



**تأثیر نوع آنیون هالید (کلرید، برمید، یدید) بر ساختار،  
دینامیک و خواص انتقالی مایعات یونی ۱-آلکیل-۳-  
متیل ایمیدازولیم هالید: بررسی های دینامیک مولکولی**

پایان نامه کارشناسی ارشد

ندا کلانتری

استاد راهنما: دکتر محمدحسین کوثری

خرداد ۱۳۹۳

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

این پایان نامه را که حاصل ماهها تلاش شبانه روزی اینجانب بوده است تقدیم می شود به:

یکانه تجلی بخش صداقت و رفاقت پاک زندگی و سنگ صبوری که انبای زندگی به من آموخت، مادر

و

یکانه الگوی استقامت و صبوری در عصر ناشکلی که همانند کوهی استوار حامی من در طول تمام زندگیم

است، پدر

شکر و ساکنزاری

پروردگارا:

پدر و مادری به من عطا فرمودی که اسوه صبر و شکیبایی می باشم نه می توانم موایشان را که در راه عزت من سفید شد، سیاه کنم  
و زبردتهای پینه بسته شان که شمره تلاش برای افتخار من است، مرهمی دارم. پس توفیقی ده که هر خطه شکر کز ارشان باشم  
و ثانیه های عمرم را در عصای دست بودنشان بگذرانم.

نهال را "باران" باید تا سیرابش کند از آب حیات و آفتاب "باید تا تاباند نیرو را و محکم کند شاخه های تازه روئیده را، بسی  
شایسته است از استاد فریخته و فرزانه ام جناب آقای دکتر محمد حسین کوثری تقدیر و شکر نمایم.

و در نهایت از کلمه عزیزانی که در این راه همراه و حامی من بوده اند شکر و قدردانی می نمایم، امیدوارم قادر به دک زیبایی  
و جودشان باشم.

## چکیده

از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با شرایط یکسان برای مطالعه‌ی ترمودینامیکی، ساختاری و خواص انتقالی سه مایع یونی برپایه‌ی کاتیون ۱-پروپیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم  $[pmim]^+$  جفت شده با آنیون‌های هالید مختلف ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) در محدوده‌ی دمایی  $350-500\text{ K}$  استفاده شده است. نتایج به دست آمده، نقش نوع آنیون هالید روی خواص وسیع مرتبط به هم از این خانواده مایعات یونی را مشخص می‌کند. ما مشاهده کردیم که با افزایش اندازه و جرم هالید و به دنبال آن افزایش انرژی و اندروالسی مولی، مقدار چگالی، ضریب انبساط گرمایی هم‌فشار و حرکت انتقالی یونی افزایش می‌یابد در حالی که مقدار انرژی الکترواستاتیک و انرژی بین مولکولی مولی کاهش می‌یابد. ویژگی‌های ساختاری این مایعات یونی با محاسبه تابع توزیع شعاعی  $g(r)$  بین جایگاه‌های کلیدی اتمی از یون‌ها مشخص شده است. دینامیک این مایعات یونی به وسیله محاسبه‌ی میانگین مربع جابجایی (MSD) و تابع خودهمبستگی سرعتی (VACF) برای یون‌ها به طور عمده در  $400\text{ K}$  نشان داده شده است. سپس ضرایب خودنفوذی را با استفاده از رابطه‌ی انیشتین از روی شیب منحنی‌های میانگین مربع جابجایی در محدوده‌ی  $2-5\text{ ns}$  محاسبه شد و از آن‌ها برای تخمین اعداد انتقال یونی و هدایت‌های یونی نرنست-انیشتین استفاده شد. میانگین مربع جابجایی و خودنفوذی کاتیون سنگین  $[pmim]^+$  نسبت به آنیون-های سبکتر هالید، بزرگتر می‌باشد. روند شبیه‌سازی شده در مقادیر میانگین زمان برخورد و زمان تصادفی شدن سرعت‌ها در نمودارهای تابع خودهمبستگی آنیون‌ها، میانگین مربع جابجایی و خودنفوذی آنیون‌ها به صورت  $I^- > Br^- > Cl^-$  است. به خاطر اندازه‌ی کوچکتر، چگالی بار الکتریکی سطحی بالا و انباشتگی خوب در فاز مایع ضریب خودنفوذی پایینی دارد. برای آنیون‌ها با شکل هندسی و یون همراه یکسان عوامل مهم برای تعیین مقدار خودنفوذی، اندازه‌ی یون و درجه عدم استقرار بار در آنیون است. ما همچنین برای بهبود رفتار دینامیکی شبیه‌سازی شده‌ی مایعات یونی از کاهش بار (کاهش بار یونی از مقدار واحد به  $0/8$ ) در میدان نیرو استفاده شده است.

## فهرست مطالب

|  |           |
|--|-----------|
| عنوان.....                                 | صفحه..... |
| فهرست مطالب.....                           | V.....    |
| فهرست شکل ها.....                          | VIII..... |
| فهرست جداول.....                           | XI.....   |
|  |           |
| فصل اول مقدمه‌ای بر مایعات یونی.....       | ۱.....    |
| مقدمه.....                                 | ۱.....    |
| ۱-۱ تاریخچه‌ی مایعات یونی.....             | ۳.....    |
| ۲-۱ ساختار مایعات یونی.....                | ۴.....    |
| ۱-۲-۱ آنیون.....                           | ۵.....    |
| ۲-۲-۱ کاتیون.....                          | ۶.....    |
| ۳-۱ خصوصیات اساسی مایعات یونی.....         | ۶.....    |
| ۱-۳-۱ نقطه‌ی ذوب مایعات یونی.....          | ۹.....    |
| ۲-۳-۱ انحلال‌پذیری مایعات یونی.....        | ۹.....    |
| ۳-۳-۱ قطبیت مایعات یونی.....               | ۱۱.....   |
| ۴-۳-۱ پایداری مایعات یونی در هوا و آب..... | ۱۱.....   |
| ۵-۳-۱ ویسکوزیته‌ی مایعات یونی.....         | ۱۲.....   |
| ۶-۳-۱ چگالی مایعات یونی.....               | ۱۲.....   |
| ۷-۳-۱ هدایت یونی مایعات یونی.....          | ۱۳.....   |
| ۸-۳-۱ پنجره الکتروشیمیایی مایعات یونی..... | ۱۳.....   |
| ۹-۳-۱ پایداری حرارتی مایعات یونی.....      | ۱۴.....   |
| ۴-۱ کاربرد مایعات یونی.....                | ۱۴.....   |

