



۸۷/۱/۱۰۵۸۳۱  
۸۷/۱۰/۱۶



دانشگاه شهید بهشتی  
دانشکده علوم  
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد (شیمی آلی)

عنوان:

کاربرد مایع یونی ۱- متیل ایمیدازولیوم تری فلئورو استات ( $[Hmim]Tfa$ ) در تهیه ترکیبات هتروسیکل

نگارش:

مریم شکوری نیکچه

استاد راهنما:

دکتر مینو دبیری

استاد مشاور:

دکتر پیمان صالحی

بهمن ماه ۱۳۸۶

۱۳۸۷ / ۱۰ / ۶



۱۰۷۷۷۹

« صور تجلسه دفاع پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد »

ان ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳ اوین

ن: ۲۹۹۰۱

بازگشت به مجوز دفاع شماره مورخ جلسه هیأت داوران  
ارزیابی پایان نامه مریم شکوری نیکچه به شماره شناسنامه ۲۹۵۴ صادره از تهران  
متولد ۱۳۶۰ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته شیمی - شیمی آلی

با عنوان :

کاربرد مایع یونی ۱- متیل ایمیدازولیوم تری فلورو استات در تهیه ترکیبات هتروسیکل

به راهنمایی:

دکتر مینو دبیری

طبق دعوت قبلی در تاریخ ۱۳۸۶/۱۱/۱۴ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت داوران و با  
عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۷۵/۱۰/۲۵ پایان نامه مزبور با  
نمره ۱۹٫۹ و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

۱- استاد راهنما: خانم دکتر مینو دبیری

۲- استاد مشاور: آقای دکتر پیمان صالحی

۳- استاد داور: آقای دکتر مجید م مهد هروی

۴- استاد داور و نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر ایوب بازگیر

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

که همواره حامی و مشوق من هستند

عالمان نقطه پرگار وجودند ولی

عشق داند که در دایره سرگردانند

خداوندا، موجود نفس های جوانمردانی و حاضر دل‌های ذاکرانی، از نزدیک نشانت می دهند و برتر از آنی و از دورت می پندارند و نزدیک تر از جانی.

خدای را سپاس می گویم که توفیق به پایان رساندن این دوره تحصیلی را به من عنایت فرمود. به امید آن که بتوانم حق مطلب را در جهت طی کردن مراحل بعدی ادا نمایم.

از تمامی اساتید و بزرگواری که باعث شدند در طول این دوره دریچه ای تازه از دریای بیکران علم به رویم گشوده شود و راه برای ادامه مسیر هموار گردد کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از استاد راهنمای عزیزم سرکار خانم دکتر دبیری به خاطر زحمات دلسوزانه و راهنمایی های ارزنده شان در طول این دوره کمال تشکر را دارم.

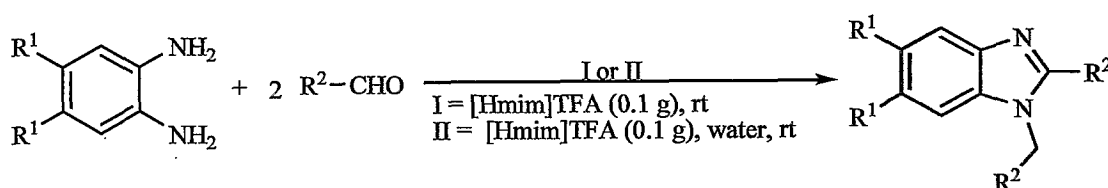
همچنین از استاد ارجمند، جناب آقای دکتر صالحی که زحمت مشاوره و بازخوانی این پایان نامه را بر عهده داشتند، تشکر می کنم.

از اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر بازگیر و جناب آقای دکتر هروی نیز جهت داوری و مطالعه پایان نامه بسیار متشکرم.

