

بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مایع یونی ۱- بوتیل ۳-متیل ایمیدازولیم متیل سولفات

سیدمحمد رضا شجاع^۱، مجید عبدوس^{۲*} و علی اکبر میران بیگی^۳

۱. دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

۲. استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

۳. دانشیار شیمی تجزیه، پژوهشکده پالایش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: آذر ۱۳۹۸، بازنگری: دی ۱۳۹۸، پذیرش: دی ۱۳۹۸

چکیده: در این کار پژوهش، مایع یونی ایمیدازولی ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدازولیم متیل سولفات [BMIM][MeSO₄] تهیه و با روش‌های طیف‌سنجی رزونانسی مغناطیس هسته (NMR)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و تجزیه عنصری شناسایی شد. برای نخستین بار، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این مایع یونی از جمله چگالی، گرانشی، کشش سطحی، ضریب شکست، pH و سرعت صوت در گستره دمایی ۱۰ تا ۹۰°C، همچنین، پنجره الکتروشیمیایی آن در دمای محیط، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این مایع یونی پنجره الکتروشیمیایی وسیع (۶ ولت) دارد و عامل‌های فیزیکی و شیمیایی بررسی شده برای این مایع یونی به جز pH به‌طور کامل وابسته به دما هستند و با افزایش دما روند کاهشی به خود می‌گیرند. pH مایع یونی در گستره دمایی مورد مطالعه به‌طور تقریبی ثابت بود. نتایج این کار پژوهشی می‌تواند به‌عنوان پایه‌گاه داده در گستره دمایی گفته شده برای این مایع یونی مورد استناد قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: مایع یونی، تهیه و شناسایی، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، پنجره الکتروشیمیایی

مقدمه

سازگار با محیط‌زیست در شاخه‌های متفاوت علوم و فنون از جمله علوم زیستی و مواد، مهندسی شیمی، علوم محیط‌زیست و شیمی مدرن مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند [۱ تا ۵] به‌طور کلی، می‌توان گفت مایع یونی یک ماده متشکل از یون‌ها با نقطه ذوب پایین‌تر از ۱۰۰°C است. مایعات یونی به صورت شبکه‌های سه‌بعدی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها هستند که با نیروهای مانند پیوندهای

مایعات یونی ترکیب‌هایی هستند که در چند سال اخیر بسیار مورد توجه مراکز پژوهشی و صنایع شیمیایی قرار گرفته‌اند. این مواد که جزء مواد شیمیایی سبز طبقه‌بندی می‌شوند، در واقع نمک ترکیب‌های آلی با نقطه ذوب کم هستند که امروزه به خاطر ویژگی‌های بی‌همتایشان به‌عنوان حلال و کاتالیست‌های

اعمالی می‌تواند جذابترین قسمت یک کار پژوهشی باشد. بررسی این روند تغییر برای درک عمیق‌تر از ویژگی‌های ساختاری هر مایع یونی بسیار مفید است [۲۶ و ۲۷]. در میان تعداد زیادی از مایعات یونی که تاکنون کشف شده‌اند، آن‌هایی که کاتیون‌های مبتنی بر ایمیدازولیم دارند، به دلیل پایداری بالا، سمیت کم، سهولت در استفاده، روش تهیه و مهم‌تر از همه انعطاف‌پذیری بالا برای تغییرهای ساختاری و عملکردی، بیشترین کاربرد را دارند [۲۸ و ۲۹].

در این کار پژوهشی، یک مایع یونی بر پایه ایمیدازولیم (که قابلیت انحلال هم در آب^۱ و هم در نفت و روغن^۲ را دارد) و تهیه و روند تغییر برخی عامل‌های فیزیکی و شیمیایی این مایع یونی در قبال تغییر دما بررسی شد. بدین منظور، مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم متیل سولفات با مطالعات پیشین و با امکانات و تجربیات آزمایشگاهی موجود تهیه و با روش‌های FTIR، NMR و CHNOS شناسایی شد. همچنین، برای نخستین بار روند تغییرات چگالی، گرانروی، کشش سطحی، ضریب شکست، pH و سرعت صوت در یک گستره دمایی گسترده (۱۰ تا ۹۰ °C) و چگونگی تاثیر دما بر هر یک از عامل‌های گفته شده مورد بررسی قرار گرفت. در انتها، حدود پنجره الکتروشیمیایی این مایع یونی در دمای محیط با روش آمپرولت‌سنجی^۳ چرخه‌ای تعیین شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

دی‌متیل سولفات (۹۹٪)، ۱-بوتیل ایمیدازول (۹۸٪)، دی‌اتیل اتر بدون آب و تولوئن (۹۹٪) از شرکت سیگما آلدریج^۴ خریداری شد.

