

مطالعه شرایط سنتز مایعات یونی با پایه ایمیدازول و پیریدین و پیرولیدین

پژوهش‌نفت

سال هجدهم
شماره ۵۸
صفحه ۳۶-۲۴، ۱۳۸۷

مینا ادیبی*، علی مهدی زاده و امیرناصر احمدی
پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی
adibim@ripi.ir

چکیده

قابلیت‌های منحصر به فرد مایعات یونی مانند فشار بخار ناچیز، پایداری حرارتی خوب و قابلیت انحلال گونه‌های قطبی، این ترکیبات را جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی فاقد چنین ویژگی‌هایی می‌کند. به گواهی تحقیقات، امروزه برای ملایم‌تر کردن شرایط سنتز این ترکیبات بسیار تلاش می‌شود. متأسفانه معمولاً برای ساخت نمک‌های چهارتایی پایه‌های ایمیدازول، پیریدین و پیرولیدین به دمای بالا و زمان طولانی نیاز است که از لحاظ اقتصادی معمولاً مقرون به صرفه نیست. در این تحقیق، ضمن بررسی عامل‌های مؤثر بر سنتز هر یک از این نمک‌ها و بهینه‌سازی این عوامل، شرایط کلی سنتز این سه دسته ترکیب مقایسه شده‌اند. در این تحقیق مبنای شرایط سنتز بر واکنش آلکیل کلرید با ۱- متیل ایمیدازول گذاشته شد. شرایط سنتز (شامل زمان و دمای واکنش، نسبت مولی واکنشگرها و حضور یا عدم حضور حلال برای انجام واکنش) ارزیابی و سپس نتایج این واکنش‌ها برای مقایسه با دو پایه دیگر پیریدین و متیل پیرولیدین تعمیم داده شدند. ملاحظه شد که واکنش آلکیل کلرید با پیریدین و یا N- متیل پیرولیدین، از ۱- متیل ایمیدازول در شرایط زمانی و دمایی سخت‌تر، با راندمان‌های کمتری انجام می‌شود.

واژه‌های کلیدی: مایعات یونی، سنتز، ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید، N-آلکیل پیریدینیوم کلرید، N-آلکیل متیل پیرولیدینیوم کلرید

مقدمه

مایعات یونی اولین بار در سال ۱۹۱۴ با سنتز اتیل آمونیوم نیترات (نقطه ذوب 12°C) شناخته شدند [۱] اما تا سال ۱۹۵۱ کاربرد گسترده‌ای نداشتند. در پی یافتن روش جدیدی برای تهیه آلومینیم به طریق الکتروپلیت با مخلوط کردن دو پودر سفید رنگ آلکیل پیریدینیوم کلرید با AlCl_3 مشاهده شد که این دو با یکدیگر واکنش می‌دهند و مایع بی‌رنگ آلکیل پیریدینیوم تتراکلروآلومینات تولید می‌شود [۲]. با این توصیف همچنان به این دسته از ترکیبات فقط با کنجکاوای نگاه می‌شد تا اینکه در چند دهه اخیر به‌عنوان جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی متداول واکنش‌های شیمیایی مطرح شده‌اند [۳].

به طور کلی تعریف‌های گوناگونی برای یک مایع یونی وجود دارند که شاید پذیرفته شده ترین آنها «یک ماده متشکل از یون‌ها با نقطه ذوب پایین‌تر از 100°C » باشد. چنین تعریفی صدها و هزاران ترکیب را به‌عنوان مایع یونی دسته‌بندی می‌کند اما در حقیقت تعداد واقعی آنها محدود

می‌توان به‌عنوان مثال فقط با تغییر آنیون این ترکیبات دامنه انحلال را از محلول در آب به تقریباً نامحلول در آب تغییر داد [۸].

از سوی دیگر به‌کارگیری مایعات یونی در فرایندهای صنعتی به روش‌های تولید تکرارپذیر از این حلال‌ها با خلوص بسیار بالا و همچنین روش‌های سریع ارزیابی درصد خلوص آنها نیاز دارد. بنابراین امروزه دستیابی به روش‌های سنتزی با خلوص بالا یکی از عوامل تأثیرگذار بر توسعه کاربرد مایعات یونی به شمار می‌رود [۹ و ۱۰].

در حقیقت بیشتر توجه محققان به نمک‌های ایمیدازولیوم به دلیل تحقیقات گسترده‌تری است که از دیرباز درباره این کاتیون انجام شده‌اند و مهم‌تر از آن، در خصوص نمک‌های مقاوم در برابر آب، سهولت استفاده از این دسته از مایعات یونی است. در حقیقت جذابیت کاتیون ایمیدازولیوم در کاربردهای سنتزی به‌دلیل وجود دو گروه استخلافی روی آن است که تغییر آنها را برای بهینه‌سازی خواص حلالی ممکن می‌کند.

علیرغم محدودیت تعداد پایه‌های کاتیونی مایعات یونی که بیشتر مشتقات ایمیدازول، پیریدین و پیرولیدین هستند، به‌دلیل تنوع ترکیبی با آنیون‌های مختلف، امروزه تعداد بیشماری مایع یونی ساخته شده است [۵]. متداول‌ترین کاتیون‌هایی که در ساخت مایعات یونی استفاده می‌شوند عبارت‌اند از: مشتقات آمونیوم، سولفونیوم، فسفونیوم، ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، پیکولینیوم، پیرولیدینیوم، تیزاولیوم، تری آزولیوم، اکسازولیوم و پیرازولیوم. آنیون‌های بسیاری در ترکیب با این کاتیون‌ها مایعاتی با نقطه ذوب پایین را به‌وجود می‌آورند که از آن جمله می‌توان به آنیون‌های هالید فلزی CF_3SO_3 ، $N(CF_3SO_2)_2$ ، $C(CF_3SO_2)_2$ ، CH_3CO_2 ، BF_4 ، PF_6 ، ASF_6 ، SbF_6 ، NO_3 و CF_3CO_2 اشاره کرد.

روند عمومی سنتز مایعات یونی با پایه ایمیدازول و آنیون‌های مختلف شامل دو مرحله اساسی است:

۱- مرحله چهارتایی کردن نیتروژن حلقه متیل ایمیدازول (Menschutkin Reaction)؛

۲- تعویض آنیون (Finkelstein Reaction) [۱۱].

است. در سال‌های اخیر، تعداد مایعات یونی شناخته شده به شدت رو به افزایش بوده است. مایعات یونی را با نام‌های نمک‌های مذاب^۱، یون‌های مایع غیرآبی^۲ (NAILS) یا مایعات یونی دمای اتاق^۳ (RTILs) نیز می‌شناسند [۴]. مایعات یونی به صورت شبکه سه بعدی از کاتیون‌ها هستند که با نیروهای مثل پیوندهای هیدروژنی، نیروهای پراکندگی و الکتروستاتیک به هم متصل می‌شوند. مهمترین ویژگی کاتیون این ترکیبات تقارن کم و تمرکز ضعیف بار مثبت است که مانع از تشکیل یک شبکه کریستالین منظم و کاهش نقطه ذوب نمک به وجود آمده می‌شود. این موضوع باعث فراهم شدن محیط مایع غیرآبی در دماهای پایین (نه صرفاً دمای محیط) و در نتیجه امکان انجام واکنش‌های متعدد در آنها می‌شود. خواص مایعات یونی را با تغییر آنیون و یا گروه‌های متصل به کاتیون می‌توان تغییر داد که این موضوع باعث تنوع کاربرد آنها در صنایع مختلف شیمیایی می‌شود [۵].

