

文章编号:1006-9941(2023)09-0870-10

## 多三元环季铵自燃离子液体的合成及性能

蒋章<sup>1,2</sup>,姚远<sup>3</sup>,刘雪<sup>3</sup>,刘龙<sup>1</sup>,焦念明<sup>1</sup>,张延强<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所, 中国科学院粉体材料技术重点实验室, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190;

2. 沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110020; 3. 郑州中科新兴产业技术研究院, 河南 郑州 450000)

**摘要:** 以三元碳环作为张力能结构单元,合成了基于 *N,N*-(二环丙基甲基)环丙胺为阳离子,二氰胺根和氰基硼氢根为阴离子的系列离子液体。采用核磁(NMR)、红外光谱(IR)和高分辨率质谱(HRMS)等表征方法,确认了所得离子液体的结构,并对其物化性质(如熔点、热分解温度、密度、粘度、生成焓、比冲和点火延迟时间)进行了测定或计算。结果表明:设计合成的10种离子液体均能与白烟硝酸(WFNA)发生自燃,氰基硼氢类离子液体与相应的二氰胺类离子液体相比,点火延迟时间更短。张力环结构的引入可提高离子液体生成焓(0.87~1.96 kJ·g<sup>-1</sup>),三元环结构紧凑的堆积有利于提高离子液体密度(1.01~1.18 g·cm<sup>-3</sup>),张力环基自燃离子液体表现出更高的密度比冲(436.7~454.4 s·g·cm<sup>-3</sup>)。分子结构中引入张力环基团为提高自燃离子液体的能量密度提供了新的思路。

**关键词:** 离子液体;自燃;能量密度;张力环;推进剂

中图分类号: TJ55;V511;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023010

## 0 引言

在空天飞行器中,推进剂燃烧释放热量和气体,气体经压缩通过喷嘴喷出,从而产生推力。随着对深空的不断探索,高能推进剂作为主要动力源,得到了更多的关注。肼及其衍生物作为性能优异的双组元推进剂被广泛应用<sup>[1-4]</sup>,但肼基燃料的高毒性和高挥发性,使其制备、运输和使用风险较高<sup>[5-6]</sup>。研发替代性绿色高能燃料对于太空探索的持续发展具有深远意义。

近年来,随着研究的不断深入,自燃离子液体(Hypergolic Ionic Liquids, HILs)有望成为肼类燃料的有效替代品。HILs蒸汽压低、热稳定性好、毒性

低<sup>[2,7-10]</sup>,很好地弥补了肼类燃料的不足。此外,HILs结构的可设计性强,可以通过化学合成引入不同的含能基团<sup>[11-12]</sup>。值得注意的是,燃料的能量密度对飞行器的推进性能至关重要。一般而言,提高HILs能量密度的方法是在结构中引入富氮含能基团<sup>[13-18]</sup>,例如烷基取代的咪唑类、三唑类、吡咯烷类、吡啶类以及硼唑类离子液体(Ionic Liquids, ILs)<sup>[19-21]</sup>。富氮结构有效提高了HILs的能量密度,但离子液体推进剂在实际应用中还存在许多问题,如能量密度、比冲等还需要进一步提高。

据报道,引入具有张力的小环结构也是增加化合物能量密度的一种重要方法<sup>[22-28]</sup>。三元或四元碳环C—C键角与理想值109.5°有较大偏差,使分子具有较大的角张力和扭转张力而表现出较高的内能,如环丙烷张力能达121.4 kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[29]</sup>,在分解时可以释放出比直链结构更多的能量<sup>[30-31]</sup>。同时,小环结构可以增加分子内和分子间的相互作用,分子堆积更紧密,能够有效提高化合物的密度<sup>[32-33]</sup>。将张力碳环引入离子液体结构中,为设计高能量密度的HILs提供了可行的研究思路。前期我们设计合成了系列丁啶类高能ILs<sup>[34]</sup>,这些氮杂四元环基ILs表现出比五元环异构体

收稿日期:2023-01-12;修回日期:2023-02-28

网络出版日期:2023-07-26

基金项目:国家自然科学基金资助(21878278,U21A20307,22008245)

作者简介:蒋章(1994-),男,硕士研究生,研究领域为自燃离子液体的合成研究。e-mail:jzhdqm@163.com

通信联系人:张延强(1975-),男,博士,研究员,研究领域为功能化离子液体的合成研究。e-mail:yqzhang@ipe.ac.cn

焦念明(1988-),男,博士,副研究员,研究领域为离子液体推进剂的设计合成。e-mail:nmjiao@ipe.ac.cn

引用本文:蒋章,姚远,刘雪,等.多三元环季铵自燃离子液体的合成及性能[J].含能材料,2023,31(9):870-879.

JIANG Zhang, YAO Yuan, LIU Xue, et al. Synthesis and Properties of Poly-cyclopropyl Quaternary Ammonium-based Hypergolic Ionic Liquids[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(9):870-879.

更高的生成焓( $\Delta_f H$ ),证明小环结构可以增加 ILs 的能量。但是,氮杂小环分子张力能有限,热稳定性较差,限制了氮杂张力环自燃离子液体结构的设计范围。通过优化小环结构,进一步提高此类结构的热稳定性和能量,有助于推进张力环高能离子液体的推广应用。

本研究设计了具有多个三元环能量单元的 *N,N*-(二环丙基甲基)环丙胺作为阳离子,选用  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{BH}_3\text{CN}^-$  作为阴离子<sup>[35]</sup>,通过离子交换合成了以三元张力碳环为能量单元的系列 HILs。通过核磁(NMR)、红外光谱(IR)和高分辨率质谱(HRMS)确认了 HILs 的结构,测试或计算了离子液体的热稳定性、粘度、密度、生成焓、比冲、点火延迟时间等性质,详细讨论了三元张力碳环和推进性能之间的内在关系。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:环丙胺(98%,阿拉丁生化科技股份有限公司),溴甲基环丙烷(97%,毕得医药科技有限公司),碘甲烷(98%,泰坦科技股份有限公司),碘乙烷(99%,泰坦科技股份有限公司),1-碘丙烷(98%,泰坦科技股份有限公司),四氢呋喃(99%,麦克林生化科技股份有限

公司),氢氧化钠(99%,麦克林生化科技股份有限公司),丙酮(98%,西陇科学股份有限公司),乙腈(98%,麦克林生化科技股份有限公司),二氯甲烷(99%,麦克林生化科技股份有限公司),无水硫酸钠(99%,麦克林生化科技股份有限公司),硝酸钠(99%,西陇科学股份有限公司),浓硫酸(95%~98%,西陇科学股份有限公司),硝酸银(99%,西陇科学股份有限公司),二氰胺钠(96%,阿拉丁生化科技股份有限公司)。

