Điều chế chất lỏng ion 1-allyl-3-methylimidazolium trifluoromethansulfonate làm dung môi xanh trong phản ứng acyl hóa Friedel-Crafts

Ngô Thị Kim Dung, Trần Hoàng Phương

***Tóm tắt* – Chất lỏng ion 1-allyl-3-methylimidazolium trifluoromethansulfonate ([AMI]OTf) kết hợp với $ZnCl_2$ được tìm thấy là xúc tác tốt cho phản ứng acyl hóa Friedel-Crafts, sản phẩm thu được có hiệu suất và độ chọn lọc đồng phân cao. Phản ứng chiếu xạ vi sóng giúp rút ngắn thời gian phản ứng và hiệu suất cao hơn so với các phương pháp truyền thống. Hơn nữa, chất lỏng ion (ILs) được tái sử dụng nhiều lần mà hiệu suất giảm không đáng kể, thân thiện với môi trường so với dung môi hữu cơ khác. Phản ứng acyl hóa Friedel-Crafts trong điều kiện này đáp ứng các tiêu chí của hóa học xanh, về vấn đề môi trường mà các nhà khoa học đang quan tâm.**

***Từ khóa* – acyl hóa, chất lỏng ion, chiếu xạ vi sóng, $ZnCl_2$**

1 MỞ ĐẦU

Phản ứng acyl hóa Friedel–Crafts là phản ứng quan trọng trong ngành công nghệ Hóa hữu cơ nói riêng cũng như trong công nghiệp nói chung. Trong hầu hết trường hợp, phản ứng thu được hiệu suất tốt và độ chọn lọc cao với xúc tác $AlCl_3$, nitrobenzen đóng vai trò dung môi [1]. Tuy nhiên các chloride kim loại (điển hình cho phản ứng acyl hóa Friedel-Crafts là $AlCl_3$) lại gây ra nhiều vấn đề: sự tạo phức giữa chúng với sản phẩm ketone tạo thành nên cần thêm bước trung gian để thu được sản phẩm ketone và thế hệ acid Lewis này rất kỵ nước, thường dùng gấp đôi đương lượng mol so với tác chất, sau phản ứng không thu hồi và tái sử dụng được, cần dùng dung môi dễ cháy và độc hại. Hậu quả là tạo ra một lượng lớn chất thải sau phản ứng gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng và tốn rất nhiều chi phí để xử lý chúng [2-5].

Ngày nhận bản thảo: 12-01-2017, ngày chấp nhận đăng: 30-7-2017, ngày đăng: 10-08-2018

Tác giả: Trần Hoàng Phương, Ngô Thị Kim Dung -Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM (thphuong@hcmus.edu.vn)

Ngày nay, mục tiêu của ngành tổng hợp hữu cơ hướng đến phát triển môi trường bền vững đồng thời đáp ứng các tiêu chí của Hóa học xanh vì thế các nhà khoa học đã tìm cách thay thế aluminium chloride–nitrobenzene hoặc BF_3–HF bằng những xúc tác khác hữu hiệu hơn.

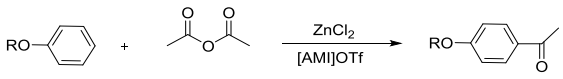
Năm 2004, Ying Xiao và Sanjay V. Malhotra [7] nghiên cứu phản ứng alkyl hóa Friedel-crafts đối với chất nền benzen sử dụng xúc tác là chất lỏng ion khung pyridinium. Ảnh hưởng của thành phần chất xúc tác, khối lượng chất xúc tác, nhiệt độ phản ứng đều được nghiên cứu. Ở điều kiện bình thường, sản phẩm được cô lập dễ dàng. Chất lỏng ion đặc trưng cho hóa học xanh, chất lỏng ion được thu hồi và tái sử dụng nhiều lần, đó là ưu điểm mà các xúc tác truyền thống không có được. Ở đây, tác giả chỉ nghiên cứu trên chất nền là benzene, chưa mở rộng trên nhiều chất nền tăng hoạt khác.