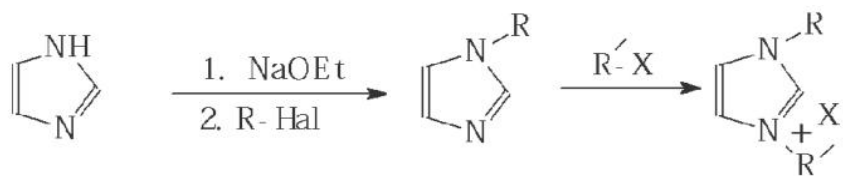
مهمترین ویژگی‌های مایعات یونی عبارت‌اند از:

- ۱- خواص فیزیکی مایعات یونی با تغییر ترکیب شیمیایی آنیون‌ها و کاتیون‌ها تغییر می‌کنند؛
- ۲- مایعات یونی غیر فرارند بنابراین در سیستم‌های با خلأ زیاد قابل استفاده‌اند که این موضوع از بروز برخی مشکلات فرایندی جلوگیری می‌کند؛
- ۳- بسیاری از ترکیبات آلی و معدنی در آنها قابل حل‌اند؛
- ۴- عدم حلالیت مایعات یونی در برخی از حلال‌ها (مانند آلکان‌ها) یک محیط قطبی غیر آبی ایجاد می‌کند که این عامل، در سیستم‌های جداسازی دو فازی و چند فازی، بازیابی کاتالیست را (فرایند سبز) آسان می‌کند؛
- ۵- این ترکیبات می‌توانند، نه تنها به‌عنوان یک حلال، بلکه به‌عنوان یک کاتالیست فعال نیز در واکنش شرکت کنند. در مجموع، مایعات یونی با داشتن ویژگی‌هایی مانند فشار بخار ناچیز، پایداری حرارتی خوب، دامنه گسترده مایع بودن و به‌خصوص قابلیت انحلال گونه‌های قطبی (به دلیل ماهیت یونی خود) جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی فاقد چنین ویژگی‌های بارزی هستند [۳-۶]. درحقیقت ویژگی منحصر به فرد این ترکیبات، قابلیت طراحی آنها برای عملکرد در شرایط مختلف است [۷] به‌طوری‌که

1. Molten Salts

2. Non Aqueous Ionic liquids

3. Room Temperature Liquids Ionic



شکل ۱- مراحل سنتز دی‌آلکیل ایمیدازولیوم هالید از ایمیدازول

مشکل میکروویو خانگی عدم کنترل یکنواخت شدت تابش آن است و نکته دیگر آن که بر اثر تابش میکروویو، همزمان با شروع تشکیل مایع یونی، قطبیت مخلوط واکنش و بنابراین سرعت جذب میکروویو افزایش می‌یابد و همین سبب تبخیر آلکیل هالید و تجزیه جزئی مایع یونی به دلیل تمرکز حرارتی و نهایتاً بازده پایین می‌شود. معمولاً برای جبران این اثر از آلکیل کلرید اضافی استفاده می‌شود.

در حال حاضر نوع جدیدی از میکروویو ارائه شده است که با داشتن سیستم تابش چندگانه^۱ دنبال کردن مستقیم دما و فشار در ظرف واکنش در زمان معین ممکن می‌شود و مقدار آلکیل کلرید اضافی به حدود ۱۰ درصد مولی کاهش می‌یابد (بازده بعد از جداسازی ۸۷ درصد) [۲۳]. به‌کارگیری مقدار اضافی آلکیل هالید (۲-۱ درصد مولی) در این روش سودمند است زیرا از تبدیل کامل ۱-متیل ایمیدازول، پیریدین و یا پیرولیدین به محصول اطمینان حاصل می‌شود. به‌دلیل دشواری جدا کردن این هتروسیکل‌ها از مخلوط واکنش در مرحله پایانی، استفاده از مقادیر کمی اضافه‌تر آلکیل هالید تولید ضایعات را به شکل حلال شستشو کاهش می‌دهد. همچنین روش استفاده از اولتراسونیک (US) تا حد زیادی بازده و زمان واکنش الکیلاسیون را بهبود می‌بخشد [۲۶].

علیرغم مطرح بودن مایعات یونی به عنوان حلال‌های سبز (دوستدار محیط زیست)، خالص کردن آنها به دلیل استفاده از حجم زیاد حلال آلی برای استخراج ناخالصی فرایند خالی از نقص نیست. به همین دلیل به حداقل رساندن یا حذف ضایعات در حین فرایند سنتز این ترکیبات در حال حاضر مهمترین جنبه‌ای است که سبب توجه بیشتر به مایعات یونی به عنوان حلال‌های سبز می‌شود. منبع اصلی ناخالصی‌های موجود در مایعات یونی در مرحله سنتز مواد اولیه واکنش نکرده و محصولات فرعی واکنش‌اند.

مرحله اول به شدت تابع دماست و اغلب تحقیقات برای فراهم کردن شرایط فیزیکوشیمیایی یا سیستماتیک به شکلی هستند که بازده را در این مرحله بالا ببرند. منابع علمی به‌کارگیری شرایطی متنوع را در مرحله آلکیلاسیون نشان می‌دهند که از آن جمله می‌توان به استفاده از حلال تری‌کلرواتان [۱۲] تولوئن [۱۳]، استونیتریل [۱۴] و یا شرایط بدون حلال [۱۵] اشاره کرد.

برای تهیه مشتقات مختلف ۱-آلکیل ایمیدازول، ابتدا ایمیدازول با سدیم فلزی یا سدیم اتوکسیلات، دپروتونه و سپس، با یک معرف آلکیلاسیون، محصول در حلال اتانول یا استونیتریل تهیه می‌شود (شکل ۱) [۱۶].

برخی از آلکیل آمونیوم هالیدها به صورت تجارتي موجود هستند و یا به راحتی از واکنش آلکیل هالید و آمین مورد نظر تهیه می‌شوند [۱۷]. در گزارش‌های علمی معمولاً اشاره شده که روش و شرایط سنتز نمک‌های هالید ایمیدازولیوم و پیریدینیوم بسیار مشابه‌اند [۱۸-۲۴] ولی تقریباً در اکثر این متون هیچ اشاره‌ای به تفاوت زمان و بازده واکنش این دو پایه نشده است.

گاهی، با توجه به پایین بودن نقطه جوش آلکیل هالید، واکنش تراکمی با آمین باید در اتوکلاو انجام شود. نمونه‌ای از این نوع واکنش‌ها به تهیه ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید مربوط است که از اتیل کلرید گازی استفاده می‌شود ولی برای تهیه نمک‌هایی از ۱-متیل ایمیدازول که حاوی شاخه آلکیل با زنجیر بلندتر مثل ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید هستند از بوتیل کلرید (با نقطه جوش ۷۸ °C) در ظروف شیشه‌ای و شرایط رفلاکس اتمسفری می‌توان استفاده کرد.

