

بررسی روش های عمومی سنتز مایعات یونی با نگاه ویژه به سنتز مایعات یونی آمینواسید

سیدمیثم شریفی¹، بهمن بهزادی²

1. کارشناس ارشد مهندسی شیمی از دانشگاه علم و صنعت ایران، 2. استادیار و عضو هیئت علمی دانشگاه علم و
صنعت ایران

چکیده

سنتز مایعات یونی با خلوص بالا همواره نیازمند اطلاع از جزئیاتی در حین سنتز می باشد که در این مقاله بدان پرداخته شده است. مراحل دوگانه سنتز که شامل تشکیل کاتیون و تعویض آنیون می باشد با ذکر مثالی از سنتز دو نوع مایع یونی رایج نشان داده شده است. تعویض آنیون نیز برای دو نوع مایع یونی بر پایه ی اسید لوئیس و مایع یونی پایدار در برابر آب و اکسیژن مورد بررسی قرار گرفته است. مایعات یونی آمینواسید به دلیل ویژگی های خاص اسیدهای آمینه با روش تعویض آنیون به کمک رزین ها به دست می آیند که در این مقاله روش سنتز این گونه ی جدید و خاص مایعات یونی نشان داده شده است. خلوص بالای مایعات یونی تا حدود زیادی به نوع حلال به کار رفته در مرحله تخلیص دارد که حلال اتر، اتیل استات و اتانول به عنوان حلال های برتر جهت تخلیص هر یک از مراحل تشکیل کاتیون و تعویض آنیون (به ترتیب) به کار برده شدند.

واژه های کلیدی: سنتز مایعات یونی - مایع یونی آمینو اسید - جذب گازهای اسیدی

1- آزمایشگاه تحقیقاتی ترمودینامیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، خیابان فرجام، نارمک، تهران.

msharifee@chemeng.iutd.ac.ir

2- آزمایشگاه تحقیقاتی ترمودینامیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، خیابان فرجام، نارمک، تهران. *Behzadi@iust.ac.ir*

1- مقدمه

توجه به انتخاب جایگزین های مناسب برای آمین ها در فرآیندهای تصفیه گاز به صورت جدی از یک دهه پیش از سوی کشورهای انگلستان و هلند آغاز و تلاش برای کاربردی کردن فرآیند همچنان ادامه دارد. دستیابی به این فناوری نوین به منظور جایگزین کردن مواد شیمیایی پرمصرف و آلاینده در صنعت، حذف مسائل خوردگی ناشی از آمین ها و همین طور کاهش مصرف انرژی مورد توجه خاص قرار گرفته است. با امکان جایگزینی آمین ها با مایعات یونی ویژه و جذب گازهای اسیدی نظیر CO_2 و H_2S از یک سو افزایش ظرفیت پالایشگاه های گاز کشور و کاهش مصرف انرژی مورد نظر و از سوی دیگر با بازیافت کامل CO_2 و H_2S از این ترکیبات امکان استفاده مجدد از آنها مطرح است.

اصطلاحات، مایع یونی در دمای اتاق¹ (RTIL)، مایع یونی غیر آبی، نمک گداخته، نمک آلی مایع و نمک مذاب، همگی توصیفاتی برای نمک های با حالت مایع هستند.

مایعات یونی عموماً شامل یک کاتیون حجیم و یک آنیون آلی یا معدنی هستند که گرچه ماهیت یونی دارند ولی به علت عدم تقارن در ساختار ملکولی شان دارای نقطه ذوب پایین و معمولاً در شرایط محیطی به فرم مایع هستند. این کیفیت ایجاد یک محیط قطبی بسیار قوی را می کند که نتیجه آن معرفی مجموعه جدیدی از حلال های سبز برای اجرای گروه بزرگی از فرآیندهای شیمیایی است.

