

## سنتز، شناسایی و بررسی خواص ۱، ۶- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل)

### هگزان دی سیانامید به عنوان مایع یونی هایپرگول

رضا فارغی علمداری<sup>۱\*</sup>، راضیه هاتفی پور<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران

۲- دانشجو دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران

(تاریخ وصول: ۹۴/۳/۱۲، تاریخ پذیرش: ۹۴/۶/۷)

#### چکیده

تعدادی از مایعات یونی پایه مونو و دی ایمیدازولیوم با آنیون دی سیانامید سنتز و شناسایی شدند. سنتز این ترکیبات از طریق واکنش آلکیلاسیون  $N$ -متیل ایمیدازولیوم و به دنبال آن فرایند تعویض آنیون انجام شد. شناسایی ساختار مایعات یونی جدید سنتز شده از طریق طیف سنجی های FTIR و  $^1H$ NMR و آنالیز عنصری انجام گرفت. در میان مایعات یونی سنتز شده، خواص حرارتی مایع یونی ۱، ۶- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) هگزان دی سیانامید  $[MIm_2C_6DCA_2]$  با استفاده از آنالیز وزن سنجی حرارتی (TG) و آنالیز گرماسنجی افتراقی (DSC) مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه حرارتی این مایع یونی گرمازا بوده و این مایع یونی تا دمای  $300^\circ C$  پایدار حرارتی است. همچنین، زمان تأخیر در احتراق (ID) مایع یونی انتخاب شده توسط دوربین سرعت بالا اندازه گیری شد. ID اندازه گیری شده برای این مایع یونی ۳۷ms است.

واژه های کلیدی: مایعات یونی هایپرگول، مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم، آنیون دی سیانامید، خواص ترموشیمیایی.

## Synthesis, Characterization and Properties of 1,6-Bis (3-methyl-1-yl) hexane Dicyanamide as a Hypergolic Ionic Liquid

R. Fareghi Alamdari\*, R. Hatefipour

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 06/02/2015, Accepted: 08/29/2015)

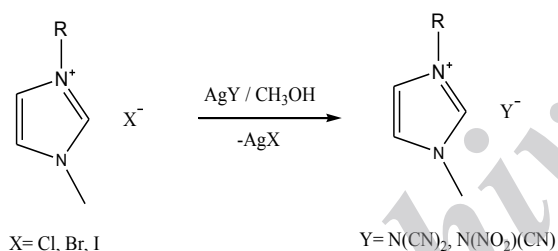
#### Abstract

Some mono and di imidazolium-based ionic liquids with dicyanamide were synthesized and characterized. The synthesis of these compounds were done based on alkylation reaction of  $N$ -methylimidazole followed by anion exchange. The structure of novel ionic liquids were identified by using FT-IR,  $^1H$ NMR spectroscopies and elemental analysis. Among the synthesized ionic liquids, thermal properties of 1,6- bis(3-methylimidazolium-1-yl)hexane dicyanamide  $[MIm_2C_6DCA_2]$  were studied with thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Thermal decomposition of this ionic liquid was exothermic and it was thermally stable up to  $311^\circ C$ . In addition, the ignition delay (ID) of selected ionic liquid was measured by high speed camera. The measured ID for this ionic liquid was 37 ms.

**Keywords:** Hypergolic Ionic Liquid, Imidazolium Based Ionic Liquids, Dicyanamide Anion, Thermochemical Properties.

## ۱- مقدمه

اکسیدکننده مناسب مواجه می‌شوند، خیلی سریع آتش می‌گیرند و واکنش هایپرگول انجام می‌دهند [۱۱ و ۱۲]. به این ترتیب به نظر می‌رسد که مایعات یونی قادرند به عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت‌های هایپرگول متداول شامل هیدرازین و مشتقات آن به کار گرفته شوند زیرا این دسته از ترکیبات با وجود کارایی بالا، از مشکلاتی از قبیل فشار بخار پایین، بخارهای سمی و سرطان‌زا و آنتالپی تشکیل مثبت که نگهداری و حمل و نقل آن‌ها را دشوار ساخته، رنج می‌برند [۱۳]. از جمله مایعات یونی که به عنوان ترکیبات هایپرگولیک گزارش شده‌اند، نمک‌های دی سیانامید با کاتیون‌های ایمیدازولیوم، پیرولیدینیوم و متیل پیرولیدینیوم استخلاف‌دار هستند [۹]. در ابتدا خاصیت هایپرگولیکی این ترکیبات به آنیون دی سیانامید نسبت داده شد، اما بر اساس تحقیقات گروه ایداهو مشخص گردید که نمک‌های ۲،۲- دی متیل تری آزانیوم با آنیون‌های مختلفی مانند نیتروسیان متانید، نیترات، نیتروسیانامید و کلرید نیز خاصیت هایپرگولیک از خود نشان می‌دهند. به این ترتیب آشکار شد که کاتیون هم در کنار آنیون می‌تواند در بهبود خواص هایپرگولیکی نقش مهمی را ایفا کند [۱۴]. در شکل (۱) سنتز دسته‌ای از مایعات یونی هایپرگول پایه آنیون دی سیانامید و نیتروسیانامید با کاتیون ایمیدازولیوم نشان داده شده است [۱۰ و ۱۲]. خواص فیزیکی و حرارتی این دسته از مایعات یونی در جدول (۱) ارائه گردیده است.



Y = N(CN)<sub>2</sub>; R = propargyl, allyl  
 Y = N(NO<sub>2</sub>)(CN); R = ethyl, n-butyl, allyl, 2-methoxyethyl

شکل ۱- شمای کلی واکنش سنتز برخی از مایعات یونی هایپرگول با پایه ایمیدازولیوم.

اخیراً، مایعات یونی دی کاتیونی متنوعی سنتز شده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به مایعات یونی دی کاتیونی پای پیریدینیوم هگزا فلونورو فسفات [۱۵]، مایعات یونی حاوی دی کاتیون‌های تترا آلکیل آمونیوم آلیفاتیک با آنیون [TFS] [۱۶]، مایعات یونی دی کاتیونی مشتق ایمیدازولیوم [۱۷ و ۱۸]، مایعات یونی دی کاتیونی نامتقارن پایه ایمیدازولیوم و آمونیوم آلیفاتیک [۱۹] اشاره نمود. ساختار این دسته از مایعات یونی دی کاتیونی در شکل (۲) ارائه گردیده است.

پیشرانده‌های هایپرگول<sup>۱</sup> یک دسته از پیشرانده‌های متداول مورد استفاده در صنایع موشکی می‌باشند. استفاده از سوخت‌های هایپرگول در پیشرانده‌ها موجب تسهیل کارکرد آن می‌شود، زیرا فرایندها و سیستم‌های احتراقی پیچیده با استفاده از این نوع سوخت‌ها حذف شده و تنها فعالیت‌های شیمیایی ساده موجب رانش سیستم می‌شود [۱]. در چنین سیستم‌هایی هرچقدر واکنش بین سوخت و اکسیدکننده سریع‌تر باشد، مطلوب‌تر خواهد بود. در گذشته زمان مطلوب برای تأخیر در احتراق ۵۰ میلی‌ثانیه بوده است، اما در تحقیقات اخیر تلاش شده است تا این زمان به کمتر از ۱۰ میلی‌ثانیه کاهش یابد. در طول سال‌های تحقیق، مواد سمی و خطرناک بسیاری به عنوان سوخت مورد استفاده قرار گرفتند که از جمله آن‌ها می‌توان به هیدرازین، مونومتیل هیدرازین (MMH)، دی متیل هیدرازین نامتقارن (UDMH)، متانول، آمین‌های نوع سوم، آنیلین و ... اشاره نمود [۱ و ۲]. هیدرازین به عنوان متداول‌ترین سوخت هایپرگول، ترکیبی است سرطان‌زا که در دمای اتاق فشار بخار بالایی دارد. دمای بلور شدن آن بالاتر (۱/۴ °C) و نسبت به تراکم حساس است. زمان تأخیر در احتراق این ترکیب کمتر از ۴ میلی‌ثانیه گزارش شده است [۲]. معمولاً سوخت‌های متداولی که دارای خاصیت هایپرگولی هستند نقطه ذوب کمتر از ۴۰ °C دارند. چگالی این ترکیبات بالاتر از ۱/۴ g.cm<sup>-3</sup> است و این ترکیبات که گرانیوی بسیار پایینی دارند، از پایداری حرارتی بالایی برخوردار می‌باشند [۳]. در این میان گستره وسیعی از اکسیدکننده‌ها هم مورد آزمایش قرار گرفتند که از آن جمله می‌توان به اکسیژن مایع، نیتریک اسید دود کننده قرمز RFNA (مشکل از ۸۳٪ نیتریک اسید، ۱۴٪ نیتروژن اسید و ۶٪ هیدروژن فلوراید)، نیتریک اسید دود کننده سفید WFNA<sup>۲</sup> (مشکل از ۱۰۰٪ نیتریک اسید) و N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و هیدروژن پراکسید اشاره نمود.

