بیس ایندولیل متان‌ها با استفاده از نانوکاتالیزور γ-Fe_2O_3-SO_3H ۳۹

فصل سوم بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱ ارزیابی روش‌های بکار گرفته شده در تحقیق حاضر ٤۱

۳-۱-۱ کاتالیزور مایع یونی ٤۱

۳-۱-۲ نانو کاتالیزور مغناطیسی γ-Fe_2O_3-SO_3H ٤۱

۳-۲ مقایسه روش‌های سنتز بیس ایندولیل متان ٤۲

۳-۳ نتیجه گیری ٤٣
۳-٤ پیشنهادها ٤٤

فهرست جدول‌ها

جدول (۲-۱): اثر مقادیر مختلف مایع یونی بر واکنش تهیه بیس ایندولیل متان ۲۶

جدول (۲-۲): اثر حلال‌های مختلف بر واکنش بیس ایندولیل متان با مایع یونی ۲۶

جدول (۲-۳): سنتز مشتقات بیس‌ایندولیل‌متان با استفاده از کاتالیزر مایع یونی ۲۸

جدول (۲-۲): اثر مقادیر مختلف نانوکاتالیزور γ-Fe_2O_3-SO_3H بر واکنش بیس ایندولیل متان... ..... ۳۴

جدول (۲-۵): اثرحلالهای مختلف بر واکنش بیس ایندولیل متان با کاتالیزور ناهمگن ۳۵

جدول (۲-۶): سنتز مشتقات بیس‌ایندولیل‌متان با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اسیدی ۳۷

جدول (۲-۷): فعالیت کاتالیزور در هر مرحله از تهیه بیس ایندولیل متان در اتانول.. ..... ۳۹