مهمترین ویژگی های مایعات یونی شامل تغییر در خواص فیزیکی آنها با تغییر آنیون ها و کاتیون ها و متنوع کردن دامنه کاربردی آنها می شود که این ویژگی این ترکیبات را به عنوان حلال های قابل طراحی معرفی می کند. در ضمن ناچیز بودن فشار بخار مایعات یونی و ایجاد نشدن آلاینده های زیست محیطی، به حداقل رسیدن ریسک انجام فرآیندهای شیمیایی براساس طبیعت ضد آتشگیر بودن مایعات یونی، ایجاد نشدن خوردگی و قابل حل بودن محدوده وسیعی از ترکیبات آلی و معدنی در مایعات یونی از دیگر ویژگی های این مایعات هستند.

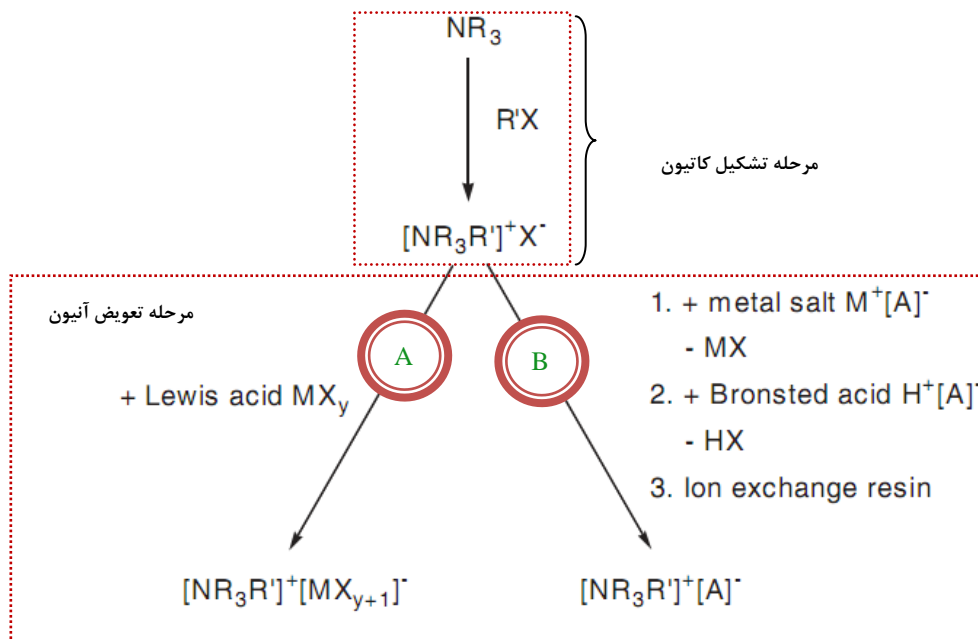
مایعات یونی اولین بار در سال 1914 با سنتز اتیل آمونیوم نیترات (نقطه ذوب 12°C) شناخته شد [1]. در طول دهه 1940 نمک های مذاب بر پایه آلومینیم کلرید، برای آباری در دمای صدها درجه سلسیوس به کار برده می شد [2] اما تا سال 1951 این مواد کاربرد گسترده ای نداشتند. تاریخچه مایعات یونی با بررسی باتری های حرارتی در نیروی هوایی آمریکا در سال 1963 آغاز می شود، که به دنبال یافتن جایگزینی مناسب برای سیستم لیتیم کلراید: پتاسیم کلراید مورد استفاده در باتری های حرارتی بودند که به طور معمول دارای نقطه ذوب بالایی است. با ادامه تحقیقات در نیروی هوایی آمریکا الکترولیت های بر اساس نمک های آلومینیوم کلراید یا اتیل پیریدینیوم هالید را گزارش کردند که سرآغاز مایعات یونی نوین بودند و رفتارهای مناسب تری نشان می دادند. با ادامه تحقیقات مایعات یونی بر پایه 1-اتیل-3-متیل ایمیدازولیوم کلروآلومینات گسترش یافت که حتی زیر دمای اتاق هم مایع بودند ولی نسبت به رطوبت و اکسیژن هوا حساس بودند و نیاز به شرایط پیچیده برای تهیه داشتند. بنابراین تلاش برای تهیه این مایعات یونی پایدار در برابر آب و اکسیژن آغاز شد و با تهیه این مایعات یونی کاربردهای این مواد گسترش زیادی پیدا کردند [3].