مایعات یونی به عنوان نمک‌هایی که در دمای محیط مایع هستند شناخته می‌شوند [۴]. این مایعات با داشتن ویژگی‌های مطلوبی مانند فشار بخار ناچیز، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، محدوده مایع بودن وسیع، قابلیت انحلال گونه‌های قطبی، عدم ایجاد آلاینده‌های زیست‌محیطی، به حداقل رساندن ریسک انجام فرایندهای شیمیایی به خاطر ماهیت ضد آتش‌گیر بودن مایعات یونی و عدم ایجاد خوردگی [۷-۵] می‌توانند در بسیاری از شرایط به عنوان سوخت در پیشرانده‌های دوتایی مورد استفاده قرار گیرند [۸]. نخستین مطالعه بر روی مایعات یونی و کاربرد آن‌ها به عنوان سوخت هایپرگول و بررسی رفتار آن‌ها در مواجهه با اکسیدکننده مناسب، در قرن بیست و یکم، توسط کارکنان پایگاه نیروی هوایی ادواردز ایالات متحده آمریکا صورت گرفت [۹ و ۱۰]. آن‌ها دریافتند که برخی از مایعات یونی با آنیون دی نیتروآمید (DNA) با ساختار (N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-) وقتی با

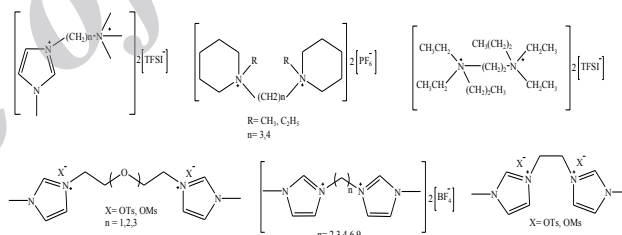
1- Hypergole  
 2- White Fuming Nitric Acid

جدول ۱- برخی از خواص مایعات یونی هایپرگول با پایه ایمیدازولیوم [۱۰ و ۱۲].

مایع یونی	$T_g(T_m)^{[a]}$ [°C]	$T_d^{[b]}$ [°C]	$d^{[c]}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	$\eta^{[d]}$ [cP]	ID <sup>[e]</sup> [ms]	$\Delta H_f^{[f]}$ [kJg <sup>-1</sup> ]	$I_{sp}^{[g]}$ [s]
	-۶۱	۱۴۴	---	۱۱۰	۴۳	---	---
	-۸۵	۲۰۷	---	۴۲	۱۵	---	۱۹۲
	-۷۳	۲۵۳	۱/۱۸	۲۳	۷۸	۰/۸۰	۱۸۶
	-۹۰	۲۵۶	۱/۱۳	۵۷	۸۱	۰/۵۷	۱۹۷
	-۹۱	۲۲۰	۱/۱۱	۴۴	۴۶	۱/۳۱	۱۸۷
	-۸۲	۲۶۶	۱/۲۱	۵۴	۶۵	۰/۱۹	---

[a] Glass transition (melting point), DSC, 10 °C min<sup>-1</sup>. [b] Decomposition onset, DSC, 10 °C min<sup>-1</sup>. [c] Density, 25°C. [d] Viscosity, 25°C. [e] Ignition delay (WFNA). [f] Enthalpy of formation. [g] Specific impulse, calculated isobarically at 68 atm.

همه ترکیبات سنتز شده با کمک اسپکتروسکوپی های FT-IR و <sup>1</sup>HNMR و آنالیز CHN مورد شناسایی قرار گرفتند و از بین مایعات یونی سنتزی، خواص ترموشیمیایی و زمان تأخیر در احتراق ترکیب (۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) هگزان دی سیانامید به صورت انتخابی مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲- ساختار تعدادی از مایعات یونی دی کاتیونی [۱۹-۱۵].

از این دسته از مایعات یونی در تولید باتری های لیتیم [۱۹]، تهیه ۲،۱- آزیدو الکل ها از اپوکسیدها [۲۰]، استریفیکاسیون استیک اسید با ۱- پنتانول [۲۱]، تبدیل آلکیل هالیدها به آلکیل آزیدها [۱۷]، نیتراسیون آروماتیک ها با [۲۲] N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و نیز به عنوان جذب کننده CO<sub>2</sub> [۲۳] استفاده شده است. در ادامه تحقیقات پیشین ما بر روی مایعات یونی [۲۴]، و با توجه به نقش آنیون پرانرژی دی سیانامید در ایجاد خاصیت انرژی و هایپرگولی، در این تحقیق سنتز ترکیباتی با محتوای انرژی بالا و تعداد آنیون پرانرژی زیاد مورد هدف قرار گرفت. در این راستا بررسی سنتز مایعات یونی پرانرژی مونوکاتیونی و دی کاتیونی ایمیدازولیوم پایه آنیون دی سیانامید و بررسی خواص ترموشیمیایی آن ها به عنوان سوخت هایپرگول مورد توجه قرار گرفت. در این پژوهش مایعات یونی ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید، ۲،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) اتان دی سیانامید، ۳،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) پروپان دی سیانامید و ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) هگزان دی سیانامید سنتز شدند.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد و تجهیزات

کلیه مواد اولیه و حلال های مصرفی جهت انجام واکنش های سنتز، شامل نقره نیترات، سدیم دی سیانامید، ۱- متیل ایمیدازول، بوتیل برمید، ۲،۱- دی کلرو اتان، ۳،۱- دی برم پروپان، ۶،۱- دی برم هگزان، تولوئن، اتیل استات، استونیتریل و استون از شرکت مرک و یا سیگما آلدریج تهیه شدند. جهت شناسایی ترکیبات سنتز شده از دستگاه NMR از نوع 300-500 MHz ساخت Buker، حلال D<sub>2</sub>O و شاهد TMS استفاده گردید. طیف های IR ترکیبات سنتز شده با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Nicolet 800 به دست آمدند. برای این منظور نمک جامد به صورت قرص ۵٪ KBr (مخلوط ۵٪ نمونه و ۹۵٪ KBr) و مایع یونی به صورت فیلمی نازک از نمونه روی سل KBr تهیه شدند. آنالیز عنصری توسط دستگاه آنالیزور CHN مدل Heraeus ساخت کشور آلمان انجام شد. برای اندازه گیری زمان تأخیر در احتراق از دوربین فیلم برداری Nikon مدل VI با قابلیت فیلم برداری با سرعت ۵۰۰ F/s استفاده گردید. پایداری حرارتی مایعات یونی سنتز شده با استفاده از دستگاه آنالیزور وزن سنجی

ذوب °C ۱۶۸ به دست آمد. مایع یونی سنتز شده با کمک اسپکتروسکوپی FT-IR و <sup>1</sup>HNMR و آنالیز CHN مورد شناسایی قرار گرفت.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz; D<sub>2</sub>O): δ(ppm): 8.63(2H, s, N-CH-N<sup>+</sup>); 7.3(4H, d, CH imidazolium); 4.62(4H, m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 3.75(6H, s, NCH<sub>3</sub>).  
FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3420, 3140, 3084, 1759, 1644, 1565, 1451, 1373, 1342, 1311, 1274, 1188, 1169, 1079, 1021, 825, 777, 762, 716, 620.  
Anal. Calcd. For C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 45.62; H, 6.13; N, 21.28%; found: C, 46.51; H, 6.03; N, 21.31%.