دستگاه‌ها

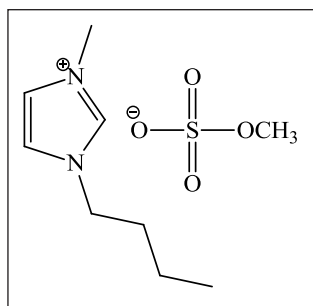
برای شناسایی مایع یونی [BMIM][MeSO₄] از دستگاه تیفسنج NMR مدل Bruker Avance 500، دستگاه

هیدروژنی و الکترواستاتیک به هم متصل می‌شوند. به‌طور معمول نقش کاتیون را یک ترکیب آلی حجیم بازی می‌کند اما آنیون‌ها از لحاظ حجم بسیار کوچکتر از کاتیون هستند و ساختار آنها معدنی است. مهم‌ترین ویژگی کاتیون در این ترکیب‌ها، تقارن کم و تمرکز بار مثبت است که مانع از تشکیل یک شبکه بلوری منظم و کاهش نقطه ذوب نمک به وجود آمده، می‌شود [۶ تا ۸]. رایجترین کاتیون‌هایی که در ساخت مایعات یونی به‌کارگرفته می‌شوند مشتق‌های آمونیم، ایمیدازولیم، پیریدینیوم، سولفونیوم و فسفونیوم هستند. آنیون‌های متفاوتی در ترکیب با این کاتیون‌ها مایعات یونی بیشماری را به‌وجود می‌آورند. برای مثال، می‌توان به آنیون‌های هالید، استات، متیل سولفات، متیل فسفات، نترات، تترافلوئورو بورات و هگزاfluورو فسفات اشاره کرد [۹]. همچنین، مایعات یونی به‌عنوان مواد شیمیایی قابل طراحی شناخته می‌شوند چراکه با ترکیب مناسب کاتیون‌ها و آنیون‌ها می‌توان مایعات یونی با ویژگی خاصی تهیه کرد. پیش‌بینی می‌شود که ترکیب مناسب از کاتیون‌ها و آنیون‌های شناخته شده منجر به طراحی بیش از ۱۰۱۲ مایع یونی شود. در حالی که، تعداد کل حلال‌های مولکولی از ۶۰۰ عدد تجاوز نمی‌کند [۱۰ و ۱۲].

از ویژگی‌های بی‌همتای مایعات یونی (که امروزه به‌عنوان حلال‌های «جهانی» نیز شناخته می‌شوند) می‌توان به فشار بخار ناچیز، چگالی بالا (بیشتر از آب)، پایداری الکتروشیمیایی، ثبات گرمایی بالا و قطبیت قابل تنظیم اشاره کرد [۱۳ و ۱۴]. با توجه به این ویژگی‌های بی‌همتا می‌توان از مایعات یونی در نانو فناوری [۱۵]، به‌عنوان حلال در واکنش‌های چندفازی [۱۶ و ۱۷]، در فرایندهای جداسازی [۱۸ و ۱۹]، محیط واکنش در پژوهش‌های الکتروشیمیایی [۲۰ و ۲۱]، در واکنش‌های الکترو-کاتالیست [۲۲ و ۲۳] و رسوب الکترونیکی و همچنین، به‌عنوان الکترولیت‌های منبع برق و مولدهای برق استفاده کرد [۲۴ و ۲۵].

تهیه مایعات یونی با ویژگی‌های خاص و بررسی روند تغییرهای برخی عامل‌های قابل‌اندازه‌گیری در پاسخ به تغییر دما یا فشار

1. Water Soluble 2. Oil Soluble 3. Voltammetry 4. Sigma-Aldrich



شکل ۱ مدل ساختاری مایع یونی
۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیم متیل سولفات

آزمون‌های شناسایی

طیف $^1\text{H NMR}$ برای تایید ساختار نهایی $[\text{BMIM}][\text{MeSO}_4]$ و طیف FTIR برای شناسایی گروه‌های عاملی مایع یونی تهیه شده، در حالت عبوری در گستره عدد موجی 600 تا 4000 cm^{-1} به کار گرفته شد. همچنین، از دستگاه تجزیه عنصری CHNOS برای شناسایی ترکیب تهیه شده و عدم وجود ناخالصی‌ها استفاده شد. آزمون‌های تکمیلی همچون مقدارهای آب، خاکستر، کلرید، برمید و سولفات برای تایید خلوص مایع یونی انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

آزمون‌های شناسایی

نتایج طیف $^1\text{H NMR}$ مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیم متیل سولفات به شرح ذیل است:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta\text{H ppm}$: 0.66 (t, $J=7.26 \text{ Hz}$, 3H, CH_3CH_2), 1.12 (m, $J=7.6 \text{ Hz}$, 2H, CH_2CH_3), 1.63 (p, $J=7.5 \text{ Hz}$, 2H, NCH_2CH_2), 3.43 (s, 3H, OCH_3), 3.75 (s, 3H, NCH_3), 4.00 (t, $J=7.5 \text{ Hz}$, 2H, NCH_2), 7.34-7.38 (m, unresolved, 2H, C(4)H and C(5)H), 9.12 (s, 1H, C(2)H)

شکل ۲، طیف FTIR مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیم متیل سولفات را نشان می‌دهد. با توجه به شکل همان‌طور که

طیف‌سنج FTIR-Bruker در گستره عدد موجی 600 تا 4000 cm^{-1} و دستگاه تجزیه عنصری CHNOS ساخت شرکت Elementar به کار گرفته شد. آب نمونه با دستگاه کارل فیشر pH.KEM و آزمون‌های تکمیلی با دستگاه پتانسیل‌سنج Mettler، چگالی و گرانش با دستگاه اتوماتیک Anton Paar B+S (Bellingham & Stanley) دستگاه اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری ضریب شکست و دستگاه KRUSS-K9 برای اندازه‌گیری کشش سطحی استفاده شد. همچنین، اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با دستگاه پتانسیواستات Metrohm مدل PGSTAT101 انجام شد.