2- روش های عمومی سنتز مایعات یونی

¹ Room Temperature Ionic Liquid

به طور کلی سنتز مایعات یونی به دو مرحله کلی تقسیم می شود [4]:

1. مرحله تشکیل کاتیون
 2. مرحله تعویض آنیون (که خود به دو دسته تقسیم می شود).
- در شکل (1) مسیر عمومی سنتز مایعات یونی نشان داده شده است که در ادامه این دو مرحله با ذکر یک مثال سنتز دو نوع مایع یونی رایج، تبیین می شود.



شکل 1- مسیر رایج در سنتز مایعات یونی [4]

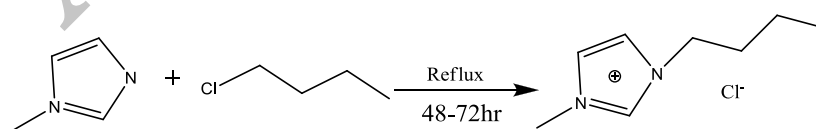
1-1- تشکیل کاتیون

رایج ترین کاتیون هایی که در مایعات یونی استفاده می شوند عبارتند از:

1- بوتیل-3-متیل ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، تترا بوتیل آمونیوم و تترا آلکیل فسفونیوم می باشد.

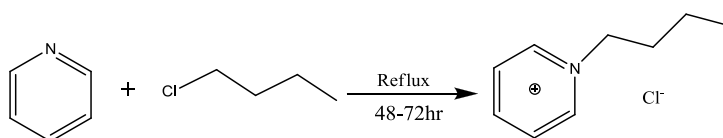
✓ سنتز بوتیل-3-متیل ایمیدازولیوم کلرید و پیرینیوم کلرید

برای سنتز 1-بوتیل-3-متیل ایمیدازولیوم کلراید از متیل ایمیدازولیوم و یک بوتیل کلراید استفاده می شود به مدت 48 تا 72 ساعت رفلکس می شود (شکل (2)).



شکل 2- واکنش آلکیلاسیون (تشکیل کاتیون) برای متیل ایمیدازولیوم [4]

پیریدینیوم کلرید نیز به همین روش سنتز می شود (شکل (3)).



شکل 3- واکنش آلکیلاسیون (تشکیل کاتیون) برای پیریدینیوم [3]

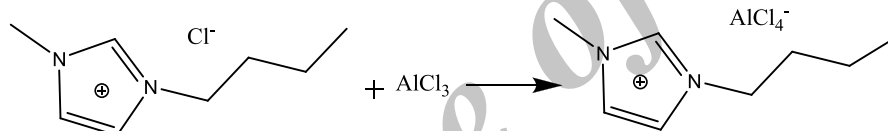
دمای این واکنش بسته به نوع هالوژن Cl, Br, I از 50 تا $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (به ترتیب) تغییر می کند. دقت شود که دمای بیشتر از $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ باعث برگشت واکنش الکیلاسیون می گردد [4].

حذف مواد اولیه واکنش نداده و ترکیبات فرعی واکنش بالا بسیار مهم می باشد، چرا که عدم خالص سازی کامل در این مرحله منجر به حصول محصول نهایی بسیار ناخالص می گردد. اگر ترکیبات هالوژنی در این مرحله جداسازی نگردد، در ادامه کار قادر به جداسازی این ترکیبات نخواهیم بود. از اینرو به کار بردن حلالی مناسب از حیث کیفیت و کمیت در این مرحله بسیار مهم می باشد. حلال های اتر (خشک) و استیل استات (خشک) از رایج ترین حلال های خالص سازی در این مرحله می باشند که شستشوی چند مرحله ای به کمک این دو حلال کاهش ناخالصی را در پی دارد. محصول نهایی حاصل از این مرحله معمولاً یا جامد بوده و یا مایع بسیار غلیظ می باشد، لذا استفاده از همزن های مکانیکی قدرتمند جهت اختلاط خوب بین محصول و حلال توصیه می گردد.

