



دانشگاه مازندران  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

موضوع:

سنتز و کاربرد مایعات یونی امیدازولی جدید حامل گروه  
عاملی  $\text{SO}_3\text{H}$ -

استاد راهنما:

پرفسور مسلم منصور لکوریج

استاد مشاور:

پرفسور محمود تاجبخش

نام دانشجو:

زری فلاح

شهریور ماه ۱۳۸۹

## چکیده:

در سال های اخیر، مایعات یونی یکی از مهمترین زمینه های در حال رشد در علم شیمی محسوب می شوند. مایعات یونی به خاطر خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردشان نظیر فشار بخار ناچیز، پایداری خوب در هوا، رطوبت، پایداری حرارتی، شیمیایی و قابلیت بازیافت توجه زیادی را در زمینه های مختلف نظیر سنتز، کاتالیزگر، جداسازی، الکتروشیمی، بیوشیمی و بسپارش به خود جلب کرده اند. اخیراً تحقیق در زمینه مایعات یونی روی مایعات یونی عامل دار متمرکز شده است که عملکرد ویژه ای بر حسب گروه عاملی متصل به بخش کاتیونی یا آنیونی ایجاد می کنند. ما مایعات یونی اسیدی دو عاملی (BFAILs) جدیدی که دارای گروههای H-ایمیدازولیوم و SO<sub>3</sub>H- در بخش کاتیونی و تری فلئورومتان سولفونات به عنوان آنیون هستند را سنتز کردیم. ([IMPS][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>])، (پروپیل-۳- سولفونیک) ایمیدازولیوم تری فلئورومتان سولفونات و ([IMBS][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>])، (بوتیل-۴- سولفونیک) ایمیدازولیوم تری فلئورومتان سولفونات به خاطر ساختار منحصر به فردشان دارای خصلت آبدوستی، قدرت اسیدی، پایداری حرارتی و هدایت یونی بالایی هستند. این مایعات یونی ایمیدازولی با گروههای عاملی SO<sub>3</sub>H- به راحتی و با بازده بالایی سنتز می شوند. ([IMPS][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]) به عنوان کاتالیزگر و ([IMBS][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]) به عنوان کاتالیزگر-حلال برای سنتز دی بنزواتن ها که به دلیل فعالیت های ضد ویروسی، ضد باکتریایی و ضد التهابی جزء حد واسطه های دارویی مهم محسوب می شوند، به کار رفته اند. سنتز زاتن ها با استفاده از مایعات اسیدی پروتستد جدید به خاطر ضایعات کم، بازده خوب، زمان واکنش کوتاه و شرایط واکنش ملایم از نقطه نظر زیست محیطی و اقتصادی مهم است. BFAILs قابل بازیافت هستند و حداقل هفت بار مورد استفاده مجدد قرار گرفته اند بدون اینکه فعالیت کاتالیزگری آنها کاهش چندانی یابد.

## واژه های کلیدی:

مایع یونی، زاتن.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: مقدمه و تئوری</b>
۱	۱-۱: پیش گفتاری بر شیمی سبز
۳	۲-۱: ترکیبات مایع یونی
۴	۳-۱: تاریخچه و سابقه علمی
۸	۴-۱: ساختار کاتیونها و آنیونها در مایعات یونی
۸	۱-۴-۱: آنیون ها
۹	۲-۴-۱: کاتیون ها
۱۰	۵-۱: ویژگی های خاص
۱۱	۱-۵-۱: پایین بودن نقطه ذوب
۱۲	۲-۵-۱: فشار بخار ناچیز
۱۲	۳-۵-۱: هدایت یونی بالا
۱۲	۴-۵-۱: پایداری گرمایی و شیمیایی بالا
۱۳	۵-۵-۱: قدرت انحلال بالا
۱۳	۶-۵-۱: سمیت کم
۱۳	۶-۱: کاربردها
۱۴	۱-۶-۱: جایگزین مناسب برای حلال های آلی متداول در سنتز (حلال های سبز)
۱۵	۲-۶-۱: کاربرد در جداسازی- استخراج
۱۶	۳-۶-۱: کاربرد به عنوان کاتالیزگر
۱۶	۴-۶-۱: کاربرد در الکتروشیمی
۱۷	۷-۱: طبقه بندی مایعات یونی
۱۷	۱-۷-۱: مایعات یونی پروتون دار
۱۷	۲-۷-۱: واکنش های انجام شده با مایعات یونی پروتون دار
۱۸	۱-۲-۷-۱: واکنش تراکم آلدول
۱۸	۲-۲-۷-۱: واکنش مانیخ
۱۹	۳-۲-۷-۱: سنتز ایمیدازول های سه استخلافی
۱۹	۴-۲-۷-۱: محافظت از گروه کربونیل
۲۰	۳-۷-۱: مایعات یونی بی پروتون
۲۰	۴-۷-۱: واکنش های انجام شده توسط مایعات یونی بی پروتون
۲۰	۱-۴-۷-۱: جانمایی هسته دوستی روی حلقه بنزن
۲۱	۲-۴-۷-۱: واکنش تشکیل فتالیمیدها