تهیه مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیم متیل سولفات

با به کارگیری داده‌های مقاله‌های پیشین [۹ و ۳۰] و روش‌های تهیه آزمایشگاهی ابتدا محلولی با غلظت مولی یکسان از ۱-بوتیل ایمیدازول و تولوئن تهیه شد. بدین ترتیب که در یک بالن مدرج، 0.4 مول از ۱-بوتیل ایمیدازول با تولوئن به حجم 150 میلی‌لیتر رسید. به این محلول قطره‌قطره دی‌متیل سولفات افزوده شد تا مایع کدر گرانشی به دست آید. با توجه به شدت گرمازا بودن واکنش، محلول به دست آمده در حمام روغن قرار داده شد تا دمای محیط خنک شود. پس از رسیدن به دمای محیط محلول به مدت 2 ساعت هم‌زده شد. فاز آلی رویی ایجاد شده دور ریخته شد و فاز پایینی که مایع یونی تهیه شده بود با دی‌اتیل اتر شسته شد. بدین صورت که، حدود 50 میلی‌لیتر از دی‌اتیل اتر درون بالن مدرج حاوی مایع یونی ریخته و به مدت نیم‌ساعت هم‌زده شد. محلول به دست آمده حاوی دو فاز بود که فاز بالایی شامل دی‌اتیل اتر و واکنشگرهای واکنش نداده و فاز پایینی حاوی مایع یونی تهیه شده بود که با قیف و کاغذ صافی از هم جدا شدند. این شستشو سه بار انجام و در نهایت برای حذف باقی‌مانده فراورده نهایی به مدت 48 ساعت در آون خلأ (با دمای 60°C و فشار $1-10$ پاسکال) قرار داده شد تا حلال موجود در مایع یونی تبخیر شود. در نهایت، مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیم متیل سولفات به دست آمد (شکل ۱).

جدول ۱ نتایج تجزیه عنصری (CHNOS) مایع یونی تهیه شده [BMIM][MeSO₄] و مقایسه آن با مقادیر نظری

وزن مولکولی (g/mol)	فرمول شیمیایی	درصد وزنی		عناصر
		نظری	تجربی	
۲۵۰٫۳۲	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	۱۲٫۸	۱۲٫۵	S
		۲۵٫۶	۲۵٫۶	O
		۱۱٫۲	۱۱٫۴	N
		۷٫۲	۷٫۶	H
		۴۳٫۲	۴۳٫۳	C

جدول ۲ ناخالصی‌های موجود در مایع یونی

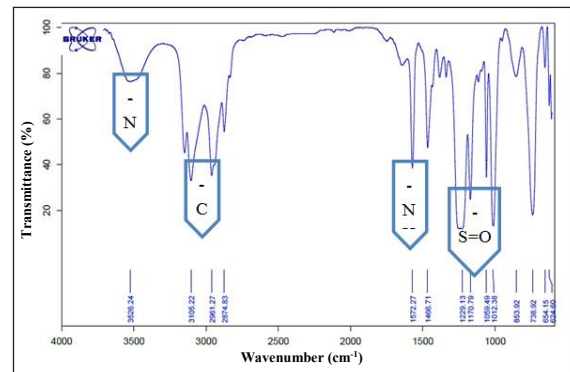
گونه اندازه‌گیری شده	نتایج
مقدار آب (mass%)	۰٫۰۶
کلراید (ppm)	<۱۰
برماید (ppm)	<۱۰
سولفات (ppm)	<۵
مقدار خاکستر (mass%)	<۰٫۰۰۱

چگالی

چگالی مایع یونی با دستگاه چگالی‌متر اتوماتیک Anton Paar مدل SVM-3000 اندازه‌گیری شد. دقت دستگاه برای چگالی ۱۰ g/ml ±۰٫۰۲ و عدم قطعیت آن برای دما ۰٫۰۱ °C بود. نتایج مقدار چگالی مایع یونی [BMIM][MeSO₄] در دماهای متفاوت (گستره ۱۰ تا ۹۰ °C) در جدول ۳ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، چگالی مایع یونی در همه دماهای اندازه‌گیری بالاتر از چگالی آب است. و با افزایش دما به‌طور خطی کاهش می‌یابد، ولی سرعت کاهش آن بسیار کمتر از سرعت کاهش چگالی حلال‌های آلی است.

انتظار می‌رفت، وجود گروه‌های عاملی به اثبات رسید. این طیف شامل نواری در عدد موجی ۳۵۲۶ cm⁻¹ مربوط به حرکات ارتعاشی N-H و نوارهایی در ۲۸۷۴ cm⁻¹ و ۲۹۶۱ cm⁻¹ مربوط به حرکات کششی آلکن C-H است. نوار ۱۵۷۲ cm⁻¹ مربوط به حرکات ارتعاشی پیوند N-H در گروه NH₂ و نوارهایی در اعداد موجی ۱۴۱۰ cm⁻¹ و ۱۴۶۶ cm⁻¹ مربوط به حرکات ارتعاشی دگرشکلی NH⁺ و NH₂⁺ و یا NH₃⁺ است. همچنین، نوارهای مشاهده شده در گستره‌ی اعداد موجی ۱۰۰۰ cm⁻¹ تا ۱۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به حرکات ارتعاشی پیوند N-C است. در گستره اعداد موجی ۱۰۰۰ cm⁻¹ تا ۱۲۲۹ cm⁻¹ نوارها مربوط به حرکات ارتعاشی S=O و نوار ۷۳۸ cm⁻¹ مربوط به حرکات ارتعاشی دگرشکلی NH₂ است. نوارهای مشاهده شده در اعداد موجی ۶۲۴ cm⁻¹ و ۶۵۴ cm⁻¹ مربوط به حرکات ارتعاشی گروه SO₄²⁻ هستند.

