

مایعات یونی بعنوان مواد پرنرژي جدید

رضا فارغی علمداری^۱، فائزه قربانی زمانی^۲

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*E-mail: reza_fareghi@yahoo.com

(تاریخ وصول: ۹۰/۵/۲۵، تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۱)

چکیده

مایعات یونی (ILs) دسته‌ی جدیدی از ترکیبات می‌باشند که در سال‌های اخیر توجهات زیادی به آن‌ها معطوف شده است. این ترکیبات به عنوان حلال-های سبز در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی و همچنین در ساختار مواد پیشرفته به کار گرفته می‌شوند. اخیراً توجه بر روی دسته جدیدی از مایعات یونی پرنرژي با هدف کاهش سمیت و خطرات مواد شیمیایی جلب شده است. در مقایسه با ترکیبات پرنرژي متداول مانند HMX، TNT و RDX مایعات یونی دارای مزیت‌هایی از جمله فشار بخار ناچیز، دانسیته بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی هستند و نیز در محدوده وسیع دمایی به حالت مایع فاقد بخارات سمی می‌باشند. علاوه بر این، خواص و ویژگی‌های مایعات یونی به سرعت و با تغییر جزء آنیونی و کاتیونی قابل تغییر و تنظیم می‌باشند. در نتیجه می‌توان تعداد بسیار زیادی از مایعات یونی را متناسب با کاربرد آن‌ها سنتز نمود. در این مقاله به معرفی برخی از مایعات یونی سنتز شده که به عنوان مواد پرنرژي در سال‌های اخیر مطرح شدند، پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی: مایعات یونی، مواد پرنرژي، نمک‌های یونی، سوخت‌های فوق حساس.

۱- مقدمه

آن‌ها است و کنترل سرعت آزاد کردن انرژي در راندمان‌های زمانی متفاوت و تکرارپذیر یکی از پارامترهای مهم در کاربرد این ترکیبات می‌باشد. مواد پرنرژي برای پرتاب راکت‌ها، به حرکت در آوردن پمپ‌ها، پیستون‌ها و توربین‌ها، شکل دادن و جوشکاری فلزات، تخریب بناها و بریدن مواد مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. بیش از ۹۰٪

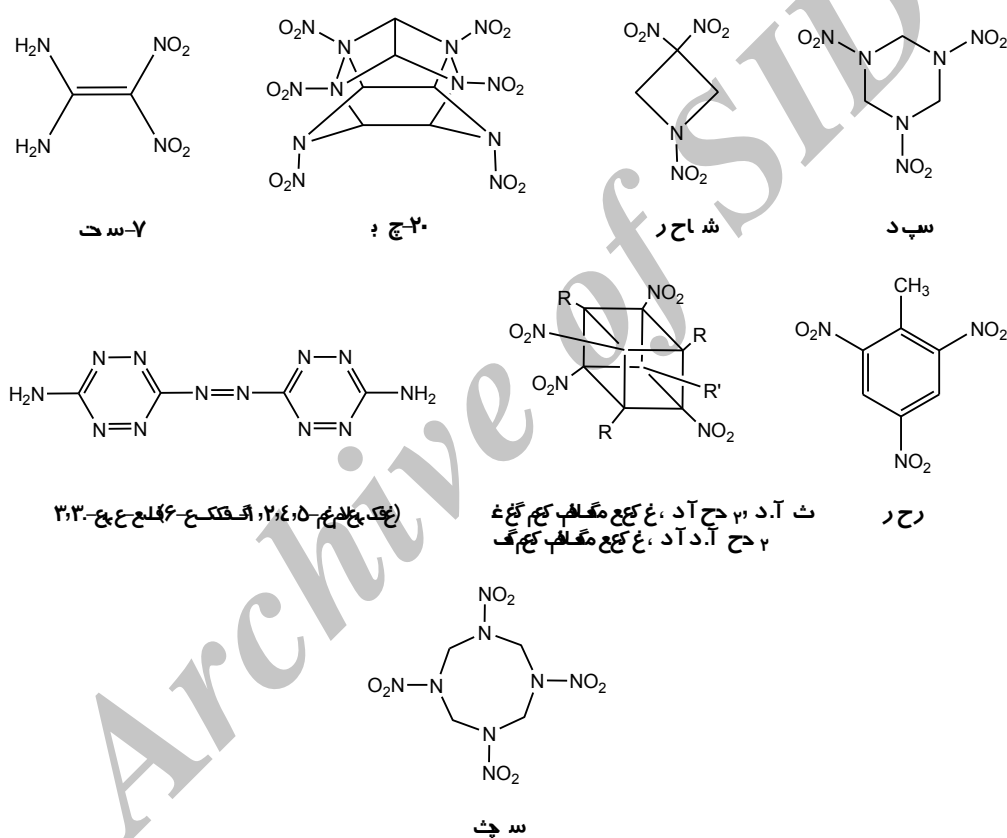
مواد پرنرژي در صنایع نظامی و غیر نظامی کاربردهای متفاوتی دارند، امروزه کاربردهای غیرنظامی مواد پرنرژي رشد چشمگیری داشته است، به طوری که زندگی مدرن بدون به‌کارگیری این ترکیبات غیر ممکن می‌باشد. قدرت مواد پرنرژي تابعی از سرعت آزاد سازی انرژي

۱- دانشیار

۲- کارشناس ارشد

امروزه نسل جدیدی از مواد پراثری که دارای دانسیته بالایی از انرژی می‌باشند (چپ‌پت)، بسیار مورد توجه قرار گرفتند [۲]. این ترکیبات نسبت به شوک‌های الکتریکی و گرمایی و همچنین فشار و سایش، نسبت به ترکیبات دسته قبل حساسیت کمتری دارند از جمله این ترکیبات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد، ۲۰-ج (۲،۴،۶،۸،۱۰،۱۲-هگزا آزایزو ورتزیتان) [۳]، ش‌ا‌ح‌ر (۳،۳،۱-تری نیتروآزیتیدین)، ۷-س‌ت (۱،۱-دی آمینو - ۲،۲-دی نیترواتن) [۴]، هپ‌تا و اکتا نیتروکوبان، ۳-آز بیس (۶-آمینو-۵،۴،۲-تترازین) و تترازول آزید (شکل ۱).

از مواد پراثری صنعتی بر پایه آمونیوم نیترات‌ها می‌باشند [۱]. واکنش احتراقی که نتیجه آن آزادسازی سریع انرژی به همراه خروج حجم زیاد و پر فشاری از گازهای داغ همراه است را انفجار می‌گویند. از جمله ترکیبات تک جزئی که به عنوان مواد منفجره به کار گرفته می‌شوند، می‌توان به س‌چ‌ت (۱،۵،۳-تترا نیترو-۷،۵،۳،۱-تترا آزایسیکلو اکتان)، س‌پ‌د (۱،۵،۳-تری نیترو-۵،۳،۱-تری آزایسیکلو هگزان)، ر‌ح‌ر (۲،۴،۶-تری نیترو تولوئن)، نیترو گلیسرین و نیترو سلولز اشاره کرد [۱].



