



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه  
گاوزنگ - زنجان



سازماندهی ساختاری نانو مقیاس، ترمودینامیک و دینامیک  
مایع یونی ۱- هگزیل-۳و۲- دی متیل ایمیدازولیوم-  
بیس (فلوئوروسولفونیل) ایمید و مخلوط آن با استونیتریل:  
مطالعه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

لیلا توحیدی فر

استاد راهنما: دکتر محمدحسین کوثری

شهریور ۱۳۹۳

تقدیم به پدر عزیزم.....

که در اوج آسمان هست

و

تقدیم به مادر مهربانم.....

به پاس زحمات بی دریغش

## مشکر و قدردانی

در ابتدا بر خود فرض می‌دانم که از تلاش‌ها و زحمات بی‌دریغ خانواده دلسوز و مهربانم که با حمایت‌های همه‌جانبه، بنده را در راه رسیدن به اهداف خودیاری نمودند تا مسیر صعود به قله‌های علم و دانش بر ایمن هموارتر گردد، تقدیر و تشکر نمایم.

به راستی یویابی، ترقی و تعالی، مدیون و مرهون انسان‌های فریخته، آگاه و خردمندی است که همواره در اندیشه‌شان، خرسندی حق تعالی و پرورش مقام والای انسانی بوده است. لذا به مناسبت تلاش‌های صادقانه اساتذراهنمای کرانه‌درم جناب آقای دکتر محمد حسین کوشی، صمیمانه از ایشان تقدیر و تشکر می‌نمایم و از درگاه ایزد منان توفیق روزافزونشان را در تمامی عرصه‌ها مسئلت دارم.

پسچنین از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو نهاد ریاست جمهوری به جهت حمایت از این پروژه نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

## چکیده

در این پایان‌نامه از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای مطالعه خواص ترمودینامیکی، دینامیکی و ساختاری مایع یونی ۱-هگزیل-۳و۲-دی‌متیل‌ایمیدازولیوم-بیس (فلوئوروسولفونیل)‌ایمید [FS][C<sub>6</sub>mmim]، و استونیتریل در حالت خالص و مخلوط‌های دوتایی آن‌ها استفاده شده است تا به تاثیر افزایش استونیتریل بر خواص مایع یونی پی برده شود. شبیه‌سازی‌ها در مجموعه آماری  $NpT$  نوزه- هوور، در دماهای مختلف، فشار ۱ اتمسفر و گام زمانی ۱ فمتوثانیه انجام شدند. کمیت‌هایی نظیر میانگین مربع جابجایی، ضرایب نفوذ، هدایت یونی، توابع توزیع شعاعی و هم‌چنین کمیت‌های ترمودینامیکی مانند چگالی، حجم مولی، ضریب انبساط حرارتی هم فشار، آنتالپی تبخیر مولی و چگالی انرژی جاذبه‌ای مطالعه شدند. خواص محاسبه شده با مقادیر تجربی و با تاثیر استونیتریل بر رفتار دینامیکی مایع یونی تعیین شده به صورت تجربی در توافق بود. شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهند که افزایش استونیتریل، ضرایب نفوذ کاتیون و آنیون و نیز هدایت یونی مایع یونی را افزایش می‌دهد. این امر منجر به بهبود رفتار دینامیکی این مایع یونی در حضور استونیتریل می‌شود. هم‌چنین پدیده تفکیک نانومقیاس مناطق قطبی- غیرقطبی با نمایش گرافیکی جعبه شبیه‌سازی توسط نرم افزار گرافیک مولکولی Rasmol مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بخش نشان داد که در مایع یونی، زنجیرهای آلکیل جانبی با یکدیگر برهم‌کنش داشته و تشکیل مناطق غیر قطبی را می‌دهند که مجزا از مناطق قطبی (حلقه ایمیدازولیوم و آنیون) بوده و ابعاد این مناطق در حدود ۲-۱ نانومتر تخمین زده می‌شود. در مخلوط دوتایی مایع یونی- استونیتریل، مولکول‌های استونیتریل به عنوان پلی بین نواحی مجزای قطبی- غیرقطبی قرار می‌گیرند.