- ۲۲ ۳-۴-۷-۱: واکنش هنری
- ۲۲ ۴-۴-۷-۱: واکنش استال و تیواستال دار کردن ترکیبات کربونیل دار
- ۲۲ ۵-۴-۷-۱: مایعات یونی عامل دار شده
- ۲۵ ۶-۷-۱: واکنش های انجام شده توسط مایعات یونی عامل دار
- ۲۵ ۱-۶-۷-۱: تبدیل جهت گزین اپوکسید به هالو هیدرین
- ۲۵ ۲-۶-۷-۱: واکنش پچمن
- ۲۶ ۳-۶-۷-۱: سنتز چالکون
- ۲۶ ۴-۶-۷-۱: سنتز تک مرحله ای  $\beta$ -استامیدوکتون
- ۲۷ ۵-۶-۷-۱: واکنش مانیک
- ۲۷ ۶-۶-۷-۱: افزایش آمین به آلکن های با کمبود الکترون
- ۲۸ ۷-۶-۷-۱: نوآزایی بکمن
- ۲۸ ۸-۶-۷-۱: سنتز پلی استرهای با جرم مولی بالا
- ۲۹ ۷-۷-۱: مایعات یونی تثبیت شده روی بستر جامد
- ۳۰ ۱-۷-۷-۱: کاتالیزگرهای تثبیت شده روی مواد معدنی
- ۳۱ ۲-۷-۷-۱: کاتالیزگرهای تثبیت شده روی پلیمر
- ۳۴ ۳-۷-۷-۱: کاتالیزگرهای تثبیت شده روی سطح نانوحفره های سیلیکایی
- ۳۴ ۴-۷-۷-۱: کاتالیزگرهای تثبیت شده روی سطح نانو ذرات اکسید فلزی
- ۳۵ ۸-۷-۱: مایعات یونی مغناطیسی
- ۳۶ ۹-۷-۱: نانو مایعات یونی
- ۳۷ ۱-۹-۷-۱: مایع یونی ایمیدازولی اصلاح شده با نانو ذرات طلا
- ۳۹ ۸-۱: ترکیبات زانتن
- ۳۹ ۱-۸-۱: معرفی ترکیبات زانتنی
- ۴۰ ۲-۸-۱: روش های متداول در سنتز زانتن و دی بنزوزانتن
- ۴۱ ۹-۱: هدف از تحقیق

## فصل دوم: بخش تجربی

- ۴۲ ۱-۱: اطلاعات عمومی
- ۴۳ ۲-۲: روش خشک کردن حلال
- ۴۳ ۱-۲-۲: روش آبدایی از حلال استونتریل
- ۴۳ ۲-۲-۲: روش آبدایی از استون
- ۴۴ ۳-۲: سنتز مایعات یونی اسید برونستد
- ۴۴ ۱-۳-۲: سنتز ۳- (۱-ایمیدازولیوم) پروپان سولفونات [IMPS]
- ۴۵ ۲-۳-۲: سنتز ۴- (۱-ایمیدازولیوم) بوتان سولفونات [IMBS]
- ۴۶ ۳-۳-۲: سنتز مایعات یونی اسیدی دو عاملی (BFALs)

- ۴۸: ۴-۲: سنتز ۱۴-آریل دی بنزو زانتن
- ۴۸: ۱-۴-۲: روش سنتز عمومی مشتقات زانتنی از آلدهیدهای مایع با [IMPS][CF3SO3]
- ۴۸: ۱-۴-۲: روش سنتز ۱۴-فنیل، ۱۴H-دی بنزو زانتن
- ۴۹: ۲-۱-۴-۲: روش سنتز ۱۴-(۴-متوکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۱: ۳-۱-۴-۲: روش سنتز ۱۴-(۲-پیریدیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۲: ۴-۱-۴-۲: روش سنتز ۱۴-(۲،۴-دی متیل فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۳: ۲-۴-۲: روش سنتز عمومی مشتقات زانتنی از آلدهیدهای جامد با [IMPS][CF3SO3]
- ۵۳: ۱-۲-۴-۲: روش سنتز ۱۴-(۳-هیدروکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۴: ۲-۲-۴-۲: روش سنتز ۱۴-(۴-هیدروکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۵: ۳-۲-۴-۲: روش سنتز ۱۴-(۲-نیترو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۶: ۴-۲-۴-۲: روش سنتز ۱۴-(۴-نیترو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۷: ۵-۲-۴-۲: روش سنتز ۱۴-(۲-کلرو، ۵-نیتروفنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۹: ۶-۲-۴-۲: روش سنتز ۱۴-(۴-سیانو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۶۰: ۷-۲-۴-۲: روش سنتز ۱۴-(۴-کلرو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۶۱: ۸-۲-۴-۲: روش سنتز ۱۴-(۴-برمو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۶۲: ۳-۴-۲: روش سنتز عمومی مشتقات زانتنی با [IMBS][CF3SO3] به عنوان حلال
- ۶۲: ۴-۴-۲: روش بازیافت کاتالیزگر یا حلال سبز
- ۶۳: ۵-۴-۲: اندازه گیری هدایت یونی نمک های ایمیدازولی
- ۶۳: ۶-۴-۲: اندازه گیری هدایت یونی مایعات یونی اسیدی
- ۶۴: ۷-۴-۲: اندازه گیری اسیدیته نمک های دو قطبی [IMPS] و [IMBS]
- ۶۴: ۸-۴-۲: تعیین pH مایعات یونی اسیدی با استفاده از معادله همت

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۶۶: ۱-۳: مایعات یونی حاوی گروه عاملی SO<sub>3</sub>H-
- ۶۸: ۲-۳: بهینه کردن شرایط سنتز نمک های دو قطبی ایمیدازولی
- ۶۸: ۳-۳: انتخاب حلال مناسب برای سنتز نمک های دو قطبی ایمیدازولی
- ۶۸: ۱-۳-۳: انتخاب حلال مناسب برای سنتز [IMBS]
- ۶۹: ۲-۳-۳: انتخاب حلال مناسب برای سنتز [IMPS]
- ۷۰: ۴-۳: مشخصات نمک های دو قطبی [IMPS] و [IMBS]
- ۷۱: ۵-۳: بهینه سازی شرایط واکنش مایع یونی اسیدی
- ۷۱: ۶-۳: تفسیر داده های طیفی ۳- (۱-ایمیدازولیوم) پروپان سولفونات [IMPS]
- ۷۱: ۱-۶-۳: تفسیر <sup>1</sup>H NMR ۳- (۱-ایمیدازولیوم) پروپان سولفونات در DMSO-d<sub>6</sub>
- ۷۲: ۲-۶-۳: تفسیر <sup>13</sup>C NMR ۳- (۱-ایمیدازولیوم) پروپان سولفونات در DMSO-d<sub>6</sub>
- ۷۲: ۳-۶-۳: تفسیر طیف IR ۳- (۱-ایمیدازولیوم) پروپان سولفونات