جدول ۱ نتایج تجزیه عنصری مایع یونی تهیه شده با فرمول شیمیایی C₉H₁₈N₂O₄S و با وزن مولکولی ۲۵۰٫۳۲ گرم بر مول و مقایسه آن با مقادیر محاسباتی را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه وجود ناخالصی‌ها می‌تواند بر ویژگی فیزیکی و الکتروشیمیایی مایع یونی تاثیر گذارد. بنابراین، برای اطمینان خاطر بیشتر آزمون‌های تکمیلی بر مایع یونی تهیه شده انجام شد که نتایج در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به نتایج می‌توان گفت که ماده تهیه شده خالص است.



شکل ۲ طیف FTIR مایع یونی ۱- بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیم متیل سولفات

1. Deformation

جدول ۳ چگالی مایع یونی [BMIM][MeSO₄] در دماهای متفاوت

دما (°C)	چگالی (g/ml)
۱۰	۱,۲۱۴۰
۲۰	۱,۲۱۰۰
۲۵	۱,۲۰۷۰
۳۰	۱,۲۰۵۱
۴۰	۱,۱۹۷۰
۵۰	۱,۱۹۱۱
۶۰	۱,۱۸۶۰
۷۰	۱,۱۸۰۰
۸۰	۱,۱۷۳۳
۹۰	۱,۱۶۹۸

متأسفانه گرانیوی بالای مایعات یونی بر اکثر فرایندهای عملیاتی آن‌ها تأثیر منفی می‌گذارد. گرانیوی مایعات یونی با برهم کنش‌های وان دروالس و پیوندهای هیدروژنی کنترل می‌شوند. بنابراین، افزایش طول زنجیره آلکیل و یا وجود زنجیره‌های جانبی، می‌تواند موجب کاهش آزادی چرخش مولکول‌ها و در نتیجه افزایش گرانیوی مایعات یونی شود [۳۱].

کشش سطحی

داده‌های موجود در مورد کشش سطحی مایعات یونی در گستره‌های دمایی متفاوت محدود است. به‌طور کلی، مقادیر کشش سطحی مایعات یونی کمی بالاتر از حلال‌های معمولی مانند هگزان (18 mNm^{-1})، ولی به‌طور معمول پایین‌تر از کشش سطحی آب (73 mNm^{-1}) است. در مورد کشش سطحی مایعات یونی ذکر این نکته لازم است که افزایش شاخه جانبی کاتیونی موجب افزایش نیروی واندروالسی و در نتیجه کاهش کشش سطحی آن‌ها می‌شود [۳۲]. در این پژوهش، از دستگاه KRUSS مدل K9 برای اندازه‌گیری کشش سطحی مایع یونی تهیه شده استفاده شد. دستگاه با استون و آب فوق‌خالص واسنجی^۱ شد. دمای سل اندازه‌گیری و نمونه با ترموستات RC6LAUDA تا 0.2°C ثابت نگه داشته شد. در گستره دمایی 10°C تا 90°C بیشترین عدم قطعیت برابر با 0.1 mNm^{-1} بود. نتایج کشش سطحی به‌دست آمده برای مایع یونی [BMIM][MeSO₄] در گستره دمایی 10°C تا 90°C در جدول ۵ ارائه شده است. جدول ۵ کشش سطحی مایع یونی [BMIM][MeSO₄] در دماهای متفاوت

دما (°C)	کشش سطحی (mNm^{-1})
۱۰	۴۵,۶
۲۰	۴۴,۵
۲۵	۴۴,۰
۳۰	۴۳,۸
۴۰	۴۲,۶
۵۰	۴۲,۰
۶۰	۴۱,۲
۷۰	۴۰,۰
۸۰	۳۹,۷
۹۰	۳۹,۰

گرانیوی

از دستگاه اتوماتیک Anton Paar مدل SVM-3000 برای اندازه‌گیری گرانیوی مایع یونی تهیه‌شده استفاده شد. دقت این دستگاه برای گرانیوی $10 \text{ g/ml} \pm 2\%$ و عدم قطعیت آن برای دما 0.1°C بود. نتایج گرانیوی مایع یونی [BMIM][MeSO₄] در گستره دمایی 10°C تا 90°C در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به این داده‌ها با افزایش دما، گرانیوی [BMIM][MeSO₄] به تقریب به صورت نمایی کاهش می‌یابد. جدول ۴ گرانیوی مایع یونی [BMIM][MeSO₄] در دماهای متفاوت

دما (°C)	گرانیوی (mPa.s)
۱۰	۳۷۸,۹
۲۰	۲۰۲,۱
۲۵	۱۵۰,۴
۳۰	۱۱۵,۳
۴۰	۷۱,۳۲
۵۰	۴۶,۹۷
۶۰	۳۲,۵۸
۷۰	۲۳,۶۴
۸۰	۱۷,۷۰
۹۰	۱۳,۷۰