仪器:瑞士 Mettler-Toledo 差示扫描量热仪(DSC1),SETARAM LABSYS 高温热重分析仪(DTG-60H),傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet-380),瑞士 Bruker 制造 600 MHz 液体核磁共振波谱仪(AVANCE III HD 600),液质联用 LCMS/ESI/QTOF, DMA 5000-Lovis2000ME 数字式密度粘度仪,卡氏水分测定仪,高速摄像机(OLYMPUSi-SPEED3)。

### 1.2 合成路线

以环丙胺为原料,先与溴甲基环丙烷反应生成 *N,N*-(二环丙基甲基)环丙胺,后与卤代烃反应制备相应的多环季铵卤盐(1a~5a),最后通过离子交换反应制备基于二氰胺根(DCA)、氰基硼氢根(CBH)的张力环季铵类离子液体(1b~5b, 1c~5c),合成路线如图1所示。通过三步反应,共计合成5种前体,得到

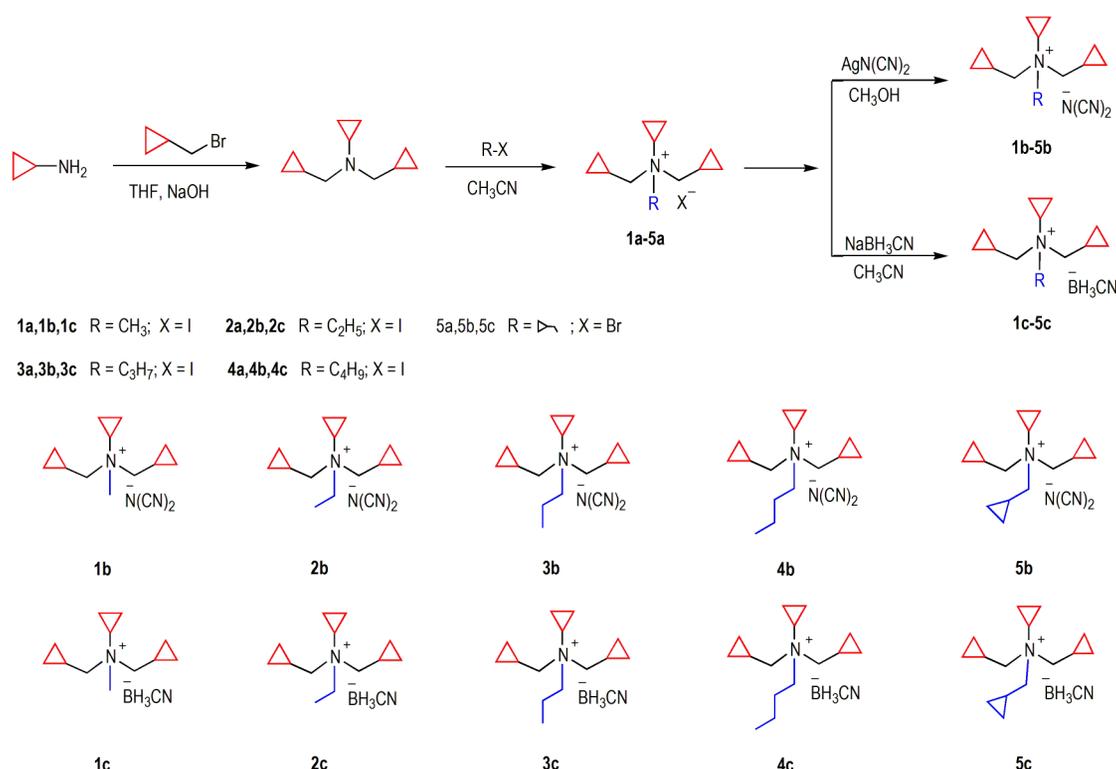


图1 多环季铵类自燃离子液体的合成路线

Fig.1 Synthesis routes of the polycyclic quaternary ammonium-based HILs

了10种张力环季铵类自燃离子液体。

### 1.3 *N,N*-(二环丙基甲基)环丙胺的制备

量取四氢呋喃(THF, 100 mL)于250 mL圆底烧瓶中,称取环丙胺(19.95 g, 0.35 mol, 1 eq)、溴甲基环丙烷(94.50 g, 0.70 mol, 2 eq)和NaOH(24.00 g, 0.50 mol, 2 eq)依次加入上述圆底烧瓶中。反应温度为50 °C,反应时间为3 d。反应结束后,溶液呈淡黄色,过滤除去不溶物,收集滤液。减压精馏(压力20 kPa),油浴温度180 °C,温度计温度145 °C,收集馏分,最终得到无色液体,即为*N,N*-(二环丙基甲基)环丙胺,产率82%。表征数据:<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)δ: 2.56(d, 4H), 1.85–1.80(m, 1H), 0.97–0.90(m, 2H), 0.50–0.46(m, 8H), 0.12(q, 4H); <sup>13</sup>C NMR(151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)δ: 60.3, 36.1, 8.3, 7.4, 4.0。

### 1.4 多三元环季铵卤盐的制备

量取CH<sub>3</sub>CN(60 mL)于100 mL圆底烧瓶中,称取*N,N*-(二环丙基甲基)环丙胺(11.55 g, 0.07 mol, 1 eq)于上述圆底烧瓶中,加入卤代烃(0.11 mol, 1.5 eq),反应温度为80 °C,反应回流3 d,反应结束时溶液呈紫色。反应结束后,旋蒸除去CH<sub>3</sub>CN,有大量固体生成。收集粗产物用丙酮(50 mL)洗涤,重复以上操作2~3次,收集得到灰白色固体,70 °C真空干燥24 h,得到最终产物。

**甲基(二环丙基甲基)环丙基铵碘盐(1a)**:白色固体,14.5 g,产率81%。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, D<sub>2</sub>O, 25 °C)δ: 3.39(m, 4H), 3.27–3.21(m, 1H), 2.83(s, 3H), 1.29–1.21(m, 4H), 1.00–0.94(m, 2H), 0.85–0.79(m, 4H), 0.51–0.44(m, 4H); <sup>13</sup>C NMR(151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 69.5, 45.8, 42.7, 4.7, 4.4, 2.6。

**乙基(二环丙基甲基)环丙基铵碘盐(2a)**:白色固体,16.1 g,产率70%。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, D<sub>2</sub>O, 25 °C)δ: 3.49(q, 2H), 3.27–3.11(m, 5H), 1.37(t, 3H), 1.31–1.25(m, 2H), 1.23–1.14(m, 2H), 1.01–0.93(m, 2H), 0.84–0.75(m, 4H), 0.49–0.41(m, 4H); <sup>13</sup>C NMR(151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 64.1, 54.3, 45.2, 7.9, 4.6, 4.3, 2.1。