جدول (۳-۱): مقایسه روش‌های سنتز بیس ایندولیل متان.... ..... ۴۲

جدول (۳-۲): مقایسه کمی دو روش اتخاذ شده در تحقیق ۴۳

فهرست طیف‌ها

طیف شماره ۱: IR بیس‌ایندولیل‌متان ٤٥

طیف شماره ۲: ^{1}HNMR بیس‌ایندولیل‌متان ٤٦

طیف شماره ۳: IR بیس ایندولیل پارا متوکسی فنیل متان ٤٨

طیف شماره ٤: IR بیس(۲- متیل -۳- ایندولیل)فنیل متان ٥٠

طیف شماره ٥: IR بیس ایندولیل پارا کلرو فنیل متان ٥٢

طیف شماره ٦: ^{1}HNMR بیس ایندولیل پارا کلرو فنیل متان ٥٣

طیف شماره ۷: IR بیس ایندولیل -۲- کلرو فنیل متان ٥٥

طیف شماره ۸: IR بیس ایندولیل پارا متیل فنیل متان ٥٧

طیف شماره ۹: ^{1}HNMR بیس ایندولیل پارا متیل فنیل متان ٥٨

طیف شماره ۱۰: IR بیس ایندولیل ارتو متوکسی فنیل متان ٦٠

طیف شماره ۱۱: IR بیس ایندولیل -۳- اتوکسی -٤- هیدروکسی فنیل متان ٦٢

طیف شماره ۱۲: ^{1}HNMR بیس ایندولیل -۳- اتوکسی -٤- هیدروکسی فنیل متان ٦٣

طیف شماره ۱۳: IR بیس(۲-متیل-۳- ایندولیل) پارا متیل فنیل متان ٦٥

طیف شماره ١٤: IR بیس ایندولیل متا هیدروکسی فنیل متان ٦٧

طیف شماره ۱٥: IR بیس(۲-متیل-۳- ایندولیل) پارا نیترو فنیل متان ٦٩

طیف شماره١٦: IR بیس ایندولیل پارا هیدروکسی فنیل متان ۷۱

طیف شماره ۱۷: IR بیس ایندولیل پارا نیترو فنیل متان ۷۳

طیف شماره ۱۸: IR بیس ایندولیل متا نیترو فنیل متان ۷٥

طیف شماره ۱۹: IR بیس (۲-متیل-۳- ایندولیل) -۳- اتوکسی -٤- هیدروکسی فنیل متان ۷۷

فصل اول

مقدمه

بیس‌ایندولیل‌متان‌ها به عنوان اسکلت اصلی در طراحی و سنتز بسیاری از داروها و ترکیبات فعال بیولوژیکی نقش مهمی را ایفا می‌کنند. اخیرا تاکید علم و فن‌آوری بیشتر در راستای استفاده از فرآیندها و منابع مناسب، آسان و سازگار با محیط زیست می‌باشد و شیمیدان‌ها سعی در اصلاح برخی از واکنش‌ها در راستای کاهش هزینه‌ها و کاهش مشکلات ناشی از آلودگی محیط زیست دارند. به همین علت استفاده از کاتالیزورهای غیرسمی و حذف حلال‌های سمی در واکنش‌های آلی از مهم‌ترین زمینه تحقیقات می‌باشد. البته اغلب دانشمندان سعی در استفاده از روش‌های شیمیایی سالم و مقرون به صرفه از لحاظ اقتصادی که قابل اجرا در صنعت و همچنین در مقیاس بزرگ باشد را نیز دارند. بنابراین در این پایان نامه نیز سعی شده است روش‌هایی برای سنتز به کار گرفته شود که این ویژگی‌ها را داشته باشد. سنتز این ترکیبات در شرایط کاملا ملایم انجام شده است. دو کاتالیزور برای سنتز بیس ایندولیل متان‌ها در نظر گرفته شده است. کاتالیزور اول مایع یونی که یک کاتالیزوری سبز است و همگن نیز می‌باشد، کاتالیزور دوم، γ-Fe_2O_3-SO_3H، کاتالیزری ناهمگن است. مایعات یونی با شیمی سبز بسیار آمیخته هستند لذا در ابتدا به اختصار به شیمی سبز می‌پردازیم.

۱- ۱ شیمی سبز

بی گمان هر اندازه که بتوان از بکارگیری مواد شیمیایی خطرناک پرهیز کرد یا از رها شدن این گونه مواد در طبیعت جلوگیری کرد، به سلامت خود و محیط زیست کمک کرده‌ایم. در راستای کاهش آسیب‌ها به آدمی و محیط زیست، امروزه رویکردی ارائه شده است با عنوان شیمی سبز یا شیمی تجدید پذیر که عبارت است از: طراحی فراورده‌ها و فرایندهای شیمیایی که بکارگیری و تولید مواد زیان آور برای سلامت آدمی و محیط زیست را کاهش می‌دهد یا از بین می‌برد.

اصطلاح شیمی سبز توسط پائول آناستاس[۱] در سال ۱۹۹۱ معرفی شد، اما اصل این مفهوم توسط ترور کلتز[۲] در سال ۱۹۷۸ پیشنهاد گردید که به موجب آن تحقیق برای جایگزین کردن فرآیندها و مواد کم خطر بجای فرآیندها و مواد زیان آور شروع شد [۱].

۱-۱-۱ مزایای شیمی سبز

شیمی سبز موضوعی است بین المللی زیرا پراکنده شدن آلودگی‌ها و سموم پیامدهای جهانی دارد بطور مثال نشت بنزین که در سال ۲۰۰۵ در چین براثر واژگونی کشتی‌های بنزین اتفاق افتاد که آب آشامیدنی میلیون‌ها نفر را آلوده کرد و این آب آلوده بطرف شرقی‌ترین بخش روسیه جاری شد. بنا به اظهارات دانشمندان انگیسی ایجاد نکردن آلودگی یکی از دلایلی است که ممالک در حال رشد به دنبال استفاده از شیمی سبز می‌باشند و دلیل دیگر عدم توانایی چنین ممالکی در پرداخت روز افزون بهای گزاف مواد پتروشیمی است.

استفاده از شیمی سبز بطور کلی با کاستن مخارج همراه است و از بین بردن پسماندهای شیمیایی جزئی از آن است و نیز پیامدها و اثرات منفی زیست محیطی را به حداقل می‌رساند این دو عامل، رقابت پذیری بیشتری برای کمپانی‌ها ایجاد می‌نماید. شیمی سبز کره زمین را تمیزتر و ایمن‌تر می‌نماید [۲].

۱-۱-۲ اصول شیمی سبز

پائول آناستاس و جان وارنر[۳] و همچنین سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا قواعدی را مطرح کردند که از آن‌ها این ۱۲ اصل شیمی سبز حاصل شد [۳]:

اصل اول: پیشگیری به جای درمان

---

[1] .Paul Anastas
[2] .Trevor Kletz
[3] .Jhon Warner

بهتر است از تولید مواد زائد و ضایعات به هر شکل و اندازه و ایجاد مخاطرات برای انسانها و محیط زیست به هر میزان پیشگیری کنیم تا اینکه در صدد تمیز کردن پسماندهای تولیدی و مداوای انسانها و محیط آسیب دیده باشیم.

اصل دوم: اقتصاد اتمی

روش‌ها و فرآیندهای تولیدی باید به گونه‌ای طراحی شوند که بیشترین بهره‌وری در تبدیل همه مواد اولیه به محصول نهایی به دست آید.