1. Calibration

ضریب شکست

۱ و ۲ تطبیق داد [۹ و ۳۵].

$$Z = A_0 + A_1 t(°C) + A_2 t(°C)^2 \quad (1)$$

$$\ln \gamma (mPa.s) = \frac{A_0}{t(°C)} - A_1 \quad (2)$$

جدول ۶ ضریب شکست مایع یونی [BMIM][MeSO₄] در دماهای متفاوت

دما (°C)	ضریب شکست
۱۰	۱,۴۸۳۰
۲۰	۱,۴۷۹۴
۲۵	۱,۴۷۸۵
۳۰	۱,۴۷۵۹
۴۰	۱,۴۷۴۳
۵۰	۱,۴۷۲۰
۶۰	۱,۴۷۰۰
۷۰	۱,۴۶۷۴
۸۰	۱,۴۶۵۸
۹۰	۱,۴۶۳۱

در معادله‌های ۱ و ۲، Z چگالی (g/ml)، ضریب شکست و کشش سطحی (mNm⁻¹)، A₀، A₁ و A₂ متغیرهای قابل تنظیم^۲ و γ گرانیوی (mPa.s) است. نتایج به دست آمده از تطبیق داده‌ها با معادله‌های ۱ و ۲ در جدول ۷ آورده شده است. قابل توجه است که انحراف استاندارد (S.D) داده‌های به دست آمده از معادله ۳ به دست می‌آید.

$$S.D = \left[\frac{\sum (z_{exp} - z_{cacl})^2}{n} \right]^{1/2} \quad (3)$$

در معادله ۳، Z، n به ترتیب مقادیر ویژگی مورد بررسی و تعداد نقاط تجربی هستند.

ضریب شکست یک ماده به عنوان توانایی آن ماده در انعکاس نور در حین عبور نور از یک محیط به محیط دیگر تعریف می‌شود. بنابراین، هرچه ضریب شکست یک ترکیب بیشتر باشد، نور بیشتری منعکس می‌شود. برای بیشتر اهداف عملیاتی، سعی بر انتخاب ماده‌ای با ضریب شکست بالا (بزرگتر از ۱/۴) است. در حالی که، بیشتر ترکیبات آلی ضریب شکست زیر ۱/۴ دارند. برای افزایش ضریب شکست گاهی می‌توان مواد با ضریب شکست پایین را در مواد با ضریب شکست بالا غوطه‌ور کرد، ولی متأسفانه، بسیاری از ترکیبات غوطه‌وری موجود با ضریب شکست بالا مانند AsI₃ (ضریب شکست ۲/۲) یا SnI₄ (ضریب شکست ۲/۱) در دمای محیط جامد، سمی و ناپایدارند [۳۳ و ۳۴]. مایعات یونی با توجه به ویژگی‌هایشان که جزء ترکیب‌های سبز طبقه‌بندی می‌شوند و اینکه مشکلات مواد غوطه‌وری قبلی را ندارند، می‌توانند به راحتی جایگزین این مواد شوند. با توجه به مطالعات انجام شده برای ضریب شکست مایع یونی تهیه شده در گستره دمایی گسترده، نتایج محدودی یافت شد. در این کار پژوهشی، برای اندازه‌گیری ضریب شکست [BMIM][MeSO₄] از دستگاه واسنجی دستگاه با آب و ایزوپروپیل الکل در گستره دمایی ۱۰ تا ۹۰ °C و فشار اتمسفر انجام گرفت. نتایج ضریب شکست به دست آمده برای مایع یونی [BMIM][MeSO₄] در گستره دمایی ۱۰ تا ۹۰ °C در جدول ۶ آورده شده است. همان گونه که نتایج جدول ۶ نشان می‌دهد، ضریب شکست وابسته به دما بوده و با افزایش دما مقدار آن کاهش می‌یابد ولی در همه دماهای اندازه‌گیری شده بالاتر از ۱/۴ است که این مایع یونی را برای کارهای آزمایشگاهی، عملیاتی و صنعتی ایده‌آل می‌سازد.

همان گونه که گفته شد، چگالی، کشش سطحی و ضریب شکست مایع یونی [BMIM][MeSO₄] با افزایش دما به صورت خطی و گرانیوی به صورت نمایی کاهش می‌یابد. می‌توان نتایج این عامل‌های اندازه‌گیری شده را با روش حداقل مربعات با معادله‌های

1. Fit 2. Adjustable Parameters

جدول ۷ نتایج متغیرهای به دست آمده از تطبیق داده‌های چگالی، کشش سطحی، ضریب شکست و گرانشی مایع یونی [BMIM][MeSO₄] با معادله‌های ۱، ۲ و ۳

S.D	R ²	A ₂	A ₁	A ₀	ویژگی مورد بررسی
۰,۰۰۵۴۴	۰,۹۹۶۳	۲×۱۰ ^{-۷}	۰,۰۰۰۶	۱,۲۲۱۳	چگالی
۰,۴۳۰	۰,۹۹۵۵	۰,۰۰۰۳	۰/۱۰۷۹	۴۶,۶۲۸	کشش سطحی
۰,۰۰۱۰۴	۰,۹۹۴۹	۷×۱۰ ^{-۷}	۰,۰۰۰۳	۱,۴۸۵۵	ضریب شکست
۰,۰۹۱۳	۰,۹۹۷۰	-	۵۶,۸۶۴۲	۴۰,۴۹۲۹۷	گرانشی