**丙基(二环丙基甲基)环丙基铵碘盐(3a)**:白色固体,14.1 g,产率65%。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, D<sub>2</sub>O, 25 °C)δ: 3.39–3.30(m, 2H), 3.29–3.15(m, 5H), 1.90–1.75(m, 2H), 1.36–1.25(m, 2H), 1.25–1.13(m, 2H), 1.01–0.94(m, 5H), 0.85–0.75(m, 4H), 0.50–0.40(m, 4H); <sup>13</sup>C NMR(151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,

25 °C)δ: 64.7, 59.9, 45.4, 15.8, 10.5, 4.6, 4.3, 2.3。

**丙基(二环丙基甲基)环丙基铵碘盐(4a)**:白色固体,11.3 g,产率59%。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 3.34(s, 3H), 3.22–3.18(m, 4H), 1.74–1.64(m, 2H), 1.37–1.30(m, 4H), 1.19–1.09(m, 2H), 0.95(t, 3H), 0.87–0.76(m, 2H), 0.72–0.66(m, 4H), 0.46–0.40(m, 4H); <sup>13</sup>C NMR(151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 63.3, 58.2, 45.1, 24.2, 19.9, 14.1, 4.8, 4.6, 2.5。

**(三环丙基甲基)环丙基铵溴盐(5a)**:白色固体,26.8 g,产率60%。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, D<sub>2</sub>O, 25 °C)δ: 3.40–3.18(m, 7H), 1.30(d, 2H), 1.20(d, 3H), 1.05–0.92(m, 2H), 0.80(t, 6H), 0.48(t, 6H); <sup>13</sup>C NMR(151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)δ: 63.9, 44.5, 3.8, 3.5, 2.8。

### 1.5 多环二氰胺类自燃离子液体的制备

称取季铵盐(0.04 mol, 1 eq)于圆底烧瓶中(250 mL),用量筒量取无水甲醇(150 mL)加入烧瓶中,再称取AgN(CN)<sub>2</sub>(8.70 g, 0.05 mol, 1.2 eq)。室温下反应24 h,反应完成后,过滤除去不溶物,收集滤液。将收集的滤液旋蒸除去溶剂甲醇。加入CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(20 mL),放入冰箱静置冷藏过夜,过滤除去少量的不溶物,收集有机相。将收集的有机相旋蒸除去CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,得到淡黄色液体,50 °C真空干燥24 h,得到最终产物。

**甲基(二环丙基甲基)环丙基铵二氰胺盐(1b)**:淡黄色液体,9.7 g,产率94%,含水量:0.52%。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)δ: 3.44(q, 4H), 3.26–3.21(m, 1H), 2.86(s, 3H), 1.28(q, 2H), 1.21–1.14(m, 2H), 1.07–1.02(m, 2H), 0.90–0.84(m, 4H), 0.58–0.53(m, 4H); <sup>13</sup>C NMR(151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)δ: 119.8, 70.2, 45.8, 42.4, 5.2, 4.9, 4.8, 2.8; IR(KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3086, 3008, 2227, 2192, 1475, 1306, 1031, 841; HRMS(ESI, m/z): calcd for C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sup>+</sup>: 180.1747, found: 180.1732; calcd for C<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup>: 66.0098, found: 66.0105。

**乙基(二环丙基甲基)环丙基铵二氰胺盐(2b)**:淡黄色液体,7.0 g,产率97%,含水量:0.58%。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)δ: 3.51(q, 2H), 3.29–3.19(m, 4H), 3.18–3.12(m, 1H), 1.44(t, 3H), 1.38–1.30(m, 2H), 1.15–1.07(m, 2H), 1.06–1.00(m, 2H), 0.91–0.82(m, 4H), 0.59–0.50(m, 4H); <sup>13</sup>C NMR(151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)δ: 117.4, 61.6, 51.9, 42.7,

5.8, 2.7, 1.9, 0.4。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3088, 3080, 2227, 2127, 1478, 1305, 1033, 836; HRMS (ESI,  $m/z$ ): calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}^+$ : 194.1903, found: 194.1885; calcd for  $\text{C}_2\text{N}_3^-$ : 66.0098, found: 66.0101。

**丙基(二环丙基甲基)环丙基铵二氰胺盐(3b)**: 淡黄色液体, 11.1 g, 产率 96%, 含水量: 0.73%。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 3.39–3.15 (m, 7H), 1.88–1.77 (m, 2H), 1.41–1.29 (m, 2H), 1.17–1.07 (m, 2H), 1.03 (d, 5H), 0.90–0.81 (m, 4H), 0.58–0.48 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 119.8, 65.9, 63.7, 60.0, 45.5, 16.0, 10.9, 5.0, 4.4, 2.9; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3130, 3085, 2974, 2880, 2223, 2127, 1475, 1304, 1032, 839; HRMS (ESI,  $m/z$ ): calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}^+$ : 208.2065, found: 208.2039; calcd for  $\text{C}_2\text{N}_3^-$ : 66.0098, found: 66.0102。

**丁基(二环丙基甲基)环丙基铵二氰胺盐(4b)**: 淡黄色液体, 11.3 g, 产率 93%, 含水量: 0.64%。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 3.34–3.27 (m, 2H), 3.26–3.16 (m, 4H), 3.16–3.09 (m, 1H), 1.78–1.66 (m, 2H), 1.43–1.36 (m, 2H), 1.35–1.24 (m, 2H), 1.12–1.01 (m, 2H), 1.00–0.95 (m, 5H), 0.87–0.79 (m, 4H), 0.54–0.45 (m, 4H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 119.5, 64.2, 58.4, 45.3, 24.0, 19.5, 13.3, 4.8, 4.1, 2.6; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3084, 3006, 2964, 2870, 2225, 2129, 1471, 1304, 1031, 836; HRMS (ESI,  $m/z$ ): calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}^+$ : 222.2216, found: 222.2197; calcd for  $\text{C}_2\text{N}_3^-$ : 66.0098, found: 66.0099。

**(三环丙基甲基)环丙基铵二氰胺盐(5b)**: 白色蜡状固体, 10.9 g, 产率 90%, 含水量: 0.66%。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 3.42 (d, 6H), 3.27–3.21 (m, 1H), 1.43–1.35 (m, 2H), 1.17–1.09 (m, 3H), 1.08–1.02 (m, 2H), 0.92–0.83 (m, 6H), 0.62–0.53 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 119.8, 64.2, 45.6, 5.2, 4.5, 3.3; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3137, 3083, 3011, 2225, 2127, 1465, 1430, 1306, 1034, 836; HRMS (ESI,  $m/z$ ): calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}^+$ : 220.2060, found: 220.2031; calcd for  $\text{C}_2\text{N}_3^-$ : 66.0098, found: 66.0095。

