

مروری بر مایعات یونی و کاربردهای آن

معصومه قفایی

کارشناس ارشد شیمی تجزیه دانشگاه پیام نور شیراز، مرکز شیراز

چکیده

مایعات یونی دسته‌ای از ترکیبات شیمیایی‌اند که با خواص و ویژگی‌های فوق‌العاده قادر به ایجاد محیطی شیمیایی سبز به‌منظور اجرای فرایندهای شیمیایی و جایگزینی مناسب برای حلال‌های آلی و معدنی می‌باشند. این ترکیبات که به‌طور عمده شامل یک کاتیون الی نامتقارن حجیم و یک انیون آلی یا معدنی هستند اگرچه ماهیت نمکی دارند ولی به علت عدم تقارن در ساختار مولکولی دارای نقطه ذوب پایینی هستند به‌طوری‌که در شرایط محیطی به فرم مایع و به همین دلیل این ترکیبات در دمای اتاق *Room temperature ionic liquids* نامیده می‌شود. مایعات یونی شامل ترکیبات الی هستند که تماماً از یون‌ها تشکیل شده‌اند. معمولاً این ترکیبات در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مایع‌اند مهم‌ترین مزیت آن‌ها این است که فشار بخار قابل ملاحظه‌ای ندارند به همین دلیل غیر فرار و مشکلی برای محیط زیست ندارند. مایعات یونی می‌توانند برای جایگزین بسیاری از حلال‌های معمول در صنایع دارویی شوند.

واژگان کلیدی: مایعات یونی، بخار، کاتیون، انیون.

مقدمه

امروزه مایعات یونی به ترکیباتی الی اطلاق می‌شود که از یون‌ها تشکیل شده؛ و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت مایع باشند. مایعات یونی ترکیباتی هستند که در چند سال اخیر انقلابی در مراکز تحقیقاتی و صنایع شیمیایی به پا کرده‌اند. این ترکیبات جزء مواد شیمیایی سبز هستند. به عنوان حلال، نقش بسیار مهمی در کاهش استفاده از ترکیبات خطرناک، سمی و آسیب‌زننده به محیط زیست، دارا می‌باشند. مایعات یونی می‌توانند جایگزین بسیاری از حلال‌های معمول در صنایع دارویی باشند. مایعات یونی به ترکیباتی آلی اطلاق می‌شوند که از یون‌ها تشکیل شده و در دمای ۱۰۰ °C مایع باشند. نیرومحرکه تحقیقات درباره مایعات یونی یافتن جایگزینی مناسب برای حلال‌های آلی فرار (Volatile) در صنایع می‌باشد. حلال‌های آلی فرار مهمترین منبع ایجاد آلودگی زیست-محیطی در صنایع شیمیایی و دارویی هستند. مایعات یونی تماماً جزء حلال‌های سبز محسوب نمی‌شوند. بعضی از آن‌ها شدیداً سمی هستند. انواع مختلفی از مایعات یونی وجود دارند:

مایعات یونی در دمای اتاق:

Room Temperature Ionic Liquids: RTILs

RTILs: مایعات یونی هستند که در دمای اتاق مایع شده و کاربرد بسیار گسترده‌ای در شیمی مایعات یونی دارند.

مایعات یونی کایرال (Chiral ILs)

مایعات یونی آب‌گریز

ساختار مولکولی مایعات یونی متشکل از کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف است.

معمولاً کاتیون ترکیب آلی حجیم (با بار مثبت) است.

آنیون‌ها از لحاظ حجم بسیار کوچکتر از کاتیون‌ها هستند (با بار منفی) و ساختار آن‌ها معدنی است.

به دلیل تفاوت اندازه بین آنیون‌ها و کاتیون، پیوند میان دو جزء تشکیل دهنده مایعات یونی ضعیف است.

این ترکیبات در دمای زیر ۱۰۰ °C به صورت مایع هستند.

ساختار مایعات یونی مانند ساختار نمک طعام است.

نمک طعام به علت پیوند قوی بین کاتیون و آنیون، ساختار بلورین مستحکم دارد.

در دمای ۸۰۰ °C به صورت مذاب در می‌آید.

برای دسته بندی مایعات یونی دمای ۱۰۰ °C در نظر گرفته شده است. دسته‌ای که در دمایی بالاتر از ۱۰۰ °C مایع هستند، مایعات مذاب گفته می‌شود.

دسته‌ای که در پایین تر از این دما حالت مایع دارند، مایعات یونی گفته می‌شود.

بعضی از مایعات یونی در دمای اتاق مایع هستند که به آن‌ها Room temperature ionic liquids (RTILs): اطلاق می‌شود.