به تعداد زیاد باندهای پراثری ح-ح و ح-ه نسبت داده شده است [۵]. در این میان دسته جدیدی از ترکیبات با نام مایعات یونی قرار گرفتند. مایعات یونی، دسته جدید و گسترده‌ای از نمک‌های آلی-معدنی هستند که در دماهای پایین تر از ۱۰۰°C مایع می‌باشند [۶]. این ترکیبات دارای دو جزء کاتیون و آنیون بوده که می‌توانند هم به عنوان

در سال‌های اخیر دسته جدیدی از نمک‌های یونی که در ساختارشان تعداد زیادی از اتم‌های نیتروژن حضور دارند مورد بررسی قرار گرفتند، این دسته از ترکیبات دارای ویژگی‌های متمایزی نسبت به مواد پراثری دیگر می‌باشند. گرمای تشکیل و ویسکوزیته بالا از جمله مزیت‌های این دسته مواد پراثری است. علت بالا بودن گرمای تشکیل

۵- این ترکیبات می‌توانند، نه تنها به عنوان یک حلال، بلکه به عنوان کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی وارد عمل شوند.

۲- مایعات یونی پرانرژی

در سال‌های اخیر توجه‌ها بر روی مایعات یونی پرانرژی با هدف کاهش خطرات و مشکلات سمیت مواد پرانرژی متداول جلب شده است [۹]. در مقایسه با مواد پرانرژی متداول مثل **سچت** (۷،۵،۳،۱- ترا نیترو- ۵،۳،۱- تری نیترو- ۶،۴،۲) و **سپ د** (۵،۳،۱- تری نیترو- ۵،۳،۱- تری آزا سیکلو هگزان) و **رحر** (۶،۴،۲- تری نیترو تولون)، مایعات یونی پرانرژی مزیت‌هایی از قبیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، فشار بخار ناچیز، ویسکوزیته بالا و محدوده وسیع دمایی که در آن به صورت مایع هستند، می‌باشند. به علاوه همان طور که قبلاً نیز اشاره شد با تغییر ساختار آنیون و کاتیون، می‌توان مایعات یونی پرانرژی متفاوتی را سنتز کرد [۱۰]. هتروسیکل‌های پنج عضوی دارای نیتروژن به عنوان منبعی برای تشکیل مواد پرانرژی محسوب می‌شوند. این ترکیبات علاوه بر اینکه به سرعت چهار استخلافی و پروتون‌دار می‌شوند (برای تشکیل ساختار کاتیون‌های پرانرژی)، همچنین می‌توانند با سرعت نیز پروتون را از دست داده و آنیون‌های آزولات پرانرژی را تشکیل دهند. تعویض اتم‌های هیدروژن روی حلقه هتروسیکل در ساختار کاتیون و یا آنیون با گروه‌های پرانرژی مثل نیترو، سیانو، آمینو و آزید باعث ایجاد گونه‌های بسیاری از مایعات یونی پرانرژی خواهد شد. در ذیل برخی از مایعات یونی پرانرژی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-۱- مایعات یونی پرانرژی بر پایه حلقه تری‌آزول

تری‌آزول‌ها حلقه‌های پنج عضوی آروماتیک هستند که دارای سه اتم نیتروژن در موقعیت‌های ۴،۲،۱- و یا ۳،۲،۱- در حلقه می‌باشند. تعداد بسیار زیادی از نمک‌های یونی تری‌آزول پرانرژی، تاکنون سنتز و گزارش شده‌اند. ۴،۲،۱-تری‌آزول (a) و ۳،۲،۱-تری‌آزول (b) به ترتیب دارای گرمای تشکیل مثبت با مقادیر **گج/جق** ۹۰۱ و **گج/جق** ۲۷۲ می‌باشند [۱۱]. نمک‌های یونی دارای کاتیون‌های تری‌آزولیوم به همراه آنیون‌های نیترات، پرکلرات و دی نیتروآمید به عنوان نمک‌های یونی پرانرژی سنتز شدند. بیشتر این ساختارها (**ع ۲ مع ۱**) دارای دمای ذوب کمتر از ۱۰۰^o می‌باشند و به عنوان دسته‌ای از مایعات یونی

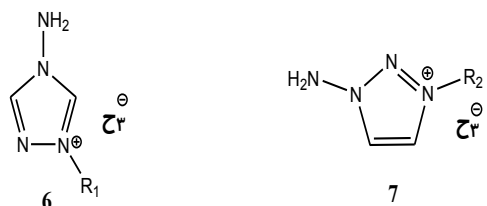
کاتالیزور و حلال در واکنش‌های سنتز مواد پرانرژی و همچنین به تنهایی و با تغییر ساختارهای آنیون و کاتیون و با قرار دادن استخلاف‌های پرانرژی بر روی این اجزا به عنوان ماده پرانرژی به کار گرفته شوند. مایعات یونی اولین بار در سال ۱۹۱۴ با سنتز آمونیوم نیترات (نقطه ذوب ۱۲۳^o) شناخته شدند اما تا سال ۱۹۵۱ کاربرد چندانی نداشتند [۷].

به دنبال کشف روش جدیدی برای تهیه آلومینیوم با مخلوط کردن دو پودر سفید رنگ آلکیل پیریدینیوم کلرید با کلرید آلومینیوم مشاهده شد که این دو با یکدیگر واکنش می‌دهند و مایع بی رنگ آلکیل پیریدینیوم تتراکلروآلومینات تولید می‌شود. با این وجود هنوز به این دسته از ترکیبات فقط با کنجکاوی نگاه می‌شد تا اینکه در چند دهه اخیر به عنوان جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی متداول واکنش‌های شیمیایی مطرح شدند [۸]. این دسته از ترکیبات به صورت شبکه سه بعدی از کاتیون‌ها می‌باشند که با نیروهای مانند نیروهای الکترواستاتیک و پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر متصل شده‌اند. مهم‌ترین ویژگی کاتیون‌ها در ساختار مایعات یونی تقارن کم و تمرکز ضعیف بار مثبت می‌باشد، این ویژگی‌ها از تشکیل یک شبکه کریستالی جلوگیری کرده و در نهایت نقطه ذوب را کاهش می‌دهد. تمامی این موارد مایعات یونی را قادر می‌سازد که محیط مایع غیر آبی در دماهای پایین (نه تنها دمای محیط) ایجاد کند و در نتیجه امکان انجام واکنش‌های متعدد در آن‌ها وجود دارد. خواص مایعات یونی را می‌توان با تغییر کاتیون و گروه‌های استخلافی روی آن و همچنین نوع آنیون تغییر داد که این موضوع باعث تنوع کاربرد آن‌ها در صنایع مختلف شیمیایی می‌شود [۹].

مهم‌ترین ویژگی‌های مایعات یونی عبارتند از:

- ۱- خواص فیزیکی مایعات یونی با تغییر ترکیب شیمیایی آنیون و کاتیون‌ها تغییر می‌کند.
- ۲- مایعات یونی غیر فرارند بنابراین در سیستم‌های با خلاء زیاد قابل استفاده می‌باشند.
- ۳- بسیاری از مواد آلی و معدنی در آنها قابل حل هستند.
- ۴- عدم حلالیت مایعات یونی در برخی از حلال‌ها (مانند آلکان‌ها) یک محیط قطبی غیر آبی را ایجاد می‌کند که این عامل، در سیستم‌های جداسازی دو فازی و چند فازی، بازیابی کاتالیست را آسان می‌کند (فرایند سبز).

کاتیون تری‌آزولیوم همراه با آنیون‌های آزیدی می‌تواند به عنوان مایعات یونی پراثری در ساختار پیش‌رانه‌های دو جزئی به همراه اکسند‌هایی مانند **احتدده** و **حج** به کارگرفته می‌شوند. این مایعات یونی جایگزین بسیار مناسبی برای هیدرازین و مشتقات آن در پیش‌رانه‌های دو جزئی به شمار می‌روند [۱۵]. ساختار مایعات یونی پراثری تری‌آزولیوم آزید، در شکل ۴ نشان داده شده است.