اصل سوم: سنتز مواد با کمترین مخاطرات

تا حد امکان روش‌ها و فرایندهای تولیدی مصنوعی باید به گونه‌ای طراحی شوند که مواد اولیه مصرفی و محصولات تولیدی برای سلامتی انسان و محیط زیست کاملا بی‌خطر یا کمترین خطر را داشته باشند.

اصل چهارم: طراحی مواد شمیایی ایمن‌تر

مواد شیمیایی بایستی به گونه‌ای طراحی شوند که ضمن اثر گذاری و انجام وظیفه مورد نظر کمترین میزان سمیت و آلودگی را داشته باشند.

اصل پنجم: حلال‌ها و مواد جانبی ایمن‌تر

ضرورت استفاده از مواد جانبی (مانند حلال‌ها، مواد جدا کننده، و ...) در فرایندها بایستی تا حد امکان از بین برده شود و در مواردی که ضرورت دارد از مواد جانبی ایمن و غیر مضر استفاده شود.

اصل ششم: طراحی برای بهره وری انرژی

میزان انرژی مورد نیاز فرایندهای شمیایی و تبعات زیست محیطی و اقتصادی آن بایستی تشخیص داده شده و به حداقل برسد. در صورت امکان روش‌ها به گونه‌ای طراحی شوند که فرایندها در دمای محیط و فشار اتمسفری انجام گیرند

اصل هفتم: استفاده از مواد اولیه تجدید پذیر

اگر از نظر فنی و اقتصادی امکان پذیر باشد، بایستی از مواد اولیه تجدید پذیر استفاده گردد.

اصل هشتم: کاهش مشتقات

تولید مشتقات میانی و غیر ضروری باید به حداقل برسد یا در صورت امکان حذف گردد، زیرا تولید مراحل میانی نیاز به مواد و انرژی داشته و تولید ضایعات را به دنبال دارد.

اصل نهم: استفاده از کاتالیزرها

استفاده از واکنش دهنده‌های کاتالیزری (با انتخاب پذیری هر چه بیشتر) به مراتب بر استفاده از واکنش دهنده موازنه‌ای ارجحیت دارد.

اصل دهم: طراحی به منظوره تجزیه
محصولات شمیایی بایستی به گونه‌ای طراحی گردند که در نهایت پس از انجام وظیفه به موادی بی خطر و غیر مضر برای محیط زیست تجزیه شوند.

اصل یازدهم: تجزیه و تحلیل به موقع برای کنترل و پیشگیری از آلودگی
روش‌های سیستماتیک تجزیه و تحلیل اطلاعات بایستی به نحو مطلوبی توسعه یابند تا بتوان به کمک آن‌ها به موقع و هم زمان فرایند تولید را رصد و کنترل نموده، از تولید مواد خطر ساز جلوگیری نمود.

اصل دوازدهم: شیمی ایمن تر برای پیشگیری از حادثه
نوع، فرم و حالت موادی که در یک فرایند شمیایی استفاده می‌شوند بایستی به گونه‌ای انتخاب شوند که ریسک مخاطرات و حوادث شمیایی (انفجار و آتش سوزی و ...) به حداقل برسد.

نمونه‌هایی از دستاوردهای شیمیدان‌های سبز به شرح زیر می‌باشد:

۱- سوخت‌های جایگزین سوخت‌های فسیلی
۲- تهیه پلاستیک‌های سبز و تجزیه پذیر
۳- باز طراحی واکنش‌های شیمیایی

با توجه به اهداف فوق پروژه های سبز آغاز شد و با تلاش مستمر امید آن می‌رود که این فعالیت‌ها مستمر و مداوم بوده تا در پاکیزگی این کره خاکی قدمی برداشته باشیم [۳].

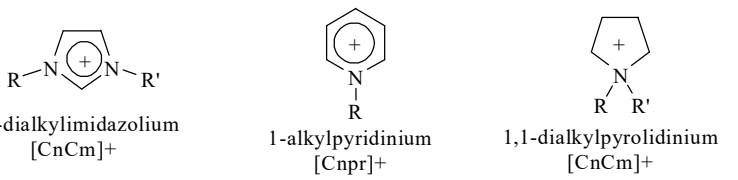
۱-۲ مایع یونی

مبحث مایعات یونی توجهات زیادی را به خود معطوف ساخته است زیرا این مبحث با شیمی سبز توام است، مایعات یونی جایگزین مناسبی برای حلال‌های فرار اند که به آسانی در محیط پراکنده می‌شوند. اصطلاح مایع یونی به نمک‌هایی اتلاق می‌شود که نقطه ذوب آن‌ها کمتر از دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰ است. به طور کلی پیوندهای یونی از نیروهای واندروالسی بسیار قوی‌تر هستند. به همین دلیل اغلب نمک‌ها (به جز مایعات یونی) تمایل دارند تا در دماهای بسیار بالا ذوب شوند. به این مواد الکترولیت مایع، سیالات یونی و نمک‌های مایع نیز گفته می‌شود و همچنین برخی از آن‌ها نقطه ذوب کمتر از $^{\circ}C$ ۲۵ دارند. این قبیل نمک‌ها دارای کاتیون‌های آمونیوم یا فسفونیوم بسیار حجیم و نامتقارن هستند که همین امر مسبب کاهش شدید برهمکنش-ها بین مراکز مثبت و منفی می‌شود و در نتیجه این نمک‌ها در دمای اتاق مایع‌اند.

