

سنتر مایعات یونی ویژه از طریق جانشینی متقابل آنیون هالید و مقایسه آن با روش خنثی سازی اسید و باز

امیرناصر احمدی^{۱*}، فخرالسادات فاطمی نسب^۲ و علی مهدی زاده^۲

۱- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران، تهران، ایران
۲- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران، تهران، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۵، بازنگری: شهریور ۱۳۹۵، پذیرش: مهر ۱۳۹۵

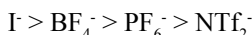
چکیده: مایعات یونی با پایه ایمیدازولیم و آنیون هالید خواص ویژه‌ای داشته که آن‌ها را در ردیف حلال‌های سبز قرار می‌دهد. جایگزینی آنیون هالید با آنیون‌های متفاوت آلی و معدنی منجر به عملکرد برتر این ترکیبات می‌شود، به گونه‌ای که با تنظیم خواص فیزیکی و ترمودینامیکی مطلوب می‌توان خواص ویژه‌ای برای آن‌ها متصور شد. در کار حاضر تعویض آنیون هالید با آنیون‌های متفاوت با دو روش جانشینی متقابل و خنثی سازی اسید و باز مطالعه شده است. در روش جانشینی متقابل، مایع یونی ۱- آلکیل-۳- متیل ایمیدازولیم کلرید حاوی گروه‌های بوتیل، هگزیل و اکتیل با نمک‌های سدیم و پتاسیم آنیون‌های BF_4^- و PF_6^- در حلال آب واکنش داده شد و نتیجه‌ها با روش خنثی سازی اسید و باز، به همراه تأثیر طول زنجیره آلکیل و نوع آنیون بر شرایط واکنش مقایسه شد. نتیجه‌ها نشان داد که جانشینی متقابل با شرایط ملایم‌تر و در مدت زمان کوتاه‌تری قابل اجراست. از این‌رو، مقایسه‌ای بین جانشینی متقابل آنیون کلرید در با آنیون‌های OTf^- ، NTf_2^- و NO_3^- با استفاده از نمک‌های آمونیم، لیتیم و نقره انجام شد. آسان‌ترین شرایط جانشینی متقابل در مورد مایعات یونی حاوی آنیون NO_3^- و سخت‌ترین شرایط برای مایع یونی حاوی آنیون‌های NTf_2^- و OTf^- بوده است.

واژه‌های کلیدی: مایعات یونی، جانشینی متقابل، واکنش اسید-باز، آلکیل ایمیدازولیم هالید

مقدمه

از گاز طبیعی [۵ و ۶]، جداسازی ترکیبات آروماتیک از آلیفاتیک‌ها [۷] و سولفورزدایی از برش‌های نفتی معرفی می‌کند [۸].
۱ و ۳-دی آلکیل ایمیدازولیم کلریدها که از واکنش ۱-متیل ایمیدازول و آلکیل هالید مربوط به دست می‌آیند یکی از شناخته‌شده‌ترین گروه‌های مایعات یونی هستند که می‌توان از آن‌ها به عنوان پیش ماده برای سنتز مایعات یونی مفیدتر مانند مایعات یونی با پایه ایمیدازولیم حاوی آنیون‌های تترافلوربورات (BF_4^-)، هگزاfluوروفسفات (PF_6^-)، بیس (تری فلورومتان سولفونیل) ایمید (NTf_2^-)، تری فلورومتان سولفونات و... به کار

مایعات یونی به واسطه ویژگی‌های منحصر به فرد مانند فشار بخار ناچیز، پایداری حرارتی بالا، قابل امتزاج بودن با بسیاری از حلال‌های متداول آلی و قابلیت بازیافت در سال‌های اخیر مورد توجه فراوانی قرار گرفته‌اند. این ویژگی‌ها مایعات یونی را به عنوان کاندیداهای مناسبی برای بسیاری از کاربردها، مانند استفاده به عنوان حلال‌های قابل بازیافت، جایگزینی حلال‌های آلی فرار در سنتزهای سبز [۱]، الکتروشیمی [۲]، کاتالیست انتقال فاز [۳] و استخراج فلزات سنگین [۴]، جذب گازهای اسیدی H_2S و CO_2



نقطه ذوب و گرانیوی هر دو ویژگی‌های فیزیکی مؤثری در به‌کارگیری مایعات یونی هستند. به این ترتیب که نقطه ذوب پایین محیط مناسبی برای واکنش‌های شیمیایی فراهم کرده و افزایش گرانیوی از کارایی مایعات یونی می‌کاهد.

چگالی مایعات یونی تحت تأثیر جرم مولکولی و اندازه آنیون است، به‌گونه‌ای که در مایعات یونی حاوی یک کاتیون واحد، مایعات یونی حاوی آنیون هالید به دلیل جرم مولکولی پایین‌تر دارای کمترین چگالی هستند [۱۲]. در مورد پایداری حرارتی، یافته‌ها مؤید آن است که افزایش آب‌دوستی پایداری حرارتی را کاهش می‌دهد. بنابراین، آنیون‌های حاوی ویژگی کوئوردینه شدن ضعیف در برابر تخریب حرارتی پایدارتر هستند [۱۲].

سنتز مایع یونی ۱- آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم نیترات در شرایط یک مرحله‌ای نیز گزارش شده است. در این روش که فاقد یون‌های نقره و کلرید است، واکنش ۱-متیل ایمیدازول و آلکیل نیترات به‌عنوان مواد اولیه منجر به تشکیل ترکیب مذکور می‌شود. از محاسن این روش سهولت واکنش و عدم نیاز به مایع یونی با آنیون کلرید است [۱۳].

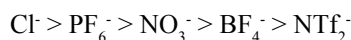
مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که به‌طور عمومی جانشینی متقابل مایعات یونی در حلال آب صورت می‌گیرد. استفاده از واکنشگرها بدون حضور آب نیز می‌تواند در بعضی از موارد با کاهش زمان واکنش، فراورده موردنظر را تولید کند. برای مثال، می‌توان واکنش مایع یونی ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید با آلکیل سولفات‌ها، سولفونات‌ها، فسفات‌ها و یا نمک‌های اکسونیم را نام برد [۱۴ و ۱۵].

