



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

**سنتز مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات $[H-NMP]HSO_4$
و کاربرد آن در استیله کردن الکل ها، محافظت کردن گروه
کربونیل و آزیدی کردن الکل ها**

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

آسیه رجایی

استاد راهنما

دکتر عبدالرضا حاجی پور

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

۲	فصل اول: مقدمه.....	۲
۲	۱-۱ مایع های یونی.....	۲
۳	۱-۱-۱ ساختار مایع های یونی.....	۳
۳	۱-۱-۲ خواص مایع های یونی.....	۳
۴	۱-۱-۳ مایع های یونی پروتیک.....	۴
۶	۱-۱-۴ مروری بر برخی از کاربرد های مایع های یونی.....	۶
۶	۱-۱-۴-الف استفاده از مایع یونی اسیدی در سیکلوتریمریزه کردن آلدهیدهای آلیفاتیک.....	۶
۶	۱-۱-۴-ب استفاده از مایع یونی اسیدی $[HMIM]BF_4$ در محافظت کردن گروه کربونیل.....	۶
۶	۱-۱-۴-پ استفاده از مایع یونی اسیدی $[HBIM]BF_4$ در سنتز تری آزین ها.....	۶
۶	۱-۱-۴-ت استفاده از مایع های یونی در واکنش هیدروژن دار کردن.....	۶
۷	۱-۱-۴-ث استفاده از مایع های یونی در واکنش اکسید کردن.....	۷
۷	۱-۱-۴-ج استفاده از مایع های یونی در واکنش هک.....	۷
۸	۱-۱-۴-چ استفاده از مایع های یونی در واکنش دیلز-آلدر.....	۸
۸	۱-۱-۴-ح استفاده از مایع های یونی در واکنش احیاء آلدهیدها و کتون ها.....	۸
۹	۱-۲ واکنش های استیله کردن الکل ها.....	۹
۹	۱-۲-۱ مروری بر برخی از روش های استیله کردن الکل ها.....	۹
۹	۱-۲-۱-الف استفاده از مایع یونی اسیدی برونشند به عنوان حلال و کاتالیزور در استری کردن فیشر.....	۹
۹	۱-۲-۱-ب استفاده از کمپلکس $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ در استیله کردن مستقیم الکل ها.....	۹
۱۰	۱-۲-۱-پ استفاده از الکل ها و فنل ها با فریک پرکلرات.....	۱۰
۱۰	۱-۲-۱-ت استری شدن اسیدهای کربوکسیلیک با استفاده از تری کلرید بور (BCl_3)	۱۰
۱۰	۱-۲-۱-ث استفاده از الکل ها و فنل ها با استفاده از نمک های بیسموت (III).....	۱۰
۱۱	۱-۲-۱-ج استفاده از الکل های بنزیلیک و آلیفاتیک در حضور کاتالیزور اسیدی HDBOB در اسید استیک جوشان.....	۱۱
۱۱	۱-۲-۲ برخی از کاربردهای استیله کردن.....	۱۱
۱۱	۱-۲-۲-الف تولید پیودیزل با استری کردن اولئیک اسید با الکل های کوتاه زنجیر تحت شرایط فراصوت.....	۱۱
۱۱	۱-۲-۲-ب استری کردن چوب با استفاده از وینیل استرها.....	۱۱
۱۲	۱-۲-۲-پ حذف نفتیک اسید از سوخت دیزل.....	۱۲
۱۲	۱-۳ محافظت گروه کربونیل.....	۱۲
۱۲	۱-۳-۱ مروری بر برخی روش های تیو استالی کردن.....	۱۲
۱۲	۱-۳-۱-الف استفاده از مایع یونی اسیدی $[BMIM] HSO_4$ به عنوان کاتالیزور برای تیو استالی کردن ترکیب های کربونیل.....	۱۲
۱۳	۱-۳-۱-ب تیو استالی کردن ترکیب های کربونیل در شرایط بدون حلال به وسیله کمپلکس تترا فلورورو بورات مس (II).....	۱۳
۱۳	۱-۳-۱-پ تیو استالی کردن انتخابی ترکیب های کربونیل روی کاتالیزور سیلیکا سولفونیک اسید در آب.....	۱۳

۱۴	۱-۳-۱-ت تیو استالی کردن ترکیب های کربونیل با استفاده از مقادیر کاتالیستی از P_2O_5/Al_2O_3
۱۴	۱-۳-۱-ث استفاده از اسیدهای لوئیس به عنوان کاتالیزور در واکنش های تیو استال دار کردن.....
۱۴	۱-۳-۱-ج تیو استالی کردن ترکیب های کربونیل با استفاده از مقادیر کاتالیستی از سیلیکا سولفوریک اسید.....
۱۵	۴-۱-آزیدی کردن الکل ها.....
۱۵	۱-۴-۱-مروری بر برخی روش های آزیدی کردن.....
۱۵	۱-۴-۱-الف تبدیل مستقیم الکل ها به آزیدهای مربوطه با استفاده از فسفات فعال شده در یک مرحله.....
۱۵	۱-۴-۱-ب تبدیل مستقیم الکل ها به آزیدهای مربوطه با استفاده از N-(پارا-تولون سولفونیل) ایمیدازول (TsIm) در یک.....
۱۶	مرحله.....
۱۶	۱-۴-۱-پ سنتز مستقیم آلکیل آزیدها از آلکیل هالیدهای مربوطه تحت امواج ریز موج.....
۱۶	۱-۴-۱-ت تبدیل الکل های نوع سوم به آزید های مربوطه به روش تراکم اکسایش-کاهش با استفاده از آلکیل دی.....
۱۶	فنیل فسفینیت.....
۱۶	۱-۴-۱-ث تبدیل الکل ها به آزیدهای مربوطه با انتخاب پذیری بالا با استفاده از نمک سدیم آزید در.....
۱۷	اسید لوئیس $BF_3 \cdot Et_2O$
۱۷	۱-۴-۱-ج تهیه مشتق های آزید از روغن سویا و استرهای چرب.....
۱۸	۱-۴-۱-۲ برخی از کاربردهای آزیدی کردن.....
۱۸	۱-۴-۱-۲-الف سنتز آزیدو پیریمیدین و پورین های فعال نوری با خواص ضد ایدز.....
۱۸	۱-۴-۱-۲-ب سنتز تری آزول های قندی به عنوان عامل ضد سل از آزیدهای قندی.....
۲۰	فصل دوم: بخش تجربی.....
۲۰	۱-۲ مواد و تجهیزات.....
۲۱	۲-۲ فرایند سنتز مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات $[H-NMP]HSO_4$
۲۱	۳-۲ فرایند کلی استیله کردن الکل ها در حضور مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات در شرایط تقطیر برگشتی.....
۲۱	۱-۳-۲ سنتز ۳- متوکسی بنزیل استات به عنوان نمونه ای از واکنش استیله کردن الکل ها در حضور مایع یونی پیرولیدینیوم.....
۲۱	بی سولفات در شرایط تقطیر برگشتی.....
۲۲	۲-۳-۲ تهیه ۴-نیترو بنزیل استات.....
۲۲	۳-۳-۲ تهیه ۴-کلرو بنزیل استات.....
۲۲	۴-۳-۲ تهیه ۲-فنیل اتیل استات.....
۲۲	۵-۳-۲ تهیه ۴-کلرو بوتیل استات.....
۲۲	۶-۳-۲ تهیه بوتیل استات.....
۲۲	۷-۳-۲ تهیه اکتیل استات.....
۲۳	۸-۳-۲ تهیه ۱-فنیل پروپیل استات.....
۲۳	۹-۳-۲ تهیه ۲-متیل سیکلوهگزیل استات.....
۲۳	۱۰-۳-۲ تهیه هپتیل استات.....
۲۳	۱۱-۳-۲ بنزیل استات.....
۲۳	۱۲-۳-۲ تهیه ۱-(۴-کلرو فنیل) اتیل استات.....
۲۳	۱۳-۳-۲ تهیه بنزیدریل استات.....