کشف اولین مایع یونی در سال ۱۸۸۸ توسط گابریل[1] انجام گرفت. ترکیبی که او سنتز کرده اند اتانول آمونیوم نیترات بود. نقطه ذوب آن ۵۰ تا $^{\circ}C$ ۵۲ است. سنتز اولین مایع یونی که در دمای اتاق، مایع است توسط والدن[2] در سال ۱۹۱٤ انجام گرفت. مایعات یونی زیادی بر پایه کاتیون‌های آمونیومی مانند آلکیل ایمیدازول و آلکیل پیریدینیوم سنتز شده اند و در دهه ۷۰ توسعه این مایعات یونی با کاتیون‌های مذکور انجام شد. ویژگی مهمی که در این نمک‌ها و سایر نمک‌ها مشاهده می‌شود، تغییر خواص فیزیکی مثل ویسکوزیته، نقطه ذوب و ... با تغییر استخلاف آلکیل است. در حقیقت تغییر اندازه کاتیون یا آنیون می‌تواند منجر به تغییر خواص شود [٤].

استفاده از مایعات یونی رو به رشد است به سبب مزیت‌های فراوانی که دارند، آن‌ها اغلب بی رنگ هستند و ویسکوزیته کمی دارند. فشار بخار بسیار کم و در نتیجه فراریت کم که باعث شده جایگزین مناسبی برای بسیاری از حلال‌های فرار باشند. حلال مناسبی برای طیف گسترده‌ای از مواد آلی و معدنی هستند و امتزاج پذیری خوبی با بسیاری از حلال‌های آلی دارند. همچنین دو جزیی بودن این ترکیبات باعث می‌شود با تغییر یکی از اجزا خواص را کنترل کنیم و به خاصیت دلخواه خود برسیم. در ضمن تهیه آن‌ها از مواد معمول امکان پذیر و ساده است [۵].

[1] .Gabriel
[2] .Waldein



شکل (۱-۱) چند نمونه از کاتیون‌های رایج مایعات یونی

۱-۲-۱ سنتز مایعات یونی

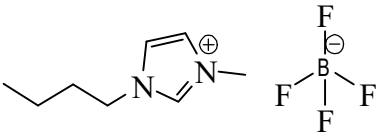
تهیه مایعات یونی حتی در مقیاس انبوه نیز معمولا مشکل نیست، مایعات یونی را اغلب می‌توان تا مدت-های طولانی نگهداری کرد. دو روش عمده برای تهیه مایعات یونی وجود دارد.

۱. متاتسیس نمک هالید، به عنوان مثال AgCl، NaBr و... .

۲. واکنش خنثی‌سازی اسید و باز

متاتسیس واکنشی است که در آن اجزای دو گونه با یکدیگر تعویض می‌شوند از این واکنش در سال ۱۹۹۲ برای تهیه مایع یونی ۱- اتیل -۳- متیل ایمیدازولیم تترا فلوئورو بورات[1] استفاده شد. متاتسیس [emim][Cl] با $Ag[BF_4]$ در متانول. این نمک نقطه ذوب $12\ ^{\circ}C$ دارد.

نمک مونو آلکیل آمونیوم نیترات از روش خنثی کردن اسید و باز، از طریق واکنش آمین با اسید نیتریک تهیه می‌شود. در رویه‌ای مشابه، تترا آلکیل آمونیوم سولفات توسط اختلاط مقادیر هم ارز از سولفوریک اسید و تترا آلکیل آمونیوم هیدروکساید به دست می‌آید. مایعات یونی که در دمای اتاق مایع‌اند شامل کاتیون‌های آلی حجیم و نامتقارن هستند. آنیون‌های متفاوتی هم می‌توان به کار گرفت از هالیدها گرفته تا برخی از آنیون‌های حجیم معدنی مانند تترافلوئوروبورات و هگزافلوئورو فسفات. همانطور که پیش‌تر اشاره شد تغییر خواص به ماهیت‌های آنیون یا کاتیون وابسته است [٦].



شکل (۱-۲) مایع یونی با کاتیون و آنیون حجیم $[emim][PF_4]$

[1] .1-ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluroburate: $[emim][BF_4]$