**کلمات کلیدی:** شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، مایع یونی، ضریب نفوذ، تابع توزیع شعاعی، میانگین مربع جابجایی، هدایت یونی، تفکیک نانومقیاس

# فهرست مطالب

## فصل اول: مقدمه‌ای بر مایعات یونی

۱	مقدمه.....
۲	۱-۱- تاریخچه‌ی مایعات یونی.....
۴	۲-۱- ویژگی‌های مایعات یونی.....
۵	۱-۲-۱- خواص قابل تنظیم.....
۵	۲-۲-۱- فشار بخار پایین.....
۵	۳-۲-۱- انحلال پذیری.....
۶	۴-۲-۱- محدوده وسیع کارایی در فاز مایع.....
۶	۵-۲-۱- گرانروی.....
۷	۶-۲-۱- هدایت یونی.....
۸	۷-۲-۱- چگالی.....
۹	۸-۲-۱- پایداری الکتروشیمیایی.....
۹	۳-۱- کاربردهای مایعات یونی.....
۹	۱-۳-۱- استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال.....
۱۰	۲-۳-۱- استفاده از مایعات یونی در ابزارهای الکتروشیمیایی.....
۱۱	۴-۱- اثر ناخالصی بر مایعات یونی.....
۱۳	۵-۱- سامانه‌های مورد مطالعه در این تحقیق.....
۱۹	مراجع فصل اول.....

## فصل دوم: مبانی شبیه سازی دینامیک مولکولی

مقدمه.....	۲۵
۱-۲- شبیه سازی های دینامیک مولکولی.....	۲۶
۱-۱-۲- دینامیک نیوتنی.....	۲۷
۲-۱-۲- انتگرال گیری از معادله نیوتن.....	۲۸
۳-۱-۲- مراحل کلی شبیه سازی دینامیک مولکولی.....	۳۱
۴-۱-۲- شرایط مرزی دوره ای.....	۳۵
۵-۱-۲- شعاع قطع و قرارداد نزدیک ترین تصویر.....	۳۷
۶-۱-۲- تعیین خواص ترمودینامیکی.....	۳۸
۷-۱-۲- محاسبه خواص انتقالی.....	۴۱
۸-۱-۲- انواع مجموعه ها در شبیه سازی دینامیک مولکولی.....	۴۲
۹-۱-۲- روش جمع اوالد.....	۴۴
۱۰-۱-۲- تابع توزیع شعاعی.....	۴۵
مراجع فصل دوم.....	۴۸

## فصل سوم: نتایج شبیه سازی مایع یونی [FSI][C<sub>6</sub>mmim] در حالت خالص و مخلوط آن با استونیتریل

مقدمه.....	۵۰
۱-۳- تهیه ساختار اولیه.....	۵۱
۲-۳- انتخاب میدان نیرو.....	۵۳
۳-۳- جزییات شبیه سازی دینامیک مولکولی.....	۵۵

۵۷	۳-۴- نتایج حاصل از شبیه سازی.....
۵۷	۳-۴-۱- چگالی و حجم مولی.....
۶۰	۳-۴-۲- ضریب انبساط حرارتی.....
۶۲	۳-۴-۳- انتالپی تبخیر مولی و چگالی انرژی جاذبه ای.....
۶۵	۳-۴-۴- محاسبه میانگین مربع جابجایی (MSD).....
۷۲	۳-۴-۵- محاسبه ضریب نفوذ.....
۷۵	۳-۴-۶- محاسبه هدایت یونی.....
۷۷	۳-۴-۷- مطالعه اثر اندازه سامانه بر خواص ترمودینامیکی و دینامیکی استونیتریل.....
۸۱	۳-۴-۸- توابع توزیع شعاعی و بررسی های ساختاری.....
۹۵	۳-۵- نتیجه گیری پایانی.....
۹۶	۳-۵-۱- نتایج حاصل از محاسبه خواص ترمودینامیکی.....
۹۷	۳-۵-۲- نتایج حاصل از مطالعات دینامیکی.....
۹۸	۳-۵-۳- نتایج حاصل از بررسی توابع توزیع شعاعی.....
۱۰۱	مراجع فصل سوم.....
۱۰۳	پیوست ۱: پارامترهای میدان نیرو برای کاتیون مورد مطالعه در این کار پژوهشی.....
۱۰۵	پیوست ۲: پارامترهای میدان نیرو برای آنیون مورد مطالعه در این کار پژوهشی.....
۱۰۷	پیوست ۳: پارامترهای میدان نیرو برای استونیتریل در این کار پژوهشی.....