در برخی از مقالات ادعا شده که با استفاده از میکروویوهای خانگی و بدون هیچ اصلاحی در ساختار آنها، می‌توان مواد واکنش‌دهنده را در ظرف شیشه‌ای باز قرار داد و محصول با بازده نسبتاً بالایی به دست آورد [۲۵].

بیش از ۹۹ درصد (GC). این ماده ۱۲ ساعت روی پتاس (KOH) (۱۰ درصد وزنی) در محل تاریک نگهداری و سپس روی پتاس موجود تحت خلا تقطیر شد.

پیریدین و متیل پیرولیدین از شرکت BDH Chemicals با خلوص ۹۹/۵ درصد مشابه N-متیل ایمیدازول خالص شدند.

۱- کلروپوتان از شرکت فلوکا^۱ با خلوص بیش از ۹۹/۵ درصد (GC) تقطیر و روی مولکولارسیو 4A نگهداری شد.

اتیل استات محصول شرکت فلوکا با خلوص بیش از ۹۹ درصد (GC) روی P₂O₅ تقطیر و نگهداری شد.

استونیتریل محصول شرکت فلوکا با خلوص بالا (purum) مشابه اتیل استات روی P₂O₅ تقطیر شد.

سایر آلکیل هالیدهای مصرفی، شامل هگزیل و اکتیل کلرید، از شرکت شیمیایی مرک با خلوص بالا خریداری و به همان صورت مصرف شدند. برخی از مایعات یونی مورد نظر نیز به عنوان نمونه شاهد از شرکتهای شیمیایی تولید کننده مانند مرک و یا آلدریچ^۳ خریداری شدند.

طیف‌های ¹H NMR و ¹³C NMR با دستگاه NMR Bruker AVANCE (300 MHz, 75 MHz) در حلال CDCl₃ در دمای ۲۵ °C و تجزیه‌های عنصری به کمک دستگاه CHN Analyser RAPIDE, Elemental Company تهیه شدند.

بهینه‌سازی شرایط سنتز ترکیبات ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید در شرایط بدون حلال واکنش عمومی

واکنش در یک بالن سه دهانه مجهز به مبرد، دماسنج و ورودی گاز ازت حاوی مخلوط ۰/۱ مول (۸/۲ گرم) متیل ایمیدازول و ۰/۱ مول آلکیل کلرید انجام می‌شود. پس از اتمام زمان واکنش آلکیل کلرید واکنش نکرده از بالن سرریز می‌شود. محصول واکنش ۳ بار و هر بار با ۳۰ میلی‌لیتر اتیل استات شسته می‌شود تا مواد اولیه واکنش نداده احتمالی از محصول حذف شوند. بعد از سومین شستشو،

مطالعات نشان داده‌اند حضور این ناخالصی‌ها بر خواص فیزیکی (ویسکوزیته، دانسیته و...) مایعات یونی و در نتیجه کاهش دامنه کاربرد آنها بسیار تأثیر خواهد داشت [۲۷]؛ بنابراین دستیابی به روش‌هایی که علاوه بر بازده بالاتر موجب ناخالصی کمتری در محصول شوند اهمیت ویژه‌ای در بهینه‌سازی شرایط سنتزی خواهد داشت. در تحقیق حاضر شرایط ساخت نمک‌های حاصل از تراکم آلکیل کلریدها با زنجیره ۶،۴ و ۸ کربنی با پایه‌های ۱-متیل ایمیدازول، پیریدین و پیرولیدین بررسی شده‌اند. هدف انتخاب شرایط بهینه از نظر زمان، دمای واکنش و نسبت مولی واکنش‌گرها برای نیل به بالاترین بازده در ساخت این ترکیبات است.

سنتز مایعات یونی با پایه ایمیدازول و پیریدین و متیل پیرولیدین

در این بخش آزمایش‌های سنتز نمک‌های دی آلکیل ایمیدازولیوم هالید، N-آلکیل پیرولیدینیوم هالید و دی آلکیل پیرولیدینیوم هالید با استفاده از آلکیل کلریدهای مورد نظر شرح داده می‌شوند.

به طور کلی هر نوع پایه کاتیونی برای ساخت مایعات یونی متنوع در این مرحله (ساخت نمک هالید) انتخاب و طراحی می‌شود. با توجه به این نکته، در این بخش باید از روش‌هایی استفاده شود که در آنها عواملی مانند استفاده از مواد اولیه تجارتمی و قابل دسترس و شرایط مطلوب‌تر واکنش (دما، زمان، حلال و سادگی سیستم) و صرفه اقتصادی با دقت بیشتری اعمال شده باشند.

مواد اولیه و دستگاهها

به دلیل حساسیت حضور ناخالصی‌ها در مایعات یونی، که در منابع مکرر به آن اشاره شده، قبل از شروع آزمایش‌های سنتز، مواد اولیه را باید کاملاً خالص کرد زیرا حذف ناخالصی پس از سنتز محصول مورد نظر بسیار مشکل‌تر و پرهزینه‌تر است و حتی گاهی در تولید محصول به صورت کریستال بسیار تأثیر می‌گذارد.

مواد اولیه و حلال‌های استفاده شده عبارت‌اند از:

N-متیل ایمیدازول، از شرکت شیمیایی مرک^۱ با خلوص

1. Merck
2. Fluka
3. Aldrich

این سیستم مسدود، پارامترهای درجه حرارت، نسبت‌های مولی واکنشگرها و زمان واکنش بهینه شدند. مطابق این روش ۱- متیل ایمیدازول با آلکیل هالیدهای مربوطه (شامل بوتیل، هگزیل و اکتیل) وارد واکنش شده و عملیات بهینه‌سازی مذکور در مورد آن‌ها اعمال می‌شود (جدول ۱).

همان‌طور که نتایج آزمایش‌های ۳ و ۲ در جدول ۱ نشان می‌دهند مصرف بوتیل کلرید، که از دو الکیل دیگر نقطه جوش پایین‌تری دارد، برای دستیابی به بازده مناسب و اطمینان از مصرف کامل متیل ایمیدازول از آن دو هالید بیشتر است. با توجه به نقطه جوش، نسبت مولی الکیل کلرید به ۱- متیل ایمیدازول یک به یک انتخاب می‌شود. استفاده از مقدار مناسب آلکیل کلرید نیاز به حلال شستشو را در مرحله پایانی کاهش می‌دهد و در این شرایط، ضمن حفظ کیفیت محیط زیست، واکنش از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه است.

در اغلب روش‌های ارائه شده در منابع، زمان واکنش آلکیل کلرید و ۱- متیل ایمیدازول ۴۸-۷۲ ساعت گفته شده است [۱۴ و ۱۵] که در صورت افزایش مقیاس تولید مایع یونی، کاهش این زمان (اگر در بازده و خلوص محصول تأثیر محسوسی نداشته باشد) با کاهش مصرف انرژی تولید همراه خواهد بود. بنابراین بخشی از هدف این تحقیق دستیابی به این زمان بهینه است.

در شرایط مشابه از نظر دمای واکنش و نسبت مولی آلکیل کلرید به ۱- متیل ایمیدازول تفاوت کم تغییر بازده (کمتر از ۱۰ درصد)، همزمان با تغییر زمان واکنش از

کاملاً خشک می‌شود. در تمام این حالات پیشرفت واکنش‌ها با تکنیک کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و با استفاده از حلال اتیل استات و همچنین مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و متانول به نسبت ۶۰:۴۰ تعقیب می‌شود.