### ۲-۲-۳- شناسایی [MImC<sub>3</sub>.Br<sub>2</sub>], [IL III]

مایع یونی [MImC<sub>3</sub>.Br<sub>2</sub>] پس از سنتز، با کمک اسپکتروسکوپی FT-IR و <sup>1</sup>HNMR و آنالیز CHN مورد شناسایی قرار گرفت.  
<sup>1</sup>HNMR (300 MHz; D<sub>2</sub>O): δ(ppm): 8.84(2H, s, N-CH-N<sup>+</sup>); 7.3(4H, d, CH imidazolium); 4.25(4H, t, N-CH<sub>2</sub>); 3.74(6H, s, NCH<sub>3</sub>); 2.36(2H, quintet, CH<sub>2</sub>).  
FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3415, 3091, 2062, 1633, 1574, 1457, 1427, 1340, 1169, 1089, 1022, 840, 759.  
Anal. Calcd. For C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>: C, 36.09; H, 4.96; N, 15.30%; found: C, 35.96; H, 4.89; N, 15.28%.

### ۲-۲-۴- سنتز مایع یونی [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.Br<sub>2</sub>], [IL IV]

در یک بالن تک دهانه ۵۰ میلی لیتری مجهز به مگنت و سردکننده، ابتدا ۱/۶۴ گرم از ۱- متیل ایمیدازول (معادل با ۲۰ میلی مول) توزین شد و ۱۲۵ میلی لیتر تولوئن به آن اضافه گردید. سپس ۱۰ میلی مول از ۶-۱ دی برم هگزان به مخلوط واکنش افزوده شد و مخلوط فوق به مدت ۲۴ ساعت رفلکس شد. پس از گذشت این مدت زمان، تولوئن به وسیله سرریز کردن از مخلوط جدا شد و ماده روغنی حاصل ابتدا با استون و سپس با اتیل استات شسته و در خلأ خشک گردید. رسوب جامد بی رنگ ۶-۱ بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان دی برمید با نقطه ذوب °C ۱۰۹ و راندمان ۷۸٪ به دست آمد. مایع یونی سنتز شده با کمک اسپکتروسکوپی FT-IR و <sup>1</sup>HNMR و آنالیز CHN مورد شناسایی قرار گرفت.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz; D<sub>2</sub>O): δ(ppm): 9.25(2H, s, N-CH-N<sup>+</sup>); 7.67(4H, d, CH imidazolium); 4.15(4H, t, N-CH<sub>2</sub>); 3.84(6H, s, NCH<sub>3</sub>); 1.76(4H, quintet, CH<sub>2</sub>); 1.2(4H, quintet, CH<sub>2</sub>).  
FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3438, 3147, 3104, 3075, 2931, 2862, 1615, 1575, 1565, 1472, 1424, 1384, 1353, 1337, 1212, 1164, 1063, 1027, 868, 855, 746, 606, 575, 487.  
Anal. Calcd. For C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>: C, 41.19; H, 5.93; N, 13.73%; found: C, 41.07; H, 5.88; N, 13.69%.

### ۲-۲-۵- سنتز مایع یونی [Bmim.DCA], [IL V]

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۴۳۸ گرم ۱- بوتیل -۳- متیل ایمیدازولیوم برمید (معادل ۰/۰۰۲ مول) در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس ۰/۷۶۴ گرم نقره دی سیانامید (معادل با ۰/۰۴۴ مول) به آن اضافه شد. مخلوط واکنش برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به شدت هم زده شد.

حرارتی<sup>۱</sup> (TGA) مدل Pyris Diamond ساخت شرکت Perkin Elmer بررسی شد. نمونه در ظرف آلومینیومی قرار داده شد و با سرعت °C / min ۱۰ از دمای محیط تا °C ۶۰۰ حرارت داده شد. همچنین اندازه گیری رفتار حرارتی با استفاده از دستگاه کالری متر روبشی تفاضلی<sup>۲</sup> (DSC) مدل Pyris 6 ساخت شرکت Perkin Elmer، با سرعت روبش °C / min ۱۰ انجام شد.

### ۲-۲-۲- سنتز مایعات یونی مونوکاتیونی و دی کاتیونی بر پایه ایمیدازولیوم

پس از تهیه مواد اولیه و تجهیزات مورد نظر، مایعات یونی پراثری طی دو مرحله کلی سنتز شدند. مرحله نخست شامل سنتز کاتیون ایمیدازولیوم به صورت مونوکاتیونی یا دی کاتیونی از طریق واکنش چهارتایی کردن نیتروژن ایمیدازول با آلکیل هالید و آلکیل دی هالیدها و تبدیل آن به نمک یا جفت یون اولیه بوده و مرحله دوم شامل فرایند تعویض آنیون (تعویض آنیون هالیدی با آنیون پراثری دی سیانامید) است. ترکیبات ۱- بوتیل -۳- متیل ایمیدازولیوم برمید [IL I],[Bmim.Br]، ۳-۱ بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) پروپان دی برمید [IL III],[MImC<sub>3</sub>.Br<sub>2</sub>] و نمک نقره دی سیانامید به ترتیب طبق روش های استاندارد ارائه شده در منابع [۲۵]، [۲۶] و [۲۷] سنتز شدند. مراحل سنتز سایر مایعات یونی و نیز نتایج حاصل از شناسایی تمامی مایعات یونی سنتز شده، در زیر توضیح داده شده است.

### ۲-۲-۱- شناسایی مایع یونی [Bmim.Br], [IL I]

مایع یونی [Bmim]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> پس از سنتز، با کمک اسپکتروسکوپی FT-IR و <sup>1</sup>HNMR و آنالیز CHN مورد شناسایی قرار گرفت.  
<sup>1</sup>HNMR (300 MHz; D<sub>2</sub>O): δ(ppm): 0.93(3H, t, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>); 1.3(2H, m, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.86(2H, m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.7(3H, s, NCH<sub>3</sub>); 4.3(2H, t, N-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 7.44(1H, s, CH<sub>3</sub> N-CH); 7.5(1H, s, N<sup>+</sup>-CH); 8.73(1H, s, N-CH-N<sup>+</sup>).  
FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3310, 3155, 3086, 2835, 2801, 1868, 1671, 1572, 1272, 1183, 1020, 990, 828, 753, 655, 558, 615.  
Anal. Calcd. For C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Br: C, 43.85; H, 6.9; N, 12.78%; found: C, 43.83; H, 6.85; N, 12.74%.

### ۲-۲-۲- سنتز و شناسایی مایع یونی [MIm<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.Cl<sub>2</sub>], [IL II]

در یک بالن تک دهانه ۱۰۰ میلی لیتری به مخلوطی از ۱/۶۴ گرم ۱- متیل ایمیدازول (معادل با ۲۰ میلی مول) و ۱/۸۷ گرم ۲-۱ دی کلرو اتان (معادل با ۱۰ میلی مول) حلال تولوئن افزوده شد. مخلوط واکنش در سیستمی مجهز به سردکننده در دمای °C ۱۱۰ به مدت ۲۴ ساعت رفلکس شد. پس از سپری شدن این مدت زمان رسوب به دست آمده ابتدا با استون و سپس با اتیل استات شسته شد و در نهایت تحت خلأ خشک گردید. رسوب بی رنگ ۲-۱ بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) اتان دی کلرید با راندمان ۸۴٪ و دمای

1- Thermogravimetry  
2- Differential Scanning Calorimetry

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz; D<sub>2</sub>O): δ(ppm): 9.05(2H, s, N-CH-N<sup>+</sup>); 7.11(4H, d, CH imidazolium); 4.19(4H, t, N-CH<sub>2</sub>); 3.66(6H, s, NCH<sub>3</sub>); 2.28(2H, quintet, CH<sub>2</sub>). FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3442, 3148, 3093, 2236, 2190, 2134, 1632, 1575, 1459, 1425, 1314, 1166, 1022, 909, 846, 757, 622, 524. Anal. Calcd. For C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>7</sub>: C, 46.14; H, 4.67; N, 28.98%; found: C, 46.24; H, 4.59; N, 28.89%.