در کار حاضر روش موردنظر جانشینی متقابل بوده اما به‌منظور رفع مشکلات خوردگی ناشی از حضور یون کلرید در مایع یونی کلره و باقی ماندن آن در فراورده، می‌توان از واکنشگر بدون یون مذکور استفاده کرد. در این روش فراورده فاقد یون کلرید، از واکنش ۱-آلکیل ایمیدازول با دی‌متیل و یا دی‌اتیل سولفات به دست می‌آید. افزون بر آن، سرعت واکنش نسبت به بسیاری از انواع مایعات یونی بیشتر بوده و واکنش در مدت زمان کوتاهی

برد. به دلیل دارا بودن نقابسی مانند بالا بودن گرانیوی، نقطه ذوب و همچنین وجود آنیون کلرید در ساختار شیمیایی آن‌ها که باعث بروز مسائل خوردگی شده و کاربرد آن‌ها را به‌عنوان حلال محدود می‌کند، تبدیل آن‌ها به مایعات یونی مناسب‌تر از طریق فرایند جانشینی متقابل ضروری به نظر می‌رسد.

تبدیل دی‌آلکیل ایمیدازولیم کلریدها به مایعات یونی از طریق واکنش‌های تبادلی آنیونی یا جانشینی متقابل و واکنش‌های اسید-باز انجام‌پذیر است. در روش جانشینی متقابل، مایع یونی حاوی یون هالید با نمک معدنی حاوی آنیون موردنظر واکنش داده شده و به این ترتیب مایع یونی جدید با ویژگی متفاوت به‌دست می‌آید. در روش اسید-باز که بیشتر برای تهیه مایعات یونی حاوی آنیون‌های PF_6^- و BF_4^- به کار می‌رود، مایع یونی حاوی یون هالید با اسید مربوط یعنی تترافلوئوروبوریک اسید (HBF_4) یا هگزاfluئوروسفریک اسید (HPF_6) واکنش داده می‌شود [۹ و ۱۰]. جانشینی متقابل و واکنش‌های اسید-باز منجر به تشکیل مایعات یونی با ویژگی فیزیکی متفاوت از پیش ماده ایمیدازولیم کلرید مانند نقطه ذوب، گرانیوی، چگالی و پایداری حرارتی می‌شوند. این ویژگی فیزیکی متأثر از عواملی مانند اندازه آنیون و کاتیون، جرم مولکولی، استخلاف‌های کاتیون، آب‌دوستی و آب‌گریزی هستند [۱۱].

اندازه آنیون، نقطه ذوب، گرانیوی و چگالی یک مایع یونی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به این ترتیب که افزایش اندازه آنیون نیروهای کلمبی بین یونی و انرژی شبکه بلوری را کاهش داده و بنابراین نقطه ذوب کم می‌شود. از سوی دیگر کاهش اندازه آنیون تمرکز بار روی آن را افزوده که این امر میزان پیوند هیدروژنی با کاتیون مجاور را افزایش داده و در نتیجه نقطه ذوب و گرانیوی را افزایش می‌دهد. برای یک کاتیون مانند ۱-متیل-۳-بوتیل ایمیدازولیم ($bmim^+$) با تغییر آنیون روند زیر در مورد نقطه ذوب ترکیبات پیش‌بینی می‌شود [۱۲]:



افزون بر این، برای یک کاتیون واحد، ارتباط مستقیم تقارن آنیون و گرانیوی به قرار زیر است [۱۳]:

روش‌ها

سنتز ۱-آکیل-۳-متیل ایمیدازولیم تترافلئورو بورات $[Rmim][BF_4]$ شکل ۱ دو روش به کار رفته در سنتز این ترکیب را نشان می‌دهد.

الف) روش واکنش جانشینی متقابل

مخلوطی از ۱-آکیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید (۲۵ میلی‌مول) و سدیم تترافلئورو بورات (۲۷/۵ میلی‌مول) در آب یون‌زدایی شده (۱۴ میلی‌لیتر) در دمای محیط به مدت زمان‌های نشان داده شده در جدول ۱ با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از خاتمه واکنش که از طریق TLC مشهود است، حلال در فشار پایین تقطیر و فرآورده باقی‌مانده در ۴۰ میلی‌لیتر دی‌کلر متان استخراج شد. سپس فاز آلی با منیزیم سولفات بدون آب خشک شد. پس از صاف کردن و جداسازی حلال با استفاده از دستگاه تبخیرکننده چرخان، خشک کردن کامل فرآورده به مدت ۷ ساعت در دمای 70°C در فشار پایین انجام شد.

ب- روش اسید-باز

به محلول ۱-آکیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید (۴۰ میلی‌مول) در ۲۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده (۹۵ میلی‌مول) تترافلئورو بوریک اسید (۴۸٪ وزنی) به صورت قطره‌قطره در دمای 5°C طی مدت ۱ ساعت در یک ظرف پلاستیکی افزوده شد. سپس محلول به دست آمده به مدت زمان‌های ذکر شده در جدول ۲ با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از خاتمه واکنش فرآورده به دست آمده بر طبق فرایند مذکور خالص‌سازی و خشک شد.

کامل می‌شود [۱۶ تا ۱۸].

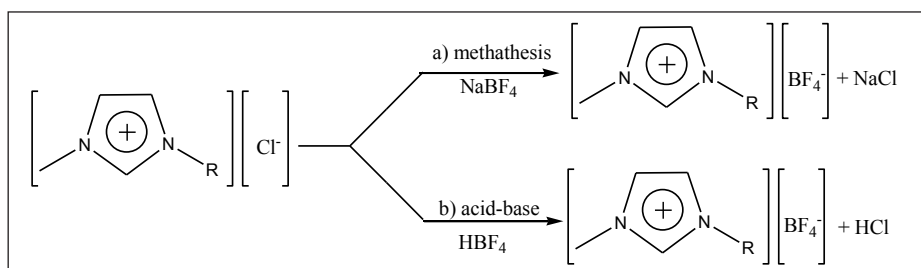
در سال‌های اخیر پژوهشگران استرهای کلره آمینواسیدهای با پایه مایعات یونی کایرال را سنتز کرده و با استفاده از فرایند جانشینی متقابل ترکیبات مشابه با آنیون‌های متفاوت مانند تترافلئورو بورات، لاکتات، نیترات و بیس (تری‌فلئورو متان سولفونیل) ایمید را ساخته‌اند [۱۹].