محصولات ۱- آلکیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید به صورت پودر سفید رنگ و یا مایع کاملاً ویسکوز به دست می‌آیند و مشخصات طیفی نمونه‌ها با استفاده از تکنیک NMR تأیید می‌شوند. چون مایعات یونی ترکیباتی هستند که به شدت به رطوبت حساس‌اند، باید شرایطی فراهم کرد که تا حد ممکن در معرض هوا و رطوبت قرار نگیرند. هنگام انجام آزمایش بوتیل کلرید، به دلیل پایین بودن نقطه جوش (۷۷-۷۸ °C)، حرارت موجود و همچنین فشار گاز ازت روی سیستم سبب خروج مقداری از این ماده از محیط عمل می‌شود و بازده را کاهش می‌دهد. لذا سعی شده در آزمایش‌ها تعداد راه‌های خروجی ظرف واکنش کاهش یابد تا از نشت بوتیل کلرید جلوگیری شود. سیستمی که به این منظور طراحی شد شامل یک بالن شیشه‌ای ته‌گرد بود که به یک کندانسور ماریچی جوش داده و انتهای کندانسور به یک بالن لاستیکی محتوی گاز ازت وصل شد. تنها راه ورود مواد دهانه جانبی، شامل لوله شیشه‌ای ۱۰ سانتیمتری بود که در هنگام واکنش دهانه آن با پیچ کاملاً محکم می‌شد.

در یک چنین سیستمی به دلیل محدودیت راه‌های خروجی، بوتیل کلرید و یا سایر ترکیبات با نقطه جوش حداقل و فشار گاز ازت ثابت نشت می‌کنند. با استفاده از

جدول ۱- شرایط مختلف سنتز آلکیل متیل ایمیدازولیوم کلرید

آزمایش	مایع یونی	زمان واکنش (hr)	دمای واکنش (°C)	نسبت مولی آلکیل کلرید به ۱- متیل ایمیدازول	بازده (%)
۱	[C ₄ mim][Cl]	۴۸	۷۸	۱/۱	۹۵
۲	[C ₄ mim][Cl]	۲۹	۷۸	۱/۱	۸۷
۳	[C ₄ mim][Cl]	۲۹	۷۸	۱/۳	۹۷
۴	[C ₆ mim][Cl]	۴۸	۱۰۰	۱/۱	۹۷
۵	[C ₆ mim][Cl]	۲۹	۱۰۰	۱/۱	۹۰
۶	[C ₆ mim][Cl]	۲۹	۸۰	۱/۱	۷۴
۷	[C ₈ mim][Cl]	۴۸	۱۰۰	۱/۱	۹۵
۸	[C ₈ mim][Cl]	۲۹	۱۰۰	۱/۱	۸۳
۹	[C ₈ mim][Cl]	۲۹	۸۰	۱/۱	۸۲

بوتیل به اکتیل، دمای لازم برای انجام واکنش با بازده مناسب در مدت زمان مشابه افزایش یافته است (جدول ۲). احتمالاً با بلندتر شدن طول زنجیر و افزایش ویسکوزیته محلول سرعت تماس واکنشگرها با یکدیگر کاهش می‌یابد. بنابراین، برای رسیدن به بازده مطلوب، افزایش دما به عنوان عامل کاهش‌دهنده ویسکوزیته احتمال برخورد مولکول‌های واکنش‌دهنده را افزایش می‌دهد.

ذکر این نکته ضروری است که در جدول ۲ علت اصلی استفاده بیشتر بوتیل کلرید از دو آلکیل هالید دیگر (هگزیل و اکتیل) صرفاً اطمینان از حضور مقدار کافی بوتیل کلرید در تمام مدت آزمایش است و ملاحظه می‌شود که در پایان واکنش بوتیل کلرید عمل نکرده به صورت فاز مایع از محصول جامد شده جدا و در سنتز مجدد ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید استفاده می‌شود.

با مقایسه نتایج استنباط می‌شود که شرایط سنتز ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید از دو نمک دیگر (مشتق هگزیل کلرید و اکتیل کلرید)، به دلیل دمای پایین‌تر واکنش (78°C) و نیز سهولت حذف بوتیل کلرید باقی‌مانده احتمالی در محصول با سیستم خلا، آسان‌تر است و می‌توان نتیجه گرفت که یکی از دلایل کاربرد گسترده‌تر پایه کاتیونی متیل ایمیدازولیوم با شاخه جانبی بوتیل در منابع سنتز آسان‌تر این پایه از پایه‌هایی با شاخه جانبی بلندتر است.

سنتز ۱-آلکیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم کلرید در حضور حلال

بر طبق روش‌های گزارش شده در متون شیمی، بیشتر وقت‌ها واکنش سنتز ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید در حضور حلال استونیتریل انجام شده است [۱۴]. به این منظور مواد واکنش‌گر با نسبت‌های مولی مشخص در حضور مقدار لازم حلال استونیتریل وارد واکنش می‌شوند

۴۸ ساعت به ۲۹، برای دو زنجیر چهار و شش کربنی شاخه آلکیل پایه ایمیدازول مشاهده و در نتیجه زمان بهینه واکنش‌ها ۲۹ ساعت انتخاب می‌شود که با توجه به شرایط واکنش‌ها (رفلاکس در دمای 78°C و 100°C و در شرایط نیتروژن) از نظر اقتصادی به صرفه است (آزمایش‌های ۴، ۲، ۱ و ۵ جدول ۱). در خصوص زنجیر هشت کربنی، با توجه به تفاوت ۱۲ درصدی بازده تشکیل محصول در زمان‌های ۴۸ و ۲۹ ساعت، با یادآوری این نکته که بازده پایین‌تر از ۹۰ درصد احتمال حضور ناخالصی را در مرحله جدا کردن محصول افزایش می‌دهد، ۴۸ ساعت به عنوان زمان بهینه، به دلیل افزایش ویسکوزیته مخلوط واکنش ضمن تشکیل محصول و برای اطمینان از تماس لازم واکنش‌گرها، انتخاب می‌شود. با توجه به نقطه جوش پایین بوتیل کلرید محدوده نقطه جوش به‌عنوان دمای واکنش مناسب است. بالا بردن دما سبب کاهش زمان اقامت بوتیل در مجاورت متیل ایمیدازول در ظرف واکنش و افزایش سرعت جریان رفلاکس می‌شود. برای هگزیل کلرید، با توجه به انتخاب زمان واکنش کوتاه‌تر (۲۹ ساعت در برابر ۴۸ ساعت)، افزایش دمای واکنش تا نقطه جوش آن ($132-136^{\circ}\text{C}$) ممکن است. علیرغم شرایط آزمایش به کار رفته (استفاده از اتمسفر نیتروژن) حضور مقادیر جزئی اکسیژن محتمل است که برای جلوگیری از اکسیداسیون جزئی ۱-متیل ایمیدازول و تغییر رنگ حاصل از آن در محصول و نیز مصرف کمتر انرژی، دمای 100°C به‌عنوان دمای مطلوب انتخاب شود.

