

سنتز و بررسی رفتار حرارتی مایعات یونی هایپرگول جدید

بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم و آنیون دی سیانامید

رضا فارغی علمداری^{۱*}، فائزه قربانی زمانی^۲

۱- دانشیار، ۲- دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۴/۱/۱۱، تاریخ پذیرش: ۹۴/۳/۲۶)

چکیده

پیشراندهای دوجزئی هایپرگول تنها متشکل از سوخت و اکسیدکننده بوده که به محض تماس با یکدیگر بدون نیاز به منبع احتراق خارجی، مشتعل می‌شوند. چنین فرایند احتراق خودبه‌خودی سبب شده تا موتور، احتراقی بسیار قابل اطمینان و با کاربری تکرارپذیر داشته باشد. در سال‌های اخیر، مایعات یونی با خاصیت هایپرگولیک در تماس با اسید نیتریک غلیظ بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در تحقیق حاضر، دو مایع یونی هایپرگول جدید با کاتیون ایمیدازول و آنیون پیرانتری دی سیانامید طراحی و سنتز شده است. ساختار مایعات یونی سنتز شده توسط طیف‌های ^1H-NMR و $FTIR$ تأیید شد و رفتار حرارتی آن‌ها توسط آنالیز وزن سنجی (TGA) و آنالیز گرماسنجی دیفرانسیلی (DSC) بررسی شدند. نتایج آنالیز حرارتی نشان‌دهنده پایداری حرارتی خوب (دمای حدودی $200^\circ C$ بدون کاهش وزن قابل توجه) و منحنی تغییر فاز هر دو مایع یونی جدید سنتز شده همخوانی خوبی با تغییرات افت وزنی در اثر افزایش دما نشان داد. علاوه بر این، خاصیت هایپرگولیک مایعات یونی سنتز شده توسط آزمون قطره در حضور اسید نیتریک غلیظ بررسی شد که بر اساس آن، هر دو به محض تماس با سطح اکسیدکننده به صورت خودبه‌خود مشتعل شدند.

واژه‌های کلیدی: مایعات یونی هایپرگول، ایمیدازول، آنیون دی سیانامید، آنالیز حرارتی، زمان تأخیر در احتراق.

Synthesis and Thermal Behavior of New Hypergolic Imidazolium Cation–Dicyanamid Anion Based Ionic Liquids

R. Fareghi Alamdari, F. Ghorbani Zamani

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 3/31/2015, Accepted: 6/16/2015)

Abstract

A hypergolic bipropellant consist of fuels and oxidizers that can ignite rapidly upon mixing without external ignition devices. This self-ignition technology makes the engine ignition more reliable with the repeated use. Recently, ionic liquids with the dicyanamide anion showing good hypergolic properties when contacted with common oxidizer (such as concentrated nitric acid), have attracted a lot of attentions. In this study, two new hypergolic ionic liquids with imidazole cations and energetic dicyanamide anions have been designed and synthesized. The synthesized ionic liquids was characterized by ^1H-NMR and $FT-IR$, and their thermal properties were investigated by thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The results suggested that these ionic liquids have good thermal stability (approximately up to $200^\circ C$ without significant weight loss) and phase change curves shown good agreement with the changes in weight loss by increasing temperature. In addition, hypergolic properties of synthesized ionic liquids were investigated by drop test in the presence of concentrated nitric acid following which, they shown spontaneous ignition in contact of oxidizer surface.

Keywords: Hypergolic Ionic Liquids, Imidazole, Dicyanamide Anion, Thermal Analysis, Ignition Delay Time.

۱- مقدمه

ساختار آنیونی آن نسبت داده شد، اما تحقیقات گسترده تر نشان داد که ساختار کاتیونی نیز می تواند نقش مهمی در افزایش خصلت هایپرگولیک این ترکیبات داشته باشد [۱۰]. در جدول (۱)، برخی از عوامل تأثیرگذار در طراحی و انتخاب مایعات یونی به عنوان سوخت هایپرگول ذکر شده است [۹]. مکانیسم احتراقی مایعات یونی هایپرگول پایه دی سیانامید اولین بار توسط این گروه تحقیقاتی منتشر شد [۱۱].

جدول ۱ - برخی از عوامل تأثیرگذار در طراحی و انتخاب مایعات یونی به عنوان سوخت یونی هایپرگول [۹].

ردیف	ویژگی مایع یونی	تأثیر
۱	کاتیون نامتقارن	کاهش دمای ذوب
۲	تعداد اتم کربن کمتر از هفت	افزایش خواص هایپرگولیک
۳	زنجیره استخلافی غیراشباعی	افزایش خواص هایپرگولیک
۴	آمین نوع دوم و سوم	شباهت بیشتر به مشتقات هیدرازینی
۵	گرمای تشکیل بالا	ایمپالس ویژه بیشتر
۶	اکسیژن بالانس سوخت	اکسیژن مورد نیاز توسط اکسیدکننده تأمین می شود
۷	چگالی و ایمپالس ویژه بالا	افزایش چگالی - ایمپالس اندازه گیری شده
۸	غیاب پیوند ساده N-N	کاهش سمیت سوخت و افزایش آنتالپی
۹	گرانروی	افزایش سیالیت و ترکیب شدن راحت تر با اکسیدکننده
۱۰	آنیون	تأثیرگذار بر انرژی سیستم، گرانروی و خواص حرارتی

در میان ویژگی های حرارتی مایعات یونی پرنرژزی، ویژگی هایی از قبیل دمای ذوب (T_m) و دمای انتقال شیشه ای (T_g) به همراه دمای تخریب (T_d) از اهمیت بیشتری برخوردار می باشند. بر همین اساس مایعات یونی پرنرژزی در دو دسته کلی، مایعات یونی پرنرژزی با دمای ذوب پایین ($T_m < 100^\circ C$) و مایعات یونی با دمای ذوب بالا ($T_m > 100^\circ C$) تقسیم می شوند. از لحاظ عملکردی، رفتار فازی در دماهای پایین (T_m و T_g) و همچنین رفتار فاز در دمای بالا (T_d) به ترتیب از طریق آنالیز توزین حرارتی^۴ (TGA) و آنالیز گرماسنجی دیفرانسیلی^۵ (DSC) بررسی می شوند [۱۲]. مایعات یونی پرنرژزی به دلیل داشتن گروه های عاملی پرنرژزی مانند NO_2 ، N_3 ، CN و همچنین حلقه آزول که سبب افزایش تعداد پیوندهای هیدروژنی و تشکیل ساختار شبکه ای منسجم می شوند، نسبت به مایعات یونی متداول دمای ذوب بالاتری دارند. به طور کلی ترکیبات هتروسیکل غنی از نیتروژن با

آغاز قرن بیست و یکم، مصادف با شروع تحقیقات گسترده در زمینه انرژزی های پاک و " سوخت سبز " است. نگرانی آلودگی زیست محیطی و منابع رو به اتمام تنها مختص به سوخت های مورد استفاده در وسایل نقلیه و اتومبیل ها نبوده بلکه سوخت های به کاررفته در فضاپیماها و راکت ها را نیز مشتمل می شوند. سوخت های مورد استفاده در موتور فضاپیماها و راکت ها از لحاظ ساختاری و کاربری با سوخت های مرسوم و شناخته شده تفاوت هایی را دارند. از پرکاربردترین پیشراننده های مورد استفاده به منظور پیشراننده فضاپیماها می توان به پیشراننده دوجزئی منو متیل هیدرازین/نیتروژن تترا اکسید (MMH/NTO) اشاره داشت. علاوه بر منو متیل هیدرازین، هیدرازین و دیگر مشتقات آن مانند دی متیل هیدرازین نامتقارن (UDMH) و آیرزون ۵۰ (A-50) نیز به طور وسیع در صنایع موشکی و فضاپیماها مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. از ویژگی های منحصر به فرد این گروه از سوخت های هیدرازینی می توان به اشتعال خودبه خودی آن ها به محض تماس با اکسیدکننده مناسب اشاره داشت که به این ویژگی اصطلاحاً هایپرگولیسیت^۱ گفته می شود. این پیشراننده ها علیرغم کاربرد وسیع به دلیل داشتن مشکلاتی از قبیل فشار بخار پایین، بخارهای سمی و سرطان زا و داشتن آنتالپی تشکیل مثبت، فرایندهای پیچیده و هزینه بری را به منظور نگهداری و حمل و نقل به کاربر تحمیل می سازند. آنتالپی مثبت این ترکیبات سبب شده که این ترکیبات حتی در غیاب اکسیدکننده تجزیه شده و به دلیل تولید محصولات گازی خطر انفجار و اشتعال را افزایش دهند [۲]. با توجه به معایب پیشراننده های موجود و نیاز روزافزون به منابع انرژزی، تحقیقات در زمینه یافتن جایگزینی سازگار با محیط زیست، سنتر ساده و قابلیت نگهداری طولانی مدت، حمل و انتقال بی خطر منجر به کشف دسته ای از ترکیبات با نام مایعات یونی شده است. خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه مایعات یونی سبب شده که این ترکیبات دارای کاربردهای متنوعی باشند. مایعات یونی با داشتن ویژگی هایی مانند فشار بخار ناچیز، پایداری حرارتی خوب، دامنه گسترده مایع بودن، عدم تولید آلاینده های زیست محیطی، به حداقل رساندن خطر انجام فرایندهای شیمیایی با توجه به ماهیت ضد آتش گیر بودن و عدم خوردگی تجهیزات جایگزین مناسبی برای سوخت های هایپرگول بشمار می روند [۳ - ۸]. تلاش های اولیه در نیروی هوایی ادواردز^۲ آمریکا منجر به طراحی مایعات یونی حاوی گروه های غیراشباعی و یا گروه های تحت فشار (گروه های آغازگر^۳) باهدف افزایش خصلت هایپرگولی مایعات یونی شد. اولین مایعات یونی که خصلت هایپرگولی از خود نشان دادند، نمک هایی با ساختار کاتیونی ایمیدازولیوم، پیرولیدیوم و آنیون دی سیانامید بودند [۹]. در ابتدا خصلت هایپرگولیک مایعات یونی به