#### ۲-۸- سنتز مایع یونی [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>] [IL VIII]

در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۸۱۶ گرم ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) هگزان دی برمید (معادل ۰/۰۰۲ مول) در ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس ۰/۷۶۴ گرم نقره دی سیانامید (معادل با ۰/۰۴۴ مول) به آن اضافه شد. مخلوط واکنش برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به شدت هم زده شد. در پایان واکنش رسوب سبزرنگ نقره برمید فیلتر شده و مایع یونی در دمای ۷۰ °C در شرایط خلأ و مدت زمان ۳ ساعت کاملاً خشک شد. مایع یونی زرد روشن ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) هگزان دی سیانامید بدون نیاز به خالص‌سازی بیشتر سنتز شد. مایع یونی سنتز شده با کمک اسپکتروسکوپی FT-IR و <sup>1</sup>HNMR و آنالیز CHN مورد شناسایی قرار گرفت.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz; D<sub>2</sub>O): δ(ppm): 9.33(2H, s, N-CH-N<sup>+</sup>); 7.54(4H, d, CH imidazolium); 3.98(4H, t, N-CH<sub>2</sub>); 3.84(6H, s, NCH<sub>3</sub>); 1.68(4H, quintet, CH<sub>2</sub>); 1.09(4H, quintet, CH<sub>2</sub>). FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3426, 3144, 3081, 2939, 2860, 2359, 2227, 2185, 2129, 1630, 1575, 1466, 1310, 1166, 837, 750, 655, 622. Anal. Calcd. For C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>7</sub>: C, 50.51; H, 6.36; N, 25.77%; found: C, 50.41; H, 6.28; N, 25.69%.

#### ۲-۳- اندازه‌گیری زمان تأخیر در احتراق مایع یونی [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>] [IL VIII]

برای اندازه‌گیری زمان تأخیر در احتراق مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) هگزان دی سیانامید، طبق روش گزارش شده در منابع [۱۰] اقدام شد. برای این منظور در یک بشر کوچک ۲ میلی‌لیتر نیتریک اسید دود کننده سفید (WFNA) به عنوان اکسیدکننده ریخته شد. با کمک یک سرنگ شیشه‌ای، یک ریز قطره از مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) هگزان دی سیانامید (۱ میکرولیتر) به بشر حاوی اکسیدکننده اضافه شد. فرایند افزایش مایع یونی [IL VIII] به اکسیدکننده، با کمک دوربین فیلم‌برداری با قابلیت ثبت ۵۰۰ فریم در ثانیه، فیلم‌برداری شد. پس از بررسی فیلم این آزمایش زمان تأخیر در احتراق برای این مایع یونی ۳۷ میلی‌ثانیه اندازه‌گیری شد.

#### ۳- نتایج و بحث

مراحل کلی واکنش سنتز مایعات یونی پارانرژی مونو و دی ایمیدازولیوم پایه آمیون دی سیانامید در شکل (۳)، نشان داده شده است. ساختار مولکولی تمامی ترکیبات سنتز شده در این کار توسط اسپکتروسکوپی <sup>1</sup>H-NMR و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت.

در پایان واکنش، رسوب سبزرنگ نقره برمید صاف شده و مایع یونی در دمای ۷۰ °C در شرایط خلأ و مدت زمان ۳ ساعت کاملاً خشک شد. مایع یونی زرد روشن ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید بدون نیاز به خالص‌سازی بیشتر سنتز شد. مایع یونی سنتز شده با کمک اسپکتروسکوپی FT-IR و <sup>1</sup>HNMR و آنالیز CHN مورد شناسایی قرار گرفت.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz; D<sub>2</sub>O): δ(ppm): 0.88(3H, t, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>); 1.25(2H, m, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.76(2H, m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.84(3H, s, NCH<sub>3</sub>); 4.15(2H, t, N-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 7.66(1H, s, CH<sub>3</sub> N-CH); 7.73(1H, s, N<sup>+</sup>-CH); 9.08(1H, s, N-CH-N<sup>+</sup>). FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3431, 3144, 3084, 2857, 2233, 2194, 2135, 1573, 1501, 1423, 1383, 1312, 1167, 1090, 996, 947, 843, 761, 674, 622, 567. Anal. Calcd. For C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>: C, 58.51; H, 7.37; N, 34.12%; found: C, 58.42; H, 7.31; N, 34.19%.

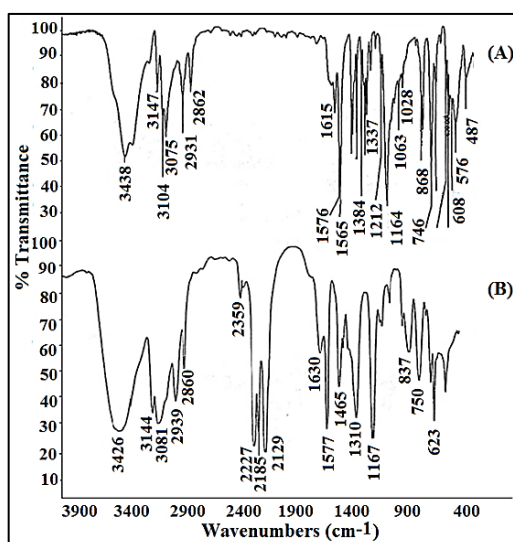
#### ۲-۶- سنتز مایع یونی [MIm<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.DCA<sub>2</sub>] [IL VII]

در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۳۸۸ گرم ۲،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) اتان دی کلرید (معادل ۰/۰۰۲ مول) در ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس ۰/۷۶۴ گرم نقره دی سیانامید (معادل با ۰/۰۴۴ مول) به آن اضافه شد. مخلوط واکنش برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به شدت هم زده شد. در پایان واکنش رسوب کرم رنگ نقره کلرید فیلتر شده و مایع یونی در دمای ۷۰ °C در شرایط خلأ و مدت زمان ۳ ساعت کاملاً خشک شد. مایع یونی زرد روشن ۲،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) اتان دی سیانامید بدون نیاز به خالص‌سازی بیشتر سنتز شد. مایع یونی سنتز شده با کمک اسپکتروسکوپی FT-IR و <sup>1</sup>HNMR و آنالیز CHN مورد شناسایی قرار گرفت.

<sup>1</sup>HNMR (300 MHz; D<sub>2</sub>O): δ(ppm): 8.45(2H, s, N-CH-N<sup>+</sup>); 7.26(4H, d, CH imidazolium); 4.43(4H, m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 3.61(6H, s, NCH<sub>3</sub>). FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3507, 3151, 3106, 2232, 2192, 2132, 1651, 1578, 1562, 1450, 1425, 1320, 1171, 1183, 1089, 1021, 909, 846, 756, 655, 622, 524. Anal. Calcd. For C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>7</sub>: C, 44.44; H, 4.97; N, 30.23%; found: C, 44.38; H, 4.87; N, 30.19%.

#### ۲-۷- سنتز مایع یونی [MIm<sub>2</sub>C<sub>3</sub>.DCA<sub>2</sub>] [IL VII]

در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۷۳۲ گرم ۳،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) پروپان دی برمید (معادل ۰/۰۰۲ مول) در ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس ۰/۷۶۴ گرم نقره دی سیانامید (معادل با ۰/۰۴۴ مول) به آن اضافه شد. مخلوط واکنش برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به شدت هم زده شد. در پایان واکنش رسوب سبزرنگ نقره برمید فیلتر شده و مایع یونی در دمای ۷۰ °C در شرایط خلأ و مدت زمان ۳ ساعت کاملاً خشک شد. مایع یونی زرد روشن ۳،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم-۱- ایل) پروپان دی سیانامید بدون نیاز به خالص‌سازی بیشتر سنتز شد. مایع یونی سنتز شده با کمک اسپکتروسکوپی FT-IR و <sup>1</sup>HNMR و آنالیز CHN مورد شناسایی قرار گرفت.



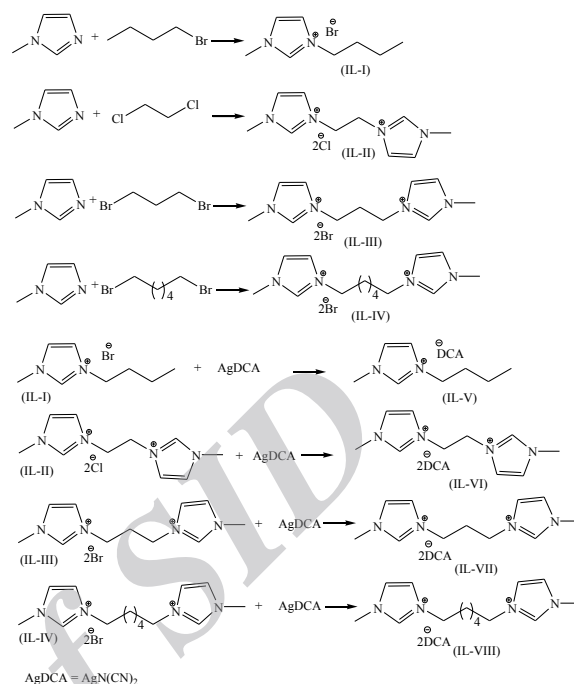
شکل ۴- طیف FT-IR مایع یونی (A) [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.Br<sub>2</sub>] و (B) [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>].