Năm 2014, Trần Hoàng Phương và cộng sự [8] tại Bộ môn Hóa hữu cơ, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM đã sử dụng bismuth trifluoromethansulfonat trong chất lỏng ion 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethansulfonat nhằm cải thiện năng suất cho phản ứng benzyl hóa Friedel-Crafts với thời gian ngắn khi được chiếu xạ vi sóng. Hệ xúc tác này dễ phục hồi và tái sử dụng nhiều lần mà hiệu suất giảm không đáng kể. Nghiên cứu này tập trung chủ yếu vào chất nền hương phương và tác chất thân điện tử mạnh là benzoyl chloride (không phải là tác chất thân thiện với môi trường), chưa thực hiện trên tác chất khác như anhydride acid.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu hoạt tính xúc tác của ILs kết hợp với $ZnCl_2$ trên các chất nền hương phương với tác chất anhydride acid, nhằm khắc phục những hạn chế đối với xúc tác cổ điển ($ZnCl_2$, $AlCl_3$,…), đồng thời kết hợp với chiếu xạ vi sóng được thực hiện trong lò vi sóng chuyên dụng Discover [9], nhằm tiết kiệm thời gian, nâng cao hiệu suất. Hơn nữa, các thế hệ ILs khung imidazolium đã

thu hút các nhà hóa học từ những năm đầu thập niên 80 do nó sở hữu những tính chất hóa lý ưu việt như: không có áp suất hơi, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi cao, thân thiện với môi trường mà ít dung môi hữu cơ nào có được [10].

Phương trình phản ứng:



2 THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Chất nền, xúc tác triflate, anhydride acetic được mua từ Sigma-Aldrich

Thiết bị

Cân điện tử Sartorius GP-1503P.

Máy cô quay chân không Heidolph Laborora 4001.

Lò vi sóng chuyên dùng Discover CEM.

Máy GC-MS Agilent: GC: 7890A–MS: 5975C. Cột: DB-5MS.

Máy cộng hưởng từ hạt nhân Bruker Advance 500 MHz.

Qui trình phản ứng

Điều chế ILs

Khuấy từ hỗn hợp gồm 5 mmol 1-methylimidazolium, 5 mmol allyl bromide và 5 mmol liumtrifloromethansulfonate ở nhiệt độ và thời gian cần khảo sát. Sau khi phản ứng kết thúc, hòa tan hỗn hợp với 5 mL acetonitril. Cho phần dung dịch đi qua cột lọc celite để loại bỏ muối LiBr sinh ra sau phản ứng. Dung dịch sau khi lọc đem cô quay để loại bớt dung môi. Tiếp tục rửa hỗn hợp với (10 x 4 mL) diethyl ether để loại bỏ chất nền sau phản ứng. Phần nước rửa được kiểm tra GC-MS. Cô quay hỗn hợp ở 80 °C, 30 phút để loại bỏ dung môi và nước. Sản phẩm thu được là chất lỏng màu vàng nhạt. Cấu trúc của chất lỏng ion được xác định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{1}H và ^{13}C-NMR.

Phản ứng acyl hóa phân tử

Chiếu xạ vi sóng hỗn hợp gồm 1 mmol chất nền, 2 mmol anhydrid acetic; 0,1 mmol $ZnCl_2$; 0,1 g ILs ở nhiệt độ và thời gian khảo sát.

Sau khi phản ứng kết thúc, ống vi sóng được để nguội đến nhiệt độ phòng, hỗn hợp sản phẩm được ly trích bằng diethyl ether (5 x 10 mL). Dịch ether thu được được trung hòa bằng $NaHCO_3$ bão hòa để hòa tan hết chất nền acid còn dư sau phản ứng, tiếp tục rửa dịch ether với nước cất, làm khan bằng Na_2SO_4, lọc, cô quay và thu hồi dung môi. Độ chuyển hóa của phản ứng được tính bằng GC sử dụng nội chuẩn. Cấu trúc của sản phẩm được xác định bằng ^{1}H, ^{13}C NMR và MS.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát tỉ lệ chất nền : tác chất

Lần lượt, tác chất anhydride acetic được thêm vào hỗn hợp phản ứng với lượng khác nhau trong khi lượng anisol là 1 mmol, thời gian phản ứng là 10 phút, nhiệt độ 120 ^{o}C; 0,1 g ILs; 0,1 mmol $ZnCl_2$. Kết quả được trình bày trong Bảng 1.