۷۳	۷-۳: تفسیر داده های طیفی ۴- (۱-ایمیدازولیوم) بوتان سولفونات [IMBS]
۷۳	۱-۷-۳: تفسیر طیف $^1\text{H NMR}$ ۴- (۱-ایمیدازولیوم) بوتان سولفونات در $\text{DMSO-d}_6$
۷۳	۲-۷-۳: تفسیر طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۴- (۱-ایمیدازولیوم) بوتان سولفونات در $\text{DMSO-d}_6$
۷۴	۳-۷-۳: تفسیر طیف IR ۴- (۱-ایمیدازولیوم) بوتان سولفونات
۷۴	۸-۳: تفسیر داده های طیفی [IMPS][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]
۷۴	۱-۸-۳: تفسیر طیف $^1\text{H NMR}$ [IMPS][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]
۷۵	۲-۸-۳: تفسیر طیف $^{13}\text{C NMR}$ [IMPS][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]
۷۵	۹-۳: تفسیر داده های طیفی [IMBS][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]
۷۵	۱-۹-۳: تفسیر طیف $^1\text{H NMR}$ [IMBS][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]
۷۶	۲-۹-۳: تفسیر طیف $^{13}\text{C NMR}$ [IMBS][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]
۷۶	۱۰-۳: هدایت یونی نمک های یون دو قطبی [IMPS] و [IMBS]
۷۷	۱۱-۳: هدایت یونی مایعات یونی اسیدی
۷۸	۱۲-۳: پایداری حرارتی نمک های دو قطبی [IMPS] و [IMBS]
۷۹	۱۳-۳: پایداری حرارتی مایعات یونی اسیدی
۸۱	۱۴-۳: تعیین pH مایعات یونی اسیدی با استفاده از معادله همت
۸۲	۱۵-۳: بازیابی مایع یونی اسیدی به عنوان کاتالیزگر و یا حلال- کاتالیزگر
۸۳	۱۶-۳: سنتز بنزواتن ها با استفاده از کاتالیزگرهای اسیدی
۸۴	۱۷-۳: بهینه سازی شرایط سنتزانتن ها
۸۴	۱-۱۷-۳: بررسی اثر دما بر روند پیشرفت واکنش
۸۵	۲-۱۷-۳: انتخاب نسبت مولی بهینه مایع یونی اسیدی در سنتزانتن
۸۸	۱۸-۳: سنتز بنزواتن ها با استفاده از [IMBS][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] به عنوان حلال سبز
۹۰	۱۹-۳: تفسیر داده های طیفی ۱۴- (۲،۴-دی متیل فنیل)، $^1\text{H}$ -۱۴-دی بنزو [a.j] زانتن
۹۲	۲۰-۳: تفسیر داده های طیفی ۱۴- (۲-کلرو، ۵-نیترو فنیل)، $^1\text{H}$ -۱۴-دی بنزو [a.j] زانتن
۹۴	۲۱-۳: مکانیسم احتمالی واکنش
۹۵	۲۲-۳: مقایسه TSILs جدید با سایر کاتالیزورهای موجود برای سنتز زانتن
۹۷	۲۳-۳: نتیجه گیری
۹۹	۲۴-۳: بخش پیشنهادات
۱۰۰	طیفها
۱۴۰	مراجع

## فهرست شماها:

- ۴-۱: مثالهایی از ترکیبات مایع یونی
- ۵-۱: مایعات یونی کلرو آلومینات
- ۵-۱: مایعات یونی پایدار در مقابل هوا و رطوبت
- ۵-۱: اولین نمونه از مایعات یونی با کاربری ویژه (TSIL)
- ۶-۱: روش های کلی تهیه ترکیبات مایع یونی
- ۸-۱: تهیه مایعات یونی
- ۹-۱: انواع کاتیون ها
- ۱۱-۱: تغییرات نقطه ذوب  $[BMIm]PF_6$  برحسب طول زنجیر آلکیل
- ۱۷-۱: کاتیونهای متداول در ساختار مایعات یونی پروتون دار
- ۲۰-۱: کاتیونهای متداول مایعات یونی بی پروتون
- ۲۴-۱: تعدادی از کاتیونهای امیدازولی و پیریدینی عامل دار و کاربردهای آنها
- ۲۴-۱: مجموعه ای از آنیون های عامل دار استفاده شده در مایعات یونی
- ۳۱-۱: مایع یونی تثبیت شده روی سطح سیلیکاژل
- ۳۲-۱: مایع یونی تثبیت شده روی پلی استایرن با اتصالات عرضی
- ۳۳-۱: رزین پلیمری پلی استایرنی بر پایه متیل امیدازول
- ۳۴-۱: مایع یونی تثبیت شده روی سطح نانو ذرات اکسید فلزی
- ۳۵-۱: مایع یونی مغناطیسی ۱-بوتیل-۳-متیل امیدازولیوم تتراکلوروفرات
- ۳۶-۱: روش تهیه نانو مایعات یونی مذاب
- ۳۹-۱: نحوه برهمکنش انواع مایعات یونی با فنول
- ۷۹-۳: ۱- نمودار آنالیز حرارتی [IMPS]
- ۷۹-۳: ۲- نمودار آنالیز حرارتی [IMBS]
- ۸۰-۳: ۳- نمودار آنالیز حرارتی  $[IMPS][CF_3SO_3]$
- ۸۰-۳: ۴- نمودار آنالیز حرارتی  $[IMBS][CF_3SO_3]$
- ۸۲-۳: ۵- طیف جذبی ۴- نیتروآنیلین در حضور اسیدهای برونستد
- ۹۴-۳: ۶- مکانیسم احتمالی تشکیل زانتن
- ۹۸-۳: ۷- شمای کلی واکنش های انجام شده در پایان نامه