### ۳-۲- اندازه‌گیری زمان تأخیر در احتراق مایع یونی [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>] به عنوان سوخت مایع هایپرگول

پیشراشه‌های دو جزئی هایپرگول به ترکیبی از سوخت و اکسیدکننده گفته می‌شود که بعد از تماس با یکدیگر به صورت شیمیایی وارد واکنش می‌شوند و در اثر واکنش آن‌ها مقدار زیادی حرارت آزاد می‌شود که خود منجر به اشتعال خود به خودی می‌گردد. به این ترتیب نیاز به یک منبع اشتعال خارجی در مورد تجهیزاتی که با این پیشراشه‌ها کار می‌کنند حذف می‌شود. این ویژگی سبب شده تا این پیشراشه‌ها برای فضاپیماها و ماهواره‌ها مناسب باشند.

فاصله زمانی بین تماس سوخت با اکسیدکننده به عنوان زمان تأخیر در احتراق شناخته شده است که این زمان خود پارامتری است که با کمک آن می‌توان هایپرگول بودن یک پیشراشه را تعیین نمود. برای این منظور از اکسیدکننده‌های متعددی می‌توان استفاده نمود. اکسیدکننده مورد استفاده در این تحقیق نیتریک اسید دودکننده سفید (WFNA) بود. از آنجایی که واکنش بین سوخت هایپرگول و اکسیدکننده بسیار سریع اتفاق می‌افتد، برای ثبت و تعیین زمان تأخیر در احتراق استفاده از یک دوربین فیلم‌برداری با سرعت بالا اجتناب‌ناپذیر است. در این تحقیق از دوربین فیلم‌برداری با توان ثبت ۵۰۰ فریم در ثانیه استفاده شد. در شکل (۵) تصاویر انتخابی از لحظه تماس مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم ۱- ایل) هگزان دی سیانامید [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>] با نیتریک اسید دود کننده سفید نشان داده شده است. پس از بررسی فیلم آزمایش، مدت زمان تأخیر در احتراق برای این مایع یونی ۳۷ میلی‌ثانیه اندازه‌گیری شد. طبق نتایج ارائه شده در منابع [۲۹]، برای اینکه بتوان یک مایع یونی را هایپرگول به حساب آورد باید زمان تأخیر در احتراق آن کمتر از ۵۰ میلی‌ثانیه باشد. اگرچه زمان اندازه‌گیری شده برای تأخیر در احتراق این مایع یونی در مقایسه با هیدرازین بالاتر است، اما زمان تأخیر در

همچنین درصد عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن موجود در مایعات یونی سنتز شده با استفاده از آنالیز CHN تعیین شد. تمامی داده‌های به دست آمده مطابق با مقادیر مورد انتظار ترکیبات بوده است.



شکل ۳- مراحل کلی سنتز مایعات یونی پراثری مونی و دی N- متیل ایمیدازولیوم بر پایه آنیون دی سیانامید.

### ۳-۱- بررسی طیف FT-IR مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم ۱- ایل) هگزان دی سیانامید [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>]

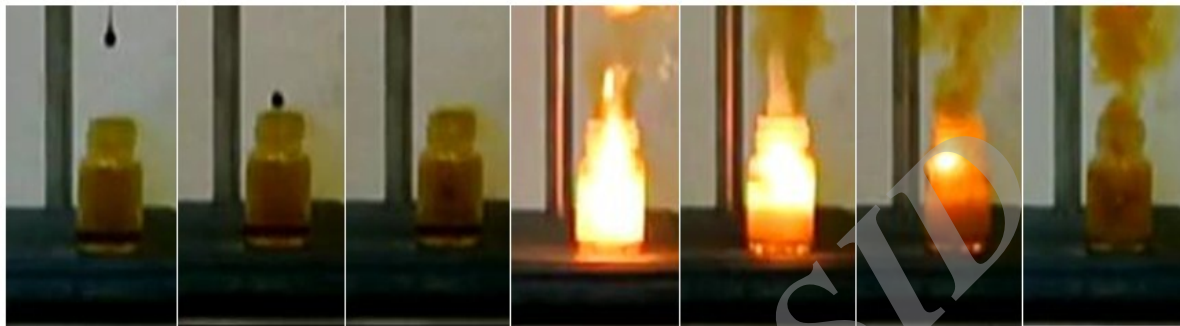
در مرحله تعویض آنیون، ساختار کاتیونی هیچ‌گونه تغییری پیدا نمی‌کند و تنها آنیون دی سیانامید جایگزین هالید می‌گردد. از آنجایی که آنیون دی سیانامید فاقد هیدروژن قابل تشخیص در طیف <sup>1</sup>H-NMR است، در این مرحله برای تأیید سنتز مایع یونی پراثری حاوی آنیون دی سیانامید تنها از آنالیز FTIR استفاده شد.

به طور کلی آنیون دی سیانامید دارای سه پیک شاخص در طیف FTIR است [۲۸]. پیک مربوط به پیوند C ≡ N کششی نامتقارن در حدود ناحیه ۲۱۲۵ cm<sup>-1</sup> و پیوند C ≡ N کششی متقارن در حدود ناحیه ۲۲۲۵ cm<sup>-1</sup> و پیک مربوط به پیوندهای کششی متقارن و نامتقارن C-N در ناحیه ۲۱۸۵ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شوند. در شکل (۴) طیف FTIR مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم ۱- ایل) هگزان دی سیانامید قبل (نمودار A) و بعد از مرحله تعویض آنیون (نمودار B) نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل (۴) پیداست، بعد از تعویض آنیون برمید در [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.Br<sub>2</sub>] با آنیون دی سیانامید، و سنتز مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم ۱- ایل) هگزان دی سیانامید [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>]، در محدوده ۲۲۲۷-۲۱۲۹ cm<sup>-1</sup> سه پیک شاخص مربوط به آنیون دی سیانامید ظاهر شده است.

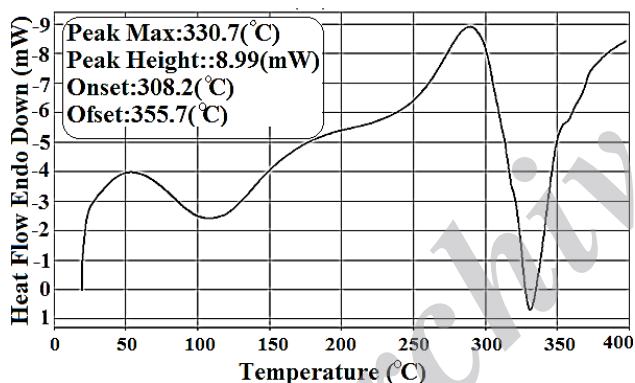
### ۳-۳- بررسی خواص حرارتی مایع یونی [IL-VIII][MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>]

به منظور مطالعه خواص حرارتی مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان دی سیانامید [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>] از منحنی‌های TG، DTG و DSC استفاده شد. به منظور تحلیل سینتیکی، داده‌های دستگاه‌های ذکر شده به صورت خروجی اکسل استخراج گردیدند. ترموگرام‌های TG، DTG و DTA مربوط به این مایع یونی در شکل (۶) نشان داده شده است.