۲۳ ۲-۳-۱۴ تهیه ۲-کلرو بنزیل استات
۲۴ ۲-۴-۱ فرایند کلی تهیه تیواستال ها در حضور مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات در شرایط سایشی
۲۴ ۲-۴-۱-۱ سنتز ۲-۳،۲-دی متوکسی فنیل-۳،۱-دی تیولان به عنوان نمونه ای از واکنش تیواستال دار کردن آلدهیدها
۲۴ در حضور مایع یونی پیرولیدینیوم بی سولفات در شرایط سایشی
۲۴ ۲-۴-۲ تهیه ۲-۴،۳-دی متوکسی فنیل-۳،۱-دی تیولان
۲۴ ۲-۴-۳ تهیه ۲-۴-کلرو فنیل-۳،۱-دی تیولان
۲۵ ۲-۴-۴ تهیه ۲-۴-متوکسی فنیل-۳،۱-دی تیولان
۲۵ ۲-۴-۵ تهیه ۲-۴-برمو فنیل-۳،۱-دی تیولان
۲۵ ۲-۴-۶ تهیه ۲-۳-نیترو فنیل-۳،۱-دی تیولان
۲۵ ۲-۴-۷ تهیه ۲-۴-هیدروکسی فنیل-۳،۱-دی تیولان
۲۵ ۲-۴-۸ تهیه ۲-۳-متوکسی فنیل-۳،۱-دی تیولان
۲۶ ۲-۴-۹ تهیه ۲-۳،۱-دی تیولان-۲-ایل-۵-متیل فوران
۲۶ ۲-۴-۱۰ تهیه ۲-۳،۱-دی تیولان-۲-ایل-بنزوات
۲۶ ۲-۴-۱۱ تهیه ۲-سیکلوهپتیل-۳،۱-دی تیولان
۲۶ ۲-۴-۱۲ تهیه ۲-۴-برمو-۳،۱-دی تیولان-۲-ایل-فنول
۲۶ ۲-۴-۱۳ تهیه ۲-۵،۲-دی متوکسی فنیل-۳،۱-دی تیولان
۲۷ ۲-۵-۱ فرایند کلی تهیه آزیدها از الکل ها در حضور مایع یونی پیرولیدینیوم بی سولفات
۲۷ ۲-۵-۱-۱ سنتز ۱-آزیدو اتیل-۲-برمو بنزن در حضور مایع یونی پیرولیدینیوم بی سولفات
۲۷ ۲-۵-۲ تهیه ۱-آزیدو اتیل-۲-کلرو بنزن
۲۷ ۲-۵-۳ تهیه ۱-آزیدو اتیل-۲-متوکسی بنزن
۲۸ ۲-۵-۴ تهیه ۱-آزیدو اتیل-۴-کلرو بنزن
۲۸ ۲-۵-۵ تهیه ۱-آزیدو (فنیل) متیل-۴-کلرو بنزن
۲۸ ۲-۵-۶ تهیه ۱-آزیدو متیل بنزن
۲۸ ۲-۵-۷ تهیه ۱-آزیدو متیلن دی بنزن
۲۸ ۲-۵-۸ تهیه ۱-آزیدو اتیل-۴-متوکسی بنزن
۲۸ ۲-۵-۹ تهیه ۱-آزیدو اتیل-۳-متوکسی بنزن
۲۹ ۲-۵-۱۰ تهیه ۱-آزیدو اتیل-۴-متیل بنزن
۲۹ ۳-۵-۱۱ تهیه سینامیل آزید
۳۰ فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۳۰ ۳-۱ تهیه مایع یونی پیرولیدینیوم بی سولفات، [H-NMP] HSO ₄
۳۱ ۳-۲ بررسی نتایج واکنش استیله کردن الکل های بنزلیک و آلیفاتیک در حضور مایع یونی پیرولیدینیوم بی سولفات
۳۱ در شرایط تقطیر برگشتی
۳۶ ۳-۳ بررسی نتایج تیواستال دار کردن آلدهیدها در حضور مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات در شرایط سایشی
۴۲ ۳-۴ بررسی نتایج آزیدی کردن الکل ها در حضور مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات

طیف شناسی ۴۹

مراجع ۱۱۸

فهرست شکل ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۵۰	شکل ۱ طیف FT-IR ترکیب مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات $[H-NMP]HSO_4$
۵۱	شکل ۲ طیف ^1H-NMR ترکیب مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات در D_2O
۵۲	شکل ۳ طیف ^1H-NMR گسترش یافته ترکیب مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات در D_2O
۵۳	شکل ۴ طیف $^{13}C-NMR$ ترکیب مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات.....
۵۴	شکل ۵ FT-IR ترکیب ۳- متوکسی بنزیل استات.....
۵۵	شکل ۶ طیف ^1H-NMR ترکیب ۳- متوکسی بنزیل استات.....
۵۶	شکل ۷ طیف FT-IR ترکیب ۴-نیترو بنزیل استات.....
۵۷	شکل ۸ طیف ^1H-NMR ترکیب ۴-نیترو بنزیل استات.....
۵۸	شکل ۹ طیف FT-IR ترکیب ۴- کلرو بنزیل استات.....
۵۹	شکل ۱۰ طیف ^1H-NMR ترکیب ۴- کلرو بنزیل استات.....
۶۰	شکل ۱۱ طیف FT-IR ترکیب ۲- فنیل اتیل استات.....
۶۱	شکل ۱۲ طیف ^1H-NMR ترکیب ۲- فنیل اتیل استات.....
۶۲	شکل ۱۳ طیف FT-IR ترکیب ۴- کلرو بوتیل استات.....
۶۳	شکل ۱۴ طیف ^1H-NMR ترکیب ۴- کلرو بوتیل استات.....
۶۴	شکل ۱۵ طیف FT-IR ترکیب بوتیل استات.....
۶۵	شکل ۱۶ طیف ^1H-NMR ترکیب بوتیل استات.....
۶۶	شکل ۱۷ FT-IR ترکیب اکتیل استات.....
۶۷	شکل ۱۸ ^1H-NMR ترکیب اکتیل استات.....
۶۸	شکل ۱۹ FT-IR ترکیب ۱- فنیل پروپیل استات.....
۶۹	شکل ۲۰ FT-IR ترکیب ۲- متیل سیکلوهگزیل استات.....
۷۰	شکل ۲۱ طیف FT-IR ترکیب هپتیل استات.....
۷۱	شکل ۲۲ طیف FT-IR ترکیب بنزیل استات.....
۷۲	شکل ۲۳ طیف FT-IR ترکیب ۱- (۴- کلرو فنیل) اتیل استات.....
۷۳	شکل ۲۴ طیف FT-IR ترکیب بنزیدریل استات.....
۷۴	شکل ۲۵ ترکیب ۲- کلرو بنزیل استات.....
۷۵	شکل ۲۶ طیف FT-IR ترکیب ۲- (۳،۲- دی متوکسی فنیل)-۳،۱- دی تیولان.....
۷۶	شکل ۲۷ طیف ^1H-NMR ترکیب ۲- (۳،۲- دی متوکسی فنیل)-۳،۱- دی تیولان.....
۷۷	شکل ۲۸ طیف FT-IR ترکیب ۲- (۴،۳- دی متوکسی فنیل)-۳،۱- دی تیولان.....