ع ۴ لیج کفگ یولام-۲،۲؛ اقلکک-۱ ع ۳ لیج کفگ یولام-۲،۲؛ اقلکک-۱

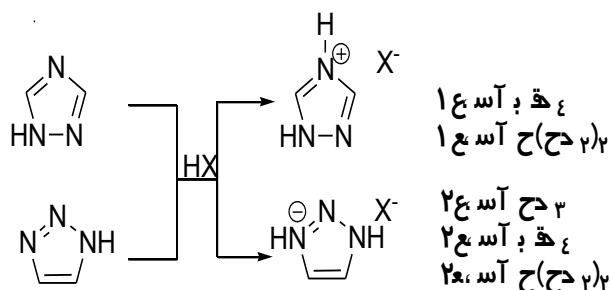
قحق آ ۲-د- (قح قح-۲) ع ۴ (قح قح-۲) قحق قح آ ۲

شکل ۴- ساختار مایعات یونی پراثری تری‌آزولیوم با آنیون آزیدی [۱۵].

دسته دیگری از مایعات یونی پراثری پایه تری‌آزولیوم دارای استخلاف فلئور آلکیل می‌باشند [۱۶]. در ساختار این دسته از مایعات یونی کاتیون‌های تری‌آزولیوم دارای گروه‌های فلئوروآلکیل با گروه‌های آنیونی مثل، فلئوروکرپوکسیل، فلئورو هموآلکیل و فلئورو آلکونال پیوند کووالانسی ایجاد می‌کند و در مقابل رطوبت پایدار می‌باشند [۱۷]. ساختار مایعات یونی پراثری تری‌آزولیوم حاوی استخلاف فلئورو آلکیل در شکل ۵ نشان داده شده است.

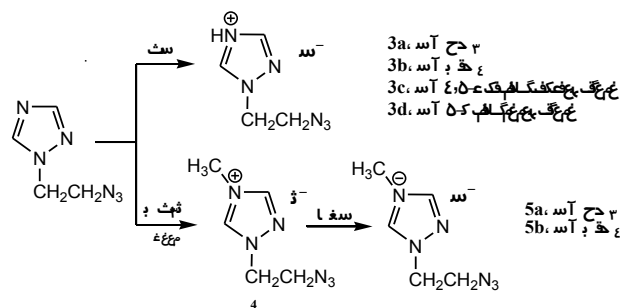
دسته دیگری از مایعات یونی پراثری دارای کاتیون آزولیوم و آنیون آزولات سنتز شدند. از جمله این مایعات یونی پراثری می‌توان به ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم ۴،۲،۱- تری‌آزولیوم و ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم تترازولات به ترتیب با ساختارهای (۱۱ و ۱۲) نشان داده شده در شکل ۶، اشاره کرد. این ترکیبات به ترتیب با جفت شدن ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروکساید با تری‌آزول و تترازول سنتز می‌شوند [۱۸].

طبقه‌بندی می‌شوند [۱۲]. در شکل ۲ ساختار مایعات یونی پراثری با پایه کاتیون تری‌آزولیوم به همراه آنیون‌های مختلف نشان داده شده است.

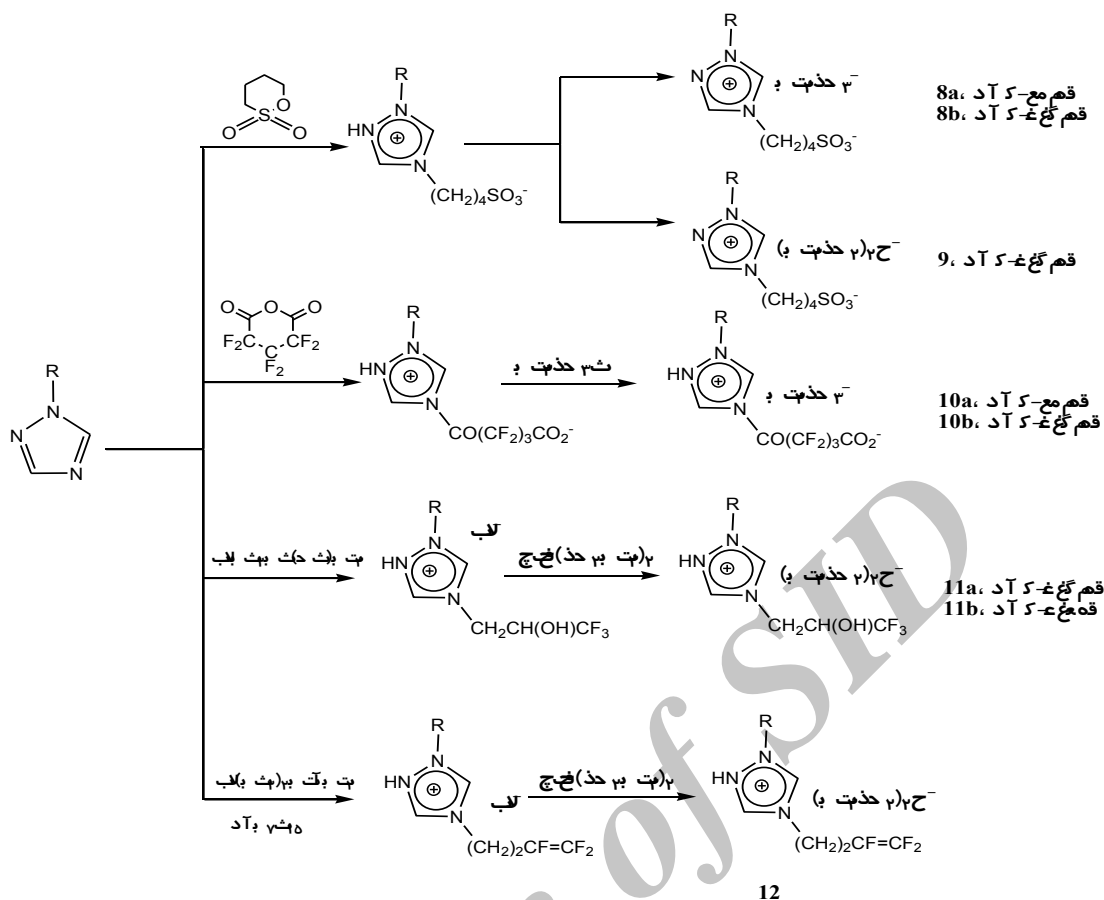


شکل ۲- ساختار مایعات یونی ۴،۲،۱- تری‌آزولیوم و ۳،۲،۱- تری‌آزولیوم [۱۱].