## 1.6 多环氰基硼氢类自燃离子液体的制备

称取季铵盐 (0.05 mol, 1 eq) 于圆底烧瓶中 (250 mL), 用量筒量取  $\text{CH}_3\text{CN}$  (150 mL) 加入烧瓶中, 再称取  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  (3.78 g, 0.06 mol, 1.2 eq)。在

60  $^\circ\text{C}$  下反应 48 h, 反应结束后, 过滤除去不溶物, 收集滤液。将收集的滤液通过旋蒸除去  $\text{CH}_3\text{CN}$ 。加入  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL), 放入冰箱冷藏过夜, 过滤除去少量的不溶物, 收集有机相。将有机相旋蒸除去  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 得到米黄色粘稠状物质, 50  $^\circ\text{C}$  真空干燥 24 h, 得到终产物。

**甲基(二环丙基甲基)环丙基铵氰基硼氢盐(1c)**: 无色液体, 10.9 g, 产率 93%, 含水量: 0.56%。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 3.33 (t, 4H), 3.22–3.15 (m, 1H), 2.77 (s, 3H), 1.30–1.24 (m, 2H), 1.23–1.15 (m, 2H), 0.85–0.78 (m, 2H), 0.73–0.65 (m, 4H), 0.46–0.39 (m, 4H), 0.30–0.05 (m, 3H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 142.1, 69.1, 45.3, 42.2, 5.0 (s), 4.8, 2.4; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3084, 3007, 2337, 2215, 2127, 1621, 1471, 1120, 1029, 839; HRMS (ESI,  $m/z$ ): calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}^+$ : 180.1747, found: 180.1829。

**乙基(二环丙基甲基)环丙基铵氰基硼氢盐(2c)**: 白色固体, 9.9 g, 产率 91%, 含水量: 0.61%。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 3.41 (q, 2H), 3.17 (d, 4H), 3.13 (m, 1H), 1.32 (q, 2H), 1.27 (t, 3H), 1.18–1.09 (m, 2H), 0.85–0.78 (m, 2H), 0.73–0.63 (m, 4H), 0.51–0.39 (m, 4H), 0.34–0.06 (m, 3H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 142.1, 62.8, 54.0, 44.6, 8.2, 4.8, 4.6, 2.3; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3087, 3007, 2322, 2284, 2166, 1633, 1469, 1123, 1027, 737; HRMS (ESI,  $m/z$ ): calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}^+$ : 194.1903, found: 194.1968。

**丙基(二环丙基甲基)环丙基铵氰基硼氢盐(3c)**: 米黄色蜡状固体, 12.4 g, 产率 95%, 含水量: 0.59%。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 3.28–3.23 (m, 2H), 3.22–3.12 (m, 5H), 1.77–1.67 (m, 2H), 1.38–1.30 (m, 2H), 1.20–1.11 (m, 2H), 0.92 (t, 3H), 0.85–0.78 (m, 2H), 0.74–0.66 (m, 4H), 0.51–0.38 (m, 4H), 0.32–0.04 (m, 3H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 142.1, 63.5, 59.5, 45.0, 15.8, 11.1, 4.8, 4.7, 2.4; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3075, 3014, 2972, 2877, 2321, 2173, 1471, 1121, 1021, 837; HRMS (ESI,  $m/z$ ): calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}^+$ : 208.2065, found: 208.2112。

**丁基(二环丙基甲基)环丙基铵氰基硼氢盐(4c)**: 白色固体, 7.2 g, 产率 93%, 含水量: 0.55%。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 3.34–3.12 (m,

8H), 1.73–1.59 (m, 2H), 1.39–1.26 (m, 4H), 1.19–1.10 (m, 2H), 0.93 (q, 3H), 0.85–0.77 (m, 2H), 0.73–0.62 (m, 4H), 0.54–0.36 (m, 2H), 0.46–0.38 (m, 4H), 0.32–0.06 (m, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 142.2, 63.4, 58.2, 45.1, 23.9, 19.9, 14.0, 4.8, 4.7, 2.4; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3086, 3011, 2966, 2877, 2321, 2223, 2170, 1477, 1429, 1124, 1027, 837; HRMS (ESI, m/z): calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}^+$ : 222.2216, found: 222.2287.

**(三环丙基甲基)环丙基铵氰基硼氢盐(5c)**: 白色固体, 11.0 g, 产率 90%, 含水量: 0.71%。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 3.36 (d, 6H), 3.30–3.25 (m, 1H), 1.41–1.36 (m, 2H), 1.17–1.10 (m, 3H), 1.09–1.03 (m, 2H), 0.87 (q, 6H), 0.60 (q, 6H), 0.58–0.12 (m, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 142.4, 138.7, 64.2, 45.7, 5.2, 4.6, 3.4; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3090, 3011, 2324, 2280, 2214, 2170, 1465, 1121, 1027, 828; HRMS (ESI, m/z): calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}^+$ : 220.2060, found: 220.2119.

## 1.7 性质测试

**熔点测试**: 采用差示扫描量热仪 (DSC1) 进行测试, 试样量 2~5 mg, 温度范围是 25~220 °C, 气体氛围为  $\text{N}_2$ , 流速 50 mL·min $^{-1}$ 。

**分解温度测试**: 采用高温热重分析仪进行测试, 温度范围 25~900 °C, 升温速率 10 °C·min $^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  氛围流速 50 mL·min $^{-1}$ 。

**红外光谱测试**: 采用傅里叶变换红外光谱仪进行测试, 测试过程以 KBr 压片作为背景。

**核磁测试**: 采用 600 MHz 液体核磁共振波谱仪进行测试, 使用  $\text{D}_2\text{O}$ 、 $\text{CDCl}_3$ 、DMSO- $d_6$  作溶剂,  $\text{Me}_4\text{Si}$  为标准。

**高分辨质谱测试**: 采用液质联用 LCMS/ESI/QTOF 对产物的分子量进行测试, 选用乙腈作为溶剂将待测样品稀释至 1 mg·L $^{-1}$ 。

**密度和粘度测试**: 采用数字式密度粘度仪进行测试, 固体化合物的密度测定采用 Accupyc 1340 固体密度仪, 气氛为  $\text{N}_2$ , 测试压力保持为 135 kPa。

**水含量测试**: 采用卡氏水分测定仪进行测试, 液体采用库伦滴定法测定, 固体采用卡氏加热炉将水份汽化后测定。

**点火延迟时间测试**: 采用高速摄像机对点火过程

拍摄, 测试过程如下: 用规格为 1 mL 的滴管将 1 滴待测样品滴入一个装有 2 mL 白烟硝酸 (WFNA) 的小瓶内, 样品接触 WFNA 后瞬间燃烧; 整个测试过程由一台速度为 1000 帧/秒的高速摄像机记录。