4- Thermogravimetric Analysis (TGA)
5- Differential Thermal Analysis (DSC)

1- Hypergolicity
2- Edwards Air Force USA
3- Trigger Groups

نیتروسیانامید ((N(CN)(NO₂)) علاوه بر ساختار کاتیونی یادشده منجر به کاهش دمای ذوب خواهند شد [۱۳].

فهم دقیق مکانیسم احتراقی از چند نظر حائز اهمیت است، اول شناسایی مسیر واکنش‌های احتمالی و محصولات احتمالی و در نهایت تهیه مدل سینتیکی شیمیایی سوخت که امکان پیش‌بینی عملکرد آن را در طی احتراق در موتور امکان‌پذیر می‌سازد [۱۹-۱۴].

جدول ۲- ساختار شیمیایی و ویژگی‌های حرارتی برخی از مایعات یونی پرنرزی [۱۲].

ID (ms)	T _d (°C)	T _g (°C)	T _m (°C)	آنیون	کاتیون	EILs
	۱۶۶	-۷۹	-			IM-1
	۱۷۷	-	۶۰			IM-2
۱۵	-	۱۴۴	-۶۱	N(CN) ₂ ⁻		IM-3
-	۱۷۹	۴۹	-	N(CN) ₂ ⁻		IM-4
۴۶	۲۲۰	-۹۱	-	N(CN)(NO ₂) ⁻		IM-5
۲۰	۲۳۵	-	۹	N(CN) ₂ ⁻		IM-6
۳۰	۱۷۴/۳	-	-	N(CN) ₂ ⁻		IM-7

T_m: دمای ذوب، T_g: دمای انتقال شیشه‌ای، T_d: دمای تخریب و ID: زمان تأخیر در احتراق.

توجه قرار گرفتند. حضور دو اتم نیتروژن در حلقه آروماتیک قرار دادن گروه‌های استخلافی مختلف را امکان‌پذیر می‌سازد. از طرف دیگر، قرار دادن استخلافات غیراشباعی از قبیل زنجیره‌های غیراشباعی پروپارژیل و آلیل باعث بهبود خواص هایپرگولیک ترکیب نهایی خواهد شد [۱۲].

گرانروی بالای مایعات یونی از مشکلات اساسی این ترکیبات به عنوان سوخت بوده که نهایتاً منجر به افزایش زمان تأخیر در احتراق می‌شود. آنیون دی سیانامید به دلیل سطح انرژی بالا، نقش آغازگری اشتعال در سوخت‌های مایع یونی هایپرگول و نهایتاً نقش مؤثر در کاهش گرانروی مایعات یونی به عنوان آنیون مطلوب انتخاب شده است [۲۱].

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد و تجهیزات

مواد اولیه مصرفی شامل نقره نیترات، سدیم دی سیانامید، ۱- متیل ایمیدازول، ۱- وینیل ایمیدازول، ۳- برم -۱- پروپن، ۱، ۳- دی کلرو پروپان و حلال‌های مورد استفاده جهت انجام واکنش‌های مانند اتیل استات، n - هگزان، ایزو پروپانول، استون، متانول و دی اتیل اتر از شرکت مرک و سیگما آلدریج تهیه شدند. شناسایی کلیه ترکیبات سنتر شده با استفاده از دستگاه NMR 300 MHz ساخت Bruker (حلال D₂O، DMSO و شاهد TMS) و دستگاه FT-IR مدل Nicolet 800 (نمک جامد به صورت قرص ۵٪ KBr (مخلوط ۵٪ نمونه و ۹۵٪ KBr)

تقارن پایین مانند ایمیدازولیوم، تری‌آزولیوم و تترازولیوم با داشتن شبکه بلوری ضعیف اغلب برای سنتر مایعات یونی پرنرزی انتخاب می‌شوند. در جدول (۲)، ساختار شیمیایی و برخی از ویژگی‌های مایعات یونی پرنرزی سنتر شده آورده شده است. استفاده از آنیون‌های پرنرزی از قبیل نیترات (NO₃⁻)، آزید (N₃⁻)، دی سیانامید (N(CN)₂⁻) و

علاوه بر ویژگی‌های حرارتی، هایپرگولیسیتته از ویژگی‌های مهم مایعات یونی پرنرزی بشمار می‌رود که اشاره به عمل احتراق خودبه‌خود این ترکیبات در تماس با اکسیدکننده‌های متداولی مانند اسید نیتریک و یا N₂O₅ خواهد داشت. واکنش احتراقی در واقع یک واکنش اکسایش - کاهش است که در آن سریع‌ترین واکنش عملکرد بهتری را خواهد داشت. به منظور ارزیابی سرعت احتراق، زمان تأخیر در احتراق (ID)^۱ به عنوان مدت زمان بین تماس سوخت با اکسیدکننده و مشاهده اولین نشانه‌های اشتعال، اندازه‌گیری می‌شود. مدت زمان کمتر از ۵۰ ms، زمان تأخیر در احتراق قابل قبول در کاربردهای حقیقی خواهد بود. در این شرایط ساختار آنیونی نقش اساسی را در فرایند احتراق داشته در صورتی که کاتیون نقش ثانویه را ایفا می‌کند [۱۲]. علاوه بر تأثیرات ساختاری، عوامل دیگری از قبیل نوع و کیفیت اکسیدکننده، حجم آب و حتی اندازه قطره در آزمون احتراقی تأثیرگذار خواهند بود. با این وجود، بررسی‌های بیشتر نشان دادند که حضور مقادیر کمی از آب و یا حلال‌های آلی در مایعات یونی پرنرزی تأثیرات قابل‌توجهی در زمان ID نخواهند داشت [۲۰].

هدف از این تحقیق، بررسی سنتر مایعات یونی با پایه کاتیون ایمیدازولیوم و بررسی خواص ترمودینامیکی آن‌ها به عنوان سوخت‌های جدید هایپرگول است. مایعات یونی با پایه ایمیدازولیوم به علت پایداری بیشتر در مقایسه با آنالوگ‌های تری‌آزولیوم و تترازولیوم بیشتر مورد

قطره قطره به آن اضافه شد. مخلوط واکنش در شرایط اتمسفر بی اثر (گاز نیتروژن) برای مدت زمان ۱۲ ساعت در دمای °C ۱۵۰ رفلاکس شد. سپس رسوب سفیدرنگ به دست آمده از طریق سرریز کردن محلول جدا شد. رسوب با ۷ میلی لیتر اتیل استات شستشو داده شد. رسوب به دست آمده در ۵ میلی لیتر ایزو پروپان و ۱۵ میلی لیتر استون حل شده و توسط صافی صاف می شود. محلول زیر صافی به مدت ۲۴ ساعت در یخچال نگهداری شد. ترکیب دی کاتیونی ۱، ۳- بیس (۳- متیل ایمیدازولیوم - ۱- ایل) پروپان دی کلرید به صورت رسوب ته نشین می شود، که رسوب حاصل از مخلوط واکنش توسط صافی جدا شد. حلال ایزوپروپان و استون توسط روتاری تبخیر شده و در نهایت مایع روغنی سفید مایل به زرد یعنی مایع یونی ۳- (۳- کلرو پروپیل)-۱- متیل ایمیدازولیوم کلرید بدون نیاز به خالص سازی بیشتر با راندمان ۶۵٪ به دست آمد.