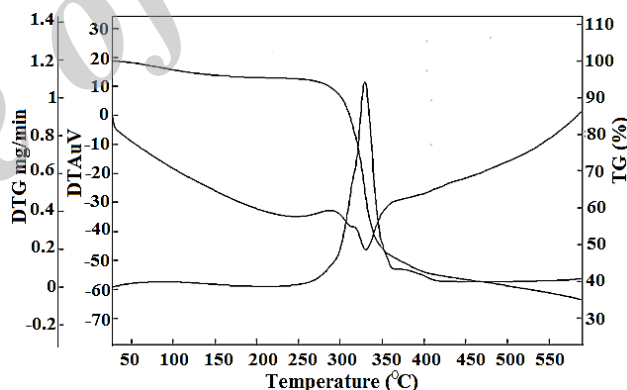
احتراق ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان دی سیانامید [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>] در محدوده زمانی مربوط به مایعات یونی هایپرگول قرار دارد. علاوه بر این زمان تأخیر در احتراق این مایع یونی در مقایسه با دیگر مایعات یونی پایه آنیون دی سیانامید و نیتروسیانامید [۱۰ و ۱۲]، که در جدول (۱) ارائه شده است، بسیار مناسب است. بنابراین به روشنی می‌توان دریافت که این ترکیب از خاصیت هایپرگولیکی بسیار خوبی برخوردار است.



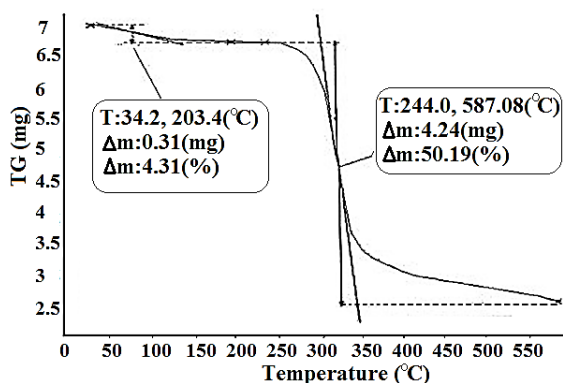
شکل ۵- تصاویر ثبت‌شده توسط دوربین با سرعت بالا از واکنش مایع یونی [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>] با نیتریک اسید دود کننده سفید به منظور تعیین زمان تأخیر در احتراق (ID).



شکل ۷- منحنی DSC مایع یونی [IL VIII][MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>].



شکل ۶- ترموگرام‌های TG، DTG و DTA مایع یونی [IL VIII][MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>].



شکل ۸- تفسیر کلی منحنی TG مایع یونی [IL VIII][MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>].

همچنین منحنی DSC این مایع یونی در شکل (۷) ارائه گردیده است. اندازه‌گیری غیر هم دمای تجزیه مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان دی سیانامید، در نمونه‌ای به وزن ۰.۴ mg، با سرعت افزایش دمای ۱۰ °C و محدوده دمایی ۳۰-۶۰۰ °C صورت گرفت. در شکل (۸)، منحنی TGA مربوط به این مایع یونی و در شکل (۹) منحنی DTG مربوط به آن نشان داده شده است. چکیده نتایج حاصل از تفسیر DTG در جدول (۲) ارائه گردیده است.

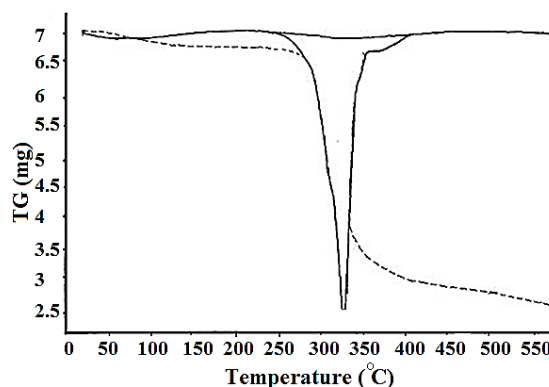
همان طور که از نتایج جدول (۳) دریافت می‌شود، به طور کلی مایعات یونی ایمیدازولیوم دی کاتیونی در مقایسه با مایعات یونی ایمیدازولیوم مونو کاتیونی از پایداری حرارتی ( $T_d$ ) بالاتری برخوردار هستند. به طوری که حتی در مورد مایع یونی ردیف ۴ که مانند مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان دی سیانامید (ردیف ۸) سنتز شده در این پروژه، دارای آنیون دی سیانامید است، به دلیل مونو کاتیونی بودن از دمای تجزیه حرارتی پایین تری برخوردار است. علاوه بر این با مقایسه دمای تجزیه حرارتی مایعات یونی مونو کاتیونی (ردیف‌های ۱، ۲ و ۳ و ۴)، به روشنی می‌توان دریافت که دمای تجزیه حرارتی این دسته از مایعات یونی در

رنج دمایی  $145^{\circ}\text{C}$  تا  $220^{\circ}\text{C}$  است که در تعیین این دما، آنیون نقش بسیار مهمی بر عهده دارد به طوری که مایع یونی مونو کاتیونی دارای آنیون دی سیانامید (ردیف ۴) در مقایسه با سایر مایعات یونی مونو کاتیونی از دمای تجزیه حرارتی بالاتری برخوردار است [۳۰ و ۳۱]. در مورد مایعات یونی دی کاتیونی، ایجاد تغییر در تعداد کربن زنجیره آلکیل بین دو حلقه ایمیدازولیوم، به شدت بر روی پایداری حرارتی مایع یونی تأثیر می‌گذارد [۳۲]. با مقایسه دمای تجزیه حرارتی مایعات یونی ردیف‌های ۵، ۶ و ۷ می‌توان دریافت که با افزایش طول زنجیر کربنی آلکیل، پایداری حرارتی کاهش می‌یابد. همچنین با مقایسه دمای تجزیه حرارتی مایع یونی  $\text{MIm}_2\text{C}_6(\text{NO}_3)_2$  (ردیف ۷) و مایع یونی  $\text{MIm}_2\text{C}_6\text{.DCA}_2$  سنتز شده در این پروژه (ردیف ۸)، به روشنی می‌توان دریافت که در مورد مایعات یونی که دارای کاتیون یکسان هستند، آنیون نقش بسیار مهمی در دمای تجزیه حرارتی و پایداری آن‌ها بر عهده دارد. به طوری که مایع یونی ۷ با زنجیره شش کربنی و آنیون  $\text{NO}_3^-$  با دمای تجزیه حرارتی  $310^{\circ}\text{C}$ ، از پایداری حرارتی کمتری نسبت به مایع یونی  $\text{MIm}_2\text{C}_6\text{.DCA}_2$  با دمای تجزیه حرارتی  $328^{\circ}\text{C}$  برخوردار است. از آنجایی که در این دو ترکیب کاتیون کاملاً یکسان است، بنابراین تفاوت مشاهده شده در دمای تجزیه حرارتی این دو مایع یونی را می‌توان به تفاوت در آنیون آن‌ها نسبت داد به طوری که مایع یونی سنتز شده در این پروژه به دلیل وجود آنیون دی سیانامید از دمای تجزیه حرارتی بالاتری برخوردار است.

آنالیز گرماسنج پویشی تفاضلی مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان دی سیانامید، در نمونه‌ای به وزن  $4/04\text{ mg}$ ، با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و در محدوده دمایی  $400^{\circ}\text{C}$ -۲۵ صورت گرفت. نتایج حاصل از تفسیر آنالیز DSC در جدول (۴) ارائه گردیده است.

جدول ۴- نتایج حاصل از آنالیز DSC مایع یونی [IL VIII]  $[\text{MIm}_2\text{C}_6\text{.DCA}_2]$

وزن نمونه (mg)	گرماي تجزیه (J/g)	دمای پیک بیشینه ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای شروع (T onset) ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای خاتمه (T offset) ( $^{\circ}\text{C}$ )
۷/۰۴	-۵۳۵/۷۰	۳۳۰	۳۰۸	۳۵۵



شکل ۹- نتایج حاصل از منحنی DTG مایع یونی  $[\text{IL VIII}][\text{MIm}_2\text{C}_6\text{.DCA}_2]$

جدول ۲- نتایج حاصل از آنالیز DTG مایع یونی [IL VIII]  $[\text{MIm}_2\text{C}_6\text{.DCA}_2]$

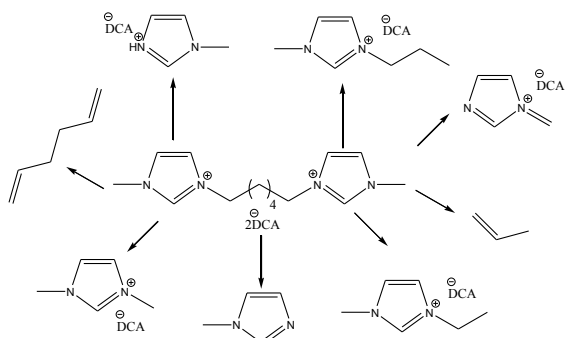
وزن نمونه (mg)	گرماي تجزیه (J/g)	دمای پیک بیشینه $T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای شروع (T onset) ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای خاتمه (T offset) ( $^{\circ}\text{C}$ )
۷/۰۴	-۵۳۵/۷	۳۲۸	۳۱۱	۳۴۷

طبق بررسی نتایج حاصل از منحنی‌های TG و DTG که در جدول (۲) ارائه شده است، دمای تجزیه مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان دی سیانامید  $328/5^{\circ}\text{C}$  است. دمای تجزیه تعدادی از مایعات یونی مونو کاتیونی و دی کاتیونی در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول ۳- مقایسه دمای تجزیه ( $T_d$ ) برخی از مایعات یونی دی کاتیونی و مونو کاتیونی.