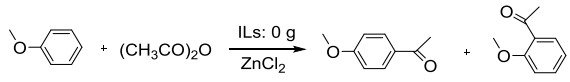
Bảng 1. Phản ứng acyl hóa anisol-anhydrid acetic theo tỉ lệ chất nền : tác chất

STT	Tỉ lệ mol	Độ chuyển hóa (%)	Độ chọn lọc (*o*-/*p*-)
1	1:1	56	9/91
2	1:2	95	9/91
3	1:4	93	3/97
4	1:5	92	7/93

Kết quả thu được ở Bảng 1, cho thấy phản ứng đạt hiệu suất cao nhất khi sử dụng chất nền anisol và tác chất anhydride acetic theo tỉ lệ mol 1:2 với tỉ lệ xúc tác như đã đề cập ở trên đạt hiệu suất 95%. Tuy nhiên, hiệu suất lại giảm xuống khi tiếp tục tăng tỉ lệ mol của tác chất anhydride acetic. Điều này có thể giải thích là do khi khối lượng anhydride tăng lên quá nhiều khi đó tác chất này đóng vai trò như dung môi phản ứng và chính do anhydride ít phân cực nên không an định được trung gian ion acylium phân cực tạo thành trong phản ứng acyl hoá, dẫn đến hiệu suất phản ứng giảm. Do đó, chọn tỉ mol 1: 2 là tỉ lệ tối ưu của phản ứng và tiến hành khảo sát các điều kiện ảnh hưởng khác trên phản ứng.

Ảnh hưởng của ILs đến phản ứng acyl hóa

Phản ứng được thực hiện với điều kiện tỉ lệ mol 1:2, nhiệt độ 120 ^{o}C



Kết quả thực nghiệm cho thấy GC-MS (%) chỉ đạt độ chuyển hóa là 46%, độ chọn lọc *o*/*p* là 11/89. Điều này chứng minh cho vai trò xúc tác của ILs tham gia trong phản ứng, mặc dù $ZnCl_2$ là acid Lewis khá mạnh, đóng vai trò xúc tác trong phản ứng Friedel-Craft, tuy nhiên hiệu suất và độ chọn lọc thấp khi không có sự hỗ trợ của ILs (vừa đóng vai trò dung môi vừa chất đồng xúc tác cho phản ứng). Đặc biệt là

nếu không có chất lỏng ion thì $ZnCl_2$ đồng thời cũng không tái sử dụng được sau phản ứng do bị phân hủy.

Khảo sát nhiệt độ phản ứng

Cố định tỉ lệ mol 1:2 thay đổi nhiệt độ từ 80 ^oC đến 140 ^oC, trong điều kiện chiếu xạ vi sóng 10 phút, độ chuyển hóa tăng từ 42 đến 95% sau đó giảm xuống đến 47% tại 160 ^oC.

Bảng 2. Phản ứng acyl hóa anisol – anhydride acetic theo nhiệt độ

STT	Nhiệt độ (^oC)	Độ chuyển hóa (%)	Độ chọn lọc (*o*-/*p*-)
1	80	42	7/93
2	100	76	11/89
3	120	95	7/93
4	140	97	9/91
5	160	47	13/68

Qua Bảng 2, nhận thấy phản ứng đạt hiếu suất cao (95% và 97%) lần lượt tại 120 ^oC và 140 ^oC, song 120 ^oC được chọn đo là nhiệt độ tối ưu của phản ứng vì độ chênh lệch hiệu suất không đáng kể. Ngoài sự hỗ trợ của hệ xúc tác, chiếu xạ vi sóng cũng góp phần không nhỏ để đạt được kết quả như trên.

Tại 160 ^oC hiệu suất giảm đến 47%, nguyên nhân dẫn đến điều này là do nhiệt độ phản ứng vượt quá điểm sôi của anisol (154 ^oC), vì thế khả năng tham gia phản ứng của anisol giảm đáng kể khi bị hóa hơi. Bên cạnh đó, nhiệt độ cao trong vi sóng có thể dẫn đến sự phân hủy của sản phẩm làm giảm hiệu suất phản ứng.