## فهرست جداول

- جدول ۱-۲- مقادیر گرانیروی ( $\text{mPa s}$ ) و هدایت یونی ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) مایعات یونی بر پایه آنیون  $[\text{FSI}]^-$  و  $[\text{NTf}_2]^-$  ..... ۱۶
- جدول ۱-۳- تعداد جفت یون‌ها/مولکول‌ها و تعداد کل اتم‌های جعبه شبیه‌سازی برای سامانه‌های مورد مطالعه شامل  $[\text{C}_6\text{mmim}][\text{FSI}]$  و استونیتریل ..... ۵۲
- جدول ۲-۳- مقادیر چگالی ( $\text{g cm}^{-3}$ ) در دماهای مختلف برای مایع یونی  $[\text{C}_6\text{mmim}][\text{FSI}]$ ، استونیتریل و مخلوط آن‌ها در کسرهای مولی مختلف ..... ۵۸
- جدول ۳-۳- مقادیر حجم مولی ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) در دماهای مختلف برای مایع یونی  $[\text{C}_6\text{mmim}][\text{FSI}]$  و استونیتریل در حالت خالص و مخلوط آن‌ها ..... ۶۰
- جدول ۳-۴- مقادیر ضریب انبساط حرارتی،  $\alpha_p$ ، ( $\text{K}^{-1} \times 10^{-4}$ ) مایع یونی  $[\text{C}_6\text{mmim}][\text{FSI}]$  و استونیتریل در حالت خالص و مخلوط آن‌ها ..... ۶۱
- جدول ۳-۵- مقادیر آنتالپی تبخیر مولی،  $\Delta H_m^{\text{vap}}$ ، ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) و چگالی انرژی جاذبه‌ای، c.e.d، ( $\text{kJ cm}^{-3}$ ) در دماهای مختلف برای مایع یونی  $[\text{C}_6\text{mmim}][\text{FSI}]$  و استونیتریل در حالت خالص و مخلوط آن‌ها ..... ۶۳
- جدول ۳-۶- مقادیر ضریب نفوذ،  $D$ ، ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \times 10^{-12}$ ) و  $\beta$  برای مراکز جرم و برخی جایگاه‌های اتمی مایع یونی  $[\text{C}_6\text{mmim}][\text{FSI}]$  در حالت خالص ..... ۷۳
- جدول ۳-۷- مقادیر ضریب نفوذ،  $D$ ، ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \times 10^{-12}$ ) کاتیون و آنیون مایع یونی  $[\text{C}_6\text{mmim}][\text{FSI}]$  در حالت خالص و مخلوط با استونیتریل ..... ۷۵
- جدول ۳-۸- مقادیر هدایت یونی،  $\sigma$ ، ( $\text{S cm}^{-1} \times 10^{-3}$ ) و اعداد انتقالی برای مایع یونی  $[\text{C}_6\text{mmim}][\text{FSI}]$  در حالت خالص و مخلوط آن با استونیتریل در کسرهای مولی مختلف ..... ۷۷
- جدول ۳-۹- مقادیر چگالی ( $\text{g cm}^{-3}$ ) و حجم مولی ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) سامانه خالص استونیتریل حاصل از شبیه‌سازی‌های مستقل ۱۵۰ و ۵۱۲ مولکول استونیتریل ..... ۷۸

جدول ۳-۱۰- مقادیر آنالپی تبخیر مولی،  $\Delta H_m^{vap}$  (kJ mol<sup>-1</sup>) و چگالی انرژی جاذبه‌ای، c.e.d (kJ cm<sup>-3</sup>)

برای سامانه خالص حاوی ۱۵۰ و ۵۱۲ مولکول استونیتریل..... ۷۹

جدول ۳-۱۱- مقادیر ضریب نفوذ،  $D$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> × ۱۰<sup>-۱۱</sup>) مرکز جرم و اتم نیتروژن استونیتریل حاصل از شبیه-