۷۸ شکل ۲۹ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲-(۳-۴-دی متوکسی فنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۷۹ شکل ۳۰ طیف FT-IR ترکیب ۲-(۴-کلروفنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۸۰ شکل ۳۱ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲-(۴-کلروفنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۸۱ شکل ۳۲ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۲-(۴-کلروفنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۸۲ شکل ۳۳ طیف FT-IR ترکیب ۲-(۴-متوکسی فنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۸۳ شکل ۳۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲-(۴-متوکسی فنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۸۴ شکل ۳۵ طیف FT-IR ترکیب ۲-(۴-برمو فنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۸۵ شکل ۳۶ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲-(۴-برمو فنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۸۶ شکل ۳۷ طیف FT-IR ترکیب ۲-(۳-نیترو فنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۸۷ شکل ۳۸ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲-(۴-هیدروکسی فنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۸۸ شکل ۳۹ طیف FT-IR ترکیب ۲-(۳-متوکسی فنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۸۹ شکل ۴۰ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲-(۳-متوکسی فنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۹۰ شکل ۴۱ طیف FT-IR ترکیب ۲-(۳،۱-دی تیولان-۲-ایل)-۵-متیل فوران.
۹۱ شکل ۴۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲-(۳،۱-دی تیولان-۲-ایل)-۵-متیل فوران.
۹۲ شکل ۴۳ طیف FT-IR ترکیب متیل ۴-(۳،۱-دی تیولان-۲-ایل) بنزوات.
۹۳ شکل ۴۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب متیل ۴-(۳،۱-دی تیولان-۲-ایل) بنزوات.
۹۴ شکل ۴۵ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب متیل ۴-(۳،۱-دی تیولان-۲-ایل) بنزوات.
۹۵ شکل ۴۶ طیف FT-IR ترکیب ۲-سیکلوهپتیل-۳،۱-دی تیولان.
۹۶ شکل ۴۷ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲-سیکلوهپتیل-۳،۱-دی تیولان.
۹۷ شکل ۴۸ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۲-سیکلوهپتیل-۳،۱-دی تیولان.
۹۸ شکل ۴۹ طیف FT-IR ترکیب تهیه ۴-برمو-۲-(۳،۱-دی تیولان-۲-ایل) فنول.
۹۹ شکل ۵۰ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۴-برمو-۲-(۳،۱-دی تیولان-۲-ایل) فنول.
۱۰۰ شکل ۵۱ طیف FT-IR ترکیب ۲-(۵،۲-دی متوکسی فنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۱۰۱ شکل ۵۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲-(۵،۲-دی متوکسی فنیل)-۳،۱-دی تیولان.
۱۰۲ شکل ۵۳ طیف FT-IR ترکیب ۱-(۱-آزیدو اتیل)-۲-برمو بنزن.
۱۰۳ شکل ۵۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۱-(۱-آزیدو اتیل)-۲-برمو بنزن.
۱۰۴ شکل ۵۵ طیف FT-IR ترکیب ۱-(۱-آزیدو اتیل)-۲-کلرو بنزن.
۱۰۵ شکل ۵۶ طیف FT-IR ترکیب ۱-(۱-آزیدو اتیل)-۲-متوکسی بنزن.
۱۰۶ شکل ۵۷ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۱-(۱-آزیدو اتیل)-۲-متوکسی بنزن.
۱۰۷ شکل ۵۸ طیف FT-IR ترکیب ۱-(۱-آزیدو اتیل)-۴-کلرو بنزن.
۱۰۸ شکل ۵۹ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۱-(۱-آزیدو اتیل)-۴-کلرو بنزن.

- شکل ۶۰ طیف FT-IR ترکیب ۱- (آزیدو(فنیل)متیل)-۴- کلرو بنزن..... ۱۰۹
- شکل ۶۱ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۱- (آزیدو(فنیل)متیل)-۴- کلرو بنزن..... ۱۱۰
- شکل ۶۲ طیف FT-IR ترکیب (آزیدو متیل) بنزن..... ۱۱۱
- شکل ۶۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (آزیدو متیل) بنزن..... ۱۱۲
- شکل ۶۴ طیف FT-IR ترکیب (آزیدو متیلن) دی بنزن..... ۱۱۳
- شکل ۶۵ طیف FT-IR ترکیب ۱- (۱-آزیدو اتیل)-۴- متوکسی بنزن..... ۱۱۴
- شکل ۶۶ طیف FT-IR ترکیب ۱- (۱-آزیدو اتیل)-۳- متوکسی بنزن..... ۱۱۵
- شکل ۶۷ طیف FT-IR ترکیب ۱- (۱-آزیدو اتیل)-۴- متیل بنزن..... ۱۱۶
- شکل ۶۸ طیف FT-IR ترکیب سینامیل آزید..... ۱۱۷

چکیده

مایع های یونی ترکیب هایی مایع در دمای کمتر از 100°C هستند. ویژگی های خاص این ترکیب ها مانند پایداری حرارتی بالا، قابلیت بازیابی، فشار بخار پایین و توانایی آنها در حل کردن بسیاری از ترکیب های آلی و معدنی و غیره باعث شده از آنها به عنوان جایگزینی برای حلال های آلی و همچنین به عنوان کاتالیست استفاده می شود. یکی از زیر مجموعه های مایع های یونی، مایع های یونی پروتیک است که به آسانی با ترکیب اسیدها و بازهای برونشند حاصل می گردند. تمام مایع های یونی پروتیک یک پروتون برای پیوند هیدروژنی دارند. مایع های یونی اسیدی در این دسته قرار می گیرند و از آنها می توان به جای اسیدهای معدنی استفاده کرد. این مایع ها به دو دسته اسید برونشند و اسید لوئیس تقسیم می شوند که می توان در حضور آنها واکنش های آلی را تحت شرایط ملایم انجام داد. امروزه به سادگی قادر به ساخت مایع های یونی با نقطه ذوب در دمای اتاق می باشیم و این یک دلیل مهم برای گسترش کاربرد مایع های یونی می باشد. در این پروژه مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات تهیه گردید. به دنبال سنتز این مایع یونی توانستیم روش های سنتزی با ارزشی را انجام دهیم. از جمله استیله کردن الکل های بنزیلیک و آلیفاتیک که به دلیل کاربرد فراوان آنها در صنایع شیمیایی از جمله داروسازی، عطر سازی، نرم کننده ها و غیره مورد توجه است. در این پروژه از روشی ملایم و ساده برای استیله کردن الکل ها در حضور استیک اسید و مقادیر کاتالیستی از مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات در شرایط تقطیر برگشتی استفاده کردیم. محافظت کردن گروه کربونیل به صورت تیواستال با ۱،۲- اتان دی تیول در حضور مقادیر کاتالیستی از مایع یونی اسیدی سنتز شده در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق به روش سایشی انجام شد. زمان انجام این واکنش ها کوتاه و راندمان های بالایی از محصول بدست آمد. این روش به صورت انتخابی برای محافظت کردن گروه کربونیل آلدهیدها و کتون های آلیفاتیک می باشد. در انتها با توجه به کاربرد فراوان ترکیب های آزیدی در صنایع شیمیایی، داروسازی از جمله تهیه داروهای ضد ایدز و ضد سل، استفاده از آنها در واکنش های کلک شیمی به عنوان پیش ماده در سنتز حلقه های تری آزول و ترازول و سنتز ترکیب هایی چون آمین های کایرال و غیر کایرال؛ الکل های آروماتیک را در حضور مایع یونی اسیدی سنتز شده به آزیدهای مربوطه تبدیل کردیم. در این روش مایع یونی اسیدی هم به عنوان کاتالیست و هم به عنوان حلال استفاده می شود این واکنش ها در حمام روغنی و در دمای 120°C انجام می شود. این پروژه مزیت هایی مانند استفاده از مایع یونی اسیدی پیرولیدینیوم بی سولفات به عنوان کاتالیست و همچنین جایگزینی برای حلال های آلی فرار، ارزان و در دسترس بودن مواد اولیه، ملایم بودن شرایط واکنش و زمان های کوتاه و راندمان های بالای محصول را در بر داشت.

کلید واژه ها: مایع های یونی، استیله کردن الکل ها، محافظت کردن گروه کربونیل، آزیدی کردن الکل ها.