## فهرست واکنش ها:

- ۶-۱: روش کلی تهیه مایعات یونی ایمیدازولی ۶
- ۲-۱: روش کلی تهیه مایعات یونی پیریدینی ۶
- ۸-۱: واکنش تراکم آلدول ۱۸
- ۹-۱: واکنش مانیک ۱۸
- ۱۰-۱: سنتز ایمیدازول های سه استخلافی ۱۹
- ۱۱-۱: محافظت از گروه کربونیل ۱۹
- ۱۲-۱: جانشینی هسته دوستی روی حلقه بنزن ۲۰
- ۱۳-۱: واکنش تشکیل فتالیمیدها ۲۱
- ۱۴-۱: واکنش هنری ۲۱
- ۱۵-۱: واکنش استال و تیواستال دار کردن ترکیبات کربونیل دار ۲۲
- ۱۶-۱: تبدیل جهت گزین اپوکسید به هالو هیدرین ۲۵
- ۱۷-۱: واکنش پچمن ۲۵
- ۱۸-۱: سنتز چالکون ۲۶
- ۱۹-۱: سنتز تک مرحله ای  $\beta$ -استامیدوکتون ۲۶
- ۲۰-۱: واکنش تشکیل بتآمینو کربونیل ۲۷
- ۲۱-۱: افزایش آمین به آلکن های با کمبود الکترون ۲۸
- ۲۲-۱: نوآرایی بکمن ۲۸
- ۲۳-۱: سنتز پلی استرهای با جرم مولی بالا ۲۹
- ۲۴-۱: روش تثبیت مایع یونی اسیدی بر روی سطح سیلیکاژل ۳۰
- ۲۵-۱: واکنش نیتراسیون ترکیبات آروماتیک ۳۱
- ۲۶-۱: واکنش بیجینلی ۳۲
- ۲۷-۱: واکنش جانشینی نوکلئوفیلی در حضور PSILs ۳۳
- ۲۸-۱: واکنش سنتز مایع یونی ایمیدازولی اصلاح شده با نانو ذرات طلا ۳۷
- ۲۹-۱: تعویض آنیون مایع یونی نانو ذرات طلا ۳۸
- ۳۰-۱: بسپارش فنل در حضور مایعات یونی ۳۸
- ۱-۲: روش سنتز ۳- (۱-ایمیدازولیوم) پروپان سولفونات [IMPS] ۴۴
- ۲-۲: روش سنتز ۴- (۱-ایمیدازولیوم) بوتان سولفونات [IMBS] ۴۵
- ۳-۲: روش سنتز مایعات یونی اسیدی دو عاملی (BFALs) ۴۶
- ۴-۲: روش سنتز ۱۴-فنیل، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن ۴۹
- ۵-۲: روش سنتز ۱۴- (۴-متوکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن ۵۰
- ۶-۲: روش سنتز ۱۴- (۲-پیریدیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن ۵۱
- ۷-۲: روش سنتز ۱۴- (۲،۴-دی متیل فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن ۵۲



- ۵۴ ۸-۲: روش سنتز ۱۴-۳-هیدروکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۵ ۹-۲: روش سنتز ۱۴-۴-هیدروکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۶ ۱۰-۲: روش سنتز ۱۴-۲-نیترو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۷ ۱۱-۲: روش سنتز ۱۴-۴-نیترو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۸ ۱۲-۲: روش سنتز ۱۴-۲-کلرو، ۵-نیترو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۵۹ ۱۳-۲: روش سنتز ۱۴-۴-سیانو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۶۰ ۱۴-۲: روش سنتز ۱۴-۴-کلرو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۶۱ ۱۵-۲: روش سنتز ۱۴-۴-برمو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
- ۶۲ ۱۶-۲: روش عمومی سنتز مشتقات زانتنی در مجاورت [IMBS][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] به عنوان حلال سبز
- ۸۳ ۱-۳: سنتز بنزوزانتن ها با استفاده از کاتالیز گرهای اسیدی
- ۹۹ ۲-۳: سنتز مایع یونی اسیدی حاوی دو گروه عاملی -SO<sub>3</sub>H

## فهرست جدول ها

- ۶۹ جدول (۱-۳): سنتز [IMBS] در حلال های مختلف
- ۶۹ جدول (۲-۳): سنتز [IMBS] در حلال های مختلف
- ۷۰ جدول (۳-۳): تست حلالیت رسوبات [IMBS] و [IMPS] در حلال های مختلف
- ۸۲ جدول (۴-۳): کارایی کاتالیزگرهای بازیابی شده
- ۸۵ جدول (۵-۳): بررسی اثر دما بر روی واکنش تراکمی بنزالدهید و ۲-نفتول
- ۸۵ جدول (۶-۳): بررسی اثر میزان کاتالیزگر [IMPS][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] بر راندمان و زمان واکنش
- ۸۶ جدول (۷-۳): سنتز ۱۴H- دی بنزوانتن ها با استفاده از مقادیر کاتالیزگری [IMPS][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]
- ۸۹ جدول (۸-۳): سنتز ۱۴H- دی بنزوانتن ها با استفاده از [IMBS][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H] به عنوان حلال سبز
- ۹۵ جدول (۹-۳): مقایسه مایعات یونی اسیدی جدید با سایر کاتالیزگرهای اسیدی