سازی در دو حالت با ۱۵۰ و ۵۱۲ مولکول استونیتریل..... ۸۱

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- ساختار چند نمونه از کاتیون‌های سازنده مایعات یونی..... ۴
- شکل ۱-۲- نمونه‌ای از آنیون‌های متداول سازنده مایعات یونی..... ۴
- شکل ۱-۳- برخی از کاربردهای مایعات یونی بر اساس ویژگی‌های مطلوب و منحصر به فردشان..... ۱۱
- شکل ۱-۴- تغییرات چگالی بخار استونیتریل با دما برای سامانه‌های مخلوط  $[EMIM][BF_4]/ACN$  و  $[BMIM][BF_4]/ACN$ ..... ۱۵
- شکل ۱-۵- فرمول ساختاری الف- کاتیون ۱-هگزیل-۲و۳- دی متیل ایمیدازولیوم، ب- آنیون بیس (فلئوروسولفونیل)ایمید و ج- استونیتریل..... ۱۷
- شکل ۱-۲- روند تغییرات انرژی کل، انرژی پیکربندی و حجم سامانه با زمان برای مایع یونی  $[C_6mim][FSI]$  در دمای ۳۰۰ کلین. طی ۱۰۰۰ پیکوثانیه نخست، سامانه در حال به تعادل رسانی است و تغییرات انرژی و حجم سامانه با زمان محسوس است، در حالی که در ادامه افت و خیز این کمیت‌ها در طول زمان کاهش یافته که دلیلی بر دستیابی به وضعیت تعادلی سامانه است..... ۳۴
- شکل ۲-۲- استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای..... ۳۶
- شکل ۲-۳- نمایی از شعاع قطع و اعمال قرارداد نزدیک ترین تصویر..... ۳۸
- شکل ۲-۴- الف- طرح کلی از سامانه جفت شده با ترموستات در روش نوزه- هوور. ب- طرح کلی از باروستات جفت شده با سامانه در روش نوزه-هوور..... ۴۴
- شکل ۲-۵- طرحی کلی از روش جمع‌اوالد..... ۴۵
- شکل ۲-۶- توزیع آرایش اتم‌ها در اطراف اتم مرکزی..... ۴۶
- شکل ۳-۱- نمایی دوبعدی از جعبه شبیه‌سازی اولیه: ابر سلول حاصل از تکرار  $6 \times 5 \times 5$  جفت یون اولیه برای مایع یونی ۱- هگزیل-۲و۳- دی متیل ایمیدازولیوم-بیس (فلئوروسولفونیل)ایمید..... ۵۳
- شکل ۳-۲- روند تغییرات انرژی کل، انرژی پیکربندی و حجم سامانه با زمان..... ۵۶

- شکل ۳-۳- نمودار تغییرات چگالی مایع یونی  $[C_6mmim][FSI]$  و استونیتریل در حالت خالص و مخلوط آن‌ها در کسرهای مولی مختلف بر حسب دما..... ۵۹
- شکل ۳-۴- فرمول ساختاری الف- کاتیون ۱-هگزیل-۲و۳-دی متیل ایمیدازولیوم،  $[C_6mmim]^+$ ، ب- آنیون بیس (فلئوروسولفونیل)ایمید،  $[FSI]^-$ ..... ۶۶
- شکل ۳-۵- نمودار مقایسه مقادیر میانگین مربع جابجایی جایگاه‌های مختلف اتمی کاتیون آنیون مایع یونی  $[C_6mmim][FSI]$  و مراکز جرم آن‌ها. اندازه‌گیری‌ها در دمای ۴۰۰ کلوین انجام شده‌اند..... ۶۷
- شکل ۳-۶- نمودار مقایسه مقادیر میانگین مربع جابجایی کاتیون و آنیون مایع یونی  $[C_6mmim][FSI]$  در حالت خالص و در دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰ کلوین..... ۶۹
- شکل ۳-۷- نمودار تغییرات میانگین مربع جابجایی اتم‌های استونیتریل با گذشت زمان..... ۷۰
- شکل ۳-۸- اثر افزایش استونیتریل بر مقدار میانگین مربع جابجایی کاتیون و آنیون مایع یونی مورد مطالعه در کسرهای مولی مختلف..... ۷۱
- شکل ۳-۹- مقایسه میانگین مربع جابجایی اتم نیتروژن استونیتریل حاصل از شبیه‌سازی استونیتریل خالص در دو حالت ۱۵۰ و ۵۱۲ مولکول..... ۸۰
- شکل ۳-۱۰- نمودار تابع توزیع شعاعی کاتیون-کاتیون، کاتیون-آنیون و آنیون-آنیون برای مایع یونی مورد مطالعه در حالت خالص. نتایج مربوط به دمای ۴۰۰ کلوین است..... ۸۳
- شکل ۳-۱۱- بررسی تاثیر دما بر توابع توزیع شعاعی آنیون-کاتیون، کاتیون-کاتیون. با افزایش دما سطح زیر منحنی تابع توزیع شعاعی به دلیل کاهش در نظم منطقه‌ای و کاهش در عدد کئوردیناسیون لایه اول، کاهش می‌یابد..... ۸۵
- شکل ۳-۱۲- تصویر لحظه‌ای دوبعدی از جعبه شبیه‌سازی مایع یونی  $[C_6mmim][FSI]$ . آنیون‌ها و حلقه ایمیدازولیوم که تشکیل مناطق قطبی را می‌دهند، با رنگ قرمز و زنجیرهای آلکیل جانبی کاتیون که معرف مناطق غیرقطبی هستند، با رنگ آبی مشخص شده‌اند..... ۸۶