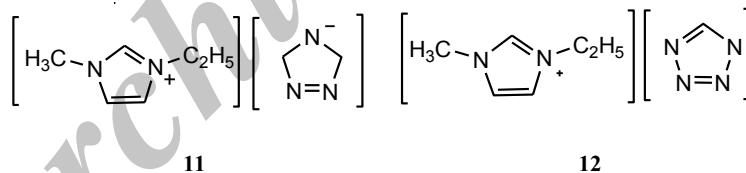
در حلقه تری‌آزول می‌توان هم بر روی اتم‌های نیتروژن و هم کربن گروه‌های استخلافی متفاوتی قرار داد. استخلاف‌دار شدن اتم‌های کربن موجود در حلقه با گروه‌های آزیدی و نیترو باعث افزایش گرمای تشکیل ترکیب خواهد شد، برای مثال گرمای استاندارد تشکیل برای ۳- آزیدو- ۱، ۲، ۴- تری‌آزول (گج/جق) ۴۵۸ + T گتΔ (و این مقدار تقریباً چهار برابر بیشتر از گرمای تشکیل استاندارد برای ترکیب ۱-ث- ۴، ۲، ۱- تری‌آزول می‌باشد [۱۳]. جفت شدن این کاتیون‌های آزیدی با آنیون‌های نیترات، پرکلرات و یا آزول‌ها باعث تشکیل مایعات یونی پراثری خواهد شد، اما مسئله اصلی در این ترکیبات ایجاد پیوندهای هیدروژنی است که باعث افزایش دانسیته و دمای ذوب خواهد شد، برای کاهش دمای ذوب این ترکیبات، گروه‌های متیل را بر روی حلقه قرار می‌دهند که باعث کاهش پیوندهای هیدروژنی و به دنبال آن کاهش دمای ذوب می‌شود [۱۴]. ساختار برخی از مایعات یونی پراثری پایه کاتیون تری‌آزولیوم دارای استخلاف آزیدی در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- ساختار مایعات یونی پراثری آزیدو تری‌آزولیوم [۱۳].



شکل ۵- ساختار مایعات یونی پранرزی تری آزولیوم دارای استخلاف فلئوروالکیل [۱۶].



شکل ۶- ساختار مایعات یونی پранرزی پایه آنیونی تری آزولیوم و تترازولات [۱۸].

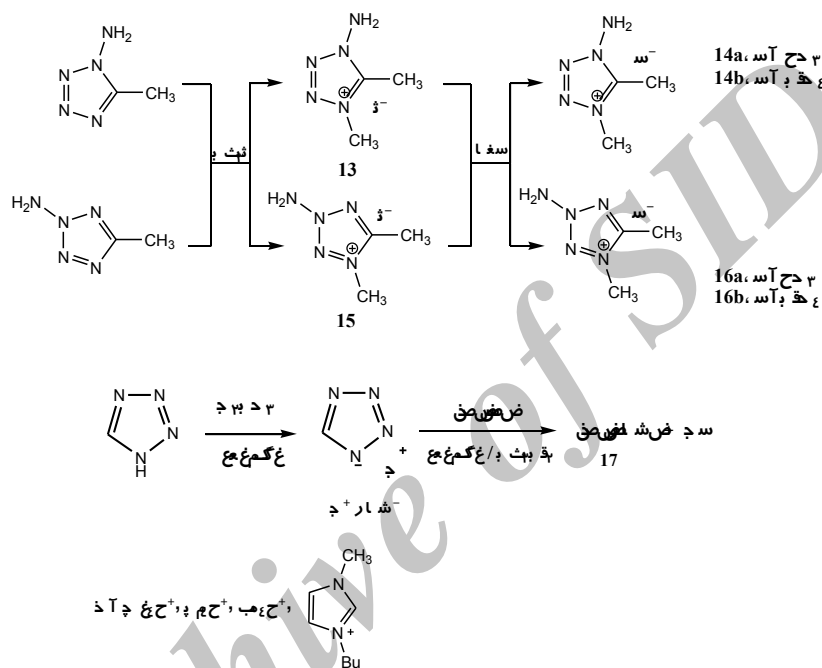
۲-۲- مایعات یونی پранرزی بر پایه تترازول

پیشراندهای تک جزئی، پیشراندهای شیمیایی هستند که به اکسنده جداگانه‌ای نیازی ندارند. هیدرازین یکی از متداول‌ترین ترکیباتی است که در این پیشراندها به کار گرفته می‌شود. برای این کار هیدرازین از بستر گرم کاتالیزوری که معمولاً ایریدینیوم پوشش داده شده با آلومینا است، عبور داده می‌شود. گرمای این سطح باعث تجزیه شدن هیدرازین و تولید آلومینا، نیتروژن و اکسیژن می‌شود. میزان محصولات احتراقی را می‌توان از طریق مقدار استوکیومتری هیدرازین

کنترل کرد. در نتیجه سیستم‌های هیدرازینی، پایدار، قابل اطمینان، سازگار پذیر و قابل پیشگویی هستند. در مقابل این مزایا، هیدرازین بسیار سمی و سرطان‌زا است. این ترکیب دارای فشار بخار بالایی است و همین باعث شده تا محققان در پی یافتن جایگزینی مناسب برای آن باشند. در این میان مایعات یونی پранرزی بر پایه تترازول با فشار بخار ناچیز بسیار مورد توجه قرار گرفتند.

تترازول‌ها حلقه‌های هتروسیکلی پنج عضوی غیر اشباع می‌باشند که دارای چهار اتم نیتروژن در حلقه خود هستند. آنتالپی تشکیل این

جفت شده است و دسته دوم مایعات یونی هستند که تترازول دارای بار مثبت است و به آنیون‌های مختلفی متصل می‌شود. مایعات یونی هر دو دسته برای تولید پیشرانه‌های مایع تک جزئی نسل جدید با خواص فیزیکی متفاوتی به کار می‌روند. قرار دادن گروه‌های آمینی در ساختار مایعات یونی دسته دوم باعث افزایش گرمای تشکیل خواهد شد [۱۸]. ساختار مایعات یونی پرنرزی پایه کاتیون تترازول و پایه آنیون تترازولات در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷- ساختار مایعات یونی پرنرزی با کاتیون تترازول و آنیون تترازولات [۱۸].

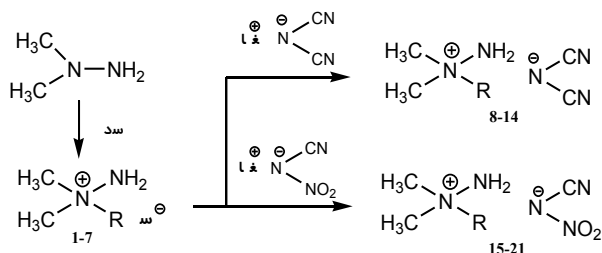
می‌شوند. در این سیستم‌ها سوختی که مورد استفاده قرار می‌گیرد معمولاً هیدرازین، مونو متیل هیدرازین (**ث‌چ‌چ**) و **ح-ح**-دی متیل هیدرازین (**ث‌چ‌پ‌ز**) به همراه اکسندهایی مانند بخارات سفید اسید نیتریک (**ا‌ح‌س**)، بخارات قرمز اسید نیتریک (**ا‌ح‌ت‌د**) و یا نیتروژن تتر اکسید (**ح‌ح‌ع**) می‌باشد [۲۰]. سیستم‌های سوخت فوق حساس، نیاز به سوختی با دانسیته انرژی بالا (نسبت به جرم) و زمان تأخیر احتراق بسیار پایین دارند. متاسفانه هیدرازین و مشتقات آن همان طور که اشاره شد بسیار سمی و سرطان‌زا هستند و به علت فشار بخار بالا، نیاز به تجهیزات خاصی حین به کارگیری دارند. در نتیجه نیاز میرمی برای جایگزینی این ترکیبات با مواد غیر سمی وجود دارد.