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مایع های یونی^۱

مایع یونی مایعی است که تنها شامل یون ها می باشد اما این تعریف از تعریف قدیمی نمک های مذاب^۲ متفاوت می باشد [۱]. تعریف اخیر شامل ترکیب هایی با دمای ذوب بالا، ویسکوزیته زیاد و مایعی با خورنده گی بالا می باشند، در حالیکه یک مایع یونی مایعی است که در دمای پایین تر از 100°C قرار دارد و ویسکوزیته کمتری دارد. در حال حاضر، تحقیقات گسترده ای در صنایع و مراکز تحقیقاتی به منظور جا یگزینی فن آوری سازگار با محیط زیست در مقابل روش های قدیمی در جریان است.

مایع های یونی به عنوان جایگزین سبز حلال های آلی فرار^۳ مورد توجه هستند؛ نه تنها به خاطر فشار بخار پایین، بلکه به علت نقش کاتالیزوری آنها می باشد. از این گذشته مایع های یونی دارای ویژگی های دیگری از جمله پایداری شیمیایی و حرارتی، اشتعال ناپذیری و رسانایی بالا نیز می باشند.

۳،۱-دی آلکیل ایمیدازولیوم کلرو آلومینات اولین مایع یونی است که در سال ۱۹۵۰ [۲] توسط ویلکس^۴ [۳a] و همکارانش گزارش شد. این ترکیب دارای ویژگی های فیزیکی و شیمیایی قابل توجهی بود و انگیزه ای برای فعالیت در این زمینه شد [۳b]. مایع های یونی اغلب شامل آنیون های معدنی و کاتیون های آلی نیتروژن دار یا فسفردار می باشند. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آنها می تواند به خوبی برای محدودهایی از کاربردها با تغییر کاتیون یا آنیون تنظیم شود [۴] به طور مثال با تغییر آنیون X در [EMIM] [X] دمای ذوب مایع یونی را در محدوده 87°C تا -14°C تغییر می دهد [۵]. این حقیقت که هم اکنون قادر به ساخت مایع های یونی با نقطه ذوب در دمای اتاق^۵ می باشیم یک دلیل مهم بوده که مایع های یونی را در بسیاری از کاربردها گسترش داده است [۶]. مایع های یونی مایع در دمای اتاق (RTILs) در بسیاری از واکنش های شیمیایی از قبیل الکترولیز در الکتروشیمی [۶ و ۷]، جداسازی گازها همچون جداسازی دی اکسید کربن [۸]، استفاده از آنها در استخراج مایع-مایع^۶ [۹ و ۱۰] و در انتقال حرارت سیالات [۱۱] استفاده شده اند.

^۱ Ionic Liquids

^۲ Molten Salts

^۳ Volatile Organic Compound

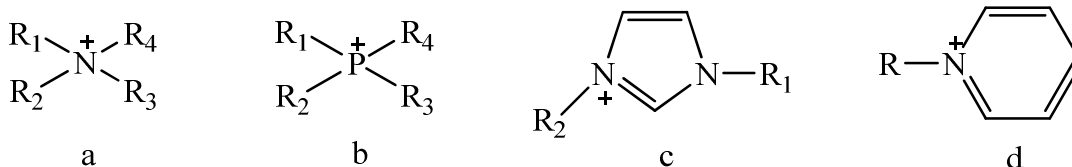
^۴ J. S. Wilkes

^۵ Room Temperature Ionic Liquids (RTILs)

^۶ Liquid-liquid extraction

۱-۱-۱ ساختار مایع های یونی

بیشترین کاتیون استفاده شده در مایع های یونی مایع در دمای اتاق؛ آلکیل آمونیوم، آلکیل فسفونیوم، N,N -دی آلکیل ایمیدازولیوم ($[RR'IM]$) و N -آلکیل پیریدینیوم ($[RPy]$) می باشند که در شکل زیر آورده شده است. شکل (۱-۱) [۵].



شکل (۱-۱): مهمترین انواع کاتیون ها در مایع های یونی در دمای اتاق

زنجیره آلکیلی که اغلب در مایع های یونی استفاده می شود متیل، اتیل، بوتیل، هگزیل، اکتیل و دسیل می باشد. آنیون های مهم مورد استفاده در جدول (۱-۱) ذکر شده است.

جدول (۱-۱) مثال هایی از آنیون های استفاده شده در مایع های یونی

مرجع	آنیون	مرجع	آنیون
[۱۵]	$(CF_3SO_2)_2N^-$	[۴]	BF_4^-
[۱۵]	$CF_3CO_2^-$	[۱۲]	PF_6^-
[۱۶]	${}^1HexBEt_3^-$	[۱۳]	SbF_6^-
[۱۷]	OTs^-	[۴]	$CH_3CO_2^-$
[۱۸]	$AuCl_4^-$	[۱۴]	HSO_4^-
[۱۹]	$AlCl_4^-$	[۴]	NO_3^-
[۲۰]	Carborane anions	[۴]	NO_2^-
		[۱۵]	$CF_3SO_3^-$

۱-۱-۲ خواص مایع های یونی

از جمله ویژگی های مایع های یونی که می توان به آنها اشاره کرد:

نقطه ذوب

نقطه ذوب مایع های یونی پایین تر از $100^\circ C$ می باشد. مهمترین عواملی که روی نقطه ذوب تاثیر می گذارند توزیع بار روی یون ها، توانایی پیوند هیدروژنی، متقارن بودن یون ها و فعل و انفعال های وان دروالسی است. تفاوت بین نقطه ذوب مایع های یونی با نمک های معدنی (به طور مثال $NaCl$ دارای نقطه ذوب $803^\circ C$ و -1 پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید $60^\circ C$ است) کاهش نقطه ذوب به دلیل جایگزینی یک کاتیون حجیم آلی به جای یک کاتیون کوچک معدنی است [۲۱]. محققانی همچون سدن^۲ و هلبری^۳ [۲۲]، ویسر^۴ و همکارانش [۲۳]،

^۱ Tri ethyl-hexyl- borate

^۲ K. R. Seddon

^۳ J. D. Holbery

^۴ A. E. Visser

زوبا^۱ و بارچ^۲ [۲۴] و چان^۳ و همکارانش [۲۵] در مورد اثر زنجیر آلکیل بر روی مایع های یونی تحقیق کرده اند. نقطه ذوب از متیل به بوتیل کاهش پیدا می کند.

دانسیته

مایع های یونی در حدود $1-1/6 \text{ gcm}^{-3}$ از آب چگال تر هستند. افزایش طول زنجیر آلکیل (افزایش حجم کاتیون) باعث کاهش دانسیته در آنها می شود [۲۱].

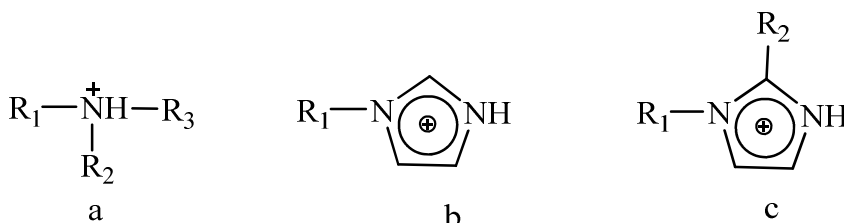
پایداری حرارتی و فشار بخار

مایع های یونی فشار بخار ناچیزی دارند. پایداری حرارتی این ترکیب ها به قدرت پیوند کربن - هترو اتم بستگی دارد. پایداری حرارتی مایع های یونی در آلکیلاسیون آمین ها و فسفین های به دست آمده به طبیعت آنیون بستگی دارد. به عنوان مثال پایداری حرارتی $[EMIM]BF_4$ ، $300^\circ C$ و $[EMIM][(CF_3SO_2)_2N]$ ، $400^\circ C$ می باشد [۲۶ و ۲۷].