1-2-1- تعویض آنیون

1-2-1- سنتز مایعات یونی بر پایه اسیدهای لوئیس (مسیر A در شکل 1)

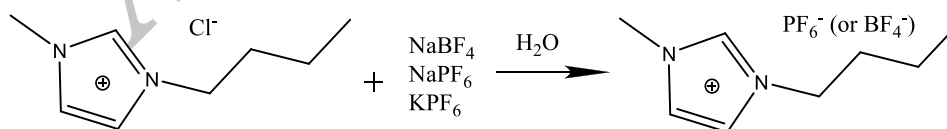
در مرحله بعد برای بدست آوردن مایع یونی هالوآلومینات، یا مایعات یونی بر پایه اسیدهای لوئیس، باید 1- بوتیل-3- متیل ایمیدازولیوم کلرید را با اسید لوئیس مورد نظر ترکیب کرده تا مایع یونی مورد نظر بدست آید. در مورد مایعات یونی بر پایه اسیدهای لوئیس این نکته باید توجه شود که واکنش باید تحت گاز بی اثر و به دور از هرگونه رطوبت و اکسیژنی انجام شود.



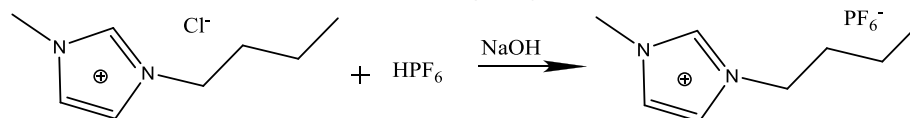
شکل 4. واکنش تعویض آنیون برای بدست آوردن مایع یونی بر پایه اسیدهای لوئیس [4]

1-2-2- سنتز مایعات یونی پایدار در مقابل آب و هوا (مسیر B در شکل 1)

تهیه و نگهداری مایعات یونی پایدار در آب نسبتاً آسان می باشد. این گروه از مایعات یونی از ترکیب نمک های چهارتایی مانند، تترابوتیل آمونیوم کلرید، فسفونیوم هالید، تترابوتیل فسفونیوم برمید، 1- بوتیل-3- متیل ایمیدازولیوم کلرید و ... با آنیون هایی که کئوردینه شونده های ضعیفی هستند در حلال هایی مثل دی کلرومتان، تولوئن، اتیل استات و یا استون سنتز می شوند. اخیراً این واکنش ها را در آب انجام نیز می دهند که برای مایعات یونی پایدار در مقابل آب بسیار مناسب می باشد. آنیون ها را معمولاً از نمک فلزهای قلیایی یا اسید آن آنیون تامین می کنند که در صورت استفاده از اسید آنیون، یک باز نیز استفاده می شود (شکل 5) و (6).



شکل 5. تعویض آنیون با نمک های فلزی [4]



شکل 6. تعویض آنیون با اسیدهای برونستد [4]

با استفاده از روش های بیان شده در بالا مایعات یونی با آنیون های متفاوت و متنوعی سنتز شده و مورد استفاده قرار گرفته اند. آنیون هایی مثل PF_6^- , BF_4^- , SbF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3SO_3^- , CF_3CO_2^- , NO_3^- و ClO_4^- را می توان با 1- متیل-3- بوتیل ایمیدازولیوم کلرید ترکیب کرد و مایعات یونی با ویژگی ها و قابلیت های گوناگون بدست آورد.