|         |   |
|---------|---|
| ۱۵..... | ۱-۴-۱ جایگزین حلال.....   |
| ۱۵..... | ۲-۴-۱ خالص سازی گاز.....  |
| ۱۶..... | ۳-۴-۱ انحلال پذیری گاز دی اکسید گوگرد در مایعات یونی هالیددار.....                          |
| ۱۸..... | ۴-۴-۱ کاتالیست های هموزن و هتروژن.....  |
| ۱۹..... | ۵-۴-۱ واکنش های بیولوژیکی.....  |
| ۱۹..... | ۶-۴-۱ حذف یون های فلزی.....   |
| ۲۰..... | ۵-۱ سنتز ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید.....  |
| ۲۱..... | ۶-۱ روش سنتز مایعات یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیم با استفاده از مایعات یونی هالیددار..... |
| ۲۳..... | ۷-۱ مطالعات انجام شده در مورد مایعات یونی هالیددار.....                                     |
| ۲۵..... | فصل دوم مبانی شبیه سازی دینامیک مولکولی.....  |
| ۲۵..... | مقدمه.....  |
| ۲۵..... | ۱-۲ شبیه سازی کامپیوتری از سیستم های مولکولی.....   |
| ۲۶..... | ۱-۱-۲ اندازه فضای پیکربندی.....   |
| ۲۶..... | ۲-۱-۲ درستی مدل مولکولی و میدان نیرو.....   |
| ۲۷..... | ۲-۲ شبیه سازی های دینامیک مولکولی.....  |
| ۲۸..... | ۱-۲-۲ دینامیک نیوتنی.....   |
| ۲۹..... | ۲-۲-۲ روش تفاضل معین.....   |
| ۳۰..... | ۱-۲-۲-۲ الگوریتم ورله.....  |
| ۳۱..... | ۲-۲-۲-۲ الگوریتم جهش قورباغه ای.....  |
| ۳۲..... | ۳-۲ شرایط مرزی دوره ای.....   |
| ۳۳..... | ۴-۲ قرارداد نزدیک ترین تصویر.....   |
| ۳۴..... | ۵-۲ شعاع قطع پتانسیل.....   |
| ۳۶..... | ۶-۲ روش جمع اولد.....   |
| ۳۷..... | ۷-۲ مجموعه آماری در شبیه سازی.....  |
| ۳۷..... | ۸-۲ خواص انتقالی.....   |
| ۴۶..... | ۹-۲ تابع توزیع شعاعی.....   |

|   |    |
|---|----|
| فصل سوم نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از مایعات یونی ۱-آکیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هالید (Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> )..... | ۴۸ |
| مقدمه.....  | ۴۸ |
| ۱-۳ تهیه ساختار اولیه.....  | ۴۹ |
| ۲-۳ جزئیات شبیه‌سازی.....   | ۴۹ |
| ۳-۳ انتخاب میدان نیرو.....  | ۵۱ |
| ۴-۳ محاسبه چگالی، حجم مولی و ضریب انبساط گرمایی.....  | ۵۶ |
| ۵-۳ محاسبه میانگین مربع جابجایی.....  | ۶۲ |
| ۱-۵-۳ مقایسه MSD گونه‌های اتمی کاتیون.....  | ۶۴ |
| ۲-۵-۳ مقایسه MSD کاتیون با آنیون‌های هالید.....   | ۶۵ |
| ۳-۵-۳ مقایسه MSD آنیون‌های هالید و کاتیون همراه آن‌ها.....  | ۶۶ |
| ۴-۵-۳ بررسی اثر دما بر روی MSD مایعات یونی دسته ۱- پروپیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هالید.....   | ۶۷ |
| ۵-۵-۳ بررسی اثر پارامترهای میدان نیرو بر روی MSD.....   | ۶۸ |
| ۶-۵-۳ بررسی اثر میدان نیرو با بار کاهش یافته و میدان نیروی معمولی بر روی MSD.....   | ۷۰ |
| ۶-۳ محاسبه توابع خودهمبستگی سرعتی.....  | ۷۲ |
| ۱-۶-۳ مقایسه VACF کاتیون با آنیون برای هر سه مایع یونی.....   | ۷۳ |
| ۲-۶-۳ بررسی اثر تغییر میدان نیرو از حالت معمولی به میدان نیرو با بار کاهش یافته بر روی VACF.....  | ۷۵ |
| ۷-۳ محاسبه هدایت یونی.....  | ۷۷ |
| ۸-۳ تعیین خواص ساختاری مایعات یونی.....   | ۷۸ |
| ۱-۸-۳ توابع توزیع شعاعی کاتیون و آنیون.....   | ۷۹ |
| ۲-۸-۳ بررسی تابع توزیع شعاعی آنیون با اتم‌های کربن و هیدروژن کاتیون.....  | ۸۰ |
| ۳-۸-۳ بررسی اثر دما بر روی توابع توزیع شعاعی آنیون-کاتیون مایعات یونی دسته ۱- پروپیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هالید.....  | ۸۶ |
| ۴-۸-۳ بررسی اثر میدان نیروی معمولی و میدان نیرو با بار کاهش یافته بر روی توابع توزیع شعاعی.....   | ۸۷ |
| ۹-۳ نتیجه گیری نهایی.....   | ۸۸ |
| ۱-۹-۳ نتایج حاصل از محاسبه چگالی، حجم مولی و ضریب انبساط گرمایی.....  | ۸۹ |



|          |   |
|----------|---|
| ۸۹.....  | ۲-۹-۳ نتایج حاصل از بررسی میانگین مربع جابجایی، هدایت یونی و توابع خودهمبستگی |
| ۹۰.....  | ۳-۹-۳ نتایج حاصل از بررسی تابع توزیع شعاعی                                    |
| ۹۱.....  | ۳-۱۰ پیشنهادهایی برای ادامه تحقیقات در آینده                                  |
| ۹۲.....  | پیوست   |
| ۹۳.....  | مراجع   |
| ۹۸.....  | واژه‌نامه فارسی به انگلیسی  |
| ۱۰۰..... | واژه‌نامه فارسی به انگلیسی  |