با استفاده از گزارش‌های ارایه شده، در این مقاله مقایسه‌ای بین روش‌های جانشینی متقابل و اسید-باز در سنتز مایعات یونی حاوی آنیون‌های BF_4^- و PF_6^- صورت گرفته و همچنین فرایند جانشینی متقابل در خصوص مایعات یونی دیگر حاوی آنیون‌های NTf_2^- ، NO_3^- و OTf^- و نقش طول زنجیره آکیل در این روش و تأثیر نوع آنیون بر شرایط واکنش مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی لازم از شرکت‌های مرک، آلدریچ و فلوکا خریداری شده و بدون خالص‌سازی استفاده شدند. طیف‌های $^1\text{H NMR}$ با استفاده از یک دستگاه طیف‌سنج مدل Bruker AVANCE 500 MHz تهیه شدند. پیشرفت واکنش‌ها از طریق کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد. تمام فرآورده‌ها، ترکیبات شناخته شده هستند و خلوص آن‌ها از طریق مقایسه اطلاعات طیف‌سنجی آن‌ها با اطلاعات گزارش شده تعیین شد. مقدار کلر نمونه‌ها از روش پتانسیومتری با استفاده از دستگاه Mettler DL70 و گرانروی و چگالی آن‌ها با استفاده از دستگاه Anton Parr SVM300 اندازه‌گیری شدند.



شکل ۱ سنتز ۱-آکیل-۳-متیل ایمیدازولیم تترافلئورو بورات $[Rmim][BF_4]$

جدول ۱ شرایط تهیه $[Rmim][BF_4]$ از طریق واکنش $[Rmim][Cl]$ و $NaBF_4$

| شماره | R | نسبت مولی $[Rmim][Cl]:NaBF_4$ | زمان (h) | بازده (%) |
|-------|----------------|----------------------------------|-------------|--------------|
| ۱ | C ₄ | ۱:۱/۱ | ۱۰ | ۸۷/۷ |
| ۲ | C ₄ | ۱:۱/۱ | ۴ | ۷۷/۳ |
| ۳ | C ₄ | ۱:۱/۱ | ۲۴ | ۹۴/۷ |
| ۴ | C ₄ | ۱:۱/۱ | ۲/۵ | ۷۷/۰ |
| ۵ | C ₄ | ۱:۱/۳ | ۲/۵ | ۸۶/۵ |
| ۶ | C ₄ | ۱:۱/۵ | ۲/۵ | ۹۸/۱ |
| ۷ | C ₆ | ۱:۱/۱ | ۱۰ | ۷۸/۰ |
| ۸ | C ₆ | ۱:۱/۱ | ۶ | ۷۳/۰ |
| ۹ | C ₆ | ۱:۱/۳ | ۶ | ۸۵/۰ |
| ۱۰ | C ₈ | ۱:۱/۱ | ۱۰ | ۷۹/۵ |
| ۱۱ | C ₈ | ۱:۱/۱ | ۷ | ۷۵/۰ |
| ۱۲ | C ₈ | ۱:۱/۳ | ۷ | ۸۰/۰ |

سوسپانسیون ۱- آلکیل-۳- متیل ایمیدازولیم کلرید (۴۰ میلی مول) و هگزافلورو فسفات پتاسیم (۴۴ میلی مول) در ۲۵ میلی لیتر آب یون زدایی شده در مدت زمان‌های مشخصی با همزن مغناطیسی هم‌زده شد (جدول ۳). روند واکنش به کمک کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) پیگیری و پایان آن مشخص شد. مایع یونی در فاز پایینی از مخلوط واکنش جدا شده و فاز آبی بالایی دو بار و هر بار با ۲۰ میلی لیتر دی‌کلرو متان (CH_2Cl_2) شسته شد. ترکیب به دست آمده با منیزیم سولفات بدون آب ($MgSO_4$) خشک شده و مطابق با روش ذکر شده در فرایند جانشینی متقابل سنتر ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم تترافلورو بورات به طور کامل خشک شد.

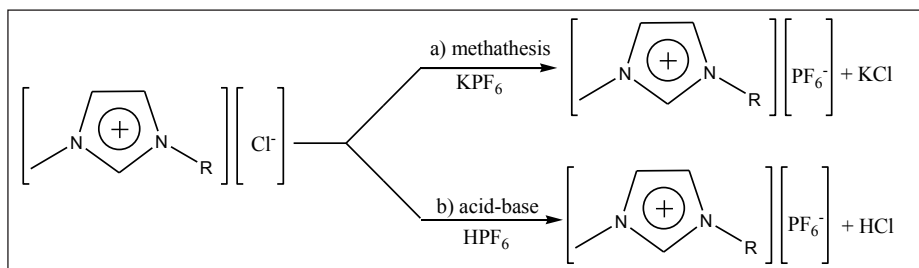
جدول ۳ شرایط تهیه $[Rmim][PF_6]$ از طریق واکنش $[Rmim][Cl]$ و KPF_6

| شماره | R | نسبت مولی $[Rmim][Cl]:KPF_6$ | زمان (h) | بازده (%) |
|-------|----------------|---------------------------------|-------------|--------------|
| ۱ | C ₄ | ۱:۱/۱ | ۲ | ۷۲/۰ |
| ۲ | C ₄ | ۱:۱/۱ | ۵ | ۸۵/۹ |
| ۳ | C ₄ | ۱:۱/۱ | ۸ | ۸۶/۵ |
| ۴ | C ₄ | ۱:۱/۳ | ۵ | ۷۹/۱ |
| ۵ | C ₄ | ۱:۱/۵ | ۵ | ۸۷/۶ |
| ۶ | C ₆ | ۱:۱/۱ | ۲ | ۶۸/۰ |
| ۷ | C ₆ | ۱:۱/۱ | ۵ | ۸۱/۰ |
| ۸ | C ₆ | ۱:۱/۳ | ۵ | ۸۴/۰ |
| ۹ | C ₈ | ۱:۱/۱ | ۲ | ۶۵/۳ |
| ۱۰ | C ₈ | ۱:۱/۱ | ۵ | ۷۴/۰ |
| ۱۱ | C ₈ | ۱:۱/۳ | ۵ | ۷۸/۲ |

سنتر ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزافلورو فسفات $[Rmim][PF_6]$ شکل ۲ دو روش به کار رفته در سنتر ترکیب فوق را نشان می‌دهد.