3- سنتز مایع یونی آمینو اسید¹

مایعات یونی با وظایف ویژه انواع خاصی از مایعات یونی می‌باشند که با هدف ایجاد یک خاصیت ویژه در مایع یونی به منظور کاربرد خاصی تغییرات هدفمندی در ساختار مایع یونی ایجاد می‌گردد. همانطور که در قسمت قبل ذکر گردیده است آنیون‌های مورد استفاده در مایعات یونی عمدتاً BF_4 , PF_6 , NO_3 , $N(CF_3SO_2)_2$, ... می‌باشند. اما می‌توان با استفاده از آمینو اسیدها به عنوان آنیون خواص ویژه‌ای به مایع یونی داد تا در جذب برخی گازها نظیر H_2S , CO_2 موفق عمل کند.

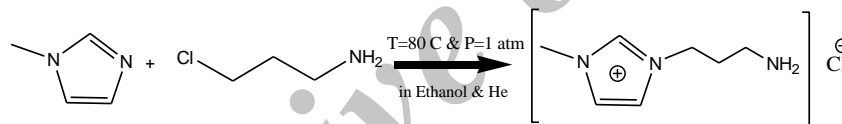
آمینو اسیدها که دارای دو گروه عاملی NH_2 و کربوکسیلیک ($COOH$) می‌باشند مجموعاً حدود 20 نوع می‌باشند که بیشتر آنها در طبیعت نیز یافت می‌شوند. آمینو اسیدها بسیار ارزان بوده و تهیه آنها در خلوص بالا آسان می‌باشد. همچنین از آمینو اسیدها می‌توان به عنوان کاتیون نیز استفاده کرد [5].

آلانیل به عنوان آمینو اسیدی با ساختاری ساده و البته در دسترس جهت استفاده در بخش آنیون انتخاب شده است که در شکل ساختار دو بعدی شیمیایی آن نشان داده شده است.

در ادامه روش تجربی سنتز یک نوع خاص از مایع یونی آمینو اسید توضیح داده شده است که شیوه‌ی عمومی سنتز این گونه از مایعات یونی، با اندکی تفاوت، مشابه آن می‌باشد.

3-1 مرحله اول، تشکیل کاتیون

در این مرحله هدف تشکیل ساختار پروپیل آمین متیل ایمیدازولیوم کلراید $[pamim][Cl]$ از مواد اولیه متیل ایمیدازولیوم و 3-کلرو پروپیل آمین هیدروکلراید در حضور حلال اتانول می‌اشد. این واکنش در واقع آلکیلاسیون نامیده می‌شود که در آن پروپیل آمین با جدا شدن از کلر خود به گروه استخلافی ایمیدازولیوم چسبیده و نهایتاً تشکیل نمک هالید می‌دهند به عبارت دیگر در این مرحله نمک هالید کاتیون مورد نظر تشکیل می‌شود (شکل (7)).



شکل 7- واکنش آلکیلاسیون برای تشکیل نمک هالید کاتیون

این واکنش را باید در یک سیستم تحت فشار یک گاز بی‌اثر انجام داد و بدلیل تبخیر اتانول در دمای $80^\circ C$ سیستم سنتز الزاماً نیازمند یک ستون رفلکس می‌باشد تا از هدررفت اتانول جلوگیری نماید.

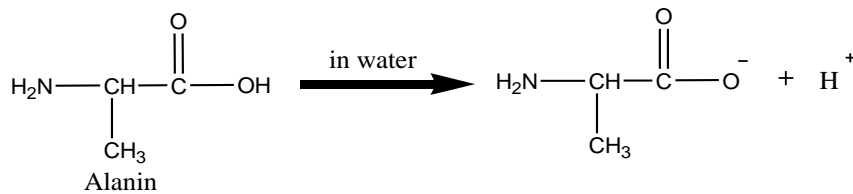
3-2 مرحله دوم، تعویض آنیون

هدف از مرحله تعویض آنیون تعویض یون Cl^- با آنیون مورد نظر یعنی آلانیل است. همانطور که قبلاً ذکر گردیده است آلانیل از خانواده آمینو اسیدها می‌باشد که مانند همه اسیدهای آلی با انحلال در آب به یک پروتون مثبت (H^+) و یک آنیون آلی تجزیه می‌شود (شکل (8)). در این مرحله هدف جانشانی یون Cl^- با یون منفی آمینو اسید می‌باشد.