## فهرست شکل‌ها

|         |   |
|---------|---|
| .....   | عنوان   |
| ۵.....  | شکل (۱-۱) ساختار آنیون و کاتیون‌های سازنده مایعات یونی  |
| ۱۸..... | شکل (۲-۱) رابطه بین انرژی برهمکنش آنیون هالید- $SO_2$ و انحلال‌پذیری  |
| .....   | شکل (۳-۱) تهیه ۱- آلکیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هالید (a) واکنش متیل‌ایمیدازولیم با آلکیل هالید در مقیاس کوچک (b) واکنش متیل‌ایمیدازولیم با آلکیل هالید در زمان طولانی |
| ۲۰..... | .....   |
| ۲۱..... | شکل (۴-۱) تهیه بوتیل متیل‌ایمیدازولیم برمید با استفاده از آلکیل هالید و بدون نیاز به مرحله تصفیه  |
| ۲۲..... | شکل (۵-۱) تهیه کاتیون ایمیدازولیم و سنتز مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیم  |
| .....   | شکل (۱-۲) طرحی از جریان محاسبات (از چپ به راست) برای الگوریتم ورله در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی   |
| ۳۱..... | .....   |
| ۳۲..... | شکل (۲-۲) شکل طرحی از الگوریتم جهش قورباغه‌ای در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی  |
| ۳۳..... | شکل (۳-۲) شرایط مرزی دوره‌ای در دو بعد  |
| ۳۴..... | شکل (۴-۲) قرارداد نزدیک‌ترین تصویر در دو بعد  |
| ۳۶..... | شکل (۵-۲) شعاع قطع پتانسیل و لیست همسایه‌ها   |
| ۳۸..... | شکل (۶-۲) طرحی از روش جمع اولد  |
| ۳۹..... | شکل (۷-۲) مدلی از حرکت تصادفی مولکول‌ها   |
| ۴۱..... | شکل (۸-۲) نمونه‌ای از منحنی میانگین مربع جابجایی که دارای سه ناحیه حرکتی مختلف می‌باشد  |

- شکل (۲-۹) نمونه‌ای از تابع خود همبستگی سرعتی برای سیالی با دانسیته کم (منحنی قرمز) و سیال با دانسیته بالا (منحنی سبز) تابع خود همبستگی سرعتی از یک شروع می‌شود و در مدت زمان طولانی به صفر می‌رسد. ۴۴.....
- شکل (۲-۱۰) تصویری از برخورد دو مولکول در سیال با چگالی بالا. ۴۵.....
- شکل (۲-۱۱) توزیع آرایش اتم‌ها در اطراف اتم مرکزی. ۴۶.....
- شکل (۲-۱۲) نمودار تابع توزیع شعاعی برای سیال. ۴۷.....
- شکل (۳-۱) فرمول ساختاری کاتیون ۱-پروپیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم و آنیون‌های هالید همراه با برچسب‌های اتمی مورد استفاده در میدان نیرو. ۵۰.....
- شکل (۳-۲) روند تغییرات انرژی کل، انرژی پیکربندی و حجم سیستم با زمان برای سیستم [pmim][Br] در دمای ۴۰۰ کلین. نمودارها مربوط به اجرایی با ۱/۵ میلیون گام زمانی است که ۵۰۰ هزار گام ابتدایی جهت به تعادل رسانی و بقیه جهت میانگین‌گیری خواص سیستم استفاده می‌شود. ۵۱.....
- شکل (۳-۳) نمودار تغییرات چگالی سه مایع یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هالید، [pmim][X] بر حسب دما در بازه دمایی ۳۵۰-۵۰۰ کلین. ۵۷.....
- شکل (۳-۴) نمودار حجم جعبه شبیه‌سازی نسبت به دما در بازه دمایی ۳۵۰-۵۰۰ کلین برای مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هالید. ۶۰.....
- شکل (۳-۵) مقایسه میانگین مربع جابجایی مرکز جرم (CoM) کاتیون [pmim]<sup>+</sup> با میانگین مربع جابجایی برخی اتم‌های این کاتیون. ۶۳.....
- شکل (۳-۶) مقایسه میانگین مربع جابجایی گونه‌های اتمی مختلف کاتیون [pmim]<sup>+</sup>. ۶۴.....
- شکل (۳-۷) نمودار مقایسه میانگین مربع جابجایی کاتیون و آنیون در دمای ۴۰۰ کلین برای مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هالید، [pmim][X]. ۶۵.....
- شکل (۳-۸) نمودار مقایسه میانگین مربع جابجایی آنیون‌ها (نمودار بالا) و کاتیون (نمودار پایینی) در دمای ۴۰۰ کلین برای مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هالید. ۶۷.....
- شکل (۳-۹) اثر دما روی میانگین مربع جابجایی آنیون‌های (هالید) مایعات یونی بر پایه کاتیون ۱-پروپیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم. ۶۸.....