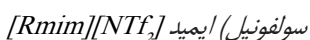
جدول ۲ شرایط تهیه $[Rmim][BF_4]$ از طریق واکنش $[Rmim][Cl]$ و HBf_4

| شماره | R | نسبت مولی $[Rmim][Cl]:HBf_4$ | زمان (h) | بازده (%) |
|-------|----------------|---------------------------------|-------------|--------------|
| ۱ | C ₄ | ۱:۱/۱ | ۴۲ | ۳۵/۰ |
| ۲ | C ₄ | ۱:۱/۳ | ۴۲ | ۵۳/۵ |
| ۳ | C ₄ | ۱:۱/۵ | ۴۲ | ۷۴/۰ |
| ۴ | C ₆ | ۱:۱/۱ | ۴۲ | ۴۶/۵ |
| ۵ | C ₆ | ۱:۱/۱ | ۴۲ | ۵۸/۰ |
| ۶ | C ₆ | ۱:۱/۳ | ۴۲ | ۶۳/۶ |
| ۷ | C ₈ | ۱:۱/۱ | ۳۶ | ۴۰/۰ |
| ۸ | C ₈ | ۱:۱/۱ | ۴۲ | ۵۶/۰ |
| ۹ | C ₈ | ۱:۱/۳ | ۴۲ | ۶۵/۰ |



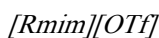
شکل ۲ سنتر ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزافلورو فسفات $[Rmim][PF_6]$

سنتز ۱- آلکیل-۳- متیل ایمیدازولیم بیس (تری فلئورومتان



به محلول ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید (۲۴ میلی مول) در ۲۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده، لیتیوم بیس (تری فلئورومتان) سولفونیل ایمید (۲۶،۴ میلی مول) در دمای محیط افزوده شد (شکل ۳). مخلوط دو فاز به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط با همزن مغناطیسی همزده شد. پس از خاتمه واکنش که از طریق کروماتوگرافی لایه نازک مشهود است، مایع یونی به صورت فاز پایینی از مخلوط واکنش جدا شده و مطابق فرایند ذکر شده خالص سازی و خشک شد.

سنتز ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم تری فلئورومتان سولفونات



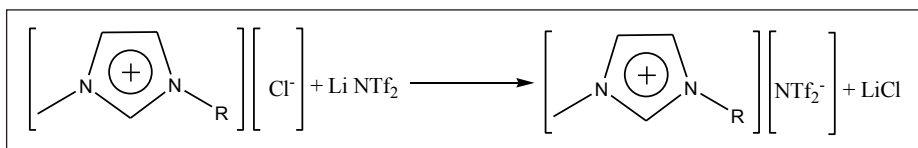
به محلول ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید (۱۷،۲ میلی مول) در ۵ میلی لیتر استونیتریل (۱۸،۹ میلی مول) تری فلئورومتان سولفونات آمونیم در دمای محیط افزوده شد (شکل ۴). پس از خاتمه افزایش، رسوب سفید رنگ کلرید آمونیم تشکیل شد و سوسپانسیون به دست آمده در دمای محیط به صورت مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت همزده شد. پس از خاتمه واکنش که از طریق TLC مشهود است، مایع یونی به صورت فاز پایینی از مخلوط واکنش جدا شده و مطابق فرایند یاد شده خالص سازی و خشک شد.

ب- روش اسید- باز

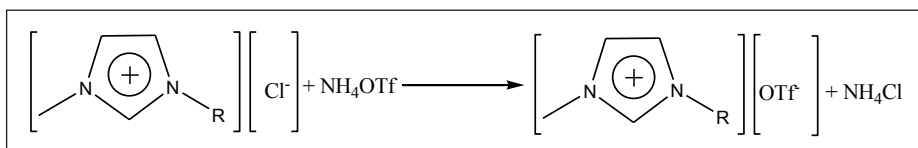
در یک ظرف پلاستیکی به محلول ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید (۴۰ میلی مول) در ۵۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده، (۵۲ میلی مول) هگزافلئورو فسفریک اسید (HPF₆) (۶۰٪ وزنی) به صورت قطره قطره در دمای ۵ °C طی مدت ۱ ساعت افزوده شد. پس از خاتمه افزایش HPF₆، بی درنگ مخلوطی دو فاز تشکیل شده در مدت زمان های مشخصی با همزن مغناطیسی همزده شد (جدول ۴). پس از خاتمه واکنش، مایع یونی در فاز پایینی از مخلوط واکنش جدا شده و بر طبق فرایند یاد شده خالص سازی و خشک شد.

جدول ۴ شرایط تهیه [Rmim][PF₆] از طریق واکنش [Rmim][Cl] و HPF₆

| شماره | R | نسبت مولی [Rmim][Cl]:HPF ₆ | زمان (h) | بازده (%) |
|-------|----------------|---------------------------------------|----------|-----------|
| ۱ | C ₄ | ۱:۱/۱ | ۱۲ | ۵۶،۸ |
| ۲ | C ₄ | ۱:۱/۳ | ۱۲ | ۶۳،۰ |
| ۳ | C ₄ | ۱:۱/۳ | ۳۰ | ۶۹،۰ |
| ۴ | C ₆ | ۱:۱/۱ | ۵۴ | ۵۳،۹ |
| ۵ | C ₆ | ۱:۱/۳ | ۵۴ | ۶۲،۰ |
| ۶ | C ₆ | ۱:۱/۳ | ۶۰ | ۶۴،۲ |
| ۷ | C ₈ | ۱:۱/۱ | ۵۴ | ۵۱،۲ |
| ۸ | C ₈ | ۱:۱/۳ | ۵۴ | ۵۳،۰ |
| ۹ | C ₈ | ۱:۱/۳ | ۶۰ | ۵۵،۳ |



شکل ۳ سنتز ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم بیس (تری فلئورومتان سولفونیل) ایمید [Rmim][NTf₂]



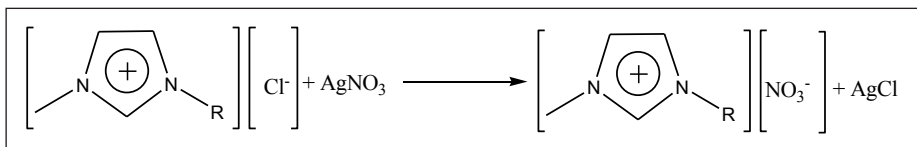
شکل ۴ سنتز ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم تری فلئورومتان سولفونات [Rmim][OTf]

شد. سوسپانسیون به دست آمده سپس به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط با همزن مغناطیسی هم زده شده و پس از آن رسوب AgCl با صاف کردن جدا شد. حلال در فشار پایین تقطیر و فرآورده باقی مانده مطابق فرایند یاد شده خالص سازی و خشک شد. اطلاعات طیفی $^1\text{H NMR}$ ترکیبات سنتزی در جدول ۵ داده شده است. لازم به توضیح است که در تمامی موارد یاد شده بازده واکنش های بهینه سازی در جدول ۶ ارائه شده است.