## چکیده

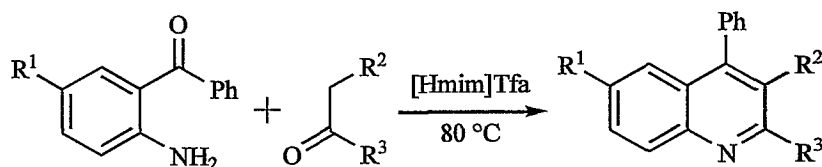
### ۱- سنتز بنزایمیدازول های دو استخلافی

روشی سبز برای سنتز انتخابی و سریع ۲-آریل-۱-آریل متیل-۱H-۳و۱- بنزایمیدازول از واکنش ۲و۱- فنیل دی آمین و آلدهیدهای آروماتیک در حضور مایع یونی ۱- متیل ایمیدازولیوم تری فلئورو استات ([Hmim]TFA) در دمای محیط گزارش شد. اضافه کردن مقادیر اندکی از آب به مخلوط واکنش مشابه موجب افزایش قابل توجهی در سرعت واکنش گردید.

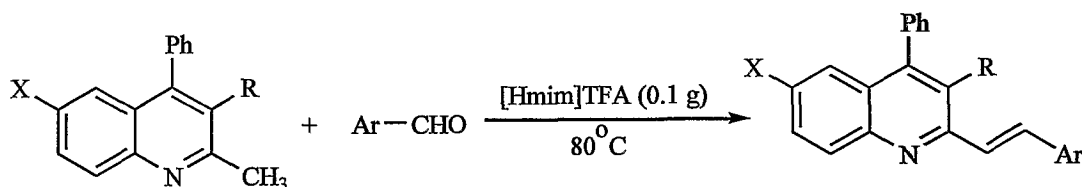


### ۲- سنتز ۲-استیریل کینولین ها

در پی بررسی کارایی زیاد مایع یونی [Hmim]TFA در سنتز ترکیبات هتروسیکل، مشتقات کینولین با استفاده از واکنش فرید لندر در حضور مایع یونی مذکور تهیه گردیدند.

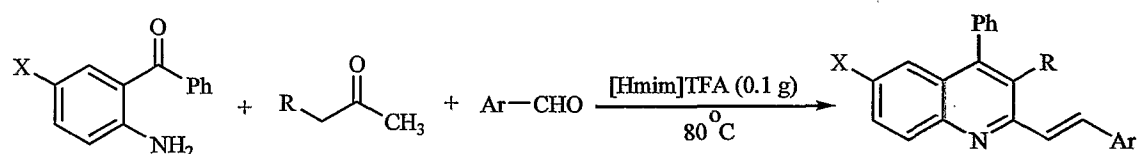


بعد از سنتز ۲- متیل کینولین ها در واکنش قبل، ۲- استیریل کینولین ها در حضور مایع یونی [Hmim]TFA سنتز شدند.



در این پایان نامه برای اولین بار سنتز تک ظرف ۲- استیریل کینولین ها با استفاده از واکنش ۲-

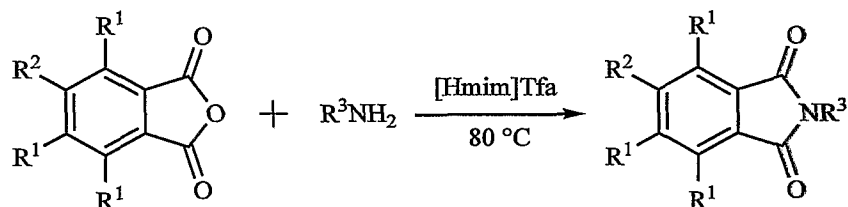
آمینوآریل کتون، یک  $\beta$ -دی کربونیل و آلدهید های آروماتیک در حضور مایع یونی [Hmim]TFA گزارش شده است.



### ۳- سنتز $N$ -آلکیل و $N$ -آریل فتالیمیدها

$N$ -آلکیل و  $N$ -آریل فتالیمیدها تحت شرایط ملایم واکنش و بدون حلال در حضور مایع یونی

[Hmim]TFA سنتز شدند.