شیوه متداول در تهیه مایعات یونی تعویض آنیون نمک‌های هالید با نمک‌های فلزی می‌باشد. با این وجود به نظر می‌رسد این روش برای مایعات یونی گوناگون نامناسب می‌باشد چرا که همواره آلودگی نمک هالید برجا می‌ماند. از سویی دیگر گستره‌ی نمک‌های فلزی نیز محدود می‌باشد و نمک فلزی هر نوع آنیونی، نظیر آمینو اسیدها موجود نمی‌باشد. بنابراین روش رایج در تعویض آنیون مایع یونی برای این سنتز نامناسب می‌باشد.

با توجه به اسید بودن آمینو اسیدها راهکار مناسب جهت برون‌رفت از این مشکل هیدروکسیدسازی نمک هالید $[pamim][Cl^-]$ و در ادامه خنثی سازی هیدروکسید بدست آمده با آمینو اسید است. به عبارتی دیگر ابتدا یون Cl^- نمک هالید را با یون OH^- تعویض کرده و سپس باز بدست آمده را با آمینو اسید خنثی باید کرد.

¹ Amino Acid Ionic Liquid



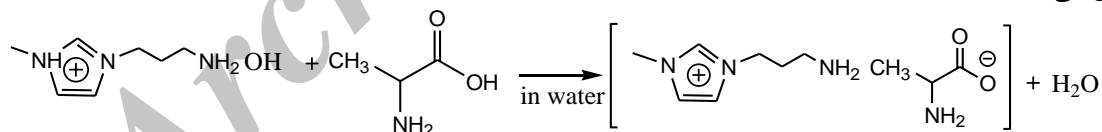
شکل 8 - تجزیه آلانین در آب

تعویض یون Cl^- با OH^- را می توان به کمک رزین های تعویض آنیون انجام داد. رزین های تعویض آنیون موادی پلیمری می باشند که گزینش پذیری آنها نسبت به یون های مختلف متفاوت می باشد. به طور مثال یک رزین تعویض آنیون کلری¹، بالاترین گزینش پذیری را نسبت به یون کلر دارد و در نبود یون کلر و برتری غلظتی یون های دیگر، سایر یون های منفی موجود در محیط در ساختار رزین جایگزین می شوند. یعنی اگر چنانچه یک رزین تعویض یون کلری با محلول های هیدروکسیدی عاری از Cl^- نظیر NaOH و یا KOH شستشو داده شود پس از مدتی یون های OH^- جایگزین Cl^- در رزین می گردند.

نکته ای که در مورد رزین ها باید بدان توجه شود پارامتری به نام ظرفیت رزین است. ظرفیت رزین که معمولاً بر حسب اکی والان بر میلی لیتر (eq/ml) بیان می شود معیاری است از میزان اکی والان یونی که توسط هر میلی لیتر رزین تعویض می گردد. بنابراین قبل از هر تعویض آنیونی با در نظر گرفتن حجم و ظرفیت رزین موجود و اکی والان مولی ماده، باید وزن مشخصی از ماده جهت تعویض آنیون برداشته شود.

روش تعیین میزان کلر موجود در خروجی برج می تواند به صورت نمونه گیری دستی و مبتنی بر یک روش کیفی با استفاده از محلول نیترات نقره (AgNO_3) باشد. محلول AgNO_3 با یون Cl^- تشکیل رسوب سفیدرنگ AgCl می دهد که با چشم قابل رویت می باشد.