ترکیبات نسبت به ایمیدازول ها **ا‌ح‌ک‌ب** / **ح‌ح‌ج** / **ا‌ح‌ث‌ا** و تری‌آزول‌ها **ا‌ح‌ک‌ب** / **ح‌ح‌ج** / **ا‌ح‌ث‌ا** بیشتر و در حدود **ا‌ح‌ک‌ب** / **ح‌ح‌ج** / **ا‌ح‌ث‌ا** + **ا‌ح‌ث‌ا** می‌باشد. حجم بالای نیتروژن در این ساختار باعث شده است که پتانسیل بالایی به عنوان مواد پرنرزی داشته باشند. بر اساس مطالعات صورت گرفته دو دسته از مایعات یونی بر پایه تترازول وجود دارد، دسته اول مایعات یونی هستند که در آنها تترازول به عنوان آنیون دارای بار منفی است و با کاتیون‌های تترآلکیل آمونیوم مختلفی

۲-۳- مایعات یونی پرنرزی N,N-دی متیل هیدرازونیوم

احتراق در پیشرانه‌های دو جزئی که از سوخت و اکسنده تشکیل شده‌اند، معمولاً به یک آغازگر نیاز دارد که می‌تواند شامل یک جرقه الکتریکی، سیم داغ و یا سطح داغ باشد. اما مواد شیمیایی خاصی وجود دارند که تنها با تماس با ماده اکسنده خودبه خود مشتعل می‌شوند. به این ترکیبات "سوخت‌های فوق حساس" گفته می‌شود [۱۹]. در این سیستم‌ها، سوخت و اکسنده در مخازن جداگانه‌ای قرار گرفته و برای اشتعال با همدیگر ترکیب می‌شوند. در نتیجه، این سیستم‌ها خطرات کمتری دارند. از سیستم‌های فوق حساس، به طور چشمگیری در سیستم‌های پیشرانه دو جزئی استفاده

ویسکوزیته بیشتری هستند. زمان بین داغ شدن ماده تا احتراقی که با چشم مشاهده شود را زمان تاخیر احتراق می گویند (پ) و در سیستم‌های فوق حساس هر چه این زمان کوتاه‌تر باشد ترکیب مناسب‌تر می‌باشد [۲۳]. با اندازه‌گیری (پ)، ویسکوزیته و گرمای تشکیل برای مایعات یونی ح-ج دی متیل هیدرازونیوم دی سیانامید و دی نیترو سیانامید نشان داده شده که این ترکیبات به همراه اکسند بخارات سفید اسید نیتریک (ا-جس) دارای پتانسیل بالایی برای کاربرد به عنوان پیشرانه دو پایه می‌باشند. ساختار مایعات یونی پیرانرژی پایه کاتیون ح-ج دی متیل هیدرازونیوم در شکل ۹ نشان داده شده است.



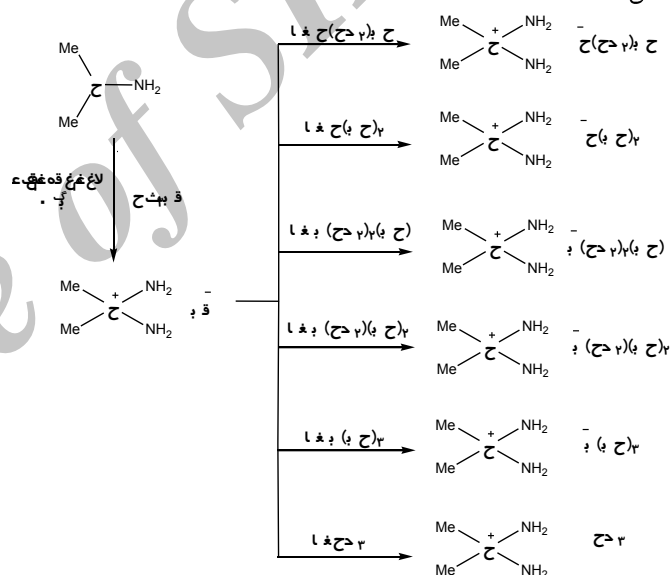
- | | | |
|-----------------|--------------|--------------|
| 1، د آسپت و آد، | 8، هت و آد، | 15، هت و آد، |
| 2، د آسپت و آد، | 9، هت و آد، | 16، هت و آد، |
| 3، د آسپت و آد، | 10، هت و آد، | 17، هت و آد، |
| 4، د آسپت و آد، | 11، هت و آد، | 18، هت و آد، |
| 5، د آسپت و آد، | 12، هت و آد، | 19، هت و آد، |
| 6، د آسپت و آد، | 13، هت و آد، | 20، هت و آد، |
| 7، د آسپت و آد، | 14، هت و آد، | 21، هت و آد، |

شکل ۹- ساختار مایعات یونی پیرانرژی پایه ح-ج دی متیل هیدرازونیوم [۲۳].

۲-۴- مایعات یونی پیرانرژی بر پایه کمپلکس‌های آنیونی لانتانید نیترات

یکی از مشکلات مایعات یونی پیرانرژی شناخته شده، پایین بودن حجم اکسیژن موجود در ساختار این ترکیبات می‌باشد [۲۴]. مایعات یونی پیرانرژی که دارای آنیون‌های کوچکی مانند، (۳-ح) (۳-ح) و 4- ح هستند، فاقد اکسیژن کافی برای اکسید کردن مقادیر زیادی از سوخت و تبدیل آن به مونوکسید کربن می‌باشند. در سال ۲۰۰۶ اولین مایع یونی در تعادل با مونوکسید کربن با ساختار ۱- اتیل-۴-دی متیل تترازولیوم تترا نیترو آلومینیوم گزارش شد [۲۴]. با این وجود، این ترکیب تنها در هوای خشک پایدار بود و در مقابل آب و رطوبت باید محافظت می‌شد و در دمای ۷۵^o، کاهش وزن نشان

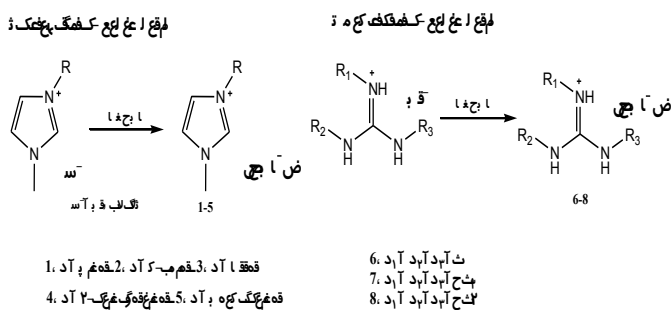
اولین گزارش به کارگیری مایعات یونی در سیستم‌های فوق حساس مربوط به مایعات یونی دارای آنیون دی سیانامید به همراه کاتیون‌های مختلف ایمیدازولیوم، پیریدینیوم و متیل پیریدینیوم می‌باشد [۱۵]. مطالعات تبدیل فوریه (دژت) نشان داده که با پیش‌افروزش دی سیانامید محصولات ۲ ح-ج و ح-ج تولید می‌شوند [۲۱]. بر اساس محاسبه گرمای تشکیل و آزمایشات صورت گرفته، گروه ایده‌ها^۱ موفق شد تا سری جدیدی از مایعات یونی شامل کاتیون ۲،۲-دی متیل تری آزانیوم و آنیون‌های مختلفی (از جمله، کلرید، نیترو سیانامید، تری سیانامید و نیترات) را به عنوان سوخت‌های فوق حساس سنتز کند [۲۲]. ساختار مایعات یونی فوق حساس پایه کاتیون ۲،۲-دی متیل تری آزانیوم به همراه آنیون‌های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- ساختار مایعات یونی فوق حساس پایه کاتیون ۲،۲-دی متیل تری آزانیوم [۲۲].