دو گروه عمده از مایعات یونی شامل ترکیباتی می‌شوند که به ترتیب از مولکول‌های آلی ایمیدازولیم (کاتیون ترکیب Imidazole با فرمول ۲C3H4N) و پیریدینیوم (کاتیون ترکیب پیریدین با فرمول C5H5N) به عنوان کاتیون ساخته شده‌اند.

کاتیون‌ها و آنیون‌های متنوعی برای تهیه مایعات یونی به کار می‌روند.

با استفاده از تنوع گسترده می‌توان مایعات یونی با کاربری‌های اختصاصی و یا خواص فیزیکی-شیمیایی تقویت شده ساخت.

Tuning of Physicochemical Properties آنیون‌های متداول شامل -Cl, -Br, -BF6, -BF4 و ... هستند.

مزایا و ویژگی‌های مایعات یونی

مهمترین مزایای مایعات یونی شامل موارد زیر است:

این ترکیبات فشار بخار قابل ملاحظه‌ای ندارند. بر خلاف حلال‌های آلی معمول، موادی غیر فرار هستند و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی‌کنند. تعداد مایعات یونی ساخته شده مشتمل بر ۱۰۶ عدد است (تنوع بسیار بالا و خصوصیات متفاوت). تعداد کل حلال‌های مولکولی از ۶۰۰ عدد تجاوز نمی‌کند. مایعات یونی بسیار بیشتر از ترکیبات آلی، رسانا هستند. کاربردهای الکترونیکی و الکتروشیمیایی آئیم‌های مختلف در آن‌ها به راحتی محلول هستند. کاربردهای بیوتکنولوژی این مواد قادر به تشکیل یک سیستم دوفازی مناسب برای جداسازی هستند. در واکنش‌های دوفازی پس از اتمام واکنش با دوفاز شدن مخلوط واکنش، فاز آلی و فاز آبی حاوی مایع یونی از هم جدا می‌شود. عمل جداسازی با سهولت و با بازده بالا انجام می‌شود. به راحتی تشکیل پلیمر و ژل می‌دهند. انواع مختلف واکنش آلی و معدنی در آن‌ها انجام پذیر است. اگر از مایع یونی به عنوان کاتالیست استفاده شود، امکان استفاده مجدد و جداسازی کاتالیست از محصولات ساده است. مایعات یونی قادر هستند ترکیبات مختلف اعم از نمکها، چربیها، پروتئینها، آمینواسیدها، قندها و پلی ساکاریدها را در خود حل کنند. مولکولهای آلی مانند نفت خام، جوهر، پلاستیک و حتی DNA به راحتی در مایعات یونی مختلف محلول هستند. با تغییر کاتیون یا آنیون، مایع یونی ساخت می‌شود که خواص فیزیکی تشدید شده مثل حلالیت، ویسکوزیته و ...نسبت به مایعات یونی متداول دارد. با انتخاب کاتیون یا آنیون خاص می‌توان کاربری مایعات یونی تهیه شده را برای کاتالیز کردن یک واکنش یا استخراج گونه‌های فلزی اختصاصی کرد. اینگونه ترکیبات را مایعات یونی با کاربری خاص می‌گویند. مزیت‌های مایعات یونی نسبت به حلال‌های معمول مثل حلال‌های کلردار (Chlorinated Solvent) و آروماتیک: مایعات یونی قادر به حل کردن گستره وسیعی از ترکیبات آلی، معدنی و آلی-فلزی (Organometallic) هستند. به شدت قطبی هستند. فشار بخار ناچیز دارند و غیر فرار هستند. در مقابل حرارت تا دمای 300°C عموماً پایدار و مقاوم هستند. در گستره وسیعی از دما یعنی تا $^{\circ}\text{C}$ ه صورت مایع روان هستند. هدایت الکتریکی این ترکیبات بسیار بالا است. این ترکیبات با بسیاری از حلال‌های معمول آلی غیر قابل امتزاج هستند. خواص مایعات یونی با کاربری حلال: استفاده وسیع از حلال‌های فرار و سمی در صنایع شیمیایی، بزرگترین مشکل زیست-محیطی صنایع مزبور است. تلاش برای یافتن جایگزین مناسب برای حلال‌های فرار صورت گرفته است. با وجود محدودیتها، موارد زیر برای این منظور مناسب تشخیص داده شده‌اند: دی اکسید کربن فوق بحرانی (CO_2 Supercritical) حلال فلوئوره (Fluorinated Solvents) مایعات یونی (Ionic Liquids)