Khảo sát thời gian phản ứng

Cố định nhiệt độ 120 ^oC để khảo sát thời gian phản ứng với các khoảng thời gian chiếu xạ khác nhau. Kết quả thu được trong Bảng 3.

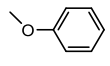
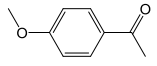
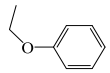
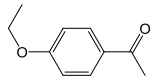
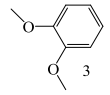
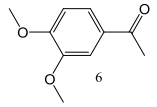
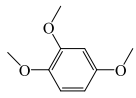
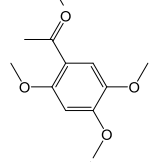
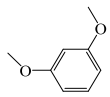
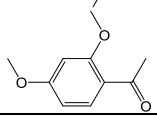
Thời gian phản ứng tăng từ 1 đến 10 phút, độ chuyển hóa tăng tương ứng từ 77 đến 95% đồng thời có độ chọn lọc cao tại thời gian 10 phút. Trong khi đó, khi tăng nhiệt độ lên đến 15 phút thì độ chuyển hóa lại giảm, độ chọn lọc cũng giảm tương ứng. Nguyên nhân này có thể được giải thích vì tốc độ phản ứng chỉ đạt cực đại tại một thời điểm nhất định, chiếu xạ vượt quá thời gian, nhiệt độ có thể làm cho sản phẩm bị phân hủy. Chiếu xạ vi sóng giúp rút ngắn thời gian phản ứng rất nhiều lần so với đun khuấy từ vì hạn chế thất thoát nhiệt hơn các phương pháp truyền thống khác, lượng nhiệt hầu hết tập trung vào hỗn hợp phản ứng với cường độ mạnh trong thời gian nhất định.

Bảng 3. Phản ứng acyl hóa anisol – anhydrid acetic theo thời gian

STT	Thời gian (phút)	Độ chuyển hóa (%)	Độ chọn lọc (*o*-/*p*-)
1	1	77	14/86
2	3	83	12/88
3	5	84	10/90
4	10	95	7/93
5	15	81	10/90

Ảnh hưởng chất nền trong phản ứng acyl hóa với hệ xúc tác $ZnCl_2$/[AMI]OTf

Bảng 4. Phản ứng acyl hóa trên các chất nền khác nhau

Chất nền	Nhiệt độ	Thời gian	Sản phẩm	Độ chuyển hóa (%)	Hiệu suất (%)[a]	Độ chọn lọc (*o*-/*p*-)
 1	120	10	 4	95	90	7/93
 2	110	10	 5	98	94	4/96
 3	140	30	 6	95	91	5/95
	120	20		94	90	2/98
	130	20		93	87	7/93

[a]Hiệu suất cô lập sau khi lên cột

Phản ứng acyl hóa xảy ra khá dễ dàng đối với các chất nền mang nhóm thế tăng hoạt, cho hiệu suất và độ chọn lọc cao. Nhóm methoxy có tác dụng làm giàu điện tử cho nhân benzen bằng hiệu ứng cộng hưởng do đó nhóm thế tăng hoạt mạnh hoặc chứa nhiều nhóm thế tăng hoạt phản ứng dễ xảy ra, song cần chú ý đến cản trở lập thể, điều mà gây trở ngại cho triflate acyl tấn công vào nhân benzene ở vị trí *para*.

Số liệu Bảng 4 cho thấy rõ nhóm ethoxy tăng hoạt mạnh hơn nhóm methoxy nên hiệu suất phản ứng xảy ra cao hơn, yếu tố trở ngại lập thể có thể cũng ảnh hưởng một phần đến phản ứng, vì thế mà vòng benzene chứa 2 nhóm thế trở lên phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao hơn hoặc thời gian phản ứng lâu hơn. Do đó, hiệu suất thu được khi chất nền có 2 nhóm metoxi tăng hoạt thấp từ 2–5% so với vòng benzen chỉ chứa 1 nhóm thế methoxy.