## فهرست طیف ها

۱۰۰	طیف شماره ۱: طیف $^1\text{H NMR}$ [IMPS]
۱۰۱	طیف شماره ۲: طیف $^{13}\text{C NMR}$ [IMPS]
۱۰۲	طیف شماره ۳: طیف $^1\text{H NMR}$ [IMBS] در DMSO
۱۰۳	طیف شماره ۴: طیف $^{13}\text{C NMR}$ [IMBS] در DMSO
۱۰۴	طیف شماره ۵: طیف $^1\text{H NMR}$ [IMBS] در $\text{D}_2\text{O}$
۱۰۵	طیف شماره ۶: طیف $^{13}\text{C NMR}$ [IMBS] در $\text{D}_2\text{O}$
۱۰۶	طیف شماره ۷: طیف $^1\text{H NMR}$ [IMPS][ $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ]
۱۰۷	طیف شماره ۸: طیف $^{13}\text{C NMR}$ [IMPS][ $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ]
۱۰۸	طیف شماره ۹: طیف $^1\text{H NMR}$ [IMBS][ $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ]
۱۰۹	طیف شماره ۱۰: طیف $^{13}\text{C NMR}$ [IMBS][ $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ]
۱۱۰	طیف شماره ۱۱: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۴- فنیل، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۱۱	طیف شماره ۱۲: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱۴- فنیل، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۱۲	طیف شماره ۱۳: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۴- (۲،۴- دی متیل فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۱۳	طیف شماره ۱۴: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱۴- (۲،۴- دی متیل فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۱۴	طیف شماره ۱۵: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۴- (۲-کلرو، ۵- نیترو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۱۵	طیف شماره ۱۶: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱۴- (۲-کلرو، ۵- نیترو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۱۶	طیف شماره ۱۷: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۴- (۳- هیدروکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۱۷	طیف شماره ۱۸: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱۴- (۳- هیدروکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۱۸	طیف شماره ۱۹: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۴- (۴- هیدروکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۱۹	طیف شماره ۲۰: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱۴- (۴- هیدروکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۲۰	طیف شماره ۲۱: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۴- (۲- نیترو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۲۱	طیف شماره ۲۲: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱۴- (۲- نیترو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۲۲	طیف شماره ۲۳: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۴- (۴- نیترو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۲۳	طیف شماره ۲۴: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱۴- (۴- نیترو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۲۴	طیف شماره ۲۵: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۴- (۴- متوکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۲۵	طیف شماره ۲۶: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱۴- (۴- متوکسی فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۲۶	طیف شماره ۲۷: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۴- (۴- سیانو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۲۷	طیف شماره ۲۸: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱۴- (۴- سیانو فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۲۸	طیف شماره ۲۹: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۴- (۲- پیریدیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۲۹	طیف شماره ۳۰: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱۴- (۲- پیریدیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۳۰	طیف شماره ۳۱: طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۴- (۴- برم فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن
۱۳۱	طیف شماره ۳۲: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۱۴- (۴- برم فنیل)، ۱۴H-دی بنزو [a.j] زانتن

۱۳۲	طیف شماره ۳۳: طیف $^1\text{H NMR}$ -۱۴ (۴-کلرو فنیل)، $^1\text{H}$ -دی بنزو [a.j] زانتن
۱۳۳	طیف شماره ۳۴: طیف $^{13}\text{C NMR}$ -۱۴ (۴-کلرو فنیل)، $^1\text{H}$ -دی بنزو [a.j] زانتن
۱۳۴	طیف شماره ۳۵: طیف IR نمک ایمیدازولیوم بوتان سولفونات
۱۳۴	طیف شماره ۳۶: طیف IR نمک ایمیدازولیوم پروپان سولفونات
۱۳۵	طیف شماره ۳۷: طیف IR [IMPS][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]
۱۳۵	طیف شماره ۳۸: طیف IR [IMBS][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]
۱۳۶	طیف شماره ۳۹: طیف IR -۱۴ (۴- هیدروکسی فنیل)، $^1\text{H}$ -دی بنزو [a.j] زانتن
۱۳۶	طیف شماره ۴۰: طیف IR -۱۴ (۲- نیترو فنیل)، $^1\text{H}$ -دی بنزو [a.j] زانتن
۱۳۷	طیف شماره ۴۱: طیف IR -۱۴ (۴- متوکسی فنیل)، $^1\text{H}$ -دی بنزو [a.j] زانتن
۱۳۷	طیف شماره ۴۲: طیف IR -۱۴ (۴،۲- دی متیل فنیل)، $^1\text{H}$ -دی بنزو [a.j] زانتن
۱۳۸	طیف شماره ۴۳: طیف IR -۱۴ (۴- نیترو فنیل)، $^1\text{H}$ -دی بنزو [a.j] زانتن
۱۳۸	طیف شماره ۴۴: طیف IR -۱۴ (۴- برموفنیل)، $^1\text{H}$ -دی بنزو [a.j] زانتن
۱۳۹	طیف شماره ۴۵: طیف IR -۱۴ (۳- هیدروکسی فنیل)، $^1\text{H}$ -دی بنزو [a.j] زانتن
۱۳۹	طیف شماره ۴۶: طیف IR -۱۴ (۴- سیانو فنیل)، $^1\text{H}$ -دی بنزو [a.j] زانتن