شکل (۳-۱۰) اثر تغییر پارامترهای میدان نیرو بر روی جابجایی یونها در مایعات یونی ۱-پروپیل-۳-متیل-ایمیدازولیم کلرید و یدید در دمای ۴۰۰K؛ در این شکل خط سیاه پارامترهای مدل جدید پیشنهاد شده توسط گروه لوپز و همکارانش (New Lopes) است؛ خط چین قرمز در شکل سمت راست مربوط به مدل استفاده شده توسط قطعی و همکارانش (G) و خط به صورت نقطه چین آبی در شکل سمت چپ مربوط به مدل پیشنهادی گروه لوپز در سال ۲۰۰۴ است.....۶۹

شکل (۳-۱۱) اثر استفاده از میدان نیروی معمولی (نمودارهای بالایی) و میدان نیرو با بار کاهش یافته در مقیاس ۰/۸ (نمودارهای پایینی با نماد rescale) بر روی میانگین مربع جابجایی یونها در ۴۰۰ کلوین برای مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل-ایمیدازولیم هالید.....۷۰

شکل (۳-۱۲) تابع خودهمبستگی سرعتی اتم برمید و اتم CR قرار گرفته بین دو اتم هیدروژن در دمای ۴۰۰ کلوین.....۷۲

شکل (۳-۱۳) مقایسه توابع خودهمبستگی سرعتی کاتیون [pmim]<sup>+</sup> و آنیونهای هالید در دمای ۴۰۰ کلوین.....۷۳

شکل (۳-۱۴) مقایسه توابع خودهمبستگی سرعتی آنیونهای هالید و کاتیون [pmim]<sup>+</sup> همراه آن ها در دمای ۴۰۰ کلوین.....۷۵

شکل (۳-۱۵) اثر استفاده از میدان نیروی معمولی و میدان نیرو با بار کاهش یافته در مقیاس ۰/۸ (نمودارها با نماد res) بر روی توابع خودهمبستگی سرعتی یونها در ۴۰۰ کلوین برای مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل-ایمیدازولیم هالید.....۷۶

شکل (۳-۱۶) تغییرات توابع توزیع شعاعی جایگاههای اتمی کلیدی کاتیون-آنیون، کاتیون-کاتیون و آنیون-آنیون برای مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل-ایمیدازولیم هالید در دمای ۴۰۰ کلوین.....۸۰

شکل (۳-۱۷) توابع توزیع شعاعی بین اتم هالید و اتمهای کربن متنوع در کاتیون [pmim]<sup>+</sup> در مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل-ایمیدازولیم هالید.....۸۱

شکل (۳-۱۸) توابع توزیع شعاعی بین اتم هالید مورد نظر و هیدروژنهای متنوع کاتیون [pmim]<sup>+</sup> در مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل-ایمیدازولیم هالید.....۸۴

شکل (۳-۱۹) تابع توزیع شعاعی بین اتم هالید با اتم HA متصل به اتم کربن Cr کاتیون [pmim]<sup>+</sup> برای مایعات یونی دسته ۱- پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید که شدت پیک اول در فاصله‌های کوتاه معیاری از قدرت پیوند هیدروژنی (هالید...HA) است..... ۸۶

شکل (۳-۲۰) اثر دما روی توابع توزیع شعاعی آنیون-کاتیون مایعات یونی دسته ۱- پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید..... ۸۷

شکل (۳-۲۱) اثر میدان نیروی معمولی و میدان نیرو با بار کاهش یافته روی توابع توزیع شعاعی کاتیون-آنیون مایعات یونی دسته ۱- پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید..... ۸۸

## فهرست جداول

عنوان..... صفحه

جدول ۱-۱ مقایسه‌ی حلال‌های آلی با مایعات یونی..... ۳

جدول (۱-۲) پایداری حرارتی و انحلال‌پذیری مایعات یونی به دست آمده از آنالیز TGA..... ۱۷

جدول (۱-۳) مقادیر بار اتم‌ها در میدان نیروی معمولی و میدان نیروی بار کاهش یافته برای کاتیون..... ۵۳

جدول (۲-۳) پارامترهایی که برای بخش کشش پیوندی میدان نیرو در شبیه‌سازی‌ها برای کاتیون [pmim]<sup>+</sup>

استفاده شده است..... ۵۴

جدول (۳-۳) پارامترهای بخش خمش زاویه‌ای میدان نیرو که در شبیه‌سازی‌ها برای کاتیون [pmim]<sup>+</sup>

استفاده شده است..... ۵۴

جدول (۳-۴) پارامترهای بخش حرکت پیچشی (زاویه دووجهی) میدان نیرو که در شبیه‌سازی‌ها برای کاتیون

[pmim]<sup>+</sup> مورد استفاده قرار گرفته است..... ۵۵

جدول (۳-۵) پارامترهای پتانسیل لنارد-جونز میدان نیروی مورد استفاده برای کاتیون [pmim]<sup>+</sup> در شبیه-

سازی‌های کنونی به همراه پارامترهای پتانسیل لنارد-جونز کلرید و برمید گزارش شده در سال ۲۰۰۴ توسط

لوپز و همکاران..... ۵۵

جدول (۳-۶) پارامترهای جدید لنارد-جونز برای هالیدها در مایعات یونی که اخیراً توسط گروه لوپز و