سنتر ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم نیترات $[\text{Rmim}][\text{NO}_3]$ شکل ۵ روش به کار رفته در سنتز ترکیب فوق را نشان می دهد. به محلول ۱۷ میلی مول ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید در ۵ میلی لیتر آب یون زدایی شده، ۱۷ میلی مول نقره نیترات محلول در ۴ میلی لیتر آب یون زدایی شده به صورت قطره قطره طی مدت نیم ساعت در دمای محیط افزوده شد. پس از شروع افزایش، بی درنگ رسوب سفیدرنگ نقره کلرید (AgCl) تشکیل

جدول ۵ مشخصات طیفسنجی $^1\text{H NMR}$ مایعات یونی پایه ایمیدازولیمی سنتز شده

| مشخصات اسپکتروسکوپی $^1\text{H-NMR}$ | مایع یونی |
|--|-------------------------------|
| 0.73 (3H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.17 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.77 (3H, S, NCH_3), 4.01 (2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.28 (1H, d, H-4), 7.30 (1H, d, H-5), 8.51 (1H, S, H-2) | $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ |
| 0.75 (3H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.20 (6H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.77 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.84 (3H, S, NCH_3), 4.10 (2H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 7.33 (1H, d, H-4), 7.35 (1H, d, H-5), 8.62 (1H, S, H-2) | $[\text{hmim}][\text{BF}_4]$ |
| 0.84 (3H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.26 (10H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.84 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 3.93 (3H, S, NCH_3), 4.15 (2H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 7.24 (1H, d, H-5), 7.32 (1H, d, H-4), 8.79 (1H, S, H-2) | $[\text{omim}][\text{BF}_4]$ |
| 0.86 (3H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.28 (2H, m, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.80 (6H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.91 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.96 (3H, S, NCH_3), 4.10 (2H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 7.28 (1H, d, H-4), 7.30 (1H, d, H-5), 8.36 (1H, S, H-2) | $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ |
| 0.92 (3H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.32 (2H, m, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.35 (6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.91 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.96 (3H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 7.32 (1H, d, H-4), 7.35 (1H, d, H-5), 3.90 (H-5), 8.56 (1H, S, H-2) | $[\text{hmim}][\text{PF}_6]$ |
| 0.88 (3H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.30 (10H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.87 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 3.91 (3H, S, NCH_3), 4.14 (2H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 7.32 (1H, d, H-5), 7.33 (1H, d, H-4), 8.46 (1H, S, H-2) | $[\text{omim}][\text{PF}_6]$ |
| m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.89 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.40 (2H, 0.98 (3H, t, (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.97 (3H, S, NCH_3), 4.20 (2H, t, 8.77 (1H, S, H-2) $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.34 (1H, d, H-4), 7.35 (1H, d, H-5) | $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ |
| 0.89 (3H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.40 (6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.88 (2H, m, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.95 (3H, S, NCH_3), 4.17 (2H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 7.35 (1H, d, H-4), 7.36 (1H, d, H-5), 8.71 (1H, S, H-2) | $[\text{hmim}][\text{NTf}_2]$ |
| , 0.98 (3H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.40 (10H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.89 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 3.97 (3H, S, NCH_3), 4.20 (2H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 7.34 (1H, d, H-4), 7.35 (1H, d, H-5), 8.77 (1H, S, H-2) | $[\text{omim}][\text{NTf}_2]$ |
| 1.90 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.95 (3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.40 (2H, m, (2H, 2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.90 (3H, S, NCH_3), 4.20 (2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.30 (1H, d, H-4), 7.45 (1H, d, H-5), 9.10 (1H, S, H-2) | $[\text{bmim}][\text{OTf}]$ |
| 0.75 (3H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.20 (6H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.75 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.80 (3H, S, NCH_3), 4.05 (2H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 7.30 (1H, d, H-4), 7.40 (1H, d, H-5), 8.85 (1H, S, H-2) | $[\text{hmim}][\text{OTf}]$ |
| 0.80 (3H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.30 (10H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.80 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 3.90 (3H, S, NCH_3), 4.10 (2H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 7.35 (1H, d, H-4), 7.40 (1H, d, H-5), 8.95 (1H, S, H-2) | $[\text{omim}][\text{OTf}]$ |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.72 (2H, 0.77 (3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (2H, m, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.85 (3H, S, NCH_3), 4.10 (2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 9.45 (1H, S, H-2) 7.28 (1H, d, H-4), 7.43 (1H, S, H-5) | $[\text{bmim}][\text{NO}_3]$ |
| 0.50 (3H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 0.95 (6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.55 (2H, m, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.68 (3H, S, NCH_3), 3.92 (2H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 7.28 (1H, d, H-4), 7.31 (1H, S, H-5), 9.28 (1H, S, H-2) | $[\text{hmim}][\text{NO}_3]$ |
| 0.54 (3H, t, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 0.97 (10H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.59 (2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 3.72 (3H, S, NCH_3), 3.95 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 7.29 (1H, d, H-4), 7.35 (1H, S, H-5), 9.42 (1H, S, H-2) | $[\text{omim}][\text{NO}_3]$ |



شکل ۵ سنتز ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم نیترات [Rmim][NO₃]

نتیجه‌ها و بحث

همان‌گونه که در جدول ۱ نشان داده شده است، بالاترین بازده‌ها برای مایعات یونی [Rmim][BF₄]، ۴، ۶ و ۸ کربنه به ترتیب عبارت‌اند از ۹۸٫۱، ۸۵٫۰ و ۸۰٪. همان‌طور که در جدول مشهود است، افزایش نسبت مولی سدیم تترافلئورو بورات (NaBF₄) به [Rmim][Cl] زمان واکنش را کاهش و بازده واکنش را افزایش می‌دهد. افزون بر این با افزایش طول زنجیر کاتیون از C₄ به C₈، راندمان واکنش کاهش می‌یابد. به عبارتی دیگر بیشترین بازده در مورد سنتز [Rmim][BF₄] مشاهده می‌شود.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، به‌منظور بهینه‌سازی مایع یونی مذکور، نخست در واکنش‌های ۱ تا ۴، با ثابت نگه داشتن نسبت مولی تأثیر عامل زمان برای هر واکنش مورد مطالعه قرار گرفته است. پس از اخذ داده زمان بهینه، در آزمایش‌های ۵ و ۶ نسبت مولی بهینه تعیین شده است. به این ترتیب در این واکنش، زمان بهینه ۲٫۵ ساعت و نسبت مولی ۱:۱٫۳ تعیین شده است. این عمل در آزمایش‌های ۸ تا ۱۲ برای بهینه‌سازی شرایط مناسب برای مایعات یونی با زنجیره‌های آلکیل بلندتر نیز تکرار شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده مبین نسبت مولی بهینه ۱:۱٫۳ و زمان ۶ و ۷ ساعت به ترتیب برای مایعات یونی با زنجیره آلکیل ۶ و ۸ کربنه است.