در این حالت هم کاتیون و هم آنیون بر روی خواص سوخت‌های فوق حساس اثر می‌گذارند. برای اثبات این ویژگی، مایعات یونی ح-ج دی متیل هیدرازونیوم دی سیانامید و نیترو سیانامید سنتز شده و خواص آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. دانسیته و ویسکوزیته مایعات یونی ح-ج دی متیل هیدرازونیوم در محدوده بین ۱/۰۱ تا ۱/۲۸ گ/سم^۳ به ترتیب در فشارهای ۶۷/۵ تا ۱۳۱۰ می‌باشد و همچنین نمک‌های نیترو سیانامید نسبت به دی سیانامید دارای دانسیته و

آنیون نیترو سیانامید (**ا ب ج**) با ساختار (**ح**) هم خانواده آنیون‌های (**ا ب پ**) و (**ا ب ق**) می‌باشد. مایعات یونی دارای آنیون (**ا ب ج**) به همراه کاتیون‌های گوانیدیم، ایمیدازولیوم و تترازولیوم سنتز شده و به عنوان سوخت‌های فوق حساس با اکسنده **ح ح ت** ۱۰۰٪ به عنوان پیشرانده‌های دو جزئی به کار گرفته می‌شوند [۲۹]. در شکل ۱۱ ساختار مایعات یونی پایه آنیونی **ا ب ج** نشان داده شده است.



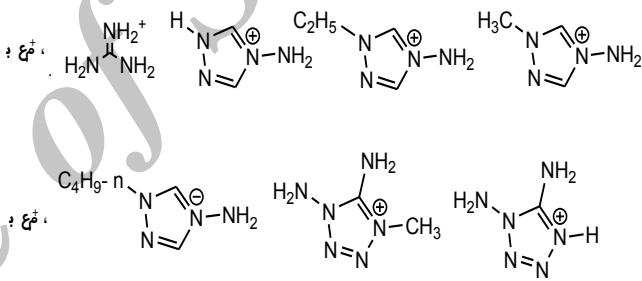
شکل ۱۱- ساختار مایعات یونی پایه آنیونی نیترو سیانامید [۲۹].

۳- کاربرد مایعات یونی در سنتز مواد پرنرژی

۳-۱- کاربرد مایعات یونی در سنتز تری نیترو استرها

ترکیبات پلی نیترو اهمیت زیادی به عنوان مواد پرنرژی دارای اکسیژن در تهیه مواد منفجره و پیشرانده‌ها دارند. استرهای نیترات به عنوان مولد گاز دارای اهمیت می‌باشند که در پیشرانده‌های یک پایه و دو پایه بکار گرفته می‌شوند. یکی از استراتژی‌های سنتز این دسته از ترکیبات، استفاده از ترکیبات تری نیترو الکل می‌باشد [۳۰]. ۲،۲،۲-تری نیترو اتانول، پیش ماده مفیدی است که مدت زمان طولانی است که مورد استفاده قرار می‌گیرد. در واکنش استری کردن الکل‌ها و به علت فعالیت کم الکل، نیاز به استفاده از معرف‌های قوی متراکم‌کننده و یا مشتقات کربوکسیلیک اسید می‌باشد. همچنین از اسیدهای لوئیس به عنوان کاتالیزور در این واکنش‌ها استفاده شده است [۳۱]. اما راندمان تکرارپذیری در این واکنش‌ها بدست نیامده است. اخیراً از مایعات یونی برای سنتز ترکیبات استرهای نیترات استفاده شده است. یکی از مزیت‌های استفاده از مایعات یونی در سنتز استرهای نیترات راندمان بالا، تکرار پذیر بودن واکنش‌ها، جداسازی راحت محصولات واکنش و قابل بازیافت بودن مایعات یونی می‌باشد [۳۱]. برای سنتز

دهنده این بود که در این دما، ۲ **ح ح** و اکسیژن را از طریق تشکیل پل‌های **ق ا د** از دست می‌دهد. اما یکی از لیگندهایی که می‌تواند با اکسیژن کمپلکس پایداری را تشکیل دهد، لیگندهای لانتانید است که در مقابل هوا و رطوبت پایدار می‌باشد. مایعات یونی دارای لیگندهای لانتانیم نیترات دارای پایداری حرارتی خوبی هستند [۲۵]. بر همین اساس، دسته جدیدی از مایعات یونی پرنرژی بر پایه کمپلکس‌های آنیونی لانتانید نیترات با ساختار **۳** (**ح ح**) **ع** سنتز شده‌اند. با توجه به تشکیل مونوکسید کربن، این مایعات یونی دارای اکسیژن بالانس^۱ خنثی و یا مثبت می‌باشند [۲۵]. همچنین به دلیل سهولت در سنتز و دلایل زیست محیطی، برای تهیه این نوع مایعات یونی از نمک‌های نیترات استفاده شده است. در شکل ۱۰ ساختار کاتیون‌های بکار رفته در مایعات یونی پرنرژی پایه آنیونی لانتانید نیترات‌ها نشان داده شده است.



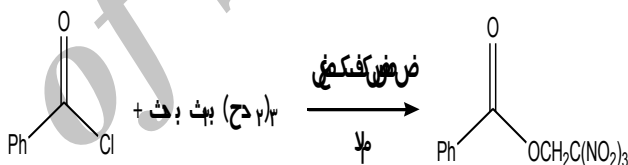
شکل ۱۰- کاتیون‌های بکار رفته در ساختار مایعات یونی پرنرژی پایه آنیونی لانتانید نیترات [۲۵].

۲-۵- مایعات یونی پرنرژی پایه نیترو سیانامید

آنیون نیترو سیانامید (**ا ب پ**) با ساختار (**ح ح**) اولین بار در سال ۱۹۹۳ گزارش شد [۲۶]. در سال ۲۰۰۳ کاربرد آن در مایعات یونی به عنوان آنیون پرنرژی مطرح شد [۱۳]. این آنیون دارای حجم بالایی از اکسیژن و خاصیت انفجاری بالایی است، در نتیجه کاندید مناسبی به عنوان ماده منفجره محسوب می‌شود [۲۷]. آنیون دی سیانامید (**ا ب پ**) با ساختار (**ح ح**) نیز به عنوان آنیون پایدار در ساختار مایعات یونی پرنرژی مورد بررسی قرار گرفته که در مقایسه با سایر مایعات یونی پرنرژی، دارای گرانروی و پایداری گرمایی بهتری هستند اما خاصیت انفجاری کمتری دارند [۲۸]. اخیراً مایعات یونی دارای آنیون (**ا ب پ**) به عنوان سوخت‌های فوق حساس به کار گرفته شده‌اند.