پس از شستشوی کامل رزین توسط محلول 2 مولار NaOH رزین باید به آب دیونیزه شسته شود تا به حالت خنثی برسد آنگاه محلول آبی رقیق $[\text{pamim}]\text{Cl}$ به آرامی از میان ستون رزین عبور داده می شود تا یون های کلر آن جذب رزین گردد و یون های OH^- رزین جایگزین گردیده و در کنار $[\text{pamim}]^+$ قرار بگیرد. پس از استحصال محصول از $[\text{pamim}]\text{OH}$ از خروجی ستون رزین آمینواسید (آلانین) بلافاصله به محلول اضافه گردد چرا که ماندگاری ترکیبات OH type بسیار کوتاه می باشد و محصول را به سرعت به سمت تخریب پیش خواهد برد. با افزودن آلانین به $[\text{pamim}]\text{OH}$ واکنش شکل (9) اتفاق می افتد:



شکل 9 - خنثی سازی $[\text{pamim}][\text{OH}]$ با آلانین

پس از 24 ساعت هم خوردن واکنش بالا در یک بالن تحت گاز بی اثر هلیوم، به کمک تبخیرکننده روتاری آب تبخیر و جدا می گردد. محصول نهایی حاوی مقداری آلانین اضافی می باشد که باید بوسیله حلال اتانول جدا گردد. آلانین اضافی واکنش نداده در اتانول حل نمی گردد و تشکیل رسوب می دهد در حالی که محصول نهایی یعنی $[\text{pamim}][\text{Ala}]$ در اتانول محلول می باشد.

خالص سازی این محصول به کمک دو یا چند بار شستشو بوسیله حلال اتانول انجام می شود نهایتاً محصولی با خلوص بالای 95٪ حاصل می گردد. در شکل (10) مایع یونی $[\text{pamim}][\text{Ala}]$ نشان داده شده است.

¹ Cl type



شکل 10- [Ala][pamim] خالص

4- نتیجه گیری

به نظر می آید که مایعات یونی به دلیل خواص ممتاز خود در آینده ی نزدیکی به عنوان اصلی ترین رقیب های حلال های مصرفی در صنایع نفت و گاز مطرح باشند. سنتز مایعات یونی اگرچه پیچیدگی چندانی ندارد اما در عمل بدست آوردن محصولی خالص بسیار مشکل می باشد. حصول یک محصول با درصد خلوص بالا نیازمند آگاهی از برخی نکات خاص تجربی در حین سنتز می باشد که در این مقاله به توضیح این جزئیات پرداخته شده است. همچنین گونه ی جدیدی از مایعات یونی تحت عنوان مایعات یونی آمینو اسید نیز که به دلیل دارا بودن عاملیت آمینی (NH_2) در ساختار خود دارای عملکرد بالای در جذب گازهای اسیدی نظیر CO_2 و H_2S می باشند نیز در سال های اخیر معرفی گردیده است. سنتز این گونه ی جدید به مراتب دشوارتر از انواع رایج مایعات یونی می باشد. در این مقاله با تبیین نکات اساسی در سنتز این گونه ی جدید از مایعات یونی، امکان بدست آوردن محصولی با خلوص بالا برای محققین نشان داده شده است.

5- مراجع

1. Welton, T., *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. Chemical Reviews*, 1999. **99**(8): p. 2071-2084.
2. Keskin, S., et al., *A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. The Journal of Supercritical Fluids*, 2007. **43**(1): p. 150-180.
3. ضمیری، ب.، سنتز مشتقات بنزوفوران در دمای اتاق در مایع یونی $[\text{hmim}][\text{PF}_6]$ in پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران - پژوهشکده مواد آلی و طبیعی. 1387: تهران.
4. Peter Wasserscheid, T.W., *Ionic Liquids in Synthesis*. 2002: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 380.
5. Ohno, H. and K. Fukumoto, *Amino Acid Ionic Liquids. Accounts of Chemical Research*, 2007. **40**(11): p. 1122-1129.