شکل ۳-۱۳- توابع توزیع شعاعی اتم‌های زنجیر جانبی آلکیل (هگزیل) مایع یونی [FSI][C<sub>6</sub>mmim]. قویترین پیک متعلق به برهم‌کنش (C<sub>T</sub>-C<sub>T</sub>) است که نشان می‌دهد زنجیرهای آلکیل تمایل به نزدیک شدن به هم از طریق جایگاه‌های انتهایی هستند..... ۸۷

شکل ۳-۱۴- توابع توزیع شعاعی مربوط به اتم‌های آنیون [FSI]<sup>-</sup> و اتم هیدروژن متصل به کربن حلقه ایمیدازولیوم..... ۸۹

شکل ۳-۱۵- نمودار توابع توزیع شعاعی اتم نیتروژن استونیتریل و اتم‌های هیدروژن حلقه ایمیدازولیوم..... ۸۹

شکل ۳-۱۶- مقایسه تصاویر لحظه ای بدست آمده از شبیه سازی مایع یونی [FSI][C<sub>6</sub>mmim]..... ۹۰

شکل ۳-۱۷- تصاویر لحظه ای از جعبه شبیه سازی که در آن فقط گروه های متیل انتهایی زنجیر هگزیل نشان داده شده است..... ۹۱

شکل ۳-۱۸- توابع توزیع شعاعی مربوط به جایگاه‌های انتهایی زنجیر جانبی کاتیون در کسرهای مولی مختلف از مایع یونی مورد مطالعه..... ۹۲

شکل ۳-۱۹- توابع توزیع شعاعی مربوط به اتم نیتروژن استونیتریل و اتم کربن گروه متیل آن با برخی جایگاه‌های اتمی کاتیون مایع یونی مورد مطالعه..... ۹۳

# فصل اول

## مقدمه‌ای بر مایعات یونی

### مقدمه

هرچند با پیشرفت‌های علمی به‌دست آمده در صنعت، پزشکی، داروسازی، تجارت و دیگر زمینه‌ها بسیاری از نیازهای بشر در حال حاضر به صورت مناسبی پاسخ داده شده است، اما متأسفانه همراه با این پیشرفت‌ها اثرات زیان‌بار ناخواسته‌ای نیز بر روی محیط زیست و سلامتی انسان‌ها مشاهده می‌شود. برای نمونه فقط صنعت شیمی ایالات متحده آمریکا، در هر سال تقریباً ۳۵۰ میلیون تن از آلاینده‌های محیط زیست را تولید می‌کند [۱]. از این رو در جهان امروز حذف و یا کاهش اثرهای منفی ناشی از فرآیندهای شیمیایی از جمله دغدغه‌های شیمی‌دانان محسوب می‌شود. دانشمندان تلاش می‌کنند تا حد امکان خطر ذاتی مواد مورد استفاده در فرآیندهای شیمیایی را کاهش داده و یا موادی را جایگزین کنند که نقش آلاینده‌گی کمتری داشته باشند.

در این راستا کشف و معرفی موادی با عنوان مایعات یونی<sup>۱</sup> انقلابی سبز را در حوزه علم و صنایع شیمیایی به وجود آورده است. این ترکیبها جایگزینی مناسب برای حلالهای آلی هستند که اغلب سمی و آتشگیر بوده و در رده مهم‌ترین آلاینده‌ها قرار دارند. استفاده از مایعات یونی به عنوان جایگزین سبز، مشکلات ناشی از جداسازی حلالهای معمول آلی از محصولات، بازیافت کامل این حلالها، مخاطرات زیست محیطی و هزینه‌های سنگینی که صرف کنترل این حلالهای فرار می‌شود را تا حدودی کاهش داده است [۲]. علاوه بر آن، کاربردهایی از این ترکیبها به عنوان روان کننده، نرم کننده، حلالهایی به منظور تهیه نانو مواد، استخراج و عوامل جذب گاز و نیز استفاده از آنها به عنوان الکترولیت در باتریها گزارش شده است [۳]. مایعات یونی به طور عمده شامل یک کاتیون آلی نامتقارن حجیم و یک آنیون آلی یا معدنی هستند، نقطه ذوب پایینی داشته و در شرایط معمول محیطی به حالت مایع هستند. از این رو به آنها مایعات یونی در دمای اتاق<sup>۲</sup> نیز گفته می‌شود. این ترکیبات شامل مجموعه‌ای از یونها هستند که با نیروهایی مانند پیوندهای هیدروژنی، نیروهای پراکندگی<sup>۳</sup> و الکترواستاتیک به هم متصل می‌شوند. همین موضوع باعث فراهم شدن محیط مایع غیر آبی در دماهای پایین و در نتیجه امکان انجام واکنش‌های متعدد در آنها می‌شود.