در مجموع بهترین شرایط واکنشی برای سنتز نمک‌های ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید (که طول زنجیر گروه آلکیل روی حلقه ایمیدازول متفاوت است (C4-C8)) در غیاب حلال در جدول ۲ آمده است. با افزایش طول زنجیر شاخه جانبی حلقه ایمیدازول از

جدول ۲- شرایط بهینه سنتز محصولات ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید

آزمایش	مایع یونی	زمان واکنش (hr)	دمای واکنش ($^{\circ}\text{C}$)	نسبت مولی آلکیل کلرید به ۱-متیل ایمیدازول	بازده (%)
۱	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$	۲۹	۷۸	۱/۳	۹۷
۲	$[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$	۲۹	۱۰۰	۱/۱	۹۰
۳	$[\text{C}_8\text{mim}][\text{Cl}]$	۴۸	۱۰۰	۱/۱	۹۵

جدول ۳- شرایط بهینه‌سازی سنتز ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید در حلال استونیتریل

آزمایش	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (hr)	نسبت مولی بوتیل کلرید به ۱-متیل ایمیدازول	بازده (%)
۱	۸۰	۴۷	۱/۳	۷۵
۲	۸۰	۶۳	۱/۳	۷۰
۳	۸۰	۷۸	۱/۵	۸۴
۴	۷۰-۷۲	۸۰	۲/۵	۹۵

انجام واکنش تراکمی پیریدین با بوتیل کلرید

در روش‌های موجود در منابع برای ساخت N-آلکیل پیریدینیوم هالید (به‌ویژه کلرید) اشاره شده که معمولاً واکنش آلکیل کلرید با ۱-متیل ایمیدازول آسان‌تر از واکنش مشابه با پیریدین و معمولاً زمان واکنش پیریدین با آلکیل کلرید طولانی‌تر و بازده واکنش پایین‌تر است [۲۱-۲۴].

واکنش عمومی

پیریدین (تازه تقطیر شده روی KOH) و بوتیل کلرید با نسبت مولی معین در راکتور شیشه‌ای مخلوط می‌شوند و سپس در جو نیتروژن و در دمای رفلکس بوتیل کلرید واکنش انجام می‌شود. ۲ الی ۳ ساعت بعد از شروع واکنش، محصول به صورت قطرات روغنی در ته ظرف مشاهده می‌شود که با سرد شدن به صورت کریستال‌های سفید رنگی ظاهر می‌شود. پس از طی زمان لازم (با توجه به حجم رسوب تشکیل شده) واکنش متوقف و محصول جدا می‌شود:

دو فاز (فاز بالایی شامل مواد واکنش نداده و فاز زیرین محصول بوتیل پیریدینیوم کلرید) از یکدیگر جدا می‌شوند و محصول ۳ بار با اتیل استات (۳×۱۵ ml) نیم ساعت شسته می‌شود. سپس حلال سر ریز می‌شود و رسوب باقی مانده در ۱۰ گرم استونیتریل جوشان نیم ساعت حل می‌گردد. محلول به دست آمده یک شب در یخچال قرار می‌گیرد و بعد از این مدت به صورت کریستال‌های سفید رنگ ته ظرف تشکیل می‌شود. پس از جدا کردن حلال استونیتریل، کریستالیزاسیون یک بار دیگر تکرار می‌شود. کریستال‌ها ۳ ساعت در دمای ۷۰ °C تحت خلا خشک می‌شوند. این واکنش را با استفاده از استونیتریل به عنوان حلال واکنش

و پس از اعمال حرارت معادل با نقطه جوش این حلال (۸۱ °C) در زمانی به مراتب طولانی‌تر از زمان بهینه شده در شرایط بدون حلال (۲۹ ساعت) واکنش کامل می‌شود (جدول ۳).

با توجه به شرایط اعمال شده در این واکنش‌ها، ملاحظه می‌شود که، علاوه بر استفاده از حلال استونیتریل، زمان لازم برای انجام این واکنش‌ها بیشتر از زمان بهینه شده برای واکنش‌ها در شرایط بدون حلال است. در مجموع انجام واکنش با استفاده از حلال استونیتریل، در مقایسه با روش بدون حلال، مقرون به صرفه نیست.

یادآوری می‌شود که مایعات یونی، حلال‌های سبز و کاندید جایگزینی با حلال‌های متداول به شمار می‌روند لذا باید تا حد امکان سعی شود انواعی که شرایط سنتزی آسان‌تری دارند مطرح شوند.

از سویی دیگر باید یادآور شد که نمک‌های دی آلکیل ایمیدازولیوم کلرید پایه‌ای برای ساخت سایر مایعات یونی حاوی آنیون‌های مقاوم در برابر رطوبت و هوا شناخته شده‌اند و کمتر به شکل مستقیم در فرایندها استفاده می‌شوند که شاید علت آن حالت جامد آن‌ها در دمای محیط (مانند ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید با نقطه ذوب ۶۵°C) و یا ویسکوزیته بسیار بالای آنهاست (به‌عنوان مثال ویسکوزیته ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید ۰/۷۱۶ Pa.s است). دلایل دیگر عدم استفاده مستقیم نمک‌های کلرید در فرایندها حضور یون کلرید به عنوان عامل خوردگی در تجهیزات فلزی و نیز حساسیت بیش از اندازه این دسته از مایعات یونی در مقابل رطوبت هوا و محدودیت حمل و نقل آنهاست که به شرایط ویژه (اتمافر بی اثر) نیاز دارد.

جدول ۴- سنتز مایع یونی N-بوتیل پیریدینیوم کلرید با استفاده از پیریدین و بوتیل کلرید در دمای ۷۸°C

آزمایش	حلال	زمان واکنش (hr)	دمای واکنش (°C)	نسبت مولی بوتیل کلرید به پیریدین	بازده %
۱	-	۵۴	۷۸	۱/۱	۵۲
۲	-	۶۲	۷۸	۱/۱	۵۱
۳	-	۶۰	۷۸	۱/۵	۵۰
۴	-	۸۲	۷۸	۱/۵	۴۸
۵	استونیتریل	۹۵	۷۸	۱/۵	۵۲
۶	استونیتریل	۵۴	۷۸	۱/۵	۴۳

نیز می‌توان انجام داد (جدول ۴).

مطلوب‌تر است که در آن از حلال آلی کمتری استفاده شود.

به نظر می‌رسد که عوامل مؤثر بر بازده واکنش پیریدین و بوتیل کلرید زمان واکنش، نسبت مولی واکنش‌گراها، دما و وجود یا عدم وجود حلال هستند. دما را، با توجه به نقطه جوش بوتیل کلرید، نمی‌توان در سیستم شیشه‌ای معمولی بالاتر از ۷۸ °C انتخاب کرد (این مشکل را با انجام واکنش در اتوکلاو تحت فشار می‌توان رفع کرد).

مقایسه واکنش‌های انجام شده در حلال استونیتریل در دو زمان متفاوت ۹۵ و ۵۴ ساعت (آزمایش‌های ۵ و ۶) نشان می‌دهد که افزایش زمان واکنش به بیش از ۶۰ ساعت نیز تأثیر چندانی در بازده واکنش ندارد. همین مطلب را در شرایط واکنش بدون حلال و با مقایسه آزمایش‌های شماره ۳ و ۴ نیز می‌توان استنباط کرد.