مشخصات طیف $^1\text{H-NMR}$ و FT-IR مایع یونی ۳- (۳- کلرو پروپیل)-

۱- متیل ایمیدازولیوم کلرید [IL-2] سنتز شده به شرح زیر است:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ 9.47(1H, s, N-CH-N), 7.88(1H, s, CH, imidazolium ring), 7.79(1H, s, CH, imidazolium ring), 4.32(2H, t, N-CH₂), 3.85(3H, s, CH₃), 3.65(2H, t, CH₂-Cl), 2.27 ppm (2H, quintet, CH₂-CH₂-CH₂).

FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3442 (imidazole ring), 3145 (CH aromatic), 2936 (CH alkane), 1572 (C=C aromatic), 1465 (CH alkane), 1309 (C-N aromatic), 1169 (CH₂X alkyl halide), 622 (C-Cl alkyl halide).

سنتز مایع یونی ۱- اتیل - ۱' - متیل - ۳، ۳' - پروپان - دی - ایل) دی ایمیدازولیوم دی کلرید [IL-3]: در یک بالن تک دهانه ۵۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ گرم ۱- وینیل ایمیدازول (معادل با ۰/۰۵ مول) توزین شده و سپس مقدار ۱/۰۳ گرم ۳- (۳- کلرو پروپیل)-۱- متیل ایمیدازولیوم کلرید (معادل با ۰/۰۵ مول) به آن اضافه شد. به مخلوط واکنش مقدار ۱۰ ملی لیتر حلال استونیتریل اضافه شد. مخلوط واکنش در شرایط اتمسفر بی اثر (گاز نیتروژن) برای مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای °C ۶۵ رفلاکس شد. پس از این مدت زمان، رسوب زردرنگی به دست می آید که توسط صافی جدا شد. رسوب برای جدا کردن مواد اولیه واکنش نداده با استون نیتریل سرد سه بار و هر بار با ۵ میلی لیتر شستشو داده شد. در نهایت مایع یونی ۱- اتیل - ۱' - متیل - ۳، ۳' - پروپان - دی - ایل) دی ایمیدازولیوم دی کلرید به صورت جامد زردرنگ با خلوص بالا و راندمان ۸۶٪ به دست آمد.

مشخصات طیف $^1\text{H-NMR}$ و FT-IR مایع یونی ۱- اتیل - ۱' - متیل - ۳، ۳' - پروپان - دی - ایل) دی ایمیدازولیوم دی کلرید [IL-3]

سنتز شده به شرح زیر است:

$^1\text{H-NMR}$ (D₂O): δ 9.03 (1H, s, N-CH-N), 8.69(1H, s, N-CH-N), 7.72(1H, d, imidazolium ring), 7.52(1H, d, imidazolium ring), 7.42(1H, d, imidazolium ring), 7.37(1H, d, imidazolium ring), 7.05 (1H, m, CH=CH₂), 5.72(1H, dd, CH=CH₂), 5.34 (1H, dd, CH=CH₂), 4.24(4H, m, 2CH₂), 3.79(3H, s, CH₃), 2.45 ppm (2H, quintet, CH₂).

و مایع یونی به صورت فیلمی نازک از نمونه روی سل KBr تهیه شدند) انجام گرفت. جهت بررسی رفتار حرارتی مایعات یونی سنتز شده از دستگاه آنالیز حرارتی (TGA) ساخت شرکت Perkin Elmer مدل Pyris Diamond و آنالیز گرماسنجی دیفرانسیلی (DSC) شرکت Perkin Elmer مدل Pyris 6 DSC استفاده شد. زمان تأخیر در احتراق مایعات یونی پیرانرژی سنتز شده با استفاده از دوربین Fujifilm FinePix HS10 با قابلیت ضبط ۱۰۰۰ فریم بر ثانیه اندازه گیری شد.

۲-۲- سنتز مایعات یونی پایه کاتیون ایمیدازولیوم

مایعات یونی پیرانرژی سنتز شده در این کار پس از تهیه مواد اولیه و تجهیزات مورد نظر در طی دو مرحله کلی، سنتز کاتیون ایمیدازولیوم با عبارتی دیگر استخلاف دار کردن ایمیدازول و تبدیل آن به نمک یا جفت یون اولیه و نهایتاً تعویض آنیون (تعویض آنیون هالیدی با آنیون پیرانرژی دی سیانامید) سنتز می شوند. لازم به ذکر است که گاهی هر یک از این مراحل برای سنتز ترکیب مورد نظر در چند مرحله انجام می شوند.

سنتز مایع یونی ۱- آلایل - ۳- متیل ایمیدازولیوم برومید [IL-1]: در بالن تک دهانه ۵۰ میلی لیتری، مقدار ۴/۹ گرم ۱- متیل ایمیدازول (معادل با ۰/۰۶ مول) در ۲۰ میلی لیتر متانول حل شد. همراه با هم زدن شدید، مقدار ۱۴/۳۰ گرم ۳- برم - ۱- پروپان (معادل با ۰/۱۱۸ مول) قطره قطره به محتویات بالن اضافه شد. مخلوط واکنش در شرایط اتمسفر بی اثر (گاز نیتروژن) و دمای °C ۵۰ برای مدت زمان ۲۴ ساعت رفلاکس شد. مایع یونی ۱- آلایل - ۳- متیل ایمیدازولیوم برومید توسط مخلوطی از متانول و دی اتیل اتر با نسبت حجمی ۵۰ : ۵۰ شستشو داده شد تا مواد اولیه واکنش نداده احتمالی از مخلوط واکنش جدا شود. فرایند شستشو دو بار تکرار شده و هر بار با ۱۰ میلی لیتر حلال انجام شد. در پایان مایع روغنی قرمز رنگ به دست آمده با سرریز کردن حلال استخراج گردید. حلال اضافی با روتاری تبخیر شده و مایع یونی با راندمان ۸۷٪ و با خلوص بالا سنتز شد.

مشخصات طیف $^1\text{H-NMR}$ و FT-IR مایع یونی ۱- آلایل - ۳- متیل ایمیدازولیوم برومید [IL-1] سنتز شده به شرح زیر است:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ 3.88 (3H, s, CH₃), 4.37 (2H, d, CH₂-CH=CH₂), 5.05 (2H, dd, CH=CH₂), 5.76 (1H, m, CH=CH₂), 6.76 (1H, s, CH, imidazolium ring), 6.89(1H, s, CH, imidazolium ring), 7.31 ppm (1H, s, N-CH-N).

FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3144 (imidazole ring), 3040 (C-H aromatic), 2857 (C-H alkane), 1645 (C=C alkene), 1625 (C-C aromatic), 1573 (C=C aromatic), 1423 (CH alkane), 1383 (C-N aromatic), 761 (C-H aromatic).

سنتز مایع یونی ۳- (۳- کلرو پروپیل)-۱- متیل ایمیدازولیوم

کلرید [IL-2]: در یک بالن تک دهانه ۵۰ میلی لیتری مقدار ۱۷ گرم ۳، ۳' - دی کلرو پروپان (معادل با ۰/۱۵ مول) توزین شده و سپس مقدار ۲/۷ گرم ۱- متیل ایمیدازول (معادل با ۰/۰۳ مول) به صورت

میلی لیتر آب دیونیزه شده به عنوان حلال اضافه شده و برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به شدت هم زده شد. در پایان واکنش رسوب سفید رنگ نقره کلرید فیلتر شده و مایع یونی در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در شرایط خلأ و مدت زمان ۳ ساعت کاملاً خشک می شود. پس از سپری شدن این مرحله، مایع یونی روغنی زرد رنگ ۱- اتیل - ۱' - متیل - ۳، ۳' - پروپان - دی - ایل) دی ایمیدازولیوم دی - دی سیانامید با راندمان ۹۶٪ به دست آمد.