## ۱-۱- تاریخچه‌ی مایعات یونی

در سال ۱۸۸۸ گابریل<sup>۴</sup>، نخستین گزارش در مورد سنتز مایعات یونی را ارائه داد. این مایع یونی، اتانول آمونیوم نیترات نام داشت که فرمول شیمیایی آن به صورت  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_3][\text{NO}_3]$  است.

---

<sup>1</sup> Ionic liquids (ILs)

<sup>2</sup> Room temperature ionic liquids (RTLs)

<sup>3</sup> Dispersion forces

<sup>4</sup> S. Gabriel

در سال ۱۹۱۴ پاول والدن<sup>۱</sup>، از طریق انجام واکنش بین اتیل آمین و اسید نیتریک غلیظ، مایع یونی  $[C_2H_5NH_3][NO_3]$  را سنتز کرد [۴]. گزارش‌هایی بر مبنای استفاده از نمک‌های مذاب بر پایه آلومینیوم کلرید جهت کاربرد در فرآیندهای آبکاری در حدود سال‌های ۱۹۴۰ موجود است [۳]. مایعات یونی بر پایه نمک‌های ایمیدازولیوم<sup>۲</sup> و پیریدینیوم<sup>۳</sup> در اواخر دهه ۱۹۷۰ شناخته شده و به عنوان الکترولیت برای مطالعات الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفتند. در این دوران بود که سدن<sup>۴</sup> و همکارانش استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال در الکتروشیمی و طیف سنجی را مورد توجه قرار دادند [۵].

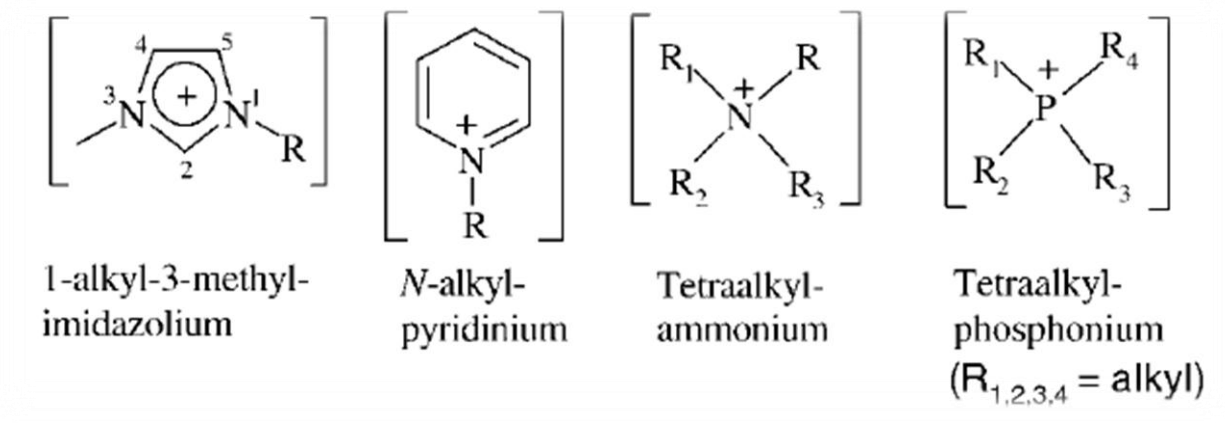
با گسترش سنتز مایعات یونی بر پایه پیریدینیوم و ایمیدازولیوم، تحقیقات گسترده‌ای بر روی این دسته از ترکیب‌ها صورت گرفت [۶]. پس از اولین گزارش در مورد سنتز و کاربرد مایعات یونی پایدار در مقابل هوا و رطوبت نظیر  $n-1$ -بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم-تترافلئوروبورات،  $[bmim][BF_4]$  و  $n-1$ -بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم-هگزا فلئوروفسفات،  $[bmim][PF_6]$ ، شمار مایعات یونی پایدار در مقابل هوا و رطوبت به سرعت افزایش یافت. مطالعه مایعات یونی طی بیست سال اخیر با روند رو به رشدی همراه بوده است. به طوری که کاتیون  $n-1$ -اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم، بیشترین تعداد مطالعات را تا سال ۲۰۰۱ به خود اختصاص داده است و امروزه نمک‌های  $n-1$ -دی آلکیل ایمیدازولیوم، جزء آن دسته از مایعات یونی هستند که مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته‌اند [۳].