نقش کاتالیزوری از دیگر ویژگی های مایع های یونی می باشد، همچنین می توانند خواص اسید برونشتد و لوئیس داشته باشند، قدرت حل کنندگی آن ها بسیار زیاد است همچنین این ترکیب ها قطبیت بالایی دارند.

۱-۱-۳ مایع های یونی پروتیک^۴

یکی از زیر مجموعه های مایع های یونی، مایع های یونی پروتیک است که به آسانی با ترکیب اسیدها و بازهای برونشتد حاصل می گردند. تمام مایع های یونی پروتیک (PILs)، یک پروتون برای پیوند هیدروژنی دارند و معمولاً فشار بخار کمی دارند. فرایند انتقال پروتون با استفاده از اسیدها یا بازهای قوی تر می تواند بهبود یابد، از این رو منجر به نیروی پیش برنده بزرگتری برای انتقال پروتون می گردد. مقدار pKa اسیدها و بازها ممکن است به عنوان شناساگری که یک پروتون با چه قدرتی از اسید به باز منتقل می شود مورد توجه قرار گیرد. اگر چه باید این نکته را ذکر کنیم که مقادیر pKa برای محیط های آبی مورد توجه است و ممکن است برای محیط غیر آبی مایع های یونی پروتیک نامناسب باشد [۲۸ و ۲۹]. کاتیون هایی که بیشتر در مایع های یونی پروتیک استفاده شده اند در شکل (۱-۲) آمده است.

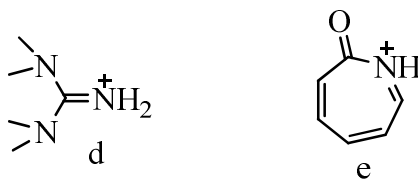


^۱ S. V. Dzyuba

^۲ R. A. Bartsch

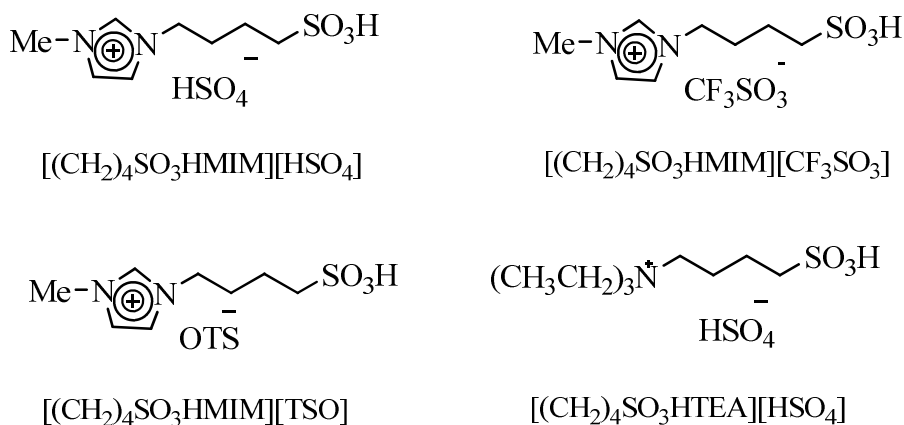
^۳ S. Chun

^۴ Protic ionic liquids



شکل (۲-۱): نمونه هایی از کاتیون های استفاده شده در مایع های یونی پروتیک

تعداد زیادی از آنیون ها می توانند با این کاتیون ها جفت شوند که شامل آنیون های آلی و معدنی می باشند، رایج ترین آنها عبارتند از $RCOO^-$, CF_3COO^- , NO_3^- و $[HSO_4]^-$ [۳۰]. مایع های یونی اسیدی نیز در این دسته قرار می گیرند که می توان از آنها به جای اسیدهای معدنی استفاده کرد. این مایع ها به دو دسته اسید برونشند و اسید لوئیس تقسیم می شوند که می توان توسط آنها واکنش های آلی را تحت شرایط ملایم انجام داد. چند نمونه از این مایع های یونی در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱): نمونه هایی از کاتیون های استفاده شده در مایع های یونی اسیدی

مایع های یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته اند. فاکتورهایی مانند اندازه، تقارن و پخش بار بر روی قدرت اسیدی آنها نقش مهمی دارند [۳۱]. اولین مایع یونی برونشند از آلکان سولفونیک اسید در کاتیون ایمیدازول و تری فیل فسفین تهیه شد. تانگ^۱ و همکارانش [۳۲] مایع یونی اسیدی N-متیل ایمیدازولیوم تترا فلوئورو بورات ($[HMIM]BF_4$) را تهیه کردند. آتف^۲ و جین^۳ [۳۳] نیز مایع های یونی اسیدی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم و پیریدینیوم و آنیون سولفات تهیه کردند. این مایع های یونی نقش دوگانه حلال-کاتالیست دارند و از آنها در واکنش های آلکیل دار کردن، استری کردن فیشر و استیله کردن ترکیب های کربونیل استفاده می شود [۳۲-۳۶].

در نهایت مایع های یونی کاربرد بسیاری دارند زیرا از آنها به عنوان حلال سبز^۴ نام برده می شود [۳۷] در صنایع پتروشیمی، شیمی دارویی [۳۸] و همچنین صنایع هسته ای [۳۹] از آنها استفاده بسیاری می شود. تحقیقات نشان می دهد که می توان آنها را به آسانی در آزمایشگاه ها تهیه کرد [۴۰].

^۱ J. Tang

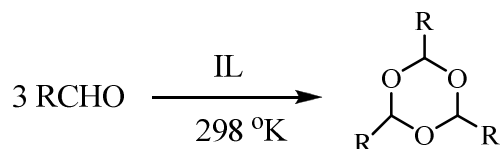
^۲ A. Atef

^۳ P. B. Jean

^۴ Green solvents

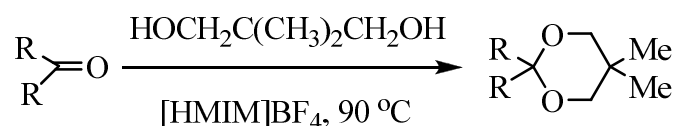
1-1-4 مروری بر برخی از کاربرد های مایع های یونی

1-1-4-الف استفاده از مایع یونی اسیدی در سیکلوتریمریزه کردن آلدهیدهای آلیفاتیک با استفاده از مایع یونی اسیدی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم، پیریدینیوم و تری اتیل آمونیوم، آلدهیدهای آلیفاتیک با بهره و گزینش پذیری بالا تریمریزه می شوند طرح (1-1) [41].



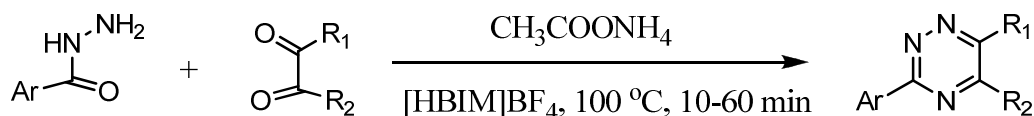
طرح (1-1): سیکلوتریمریزه کردن آلدهیدهای آلیفاتیک با استفاده از مایع یونی اسیدی

1-1-4-ب استفاده از مایع یونی اسیدی [HMIM]BF₄ در محافظت کردن گروه کربونیل با استفاده از مایع یونی اسیدی 1- متیل ایمیدازولیوم تترا فلئورو بورات گروه کربونیل در آلدهیدها و کتون های مختلف بوسیله دی ال ها محافظت می شوند طرح (2-1) [42].



طرح (2-1): محافظت کردن گروه کربونیل با استفاده از مایع یونی اسیدی [HMIM]BF₄

1-1-4-پ استفاده از مایع یونی اسیدی [HBIM]BF₄ در سنتز تری آزین ها با استفاده از مایع یونی اسید لوئیس 1- بوتیل ایمیدازولیوم تترا فلئورو بورات، دی اون های متقارن به دو محصول تری آزین به نسبت 50:50 تبدیل می شوند طرح (3-1) [43].



