

مایع یونی جدید به عنوان یک کاتالیزور موثر و قابل بازیافت برای واکنش نوناگل در

آب

مونس هنرمند*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۷/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۰۱

چکیده

۲-هیدروکسی اتان-۱-آمونیم-۳-هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات (HEAHPS) به عنوان یک مایع یونی جدید سنتز شد. این مایع یونی از مواد اولیه ارزان قیمت و با یک روش بسیار ساده تهیه گردید. مایع یونی HEAHPS توسط روش‌های 1H NMR، ^{13}C NMR و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفت. این مایع یونی به عنوان یک کاتالیزور قابل بازیافت و موثر در واکنش نوناگل در داخل آب مورد استفاده قرار گرفت و محصولات مورد نظر را در مدت زمان کوتاه با بازده بالا سنتز کرد. استفاده از آب به عنوان یک حلال سالم و مطمئن از مزایای دیگر این روش می‌باشد.

واژگان کلیدی: مایع یونی، واکنش نوناگل، آب، کاتالیزور قابل بازیافت

۱- مقدمه

مایعات یونی ترکیباتی هستند که از یون‌ها (کاتیون‌ها و آنیون‌ها) تشکیل شده‌اند و در دمای زیر $100^\circ C$ مایع می‌باشند. به واسطه تغییر کاتیون و آنیون می‌توان انواع مختلفی از مایعات یونی را سنتز کرد. اخیراً مایعات یونی به عنوان حلال یا کاتالیزور به دلیل خواص یگانه‌شان توجه دانشمندان را به خود معطوف ساخته است. از خواص این ترکیبات می‌توان غیر قابل اشتعال بودن، غیر قابل کثوردینه شدن، فشار بخار ناچیز، پایداری گرمایی-شیمیایی و الکتروشیمیایی بالا، قابلیت تنظیم قطبیت، قابلیت تنظیم امتزاج پذیری با آب یا سایر حلال‌ها و توانایی نگه داری در مدت زمان طولانی را نام برد [۱ و ۲]. تاکنون گزارش‌های زیادی مبنی بر استفاده از مایعات یونی به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های مختلفی همچون واکنش‌های تراکمی [۳]، نوآرایی [۴]، کربونیل‌دار کردن [۵]، استری شدن [۶] و آلکیل یا آسیل‌دار کردن فریدل کرافتز [۷] ارائه شده است.

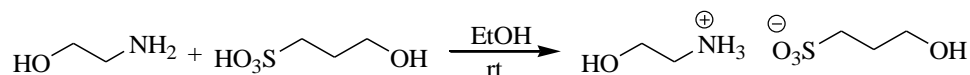
واکنش تراکمی نوناگل یکی از مهمترین روش‌ها برای سنتز ترکیبات α, β غیراشباع می‌باشد. در این واکنش ترکیبات کربونیل و متیلن‌های فعال با یکدیگر واکنش می‌دهند. محصولات این واکنش به طور وسیعی به عنوان حدواسط در سنتز مواد شیمیایی [۸]، داروها [۹] و پلیمرها [۱۰] استفاده می‌شوند. در گذشته واکنش تراکمی نوناگل در حلال‌های آلی و در حضور بازهای متداول مثل آمونیاک و آمین‌ها انجام می‌شد [۱۱ و ۱۲]. این کاتالیزورها نه تنها قابل بازیافت نبودند، بلکه جداسازی آن‌ها

از محیط واکنش بسیار سخت و زمانبر بود. در سال‌های اخیر، کاتالیزورهای مختلفی مثل اسیدهای لوئیس، بازهای جامد، کاتالیزورهای هتروژن و مایعات یونی برای سنتز این ترکیبات استفاده می‌شدند. به‌رحال بسیاری از این روش‌ها از معایبی همچون تشکیل محصولات جانبی ناخواسته، مدت زمان طولانی انجام واکنش، بازده پایین محصولات، شرایط واکنش دشوار، خالص سازی خسته کننده و استفاده از کاتالیزورها و حلال های سمی و گرانبه رنج می‌برند. بنابراین ضروری به نظر می‌رسد، معرفی یک روش سنتزی ملایم که از یک کاتالیزور ارزان قیمت و غیر مضر استفاده کند.

در ادامه توسعه روش‌های موثر ودوستدار محیط زیست در حضور مایعات یونی [۱۳-۱۵]، در اینجا، ما یک مایع یونی جدید تحت عنوان ۲-هیدروکسی اتان-۱-آمونیم-۳-هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات (HEAHPS) سنتز کردیم. جهت بررسی فعالیت کاتالیزوری این مایع یونی جدید، از آن بعنوان یک کاتالیزور سبز در واکنش ناونگل استفاده شد.