داده های طیف FT-IR مایع یونی ۱- اتیل - ۱' - متیل - ۳، ۳' - پروپان - دی - ایل) دی ایمیدازولیوم دی - دی سیانامید [IL-5] به صورت زیر است :

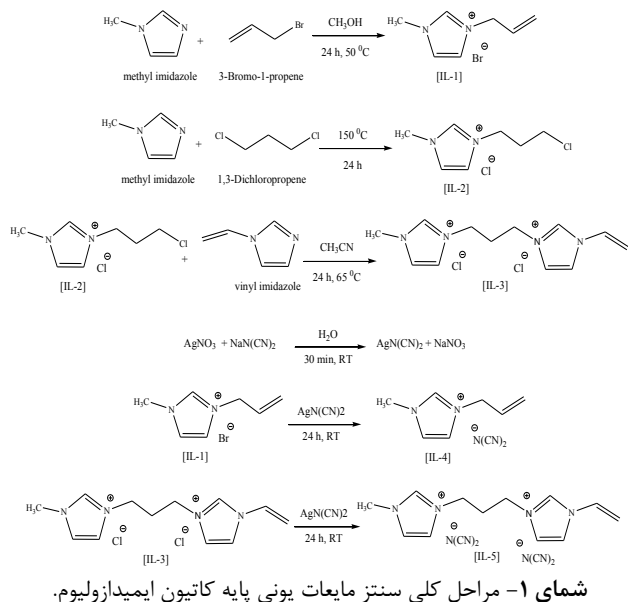
FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3392 (imidazole ring), 3083 (CH aromatic), 2233 (C≡N, symmetric), 2196 (C-N symmetric & asymmetric), 2131 (C≡N, asymmetric), 1651 (C=C aromatic), 1573 (C=C aromatic), 1458 (CH alkane), 1310 (C-N aromatic), 1164 (=CH alkene).

۲-۵- آزمون هایپرگول

برای بررسی خاصیت هایپرگولیک مایعات یونی پارانژی سنتز شده از آزمون قطره استفاده شد. با استفاده از پیپت، مقدار ۵۰ - ۱۰ μL از مایع یونی [IL-4] و [IL-5] به داخل ظرف شیشه ای مقاوم در برابر حرارت و حاوی مقدار اضافی ۱/۵ mL از اسید نیتریک دود کننده سفید ۱۰٪ اضافه شد. فرایند احتراق با استفاده از دوربین با سرعت بالا و توانایی ضبط ۱۰۰۰ فریم در ثانیه ثبت گردید. زمان تأخیر در احتراق، زمان تماس مایع یونی با سطح اکسیدکننده تا مشاهده اولین شعله ثبت شد.

۳- نتایج و بحث

ساختار مولکولی کلیه ترکیبات سنتز شده در این تحقیق در شمای (۱)، نشان داده شده است.



شمای ۱- مراحل کلی سنتز مایعات یونی پایه کاتیون ایمیدازولیوم.

FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3392 (imidazole ring), 3041 (CH aromatic), 1651 (C=C alkene), 1573 (C=C aromatic), 1458 (CH alkane), 1310 (C-N aromatic), 752 (CH alkane).

سنتر نقره دی سیانامید: در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار ۲/۳۱ گرم سدیم دی سیانامید (معادل با ۰/۰۲۶ مول) در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده در دمای محیط حل شد. در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری دیگر، مقدار ۴ گرم نقره نیترات (معادل با ۰/۰۲۶ مول) در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده حل می شود. محتویات دو بشر در دمای محیط و در تاریکی برای مدت زمان ۳۰ دقیقه با یکدیگر ترکیب شد. پس از این مدت زمان رسوب سفید رنگ نقره دی سیانامید به دست آمده که توسط صافی جدا شده و در دمای ۷۰ °C و در شرایط خلأ به مدت ۲ ساعت کاملاً خشک شد [۱۵]. به طور کلی آنیون دی سیانامید دارای سه پیک مشخصه در طیف FT-IR است. پیک مربوط به پیوند C≡N کششی نامتقارن در ناحیه 2125 cm^{-1} ، پیوند کششی متقارن در ناحیه 2225 cm^{-1} و پیک مربوط به پیوندهای کششی متقارن و نامتقارن C-N در ناحیه 2185 cm^{-1} مشاهده می شوند [۱۵]. بر همین اساس، به منظور شناسایی مایعات یونی حاوی آنیون دی سیانامید، از آنجایی که ساختار کاتیونی در مرحله تعویض آنیون بدون تغییر باقی مانده و همچنین فقدان هیدروژن در ساختار آنیون دی سیانامید، تنها از آنالیز FT-IR استفاده شد.

سنتر مایع یونی ۱- آلایل - ۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید

[IL-4]: مقدار ۰/۸۱۲ گرم ۱- آلایل - ۳- متیل ایمیدازولیوم برومید (معادل ۰/۰۰۴ مول) در یک بالن ۵۰ میلی لیتری توزین شد. سپس مقدار ۰/۶۲۴ گرم نقره دی سیانامید (معادل با ۰/۰۰۴ مول) به آن اضافه شد. به مخلوط واکنش مقدار ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده به عنوان حلال اضافه شده و برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به شدت هم زده شد. در پایان واکنش رسوب سبزرنگ نقره برومید فیلتر شده و مایع یونی در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در شرایط خلأ و مدت زمان ۳ ساعت کاملاً خشک می شود. پس از سپری شدن این مرحله، مایع یونی قرمز رنگ ۱- آلایل - ۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید بدون نیاز به خالص سازی و با راندمان ۹۵٪ سنتز شد.

مشخصات طیف FT-IR مایع یونی ۱- آلایل - ۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید [IL-4] به صورت زیر است :

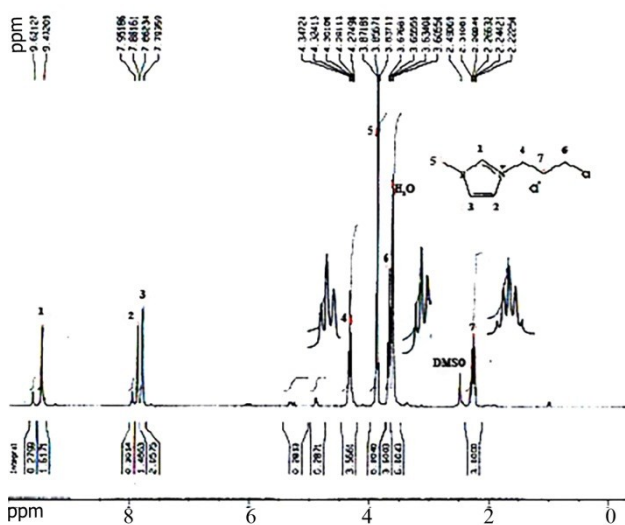
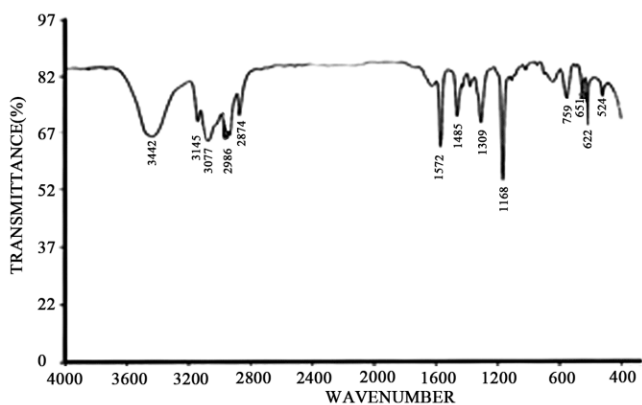
FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3431 (imidazole ring), 3144 (CH aromatic), 2857 (CH alkane), 2293 (C≡N, symmetric), 2196 (C-N symmetric & asymmetric), 2135 (C≡N, asymmetric), 1645 (C=C aromatic), 1573 (C=C aromatic), 1423 (CH alkane), 1312 (C-N aromatic), 761 (CH alkane).