برای بررسی پارامتر نسبت مولی واکنش‌گراها آزمایش‌های ۲ و ۳ (جدول ۴) در شرایط بدون حلال انجام شدند و با توجه به تغییر ناچیز بازده این دو واکنش می‌توان نتیجه گرفت که افزودن بوتیل کلرید اضافی با نسبت مولی بیش از ۱۰ درصد (نسبت به پیریدین) تأثیری بر بازده واکنش در شرایط زمانی یکسان ندارد.

در مجموع با توجه به این نتایج می‌توان استنباط کرد که واکنش پیریدین با بوتیل کلرید به سختی انجام می‌شود و تفاوت‌های ناچیز بازده واکنش در شرایط مختلف در حد خطای آزمایشگاهی (تفاوت‌های سیستماتیک و فردی در مراحل جداسازی و توزین نمونه در آزمایش‌های مختلف) هستند.

در شرایط دمایی و زمانی تقریباً یکسان ملاحظه می‌شود که حضور حلال به تغییر چندانی در بازده واکنش منجر نشده است (آزمایش‌های ۴ و ۵، جدول ۴) در نتیجه استفاده از حلال را نمی‌توان عاملی بهبود دهنده در این واکنش دانست ضمن اینکه فرایندی از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی

سنتز سایر مشتقات آلکیل پیریدینیوم کلرید بدون حضور حلال

نتایج واکنش‌های N-الکیلاسیون پیریدین با هگزیل و اکتیل کلرید در جدول ۵ ارزیابی شده‌اند.

جدول ۵- مقایسه واکنش تراکمی آلکیل کلریدها با پیریدین و مشتقات آن در شرایط واکنشی مختلف

آزمایش	مایع یونی	زمان واکنش (hr)	دمای واکنش (°C)	نسبت مولی کلروآلکان به پیریدین	بازده %
۱	N-هگزیل پیریدینیوم کلرید	۶۳	۱۰۰	۱/۵	۸۱
۲	N-اکتیل پیریدینیوم کلرید	۵۹	۱۳۰	۱/۵	۹۰
۳	۳-متیل N-بوتیل پیریدینیوم کلرید	۵۲	۷۸	۱/۵	۱۳
۴	۴-متیل N-بوتیل پیریدینیوم کلرید	۵۲	۷۸	۱/۵	۲۵

جدول ۶- مقایسه واکنش تراکمی N-متیل پیرولیدین با آلکیل کلرید

آزمایش	مایع یونی	زمان واکنش (hr)	دمای واکنش (°C)	نسبت مولی کلروآلکان به پیرولیدین	راندمان (%)
۱	N-متیل-N-بوتیل پیرولیدینیوم کلرید	۲۹	۸۰	۱/۱	۸
۲	N-متیل-N-هگزیل پیرولیدینیوم کلرید	۲۹	۱۰۰	۱/۱	۱۸
۳	N-متیل-N-اکتیل پیرولیدینیوم کلرید	۲۹	۱۰۰	۱/۱	۲۱

این دسته از نمک‌های چهارتایی آمونیوم در نظر گرفته شدند (جدول ۶).

واکنش‌پذیری N-متیل پیرولیدین با الکیل کلرید بسیار پایین است و علیرغم دمای نسبتاً بالا این مشکل به صورتی غیرقابل تصور وجود دارد.

تجزیه عنصری نمونه های سنتز شده

برای ارزیابی خلوص نمونه‌های سنتز شده، علاوه بر داده‌های طیف سنجی NMR، تجزیه عنصری آلکیل متیل ایمیدازولیوم کلریدها و آلکیل پیریدینیوم کلریدها، که گروه آلکیل شامل بوتیل، هگزیل و اکتیل است، انجام شده است که تطابق مناسبی را با مقادیر محاسبه شده و در نتیجه خلوص بالای نمونه‌های سنتز شده نشان می‌دهد.

جدول ۷ نتایج حاصل از مقادیر اندازه‌گیری شده عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن (CHN) را برای مایعات یونی سنتز شده و نمونه‌های تجارتي را در مقایسه با مقادیر محاسبه شده تئوری نشان می‌دهد. در تمام حالات تطابق این مقادیر قابل قبول است.

بحث و نتیجه گیری

با توجه به حجم گسترده مقالات درباره استفاده از مایعات یونی پایه ایمیدازول [۲۸]، در این تحقیق مبنای شرایط سنتز بر واکنش آلکیل کلرید با متیل ایمیدازول گذاشته شد و شرایط سنتز، شامل زمان و دمای واکنش، نسبت مولی واکنش‌گرها و حضور یا عدم حضور حلال برای انجام واکنش، ارزیابی و سپس نتایج برای مقایسه با دو پایه دیگر (پیریدین و متیل پیرولیدین) تعمیم داده شدند. واکنش آلکیل کلرید با پیریدین و یا متیل پیرولیدین در شرایط زمانی و دمایی سخت‌تر و با بازده کمتری از ۱-متیل ایمیدازول

برای بررسی تأثیر حضور استخلاف روی حلقه پیریدین در واکنش با بوتیل کلرید، از دو مشتق ۳-متیل و ۴-متیل پیریدین استفاده شد (آزمایش‌های ۳ و ۴، جدول ۵). شرایط واکنش‌ها و اطلاعات بازده در جدول ۵ ملاحظه می‌شوند. کلیه واکنش‌های این جدول در شرایط بدون حلال و در جو نیتروژن انجام شده‌اند.

مقایسه آزمایش ۱ جدول ۵ با آزمایش ۳ جدول ۴ نشان می‌دهد که ظاهراً، با افزایش طول زنجیر از بوتیل به هگزیل کلرید در شرایط یکسان نسبت مولی و زمان واکنش، با تفاوت دمای واکنشی حدود ۲۰ °C، تغییر بازده واکنش آلکیلاسیون پیریدین با این دو آلکیل کلرید به شدت چشمگیر است.

در واکنش اکتیل کلرید و پیریدین (آزمایش ۲، جدول ۵) که تفاوت دمای واکنش با واکنش بوتیل کلرید و پیریدین (آزمایش ۳، جدول ۴) تقریباً ۵۰ °C است، راندمان تا ۹۰ درصد افزایش یافته است و نشان می‌دهد که محدودیت در نقطه جوش هر یک از واکنش‌گرها در واکنش تراکمی آمین نوع سوم با الکیل کلرید نقش مهمی در پیشرفت واکنش دارد.

همچنین با به‌کارگیری دو مشتق پیریدین دیده می‌شود که به‌طور نسبی راندمان محصول ناشی از واکنش بوتیل کلرید و مشتق ۳-متیل از همتای ۴-متیل آن پایین‌تر است که دلیل آن الکترون‌دهی بیشتر استخلاف متیل در موقعیت پارا، نسبت به متا نیتروژن پیریدین (عامل نوکلئوفیل) است.