**生成焓计算**: 利用密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理对 HILs 生成焓计算评估。除非特别说明, 结构优化均是通过 B3LYP 泛函/def-TZVP 基组, 使用 Gaussian 09 (Revision D.01) 软件<sup>[36-37]</sup> 进行计算。采用 ORCA 软件 (Revision 5.0.2)<sup>[38-39]</sup>, 通过 PVPB95 泛函/def2-QZVPP 基组<sup>[40-41]</sup> 和 RIJCOSX<sup>[42]</sup> 加速方法来计算单点能量。所有的模拟都使用 DFT-D3 方法进行了色散校正, 以补偿弱相互作用的计算误差<sup>[43-44]</sup>。焓值 ( $H$ ) 由 Multiwfn 软件<sup>[45]</sup> 计算, 而生成焓 ( $\Delta_f H$ ) 则通过 Born-Haber 能量循环计算。具体来说, 离子液体通过等键反应被分解成小分子<sup>[46]</sup>, 其中小分子能量通过原子化能量法<sup>[47]</sup> 计算。单个气相原子的能量通过 Gaussian 09 软件, 结合热力学组合算法 G4MP2 计算得到<sup>[48]</sup>。根据自燃离子液体的分子组成和实验测得的密度, 计算得到生成焓。

**比冲 ( $I_{sp}$ ) 计算**: 采用 NASA CEA 软件计算得到。所有报告的  $I_{sp}$  值在燃烧室压力为 2068 kPa, 喷管出口视为真空, 喷管膨胀比为 50 的条件下计算得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

为了确认自燃离子液体的分子结构, 利用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 对所合成自燃离子液体的特征振动峰进行了实验测试和计算模拟。其中, 振动分析通过 DFT 理论在 B3LYP/6-311G ( $d, p$ ) 级别下计算得到。以离子液体 **5b** 为例, 其结果如表 1 所示。三元环上 C—H 键类似于不饱和烃上的 C—H 键, 其伸缩振动峰大于 3000  $\text{cm}^{-1}$ 。三元环中 C—H 键伸缩振动吸收峰范围在 3011~3138  $\text{cm}^{-1}$ , 而 1467~2226  $\text{cm}^{-1}$  处是 DCA 中 C—N 键的伸缩振动峰, 它们与计算数据相匹配。在 500~1000  $\text{cm}^{-1}$  的 C—H 键弯曲振动峰也能与计算值相匹配。计算以气相分子为模型, 而实际的 ILs 为液态, 且 ILs 间的静电作用较强, 使得计算存在一定误差, 但峰形和强度与实验值基本保持一致, 证明成功合成目标离子液体。

### 2.2 熔点和热分解温度

性能优良的液体推进剂需具备较低的熔点和较高的热分解温度, 宽泛的液程使推进剂可适应于恶劣或

表1 离子液体**5b**红外的实测与计算结果Table 1 The experimental and calculated FT-IR results of ionic liquid **5b**

assignment	experimental wavenumber / $\text{cm}^{-1}$	calculated wavenumber / $\text{cm}^{-1}$
C—H bending vibration in ternary rings	836	848
	947	962
	1035	1064
C—N extension vibration in $\text{N}(\text{CN})_2^-$	1467	1496
	2132	
C—H extension vibration in ternary rings	2226	2240
	3011	
	3083	3116
	3138	3140

者特殊的环境要求。熔点( $T_m$ )和分解温度( $T_d$ )结果见表2。结果表明:**1b~4b**以及**1c**的熔点均低于常用的偏二甲肼(UDMH)燃料( $-57\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[17]</sup>,**1b**的熔点更是达到了 $-82\text{ }^\circ\text{C}$ 。由表2可知,10种ILs的分解温度为224~262 $^\circ\text{C}$ ,分解温度较高,表明其具有很好的热稳定性。两类ILs随着烷基侧链的增长,热分解温度呈现递减的趋势,说明烷基侧链的增长对ILs的热稳定性是不利的。相较于CBH类ILs,DCA类的ILs液程更宽,热稳定性更好。

### 2.3 密度和粘度

密度是衡量推进剂性能的重要参数之一,在发动机容积不变的条件下,密度越高,能够携带的燃料越多。如表2所示,25 $^\circ\text{C}$ 条件下,测得10种ILs的密度为1.01~

1.18  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,远高于UDMH的密度( $0.79\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )<sup>[17]</sup>。在阳离子相同情况下,DCA类ILs的密度高于相应CBH类ILs。在阴离子相同的情况下,随着烷基链的增长,离子液体的密度呈现降低的趋势。在总碳原子数相同的条件下,环的增加可以有效地提高化合物的密度,如**5b**( $1.18\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )>**4b**( $1.02\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),**5c**( $1.02\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )>**4c**( $1.01\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),说明三元张力环可以提高分子间的有效堆积,继而提高化合物密度。

粘度的大小对推进剂燃料的点火性能具有重要影响。推进剂的粘度越小,与氧化剂接触时,更利于两者间的传质扩散,推进剂的燃烧效果越好。如表2所示,10种离子液体在30 $^\circ\text{C}$ 条件下**1b-4b**以及**1c**是液体,其余均为固体。离子液体粘度是多种影响因素综合作用的结果,测得的粘度未呈现出明显规律。在阳离子相同的条件下,DCA类ILs粘度小于相应CBH类ILs,表明DCA类ILs具有更好的混合、流动性。

### 2.4 生成焓和比冲

生成焓是评价ILs能量高低的重要指标。计算结果表明(表2),10种ILs的生成焓范围在0.87~1.96  $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ,远高于UDMH的生成焓( $0.80\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[17]</sup>。两类ILs的生成焓均随着-R基碳链的增长而降低,随着三元张力环的增加而增加(图2)。其中DCA类ILs的生成焓尤为突出,均大于1.49  $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ,特别是具有4个三元环的**5b**,生成焓更是达到了1.95  $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。张力环数量的增加使离子液体的能量大幅增加(**5b**>**4b**,**5c**>**4c**),说明三元张力环可以有效提高ILs的能量。

表2 多三元环季铵自燃离子液体的物理性质数据

Table 2 Physical property data of polycyclic quaternary ammonium-based hypergolic ILs

samples	$T_m$ / $^\circ\text{C}$	$T_d$ / $^\circ\text{C}$	$\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\eta$ / $\text{mPa}\cdot\text{s}$	$t_{\text{id}}$ / $\text{ms}$	$\Delta_f H$ / $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	$I_{\text{sp}}$ / $\text{s}$	$\rho I_{\text{sp}}$ / $\text{s}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
<b>1b</b>	-84	262	1.06	311	303	1.96	319.6	440.5
<b>2b</b>	-78	253	1.05	564	582	1.79	319.4	439.8
<b>3b</b>	-68	249	1.03	731	808	1.63	319.3	438.1
<b>4b</b>	-64	250	1.02	1136	943	1.49	319.1	436.7
<b>5b</b>	53	244	1.18	\	651	1.95	319.7	454.4
<b>1c</b>	-59	253	1.05	2432	193	1.24	322.5	446.9
<b>2c</b>	70	245	1.03	\	21	1.12	322.2	445.0
<b>3c</b>	114	224	1.02	\	60	0.97	321.8	443.3
<b>4c</b>	81	225	1.01	\	113	0.87	321.6	442.6
<b>5c</b>	115	251	1.02	\	8	1.42	322.4	444.2
UDMH <sup>[17]</sup>	-57	\	0.79	0.49	4.8	0.80	324.7	401.2