سنتر مایع یونی ۱- اتیل - ۱' - متیل - ۳، ۳' - پروپان - دی - ایل

دی - ایل) دی ایمیدازولیوم دی - دی سیانامید [IL-5]: مقدار ۱ گرم ۱- اتیل - ۱' - متیل - ۳، ۳' - پروپان - دی - ایل) دی ایمیدازولیوم دی کلرید (معادل ۰/۰۰۳ مول) در یک بالن ۵۰ میلی لیتری توزین شد. سپس مقدار ۱/۳۶ گرم نقره دی سیانامید (معادل با ۰/۰۰۸ مول) به آن اضافه شد. به مخلوط واکنش مقدار ۱۰

۳-۱- شناسایی مایعات یونی سنتز شده

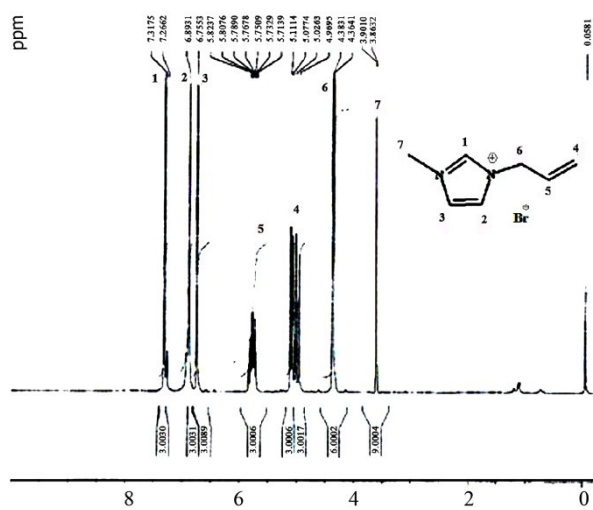
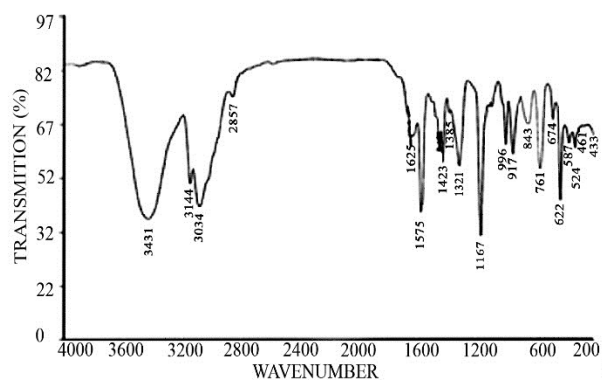
و در دمای $55.0/25^{\circ}\text{C}$ ، در طی دو مرحله، خاتمه یافته است. همان طور که در شکل مشخص است کاهش وزنی حدودی اولیه $4/28\%$ در محدوده دمایی $100/17^{\circ}\text{C} - 30/80^{\circ}\text{C}$ صورت گرفته است. با توجه به کاهش وزن جزئی نمونه موردنظر در این مرحله می توان چنین نتیجه گرفت که این کاهش وزن احتمالاً مربوط به تبخیر آب یا سایر حلال های احتمالی باقی مانده در طی فرایند سنتز خواهد بود. مرحله دوم کاهش وزن $88/75\%$ از نمونه را در محدوده $55.0/25^{\circ}\text{C} - 100/17^{\circ}\text{C}$ نشان می دهد. در این مرحله نیز با تجزیه و تخریب حرارتی مایع یونی [IL-4] و تبدیل آن به اجزاء کوچک تر مانند متیل ایمیدازول، آلایل ایمیدازول و برخی از گونه ها مانند CH_3^+ و C_2H_2 و نمک های جدید تشکیل شده به همراه آنیون دی سیانامید وجود دارد. مایع یونی موردنظر در دمای محیط به صورت مایع بوده و تخریب اصلی از دمای $194/80^{\circ}\text{C}$ آغاز می شود.

شکل ۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ مایع یونی [IL-2].

شکل ۴- طیف FTIR مایع یونی [IL-2].

آنالیز گرماسنج پویشی تفاضلی مایع یونی ۱- آلایل -۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید، پس از توزین نمونه ای به وزن $4/7\text{ mg}$ در سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در محدوده دمایی $25-400^{\circ}\text{C}$ انجام شد. در

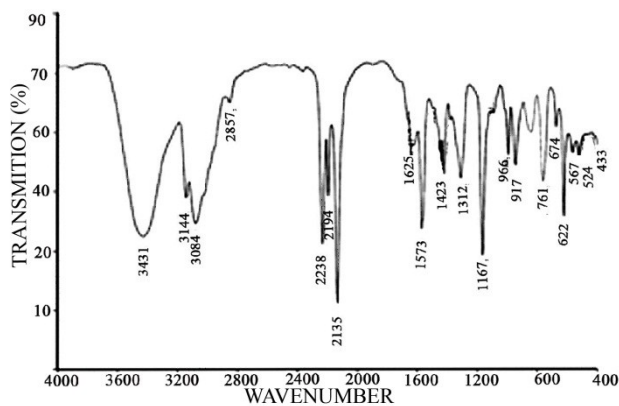
در این تحقیق مایعات یونی ۱- آلایل -۳- متیل ایمیدازولیوم برومید [IL-1]، ۳-(کلرو پروپیل)-۱- متیل ایمیدازولیوم کلرید [IL-2] و ۱- اتیل - ۱' - متیل-۳، ۳' - (۱، ۳- پروپان - دی - ایل) دی ایمیدازولیوم دی کلرید [IL-3] و همچنین مایعات یونی پایه دی سیانامید ۱- آلایل -۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید [IL-4] و ۱- اتیل - ۱' - متیل-۳، ۳' - (۱، ۳- پروپان - دی - ایل) دی ایمیدازولیوم دی- دی سیانامید [IL-5] به عنوان ترکیبات جدید سنتز شدند. طیف های $^1\text{H-NMR}$ و FT-IR ترکیبات سنتز شده در شکل های (۱) تا (۸)، آورده شده است. آنالیز طیفی ترکیبات، سنتز نمونه های مایعات یونی را تأیید می کند.

شکل ۱- طیف $^1\text{H-NMR}$ مایع یونی [IL-1].

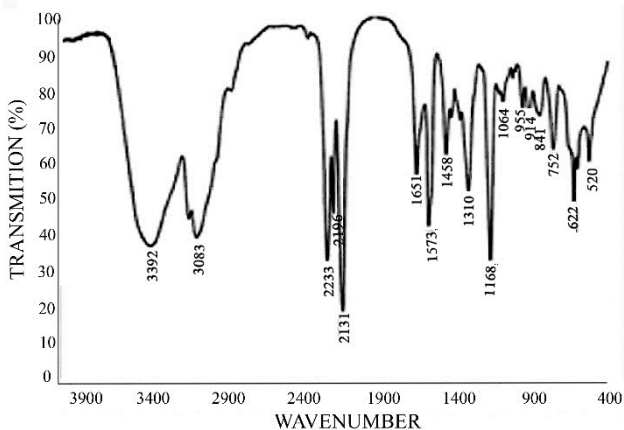
شکل ۲- طیف FTIR مایع یونی [IL-1].

۳-۲- رفتار حرارتی مایعات یونی پرنانژی سنتز شده: بررسی

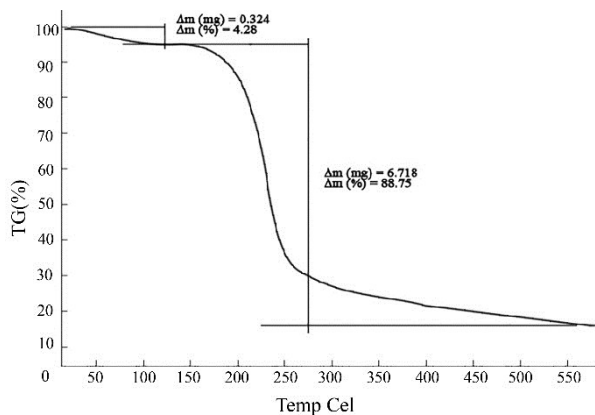
رفتار حرارتی غیر هم دمای مایع یونی ۱- آلایل -۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید، پس از توزین نمونه $7/585\text{ mg}$ گرمی، در سرعت افزایش دمای 10°C و محدوده دمایی $25-600^{\circ}\text{C}$ انجام شد. در شکل (۹)، منحنی TGA مربوط به مایع یونی [IL-4] نشان داده شده است. با توجه به منحنی TGA کاهش وزن نمونه از دمای $32/80^{\circ}\text{C}$ شروع شده



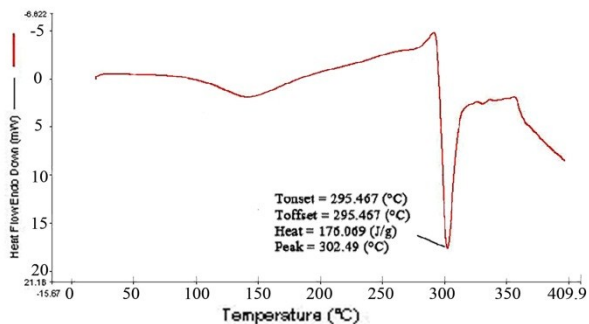
شکل ۷- طیف FTIR مایع یونی [IL-4].