۲- بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه مایع یونی ۲-هیدروکسی اتان-۱-آمونیم-۳-هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات (HEAHPS) از مواد اولیه ارزان قیمت و در دسترس مطابق شکل ۱ سنتز شد.



شکل ۱- سنتز مایع یونی HEAHPS

این مایع یونی تحت آنالیز $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ در حلال $\text{DMSO-}d_6$ قرار گرفت. اطلاعات طیفی آن به شرح زیر می‌باشد:
 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.77-1.83 (m, 2 H), 2.47-2.52 (m, 2 H), 2.84 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 3.38 (t, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 3.57 (t, 2 H, $J = 7.2$ Hz), 5.57 (br, 5 H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 25.9, 48.8, 49.0, 60.5, 69.2; FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3600-2550 (NH&OH), 1616 (NH), 1506 (NH), 1175 (S=O), 788 (S-O), 728 (S-O).

این نتایج با نتایج حاصل از آنالیز عنصری (C= 29.80 %, H: 7.44 %, N= 7.01 %, O= 39.69 %, S= 15.89 %) سازگاری خوبی دارد.

پس از شناسایی مایع یونی HEAHPS، فعالیت کاتالیزوری آن در واکنش ناونگل مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا به منظور بهینه کردن عوامل مختلف در واکنش ناونگل، واکنش دو جزئی بنزآلدهید و مالونونیتریل در دمای اتاق به عنوان واکنش مدل انتخاب شد. این واکنش در حضور مقادیر مختلف کاتالیزور در حلال آب مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱. واکنش تراکمی نوناگل بنزآلدهید و مالونونیتریل در حضور شرایط مختلف

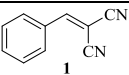

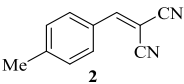
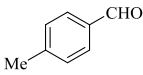
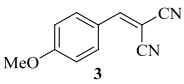
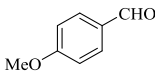
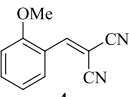
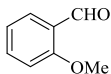
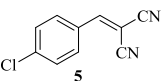
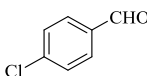
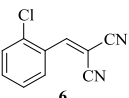
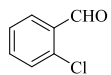
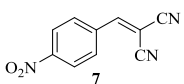
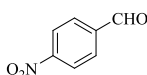
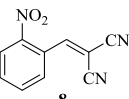
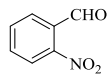
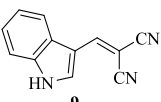
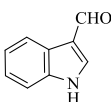
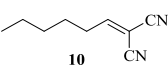
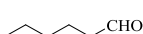
ردیف	مقدار مایع یونی (قطره)	حلال	مدت زمان (دقیقه)	بازده الف
۱	۴	H ₂ O	۴۰	۹۰
۲	۸	H ₂ O	۲۵	۹۷
۳	۱۰	H ₂ O	۲۵	۹۸
۴	۱۲	H ₂ O	۲۵	۹۸
۵	۸	EtOH	۲۵	۹۵
۶	۸	تولوئن	۲ ساعت	۷۰
۷	۸	CH ₃ CO ₂ Et	۱ ساعت	۸۵
۸	۸	ان-هگزان	۲ ساعت	۷۸
۹	۸	-	۲۵	۹۵
۱۰	۸	H ₂ O	۲ ساعت	۱۰

آ-بازده محصولات خالص. شرایط انجام واکنش: بنزآلدهید (۱ میلی مول) و مالونونیتریل (۱ میلی مول)، دمای اتاق.

همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود، در حضور ۸ قطره مایع یونی، محصول این واکنش با بازده بالا در مدت زمان کوتاه سنتز می گردد. این واکنش در حضور مقادیر کمتر از مایع یونی در مدت زمان طولانی تر و با بازده پایین تر پیش رفت (جدول ۱، ردیف ۱). از طرف دیگر نتایج تحقیقات نشان داد که افزایش مقدار مایع یونی تاثیری در بازده محصول و زمان تشکیل آن ندارد (جدول ۱، ردیف ۴). جهت نشان دادن نقش حلال، واکنش مدل در حضور حلال های مختلف اتانول، اتیل استات، ان-هگزان و همچنین شرایط بدون حلال بررسی شد (جدول ۱، ردیف های ۵ تا ۹). بدلیل مزایای استفاده از آب به عنوان یک حلال مطمئن و فراوان، حلال آب به عنوان حلال این واکنش انتخاب گردید (جدول ۱، ردیف ۲). به منظور بررسی نقش مایع یونی، واکنش مشابه در عدم حضور HEAHPS انجام شد و نتایج نشان داد که تنها ۱۰ درصد محصول بعد گذشت ۲ ساعت تشکیل شده است (جدول ۱، ردیف ۱۰).