Note:  $T_m$  is melting point.  $T_d$  is decomposition temperature.  $\rho$  is density.  $\eta$  is viscosity.  $t_{\text{id}}$  is ignition delay times recorded by high-speed camera.  $\Delta_f H$  is heat of formation.  $I_{\text{sp}}$  is specific impulse.  $\rho I_{\text{sp}}$  is density specific impulse.

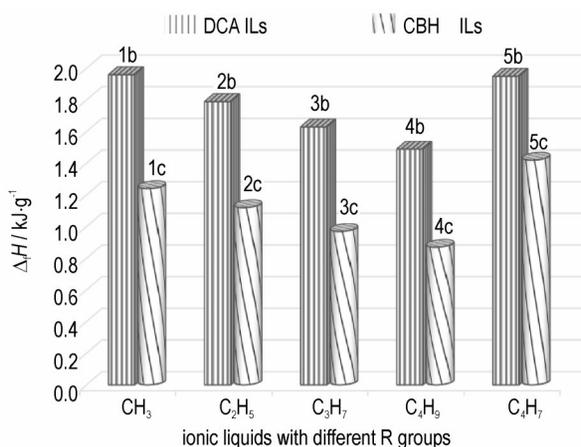


图2 不同R取代基ILs的生成焓变化

Fig.2 Variation in heats of formation of ILs with different R substituents

比冲是衡量推进剂能量效率高低的的重要标准<sup>[12]</sup>,比冲越大,火箭能够获得的总动力越大。使用NASA CEA软件<sup>[49]</sup>计算了ILs与WFNA不同配比时推进剂系统的比冲量。如图3所示,随着氧化剂与燃料比值(O/F)的增大,体系的比冲先增大后降低,两类ILs比冲变化趋势一致都在O/F占比3.0~4.5时,体系的比冲值较大,为适宜的配比区,当O/F达到4左右时,比冲值接近最大值。在此基础上选取了ILs的峰值比冲,结果如表2所示,所有ILs的真空比冲范围在319.1~322.5 s,离子液体1c的真空比冲为322.5 s,接近UDMH的比冲(324.7 s),而密度比冲范围在436.7~454.4 s·g·cm<sup>-3</sup>,远超UDMH(401.2 s·g·cm<sup>-3</sup>)。此外,CBH类ILs的比冲和密度比冲都优于相应的DCA类ILs。如图4所示,两类ILs的比冲和密度比冲变化趋势一致,都是随着-R基碳链的增长而降低,在碳原子数相同时,三元碳环的增加可以大幅提高离子液体的比冲,如5b(454.4 s·g·cm<sup>-3</sup>)>4b(436.7 s·g·cm<sup>-3</sup>);5c

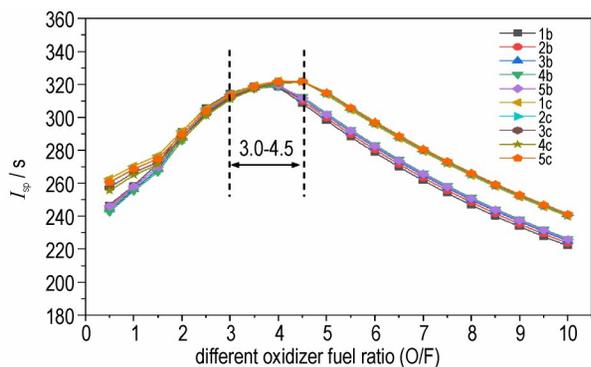
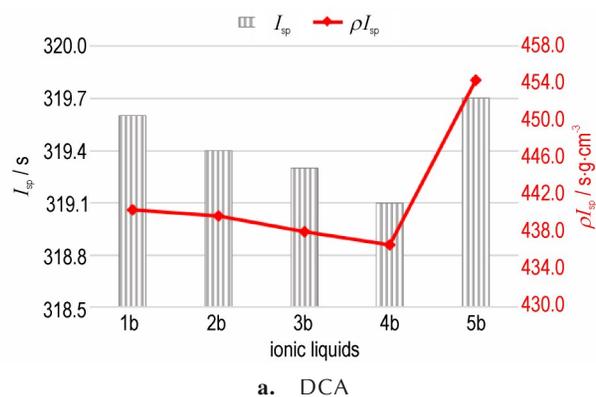
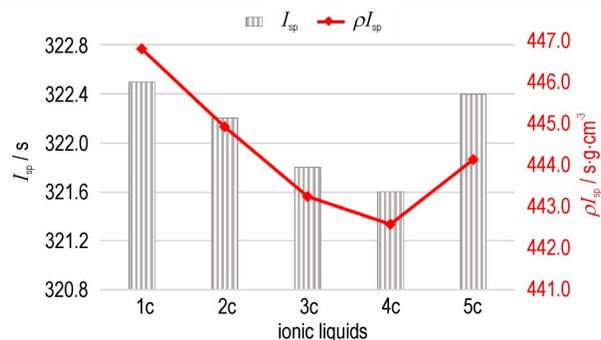


图3 ILs与WFNA不同配比时的比冲曲线

Fig.3 Specific impulse curves at different ratios of ILs and WFNA



a. DCA



b. CBH

图4 所合成ILs的比冲和密度比冲

Fig.4 Specific impulse and density-specific impulse of obtained ILs

(444.2 s·g·cm<sup>-3</sup>)>4c(442.6 s·g·cm<sup>-3</sup>),进一步说明了三元碳环的增加可以有效提高ILs的能量。

## 2.5 点火测试

点火延迟时间( $t_{id}$ )是指燃料与氧化剂接触到产生火焰的时间间隔,是自燃推进剂的重要评价参数。研究中ILs的点火延迟时间通过液滴接触法测定,测试所用氧化剂为白烟硝酸,具体过程如图5所示。所合成的10种ILs均可以与WFNA发生自燃。如表2所示,CBH类HILs的 $t_{id}$ 在8~193 ms范围内,其中5c的 $t_{id}$ 最短,为8 ms(图5)。点火测试表明DCA类ILs随着-R基碳链的增长点火性能逐渐变差,如1b>2b>3b>4b,但CBH基ILs并未表现出这样的规律,这可能是由于聚集态不同造成的(CBH基ILs在室温下为固体)。另外,在保持结构相似且碳原子数相同的条件下,增加张力环结构可以有效缩短点火延迟时间,如5b(651 ms)<4b(943 ms)、5c(8 ms)<4c(113 ms)。这是因为多环结构的ILs在燃烧反应瞬间释放出更多的能量,使其可以更快达到燃点。从点火实验可以发现,三元环结构对HILs的点火性能具有积极作用。