## بخش اول: مقدمه

- ۱-۱-۱ مایعات یونی..... ۳
- ۱-۱-۱ مقدمه ..... ۳
- ۱-۱-۲ خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی ..... ۴
- ۱-۱-۳ ساختار کلی ..... ۴
- ۱-۱-۴ روش های تهیه مایعات یونی..... ۷
- ۱-۱-۵ واکنش های آلی در مایعات یونی ..... ۷
- ۱-۱-۵-۱ مقایسه مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم با بازها..... ۸
- ۱-۱-۵-۱-۱ واکنش بالیس- هیلمن در مایعات یونی..... ۹
- ۱-۱-۵-۱-۲ مایعات یونی مناسب جهت استفاده در شرایط بازی قوی ..... ۱۱
- ۱-۱-۵-۲ مایعات یونی اسیدی و بازی ..... ۱۳
- ۱-۱-۵-۲-۲ مایعات یونی اسید- برونشند ..... ۱۴
- ۱-۱-۵-۲-۳ مایعات یونی دارای آنیون های اسیدی ..... ۱۵
- ۱-۱-۵-۲-۴ مایعات یونی باز- برونشند ..... ۱۶
- ۱-۱-۵-۳ واکنش کاتیون و آنیون مایع یونی ..... ۱۷
- ۱-۱-۵-۳-۲ تبدیل اپوکسیدها به هالوهیدرین ها ..... ۱۷
- ۱-۱-۵-۳-۳ عوامل تیوسیانات دار ..... ۱۸
- ۱-۱-۵-۴ واکنش های تجزیه ای مایعات یونی ..... ۱۸

- ۱-۱-۵-۴-۱- تجزیه حرارتی ..... ۱۸
- ۱-۲- بنزایمیدازول ها ..... ۲۰
- ۱-۲-۱- مقدمه ..... ۲۰
- ۱-۲-۲- خواص بنزایمیدازول ها ..... ۲۰
- ۱-۲-۳- روش های سنتزی بنزایمیدازول های ۱ و ۲- استخلافی ..... ۲۲
- ۱-۲-۳-۱- واکنش ۱ و ۲- فنیلن دی آمین با ترکیبات کربونیل دار ..... ۲۲
- ۱-۲-۳-۱-۱- واکنش ۱ و ۲- فنیلن دی آمین با کربوکسیلیک اسیدها ..... ۲۳
- ۱-۲-۳-۱-۲- واکنش ۱ و ۲- فنیلن دی آمین با آلدهید ها ..... ۲۴
- ۱-۲-۳-۲- واکنش ۲- نیترو آنیلین ها با ترکیبات کربونیل دار ..... ۲۸
- ۱-۲-۳-۳- سنتز بنزایمیدازول ها توسط آمین دار کردن درون مولکولی آمیدین ها ..... ۲۹
- ۱-۲-۳-۴- سنتز مشتقات بنزایمیدازول در فاز جامد ..... ۳۰
- هدف از تحقیق ..... ۳۲
- ۱-۳- کینولین ها ..... ۳۳
- ۱-۳-۱- مقدمه ..... ۳۳
- ۱-۳-۳- روش های سنتز کینولین ها ..... ۳۴
- ۱-۳-۳-۱- سنتز کینولینول به روش کمپز ..... ۳۴
- ۱-۳-۳-۲- سنتز کینولین به روش کامبز ..... ۳۵
- ۱-۳-۳-۳- واکنش کانرد- لیمپچ ..... ۳۶
- ۱-۳-۳-۴- سنتز کینولین به روش دابنر ..... ۳۷
- ۱-۳-۳-۵- واکنش گلد- جاکوبز ..... ۳۸
- ۱-۳-۳-۶- سنتز کینولین به روش نور ..... ۳۹