شکل ۸- طیف FTIR مایع یونی [IL-5].

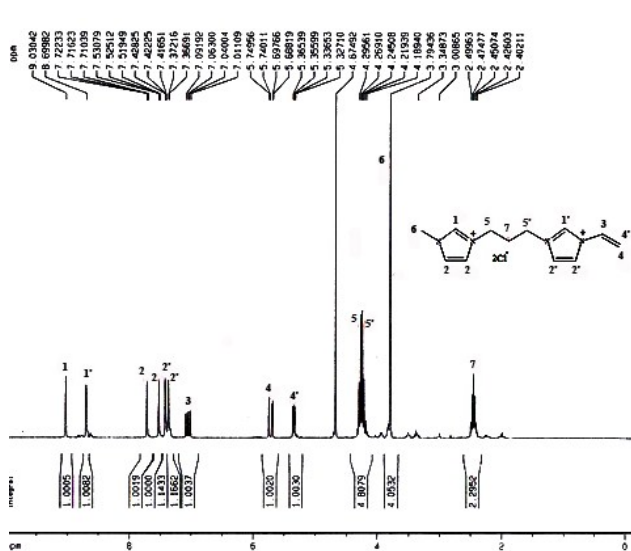


شکل ۹- منحنی TGA مایع یونی [IL-4].

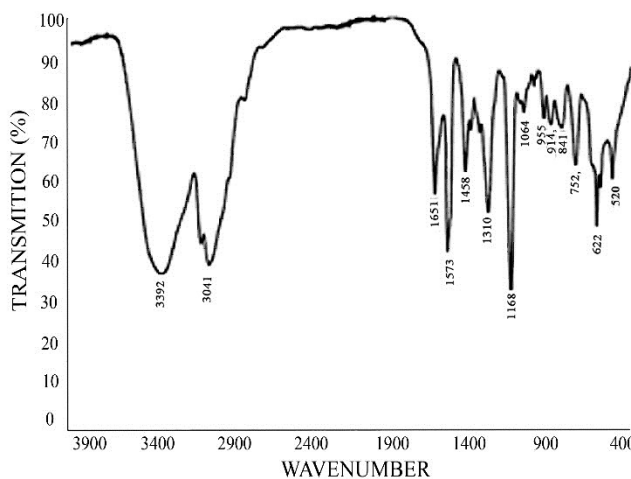


شکل ۱۰- منحنی DSC مایع یونی [IL-4].

شکل (۱۰)، منحنی DSC مربوط به مایع یونی [IL-4] نشان داده شده است. با توجه به منحنی تغییرات از دمای ۲۹۲/۴۹°C شروع شده و در دمای ۳۳۴/۶۷°C خاتمه یافته است. بیشترین مقدار انرژی موردنیاز جهت تغییر فاز نمونه در دمای ۳۰۲/۴۹°C بوده است. با توجه به منحنی TGA نمونه [IL-4] و با توجه به کاهش وزن شدید مشاهده شده در این محدوده دمایی می توان چنین نتیجه گرفت که در این دما مایع یونی ۱- آلایل -۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید به اجزاء سازنده خود تخریب شده و انرژی موردنیاز چنین فرایندی معادل با ۱۷۶/۰۶۹ J/g است.



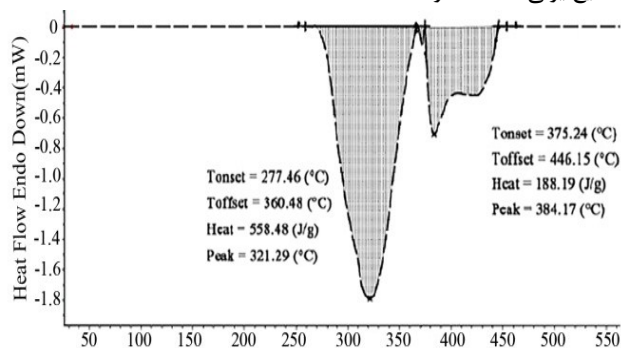
شکل ۵- طیف ¹H-NMR مایع یونی [IL-3].



شکل ۶- طیف FTIR مایع یونی [IL-3].

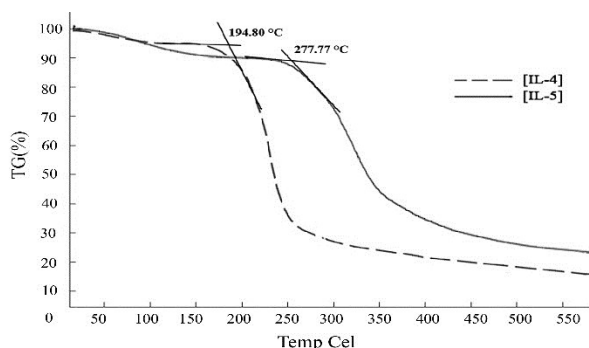
خواهد بود. پیک دوم که در ناحیه دمایی $375/24-446/15^{\circ}\text{C}$ مشاهده می‌شود، احتمالاً مربوط به بخش متیل ایمیدازول بوده و در این شرایط مقدار انرژی معادل با $188/19\text{ J/g}$ مصرف می‌شود.

در شکل (۱۳)، منحنی TGA به دست آمده از مایعات یونی ۱-آلیل-۳-متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید [IL-4] و ۱-اتنیل-۱'-متیل-۳-متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید [IL-5] با [۳] و [۱] پروپان-دی-آیل) دی ایمیدازولیوم دی-دی سیانامید [IL-5] با یکدیگر مقایسه شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، مایع یونی [IL-5] به دلیل ساختار دی کاتیونی پایداری حرارتی بیشتری نسبت به مایع یونی [IL-4] خواهد داشت.



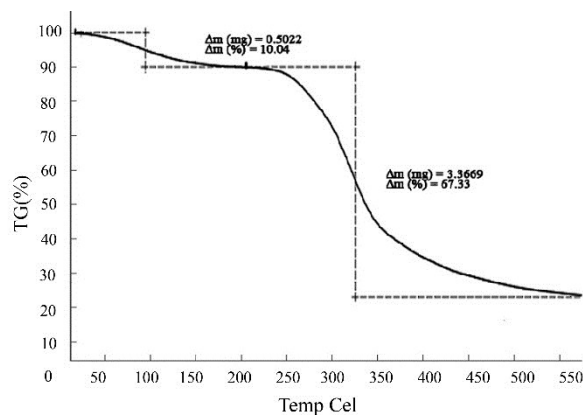
شکل ۱۲ - منحنی DSC مایع یونی [IL-5].

به‌طور کلی تغییر خواص حرارتی مایعات یونی از طریق دست‌کاری گروه‌های استخلافی در مقایسه با زمان تغییر ساختار مولکولی کلی، بسیار اندک خواهد بود. از این رو، به منظور بهبود پایداری حرارتی مایعات یونی، دسته جدیدی از این ترکیبات از طریق پیوند ساختارهای منوکاتیونی با یکدیگر و تشکیل ساختارهای دی کاتیونی سنتز شدند [۲۲]. در مایعات یونی با ساختارهای دی کاتیونی به دلیل توزیع بیشتر بار الکتریکی مثبت در بین ساختارهای منوکاتیونی پیوند داده شده، پایداری حرارتی افزایش می‌یابد [۲۲]. در جدول (۳)، مقایسه‌ای از دمای تخریب مایعات یونی منوکاتیونی و دی کاتیونی گزارش شده در منابع با مایعات یونی سنتز شده مورد نظر (ردیف‌های ۷ و ۸) صورت گرفته شده است. با توجه به داده‌های موجود، می‌توان نتیجه گرفت که مایعات یونی با ساختار دی کاتیونی در مقایسه با ساختارهای مشابه منوکاتیونی پایداری حرارتی بیشتری خواهند داشت.



شکل ۱۳ - مقایسه‌ای از منحنی TGA مایعات یونی [IL-4] و [IL-5].