یاد شده برای ساخت **سچت** دارای معایبی از جمله مصرف مقادیر زیادی انیدرید استیک، سرعت پایین واکنش و راندمان ناچیز محصول می‌باشد. لازم به ذکر است که **سچت** را می‌توان از مواد اولیه‌ای مانند **ر ا ر** (۷،۵،۳،۱-تترا استیل-دی نیترو-۷،۵،۳،۱-تترا آزا سیکلو اکتان) و **یا ح پ ا پ** (۵،۱-دی استیل-۷،۳-دی نیترو-۷،۵،۳،۱-تترا آزا سیکلو اکتان) نیز تهیه کرد، ولی استفاده از مواد اولیه فوق علاوه بر مشکلات زیست محیطی نیاز به فرایندهای طولانی دارد که باعث کاهش راندمان واکنش و افزایش هزینه‌های جاری خواهد شد. در سال‌های اخیر از امواج مافوق صوت برای بهبود روند واکنش‌های شیمیایی مختلفی استفاده شده است. این واکنش‌ها، بدون حضور امواج مافوق صوت، یا انجام نمی‌گرفتند و یا نیاز به استفاده از شرایط سخت مانند دما و فشار بالا داشته‌اند. نیروی محرکه در انجام واکنش‌های مافوق صوت به وسیله ایجاد حباب در مایع (ایجاد خلاء) و سپس متلاشی شدن آن‌ها در مدت زمان کوتاهی تامین می‌شود. در این حالت استفاده از حلال‌های غیر فرار امری ضروری است و مایعات یونی به علت فشار بخار ناچیز می‌توانند به عنوان فاز مایع غیرآبی در واکنش‌های مافوق صوت به خوبی به کار روند [۳۴]. واکنش تک مرحله‌ای نیترولیز **ر خ ا پ** (۷،۳-دری استیل-۷،۵،۳،۱-تترا آزا سیکلو-۱،۳،۳-اکتان) و تبدیل آن به **سچت** بدون استفاده از امواج مافوق صوت و مایعات یونی در شرایط دشوار (دما و فشار بالا) همراه با راندمان پایین (< ۱۰٪) انجام می‌شود. این در حالی است که نیترولیز **ر خ ا پ** در حضور مایعات یونی در شرایط مافوق صوت و با استفاده از معرف‌های **د ح پ** / **د ح ث**، علاوه بر تسهیل شرایط واکنش، راندمان بالایی از **سچت** را به همراه دارد. اخیراً سنتز **سچت** با استفاده از مایعات یونی گزارش شده است. مایع یونی که در این واکنش می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد، بر پایه ایمیدازولیوم با فرمول **ا ح خ ک ا ف ک ع ا** می‌باشد [۳۵]. در شکل ۱۳ شمایی از واکنش سنتز **سچت** در حضور مایعات یونی تحت شرایط مافوق صوت و در جدول ۱ نتایج این واکنش‌ها آورده شده است.

ترکیبات ۲،۲،۲-تری نیترو استر از مایعات یونی بر پایه ایمیدازول استفاده شده است. برای مثال ترکیب ۲،۲،۲-تری نیترو اتانول با بنزن کربونیل کلراید و با حضور مایع یونی، **قبضون فکع ا**. در دمای اتاق منجر به آزاد شدن سریع گازی به رنگ زرد کم رنگ می‌شود. شمایی از این واکنش در شکل ۱۲ آورده شده است. نتایج به دست آمده از طیف سنجی مغناطیس هسته‌ای^۱ و همچنین کروماتوگرافی لایه نازک **ب چ ر** نشان دهنده محصول اصلی ۲،۲،۲-تری نیترواتیل بنزوات می‌باشد. واکنش فوق در مایعات یونی ۱- اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات (**ا ح خ ک ا ف ک ع ا**) و ۱- اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلورو بورات (**ا ح ب ک ا ف ک ع ا**) نیز باعث تولید محصول یکسانی می‌شود ولی با این تفاوت که سرعت واکنش در این مایعات یونی کاهش پیدا می‌کند. سایر کلریک اسیدها نیز چنین واکنشی را به راحتی انجام می‌دهند.



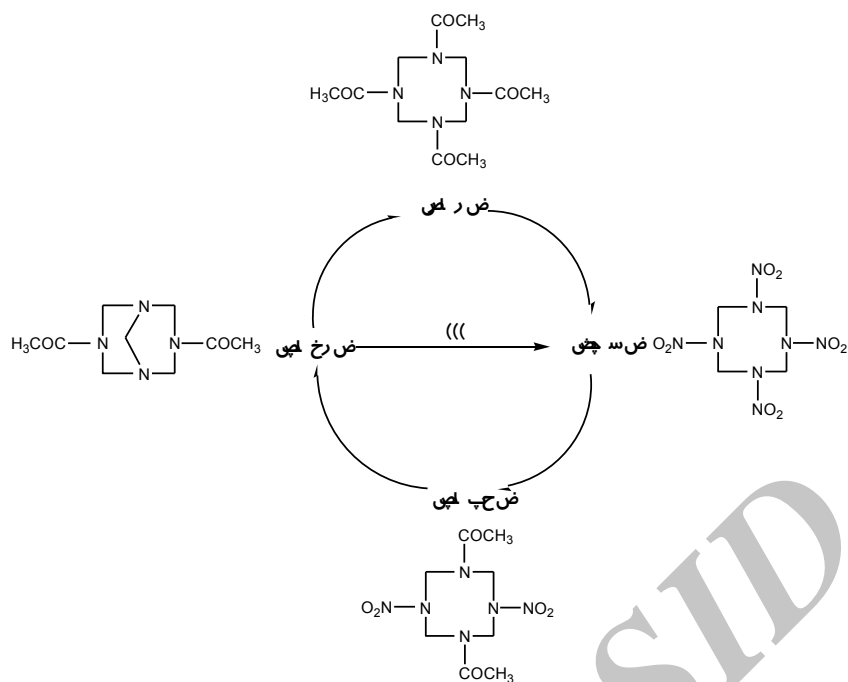
شکل ۱۲- شمایی از واکنش استری شدن بنزن کربونیل کلراید در حضور مایع

یونی [۳۱].

۲-۳- سنتز **سچت** در حضور مایعات یونی تحت شرایط مافوق صوت

سچت (۷،۵،۳،۱-تترا نیترو-۷،۵،۳،۱-تترا آزا سیکلو اکتان) یکی از مواد منفجره پر کاربرد در صنایع نظامی می‌باشد [۳۲]. این ماده مانند **سپد** (سیکلو تری متیلن تری نیترآمین) از مواد ارزان قیمت شیمیایی مانند هگزا متیلن تترا آمین و اسید نیتریک تهیه می‌شود. با این حال، قیمت تمام شده **سچت** تقریباً پنج برابر **سپد** می‌باشد. **سپد** از طریق واکنش‌های مختلفی با راندمان خوبی تهیه می‌شود در حالی که، در روش بکمن برای تهیه **سچت** مشکلاتی وجود دارد [۳۳]. روش

د چ ح ا د ج ب ۱-۳



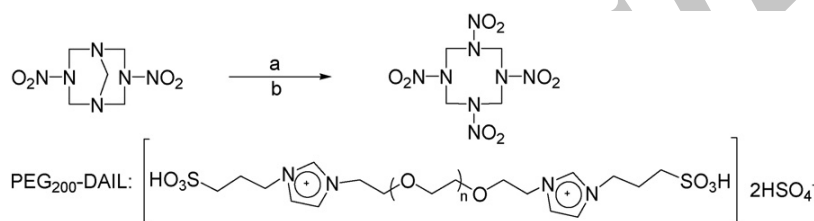
شکل ۱۳- واکنش تهیه سد چت از رار، حباب و رخ لب در شرایط مافوق صوت.

جدول ۱- نیتراسیون رخ لب و تبدیل آن به سد چت تحت شرایط مافوق صوت [۳۵].

راندمان (%)	n(DAPT): n(N ₂ O ₅): n(HNO ₃)	حلال	آزمایش
۶/۹	۲۴:۳:۱	-	۱
۵/۳۴	۲۴:۳:۱	-	۲
۲/۳۱	۲۴:۳:۱	۵ ml CH ₂ Cl ₂	۳
۸/۶۶	۲۴:۳:۱	۵ ml IL	۴
۵/۵۳	۲۴:۳:۱	۵ ml IL	۵
۹/۴۷	۲۴:۳:۱	۵ ml IL	۶
۳/۳۸	۲۴:۳:۱	۵ ml IL	۷
۴/۵۹	۲۴:۳:۱	۱۰ ml IL	۸
۵/۵۱	۲۴:۳:۱	۲۰ ml IL	۹
۴/۶۳	۲۴:۳:۱	۵ ml IL	۱۰
۱/۶۵	۲۴:۳:۱	۵ ml IL	۱۱
۰/۲۴	۲۴:۳:۱	۵ ml IL	۱۲

شرایط واکنش: دما ۴۰ °C، فرکانس ۴۰ هرتز و مایع یونی ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات (۱-بوتیل-۳-متیل-۱-ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات).