همانگونه که از نتایج جدول ۸ می‌توان برداشت کرد، pH محلول مایع یونی در گستره وسیعی از دما به‌طور تقریب ثابت بوده و تغییرات آن در قبال تغییرات شدید دما به‌طور تقریب ناچیز است. سرعت صوت

سرعت صوت، u ، ویژگی ترمودینامیکی مهمی است که می‌توان آنرا با ابزار آزمایشگاهی در طیف گسترده‌ای از دما و فشار با دقت بالا تعیین کرد. از طرفی، سرعت صوت می‌تواند با سایر ویژگی‌های ترمودینامیکی مانند چگالی، ظرفیت گرمایی، رسانایی گرمایی و تراکم همسان‌گردی^۱ و هم‌دما مرتبط باشد که این برای طراحی و بهینه‌سازی فرایندهای صنعتی ضروری است. بسیاری از پژوهشگران از عامل سرعت صوت برای تعیین ثابت واندروالس^۲، عامل‌های پتانسیل لنارد-جونز^۳ و سایر ثابت‌های معادله‌های حالت پایه استفاده کرده‌اند [۳۶ و ۳۷]. با این حال، به نظر می‌رسد سرعت صوت برای مایعات یونی یک ویژگی فراموش شده در مقایسه با سایر ویژگی باشد، چراکه داده‌های بسیار کمی برای این ویژگی مایعات یونی ثبت شده است. بنابراین، یک بانک اطلاعاتی برای سرعت صوت مایعات یونی می‌تواند بسیار ارزشمند باشد. در این کار پژوهشی، سرعت صوت با معادله اوربیچ^۴ (معادله ۴) که یک معادله تجربی بین سرعت صوت، کشش سطحی و چگالی مایعات است، محاسبه و گزارش شد [۳۷ تا ۳۹].

$$u = \left(\frac{\delta}{6.33 * 10^{-10} * \rho} \right)^{0.6714} \quad (4)$$

pH

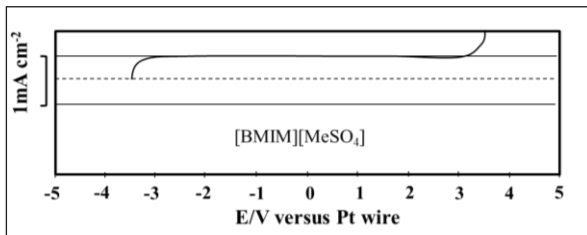
بهره تولید و در اصل ماهیت فراورده‌های تولیدی در واکنش‌های شیمیایی متفاوت به شدت تحت تاثیر pH انجام واکنش است و از آنجایی که امروزه مایعات یونی در واکنش‌های شیمیایی متفاوت کاربردهای فراوانی دارند، تعیین pH آن‌ها اهمیت دارد. از طرفی، با توجه به کمبود داده ثبت‌شده در این زمینه و اینکه گاهی از مایعات یونی به‌عنوان محلول‌های بافری سبز نیز استفاده می‌شود. در این کار پژوهشی، pH مایع یونی تهیه‌شده با کمک الکتروود شیشه مدل DG-111 ساخت شرکت Mettler متصل به پتانسیل‌سنج Mettler-DL40GP، اندازه‌گیری شد. برای این کار محلول ۱٪ آبی از مایع یونی تهیه‌شده تهیه و pH آن در گستره دمایی ۱۰ تا ۹۰ °C اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۸ آورده شده است.

جدول ۸ pH مایع یونی [BMIM][MeSO₄] (محلول ۱٪ آبی) در دماهای متفاوت

دما (°C)	pH (1% solution)
۱۰	۷,۲۰
۲۰	۷,۰۱
۲۵	۶,۸۲
۳۰	۶,۷۰
۴۰	۶,۵۰
۵۰	۶,۲۵
۶۰	۶,۰۱
۷۰	۵,۸۴
۸۰	۵,۶۵
۹۰	۵,۴۸

1. Isotropy 2. Van der Waals constant 3. Lennard-Jones Potential 4. Auerbach's Equation

می‌کند [۴۰]. در این کار پژوهشی، پنجره الکتروشیمیایی مایع یونی $[BMIM][MeSO_4]$ ، به صورت تجربی در دمای محیط با بررسی آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای با سل سه الکترودی شامل الکتروود کار (کربن شیشه‌ای)، الکتروود مرجع (الکتروود مرجع جیوه) و الکتروود شمارنده (پلاتین یا گرافیت) متصل به دستگاه پتانسیواستات Metrohm-PGSTAT101 تعیین شد. و نتیجه مربوط در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳ نمودار آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای مایع یونی $[BMIM][MeSO_4]$ در دمای $25^\circ C$ و سرعت اسکن 100 mV s^{-1}

همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، پنجره الکتروشیمیایی مایع یونی تهیه شده حدود ۶ ولت است که می‌توان از این ویژگی مایع یونی افزون بر ویژگی‌های بی‌همتای ذکر شده، در بسیاری از فرایندهای الکتروشیمیایی استفاده کرد.