- ۳۹-۳-۳-۷- سنتز کینولین ها به روش مس-کان.....
- ۴۰-۳-۳-۸- سنتز کینولین ها به روش فیتزینگر.....
- ۴۱-۳-۳-۹- سنتز کینولین ها به روش ریم.....
- ۴۱-۳-۳-۱۰- واکنش اسکراپ / دابنر- وان میلر.....
- ۴۲-۳-۳-۱۱- سنتز کینولین ها به روش فریدلندر.....
- ۴۵-۳-۴-۱- استیریل کینولین ها.....
- ۴۷-۳-۴-۱- سنتز ترکیبات استیریل کینولین.....
- ۴۹- هدف از تحقیق.....
- ۵۰-۴-۱- ایمیدها.....
- ۵۰-۴-۱- مقدمه.....
- ۵۰-۴-۱-۲- خواص ایمید های حلقوی.....
- ۵۱-۴-۱-۳- روش های تهیه ایمید های حلقوی.....
- ۵۶- هدف از تحقیق.....

## بخش دوم: بخش تجربی

- ۵۸-۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه های مورد استفاده.....
- ۵۸-۲-۱-۱- روش تهیه مایع یونی [Hmim]Tfa.....
- ۵۸-۲-۱-۲- دستور کار عمومی جهت سنتز بنزایمیدازول های دو استخلافی در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa.....

- ۱-۱-۲-۲- سننز ۱- (۴-کلروبنزیل)-۲- (۴-کلرو فنیل)- $H$ ۱- ۳و۱- بنزایمیدازول در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa به عنوان دستور کار نمونه ..... ۶۰
- ۳-۲-۲- اطلاعات طیفی ..... ۶۰
- ۱-۳-۲- دستور کار عمومی جهت سننز مشتقات کینولین در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa ..... ۶۰
- ۱-۱-۳-۲- سننز اتیل ۲- متیل-۴- فنیل کینولین-۳- کربوکسیلات در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa به عنوان دستور کار نمونه ..... ۶۱
- ۲-۳-۲- دستور کار عمومی جهت سننز مشتقات ۲- استیریل کینولین در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa ..... ۶۲
- ۱-۲-۳-۲- سننز اتیل ۲- (۴- کلرواستیریل)-۴- فنیل کینولین-۳- کربوکسیلات در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa به عنوان دستور کار نمونه ..... ۶۲
- ۳-۳-۲- دستور کار عمومی جهت سننز مشتقات ۲- استیریل کینولین در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa به صورت تک ظرف ..... ۶۳
- ۱-۳-۳-۲- سننز اتیل ۲- (۴- کلرواستیریل)-۴- فنیل کینولین-۳- کربوکسیلات در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa به صورت تک ظرف به عنوان دستور کار نمونه ..... ۶۴
- ۴-۳-۲- اطلاعات طیفی ..... ۶۴
- ۱-۴-۲- دستور کار عمومی جهت سننز  $N$ - آلکیل و  $N$ - آریل فتالیمیدها در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa ..... ۶۷
- ۱-۱-۴-۲- سننز  $N$ - فنیل فتالیمید در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa به عنوان دستور کار نمونه ..... ۶۷

۲-۴-۲- اطلاعات طیفی..... ۶۸

### بخش سوم: نتایج و بحث

۳-۱- سنتز بنزایمیدازول های دو استخلافی در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa..... ۷۱

۳-۲- سنتز مشتقات کینولین در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa..... ۷۵

۳-۲-۱- سنتز مشتقات ۲- استیریل کینولین در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa..... ۷۷

۳-۲-۱-۲- واکنش چند جزئی و تک ظرف..... ۷۸

۳-۳- سنتز  $N$ - آلکیل و  $N$ - آریل فتالیمید ها در محیط مایع یونی [Hmim]Tfa..... ۸۱

منابع..... ۸۳

### پیوست

طیف های مشتقات بنزایمیدازول های دو استخلافی..... ۹۸

طیف های مشتقات کینولین..... ۱۱۰

طیف های مشتقات ۲- استیریل کینولین..... ۱۱۸

طیف های مشتقات فتالیمید..... ۱۵۶

مقدمه

## ۱-۱- مایعات یونی

### ۱-۱-۱- مقدمه

مایعات یونی نمک های مایعی هستند که از کاتیونهای آلی و آنیونهای معدنی تشکیل شده اند و در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  یا پایین تر از آن ذوب می شوند. بیشتر آن ها در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  مایع بوده و به همین دلیل این ترکیبات مایعات یونی دمای اتاق<sup>۱</sup> نیز نامیده می شوند [۱].