مایعات یونی حاوی آنیون تترافلئورو بورات از واکنش ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید مربوط و تترافلئورو بوریک اسید [HBF₄] سنتز شدند (جدول ۲). همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مشابه روش سنتز این ترکیبات با روش جانشینی متقابل هر چه نسبت مولی HBF₄ به [Rmim][Cl] افزایش یابد، بازده واکنش بالاتر می‌رود. اما برخلاف جانشینی متقابل افزایش طول زنجیر کاتیون از C₄ به C₈ تغییر قابل توجهی در بازده واکنش ایجاد نمی‌کند. در این شرایط نیز روند بهینه‌سازی، همانند روش یاد شده است.

همان‌گونه که پیش از این گفته شد، با توجه به عدم کارایی ۱ و ۳-دی آلکیل ایمیدازولیم هالیدها که متأثر از پاره‌ای از ویژگی‌های نامطلوب مانند گرانبوی و نقطه ذوب بالا و نیز ماهیت خوردگی آن‌ها است، جایگزینی آنیون کلرید با سایر آنیون‌های آلی یا معدنی منجر به تشکیل مایعات یونی با ویژگی بهینه انجام شد. تعدادی واکنش که در جدول ۱ نشان داده شده‌اند برای تهیه ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم تترافلئورو بورات [Rmim][BF₄] به روش جانشینی متقابل با استفاده از ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید مربوط [Rmim][Cl] و NaBF₄ انجام شدند. با تغییرات زمان واکنش و نسبت مولی [Rmim][Cl] به NaBF₄ در جهت بهینه‌سازی بازده واکنش‌ها تلاش شد.

جدول ۶ نتیجه‌های به‌دست آمده از بهینه‌سازی تعدادی از مایعات یونی پایه ایمیدازولیمی

| شماره | نمک | آنیون | R | نسبت مولی نمک: [Rmim][Cl] | زمان (h) | بازده (%) |
|-------|---------------------|-------------------------------|----------------|------------------------------|-------------|--------------|
| ۱ | NaBF ₄ | BF ₄ ⁻ | C ₄ | ۱:۱٫۵ | ۲٫۵ | ۹۸٫۱ |
| | | | C ₆ | ۱:۱٫۳ | ۶٫۰ | ۸۵٫۰ |
| | | | C ₈ | ۱:۱٫۳ | ۷٫۰ | ۸۰٫۰ |
| ۲ | KPF ₆ | PF ₆ ⁻ | C ₄ | ۱:۱٫۱ | ۵ | ۸۵٫۹ |
| | | | C ₆ | ۱:۱٫۱ | ۵ | ۸۱٫۰ |
| | | | C ₈ | ۱:۱٫۱ | ۵ | ۷۴٫۰ |
| ۳ | LiNTf ₂ | NTf ₂ ⁻ | C ₄ | ۱:۱٫۱ | ۲۴ | ۹۰٫۰ |
| | | | C ₆ | ۱:۱٫۱ | ۲۴ | ۸۷٫۰ |
| | | | C ₈ | ۱:۱٫۱ | ۲۴ | ۸۱٫۰ |
| ۴ | NH ₄ Otf | OTf ⁻ | C ₄ | ۱:۱٫۱ | ۲۴ | ۹۰٫۰ |
| | | | C ₆ | ۱:۱٫۱ | ۲۴ | ۸۶٫۵ |
| | | | C ₈ | ۱:۱٫۱ | ۲۴ | ۸۱٫۲ |
| ۵ | AgNO ₃ | NO ₃ ⁻ | C ₄ | ۱:۱٫۱ | ۰٫۳ | ۸۹٫۰ |
| | | | C ₆ | ۱:۱٫۱ | ۰٫۳ | ۸۵٫۵ |
| | | | C ₈ | ۱:۱٫۱ | ۰٫۳ | ۸۰٫۰ |

بورات با بازده ۹۴٫۷٪ (آزمایش ۶) را با همین نسبت مولی و زمان ۵ ساعت و با بازده ۸۷٫۶٪ برای سنتز ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیم هگزافلورو فسفات (آزمایش ۵) مقایسه کرد.

با در نظر گرفتن مزایای روش جانشینی متقابل در قیاس با روش اسید- باز مانند بازده بالاتر و زمان کوتاه‌تر واکنش و معایب روش اسید- باز مانند تولید HCl به‌عنوان یک فرآورده جانبی خطرناک برای محیط‌زیست و ماهیت خوردگی محیط واکنش که نیاز به استفاده از ظروف تفلونی دارد، سایر مایعات یونی حاوی آنیون‌های NO_3^- ، NTf_2^- و OTf^- با استفاده از واکنش جانشینی متقابل ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلریدهای مربوط با گروه‌های آلکیل متفاوت و نمک‌های آمونیم تری‌فلوئورو متان سولفونات (NH_4OTf) ، نقره نیترات (AgNO_3) و لیتیم بیس (تری‌فلوئورو متان سولفونیل) ایمید (LiNTf_2) به دست آمدند.

با توجه به این‌که در کار حاضر یون‌های PF_6^- و BF_4^- تنها آنیون‌هایی هستند که می‌توان با استفاده از روش‌های مذکور، فرایند تعویض یون کلرید را با آن‌ها انجام و مورد مقایسه قرار داد و آنیون‌های NTf_2^- و OTf^- که فاقد اسید مرتبط هستند، این فرایند فقط از طریق جانشینی متقابل قابل بررسی است.