همکارانش پیشنهاد شد..... ۵۶

جدول (۳-۷) چگالی مایعات یونی دسته ۱- پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید، [pmim][X]، برحسب

g.cm<sup>-3</sup> در بازه دمایی ۵۰۰-۳۵۰ کلوین..... ۵۷

|  |    |
|--|----|
| جدول (۸-۳) حجم مولی مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید، [pmim][X] برحسب $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ در بازه دمایی ۳۵۰-۵۰۰ کلوین.....   | ۵۸ |
| جدول (۹-۳) حجم جعبه شبیه‌سازی (اعداد جدول برحسب $10^{-20} \text{cm}^3$ ) برای مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید در بازه دمایی ۳۵۰-۵۰۰ کلوین.....  | ۵۹ |
| جدول (۱۰-۳) ضریب انبساط گرمایی (اعداد جدول بر حسب $10^{-4} \text{K}^{-1}$ ) در بازه دمایی ۳۵۰-۵۰۰ کلوین برای مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید.....   | ۶۰ |
| جدول (۱۱-۳) مقادیر انرژی پیکربندی، $E_{\text{cfg}}$ ، انرژی بین مولکولی، $E_{\text{inter}}$ ، انرژی واندروالسی، $E_{\text{vdw}}$ و انرژی کولنی، $E_{\text{coul}}$ برای مایع یونی [pmim][Br] برحسب $\text{kJ/mol}$ در بازه دمایی ۳۵۰-۵۰۰ کلوین..... | ۶۱ |
| جدول (۱۲-۳) مقادیر انرژی واندروالسی، $E_{\text{vdw}}$ ، انرژی کولنی، $E_{\text{coul}}$ و انرژی بین مولکولی، $E_{\text{inter}}$ برحسب $\text{kJ/mol}$ برای مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید.....                                  | ۶۲ |
| جدول (۱۳-۳) مقادیر عددی ضریب نفوذ (برحسب $10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) و پارامتر $\beta$ در دو میدان نیروی مختلف به کار گرفته شده در دمای ۴۰۰ کلوین برای مایعات یونی دسته ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید.....                            | ۷۱ |
| جدول (۱۴-۳) مقادیر اعداد انتقالی برای کاتیون و آنیون مایعات یونی بر پایه کاتیون ۱-پروپیل-۳-متیل-ایمیدازولیم و هالیدها، [pmim][X]، در دو میدان نیروی متفاوت در دمای ۴۰۰ کلوین.....  | ۷۱ |
| جدول (۱۵-۳) مقادیر زمان اولین صفر و زمان دومین صفر برحسب ps و جرم مولی آنیون‌های هالید و کاتیون ۱-پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیم بر حسب $\text{g/mol}$ به شکل (۱۳-۳).....   | ۷۳ |
| جدول (۱۶-۳) مقادیر هدایت یونی در دو دمای ۳۵۰ و ۴۰۰ کلوین برحسب $10^{-3} \text{S cm}^{-1}$ برای مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید.....   | ۷۷ |
| جدول (۱۷-۳) پارامترهای ساختاری استخراج شده از روی توابع توزیع شعاعی شکل (۱۷-۳) (a) مکان اولین ماکزیمم در منحنی تابع توزیع شعاعی (b) مکان اولین مینیمم در منحنی تابع توزیع شعاعی (c) عدد کثوردیناسیون مربوط به لایه اول.....                        | ۸۲ |
| جدول (۱۸-۳) مقادیر عدد کثوردیناسیون لایه اول ( $N_1$ ) و دوم ( $N_2$ ) تابع توزیع شعاعی کاتیون-آنیون برای مایعات یونی دسته ۱-پروپیل-۳-متیل ایمیدازولیم هالید.....  | ۸۲ |
| جدول (۱۹-۳) مقادیر پارامترهای ساختاری استخراج شده از روی توابع توزیع شعاعی شکل (۱۴-۳) (a) مکان اولین قله (b) فاصله واندروالسی بر مبنای رابطه (۲-۳).....  | ۸۵ |

## فصل اول

### مقدمه‌ای بر مایعات یونی

#### مقدمه

در سال‌های گذشته پژوهش‌هایی برای دستیابی به فرآیندهای سازگار با شیمی سبز<sup>۱</sup> و کاهش استفاده از ترکیب‌های آلی فرار در فرآیندهای شیمیایی پیشنهاد شده است. برای نمونه، استفاده از سیستم‌های شامل سیال‌های فوق بحرانی و مایعات یونی اخیراً مورد توجه قرار گرفته‌اند. سیال‌های فوق بحرانی متداول آب و کربن‌دی‌اکسید هستند که دارای مزیت‌هایی مانند سود اقتصادی، حذف آسان حلال و تنظیم‌پذیری خواص حلال به کمک تغییر دما و فشار هستند [۱]. در یکی - دو دهه‌ی گذشته مایعات یونی<sup>۲</sup> نیز به عنوان یک جزء مهم از شیمی سبز و نسل جدیدی از حلال‌های قابل بازیافت شناخته شده‌اند که نوید بزرگی را برای سنتز پاک در صنایع شیمیایی موجود به وجود آورده‌اند [۲]. نگاهی کلی به تاریخچه‌ی واکنش‌های شیمیایی نشان می‌دهد که برای دو هزار سال شیمی فرآیندها در حلال آب مطالعه می‌شد، حلالی که بیش از ۷۰٪ سطح زمین را پوشانده است. در قرن نوزدهم، دستاوردهای علم شیمی با استفاده‌ی وسیع از حلال‌های متنوع به طور چشم‌گیری گسترش یافت. حلال‌های آلی (مثل الکل‌ها، هیدروکربن‌های کلردار شده، نیتریل‌ها و غیره) باعث شکوفایی شیمی آلی شدند. استفاده از ترکیبات معدنی با اعداد اکسیداسیون متنوع، به‌کارگیری آمونیاک مایع و اسیدهای معدنی (سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید) نیز مسیرهای جدیدی در تحول فرآیندهای شیمیایی ایجاد نمودند. بنابراین طیف وسیعی از حلال‌ها در قرن‌های اخیر مورد استفاده قرار گرفت که ویژگی مشترک همه‌ی آنها

---

<sup>1</sup> Green chemistry

<sup>2</sup> Ionic Liquids (ILs)