ردیف	مایع یونی	$T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	مرجع
۱		۱۴۵	[۳۰]
۲		۱۸۵	[۳۰]
۳		۱۹۷	[۳۰]
۴		۲۲۰	[۳۱]
۵		۳۰۰	[۳۲]
۶		۳۰۵	[۳۲]
۷		۳۱۰	[۳۲]
۸		۳۲۸	تحقیق حاضر





شکل ۱۰- ساز و کار پیشنهادی تخریب مایع یونی [MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>] [IL VIII]

#### ۴- نتیجه‌گیری

از آنجایی که مایعات یونی پایه ایمیدازول در مقایسه با سایر مایعات یونی از پایداری نسبتاً بالایی برخوردارند، سنتز این دسته از مایعات یونی در این تحقیق مدنظر قرار گرفت. از طرف دیگر آنیون دی سیانامید به دلیل برخورداری از سطح انرژی بالا و نقش آغازگری در اشتعال خودبه‌خودی مایعات یونی هاپرگول، به عنوان آنیون مطلوب انتخاب شد. بر همین اساس، مایعات یونی ۱- بوتیل -۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید، ۲،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) اتان دی سیانامید، ۳،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) پروپان دی سیانامید و ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان دی سیانامید طراحی و سنتز شدند. در مورد سوخت‌های هاپرگول گرانروی، چگالی و نقطه ذوب فاکتورهای مهمی به شمار می‌آیند، به همین خاطر از بین مایعات یونی سنتز شده، مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان دی سیانامید به دلیل احتمال دارا بودن گرانروی کمتر، دمای ذوب کمتر و نیز چگالی بیشتر برای آنالیز حرارتی و بررسی واکنش هاپرگولیک انتخاب شد. تجزیه این مایع یونی طی یک مرحله و در دمای ۳۱۱ °C آغاز گردید و در دمای ۳۴۷ °C به پایان رسید. دمای پیک بیشینه برای این مایع یونی، ۳۳۰ °C بود. مقایسه دمای تجزیه حرارتی این مایع یونی با برخی از مایعات یونی مونو کاتیونی حاوی کاتیون ایمیدازولیوم نشان داد که این ترکیب همان‌طور که انتظار می‌رود از پایداری حرارتی بالاتری نسبت به مایعات یونی مونو کاتیونی برخوردار است. همچنین مقایسه دمای تجزیه حرارتی این مایع یونی با مایع یونی ۲،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) اتان دی سیانامید (MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) که از نظر ساختاری تنها در آنیون با یکدیگر متفاوت هستند، نشان داد که وجود آنیون دی سیانامید باعث افزایش پایداری حرارتی مایع یونی می‌شود. علاوه بر این، آنالیز DSC این مایع یونی نشان‌دهنده تجزیه گرمازا این ترکیب است. بنابر این می‌توان این مایع یونی را یک ترکیب پرانرژی به شمار آورد. زمان تأخیر در احتراق مایع یونی مورد مطالعه ۳۷ ms اندازه‌گیری شد. این زمان در مقایسه با برخی از مایعات یونی ایمیدازولیوم، بسیار مناسب است. به این ترتیب، مایعات یونی پایه ایمیدازولیوم به ویژه مایعات یونی دیمر، به دلیل سنتز آسان، محتوای انرژی بالا و پایداری حرارتی

با دقت در شکل (۷) می‌توان دریافت که مایع یونی MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub> در بازه دمایی ۲۸۰-۴۰۰ °C دچار یک فرایند گرمازا می‌شود. این فرایند در دمای ۳۳۰ °C رخ می‌دهد. با مقایسه این دما با دمای T<sub>h</sub> به دست آمده از منحنی TG، می‌توان این فرایند را همان فرایند تجزیه حرارتی در نظر گرفت. زیرا طبق منحنی TG مایع یونی IL VIII در حدود دمای ۳۲۸/۵ °C دچار فرایند تجزیه می‌شود. به این ترتیب نتایج حاصل از آنالیز DSC، به درستی نتایج حاصل از آنالیز TG را تأیید می‌کنند. از آنجایی که ΔH این فرایند منفی است، به وضوح می‌توان دریافت که این فرایند تجزیه گرمازا بوده و در اثر تجزیه مایع یونی IL VIII مقدار زیادی گرما آزاد می‌شود و به همین خاطر مایع یونی مورد آنالیز را می‌توان یک ترکیب پرانرژی محسوب نمود. از طرفی مقایسه دمای تجزیه مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان دی سیانامید (MIm<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.DCA<sub>2</sub>) با مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان نیترات (ردیف ۷ از جدول (۳)) تأیید می‌کند که در مورد مایعات یونی با کاتیون یکسان، حضور آنیون دی سیانامید باعث افزایش دمای تجزیه حرارتی آن مایع یونی می‌شود.

فهم دقیق میزان پایداری مایعات یونی از جمله عوامل مهم و تأثیرگذار در فرایند های ذخیره‌سازی، حمل‌ونقل مایعات یونی و به ویژه مایعات یونی پرانرژی به شمار می‌رود. معمولاً مایعات یونی پروتیک که در ساختار کاتیونی خود، پیوند هیدروژنی دارند از لحاظ حرارتی ناپایدار می‌باشند زیرا به‌سادگی از طریق انتقال هیدروژن به آنیون خنثی می‌شوند. گونه‌های خنثی می‌توانند تبخیر شده و باعث تغییر ساختار مایع یونی و تغلیظ فاز بخار از طریق واکنش‌های اسیدی و بازی شوند. مایعات یونی حاوی کاتیون‌های ایمیدازولیوم بدون پروتون که نیتروژن موجود در ساختارشان با گروه‌های مختلفی استخلاف‌دار شده است، نسبت به کاتیون‌های ایمیدازولی بدون استخلاف پایداری بیشتری را از خود نشان می‌دهند.

با قرار دادن یک شناساگر یون در خروجی دستگاه DSC و محاسبه جرم یون‌ها، به راحتی می‌توان محصولات گازی حاصل از تجزیه حرارتی مایعات یونی را شناسایی کرد و با کمک آن ساز و کار تجزیه را تعیین نمود. در سال ۲۰۱۱ رفتار حرارتی و ساز و کار تخریب مایع یونی ۱- بوتیل -۳- متیل ایمیدازولیوم برمید بر اساس روش ذکر شده مورد بررسی قرار گرفت [۳۳]. با توجه به عدم دسترسی به دستگاه DSC با مشخصات یادشده، ساز و کار پیشنهادی برای تخریب مایع یونی مشابه موارد گزارش شده در منبع [۳۳] پیشنهاد گردید. در شکل (۱۰) ساز و کار احتمالی تجزیه حرارتی مایع یونی ۶،۱- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم -۱- ایل) هگزان دی سیانامید نشان داده شده است. در تجزیه حرارتی این مایع یونی انتظار می‌رود که ابتدا پیوند آنیون‌های دی سیانامید با کاتیون مربوطه شکسته شود و بعد از آن ساختار کاتیونی تجزیه گردد. پیش‌بینی می‌شود که در اثر تخریب کاتیون، ساختار ایمیدازولی تشکیل شود که خود می‌تواند با آنیون دی سیانامید پیوند دهد. در نهایت این ترکیبات نیز در اثر حرارت به اجزاء کوچک‌تری شکسته می‌شوند.