سنتز N-آلکیل متیل پیرولیدینیوم کلرید در شرایط بدون حلال

با توجه به تجارب حاصل از واکنش‌های ایمیدازول و پیریدین با آلکیل کلرید، شرایط بدون حلال برای سنتز

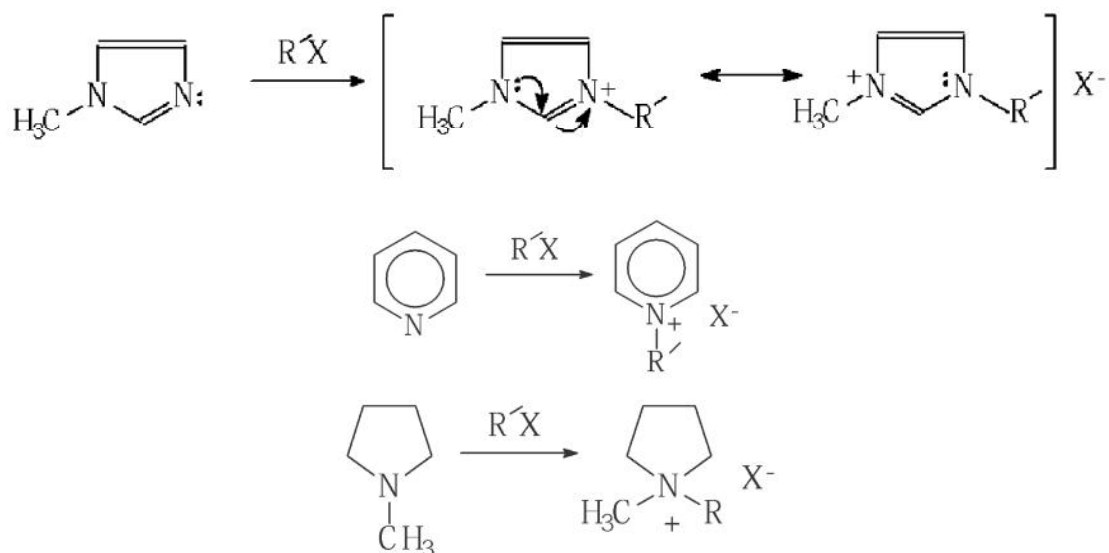
جدول ۷- مقادیر اندازه‌گیری شده و محاسبه شده آنالیز عنصری مایعات یونی سنتزی

درصد N		درصد C		درصد H		مایع یونی
محاسبه شده	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	اندازه‌گیری شده	
۱۶/۰۴	۱۵/۷	۵۵/۰۱	۵۵/۴	۸/۶۶	۸/۵	[bmim]Cl(Merck)
۱۶/۰۴	۱۵/۵	۵۵/۰۱	۵۳/۷	۸/۶۶	۸/۶	[bmim]Cl-1
۱۶/۰۴	۱۵/۶	۵۵/۰۱	۵۴/۲	۸/۶۶	۸/۷	[bmim]Cl-2*
۱۳/۸	۱۳/۴	۵۹/۲۵	۶۲/۶	۹/۴۵	۱۰/۰	[hmim]Cl
۱۲/۱۴	۱۳/۷	۶۲/۴۵	۶۳/۸	۱۰/۰۵	۱۰/۴	[omim]Cl
۸/۱۶	۸/۲	۶۲/۹۷	۶۲/۶	۸/۲۲	۸/۱	[bpy] Cl-1
۸/۱۶	۸/۴	۶۲/۹۷	۶۳/۰	۸/۲۲	۸/۲	[bpy] Cl-2*
۷/۰۱	۷/۱	۶۶/۱۵	۶۶/۹	۹/۰۹	۹/۴	[hpy] Cl
۶/۱۵	۶/۸	۶۸/۵۵	۶۶/۷	۹/۷۳	۹/۶	[opy] Cl

* برای بررسی تکرارپذیری روش سنتز این نمونه‌ها ارزیابی گردیده‌اند.

می‌تواند مزدوج شود که سبب پایدار شدن نمک آمونیوم نوع چهارم می‌شود (شکل ۲). برای پیریدین و متیل پیرولیدین شرایط مزدوج شدن در محصول، فراتر از ماده اولیه، ممکن نیست بنابراین تمایل سیستم برای تولید محصول در دو حالت اخیر کمتر است و برای این که سیستم به سمت تولید محصول پیش رود به شرایط دمایی بالا و زمان بیشتر نیاز است.

انجام می‌شود که شاید یکی از دلایل عدم گستردگی کاربرد نمک‌های آلکیل پیریدینیوم و آلکیل متیل پیرولیدینیوم به‌عنوان حلال واکنش‌های مختلف همین باشد. یک علت احتمالی تفاوت الکیلاسیون متیل ایمیدازول، پیریدین و پیرولیدین با آلکیل کلریدهای مختلف را می‌توان به اختلاف پایداری محصول واکنش مربوط دانست. وقتی متیل ایمیدازول آلکیله می‌شود بار مثبت ایجاد شده روی کاتیون



شکل ۳- تفاوت پایداری محصول واکنش الکیلاسیون متیل ایمیدازول، پیریدین و متیل پیرولیدین

داده‌های طیفی ^1H NMR و ^{13}C NMR ترکیبات سنتز شده:

1-butyl-3-methyl imidazolium Chloride (bmim Cl)

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 , 25 °C); $\delta(\text{ppm})$: 0.93 (3H, t, N, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.36 (2H, m, N- $(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 1.86 (2H, m, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.09 (3H, s, NCH_3), 4.3 (2H, t, N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$), 7.44 (1H, s, H-4), 7.59 (1H, s, H-5), 10.63 (1H, s, H-2).

^{13}C NMR (75.4 MHz; CDCl_3 , 25 °C); $\delta(\text{ppm})$: 13.33 (N- $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 19.31 (N- $(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 32.04 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 36.38 (N- CH_3), 49.58 (N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$), 122.02 (C-4), 123.7 (C-5), 137.5 (C-2).

این جایجایی‌های شیمیایی برای نمونه سنتز شده با نمونه‌های تجارتي تطابق کامل دارد [۲۳]. طیف سایر ترکیبات این دسته در ادامه آورده شده است که به دلیل مشابهت ساختاری از تخصیص پروتون‌ها و کربن‌ها در این حالات خودداری شده است.

1-hexyl-3-methyl imidazolium chloride [hmim]Cl

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 , 25 °C); $\delta(\text{ppm})$: 0.58 (3H, t), 0.99 (6H, m), 1.64 (2H, m), 3.85 (3H, s), 4.05 (2H, t), 7.34 (1H, s), 7.56 (1H, s), 10.26 (1H, s).

^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3); $\delta(\text{ppm})$: 13.7, 22.1, 25.6, 30.22, 30.81, 36.25, 49.78, 121.91, 123.72, 137.3.

1-octyl-3-methyl imidazolium Chloride [omim]Cl

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 , 25 °C); $\delta(\text{ppm})$: 0.75 (3H, t), 1.17-1.2 (10, m), 1.8 (2H, m), 4.03 (3H, s), 4.2 (2H, t), 7.41 (1H, s), 7.65 (1H, s), 10.46 (1H, s).

^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3); $\delta(\text{ppm})$: 13.9, 22.39, 26.07, 28.78, 28.84, 30.19, 31.48, 36.37, 49.85, 121.90, 123.78, 137.47.