مولکولی بودن ساختارشان است. در این مسیر تحولی، تقریباً تجربه آموختنی قابل ذکری از مطالعه واکنش‌های شیمیایی در حلال یونی وجود نداشت. تنها چیزی که می‌شد با اطمینان از آن صحبت نمود این بود که هم ترمودینامیک و هم سینتیک هر واکنش در سیال یونی نسبت به حلال مولکولی متفاوت است؛ بنابراین نتیجه واکنش نیز می‌تواند متفاوت باشد. پروفیسور پاول انیستاس<sup>۱</sup> رئیس انجمن شیمی سبز دانشگاه یل<sup>۲</sup> معتقد است که مایعات یونی می‌توانند تکنولوژی پاک را توسعه دهند. یکی از مهم‌ترین اهداف شیمی سبز حذف خطرهای حاصل از تبخیر حلال، ایجاد محصول‌های ناخواسته و پسماندها حین انجام فرآیندهای شیمیایی است. حلال‌های فرار مولکولی متداول به شدت هوا را آلوده می‌کنند؛ اما استفاده از مایعات یونی نگرانی در خصوص آلودگی هوا و محیط زیست را به شدت کاهش می‌دهد [۲]. این گروه شیمیایی جدید می‌توانند استفاده از حلال‌های متداول آلی آلوده کننده خطرناک را کاهش دهند. همچنین در سنتزهای مختلف نیز سهم می‌شوند. تعدادی از خواص حلال‌های آلی با مایعات یونی در جدول ۱-۱ باهم مقایسه شده‌اند [۳]. اصطلاحات مایعات یونی در دمای اتاق<sup>۳</sup> (RTILs)، مایعات یونی غیر آبی<sup>۴</sup>، نمک مذاب<sup>۵</sup>، نمک آلی مایع<sup>۶</sup> و نمک گداخته<sup>۷</sup> برای توصیف این نمک‌ها در فاز مایع استفاده شده است [۴]. مایعات یونی در دمای اتاق برخلاف نمک‌های مذاب دما بالا، یک دسته خصوصیات فیزیکی و شیمیایی دارند که آن‌ها را برای کاربردهای مختلف مناسب می‌سازد؛ در زمانی که حلال‌های آلی متداول به حد کافی مؤثر یا قابل استفاده نیستند.

مایعات یونی که در این پایان‌نامه بررسی می‌کنیم مایعات یونی بر پایه‌ی ایمیدازولیم با آنیون‌های هالید است؛ اما قبل از صحبت راجع به این مایعات یونی، به طور کلی در باره‌ی خواص مایعات یونی بحث می‌شود.

---

<sup>1</sup>Paul Anastas

<sup>2</sup> Yale

<sup>3</sup>Room temperature ionic liquids

<sup>4</sup>Nonaqueous ionic liquids

<sup>5</sup>Molten salt

<sup>6</sup>Liquid organic salt

<sup>7</sup>Fused salt

جدول ۱-۱ مقایسه‌ی حلال‌های آلی با مایعات یونی [۳]

| ویژگی‌ها             | حلال‌های آلی                  | مایعات یونی                   |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| تعداد حلال‌ها        | بیش از هزار                   | بیش از یک میلیون              |
| توانایی کاتالیز کردن | به ندرت                       | مناسب برای کاتالیز کردن       |
| قابلیت اشتعال        | معمولاً قابل اشتعال           | معمولاً اشتعال ناپذیر         |
| قیمت خرید            | معمولاً ارزان                 | چندین برابر حلال‌های آلی      |
| کاربردها             | تک منظوره                     | چند منظوره                    |
| کایرالیتی            | به ندرت                       | معمولاً کایرال                |
| گرانروی              | ۰/۲ تا ۱۰۰ cP                 | ۱۰ تا ۵۰۰ cP                  |
| چگالی                | ۰/۶ تا ۱/۷ g.cm <sup>-3</sup> | ۰/۸ تا ۳/۳ g.cm <sup>-3</sup> |

#### ۱-۱ تاریخچه‌ی مایعات یونی

اولین مایع یونی در سال ۱۹۱۴ توسط والدن<sup>۱</sup> [۵] گزارش شد. او خواص فیزیکی اتیل آمونیم نیترات<sup>۲</sup> را گزارش داد که نقطه‌ی ذوب ۱۲°C دارد و به وسیله واکنش اتیل آمین با نیتریک اسید تشکیل می‌شود. سپس هرلی<sup>۳</sup> و ویر<sup>۴</sup> [۶] بیان کردند که یک مایع یونی دمای اتاق می‌تواند به وسیله مخلوط کردن ۱- اتیل پیریدینیم کلرید گرم با آلومینیم کلرید آماده شود. در سال ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰ استریوانگ<sup>۵</sup> و همکارانش [۷، ۸] و هاسی<sup>۶</sup> و همکارانش [۹-۱۲]، اولین تحقیقات عمده را روی مایعات یونی بر پایه‌ی کلرید آلی / آلومینیم کلرید انجام دادند. مایعات یونی بر پایه‌ی AlCl<sub>3</sub> را می‌توان به عنوان اولین نسل از مایعات یونی در نظر گرفت. این دسته از مایعات یونی باید تحت فضای گاز بی‌اثر آماده می‌شدند و ماهیت نم‌گیری آن‌ها سرعت پیشرفت استفاده‌شان در بسیاری از برنامه‌های کاربردی را به تأخیر انداخت؛ بنابراین در ادامه، سنتز مایعات یونی پایدار در برابر آب و هوا که نسل دوم مایعات یونی در نظر گرفته

<sup>1</sup>Walden

<sup>2</sup>[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>]