چند نمونه از ساختارهای شیمیایی کاتیون‌ها و آنیون‌های سازنده مایعات یونی معمول، به ترتیب در شکل‌های ۱-۱ و ۲-۱ مشخص شده است [۷].

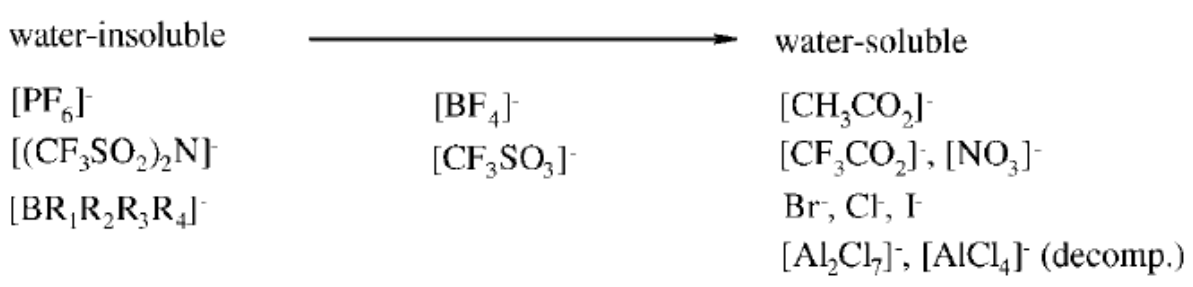
---

<sup>1</sup> P. Walden  
<sup>2</sup> Imidazolium  
<sup>3</sup> Pyridinium  
<sup>4</sup> K. Seddon





شکل ۱-۱- ساختار چند نمونه از کاتیون‌های سازنده مایعات یونی [۷].



شکل ۲-۱ نمونه‌ای از آنیون‌های متداول سازنده مایعات یونی [۷].

## ۲-۱- ویژگی‌های مایعات یونی

همان‌گونه که در بخش‌های قبل توضیح داده شد، مایعات یونی به واسطه خواص شیمیایی و فیزیکی خاص، جایگاه ویژه‌ای را در عرصه‌های مختلف تحقیقاتی و کاربردی به خود اختصاص داده‌اند. ویژگی‌هایی هم‌چون فشار بخار پایین، پایداری حرارتی زیاد، قابلیت انحلال گسترده وسیعی از مواد و محدوده وسیع کارایی در فاز مایع (به طور نوعی از ۴۰ °C تا ۳۰۰ °C)، محققان را بر آن داشته است که این ترکیبات را به عنوان

جایگزینی مناسب برای حلال‌های متداول آلی که از جمله مهم‌ترین آلاینده‌ها محسوب می‌شوند، برگزینند. در این بخش تلاش شده است تا در مورد برخی از ویژگی‌های مایعات یونی مختصری توضیح داده شود.

### ۱-۲-۱- خواص قابل تنظیم

یکی از ویژگی‌های کلیدی مایعات یونی این است که با انتخاب آنیون و کاتیون مناسب می‌توان خواص آن‌ها را تنظیم نموده و از آن‌ها برای کاربردهای خاصی استفاده کرد. حتی در مواردی با توجه به تعداد بسیار زیاد انواع گونه‌های کاتیونی و آنیونی، محققان راهکار دیگری جهت نایل شدن به این هدف پیشنهاد کرده‌اند و آن استفاده از مایعات یونی در حضور برخی افزودنی‌های مناسب است که دامنه تنظیم‌پذیری قابل توجهی برای محلول شامل مایع یونی، بسته به نوع و میزان غلظت گونه اضافه شونده، به همراه خواهد داشت [۸].

### ۱-۲-۲- فشار بخار پایین

مایعات یونی فشار بخار بسیار پایینی دارند و جزء ترکیبات غیر فرار محسوب می‌شوند. به عنوان مثال کابو<sup>۱</sup> و همکارانش طی مطالعه‌ای که بر روی مایع یونی ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم- هگزا فلئوروفسفات،  $[bmim][PF_6]$ ، انجام دادند، فشار بخار این ترکیب را در حدود  $10^{-11}$  Pa، در دمای ۲۹۸ کلوین گزارش کردند [۹]. بدین ترتیب شیمی‌دانان مایعات یونی را به دلیل این ویژگی منحصر به فردشان، به عنوان حلال‌های سبز معرفی کردند.

### ۱-۲-۳- انحلال پذیری

مایعات یونی توانایی انحلال دسته وسیعی از ترکیبات آلی نظیر چربی‌ها، پروتئین‌ها، آمینواسیدها، قندها

---

<sup>1</sup> Cabo

و پلی ساکاریدها، ترکیبات معدنی، مواد آلی فلزی، پلیمرها و نانو ذرات را در خود دارا هستند [۳].