## فهرست علائم و اختصارات

IR	مادون قرمز
UV	ماوراء بنفش
NMR	رزونانس مغناطیسی هسته
IL	مایع یونی
RTIL	مایع یونی مذاب شوونده در دمای اتاق
TSIL	مایع یونی با کاربری ویژه
BAIL	مایع یونی برونستد اسیدی
FAIL	مایع یونی عامل دار اسیدی
BFAIL	مایع یونی اسیدی دو عاملی
LLE	استخراج مایع - مایع
T <sub>d</sub>	دمای تخریب

## ABSTRACT:

Ionic liquids (ILs) have been one of the most rapidly growing areas of chemistry research in recent years. The ionic liquid, as an environmentally benign solvent and catalyst, got broad attention in various fields such as synthesis, catalysis, separation, electrochemistry, biochemistry, and polymerization because of its unique physical and chemical properties such as good stability in air and moisture materials, negligible vapor pressure, high thermal and chemical stability, and recyclability. Recently, research of ionic liquids is focused on functionalized ionic liquids (FILs) which can provide better specialized functions with functional group linked with its cation or anion. Novel bifunctional acidic ionic liquids (BFAILs), carrying both H-imidazolium and  $-\text{SO}_3\text{H}$  groups at the cation moiety and having anion of the type  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , were synthesized in good yields. ([IMPS][ $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ]); (propyl-3-sulfonic) imidazolium trifluoromethane sulfonate and ([IMBS][ $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ]); (butyl-4-sulfonic) imidazolium trifluoromethane sulfonate showed noticeable hydrophilic properties, strong acidities, high thermal stabilities and high ionic conductivities due to their unique structures. These  $\text{HSO}_3$ -functionalized trifluoromethane imidazolium ionic liquids were easily prepared in high yield and were used as catalyst or solvent for synthesis of dibenzo xanthenes which are biologically important drug intermediates, due to antiviral, antibacterial, anti-inflammatory activities. Synthesis of dibenzoxanthenes by novel bronsted acidic ionic liquids is important from an environmental point of view and economic considerations; because it produces little waste, good yield, short reaction time and mild reaction conditions. The novel bronsted acidic ionic liquids were reused seven times and no significant loss in catalytic activity were observed on recycling.

## ۱-۱- پیش‌گفتاری بر شیمی سبز<sup>۱</sup>

شیمی سبز نشان می‌دهد که چگونه روش‌های علمی بنیادی می‌توانند از سلامت انسان و محیط محافظت کنند. در این راستا زمینه‌های کلیدی شامل کاتالیز، طراحی مواد شیمیایی و حلال‌های کم‌خطر از نظر محیطی و توسعه ذخیره‌های غذایی تجدیدشدنی می‌باشند. شیمی‌دانان حاضر و آینده برای طراحی محصولات و فرایندهایی با ضریب اطمینان محیطی بالا آموزش می‌بینند. فعالیت‌های اخیر در زمینه شیمی سبز، پتانسیل علمی شیمی را در حل تعداد زیادی از چالش‌های محیطی که در حال حاضر به صورت جهانی با آنها روبرو هستیم، نمایان می‌سازد.

شیمی سبز در حقیقت طراحی محصولات و فرایندهای شیمیایی است که نیاز به استفاده و تولید مواد پرخطر را کاهش داده و یا برطرف می‌سازد. مهمترین مسائل در شیمی سبز، بررسی خطرات بارز و تأثیر آن‌ها در پدیده‌های جهانی مانند تغییر آب و هوا، تولید انرژی، وجود یک منبع ذخیره آب سالم و کافی، تولید مواد خوراکی و وجود مواد سمی در محیط می‌باشند. منظور از «طراحی» در تعریف ارائه شده برای شیمی سبز، یک عنصر اساسی در لزوم استفاده فکری و ارادی از یک سری معیارها، اصول و روش‌ها در پرداختن به شیمی سبز است. عبارت «استفاده یا تولید» بر نیاز به ملاحظات و بررسی‌های چرخه زندگی دلالت می‌کند. عبارت «پرخطر» در مفهوم وسیع خود شامل موارد فیزیکی (مانند انفجار و اشتعال پذیری)، سمیت (مانند سرطانزایی و جهش‌زایی) و معضلات جهانی (مانند سوراخ شدن لایه اوزون و تغییر آب و هوا) به کار می‌رود.

طراحی محصولات و فرایندهای کم‌خطر از نظر محیطی، می‌توانند به وسیله دوازده اصل شیمی سبز هدایت شوند. این اصول یک دسته‌بندی از رهیافت‌های بنیادی و خط‌مشی‌های اساسی برای دانشمندان در جهت نیل به اهداف شیمی سبز می‌باشند. این اصول عبارتند از:

---

<sup>1</sup> Green chemistry

۱- بهتر است از هدر رفتن و اتلاف جلوگیری شود تا اینکه بخواهیم بعد از وقوع آن، به چاره اندیشی و پاکسازی بپردازیم.

۲- روش های<sup>۱</sup> سنتزی باید در جهت بیشینه کردن مشارکت همه مواد به کار گرفته شده برای دستیابی به محصول نهایی در یک فرایند، طراحی شوند.

۳- روشهای سنتزی باید بتوانند راهکارهای عملی برای استفاده و تولید موادی که دارای سمیت کم یا بدون سمیت برای سلامت انسانها و محیط هستند، ارائه دهند.

۴- محصولات شیمیایی باید طوری طراحی شوند که با کاهش سمیت، کارایی آنها تحت تاثیر قرار نگیرد.

۵- استفاده از مواد کمکی<sup>۲</sup> (مثل حلال ها، عوامل جداسازی<sup>۳</sup> و غیره) در حد امکان، در موارد غیر ضروری صورت نگیرد.