مقایسه نتیجه‌های یاد شده در جدول‌های ۱ تا ۴ و ۶ نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیر، بازده واکنش در مورد مایعات یونی حاوی آنیون BF_4^- (از هر دو روش - جدول‌های ۱ و ۲) به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد. سرعت واکنش در مورد مایعات یونی حاوی آنیون نیترات (جدول ۶) به مقدار ناچیزی تحت تأثیر طول زنجیره آلکیل قرار می‌گیرد زیرا رسوب نمک AgCl طبق اصل لوشاتلیه، تفاوت در طول زنجیره آلکیل را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

با وجود ویژگی فیزیکی مطلوب مایعات یونی حاوی آنیون NTf_2^- یعنی گرانشی پایین آن‌ها (جدول ۶) تهیه این مایعات یونی مستلزم زمان طولانی است. احتمال دارد این نتیجه به دلیل اندازه به نسبت بزرگ آنیون مربوط است که قرار گرفتن آن در شبکه بلوری را مشکل می‌کنند. افزون بر آن، تأثیر طول زنجیر در این‌جا معکوس بوده و در مقایسه با اغلب گروه‌های مایعات یونی مورد مطالعه چندان قابل‌توجه نیست (جدول‌های ۱ تا ۴ و ۶).

مقایسه نتیجه‌های نشان داده شده در جدول‌های ۱ و ۲ مؤید آن است که بازده در روش اسید- باز حتی در زمان‌های طولانی واکنش به‌طور قابل‌توجهی کمتر از روش جانشینی متقابل است.

آزمایش‌های مشابهی برای تهیه مایعات یونی $[\text{Rmim}][\text{PF}_6]$ با استفاده از واکنش ۱- آلکیل-۳- متیل ایمیدازولیم کلرید و KPF_6 (روش جانشینی متقابل) و یا HPF_6 (روش اسید- باز) انجام و با تغییر زمان‌های واکنش و نسبت‌های مولی سعی در بهینه‌سازی بازده واکنش‌ها شد (جدول‌های ۳ و ۴).

همان‌گونه که در جدول ۳ نشان داده شده است، با ثابت نگه‌داشتن حداقل نسبت مولی (۱:۱) در مورد سنتز مایع یونی با زنجیره ۴ کربنه، زمان این واکنش بهینه شد (۵ ساعت). سپس با اعمال این زمان، نسبت مولی بهینه شد (۱:۱). مشابه این عملیات برای مایعات یونی با زنجیره‌های ۶ و ۸ کربنی نیز تکرار شده و در زمان بهینه ۵ ساعت، با نسبت مولی ۱:۱٫۳ بیشترین بهره واکنش به‌دست آمد.

نتیجه‌های یاد شده در جدول ۴ مؤید آن است که در واکنش اسید- باز زمان‌های واکنش به‌نسبت طولانی هستند. همچنین افزایش طول زنجیره کاتیون شرایط واکنش را دشوارتر می‌کند. برای مثال، در مورد کاتیون با گروه آلکیل ۴ کربنی زمان واکنش حتی در مورد نسبت‌های مولی بالای HPF_6 به $[\text{hmim}][\text{Cl}]$ نیز بسیار طولانی است.

مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمایش‌هایی مانند آزمایش ۳ در جدول ۴ و آزمایش ۴ در جدول ۳ نشان‌دهنده مزایای نسبی روش جانشینی متقابل به روش اسید- باز از نظر زمان و بازده واکنش است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود مدت زمان ۵ ساعت در روش جانشینی متقابل به نسبت ۳۰ ساعت در روش اسید- باز مؤید این مطلب است. افزون بر این مقایسه اطلاعات جدول‌های ۱ تا ۴ نشان می‌دهد، ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم تترافلورو بورات‌ها نسبت به ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزافلورو فسفات‌ها به‌مراتب آسان‌تر و با بازده‌های بالاتری به دست می‌آیند. برای مثال، می‌توان نسبت مولی ۱:۱٫۵ و زمان ۲٫۵ ساعت برای سنتز ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم تترافلورو

نتیجه گیری

سنتز مایعات یونی در واکنش جانشینی متقابل به لحاظ شرایط عملیات نسبت به واکنش اسید و باز آسان تر و در مدت زمان کوتاه تر قابل اجراست. در این واکنش ها، طول زنجیر آلکیل ایمیدازولیم کلرید در شرایط واکنش تهیه مایعات یونی حاوی آنیون های BF_4^- و PF_6^- و OTf^- اهمیت زیادی دارند به گونه ای که در مورد برخی مایعات یونی مانند $[\text{Rmim}][\text{BF}_4]$ افزایش طول زنجیر کاتیون از ۴ به ۸ منجر به کاهش بازده واکنش می شود که دلیل این امر ممانعت فضائی ناشی از افزایش تعداد کربن های موجود در گروه آلکیل است. اما در مورد سایر مایعات یونی طول زنجیر کاتیون تأثیر چندانی روی بازده واکنش نداشته است. ساده ترین شرایط واکنش مربوط به تهیه مایعات یونی $[\text{Rmim}][\text{NO}_3]$ بوده به طوری که سنتز این ترکیبات در مدت زمان به نسبت کوتاهی انجام شده و فرایند خالص سازی آن ها به مراتب از سایر مایعات یونی مورد مطالعه آسان تر است. در ضمن سرعت واکنش مستقل از طول زنجیره آلکیل است. سخت ترین شرایط واکنش مربوط به تهیه مایعات یونی $[\text{Rmim}][\text{NTf}_2]$ و $[\text{Rmim}][\text{OTf}]$ بوده که در مدت زمان های طولانی سنتز شدند. مایعات یونی گروه اخیر ویژگی فیزیکی جالب توجهی از جمله گرانیروی پایین دارند که منجر به ایجاد دامنه وسیع کاربردی از آن ها می شود.

سپاسگزاری

در اجرای این کار از مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی نفت ایران به دلیل حمایت های مالی و از گروه آنالیز پژوهشگاه صنعت نفت به دلیل همکاری های بی شائبه در مورد آزمون ها تشکر و قدردانی می شود.

افزون بر این، با توجه به حلالیت بسیار بالای آنیون NO_3^- در آب، به نظر می رسد در واکنش ساخت مایعات یونی حاوی این آنیون فرایند تبادل آنیون نسبت به سایر واکنش های مشابه به طور کامل سریع تر انجام شده به گونه ای که تأثیر طول زنجیر در این مورد به تقریب قابل چشم پوشی است (جدول ۶).