<sup>3</sup> Hurley

<sup>4</sup> Wier

<sup>5</sup>Osteryoung

<sup>6</sup> Hussey



می‌شوند، بیشتر مورد توجه قرار گرفت. در سال ۱۹۹۲ ویلکس<sup>۱</sup> و زاوراتکو<sup>۲</sup> [۱۳] اولین مایعات یونی پایدار در برابر هوا و آب بر پایه‌ی کاتیون ۱-تیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم با آنیون‌های تترافلوربوروات یا هگزاfluorوسففات را گزارش دادند. بر خلاف مایعات یونی آلومیناتی، این مایعات یونی می‌توانند در حضور هوا سنتز و نگهداری شوند. به طور کلی این مایعات یونی به آب غیر حساس هستند؛ با این حال اگر در معرض رطوبت برای مدت زمان طولانی قرار بگیرند، برخی خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها تغییر می‌کند. در گام بعدی مایعات یونی بر پایه‌ی آنیون‌های آب‌گریزی<sup>۳</sup> تری‌فلورومتان-سولفونات  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$  و بیس-(تری‌فلورومتان‌سولفونیل)ایمید  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  توسعه داده شدند. به این دسته از مایعات یونی نه تنها به خاطر واکنش‌پذیری کم با آب، بلکه به خاطر پایداری در یک محدوده‌ی وسیع پتانسیل الکتروشیمیایی، توجه زیادی شده است [۱۴]. کاتیون ۱-n-تیل-۳-متیل-ایمیدازولیم به طور وسیع تا سال ۲۰۰۱ مورد مطالعه قرار گرفته است و امروزه نمک‌های ۱-۳-دی‌آکیل‌ایمیدازولیم بیشترین استفاده را دارند. در آینده تحقیقات به منظور متداول کردن مایعات یونی برای استفاده‌ی آن‌ها به عنوان حلال، کاتالیست، واکنشگر در کاربردهای شیمیایی در مقیاس بزرگ انجام خواهد گرفت.

## ۱-۲ ساختار مایعات یونی

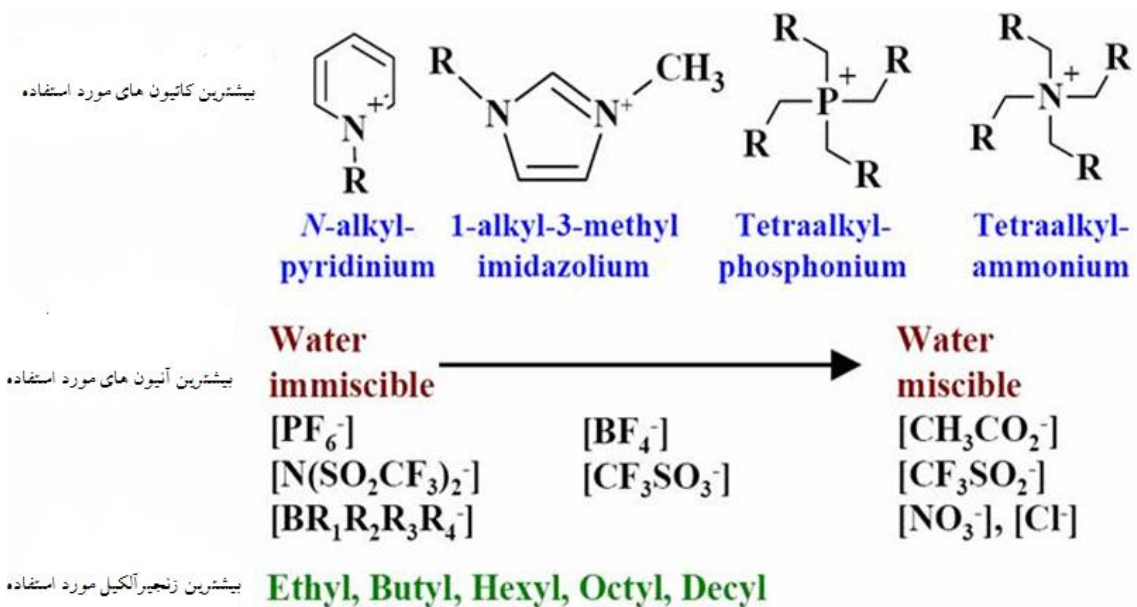
تعداد زیادی از ترکیبات کاتیون و آنیون مختلف برای سنتز مایعات یونی وجود دارد. انواع مختلف از مایعات یونی این فرصت را به ما می‌دهد تا خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی را اصلاح کنیم. بیشترین کاتیون‌های مورد استفاده ایمیدازولیم، پیریدینیم، فسفونیم و آمونیوم می‌باشند. خصوصیات مایعات یونی با جفت کردن متقابل آنیون و کاتیون، اندازه، هندسه و توزیع بار یونی تعیین می‌شود. در میان دسته‌ی مشابهی از نمک‌ها، تغییر کوچک در نوع یون‌ها، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی را تغییر می‌دهد. خصوصیات کلی مایعات یونی در نتیجه ترکیب کردن خصوصیات کاتیون و آنیون می‌باشد؛ که

<sup>1</sup> Wilkes

<sup>2</sup> Zaworotko

<sup>3</sup> Hydrophobicity

این خصوصیات شامل آب‌گریزی، آب‌دوستی، امتزاج‌پذیری در آب، خصلت بازی و فوق‌اسیدی می‌باشد. معمولاً آنیون امتزاج‌پذیری در آب را کنترل می‌کند اما کاتیون تأثیر بر روی آب‌گریزی یا توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را دارد [۱۵]. ساختار کاتیون‌های متداول و انواع آنیون‌های ممکن در شکل (۱-۱) نشان داده شده است [۱۶].



شکل (۱-۱) ساختار آنیون و کاتیون‌های سازنده مایعات یونی [۱۶]

### ۱-۲-۱ آنیون

معمولاً کاتیون مایعات یونی عهده‌دار خواص فیزیکی است در حالی که آنیون‌ها بیشتر خواص شیمیایی را کنترل می‌کنند. براساس وجود فلئوئور در آنیون، دو دسته آنیون وجود دارد: مایعات یونی شامل آنیون‌های فلئوئور، مانند  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ ،  $[BF_4]^-$  و  $[PF_6]^-$  و مایعات یونی با آنیون‌های غیر فلئوئور، مانند  $[AlCl_4]^-$ .