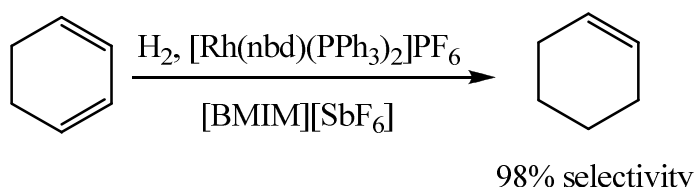
طرح (3-1): سنتز تری آزین ها با استفاده از مایع یونی اسیدی [HBIM]BF₄

1-1-4-ت استفاده از مایع های یونی در واکنش هیدروژن دار کردن مایع های یونی می توانند ترکیب های آلی فلزی را در خود حل کنند. در این مورد مایع های یونی نقش حلال بی اثر یا کمک کاتالیزور را دارند. [PF₆]⁻ [PPh₃]₂ [Rh (nbd)¹] هیدروژناسیون دو فازی 1-پنتن را در مایع یونی [BMIM] [PF₆]⁻ و [BMIM] [SbF₆]⁻ کاتالیز کرده است که اولین بار در سال 1995 توسط چاووین² و همکارانش

¹ norbornadiene

² Y. Chauvin

گزارش شد [۴۴]. سرعت واکنش در مایع یونی ۵ مرتبه بیشتر از حالتی بود که استون به عنوان حلال به کار می رفت. به علاوه، محیط کاتالیستی در مایع یونی بدون از دست رفتن مقدار قابل ملاحظه ای از رودیوم قابل استفاده مجدد بود. همچنین یک هیدروژناسیون انتخابی سیکلو هگزا دی ان به سیکلو هگرن با ۹۸٪ انتخاب پذیری^۱ با به کار بردن مزایای محیط دو فازی گزارش شده است طرح (۱-۴) [۴۵].

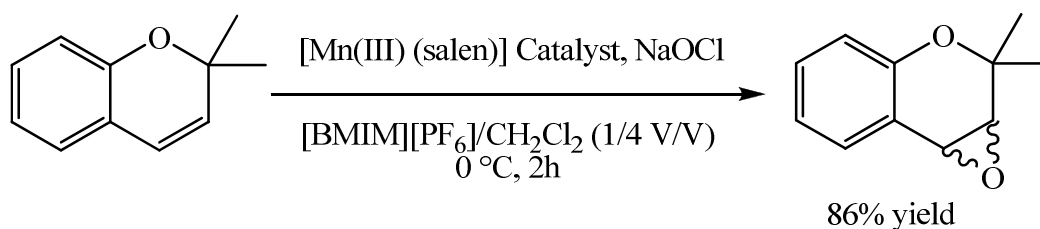


طرح (۱-۴): هیدروژن دار کردن سیکلو هگزا دی ان با استفاده از مایع یونی [BMIM][SbF₆]

حلالیت ۳،۱- سیکلو هگزا دی ان در [BMIM][SbF₆] در حدود ۵ مرتبه بیشتر از سیکلو هگرن است. از این رو جداسازی محصول با بازده تجربی بیشتری صورت می گیرد.

۱-۱-۴-ت استفاده از مایع های یونی در واکنش اکسید کردن

مایع های یونی بسیار پایدار هستند و به عنوان محیطی برای واکنش های اکسایشی مورد ارزیابی قرار گرفته اند [۱۵]. سانگ^۲ و رح^۳ در مورد اکسایش کاتالیستی در مایع های یونی تحقیق کرده اند [۴۶]. اپوکسی کردن نا متقارن جاکوبسن-کاتسوک^۴ با NaOCl در [BMIM][PF₆] صورت گرفت که با کمپلکس کایرال منگنز کاتالیز گردید طرح (۱-۵).



طرح (۱-۵): اپوکسی کردن نا متقارن جاکوبسن-کاتسوک با استفاده از مایع یونی [BMIM][PF₆]

۱-۱-۴-ج استفاده از مایع های یونی در واکنش هک

اولین استفاده از مایع های یونی به عنوان محیط واکنش برای کاتالیست پالادیوم در جفت شدن هک توسط کافمن^۵ و همکارانش در سال ۱۹۹۶ گزارش شد [۴۷]. راندمان های متوسط تا بالای بوتیل-ترانس-سینامات در تترا آلکیل آمونیوم و تترا آلکیل فسفونیوم برماید با واکنش برمو بنزن با بوتیل آکریلات حاصل شد. مایع یونی سبب پایدار

^۱ Selectivity

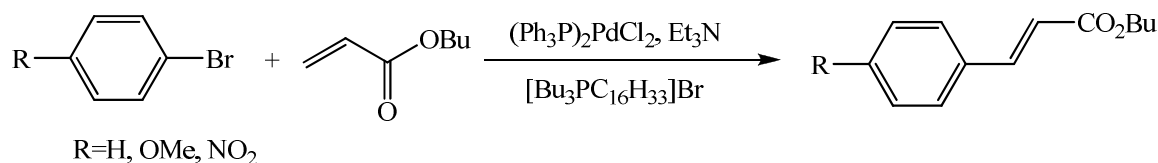
^۲ C. E. Song

^۳ E. J. Roh

^۴ Jacobsen-Katsuki asymmetric epoxidation

^۵ D. E. Kaufmann

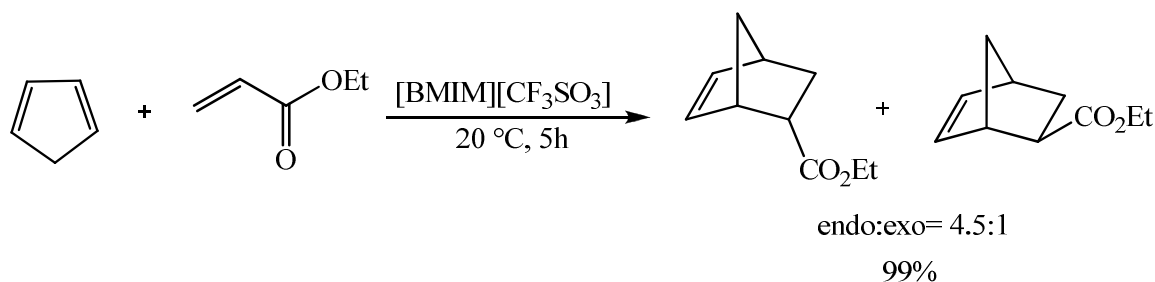
کردن کاتالیزور پالادیوم می شود در بسیاری از واکنش ها رسوب پالادیوم حتی بعد از تبدیل کامل هالید آروماتیک به محصول دیده نمی شود طرح (۶-۱).



طرح (۶-۱): واکنش هک با استفاده از مایع های یونی [Bu₃PC₁₆H₃₃]Br

۱-۱-۴-ج استفاده از مایع های یونی در واکنش دیلز-آلدر

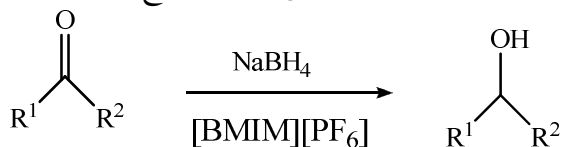
واکنش دیلز-آلدر سیکلو پنتا دی ان با متیل آکریلات یا متیل وینیل کتون در [EtNH₃][NO₃] در سال ۱۹۸۹ گزارش شد [۴۸]. اگر چه سرعت و انتخاب پذیری واکنش از آنچه که در آب صورت می گرفت کمتر بود، اما نشان داد که این نوع از واکنش ها در مایع های یونی امکان پذیرند. واکنش دیلز-آلدر در چندین مایع یونی همانند [EMIM][PF₆] [۴۹ و ۵۰]، [EMIM][BF₄] [۵۰]، [EMIM][CF₃SO₃] [۵۰] و [BMIM][ClO₄] [۴۹] انجام شده است طرح (۷-۱).