بررسی رفتار حرارتی غیر هم‌دمای مایع یونی ۱-اتنیل-۱'-متیل-۳، ۳'- (۱ و ۳ پروپان-دی-آیل) دی ایمیدازولیوم دی-دی سیانامید، پس از توزین نمونه‌ای به وزن $5/00\text{ mg}$ ، در سرعت افزایش دمای 10°C و محدوده دمایی $30-60^{\circ}\text{C}$ انجام شد. در شکل (۱۱)، منحنی TGA مربوط به مایع یونی [IL-5] نشان داده شده است. با توجه به منحنی TGA کاهش وزن نمونه از دمای $48/65^{\circ}\text{C}$ شروع شده و در دمای $56/15^{\circ}\text{C}$ خاتمه یافته است. همان‌طور که در شکل مشخص است کاهش وزن اولیه 10% در محدوده دمایی $227/46-446/15^{\circ}\text{C}$ صورت گرفته است. در این دما تبخیر حلال باقیمانده از مراحل سنتز احتمالاً صورت گرفته است. مرحله دوم کاهش وزن $63/33\%$ از نمونه را در محدوده $360/48-446/15^{\circ}\text{C}$ نشان می‌دهد. در این مرحله احتمالاً پیوند آنیون دی سیانامید با کاتیون شکسته شده است. مرحله سوم کاهش وزن 50% از نمونه را در محدوده $375/24-564/32^{\circ}\text{C}$ نشان می‌دهد. در این مرحله مشابه با مایع یونی [IL-4] احتمالاً تخریب اجزاء کاتیونی و آنیونی صورت گرفته و احتمال تخریب کاتیون و تبدیل آن به اجزاء کوچک‌تر وجود خواهد داشت. مایع یونی [IL-5] در دمای محیط به صورت مایع است و دارای دمای T_d برابر با $277/77^{\circ}\text{C}$ است.



شکل ۱۱ - منحنی TGA مایع یونی [IL-5].

آنالیز گرماسنج پویایی تفاضلی مایع یونی ۱-اتنیل-۱'-متیل-۳، ۳'- (۱ و ۳ پروپان-دی-آیل) دی ایمیدازولیوم دی-دی سیانامید، پس از توزین نمونه‌ای به وزن $5/00\text{ mg}$ ، در سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در محدوده دمایی $60-25^{\circ}\text{C}$ انجام شد. در شکل (۱۲)، منحنی DSC مربوط به مایع یونی [IL-5] نشان داده شده است. با توجه به منحنی DSC تغییرات از دمای $277/46^{\circ}\text{C}$ شروع شده و در دمای $446/15^{\circ}\text{C}$ خاتمه یافته است. در منحنی DSC مایع یونی [IL-5]، دو پیک گرمازا مشاهده می‌شود. بیش‌ترین مقدار انرژی لازم جهت تغییر فاز نمونه مورد نظر در دمای $321/29^{\circ}\text{C}$ بوده است. در این دما با توجه به منحنی DSC مربوط به مایع یونی ۱-آلیل-۳-متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید می‌توان چنین نتیجه گرفت که تخریب بخش مربوط به قسمت وینیلی ایمیدازول زودتر از بخش متیل ایمیدازول صورت گرفته است و مقدار انرژی معادل $558/48\text{ J/g}$ برای تغییر فاز نمونه مورد نیاز

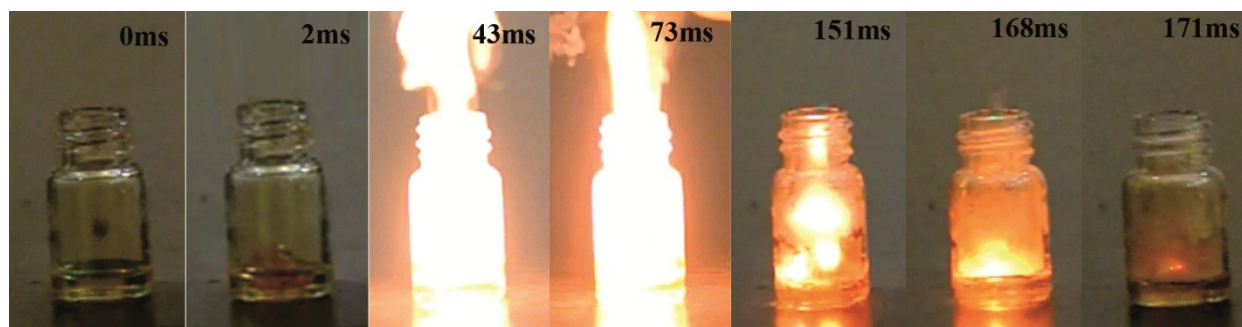
۳-۳- آزمون احتراق هایپرگول

گروه آنیون دی سیانامید نسبت به مایع یونی [IL-4]، زمان تأخیر در احتراق کمتری داشته باشد [۱۲]. نتایج آزمون احتراق هایپرگول نیز این حاکی از این حقیقت است. در شکل‌های (۱۴) و (۱۵)، تصاویر ضبط‌شده از آزمون هایپرگول مایعات یونی [IL-4] و [IL-5] نشان داده شده است. در جدول (۴)، ساختار شیمیایی، بیشینه دمای تخریب و زمان تأخیر در احتراق برخی از مایعات یونی پایه آنیون دی سیانامید آورده شده و نتایج آن با مقادیر به‌دست‌آمده برای مایعات یونی سنتز شده (ردیف‌های ۱۰ و ۱۱) مقایسه شده است.

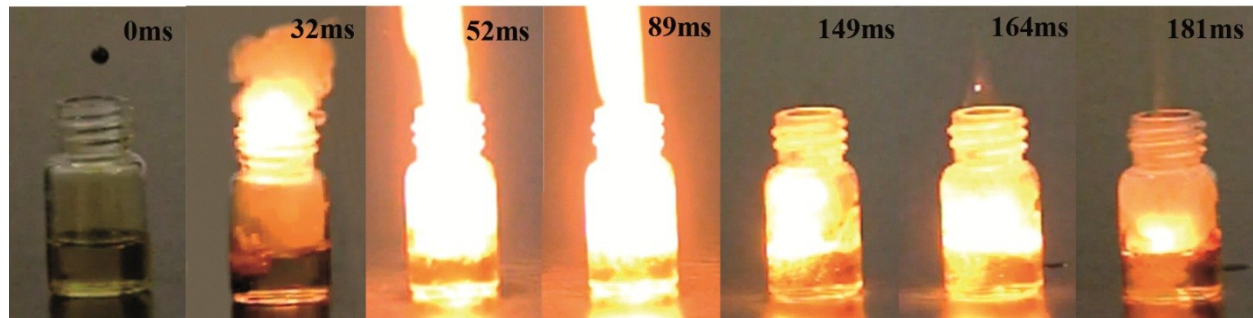
آزمون احتراق مایعات یونی پایه دی سیانامید [IL-4] و [IL-5] در شرایط ذکر شده در بخش تجربی انجام شد. مایعات یونی [IL-4] و [IL-5] به محض تماس با اسید نیتریک دود کننده سفید مشتعل شدند. زمان تأخیر در احتراق این مایعات یونی با استفاده از دوربین با سرعت ضبط ۱۰۰۰ فریم در ثانیه ثبت شد. در چنین شرایطی، مایعات یونی [IL-4] و [IL-5] به ترتیب دارای زمان تأخیر در احتراق ۴۳ ms و ۳۲ ms بودند. با توجه به اینکه آنیون موجود در ساختار مایعات یونی هایپرگول نقش آغازگر را در سیستم احتراقی دارند، انتظار می‌رود که مایع یونی [IL-5] با داشتن دو

جدول ۳ - مقایسه‌ای از ساختار شیمیایی و بیشینه دمای تخریب مایعات یونی منو کاتیونی و دی کاتیونی.

ساختار کاتیون	ساختار آنیون	T _d (°C)	مرجع	ردیف
	[NO ₃] ⁻	۳۰۵/۱۵	۲۳	۱
	[NO ₃] ⁻	۳۰۰	۲۳	۲
	[NO ₃] ⁻	۳۱۰/۱۵	۲۳	۳
	[NO ₃] ⁻	۲۷۹/۳۵	۲۳	۴
	[NO ₃] ⁻	۲۸۵/۵۵	۲۳	۵
	[NO ₃] ⁻	۲۸۲/۹۵	۲۳	۶
	[N(CN) ₂] ⁻	۱۹۴/۸۰	[IL-4]	۷
	[N(CN) ₂] ⁻	۲۷۷/۷۷	[IL-5]	۸



شکل ۱۴ - تصاویر آزمون هایپرگولیک مایع یونی [IL-4].