۶- ملزومات انرژی باید از جهت اثرات محیطی و اقتصادی خود مورد بررسی قرار گیرند و استفاده از آنها باید در حد امکان محدود شود. روش های سنتزی باید تا حد ممکن در دما و فشار معمولی انجام شوند.

۷- ماده اولیه خوراکی موجود در ذخایر غذایی را تا جایی که از نظر تکنیکی و اقتصادی عملی باشد، باید بتوان بازبازی کرد.

۸- باید از مشتق سازی<sup>۴</sup> های غیر ضروری (گروه بلوکه کننده<sup>۵</sup>، حفاظت<sup>۶</sup> / حفاظت زدایی<sup>۷</sup>، اصلاح موقتی فرایندهای فیزیکی / شیمیایی) تا حد ممکن اجتناب شود.

۹- واکنشگرهای کاتالیزی (تأحد ممکن گزینش پذیر<sup>۸</sup>) نسبت به واکنشگرهایی که به مقدار استوکیومتری به کار می روند، برتری دارند.

---

<sup>1</sup> Methodology

<sup>2</sup> Auxiliary

<sup>3</sup> Separation agents

<sup>4</sup> Derivatization

<sup>5</sup> Blocking group

<sup>6</sup> Protection

<sup>7</sup> Deprotection

<sup>8</sup> Selective



۱۰- محصولات شیمیایی باید در حد نهایت کارکرد خود طراحی شوند، به طوریکه در محیط، پایداری لازم را داشته باشند و به محصولات سبک بی ضرر شکسته شوند.

۱۱- لازم است روش های تجزیه ای برای کنترل و هدایت فرایندها نسبت به تولید مواد پر خطر، توسعه داده شوند.

۱۲- مواد یا شکل یک ماده به کار رفته در یک فرایند شیمیایی باید طوری انتخاب شود که پتانسیل آنها برای بروز اتفاقات شیمیایی شامل رها سازی ها<sup>۱</sup>، انفجارها و آتش سوزی ها را کاهش دهند.

### ۲-۱- ترکیبات مایع یونی

مایعات یونی<sup>۲</sup> ترکیباتی هستند که به دلیل خواص غیر معمولشان اخیراً توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. این خصوصیات آنها با خصوصیات مایعات مولکولی دیگر کاملاً متفاوت است. یک مایع یونی نمکی متشکل از یک جفت یون است که نحوه اتصال این یون ها باعث می شود که این ترکیبات غالباً در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد یا حتی در دمای اتاق به حالت مایع باشند که در حالت اخیر به آنها «مایعات یونی در دمای اتاق»<sup>۳</sup> گویند. یکی از یون ها (آنیون) دارای بار غیر مستقر<sup>۴</sup> بوده و یون دیگر (کاتیون)، یک گونه بدون تقارن<sup>۵</sup> و حجیم آلی است (شمای ۱-۱). همین امر سبب عدم تشکیل یک شبکه بلوری پایدار و در نهایت پایین بودن نقطه ذوب می شود [ ۱ ].

---

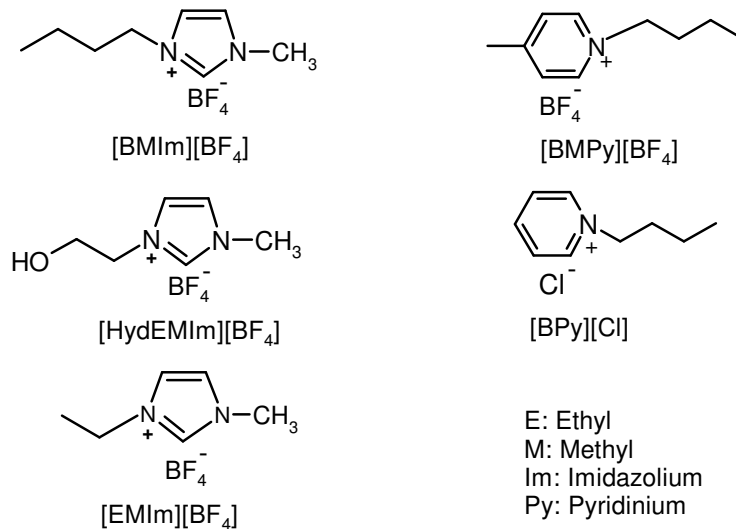
<sup>1</sup> Release

<sup>2</sup> Ionic liquids

<sup>3</sup> Room temperature Ionic Liquids (RTILs)

<sup>4</sup> Delocalized charge

<sup>5</sup> Asymmetric



E: Ethyl  
M: Methyl  
Im: Imidazolium  
Py: Pyridinium

شماي (۱-۱): مثالهايي از تركيبات مايع يوني

### ۱-۳- تاريخچه و سابقه علمي:

اولين مايع يوني شناخته شده تركيب اتيل آمونيم نترات با نقطه ذوب ۱۲ درجه سانتیگراد بود. اين تركيب توسط والدن<sup>۱</sup> از آکادمي سلطنتي سن پترزبورگ در سال ۱۹۱۴ سنتز شد [۲]. در آن زمان اين تركيب نتوانست توجه زيادي را به خود جلب کند. بعدها تركيبات مايع يوني جديد بيشتري با استفاده از کاتيون هاي ايميدازوليوم [۳] و پيريدينيوم [۴] تهيه شدند. از آن پس مايعات يوني به اهميت روزافزوني دست يافتند. پيش از ۱۹۴۰، فرانک هارلي<sup>۲</sup> و تام ويير<sup>۳</sup> از انستيتو راييس<sup>۴</sup> در تگزاس دريافتند مي توانند نمک هايي بسازند که در نزديکي دماي اتاق مايع باشند. آنها نمک آلي پودر شده موسوم به آلکيل پيريدينيوم کلريد را با نمک ديگري به نام آلومينيوم کلريد با هم گرم و مخلوط کردند و دريافتند که دو ماده به سرعت با هم واکنش داده و يک مايع بيرنگ و تميز به دست آمده است [۳و۴]. در سال ۱۹۸۰ نمک هاي ايميدازوليوم با کشف ۱- اتيل-۳- متيل ايميدازوليوم کلرو آلومينات معرفي شدند و باعث شتاب مطالعات در