طرح (۷-۱): واکنش دیلز-آلدر با استفاده از مایع یونی [EMIM][CF₃SO₃]

۱-۱-۴-ح استفاده از مایع های یونی در واکنش احیاء آلدهیدها و کتون ها

هوارث^۱ و همکارانش آلدهیدها و کتون ها را با سدیم بورو هیدرید^۲ در [BMIM][PF₆] احیاء کردند. آنها ۶ آلدهید و کتون را به الکل های مربوطه با بازده متوسط تا بالا تبدیل کردند و مایع یونی را بازیافت کردند طرح (۸-۱) [۵۱].



R¹=Ph, 3-NO₂C₆H₄ 55-90%
R²=H, Ph, PhCO, PhCH(OH)
R¹,R²=CH₂(CH₂)₃CH₂

طرح (۸-۱): واکنش احیاء آلدهیدها و کتون ها با استفاده از مایع یونی [BMIM][PF₆]

^۱ Howarth
^۲ NaBH₄

۲-۱ واکنش های استیله کردن الکل ها

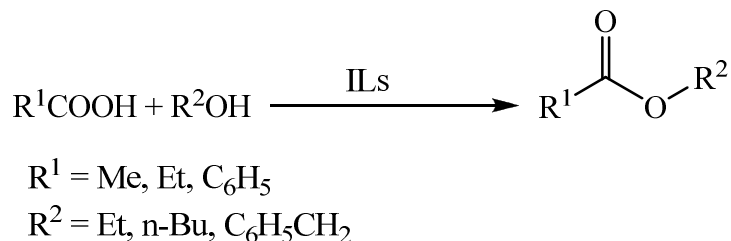
استیله کردن الکل ها یک واکنش مهم در کارهای آزمایشگاهی و صنایع آلی می باشد [۵۲]. استرها با گستره ای از آلیفاتیک تا آروماتیک به شکل عمومی به عنوان نرم کننده، حلال، طعم دهنده های شیمیایی و همچنین پیش ماده هایی برای داروسازی، کشاورزی و غیره بکار می روند [۵۳].

استیله شدن به شکل قراردادی به وسیله استفاده از کاتالیزورهای هموزن همچون اسید سولفوریک و پارا-تولون سولفونیک اسید صورت می گیرد [۵۴ و ۵۵] که البته دارای برخی معایب از قبیل واکنش های جانبی، خوردگی تجهیزات و جداسازی سخت محصول ها و همچنین حذف حجم بزرگی از نمک های حاصل از خنثی سازی اسیدهای هموزن می باشد. تقاضای گسترده برای محیط تمیزتر، صنایع شیمیایی را وادار به استفاده از مواد کم خطر نموده است.

استیله کردن الکل ها در گذشته با استفاده از کاتالیزورهای اسیدی متفاوتی مانند رزین ها [۵۶ و ۵۷]، اسیدهای معدنی محافظت شده [۵۸]، هتروپولی اسیدها [۵۹ و ۶۰] و زئولیت ها [۶۱] انجام شده است که با توجه به خوردگی زیاد، قیمت بالا و ناپایداری این کاتالیزورها امروزه از مایع های یونی [۶۵-۶۲] برای استیله کردن الکل ها استفاده می شود.

۱-۲-۱ مروری بر برخی از روش های استیله کردن الکل ها

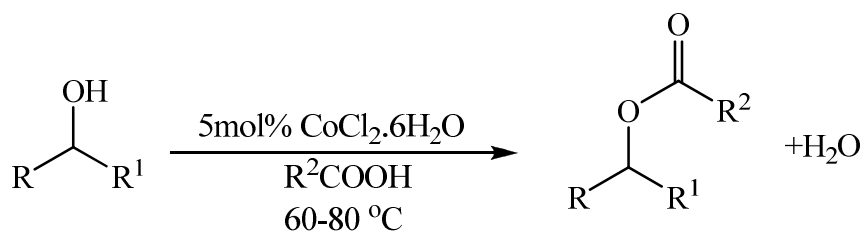
۱-۲-۱-۱ الف استفاده از مایع یونی اسیدی برونشند به عنوان حلال و کاتالیزور در استری کردن فشر در این روش از مایع های یونی اسیدی برونشند که دارای بخش کاتیونی آلکیل آمونیوم و آنیونی آلکان سولفونیک اسید هستند استفاده شده است. واکنش بین برخی از اسیدهای آلی با الکل ها در دمای 110°C و در زمان های بین ۱/۵ تا ۳ ساعت انجام شده است طرح (۹-۱) [۶۶].



طرح (۹-۱): استری کردن فشر با استفاده از مایع یونی اسیدی برونشند

۱-۲-۱-ب استفاده از کمپلکس $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در استیله کردن مستقیم الکل ها

در این روش برخی از الکل ها در حضور استیک اسید با استفاده از کمپلکس کبالت (II) (۵٪ مولی) در زمان های ۴ دقیقه تا ۲۴ ساعت استیله شده اند. حذف آب در این واکنش ضروری نبوده است. کاتالیزور این واکنش قابل بازیابی بوده بدون آنکه فعالیت خود را از دست دهد طرح (۱۰-۱) [۶۷].

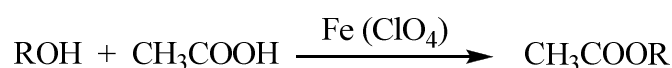


R= aryl, alkyl, R¹= H, alkyl, aryl
 R²= CH₃, CF₃, C₆H₅, C₂H₅, C₆H₅CH₂

طرح (۱۰-۱): استیله کردن مستقیم الکل ها با استفاده از کمپلکس CoCl₂·6H₂O

۱-۲-۱- پ استیله کردن الکل ها و فنل ها با فریک پرکلرات

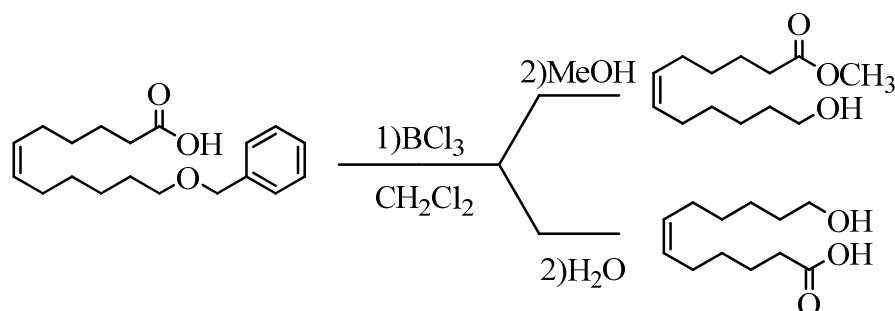
در این روش الکل ها و فنل ها با استفاده از استیک اسید به عنوان عامل استیله کننده و فریک پر کلرات به عنوان کاتالیزور استیله می شوند طرح (۱۱-۱) [۶۸].



طرح (۱۱-۱): استیله کردن الکل ها و فنل ها با فریک پرکلرات

۱-۲-۱- ت استری شدن اسیدهای کربوکسیلیک با استفاده از تری کلرید بور (BCl₃)

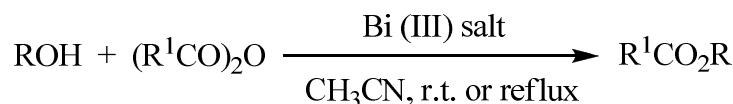
از تری کلرید بور به عنوان کاتالیزور برای واکنش استری شدن استفاده شده است. این واکنش برای اسیدهای متفاوتی انجام شده است. در این واکنش ها حدود ۴-۱ هم ارز BCl₃ مورد نیاز است. برای اسید های ساده مثل فنیل استیک اسید تنها ۱ هم ارز BCl₃ مورد نیاز است، در حالیکه برای اسید های آروماتیک و آریل اسیدها مقدار BCl₃ مورد نیاز بیشتر است طرح (۱۲-۱) [۶۹].