شکل ۱۵ - تصاویر آزمون هایپرگولیک مایع یونی [IL-5].

جدول ۴ - مقایسه‌ای از ساختار شیمیایی و بیشینه دمای تخریب برخی از مایعات یونی پایه آنیونی دی سیانامید و مایعات یونی سنتز شده.

کاتیون	T _d (K)	ID (ms)	مرجع	ردیف
	۲۰۷	۴۳	۱۲	۱
	۲۹۴	-		۲
	۱۴۴	۱۵		۳
	۱۷۹	-		۴
	۱۸۴	-		۵
	۴۶۳	۴۰		۶
	۱۴۴/۸	۱۲۸۶		۷
	۳۰۲	۴۰		۸
	۲۰۰	۶۹		۹
	/۸۰ ۱۹۴	۴۳	سنتز شده	۱۰
	/۷۷ ۲۷۷	۳۲		۱۱

۴- نتیجه‌گیری

نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر مایع یونی با ساختار دی کاتیونی نسبت به منو کاتیونی بوده است. هر دو مایع یونی سنتز شده در این تحقیق در دمای محیط به صورت مایع می‌باشند و بیشینه دمای تخریب مایعات یونی [IL-4] و [IL-5] به ترتیب برابر با ۱۹۴/۸۰ °C و ۲۷۷/۷۷ °C است.

هر دو مایع یونی [IL-4] و [IL-5] به محض تماس با سطح اکسیدکننده اسید نیتریک غلیظ به صورت خودبه‌خود مشتعل شدند. مایع یونی [IL-5] با داشتن دو گروه آنیونی پرنرژژی دی سیانامید زمان تأخیر احتراق

در تحقیق حاضر، دو مایع یونی، ۱- آلایل -۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید [IL-4] و ۱- اتیل -۱- متیل -۳ و ۳- (۱ و ۳ پروپان دی- ایل) دی ایمیدازولیوم دی- دی سیانامید [IL-5]، سنتز شده و خواص حرارتی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز TGA در هر دو مایع یونی نشان‌دهنده پایداری این ترکیبات تا دمای حدودی ۲۰۰ °C بوده است. آنالیز DSC همخوانی خوبی با داده‌های به‌دست‌آمده از TGA داشته و مقایسه منحنی‌های TGA و DSC دو مایع یونی با یکدیگر

- [12] 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.
- [13] He, L.; Tao, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. "Liquid Dinitromethanide Salts"; *Inorg. Chem.* 2011, 50, 679-685.
- [14] Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. "Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids"; *J. Chem. Eng. Data.* 2004, 49, 954-964.
- [15] Stoppa, A.; Hunger, J.; Buchner, R. "Conductivities of Binary Mixtures of Ionic Liquids with Polar Solvents"; *J. Chem. Eng. Data.* 2009, 54, 472-479.
- [16] 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.
- [17] Carvalho, P. J.; Regueira, T.; Santos, L. M.; Fernandez, J.; Coutinho, J. A. P. "Effect of Water on the Viscosities and Densities of 1-Butyl-3-methylimidazolium Dicyanamide and 1-Butyl-3-methylimidazolium Tricyanomethane at Atmospheric Pressure"; *J. Chem. Eng. Data.* 2010, 55, 645-652.
- [18] Zech, O.; Stoppa, A.; Buchner, R.; Kunz, W. "The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (248 to 468) K. B. Variation of the Anion"; *J. Chem. Eng. Data.* 2010, 55, 1774-1778.
- [19] Nieto de Castro, C. A.; Langa, E.; Morais, A. L.; Lopes, M. L. M.; Lourenço, M. J. V.; Santos, F. J.; Santos, M. S. C. S.; Lopes, J. N. C.; Veiga, H. I. M.; Macatro, M.; Esperança, J. M. S. S.; Marques, C. S.; Rebelo, L. P. N.; Afonso, C. A. M. "Studies on the Density, Heat Capacity, Surface Tension and Infinite Dilution Diffusion with the Ionic Liquids [C₄mim][NTf₂], [C₄mim][dca], [C₂mim][EtOSO₃] and [Aliquat][dca]"; *Fluid Phase Equilibria* 2010, 294, 157-179.
- [20] Schneider, S.; Hawkins, T.; Ahmed, Y.; Deplazes, S.; Mills, J. "Ionic Liquids Fuels for Chemical Propulsion"; In ACS Symposium Series, Vol. 1117, *Ionic Liquids: Science and Applications*; American Chemical Society: Washington, DC, 2012; Chapter 1, 1–25.
- [21] Litzinger, T.; Suresh, I. "Hypergolic Reaction of Dicyanamide-Based Fuels with Nitric Acid"; *Energy Fuels* 2011, 25, 72–76.
- [22] Chang, J. C.; Ho, W. Y.; Sun, I. W.; Chou, Y. K.; Hsieh, H. H.; Wu, T. Y. "Synthesis and Properties of New Tetrachlorocobaltate (II) and Tetrachloromanganate (II) Anion Salts with Dicationic Counterions"; *Polyhedron* 2011, 30, 497–507.
- [23] Shirota, H.; Mandai, T.; Fukazawa, H.; Kato, T. "Comparison between Dicationic and Donocationic Ionic Liquids: Liquid Density, Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity"; *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 2453–2459.
- (۳۲ ms) کوتاه‌تری در مقایسه با مایع یونی [IL-4] با یک گروه آنیون (۴۳ ms) خواهد داشت. به‌طور کلی، مایعات یونی پایه ایمیدازولیوم به دلیل سننژ راحت، قابلیت طراحی، پایداری حرارتی خوب کاندید و تخریب حرارتی گرمازا کاندید مناسبی برای سوخت‌های هایپرگول جدید خواهند بود. علاوه بر این، از طریق سننژ مشتقات دیمری می‌توان چگالی انرژی و پایداری حرارتی را در ساختار این مایعات یونی به‌طور قابل توجهی افزایش داد.

مراجع

- [1] Palmer, R. K.; Rusek, J. J. "Low Toxicity Reactive Hypergolic Fuels for use with Hydrogen Peroxide"; Proceedings of the 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion (ESA SP-557), 2004, Italy.
- [2] Klapötke, T. M.; Holl, G. "The Greening of Explosives and Propellants Using High-Energy Nitrogen Chemistry"; *Green Chem.* 2001, 43, 3-75.
- [3] Hiskey, M. A.; Chavez, D. E.; Naud, D. L.; Son, S. F.; Berghout, H. L.; Bolme, C. A. "Energetic Salts of Azotetrazolate, Iminobis (5-Tetrazolate) and 5, 5'-Bis(Tetrazolate)"; *Proc. Int. Pyrotech. Seminar* 2000, 27, 3–14.
- [4] Wasserscheid, P.; Welton, T. "Ionic Liquids in Synthesis"; Wiley-VCH: New York, 2003.
- [5] Rogers, R. D.; Seddon, K. R.; Volkov, S. "Green Industrial Applications of Ionic Liquids"; Springer: New York, 2003.
- [6] Zhang, Q.; Yin, P.; Zhang, J.; Shreeve, J. M. "Cyanoborohydride-Based Ionic Liquids as Green Aerospace Bipropellant Fuels"; *J. Med. Chem. Eur. J.* 2014, 20, 6909-6914.
- [7] McCrary, P. D.; Barber, P. S.; Kelley, S. P.; Rogers, R. D. "Nonaborane and Decaborane Cluster Anions Can Enhance the Ignition Delay in Hypergolic Ionic Liquids and Induce Hypergolicity in Molecular Solvents"; *Inorg. Chem.* 2014, 53, 4770-4776.
- [8] Zhang, Q.; Shreeve, J. M. "Ionic Liquid Propellants: Future Fuels for Space Propulsion"; *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 15446-15451.
- [9] Zhang, H.; Gao, Y. H.; Joo, Y. H.; Shreeve, J. M. "Ionic Liquids as Hypergolic Fuels"; *Angew. Chem.* 2011, 50, 9554-9562.
- [10] Gao, H.; Joo, Y. H.; Twamley, B.; Zhou, Z.; Shreeve, J. M. "Hypergolic Ionic Liquids with the 2,2-Dialkyltriazanium Cation"; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 2792–2795.
- [11] 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.