دارای محاسنی از جمله، سازگاری با محیط زیست؛ سریع تر شدن واکنش؛ کنترل راحت دمای واکنش؛ خالص سازی آسان تر محصول از مخلوط واکنش؛ تهیه محصول با خلوص بالاتر و هدر رفتن کمتر اسید مصرفی می باشد. مثال های زیادی از کاربرد مایعات یونی برای نیتراسیون ترکیبات آروماتیک گزارش شده است. تهیه **سپت** با استفاده از نیترولیز **خپ** با معرف **ه** در حضور نوع جدیدی از مایعات یونی اسیدی که دارای دو کاتیون پایه پلی اتیلن گلیکول (**چناپ-۲۰۰**) با راندمان خوبی همراه بوده است [۳۷]. در شکل ۱۴ شمایی از واکنش و در جدول شماره ۲ نتایج سنتز **سپت** از طریق **خپ** در حضور مایعات یونی نشان داده شده است.



شکل ۱۴- سنتز **سپت**، **ع** (۳ح ح) و **ح** (۵ح ح/چ ث لب- ۲۰۰) تیخ [۳۷].

جدول ۲- نیترولیز **خپ** و تبدیل به **سپت** [۳۷].

آزمایش	فگلدک (ک) ۳ح ح	فگلدک (ک) ۵ح ح	(%) راندمان
1	760	0	45
2	700	0	42
3	400	0	30
4	300	0	20
5	700	50	49
6	700	100	54
7	700	150	51
8	400	20	50

شرایط واکنش: دما ۶۵-۶۰، مایع یونی **چناپ-۲۰۰** تیخ، لاغ ۵ از **خپ** و لاغ ۴/۶ از ۳ح ح

نیتراسیون ترکیبات آروماتیک را با راندمان و گزینش پذیری بالایی انجام دهند. ترکیب **سپد** (۵،۳،۱- تری نیترو- ۵،۳،۱- تری آزا سیکلو هگزان) به عنوان یک ماده منفجره مصارف صنعتی و نظامی دارد. فرایند متداولی که برای تهیه **سپد** انجام می شود، نیترولیز

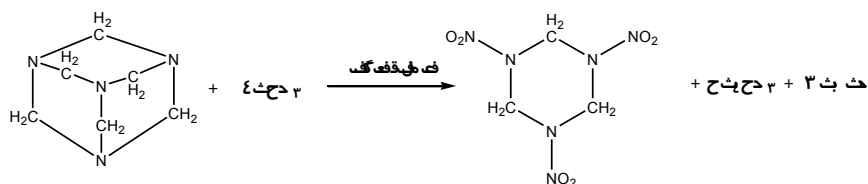
۳-۳- تهیه **سپت** با استفاده از نیترولیز **سچت** در حضور مایعات یونی و معرف **ه** ح

سچت را می توان از نیترولیز **خپ** (۷،۳- دی نیترو- ۷،۵،۳،۱- تترا آزا بی سیکلو [۳،۳،۱]. نونان) با راندمان ۴۵٪ بدون حضور مایعات یونی تهیه کرد، همچنین در بعضی از سیستم های ۳ح ح- ۳ح ح می توان راندمان واکنش را در حضور **ح** و **ح** به ترتیب به مقادیر ۶۰، ۶۲ و ۳۹٪ رساند [۳۶]. اما استفاده از این روش ها برای سنتز **سپت** دارای معایبی مانند آلودگی زیست محیطی، پایین بودن راندمان، سرعت پایین واکنش و هدر رفتن واکنشگرها و غیره می باشند. استفاده از معرف نیتروکننده **ه** ح در مخلوط اسیدی

۳-۴- سنتز **ردخ** در مایعات یونی اسید برونشتد

در حضور مایعات یونی درصد تبدیل و گزینش پذیری برای نیتراسیون ترکیبات آروماتیک به طور قابل توجهی بهبود پیدا خواهد کرد [۳۵]. با توجه به تحقیقات صورت گرفته مایعات یونی اسیدی می توانند

فوق استفاده می‌شوند دارای ساختار **هکس‌فک‌م‌حذ** (۲ **شکل**) **هکس‌فک‌م‌حذ** و **هکس‌لاخ‌ث‌حذ** (۲ **شکل**) می‌باشند که (- **حده‌ت‌ب**، ۳ **ح** - **حذ‌ر‌گ‌آ‌س**) است. تمامی این مایعات یونی فعالیت کاتالیستی از خود نشان داده‌اند اما در این میان مایع یونی ۳ **هکس‌لاخ‌ث‌حذ** (۲ **شکل**) فعالیت کاتالیستی بهتری نسبت به سایر مایعات یونی از خود نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در این واکنش علاوه بر نوع مایعات یونی پارامترهای دیگری از جمله نسبت‌های مولی واکنشگرها، نسبت مولی مایع یونی و زمان واکنش تاثیرگذار می‌باشند [۳۹]. در شکل ۱۵، سنتز **سپ‌د** در حضور مایعات یونی و در جدول ۳، نتایج تاثیر مایعات یونی مختلف بر روی نیترولیز **ا‌ث** نشان داده شده‌اند.



شکل ۱۵- سنتز **سپ‌د** در حضور مایعات یونی اسید برونشند [۳۹].

جدول ۳- اثر مایعات یونی مختلف بر روی نیترولیز **ا‌ث** [۳۹]

آزمایش	مایع یونی	RDX (gr)	دمای ذوب (°C)	(%) راندمان
۱	[hmim]pTSO	۱/۵۰	۲۰۴/۴-۲۰۴/۸	۶۹/۰
۲	[hmim]NO ₃	۱/۴۱	۲۰۴/۴-۲۰۴/۷	۶۴/۹
۳	[hmim] CF ₃ COO	۱/۴۶	۲۰۴/۷-۲۰۴/۹	۶۷/۲
۴	[(CH ₂) ₄ SO ₃ hmim]NO ₃	۱/۴۱	۲۰۴/۵-۲۰۴/۸	۶۴/۹
۵	[(CH ₂) ₄ SO ₃ hmim] pTSO	۱/۴۲	۲۰۴/۶-۲۰۴/۹	۶۵/۳
۶	[(CH ₂) ₄ SO ₃ hmim]CF ₃ COO	۱/۴۵	۲۰۴/۴-۲۰۴/۸	۶۶/۶
۷	[(CH ₂) ₄ SO ₃ HPyr] NO ₃	۱/۵۲	۲۰۴/۵-۲۰۴/۷	۶۹/۹
۸	[(CH ₂) ₄ SO ₃ HPyr] pTSO	۱/۵۰	۲۰۴/۶-۲۰۴/۸	۶۹/۰
۹	[(CH ₂) ₄ SO ₃ HPyr] CF ₃ COO	۱/۵۱	۲۰۴/۵-۲۰۴/۷	۶۹/۵
۱۰	none	۱/۳۲	۲۰۴/۳-۲۰۴/۵	۶۰/۷