در واقع تاریخچه مایعات یونی به سال ۱۹۱۴ برمی گردد. در این زمان والدن<sup>۲</sup> سنتز اتیل آمونیوم نترات  $[\text{EtNH}_3] \text{NO}_3$  (نقطه ذوب  $= 12^{\circ}\text{C}$ ) را از واکنش اتیل آمین با نیتریک اسید غلیظ گزارش کرد. تا مدتی به این کشف مهم توجهی نشد تا این که کارهایی گزارشی شد که در آن ها از نمک های با نقطه ذوب پایین به عنوان حلال واکنش های آلی استفاده گردید. اولین گزارش در مورد استفاده از مایعات یونی با نقطه ذوب پایین در سنتز، در واکنش فریدل- کرافتس<sup>۳</sup> بود که این ترکیبات به عنوان حلال و کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفتند [۲].

مایعات یونی همچنین به عنوان حلال های سبز قابل توجهند و برای دامنه وسیعی از واکنش های آلی مناسب می باشند و دارای مزایایی از قبیل امکان استفاده مجدد از آن ها [۳]، کنترل محصولات جانبی [۴]، افزایش سرعت و واکنش پذیری [۵] و سهولت خالص سازی محصولات [۶] می باشند.

مایعات یونی به دلیل این که فشار بخار بسیار کمی دارند فرار و قابل اشتعال نیستند و چون در محدوده دمایی وسیعی به صورت مایع هستند<sup>۴</sup> به عنوان حلال شناخته شده اند.

جایگزینی ترکیبات آلی فرار<sup>۵</sup> (VOCs)، که به عنوان حلال در واکنش های آلی به کار می روند، با مایعات یونی مشکل خروج و نشر حلال و در نتیجه سوختن احتمالی مخلوط واکنش را برطرف می سازد.

- 
- 1- Room temperature ionic liquids
  - 2- Walden
  - 3- Friedel-Crafts
  - 4- Huge liquidus range
  - 5- Volatile organic compounds

### ۲-۱-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی

این ترکیبات دارای خواص فیزیکی و شیمیایی متنوع و گوناگونی می باشند که عبارتند از:

- ۱- فراریت و فشار بخار بسیار پایین [۱۸و۷]
- ۲- در یک محدوده وسیع دمایی که به طور شاخص از  $-40^{\circ}\text{C}$  تا  $+200^{\circ}\text{C}$  را شامل می شود پایداری حرارتی بسیار خوبی را از خود نشان می دهند. البته در بین آنها، نمک های تترا آلکیل آمونیوم به دلیل حذف هافمن دچار محدودیت شده اند.
- ۳- توانایی حل کردن تعداد زیادی از ترکیبات آلی و معدنی و ترکیبات آلی- فلزی را در خود دارند.
- ۴- گازهایی مانند هیدروژن، اکسیژن و مونوکسید کربن به راحتی در آنها حل می شوند. توانایی حل کردن گازها باعث شده که از آنها برای هیدروژن دار کردن، کربوئیل دار کردن، هیدروفرمیل دار کردن و اکسیداسیون هوازی استفاده کنند.
- ۵- هدایت کنندگی یونی بسیار بالا و خواص الکترو شیمی بسیار خوبی دارند.
- ۶- امتزاج ناپذیری با حلال های آلی نظیر آلکان ها که این امر باعث شده تا از این ترکیبات بتوان در سیستم های دو فازی نیز استفاده کرد.
- ۷- این نمک ها معمولاً دارای قطبیت قابل تغییر هستند.