- [18] Li, S.; Feng, G.; Cummings, P. T. "Interfaces of Dicationic Ionic Liquids and Graphene: a Molecular Dynamics Simulation Study"; *J. Phys.: Condens. Matter*. 2014, 26, 284106.
- [19] Zhang, Z. X.; Zhou, H. Y.; Yang, L.; Tachibana, H.; Kamijima, K.; Xu, J. "Asymmetrical Dicationic Ionic Liquids Based on Both Imidazolium and Aliphatic Ammonium as Potential Electrolyte Additives Applied to Lithium Secondary Batteries"; *Electrochimica Acta* 2008, 53, 4833-4838.
- [20] Mombani, G. B.; Kiasat, A. R.; Mahmoodi Hashemi, M. "Synthesis, Characterization and Application of Magnetic Room Temperature Dicationic Ionic Liquid as an Efficient Catalyst for the Preparation of 1,2-Azidoalcohols"; *J. Mol. Liq.* 2013, 183, 14-19.
- [21] Zhao, D.; Liu, M.; Zhang, J.; Li, J.; Ren, P. "Synthesis, Characterization, and Properties of Imidazole Dicationic Ionic Liquids and Their Application in Esterification"; *Chem. Eng. J.* 2013, 221, 99-104.
- [22] Wang, P. C.; Lu, M. "Regioselectivity Nitration of Aromatics with  $N_2O_5$  in PEG-Based Dicationic Ionic Liquid"; *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 1452-1455.
- [23] Li, S.; Zhao, W.; Feng, G.; Cummings, P. T. "A Computational Study of Dicationic Ionic Liquids/ $CO_2$  Interfaces"; *Langmuir* 2015, 31, 2447-2454.
- [۲۴] فارغی علمداری، رضا و قربانی زمانی، فائزه. "سنترز و بررسی رفتار حرارتی مایعات یونی هایپرگول جدید با پایه کاتیون ایمیدازولیوم و آنیون دی سیانامید" *مجله علمی پژوهشی مواد پراورزی*، سال دهم، شماره ۳، صفحه ۱۳، ۱۳۹۴.
- [25] Fusheng, L.; Zhuo, L.; Shitao, Y.; Xiaoping, G. "A New Route to Recover Biphenols and Dimethyl Carbonate from Waste polycarbonate in Ionic Liquids"; *College of Chemical Engineering, Qingdao university of science and Technology, Qingdao 266042, China.* 2009, 11-14.
- [26] Nachtigall, F. M.; Corilo, Y. E.; Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Morgon, N. H.; Dupont, J.; Eberlin, N. "Multiply Charged (Di-)Radicals"; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2007, 47, 151-154.
- [27] Papaiconomou, N.; Salminen, J.; Lee, J. M.; Prausnitz, J. M. "Polymerization of the New Double-Charged Monomer Bis-1,3(N,N,N-Trimethyl Ammonium Dicyanamide)-2-Propyl Methacrylate and Ionic Conductivity of the Novel Poly Electrolytes"; *Polym. Adv. Technol.* 2009.
- [28] Sanchez, L. C.; Espel, J. R.; Onink, F.; Meindersma, G. W.; de Haan, A. B. "Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquid"; *J. Chem. Eng. Data* 2009, 54, 2803-2812.
- [29] Zhang, Q.; Shreeve, J. M. "Energetic Ionic Liquids as Explosives and Propellant Fuels: A New Journey of Ionic Liquid Chemistry"; *Chem. Rev.* 2014, 114, 10527-10574.
- [30] Anderson, J. L.; Rongfang, D.; Arkady, E.; Armstrong, D. W. "Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids"; *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 593-604.
- [31] Asumana, C.; Yu, G.; Li, X.; Zhao, G.; Liu, G.; Chen, X. "Extractive Desulfurization of Fuel Oils with Low-Viscosity Dicyanamide-Based Ionic Liquids"; *Green Chem.* 2010, 12, 2030-2037.
- [32] Shirota, S.; Mandai, T.; Fukazawa, H.; Kato, T. "Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: Liquid Density, Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity"; *J. Chem. Eng. Data*. 2011, 56, 2453-2459.
- [33] Chambreau, S. D.; Boatz, J. A.; Vaaghjiani, G. L.; Koh, C.; Kostko, O.; Golan, A.; Leone, S. R. "Thermal Decomposition Mechanism of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bromide Ionic Liquid"; *J. Phys. Chem. A*. 2012, 116, 5867-5876.

خوب این قابلیت را دارند که به عنوان سوخت هایپرگول جدید مورد بررسی قرار گیرند.

## مراجع

- [1] Clark, J. D. "Ignition! An Informal History of Liquid Rocket Propellants"; Rutgers University Press, New Brunswick, NJ, 1972.
- [2] Kurt, R.; Havenor, B.; Hornung, S. D. "Hypergol Systems: Design, Buildup, and Operation"; NSTC Course 055, January 6, 2006.
- [3] Smiglak, M.; Metlen, A.; Rogers, R. D. "The Second Evolution of Ionic Liquids: from Solvents and Separations to Advanced Materials-Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook"; *Accounts Chem. Res.* 2007, 40, 1182 - 1192.
- [4] Earle, M. J.; Seddon, K. R. "Ionic Liquids, Green Solvents for the Future"; *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 1391-1398.
- [5] Rogers, R. D.; Seddon, K. R.; Volkov, S. "Green Industrial Applications of Ionic Liquids Springer"; New York, 2003.
- [6] Rogers, R. D.; Seddon, K. R. "Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects"; American Chemical Society, Washington, DC, 2003 (ACS Symposium Series 856).
- [7] Brennecke, J. F.; Rogers, R. D.; Seddon, K. R. "Ionic Liquids Not Just Solvents Any More"; Washington, DC (ACS Symposium Series 975).
- [8] Drake, G.; Hawkins, T.; Brand, A.; Hall, L.; McKay, M.; Vij, A.; Ismail, I. "Energetic, Low-Melting Salts of Simple Heterocycles Propellants" *Propellant, Explos., Pyrotech.* 2003, 28, 174-180.
- [9] Chambreau, S.; Schneider, S.; Rosander, M.; Hawkins, T.; Gallegos, C.; Pastewait, M.; Vaghjiani, G. "Fourier Transform Infrared Studies in Hypergolic Ignition of Ionic Liquids"; *J. Phys. Chem. A*. 2008, 112, 7816-7824.
- [10] Schneider, S.; Hawkins, T.; Rosander, M.; Vaghjiani, G.; Chambreau, S.; Drake, G. "Ionic Liquids as Hypergolic Fuels"; *Energy Fuels* 2008, 22, 2871-2872.
- [11] Harris, S. R. "Some Salts of Nitrocyamide and their Efficiency as Primary Explosives"; *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 2302 - 2305.
- [12] He, L.; Tao, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. "Nitrocyamide-Based Ionic Liquids and Their Potential Applications as Hypergolic Fuels"; *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 5736 - 5743.
- [13] Klapötke, T. M.; Holl, G. "The Greening of Explosives and Propellants Using High-Energy Nitrogen Chemistry"; *Green Chem.* 2001, 43, 3-75.
- [14] Gao, H.; Joo, Y.; Twamley, H.; Zhou, B.; Shreeve, Z. "Hypergolic Ionic Liquids with the 2,2-Dialkyltriazanium Cation"; *Angew. Chem.* 2009, 48, 2792-2795.
- [15] Haddad, B.; Villemin, D.; Belarbi, E. H.; Bar, N.; Rahmouni, M. "New Dicationic Piperidinium Hexafluorophosphate ILs, Synthesis, Characterization and Dielectric Measurements"; *Arab. J. Chem.* 2014, 7, 781-787.
- [16] Zhang, Z.; Yang, L.; Luo, S.; Tian, M.; Tachibana, K.; Kamijima, K. "Ionic Liquids Based on Aliphatic Tetraalkylammonium Dications and TFSI Anion as Potential Electrolytes"; *J. Power Sources* 2007, 167, 217-222.
- [17] Jadhav, A.; Kim, H. "Short Oligo (Ethylene Glycol) Functionalized Imidazolium Dicationic Room Temperature Ionic Liquids: Synthesis, Properties, and Catalytic Activity in Azidation"; *Chem. Eng. J.* 2012, 200, 264-274.