طرح (۱۲-۱): استری شدن اسیدهای کربوکسیلیک با استفاده از تری کلرید بور

۱-۲-۱- ث استیله کردن الکل ها و فنل ها با استفاده از نمک های بیسموت (III)

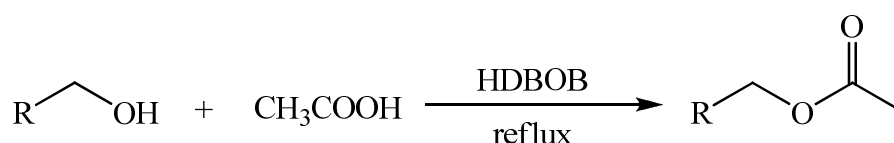
الکل های نوع اول، دوم و فنل ها با استیک ایندرید و کاتالیزورهای BiCl₃, Bi(TFA) و Bi(OTf)₃ با بازده بالا استیله می شوند. همچنین ترکیب های دی هیدروکسی نیز به طور موثر به دی استال های مربوطه تبدیل می شوند طرح (۱۳-۱) [۷۰].



طرح (۱۳-۱): استیله کردن الکل ها و فنل ها با استفاده از نمک های بیسموت (III)

۱-۲-۱- ج استیله کردن الکل های بنزیلیک و آلیفاتیک در حضور کاتالیزور اسیدی HDBOB در اسید استیک جوشان

در این روش از کاتالیزور اسیدی هیدروژن ۴،۱- دی آزونیا بی سیکلو [۲،۲،۲] اکتان بی سولفات برای استیله کردن الکل های بنزیلیک و آلیفاتیک استفاده شده است. محصول هایی در زمان های کوتاه و با بازده بالا بدست آمده اند طرح (۱۴-۱) [۷۱].



R= alkyl, aryl

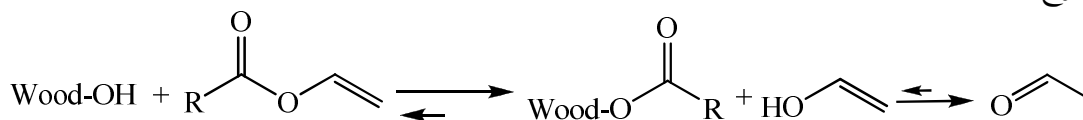
طرح (۱۴-۱): استیله کردن الکل ها با استفاده از کاتالیزور اسیدی HDBOB

۱-۲-۲- برخی از کاربردهای استیله کردن

۱-۲-۲-۱- الف تولید بیو دیزل^۱ با استری کردن اولئیک اسید با الکل های کوتاه زنجیر تحت شرایط فراصوت^۲ در این روش اتیل استرهای اسید چرب از اولئیک اسید با الکل هایی با زنجیر کوتاه تحت تابش فرا صوت تولید می شوند. کاتالیزور این واکنش اسید سولفوریک و استیک اسید می باشد. دمای مطلوب °C ۶۰ و نسبت کاتالیزور ۰.۵٪ وزنی بوده است [۷۲].

۱-۲-۲-۱- ب استری کردن چوب با استفاده از وینیل استرها

برای بهبود خواص چوب یک روش جدید با استفاده از ترانس استری کردن وینیل استرها توسعه داده شد. در این مطالعه واکنش بین وینیل استر با گروه های هیدروکسیل پوست درخت صنوبر دریایی^۳ با استفاده از کرینات پتاسیم به عنوان کاتالیزور انجام شده است. این روش سبب پایداری ابعادی و مقاومت چوب در برابر قارچی شدن آن می شود طرح (۱۵-۱) [۷۳].



طرح (۱۵-۱): استری کردن چوب با استفاده از وینیل استرها

^۱ Biodiesel

^۲ Ultra sonic

^۳ Pinus pinaster Soland

۱-۲-۲-۲-۱ حذف نفتنیک اسید^۱ از سوخت دیزل

سطح نسبتاً بالای نفتنیک اسید موجود در سوخت های دیزل تأثیر زیادی بر پالایشگاه می گذارد. روش جدید برای استری کردن به منظور حذف نفتنیک اسید با کاتالیزور $\text{SnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ معرفی شده است. این اسید خورنده می باشد و ممکن است سبب خرابی سوخت و تجهیزات شود و منجر به هزینه بالای نگهداری گردد و همچنین ممکن است سبب مشکلاتی در دفع آن شود [۷۶-۷۴]. دمای بالای واکنش دهنده ها برای استری کردن مطلوب تر است [۷۷].

۱-۳-۱ محافظت گروه کربونیل

محافظت گروه کربونیل به شکل استال ها و کتال ها یک روش رایج و عمومی در شیمی آلی می باشد [۷۸] و نقش مهمی در سنتز آلی ایفا می کند [۷۹]. دی تیو استال ها در صورت های ۳،۱-دی تیولان ها و ۳،۱-دی تیان ها به صورت آنیون آسیل [۸۰] و عامل متیلن [۸۱] در واکنش های تشکیل پیوند کربن-کربن بکار گرفته شده اند. تشکیل استال ها و کتال ها در حضور اسید های معدنی مایع و یا اسیدهای لوئیس کاتالیست می شوند [۸۲ و ۸۳]. اکثر روش های کلاسیک شامل برخی معایب مانند آلودگی، قیمت بالا، انتخاب پذیری شیمیایی کم، نیازمندی به زمان واکنش طولانی، دمای واکنش بالا و فرایندهای جدا سازی خسته کننده می باشند [۷۹]. روش های زیادی برای تهیه تیواستال ها گزارش شده است، معمولاً آنها را از تراکم ترکیب های کربونیل با تیو استال ها در حضور کاتالیزورهایی مانند $[\text{TiCl}_4]$ [۸۴]، $[\text{WCl}_6]$ [۸۵]، $[\text{ZnCl}_2]$ [۸۶]، $[\text{LnCl}_3]$ [۸۷]، $[\text{VO}(\text{OTf})_2]$ [۸۸]، $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]$ [۸۹]، $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ [۹۰] تهیه کرده اند. تعدادی از روش های ملایم تر مانند استفاده از نمک های لیتیم [۹۱]، $[\text{NiCl}_2]$ [۹۲]، $[\text{CoCl}_2]$ [۹۳] و غیره استفاده شده است. متأسفانه بسیاری از این روش ها دارای برخی معایب از جمله نیاز به مقدار استکیومتری از کاتالیزور، استفاده از واکنشگرهای گران قیمت و حلال های آلی کلردار می باشند. به تازگی تعدادی از واکنشگرهای بستر جامد برای تیواستال کردن ترکیب های متفاوت کربونیل نیز به کار رفته اند که می توان به $[\text{NaHSO}_4-\text{SiO}_2]$ [۹۴]، $[\text{CoBr}_2-\text{SiO}_2]$ [۹۵]، $[\text{ZrCl}_4-\text{SiO}_2]$ [۹۶] و غیره اشاره کرد. پیشرفت های زیادی در زمینه جایگزین کردن کاتالیست ها برای استالی کردن [۹۷] شامل استفاده از معرف های آلی فلزی [۹۸]، معرف های سایلیله کننده [۹۹]، ترکیب های معدنی [۱۰۰]، لانتانیدها [۱۰۱] و غیره حاصل شده است.

۱-۳-۱-۱ مروری بر برخی روش های تیو استالی کردن

۱-۳-۱-۱-۱ الف استفاده از مایع یونی اسیدی $[\text{BMIM}]\text{HSO}_4$ به عنوان کاتالیزور برای تیو استالی کردن ترکیب های

کربونیل

در این روش آلدهید ها و کتون ها در حضور ۳،۱-دی تیول با مقدار ۲ درصد مولی از کاتالیزور در زمان های ۰/۵ تا ۲/۵ دقیقه محافظت شدند طرح (۱-۱۶) [۱۰۲].

^۱ Naphthenic acids