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، مایع یونی پایه ایمیدازولی ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم متیل‌سولفات براساس پژوهش‌های پیشین و امکانات آزمایشگاهی تهیه و خالص‌سازی شد. سپس، با روش‌های FTIR، NMR و تجزیه عنصری CHNOS شناسایی و خلوص آن مورد تایید قرار گرفت. برای نخستین بار چگالی، گرانشی، کشش سطحی، ضریب شکست، pH و سرعت صوت این مایع یونی در گستره دمایی $10^\circ C$ تا $90^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که گرانشی با افزایش دما به صورت نمایی کاهش می‌یابد. pH به‌طور تقریبی در این گستره دمایی ثابت است و بقیه عامل‌های مورد بررسی با افزایش دما به صورت خطی کاهش می‌یابند. همچنین، پنجره الکتروشیمیایی مایع یونی تهیه شده

در این معادله، u سرعت صوت (m s^{-1})، δ کشش سطحی (N m^{-1}) و ρ چگالی (kg m^{-3}) است. در ارتباط با معادله اوربچ ذکر این نکات لازم است که نخست، این معادله فقط برای مایعات یونی برپایه ایمیدازول صادق است، دوم دقت و صحت متغیرهای اندازه‌گیری شده (چگالی و کشش سطحی) به‌طور مستقیم بر دقت و صحت نتایج آزمون سرعت صوت تاثیر می‌گذارد. حال با توجه به نتایج چگالی و کشش سطحی به دست آمده برای مایع یونی $[BMIM][MeSO_4]$ و با معادله اوربچ سرعت صوت این مایع یونی در گستره دمایی $10^\circ C$ تا $90^\circ C$ محاسبه و نتایج در جدول ۹ گزارش شد. با توجه به نتایج جدول ۹، سرعت صوت نیز با افزایش دما کاهش می‌یابد و روند کاهش سرعت صوت به صورت خطی است.

جدول ۹ سرعت صوت مایع یونی $[BMIM][MeSO_4]$ در دماهای متفاوت

دما ($^\circ C$)	سرعت صوت (m s^{-1})
۱۰	۱۶۰۱٫۳۶
۲۰	۱۵۷۹٫۱۵
۲۵	۱۵۷۰٫۷۰
۳۰	۱۵۶۷٫۵۶
۴۰	۱۵۴۸٫۵۸
۵۰	۱۵۳۶٫۰۲
۶۰	۱۵۲۰٫۶۸
۷۰	۱۴۹۶٫۸۸
۸۰	۱۴۹۴٫۰۴
۹۰	۱۴۷۹٫۲۷

پنجره الکتروشیمیایی

پنجره الکتروشیمیایی به‌عنوان حدود پتانسیل مشاهده شده بین پتانسیل کاهش قسمت کاتیونی و پتانسیل اکسایش قسمت آنیونی یک مایع یونی خالص تعریف می‌شود. بیشتر مایعات یونی پنجره الکتروشیمیایی وسیع (به‌طور معمول بالای ۴ ولت) دارند و این پنجره وسیع الکتروشیمیایی، مایعات یونی را به صورت الکترولیت‌هایی مناسب برای کاربردهای الکتروشیمیایی مطرح

نتایج این کار پژوهشی می‌تواند به عنوان پایگاه داده برای سایر بررسی‌های علمی مورد استفاده قرار گیرد.

با روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای در دمای محیط تعیین شد. با توجه به وسعت پنجره الکتروشیمیایی می‌توان کاربردهای متنوعی در فرایندهای الکتروشیمیایی برای این مایع یونی تصور کرد.