در مورد اول، گاز CO_2 را در دما و فشار فوق بحرانی قرار می‌دهند. این گاز به صورت مایع درآمده و توأمأ دارای خواص گاز و مایع است. دمای بحرانی گاز CO_2 ، $31^\circ C$ و فشار فوق بحرانی آن ۷۴ بار است. دی اکسید کربن فوق بحرانی یک حلال سبز است ولی دو مشکل عمده دارد: استفاده از این حلال نیازمند تجهیزات لازم برای اعمال فشار فوق بحرانی است. دامنه حلالیت بسیار محدود دارد. حلال‌های فلئوئوره دسته دیگری از حلال جایگزین هستند. مشکلات حلال‌های فلئوئوره: گران قیمت بودن آن‌ها می‌باشد. در اثر حرارت مواد سمی متصاعد می‌کنند. مایعات یونی ... بهترین جایگزین برای حلال‌های فرار معرفی می‌باشند. جزء مواد سبز محسوب می‌شوند. می‌توانند گستره وسیعی از ترکیبات آلی، معدنی، ترکیبات آلی-فلزی، مولکولهای حیاتی و یونهای فلزی را در خود حل کنند. مایعات یونی ... بدلیل ساختار یونی، این ترکیبات شدیداً قطبی (Polar) هستند. از این رو با بسیاری از حلال‌های آلی غیرقابل امتزاج هستند. حلال‌های آلی معمولاً غیرقطبی بوده یا قطبیت پایینی دارند و معمولاً با فاز آبی مخلوط نمی‌شوند. با افزایش طول زنجیره آلکیلی متصل به کاتیون می‌توان مایعات یونی غیر قابل امتزاجی با آب ساخت. این مایعات یونی در نقش فاز آلی کاربرد دارند. خلوص مایعات یونی ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی با حضور ناخالصیها تغییر می‌کند. پس خالص سازی مایعات یونی ضروری است. مهمترین آلاینده‌های مایعات یونی آنیون‌ها، لیپیدها یا بنیان‌های آلی و آب هستند. این آلاینده‌ها معمولاً از مواد واکنش نداده، به وجود می‌آیند. مایعات یونی تمایل زیادی به جذب رطوبت دارند. حتی مایعات یونی آبگریز هم جاذب الرطوبه هستند. خلوص مایعات یونی مایعات یونی با حرارت دادن تحت خلاء خشک می‌شوند. با این وجود، خروج کامل آب (به دلیل ایجاد پیوند محکم هیدروژنی) مشکل است. حضور آب باعث کاهش در چگالی و ویسکوزیته شده و خواص شیمیایی را تعدیل می‌کند. کاربرد مایعات یونی، به عنوان حلال وسیع است. این ترکیبات خواص فیزیکی منحصربه فردی دارند. با تغییر کاتیون یا آنیون آن‌ها می‌توان این خواص را تقویت کرد. دسته‌ای از مایعات یونی با کاربری خاص شیمیایی طراحی شده‌اند. این ترکیبات دارای یک یا چند گروه عاملی خاص بر روی کاتیون هستند. این گروه‌های عاملی امکان برهم کنش و ایفای نقش شیمیایی خاصی دارند. به عنوان روان ساز و لیگاندهای کمپلکس ساز استفاده می‌شوند.

نسل دوم مایعات یونی، علاوه بر خواص فیزیکی، دارای کارایی‌های شیمیایی نیز هستند. بعضی ترکیبات فعال دارویی...

ساختاری مثل ساختار مایعات یونی کلاسیک دارند.

از لحاظ بیولوژیکی فعال‌اند.

سمیت آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

با استفاده از این ترکیبات دارویی، نسل جدید مایعات یونی نسل سوم جدیداً معرفی شده است.

این ترکیبات سمیت بسیار کمی دارند.

واجد خواص فیزیکی مایعات یونی هستند.

از این دسته مایعات یونی به عنوان دارو استفاده می‌شود.

امروزه مایعات یونی کاربرد بسیار گسترده در علوم و فنون مختلف دارد.

مهمترین کاربرد مایعات یونی ایفای نقش یک حلال سبز به جای حلال‌های فرار است.

اولین بار ۲۰ سال پیش از مایعات یونی به عنوان کاتالیست در واکنش آسیلاسیون فریدیل کرافتس استفاده شد.

مایعات یونی به عنوان یک کاتالیست دوفازی یا بستری برای ثابت کردن کاتالیست‌های دیگر استفاده می‌شوند.

در حضور مایعات یونی امکان استفاده مجدد از کاتالیست وجود دارد.

نانوکاتالیست‌های فلزی مانند طلا، پلاتین، پالادیم، رودیم و روتنیم کاربرد گسترده‌ای در واکنش‌های آلی دارند.