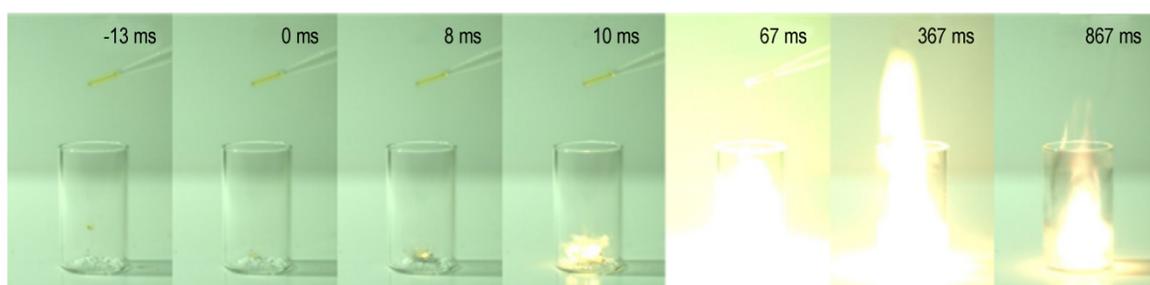


图5 高速摄像机记录的离子液体5c的点火延迟时间(1000帧/秒)

Fig.5 Ignition delay time recorded by a high-speed camera (1000 frames per s) of ionic liquid 5c

### 3 结论

研究设计合成了10种含三元张力环基团的HILs,并对其结构进行了全面表征。物化性能测试结果表明:(1)张力环HILs具有优异的热稳定性,其热分解温度达224℃以上;(2)多环结构使得HILs分子间堆积更加紧密,密度可达 $1.01\sim 1.18\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;(3)在张力环基团作用下,多环HILs的能量明显提高( $\Delta_f H=227.3\sim 558.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $I_{sp}=267.4\sim 270.3\text{ s}$ ,  $\rho I_{sp}=363.1\sim 379.0\text{ s}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),证明引入张力环基团可显著增强ILs的能量。三元张力环HILs的设计合成为进一步提高自燃型液体推进剂能量提供了新的思路。

#### 参考文献:

- [1] DENNIS J, SON S, POURPOINT T. Critical ignition criteria for monomethylhydrazine and red fuming nitric acid[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2015, 31(4): 1184-1192.
- [2] FRANK I, HAMMER L, KLAPOTKE T, et al. Processes during the hypergolic ignition between monomethylhydrazine (MMH) and dinitrogen tetroxide ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) in rocket engines[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(1): 44-52.
- [3] NONNENBERG C, FRANK I, KLAPOTKE T. Ultrafast cold reactions in the bipropellant monomethylhydrazine/nitrogen tetroxide: CPMD simulations[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(35): 4586-4589.
- [4] OSMONT A, CATOIRE L, KLAPOTKE T, et al. Thermochemistry of species potentially formed during NTO/MMH hypergolic ignition[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(3): 209-212.
- [5] HYSSELL D, CHAU J. Imaging radar observations and nonlocal theory of large-scale plasma waves in the equatorial electrojet[J]. *Annales Geophysicae*, 2002, 20(8): 1167-1179.
- [6] 孙常庚,唐韶坤.自燃型离子液体点火燃烧机制研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(5): 435-441.  
SUN Chang-geng, TANG Shao-kun. Progress on ignition and combustion mechanism of hypergolic ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(5): 435-441.
- [7] TAO Guo-hong, GUO Yong, JOO Y, et al. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids: 5-aminotetrazole (AT) as a weak acid[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(45): 5524-5530.
- [8] SEBASTIAO E, COOK C, HU A. Recent developments in the field of energetic ionic liquids[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(22): 8153-8173.
- [9] CLARKE C, TU W, LEVERS O, et al. Green and sustainable solvents in chemical processes[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(2): 747-800.
- [10] ZENG Zhuo, BRENDAN T, SHREEVE J. Structure and properties of substituted imidazolium, triazolium, and tetrazolium poly(1,2,4-triazolyl) borate salts[J]. *Organometallics*, 2007, 26(7): 1782-1787.
- [11] ZHANG Zhen-yu, ZHAO Zi-rui, WANG Bin-shen. Boron based hypergolic ionic liquids: A review[J]. *Green Energy & Environment*, 2021, 6(6): 794-822.
- [12] ZHANG Qing-hua, SHREEVE J. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: A new journey of ionic liquid chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10527-10574.
- [13] LI Zhi-min, ZHANG Yan-qiang, YUAN Yu-tao, et al. Nitrogen-rich ligands directed transition metal (Co/Ni/Zn) 3, 5-dinitrobenzoic acid energetic complexes: Syntheses, crystal structures and properties[J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(37): 10298-10304.
- [14] LI Zhi-min, ZHONG Ye, LIANG Lin-na, et al. Hypergolic coordination compounds as modifiers for ionic liquid propulsion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130178.
- [15] LIANG Lin-na, ZHONG Ye, XU Yi-qiang, et al. Cyanoborohydride (CBH)-based hypergolic coordination compounds for versatile fuels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131866.
- [16] WANG Yi, HUANG Shi, ZHANG Wen-quan, et al. Nitrate-functionalized task-specific ionic liquids as attractive hypergolic rocket fuels[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(51): 12502-12509.
- [17] LI Xing-ye, WANG Chen-bin, LI Hai-bo, et al. Bishydrobis(tetrazol-1-yl)borate (BTB) based energetic ionic liquids with high density and energy capacity as hypergolic fuels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(30): 15525-15528.
- [18] LI Xing-ye, HUO Hong-yu, LI Hai-bo, et al. Cyanotetrazolylborohydride (CTB) anion-based ionic liquids with low viscosity and high energy capacity as ultrafast-igniting hypergolic fuels[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(59): 8300-8303.