N-butyl pyridinium Chloride [b py] Cl

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 , 25 °C); $\delta(\text{ppm})$: 0.81 (3H, t, N- $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$) 1.22 (2H, m, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.93 (2H, m, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 4.92 (2H, N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$), 8.05 (2H, t, meta), 8.41 (1H, t, para), 9.7 (2H, d, orto).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3); $\delta(\text{ppm})$: 13.35, 19.10, 33.74, 61.32, 128.29, 144.86, 145.35.

N-hexyl pyridinium Chloride [h py] Cl

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 , 25 °C); $\delta(\text{ppm})$: 0.52 (3H, t, N- $(\text{CH}_2)_5\text{-CH}_3$) 0.94-1.08 (6H, m), 1.76 (2H, m), 4.73 (2H, N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$), 7.91 (2H, t, meta), 8.28 (1H, t, para), 9.48 (2H, d, orto).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3); $\delta(\text{ppm})$: 13.65, 22.04, 25.39, 30.83, 31.75, 61.54, 128.28, 144.85, 145.21.

N-octyl pyridinium chloride [o py] Cl

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 , 25 °C); $\delta(\text{ppm})$: 0.8 (3H, t), 1.22(10H, m), 2.0 (2H, m), 4.97 (2H, t), 8.15 (2H, t, meta), 8.49 (1H, t, para), 9.60 (2H, d).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3); $\delta(\text{ppm})$: 13.91, 22.39, 25.94, 28.82, 28.88, 31.50, 31.95, 128.44, 144.94, 145.31.

3-methyl- n-butyl pyridinium Chloride [3-Me-n-b py]Cl

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃, 25 °C); δ(ppm): 0.71(3H, t), 1.19(2H, m), 1.83(2H, m), 2.43(3H, s), 4.76(2H, t), 7.84(1H, t), 8.05(1H, d), 9.33(1H, d), 9.56(1H, s).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃); δ(ppm): 13.36, 18.44, 19.14, 33.70, 61.11, 127.64, 139.41, 142.47, 144.80, 145.30.

4-methyl- n-butyl pyridinium Chloride [3-Me-n-b py] Cl

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃, 25 °C); δ(ppm): 0.69(3H, t), 1.16(2H, m), 1.78(2H,m), 2.42(3H, s), 4.68(2H, t), 7.69(2H, d), 9.36(2H, d).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃); δ(ppm): 13.33, 19.08, 22.00, 33.52, 60.46, 128.68, 144.42, 158.32.

1-butyl-3- methyl imidazolium Chloride (bmim Cl)

FT-IR; (NaCl Cell), wave number cm⁻¹, 3431 (H₂O), 3245-2935 (C-H stretch), 1628, 1572, 1169.

منابع

- [1] Walden P. "Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts", *Bull. Acad. Imper. Sci.[St. Petersburg]*, p. 405, 1914.
- [2] Hurley F.H. & Wier T.P. "The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solution at room temperature", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 98, p. 207, 1951.
- [3] Adams D.J., Dyson P.J. & Taverner S.T. *Chemistry in alternative reaction media*, John Wiley & Sons Ltd. 2004.
- [4] Earle M.J. & Seddon K.R. "Ionic liquids, green solvents for the future", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, No. 7, p. 1391, 2000.
- [5] Plechkova N.V. & Seddon K.R. "Application of ionic liquids in chemical industry", *Chem. Rev.*, Vol. 37, p. 123, 2008.
- [6] Parvulescu V.I. & Hardacre C. "Catalysis in ionic liquids", *Chem. Rev.*, Vol.107, p. 2625, 2007.
- [7] Freemantle M. "Designer solvents", *Chem. Eng. News*, Vol. 76, p. 32, 1998.
- [8] Huddleston J.G & Rogers R.D. "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation", *Green Chem.*, Vol. 3, p. 156, 2001.
- [9] Burrell A.K., Del Sesto R.E., Baker S.n.N., McCleskey T.M. & Baker G.A. "The large scale synthesis of pure imidazolium and prolidium ionic liquids", *Green Chem.*, Vol. 9, p. 449, 2007.
- [10] Mehnert C.P., Dispenziere N.C. & Cook R.A. "Method for preparing high-purity ionic liquids", *US Patent App. 0074842A1*, 2004.
- [11] Suarez P.A.Z. & Dupont J., *J. Chim. Phys.*, Vol. 95, p. 1626, 1998.
- [12] Bonhote P. & Dias A. "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts", *Inorganic Chemistry*, Vol. 35, p. 1168, 1996.

- [13] Dyson P.J., Gossel M.C., Srinivasan N., Vine Tr., Welton T., Williams D.J., White A.J.P. & Zigras T. "Organometallic synthesis in ambient temperature chloroaluminate (III) ionic liquids, ligand exchange reactions of ferrocene", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 3465, 1997.
- [14] Dupont J., Consorti C.S., Suarez P.A.Z. & Souza R.F., "Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room-temperature ionic liquids", *Org. Synth. Coll.*, Vol. 10, p. 184, 2002.
- [15] Huddleston J.G. & Rogers R.D. "Room temperature ionic liquids as novel media for clean liquid-liquid extraction", *Chem. Commun.*, p. 1765, 1998.
- [16] Begtrup M. & Larsen P. "Alkylation, acylation and silylation of azoles", *Acta. Chem. Scand.*, Vol. 40, p. 1050, 1990.
- [17] Welton T. "Room-temperature ionic liquids. Solvent for synthesis and catalysis", *Chem. Rev.*, Vol. 99, p. 2071, 1999.
- [18] Chan B.K., Chang N.H. & Grimmett R.M. "The synthesis and thermolysis of imidazole quaternary salts", *Aust. J. Chem.*, Vol. 30, p. 2005, 1977.
- [19] Hurley F.H. & Weir T.P. "Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 98, p. 203, 1951.
- [20] Volynskii N.P. & Smolyaninav V.V.Zh. "Preparation of n-alkylpyridinium, n-alkylquinolium and dimethylalkylphenyl ammonium chlorides", *Obshch. Khim.*, Vol. 33, No. 5, p. 1461, Chem. Abst. 59, 11420b., 1963.
- [21] Rumyantsev V.I. & Ezhov V.A. "Production of deemulsifier, n-butylpyridinium bromide (or chloride)", *Med. Prom. SSSR*, Vol. 19, No. 8, p. 37, Chem. Abst. 64, 690b., 1965.
- [22] Robinson J. & Osteryoung R.A. "An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminium chloride-n-butylpyridinium chloride", *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 101, p. 323, 1979.
- [23] Deetlefs M. & Seddon K.R. "Improved preparation of ionic liquids using microwave irradiation", *Green Chem.*, Vol. 5, p. 181, 2003.
- [24] Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A. & Hussey C.L. "Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis", *Inorg. Chem.*, Vol. 21, p. 1263, 1982.
- [25] Varma R.S. & Namboodiri V.V. "Solvent-free preparation of ionic liquids using a household microwave oven", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, p. 1309, 2001.
- [26] Namboodini V.V. & Varma R.S. "Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids", *Org. Lett.*, p. 3161, 2002.
- [27] Seddon K.R., Stark A. & Torres M.J. "Influence of chloride, water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, p. 2275, 2000.
- [28] Davis J.H. & Fax P.A. "From curiosities to commodities: ionic liquids begin the transition", *Chem. Commun.*, p. 1209, 2003.