Tái sử dụng

Khả năng tái sử dụng $ZnCl_2$/[AMI]OTf được tiến hành khá dễ dàng, sau khi cô lập sản phẩm sau phản ứng thì $ZnCl_2$/[AMI]OTf còn nằm lại trong ống vi sóng. Đem cô quay chân không khoảng 80 ^oC trong 1h để loại bỏ hết dung môi và nước còn lại. Sau đó, cân chất nền và tác chất mới và tiến hành phản ứng theo qui trình acyl hóa. Hiệu suất tái sử dụng thu được trong Bảng 5.

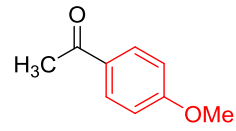
Bảng 5. Tái sử dụng $ZnCl_2$/[AMI]OTf

STT	Độ chuyển hóa (%)	Độ chọn lọc (*o*-/*p*-)
0	95	6/93
1	93	12/88
2	91	9/91
3	88	6/94
4	89	9/91

Hoạt tính của $ZnCl_2$/[AMI]OTf giảm không đáng kể thể hiện qua hiệu suất thấp hơn so với $ZnCl_2$/[AMI]OTf tinh khiết 4% khi tái sử dụng lần 2, tuy nhiên khi tái sử dụng đến lần thứ 4 hiệu suất giảm 6%. Dù vậy, đây là ưu điểm nổi trội của $ZnCl_2$/[AMI]OTf mà ở những xúc tác kim loại chloride truyền thống trong dung môi hữu cơ khác không có được.

Các sản phẩm được định danh bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) và phổ NMR.

4-Methoxyacetophenone

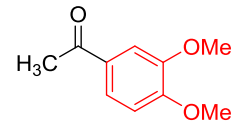


^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7,93 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H); 6,93 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H); 3,86 (s, 3H, OMe); 2,55 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 196,7; 163,5; 130,6; 130,3; 113,7; 55,4; 26,3;

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* 150 [M^+].

3,4-Dimethoxyacetophenone

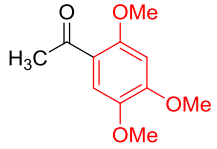


^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7,58 (dd, J = 8,3; 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 7,53 (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H); 6,89 (d, J = 8,3 Hz, 1H, Ar-H); 3,95 (s, 3H, OMe); 3,94(s, 1H, OMe); 2,57 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 196,1; 152,6; 148,3; 129,8; 122,6; 109,4; 109,3; 55,4; 55,3; 25,6

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* 180 [M^+].

2, 4, 5-Trimethoxyacetophenon

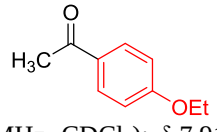


^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7,41 (s, 1H, Ar-H); 6,48 (s, 1H, Ar-H); 3,93 (s, 3H, OMe); 3,90 (s, 3H, OMe); 3,85 (s, 3H, OMe); 2,57 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ = 197,2; 155,6; 154,0; 143,1; 119,3; 112,7; 96,6; 56,3; 56,1; 56,1; 31,9.

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* 210 [M^+].

4-Ethoxyacetophenon

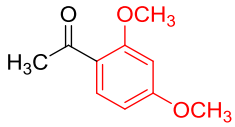


^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7,91 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Ar-H); 6,90 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Ar-H); 4,09 (q, J = 7,0 Hz, 2H, O-CH_2); 2,54 (s, 3H, OCH_3); 1,43 (t, J = 7,0 Hz, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 196,7; 162,9; 130,6; 130,2; 114,1; 63,7; 26,2; 14,6.

GC- MS (EI, 70 eV): *m/z* 164 [M^+].

2,4-Dimethoxybenzenacetophenone



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7,83 (d, J = 8,7 Hz, 1H, Ar-H); 6,52 (dd, J = 8,7; 2,3 Hz, 1H, Ar-H); 6,46 (dd, J = 2,3 Hz, 1H, Ar-H); 3,85 (s, 3H, OMe); 2,57 (s, 3H, CH_3); 3,89 (s, 3H, OMe).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 197,7; 164,5; 161,1; 132,7; 121,2. 105,1; 98,3; 55,5; 55,5; 31,8.