در مرحله بعدی، سنتز مشتقات α, β غیراشباع در حضور شرایط بهینه انجام شد. نتایج بدست آمده در جدول ۲ خلاصه شده است. استخلاف های مختلف بنزآلدهید با گروه های الکترون دهنده و هالوژن به طور موفقیت آمیزی واکنش نوناگل با مالونونیتریل را پیش برد (جدول ۲، ردیف های ۱ تا ۸). آلدهیدهای حساس به اسید مثل ایندول-۳-کربالدهید بدون هیچ تجزیه یا پلیمر شدن واکنش مورد نظر را با بازده بالا انجام داد (جدول ۲، ردیف ۹). همچنین این روش برای سنتز α, β غیراشباع ها از واکنش آلدهید آلیفاتیک (هگزانال) و مالونونیتریل قابل انجام بود (جدول ۲، ردیف ۱۰).

جدول ۲. واکنش تراکمی نوناگل در حضور مایع یونی HEAHPS

بازده (%) ^۱	مدت زمان	محصول	آلدهید	ردیف
۹۰	۴۰ دقیقه			۱
۹۷	۲۵ دقیقه			۲
۹۸	۲۵ دقیقه			۳
۹۸	۲۵ دقیقه			۴
۹۵	۲۵ دقیقه			۵
۷۰	۲ ساعت			۶
۸۵	۱ ساعت			۷
۷۸	۲ ساعت			۸
۹۵	۲۵ دقیقه			۹
۱۰	۲ ساعت			۱۰

آبازده محصولات خالص. شرایط انجام واکنش: آلدهید (۱ میلی مول) و مالونونیتریل (۱ میلی مول)، آب (۱ میلی لیتر)، دمای اتاق.

به منظور بررسی قابلیت بازیافت مایع یونی HEAHPS، واکنش بنزآلدهید با مالونونیتریل در حضور HEAHPS در آب انجام شد. پس از پایان واکنش، به مخلوط واکنش آب اضافه شد و مایع یونی (محلول در آب) از مخلوط واکنش (محصولات و مواد اولیه در آب نامحلولند) جدا شد. پس از تبخیر آب، مایع یونی بدست آمده در آون خلاء در دمای ۸۰ °C خشک و برای واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج تحقیقات نشان داد که در این واکنش مایع یونی HEAHPS تا چندین مرتبه توانایی بازیافت شدن را دارد.

۳- روش تجربی

۳-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل F254 60 و لامپ فرابنفش استفاده شده است. دمای ذوب محصولات سنتز شده با دستگاه نقطه‌ی ذوب بوچی ۵۱۰ اندازه‌گیری شده است. آنالیز عنصری با دستگاه ECS4010 CHNSO انجام شد. همچنین طیف‌های NMR توسط دستگاه اسپکترواسپین بروکر آوانس با قدرت ۴۰۰ مگاهرتز به دست آمده است. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) توسط دستگاه JASCO FT-IR 460 plus بدست آمد.

۳-۲- سنتز و اطلاعات طیفی مایع یونی ۲-هیدروکسی اتان-۱-آمونیم-۳-هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات (HEAHPS)

به محلول اتانول آمین (۱۰ میلی‌مول، ۰/۶۱۰ گرم) در اتانول (۱۵ میلی‌لیتر)، قطره قطره محلول ۳-هیدروکسی سولفونیک اسید (۱۰ میلی‌مول، ۱/۴۰۱ گرم) حل شده در اتانول (۱۵ میلی‌لیتر) در دمای اتاق طی یک ساعت افزوده شد. محلول بدست آمده به مدت ۲۰ ساعت به هم خورد. سپس اتانول تحت خلاء خارج و باقیمانده روغنی شکل در دمای 50°C در داخل آون خلاء به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت. ۲-هیدروکسی اتان-۱-آمونیم-۳-هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات به صورت یک مایع ویسکوز زرد رنگ بدست آمد.