بیشترین تحقیقات بر روی مایعات یونی با آنیون‌های  $[BF_4]^-$  و  $[PF_6]^-$  است.  $[PF_6]^-$  مشهورترین آنیون مورد استفاده در تحقیقات بر روی مایعات یونی است. شیمی آنیون اثر بزرگی بر

<sup>1</sup>Tetrafluoroborate  
<sup>2</sup>Hexafluorophosphate

روی ویژگی‌های مایع یونی دارد؛ اگرچه کاتیون نیز به همان اندازه اثر گذار است، اما اختلاف قابل توجهی بین مایعات با آنیون‌های مختلف وجود دارد. به طور مثال مایع یونی با کاتیون ۱-n-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم و آنیون<sup>-</sup>[PF<sub>6</sub>] در آب امتزاج‌ناپذیر است. در حالی که مایع یونی با همان کاتیون و آنیون<sup>-</sup>[BF<sub>4</sub>] در آب قابل حل است. جفت‌های یونی مختلف خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مایع را تعیین می‌کند. با تغییر آنیون، آب‌دوستی، ویسکوزیته، دانسیته و حلالیت سیستم مایع یونی تغییر می‌کند. اگرچه<sup>-</sup>[BF<sub>4</sub>] و<sup>-</sup>[PF<sub>6</sub>] دو نوع آنیون هستند که در بیشتر کاربردها مورد استفاده قرار می‌گیرند، آن‌ها عیب‌هایی نیز دارند. این آنیون‌ها زمانی که در حضور آب گرم می‌شوند تجزیه می‌شوند و HF آزاد می‌کنند. به خاطر همین پیوند، آنیون تغییر داده شد و آنیون‌های فلئور بی‌اثر در برابر هیدرولیز مورد استفاده قرار گرفت. آنیون فلورین با کربن پیوند می‌دهد و باندهای C-F را تشکیل می‌دهند که در برابر هیدرولیز بی‌اثر است. با این روش، مایعات یونی با آنیون‌های<sup>-</sup>[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] و<sup>-</sup>[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] تولید شده‌اند [۱۶]. آنیون‌های فلئورینات گران هستند و با توجه به قیمت و مسائل ایمنی مایعات یونی جدید با یون‌های غیر فلئور معرف شدند. آنیون‌های آلکیل سولفات معروف‌ترین آنیون‌های غیر فلئور هستند [۱۶].

### ۱-۲-۲ کاتیون

کاتیون در مایعات یونی به طور کلی ساختار آلی با تقارن کم را دارا است. بیشتر مایعات یونی بر پایه‌ی کاتیون‌های آمونیوم، سولفونیوم، فسفونیوم، ایمیدازولیم و پیریدینیم هستند که اگر با آنیون‌های مختلف ترکیب شوند، می‌توان مایعات یونی برای کاربردهای الکتروشیمیایی [۱۲]، سینتیک [۴] و کاتالیستی [۱۷] و غیره را طراحی کرد. مایعات یونی بر پایه‌ی کاتیون ایمیدازولیم، مشتقاتی از پیش ماده ۱-آلکیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هالید، به طور کلی از کلرید، می‌باشند که روش سنتز آن‌ها در بخش ۱-۶ آورده شده است.

### ۱-۳ خصوصیات اساسی مایعات یونی

مایعات یونی از یون‌های باردار مثبت و منفی تشکیل شده‌اند. در حالی که آب و حلال‌های آلی مانند تولوئن و دی‌کلرومتان از مولکول ساخته شده‌اند. ساختمان مایعات یونی مشابه با نمک‌های سدیم کلرید

که شامل کریستال ساخته شده از یون‌های سدیم مثبت و یون‌های کلرید منفی است نه مولکول، در حالی که این نمک‌ها زیر  $80^{\circ}\text{C}$  ذوب نمی‌شوند. بیشتر مایعات یونی در دمای اتاق مایع باقی می‌مانند. نقطه‌ی ذوب سدیم کلرید و لیتیم کلرید  $801^{\circ}\text{C}$  و  $614^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. از آنجایی که این نمک‌های مذاب متداول نقطه‌ی ذوب بالایی دارند کاربردشان به عنوان حلال شدیداً محدود شده است. مایعات یونی در حالت کلی تا بالای  $200^{\circ}\text{C}$  مایع هستند. در نتیجه محدوده‌ی مایع بودن وسیعی دارند. بالاترین حد دمای ذوب برای مایعات یونی  $100^{\circ}\text{C}$  می‌باشد.

مایعات یونی شامل چندین مزیت نسبت به حلال‌های آلی متداول هستند که آنها را برای استفاده‌های زیست محیطی مناسب می‌سازد که در زیر به این مزیت‌ها اشاره شده است: [۴، ۲۳-۱۸]

- مایعات یونی می‌توانند مواد مختلفی شامل مواد آلی و غیرآلی و آلی فلزی<sup>۱</sup> را در خود حل کنند.
- از قطبیت بالایی برخوردار هستند.
- شامل یون‌های حجیم می‌باشند که از لحاظ اندازه یکسان نیستند.
- از آنجایی که فشار بخار پایینی دارند نمی‌توانند تبخیر شوند.
- از نظر حرارتی تا دمای بالای  $300^{\circ}\text{C}$  پایدارند.
- بیشتر مایعات یونی تا بالای  $200^{\circ}\text{C}$  مایع هستند که قادرند گستره‌ی وسیعی از سینتیک فرآیندها را کنترل کنند.
- مایعات یونی هدایت حرارتی بالایی دارند و کاربرد الکتروشیمیایی وسیعی دارند.
- مایعات یونی در حلال‌های آلی زیادی قابل حل نیستند.
- مایعات یونی قطبی و غیرآبی برای فرآیند انتقال فاز مناسب هستند.
- خصوصیات حلال مایعات یونی با توجه به کاربردهای خاص‌شان با تغییر در ترکیب کاتیون و آنیون مشخص می‌شود.

---

<sup>۱</sup>Organometallic