مراجع

- [1] Campose Toimil, M.; Orallo, F.; Santana, L.; Uriarte, E.; Broorg. *Med. Chem Left.* 12, 783-789, 2012.
- [2] Balan, D.; Adolffen, H.; *Tetrahedron* 44, 2521-2524, 2003.
- [3] De Clereq, E.A.; *Curr. Opin. Antiviral Res.* 67, 57-75, 2005.
- [4] Debenedetti, S.L.; Nadinic, E.L.; Coussio, J.D.; De Kimpe, N.; *Phytochemistry* 48, 807-811, 1998
- [5] Biot, C.; Glorian, G.; Maciejewski, L.A.; Brocard, J.S.J *Med Chem.* 40, 3715-3718, 1997.
- [6] Hafez, E.A.A.; Elnagdi, M.H.; Elagamey, A.G.A.; ELTaweel, F.M.A.A.; *Heterocycles* 26, 903-907, 1987.
- [7] Beagley, P.; Blackie, M.A.; Chibale, K.; Clarkson, C.; Meijboom, R.; Moss, J.R.; *Dalton Transactions.* 15, 3046-3051, 2003.
- [8] Morgan, L.R.; Jursic, B.S.; Hooper, C.L.; Neumann, D.M.; Thangaraj, K.; LeBlanc, B.; *Bioorg Med Chem Lett.* 12, 3407-3411, 2002.
- [9] Heravi, M.M.; Sadjadi, S.; Haj, N.M.; Oskooie, H.A.; Bamoharram, F.F.; *Catalysis Communications* 10, 1643-1646, 2009.
- [10] Abdolmohammadi, S.; Balalaie, S.; *Tetrahedron Letters* 48, 3299-3303, 2007.
- [11] Paul, S.; Bhattacharyya, P.; Das, A.R. *Tetrahedron Letters* 52, 4636-4641, 2011.
- [12] Mehrabi, H.; Abusaidi, H.; *Journal of the Iranian Chemical Society* 7, 890-894, 2010.
- [13] Heravi, M. M.; Zakeri, M.; Mohammadi, N.; *Chinese Journal of Chemistry* 29, 1163-1166, 2011.
- [14] Khurana, J.M.; Nand, B.; Saluja, P.; *Tetrahedron* 66, 5637-5641, 2010.
- [15] Shaker, R.M.; *Dei Pharmazie* 51, 148-151, 1996.
- [16] Jiang, W.; Xiang, Z.; Xu, B.; Li, X.; Liu, F.; Fan, G.; *New Journal of Chemistry* 40, 372-376, 2016.
- [17] Seifi, M.; Sheibani, H.; *Catalysis Letters* 126, 275-279, 2008.
- [18] Mohammadi Ziarani, G.; Badiei, A.; Azizi, M.; Zarabadi, P.; *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCCE)* 30, 59-65, 2011.
- [19] Montazeri, N.; Noghani, T.; Ghorchibeigy, M.; Zoghi, R.; *Journal of Chemistry* 14, 5-14, 2014.
- [20] Patel, D.S.; Avalani, J.R.; Raval DK.; *Journal of Saudi Chemical Society* 20, 401-405, 2016.
- [21] Karimi, A.R.; Sedaghatpour, F.; *Synthesis* 20, 1731-1735, 2010.
- [22] Khurana, J.M.; Kumar, S.; *Tetrahedron Letters* 50, 4125-4127, 2009.
- [23] Montaghani, A.; Montazeri, N.; *Oriental Journal of Chemistry* 30, 1361-1364, 2014.
- [24] Tanuraghaj, H.M.; Farahi, M.; *Tetrahedron Letter*, 60, 557-559, 2019.

- [25] Farahi, M.; Karami, B.; Tanuraghaj, H.M.; Bazrafshan, Z.; Journal of Heterocyclic Chemistry 55, 125-131, 2018.
- [26] Tabatabaeian, K.; Heidari, H.; Mamaghani, M.; Mahmoodi, N.O.; Applied Organometallic Chemistry 26, 56-61, 2012.
- [27] Saha, M.; Pal, A.K.; Tetrahedron letters 20, 125-128, 2012.
- [28] Fotouhi, L.; Heravi, M.M.; Fatehi, A.; Bakhtiari, K.; Tetrahedron Letters 48, 5379-5381, 2007.
- [29] Mosaddegh, E.; Poshtiban, F.; Hassankhani, A.; Alizadeh, M.; Ghazanfari, D., Journal of the Iranian Chemical Society 11, 639-643. 2014.
- [30] Karami, B.; Khodabakhshi, S.; Eskandari, K.; Tetrahedron Letters 53, 1445-1446, 2012.
- [31] Shaterian, H.R. and Aghakhanizadeh, M.; Chinese Journal of Catalysis 34, 1690-1696, 2013.
- [32] Poorabbas, B.; Mardaneh, J.; Rezaei, Z.; Kalani, M.; Pouladfar, G.; Alami, M.H.; Soltani, J.; Shamsi-Zadeh, A.; Abdoli-Oskooi, S.; Saffar, M, J.; Alborzi, A. Iranian journal of microbiology 7, 127-135, 2015.
- [33] Mahdiyoun, S.M.; Ahanjan, M.; Goudarzi, M.; Rezaee, R.; J Mazandaran Univ Med Sci. 25, 97-107, 2015.
- [34] Aghamahdi, F.; Hashemian, H.; Shafiei, M.; Akbarian, Z.; Rostam Nejad, M.; Fallah Karkan, M.; Iranian Journal of Neonatology IJN 4, 21-5, 2013.
- [35] Madani, S.H.; Khazae, S.; Kanani, M.; Shahi, M.; J Kermanshah Univ Med Sci. 12, 25-32, 2008.

Evaluation of physical and chemical properties of imidazolium based ionic liquid: 1-butyl 3-methylimidazolium methyl sulfate.

S.eyed MohammadReza Shoja¹, Majid Abdouss^{2*}, Ali Akbar Miranbeigi³

1. PhD student in Applied Chemistry, Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
2. Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Amirkabir University Of Technology, Tehran, Iran
3. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Oil Refining Department, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received: December 2017, Revised: December 2017, Accepted: December 2017

Abstract: In this work, the imidazolium based ionic liquid, i.e. 1-butyl 3-methylimidazolium methyl sulfate [BMIM][MeSO₄], was synthesized and identified using NMR, FT-IR, and elemental analysis (CHNOS). Physical and chemical properties of this ionic liquid including density, viscosity, surface tension, refractive index, pH, and speed of sound were initially investigated in the temperature range of 10°C-90°C as well as its electrochemical window at ambient temperature. The results showed that, this ionic liquid had a wide electrochemical window (6V) and all the mentioned physical and chemical parameters except pH were completely temperature-dependent and decreased by increasing temperature. The pH of the ionic liquid was almost constant in the desired temperature range. The results of this research can be utilized as a database on the mentioned temperature range for this ionic liquid.

Keywords: Ionic Liquid, Synthesis and identification, Physical and chemical properties, Electrochemical window