۳-۲- روش کلی سنتز ترکیبات α, β غیراشباع در حضور (HEAHPS)

HEAHPS (۸ قطره) به مخلوط آلدئید (۱ میلی‌مول) و مالونونیتریل (۱ میلی‌مول) در حلال آب (۱ میلی‌لیتر) در دمای اتاق افزوده شد. پیشرفت واکنش با TLC کنترل شد. بعد از گذشت مدت زمان لازم برای انجام واکنش، به مخلوط واکنش، آب (۱۰ میلی‌لیتر) اضافه شد و رسوبات جامد صاف شد. به منظور خروج کامل مایع یونی، رسوب حاصل سه مرتبه با آب (۵ میلی‌لیتر) شسته و محصول خالص به وسیله تبلور مجدد در اتانول بدست آمد. مایع یونی موجود در داخل آب نیز بعد از تبخیر آب و قرار گرفتن در آون تحت خلاء در دمای 80°C به مدت ۲۴ ساعت به منظور استفاده بعدی بازیافت گردید.

۳-۳- داده‌های طیفی برخی محصولات به دست آمده

۲- (فنیل متیلن)-پروپان دی نیتریل (۱)

M.p. $82-83^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.54 (2 H, t, $J = 8.0$ Hz, Ar), 7.64 (1 H, t, $J = 7.6$ Hz, Ar), 7.79 (1 H, s, Ar), 7.92 (2 H, d, $J = 7.6$ Hz, Ar).

۲- [کلروفنیل(متیلن)- پروپان دی نیتریل (۵)]

M.p. 161 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.51-7.53 (2 H, d, *J* = 8.5 Hz), 7.73 (1 H, s), 7.85-7.86 (2 H, d, *J* = 8.5 Hz).

خلاصه

در این مطالعه، یک مایع یونی جدید و سبز به نام ۲-هیدروکسی اتان-۱-آمونیم-۳-هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات (HEAHPS) سنتز شد. این مایع یونی جدید توسط ¹H NMR, ¹³C NMR و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفت. فعالیت کاتالیزوری آن در واکنش ناوناگل در شرایط بسیار ملایم مورد بررسی قرار گرفت. در این روش، یک سری از α,β غیراشباعهای مختلف از واکنش آریل/آلکیل/هتروآریل آلدئید با مالونونیتریل در بازده بالا تشکیل شدند. بازده بالای محصولات، انجام واکنش در دمای اتاق، عدم حضور محصولات جانبی، عدم استفاده از حلال‌های سمی و گستردگی دامنه عمل برای سنتز مشتقات مختلف و قابلیت بازیافت کاتالیزور از مزایای استفاده از این روش‌ها می‌باشد.

۳- تقدیر و تشکر

از دانشگاه صنعتی بیرجند جهت حمایت مالی اش تقدیر و تشکر بعمل می‌آید.

۴- مراجع

- [1] S. S. Silva, T. C. Santos, M. T. Cerqueira, A. P. Marques, L. L. Reys, T. H. Silva, S. G. Caridade, J. F. Mano, R. L. Reis, *Journal of Materials Chemistry*, **14** (2012) 1463.
- [2] M. M. Seitkalieva, V. V. Kachala, K. S. Egorova, V. P. Ananikov, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **3** (2015) 357.
- [3] J. R. Harjani, S. J. Nara, M. M. Salunkhe, *Tetrahedron Letters*, **43** (2002) 1127.
- [4] V. Gonnot, C. Antheaume, M. Nicolas, C. Mioskowski, R. Baati, *European Journal of Organic Chemistry*, **35** (2009) 6205.
- [5] E. J. Angueira, M. G. White, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **277** (2007) 164.
- [6] S. Sunitha, S. K. Kanjilal, P. S. Reddy, R. B. N. Prasad, *Tetrahedron Letters*, **48** (2007) 6962.
- [7] X. J. Cai, S. H. Cui, L. P. Qu, D. D. Yuan, B. Lu, Q. H. Cai, *Catalysis Communications*, **9** (2008) 1173.
- [8] F. Freeman, *Chemical Reviews*, **80** (1980) 329-350.
- [9] G. A. Kraus, M. E. Krolski, *The Journal of Organic Chemistry*, **51** (1986) 3347.
- [10] F. Liang, Y. J. Pu, T. Kurata, J. Kido, H. Nishide, *Polymer* **46** (2005) 3767.
- [11] A. V. Narsaiah, A. K. Basak, B. Visali, K. Nagaiah, *Synthetic Communications*, **34** (2004) 2893.
- [12] J. J. Han, Y. F. Xu, Y. P. Su, X. G. She, X. F. Pan, *Catalysis Communications*, **9** (2008) 2077.

- [13] S. Sobhani, M. Honarmand, *Synlett*, **24** (2013) 236.
- [14] S. Sobhani, M. Honarmand, *Comptes Rendus Chimie*, **16** (2013) 279.
- [15] S. Sobhani, M. Honarmand, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **9** (2012) 661.