GC- MS (EI, 70 eV): m/z 180 [M^+]

4 KẾT LUẬN

Qua việc khảo sát điều kiện tối ưu của phản ứng Friedel-Crafts đối với hệ xúc tác $ZnCl_2$/[AMI]OTf chúng tôi rút ra một số nhận xét sau: $ZnCl_2$/[AMI]OTf xúc tác tốt cho phản ứng Friedel-Crafts tạo ra sản phẩm *para* có độ chọn lọc cao, hạn chế sinh ra sản phẩm phụ. Sự kết hợp của hệ xúc tác này nhằm khắc phục những hạn chế của việc sử dụng chloride kim loại không thể thu hồi và tái sử dụng được. Chiếu xạ vi sóng giúp rút ngắn thời gian phản ứng tuy nhiên cần lưu ý nếu chiếu xạ vi sóng quá lâu có thể làm giảm hiệu suất phản ứng. Chất lỏng ion đóng vai trò là môi trường phản ứng thúc đẩy phản ứng xảy ra với hiệu suất cao hơn. Tổng hợp ra các ketone hương phương là sản phẩm trung gian quan trọng trong ngành tổng hợp thuốc, do đó việc nghiên cứu tìm ra phương pháp tổng hợp hiệu quả ngày càng hoàn thiện vừa đáp ứng yêu cầu của sự phát triển công nghiệp vừa đảm bảo sự thân thiện với môi trường luôn là thách thức cho các nhà khoa học trong tương lai. Vì vậy, việc tìm ra các thế hệ $ZnCl_2$/[AMI]OTf mới hiệu năng cao và thân thiện với môi trường hứa hẹn khả năng áp dụng vào thực tế sản xuất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. G.D. Yadav, A.A. Pujari, "Friedel–Crafts acylation using sulfated zirconia as a catalyst", *Green Chem.*, 1999, pp. 69–74.

[2]. G.A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*. J. Wiley, New York, USA, 1973.

[3]. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquid in organic synthesis Wiley-VCH*, New Jersey, USA, 2002, pp. 41–46.

[4]. N.T. Le, B.A. Roberts, C.R. Strauss, *Roles of pressurized microwave reactors in the development of microwave-assisted organic chemistry*, *WILEY-VCH*, New Jersey, USA, 2006, pp.109–129.

[5]. J.P. Hallett, T. Welton, "Room-Temperature Ionic Liquids:Solvents for Synthesis and Catalysis", *Chem. Rev.*, 2011, vol. 111, pp. 3508–3576.

[6]. P.H. Bernardo, C.L.L. Chai, "Friedel-Crafts acylation and metalation strategies in the synthesis of calothrixins A and B." *J. Org. Chem.*, 2003, vol. 68, pp. 8906–8909.

[7]. Y. Xiao, S.V. Malhotra, "Friedel–Crafts alkylation reactions in pyridinium-based ionic liquids, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical"*, 2005, vol. 230, pp. 129–133.

[8]. H.P. Tran, D.N.B. Le; N.T. Le, "Improvement of the Friedel-Crafts benzoylation by using bismuth trifluoromethanesulfonate in 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid under microwave irradiation", *Tetrahedron Lett.*, 2014, vol. 55, pp. 205–208.

[9]. N. Leadbeater, C. McGowan *Clean, Fast Organic Chemistry*, CEM Publishing, Matthews, Germany, 2006.

[10]. D. Robin, Ionic Liquids, *Acc. Chem. Res.*, 2007, vol. 40, pp. 1077–1078.

Synthesis of ion liquid 1-allyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and application as green solvent on the Friedel-Crafts acylation

Ngo Thi Kim Dung[1], Tran Hoang Phuong[2]
[1]Tra Vinh University; [2]University of Science, VNU-HCM
Corresponding author: thphuong@hcmus.edu.vn

Received: 12-01-2017, Accepted: 30-7-2017, Published: 10-08-2018

Abstract – $ZnCl_2$ in 1-allyl-3-methylimidazolium triflormethanesulfonate was found to be a good catalyst for the Friedel-Crafts acylation. The ketone product was isolated easily from the reaction mixture. The reactions were found to proceed smoothly under microwave irradiation. The isolated yield was high with 95% selectivity of *p*-isomer within a few minutes. Moreover, $ZnCl_2$ and ion liquid have been recovered and reused several times without significant loss of catalytic activity.

Index Terms – Acylation, Friedel-Crafts, imidazolium ionic liquid, $ZnCl_2$, microwave