مشکل نانوکاتالیست‌های فلزی:

در محیط‌های واکنش به هم متصل شده و کلوخه‌ای می‌شوند.

بر اثر کلوخه‌ای شدن، فعالیت آن‌ها به شدت کاهش می‌یابد.

برای جلوگیری از این مورد، انواع مایعات یونی استفاده می‌شود.

نانوکاتالیست رودیم (Rh) در مایعات یونی، در هیدروژناسیون آلکن‌ها و آرن‌ها فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهند.

کاربری عمده مایعات یویی به عنوان حلال است.

از مهمترین مزایای استفاده از مایعات یونی:

افزایش سرعت واکنش

بهبود بخشیدن جهت‌گزینی نسبت به حلال‌های دیگر

بیش از ۲۰ سال از اولین استفاده از نمک‌های مذاب و مایعات یونی توسط الکتروشیمیادان‌ها در سیستم‌های قدرت می‌گذرد.

برخی از مایعات یونی بهترین نمونه برای دستگاه‌های الکتروشیمیایی مانند ذخیره‌کننده‌های قدرت، پیل‌های سوختی،

سلول‌های فوتوولتایی و آب‌کاری الکتریکی بودند.

این به دلیل پایداری بسیار بالای الکتروشیمیایی، رسانایی بالا و محدوده عملکرد دمایی وسیع است.

نیاز به باتری‌هایی با قدرت بالا برای کاربردهای مختلف باعث جستجو برای یافتن محلول‌های الکترولیتی غیر آبی شد.

از جمله موارد کاربرد باتری‌های با قدرت بالا

پرتابل‌های الکترونیکی

ترموبیل‌های الکتریکی

گوشی تلفن همراه

رقابت برای بدست آوردن باتری‌های قابل شارژ یون لیتیم منجر به...

شناسایی الکترولیت‌هایی با قدرت رسانایی بالا شد.

این الکترولیت‌ها..

از لحاظ الکتروشیمیایی پایداراند.

ظرفیت زیادی برای استفاده مجدد دارند. به نظر می‌رسد که مایعات یونی الکترولیتهای خوبی برای باتریهای قابل شارژ یون لیتیم باشند. گستره وسیع پتانسیل الکتروشیمیایی مایعات یونی مانع احیاء یا اکسید شدن الکتروود می‌شود. گستره پتانسیل الکتروشیمیایی ... برای مایعات یونی بیش از ۴/۵ ولت است. برای الکترولیتهای آبی ۱/۲ ولت است. علاوه بر گستره وسیع پتانسیل الکتروشیمیایی، مایعات یونی نسبت به الکترولیتهای معمول واجد خصوصیات زیر می‌باشند: پایداری حرارتی بیشتر رسانایی بالاتر حلالیت بیشتر رسانایی مایعات یونی در باتریهای لیتیم ۵ برابر بیشتر از مخلوط و نمکهای لیتیم در حلال غیر آبی است. از روشهای مورد استفاده برای جداسازی، استخراج مایع-مایع است. این روش در صنعت کاربرد زیادی دارد چون بسیار از منظر انرژی مناسب است. در این روش از دو فاز غیر قابل امتزاج یعنی فاز آلی و آبی استفاده می‌شود. اکثر حلال‌های مورد استفاده برای فاز آلی کلروفرم از دسته حلال‌های فرار می‌باشد. مایعات یونی آب‌گریز جایگزین مناسبی برای فاز آلی هستند. مورد استفاده مایعات یونی عمدتاً در استخراج یونهای فلزی ارزشمند است:

طلا

لانتانیدها و اکتینیدها

یون‌های فلزی سمی آب آشامیدنی مانند...

جیوه

کادمیم

نتیجه گیری

مایعات یونی ترکیباتی هستند که در چند سال اخیر انقلابی در مراکز تحقیقاتی و صنایع شیمیایی به پا کرده‌اند. این ترکیبات جزء مواد شیمیایی سبز هستند. به عنوان حلال کاتالیست نقش بسیار مهمی در کاهش استفاده از ترکیبات خطرناک، سمی و آسیب‌زننده به محیط زیست در صنایع دارویی دارا می‌باشند. مایعات یونی کاربرد بسیار گسترده در علوم و فنون مختلف دارد. مهمترین کاربرد مایعات یونی ایفای نقش یک حلال سبز به جای حلال‌های فرار است.

منبع

مقدمه ای بر مایعات یونی مایکل فری منتل (۱۳۹۲)، مینا ادیبی (مترجم)، سیدحامد برقی (مترجم)، امیرحسین راد (مترجم). پژوهشگاه صنعت نفت.