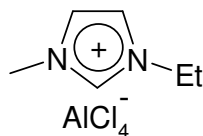
<sup>1</sup> Walden

<sup>2</sup> Frank Hurley

<sup>3</sup> Tom Weir

<sup>4</sup> Rice

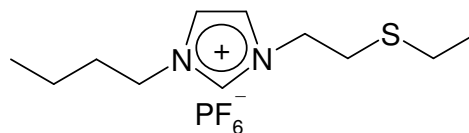
حوزه مایعات یونی شدند. از آن زمان به بعد، توجه بیشتری به کاتیونهای پیریدینیومی و ایمیدازولیومی معطوف شد. نمونه هایی از مایعات یونی سنتز شده در چند دهه اخیر، در شماهای زیر آمده است:



شمای (۲-۱): مایعات یونی کلرو آلومینات؛ دهه ۱۹۸۰



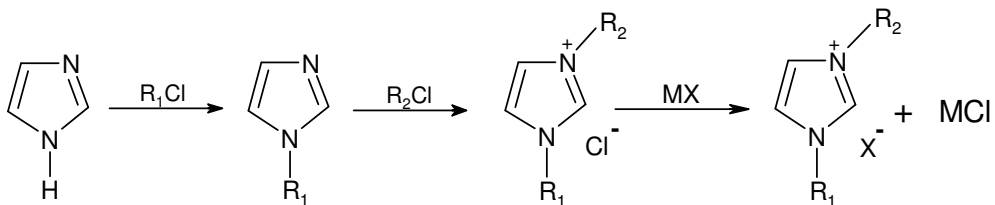
شمای (۳-۱): مایعات یونی پایدار در مقابل هوا و رطوبت؛ دهه ۱۹۹۰



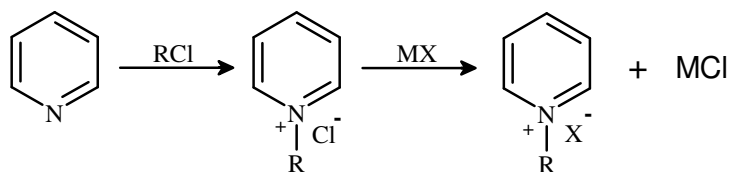
شمای (۴-۱): اولین نمونه از مایعات یونی با کاربری ویژه (TSIL)

تعداد مقالات به چاپ رسیده در زمینه مایعات یونی از سال ۱۹۹۰ تا ۲۰۰۵ از ۱۴ به ۱۵۰۰ عدد افزایش یافته است، که این نشان دهنده آن است که مایعات یونی به واسطه خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردشان در زمینه های مختلف از جمله سنتز، کاتالیزگر، الکتروشیمی، بیوشیمی و بسپارش مورد استفاده قرار گرفته و بنابراین توجه شیمیدانان را به خود جلب نموده اند.

در واکنش های (۱-۱) و (۲-۱) روش های کلی تهیه ترکیبات مایع یونی نشان داده شدند (شمای ۱-۵) [۶].



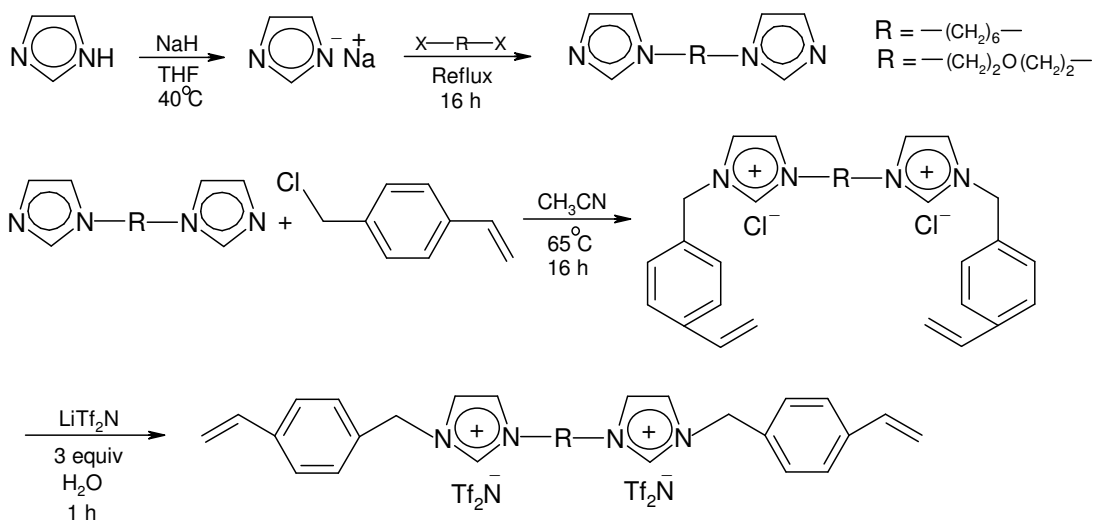
(1-1)



(2-1)

شمای (۵-۱): روش های کلی تهیه ترکیبات مایع یونی

چند نمونه از اقدامات سنتزی انجام شده در تهیه مایعات یونی در زیر اشاره شده است [Y-۱۱].



[Y] (3-1)