### ۳-۱-۱- ساختار کلی

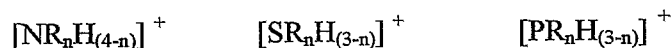
مایعات یونی صرفاً از یونها (کاتیون ها و آنیون ها) تشکیل شده اند [۱۹]. کاتیون های تشکیل دهنده که معمولاً از دسته ترکیبات آلی هستند، دارای دو ویژگی عمده می باشند:

- ۱- این کاتیون ها ترکیبات حجیمی هستند.
- ۲- دارای تقارن پایین بوده، چرا که به منظور مایع شدن در دمای اتاق، کاتیون ها باید ترجیحاً نامتقارن باشند. البته نقطه ذوب مایعات یونی از طبیعت و نوع آنیون نیز متأثر است. متداول ترین کاتیون هایی که در ساختار مایعات یونی دیده می شوند شامل نمک های آلکیل آمونیوم ۱



[۱۰ و ۱۱]، آلکیل سولفونیوم ۲ [۱۲]، آلکیل فسفونیوم ۳ [۱۳] ،  $N$ - آلکیل پیریدینیوم ۴ [۱۴] و

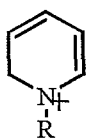
۱۵ و  $N,N$ - دی آلکیل ایمیدازولیوم ۵ [۱۶ و ۱۷] می باشند.



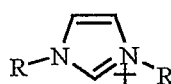
(۱)

(۲)

(۳)



(۴)



(۵)

البته قابل ذکر است که استفاده از ترکیبات هتروسیکلی دیگری نیز به عنوان کاتیون در مایعات یونی گزارش شده است [۱۸].

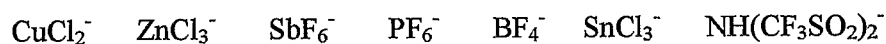
آنیون های تشکیل دهنده را می توان به دو دسته جداگانه طبقه بندی کرد:

۱- آنیون های چند هسته ای که از طریق واکنش یک آنیون تنها با اسیدهای لوپیس تهیه می گردند. مانند واکنش  $AlCl_4^-$  با  $AlCl_3$  که آنیون چند هسته ای  $Al_2Cl_7^-$  را تولید می کنند. این دسته از آنیون ها به آب و هوا حساس هستند.

تعدادی از آنیون های چند هسته ای مورد استفاده در مایعات یونی عبارتند از:



۲- آنیون های تک هسته ای که خنثی بوده و به صورت استوکیومتری به کار می روند، شامل انواع زیر هستند:



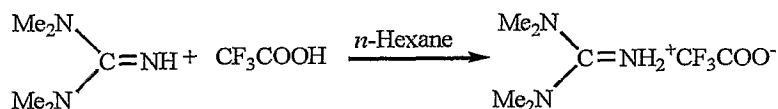
ساختار ها و علائم اختصاری که برای مایعات یونی به کار می روند در جدول (۱-۱) آورده شده است.



### ۴-۱-۱- روش های تهیه مایعات یونی

به طور کلی مایعات یونی با روش های زیر سنتز می شوند:

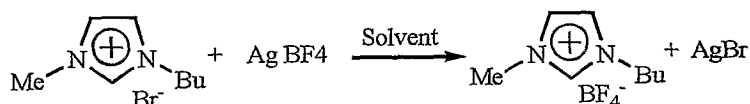
۱- پروتون دار کردن با یک اسید آزاد [۱۹]



۲- تبدیل یک آمین یا فسفین به نوع چهارم آنها به کمک آلکیل هالید (RX)



۳- جایگزینی آنیون مزدوج یک نمک با مایع یونی



با تغییر نوع آنیون تا  $100^\circ\text{C}$  و با تغییر در نوع کاتیون تا  $250^\circ\text{C}$  می توان نقطه ذوب مایعات یونی را تغییر داده و در محدوده مورد نیاز برای واکنش یا مصرف ویژه قرار داد [۱۹-۲۰]. بسیاری از هالیدهای آلکیل آمونیوم یا در دسترس می باشند یا می توان آن ها را به سادگی از واکنش هالوآلکان و آمین تهیه کرد، هالیدهای ایمیدازولیوم و پیریدینیوم نیز مشابه این روش تهیه می شوند [۲۱ و ۲۲].