- [19] HUANG Shi, QI Xiu-juan, ZHANG Wen-quan, et al. Exploring sustainable rocket fuels: [Imidazolyl-Amine-BH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-cation-based ionic liquids as replacements for toxic hydrazine derivatives [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2015, 10(12): 2725–2732.
- [20] CHEN Xue-nian, BAO Xiao-guang, BILLET B, et al. Large-scale and facile preparation of pure ammonia borane through displacement reactions [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(38): 11994–11999.
- [21] JIAO Nian-ming, ZHANG Yan-qiang, LI Hao, et al. [Bis(imidazolyl)-BH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [Bis(triazolyl)-BH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ionic liquids with high density and energy capacity [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13(15): 1932–1940.
- [22] JIAO Nian-ming, YUAN Yan-yan, YAO Yuan, et al. Strained carbocycle based hypergolic ionic fuels with the improved energy capacity [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 231: 107248.
- [23] XIE Jun-jian, ZHANG Xiang-wen, SHI Cheng-xiang, et al. Self-photosensitized cycloaddition for synthesis of high-energy-density fuels [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(2): 911–920.
- [24] XIE Jiao-wei, SHI Cheng-xiang, ZHAO Yun-xiao, et al. Synthesis and comprehensive fuel properties of mono-substituted alkyl adamantanes for advanced aerospace propulsion [J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 218: 106842.
- [25] LI Zhan-chao, WANG Yi-zhuo, LI Qing, et al. High tension cyclic hydrocarbons synthesized from biomass-derived platform molecules for aviation fuels in two steps [J]. *Green Energy & Environment*, 2021, 8(1): 331–337.
- [26] MA Shuang, CHAN Ying, LIU Xian-long, et al. Synthesis of caged high-energy-density fuel as potential high-performance energetic additive for liquid aerospace fuel [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 229: 107179.
- [27] MA Chi, SHI Cheng-xiang, LIU Ya-kun, et al. Synthesis and performance of strained multicyclic hydrocarbons as highly potential high-energy-density fuels [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(30): 10978–10987.
- [28] ZAREZIN D, RUDAKOVA M, SHORUNOV S, et al. Design and preparation of liquid polycyclic norbornanes as potential high performance fuels for aerospace propulsion [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 225: 107056.
- [29] CHEN Kai, HUANG Xiong-yi, JENNIFER S.B, et al. Enzymatic construction of highly strained carbocycles [J]. *Science*, 2018, 360(6384): 71–75.
- [30] WIBERG K. The concept of strain in organic chemistry [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1986, 25 (4) : 312–322.
- [31] BAUZA, QUINONERO D, DEYA P, et al. Estimating ring strain energies in small carbocycles by means of the bader's theory of 'atoms-in-molecules' [J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 536: 165–169.
- [32] ZHANG Xue-song, LEI Han-wu, ZHU Lei, et al. Development of a catalytically green route from diverse lignocellulosic biomasses to high-density cycloalkanes for jet fuels [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(12): 4210–4220.
- [33] BALSTER L, CORPORAN E, DEWITT M, et al. Development of an advanced, thermally stable, coal-based jet fuel [J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(4): 364–378.
- [34] ZHENG Bing-xiao, ZHANG Yan-qiang, ZHANG Ze-jun, et al. Azetidinium-based hypergolic ionic liquids with high strain energy [J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(1): 284–288.
- [35] LITZINGER T, IYER S. Hypergolic reaction of dicyanamide-based fuels with nitric acid [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 25(1): 72–76.
- [36] FRISCH M, TRUCKS G, SCHLEGEL H, et al. Gaussian 09, revision D.01, Gaussian, Inc, Wallingford CT. 2013.
- [37] STEPHENS P, DEVLIN F, CHABALOWSKI C, et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(45): 11623–11627.
- [38] NEESE F, WENNMOHS F, BECKER U, et al. The ORCA quantum chemistry program package [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(22): 224108.
- [39] NEESE F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 [J]. *WIREs Computational Molecular Science*, 2017, 8 (1): 73–78.
- [40] WEIGEND F, AHLRICHS R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: design and assessment of accuracy [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7(18): 3297–3305.
- [41] GOERIGK L, GRIMME S. Efficient and accurate double-hybrid-meta-GGA density functionals evaluation with the extended GMTKN30 database for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7 (2) : 291–309.
- [42] NEESE F, WENNMOHS F, HANSEN A, et al. Efficient, approximate and parallel hartree fock and hybrid DFT calculations. a 'chain-of-spheres' algorithm for the hartree fock exchange [J]. *Chemical Physics*, 2009, 356(1–3): 98–109.
- [43] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32 (7) : 1456–1465.
- [44] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [45] LU T, CHEN F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [46] PONOMAREV D, TAKHISTOV V. What are isodesmic reactions? [J]. *Journal of Chemical Education*, 1997, 74(2): 201.
- [47] CURTISS L, RAGHAVACHARI K, REDFERN P, et al. Assessment of gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(3): 1063–1079.
- [48] CURTISS L, REDFERN P, RAGHAVACHARI K. Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(12): 124105.
- [49] MCBRIDE B. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications [M]. NASA Lewis Research Center, 1996.

## Synthesis and Properties of Poly-cyclopropyl Quaternary Ammonium-based Hypergolic Ionic Liquids

JIANG Zhang<sup>1,2</sup>, YAO Yuan<sup>3</sup>, LIU Xue<sup>3</sup>, LIU Long<sup>1</sup>, JIAO Nian-ming<sup>1</sup>, ZHANG Yan-qiang<sup>1,3</sup>

(1. Key Laboratory of Science and Technology on Particle Materials, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Beijing 100190, China; 2. School of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110020, China; 3. Zhengzhou Institute of Emerging Industrial Technology, Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** A series of ionic liquids based on *N,N*-(dimethylcyclopropyl)cyclopropylamines as cations and dicyandiamide/cyanoborohydride as anions were synthesized by using the three-member carbocyclic ring as the tension energy structural unit. The structures of ionic liquids were confirmed with the characterizations such as nuclear magnetic (NMR), infrared spectroscopy (IR) and high-resolution mass spectrometry (HRMS). Their physicochemical properties (e.g., melting point, thermal decomposition temperature, density, viscosity, heat of formation, specific impulse, and ignition delay time) were measured and/or calculated in detail. The results demonstrate that all ten synthesized ionic liquids show hypergolicity with white fuming nitric acid (WFNA), and the cyanoborohydride based ionic liquids have the shorter ignition delay times than the corresponding dicyandiamide ionic liquids. More strained ring groups lead to the higher heats of formation (0.87–1.96 kJ·g<sup>-1</sup>), and the compact stacking of small ring structures makes an increase in the densities (1.01–1.18 g·cm<sup>-3</sup>) of the ionic liquids. Therefore, the strained ring-based hypergolic ionic liquids exhibit the higher density-specific impulse (436.7–454.4 s·g·cm<sup>-3</sup>). The introduction of high-energy strained ring groups in the molecular structures provides a way to improve the energy densities of hypergolic ionic liquids.

**Key words:** ionic liquid; hypergolic; energy density; strained ring; propellant

**CLC number:** TJ55; V511; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023010

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (Nos. 21878278, U21A20307, 22008245)

(责编: 王馨逸)