#### ۱-۲-۴- محدوده‌ی وسیع کارایی در فاز مایع

مایعات یونی نسبت به حلال‌های معمول و متداول آلی در محدوده‌ی وسیع‌تر دمایی به حالت مایع هستند. به عنوان مثال آب در بازه دمایی ( $0^{\circ}\text{C}$  تا  $100^{\circ}\text{C}$ ) و دی کلرومتان در محدوده‌ی ( $95^{\circ}\text{C}$  تا  $40^{\circ}\text{C}$ ) به حالت مایع هستند. در صورتی‌که برای مایعات یونی به طور نوعی این محدوده، ( $40^{\circ}\text{C}$  تا  $300^{\circ}\text{C}$ )، گزارش شده است. این ویژگی مایعات یونی را می‌توان بر اساس نوع ساختار و برهم‌کنش‌های بین ذرات آن‌ها توجیه کرد. این ترکیبات نیز همانند نمک‌های مذاب، متشکل از مجموعه‌ای از یون‌ها هستند اما برهم‌کنش میان اجزای آن‌ها در مقایسه با نمک‌های مذاب ضعیف‌تر بوده که نتیجه آن، بالا بودن دمای جوش و پایین بودن دمای ذوب این دسته از ترکیبات در مقایسه با حلال‌ها و نمک‌های دیگر است [۱۰].

#### ۱-۲-۵- گرانروی

با وجود ویژگی‌های منحصر به فردی که در مایعات یونی می‌توان یافت، گرانروی<sup>۱</sup> نسبتاً بالای این ترکیبات، کاربردهای الکتروشیمیایی این مواد و استفاده از آن‌ها در فرآیندهای همراه با انتقال جرم را تا حدودی با محدودیت روبه‌رو کرده است. مقدار این کمیت برای مایعات یونی در دمای اتاق از  $10\text{cP}$  تا حدود  $500\text{cP}$  متغیر است. به عنوان مثال گرانروی حلال‌هایی نظیر آب، اتیلن گلیکول و گلیسرول به ترتیب  $0/89$ ،  $16/1$  و  $934\text{cP}$  در دمای اتاق گزارش شده است. در حالی‌که این مقدار برای مایعات یونی از قبیل  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ،  $[\text{emim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ ،  $[\text{mmim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ ، به ترتیب  $207$ ،  $160$  و  $44$  است [۲]. البته باید اشاره

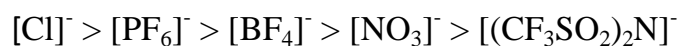
<sup>1</sup> Viscosity

شود که گرانیوی مایعات یونی به دما نیز بستگی دارد. به عنوان نمونه گرانیوی  $[PF_6][bmim]$ ، به ازای ۵ درجه تغییر دما از ۲۹۳ به ۲۹۸ کلوین، حدود ۲۷٪ افزایش می‌یابد [۱۱]. مطالعات انجام شده بر روی مایعات یونی، نشان می‌دهد که با تغییر نوع کاتیون و آنیون، گرانیوی آن‌ها دستخوش تغییر می‌شود. بررسی‌ها نشان داده است که در مورد مایعات یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم، در صورت استفاده از آنیون یکسان، روند تغییرات گرانیوی به صورت زیر خواهد بود:



برهم‌کنش‌های واندروالس و پیوندهای هیدروژنی از جمله عوامل تأثیر گذار بر مقدار گرانیوی مایعات یونی است. به طوری که، همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزایش طول زنجیر آلکیل در کاتیون که باعث افزایش برهم‌کنش‌های واندروالس و نیروهای جاذبه می‌شود، افزایش گرانیوی را به همراه خواهد داشت [۱۲].

عوامل دیگری از جمله شکل هندسی و جرم مولی آنیون‌ها نیز بر میزان این کمیت اثرگذار هستند. در صورت استفاده از کاتیون یکسان در مایعات یونی با آنیون‌های مختلف، مقدار گرانیوی روند زیر را دنبال خواهد کرد [۱۲]:



### ۱-۲-۶- هدایت یونی

در اثر انحلال یک الکترولیت، یون‌های مثبت و منفی حاصل می‌شود. هدایت یونی<sup>۱</sup>، معیاری از تعداد این یون‌ها و میزان تحرک آن‌ها است. نکته قابل تأمل در مورد هدایت یونی مایعات یونی این است که برخلاف

<sup>1</sup> Ionic conductivity