### ۵-۱-۱- واکنش های آلی در مایعات یونی

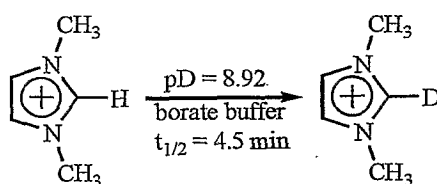
از جمله واکنش هایی که مایعات یونی در آنها به عنوان حلال به کار رفته، عبارتند از واکنش دیلز-آلدر<sup>۱</sup>، واکنش بیجینلی<sup>۲</sup>، واکنش ویتینگ<sup>۳</sup>، احیاء آلدهیدها<sup>۴</sup>، تراکم بنزوین<sup>۵</sup>، آلکیل دار شدن

- 
- 1- Diels-Alder reaction
  - 2- Biginelli reaction
  - 3- Wittig reaction
  - 4- Reduction of aldehydes
  - 5- Benzoin condensation

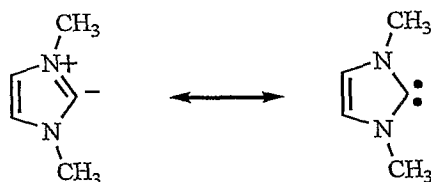
فریدل- کرافتس<sup>۱</sup>، آسیل دار شدن فریدل - کرافتس<sup>۲</sup>، نوآرایی بکمن<sup>۳</sup>، سنتز فیشر ایندول<sup>۴</sup>، حلقه زایی<sup>۳۰۱</sup>- دو قطبی<sup>۵</sup> و دهها واکنش دیگر که در آنها مایعات یونی به عنوان حلال مناسب انتخاب گردیده اند [۲۳].

### ۱-۵-۱-۱- مقایسه مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم با بازها

در سال ۱۹۶۴ مشخص شد که پروتون C(2) در کاتیون ۳،۱- دی آلکیل ایمیدازولیوم اسیدی بوده و می تواند با دوتریم مبادله شود [۲۴].

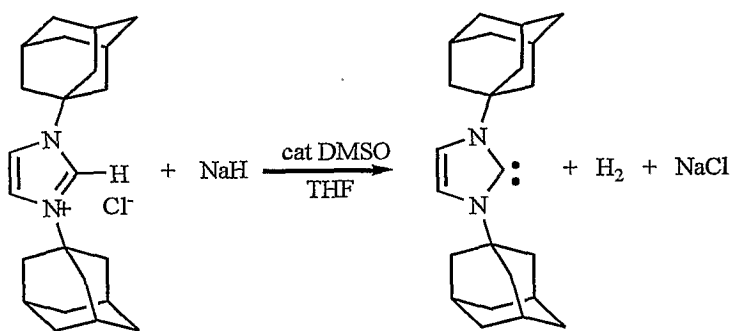


پروتون زدایی کاتیون ۳،۱- دی آلکیل ایمیدازولیوم به تشکیل کاربن پایداری منجر می شود که توسط ۲ اتم نیتروژن مجاور پایدار می گردد.



آردونگو<sup>۶</sup> و همکارانش توانستند کاربن *N*- هتروسیکلی پایدار، ۳،۱- دی- آدامانتیل ایمیدازول-

۲- بیلیدن، را با پروتون زدایی یک نمک ایمیدازولیوم جداسازی کرده و شناسایی کنند [۲۵ و ۲۶].



- 1- Fridel-Crafts alkylation
- 2- Fridel-Crafts acylation
- 3- Beckmann rearrangement
- 4- Fischer indole synthesis
- 5- 1,3-Dipolar cycloaddition
- 6- Arduengo