همان گونه که در جدول شماره ۶ نشان داده شده است، جایگزینی آنیون Cl^- با آنیون های BF_4^- و PF_6^- و NTf_2^- همراه با کاهش قابل توجه در گرانیروی و افزایش چگالی است. این مورد در مایع یونی حاوی آنیون NTf_2^- برجسته تر است.

از آن جایی که تغییرات ویژگی فیزیکی مانند گرانیروی و چگالی تابع نوع و طبیعت آنیون و نیز مقدار یون کلرید مایع یونی بوده و با توجه به این که مقدار کلرید تمام مایعات یونی سنتز شده زیر 10 ppm است، به نظر می رسد که نوع آنیون نقش مهم تری در تغییر ویژگی فیزیکی مایعات یونی به ویژه مایعات یونی حاوی آنیون NTf_2^- بازی می کند (جدول ۷).

جدول ۷ ویژگی فیزیکی مایعات یونی پایه ایمیدازولیمی تهیه شده به روش جانشینی متقابل

| مقدار کلرید (ppm) | ویژگی فیزیکی | | مایع یونی |
|-------------------|---------------|----------------------------------|-------------------------------|
| | گرانیروی (CP) | چگالی (g/cm^3) | |
| - | - | ۱,۰۸۲۵ | $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ |
| - | ۱۳۳۸۲ | ۱,۰۳۹۰ | $[\text{hmim}][\text{Cl}]$ |
| - | ۱۶۲۸۳ | ۱,۰۰۸۳ | $[\text{omim}][\text{Cl}]$ |
| <۱۰ | ۹۹/۹۶ | ۱,۲۰۶۱ | $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ |
| <۱۰ | ۲۷۲,۷ | ۱,۳۷۰۶ | $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ |
| <۱۰ | ۴۰,۰ | ۱,۴۲۹۰ | $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ |

مراجع

- [1] Horvath, T.; Rabai, J.; Science, 266, 5182, 72-75, 1994.
- [2] Bonhoe, P.; Dais, A.P.; Papageorgiou, K.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, L.; Inorg. Chem., 35, 5, 1168-1178, 1996.
- [3] Seddon, K.R.; Stark, A.; Torres, M.J.; Pure

- Appl. Chem., 72, 12, 2275–2287, 2000.
- [4] Luo, H.; Dai, S.; Bonnesen, P.V.; Rogers, R.D.; Anal. Chem., 76, 3078-3083, 2004.
- [5] Jalili, A.H.; Mehdizadeh, A.; Shokouhi, M.; Ahmadi, A.N.; Hosseinjenab, M.; Fateminassab, F.; J. Chem. Thermodynamics, 42, 1298-1303, 2010.
- [6] Safavi, M.; Ghotbi, C.; Taghikhani, V.; Jalili, A.H.; Mehdizadeh, A.; J. Chem. Thermodynamics, 65, 220-232, 2013.
- [7] Ebrahimi, M.; Ahmadi, A.N.; Safekordi, A.A.; Fateminassab, F.; Mehdizadeh, A.; J. Chem. Eng. Data, 59 (2), 197-204, 2014.
- [8] Mehdizadeh, A.; Ahamdi, A.N.; Fateminassab, F.; Journal of Applied Chemical Research, 7, 1, 75-85, 2013.
- [9] Deetlefs, M.; Seddon, K.R.; Shara, M.; Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 642-649, 2006.
- [10] Lancaster; N.L; Welton, T.; J. Org. Chem., 69, 18, 5986–5992, 2004.
- [11] Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; J. Phys. Chem. B., 108, 42, 16593-16600, 2004.
- [12] Chauvin, J.; Einloft, S.; Olivier, H.; U.S. Patent: 5550306, 1996.
- [13] Smith, N.W.; Gourisankar, S.P.; Montchamp, J.; Dzyuba, S.V.; New J. Chem., 35, 909-914, 2011.
- [14] Vu, P.D.; Boydston, A.J.; Bielawski, C.W.; Green Chem., 9, 1158–1159, 2007.
- [15] Vu, P.D.; Boydston, A.J.; Bielawski, C.W.; Supplementary Information, Ionic liquids via efficient, solvent-free anion metathesis, 2007.
- [16] Holbrey, J.D.; Reichert, W.M.; Swatloski, R.P.; Broker, G.A.; Pitner, W.R.; Seddon, K.R.; Rogers, R.D.; Green Chemistry, 4, 407–413, 2002.
- [17] Gómez, E.; González, B.; Calvar, N.; Tojo, E.; Domínguez, Á.; J. Chem. Eng. Data, 5, 6, 2096–2102, 2006.
- [18] Pereiro, A.B.; Santamarta, F.; Tojo, E.; Rodríguez A.; Tojo J.; J. Chem. Eng. Data, 51, 3, 952–954, 2006.
- [19] Bwambok, D.K.; Marwavi, H.M.; Fernand, V.E.; Fakayode, S.O.; Lowry, M.; Negulescu, I.; Syrongin, R.M.; Warner, I.M.; Chirality, 20, 2, 151-8, 2008.

Synthesis of specific ionic liquids by halide anion metathesis and comparison with acid-base neutralization method

A. Ahmadi^{1,*}, F. Fateminassab² and A. Mehdizadeh²

1. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran
2. MSc in Organic Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received: July 2016, Revised: September 2016, Accepted: October 2016

Abstract: Ionic liquids containing imidazolium cations and chloride anions possess properties categorizing them as green solvents. What gives such ILs these characteristics is that their physical and thermodynamic properties may be tuned on substitution of the halide anion by various organic and inorganic anions. Two anion exchange methods, namely metathesis and acid-base neutralization have been investigated in this work.

In metathesis method, 1-alkyl-3-methylimidazolium chlorides containing butyl, hexyl, and octyl groups have been reacted in aqueous media with sodium and potassium salts, respectively, of BF_4^- and PF_6^- anions and the results obtained have been compared with those by reactions with HBF_4 and HPF_6 acids. The effects of alkyl chain length and anion type on the reaction parameters have also been compared. Comparison of the two methods shows that metathesis is carried out under milder reaction conditions. Therefore, a comparison of chloride anion exchange with OTf^- , NTf_2^- and NO_3^- was made using the corresponding ammonium, lithium, and silver salts. The most convenient conditions for metathesis were those in the preparation of NO_3^- and the harshest conditions were required for the synthesis of NTf_2^- and OTf^- containing ionic liquids.

Keywords: Ionic Liquids, Metathesis, Acid-Base Reactions, 1,3-Dialkylimidazolium Halides