

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Александра Н. Димитријевић

**ИСПИТИВАЊЕ БИФАЗНИХ ВОДЕНИХ
СИСТЕМА НА БАЗИ N,N-ДИАЛКИЛ-
ИМИДАЗОЛИЈУМ ЈОНСКИХ
ТЕЧНОСТИ И ЊИХОВА ПРИМЕНА ЗА
ЕКСТРАКЦИЈУ ОРГАНСКИХ
ЗАГАЂИВАЧА**

докторска дисертација

Београд, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Aleksandra N. Dimitrijević

**EVALUATION OF N,N-DIALKYL-
IMIDAZOLIUM IONIC-LIQUID-BASED
AQUEOUS BIPHASIC SYSTEMS AND
THEIR CAPABILITY TO EXTRACT
ORGANIC POLLUTANTS**

doctoral dissertation

Belgrade, 2017

Ментори:

1. др Љубиша Игњатовић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

2. др Татјана Тртић-Петровић, научни саветник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке “Винча”

Чланови комисије:

1. др Љубиша Игњатовић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

2. др Татјана Тртић-Петровић, научни саветник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке “Винча”

1. др Биљана Шљукић, доцент
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке “Винча”

2. др Слободан Гаџурић, редовни професор
Универзитет у Новом Саду – Природно-математички факултет

Датум одбране:

Страна са изразима захвалности, односно посветом
(није обавезна)

Испитивање бифазних водених система на бази N, N-диалкилимидазолијум јонских течности и њихова примена за екстракцију органских загађивача

Резиме

Дизајн енергетски ефикасних процеса који ће се одвијати под амбијеталним условима уз употребу нешкодљивих хемикалија због превенције загађења је приоритет при развоју сепарационих метода према принципима зелене хемије. Већина сепарационих процеса који се користе у данашње време се одигравају на вишим температурама и притисцима (економски неисплативи) уз употребу велике количине токсичних хемикалија (еколошки штетни).

Последњих десетак година двофазни водени системи (ДВС) на бази јонских течности (ЈТ) су се издвојили као алтернатива традиционалној течностечној екстракцији са органским растварачима. Чињеница да је вода главна компонента немешљивих фаза ДВС-а је у сагласности са концептом зелене хемије да одрживи процеси морају бити оријентисани ка употреби мање токсичних и мање испарљивих супстанци. У том контексту, својства ЈТ као што су изузетно низак напон паре, незапаљивост, термичка и хемијска стабилност, широк температурни опсег течне фазе, подесивост физичко-хемијских особина и др. чине их идеалним кандидатима за примену у сепарационим процесима.

Циљ ове докторске дисертације је испитивање потенцијала нове класе једињења тзв. зелених растварача, јонских течности, за течностечну екстракцију органских загађивача из водених раствора применом двофазних водених система.

У овом раду су синтетисане ЈТ бази N,N-диалкилимидазолијум катјона применом класичне или микроталасне синтезе. Испитан је утицај новосинтетисаних N,N-диалкилимидазолијум ЈТ са различитим анјонима (бромид, дицијанамид, салицилат) на грађење ДВС у комбинацији са неорганским солима (K_2HPO_3 , K_3PO_4 и K_2CO_3) и водом. Прво су одређени фазни дијаграми за сваки појединачни систем {ЈТ + неорганска со + вода} и испитан утицај катјонског и анјонског дела ЈТ на формирање ДВС. Затим су одређене везне линије на фазном дијаграму и њихови нагиби што је од изузетне важности за оптимизацију процеса екстракције. Такође је одређен и утицај неорганске соли при формирању ДВС са ЈТ.

Након комплетно окарактерисаних ДВС на бази N,N-диалкилимидазолијум ЈТ са различитом дужином бочних алкил ланаца са бромидним анјоном урађене су DFT калкулације и МД симулације у циљу бољег разумевања експериментално добијених резултата и интеракције између анјона и катјона ЈТ. Добијени резултати су показали да се компјутерске методе успешно могу користити за предвиђање и селекцију ЈТ за формирање бифазних система. Испитана је и способност наведених ДВС да истовремено екстрахују хидрофобна (боја Родамин Б) и хидрофилна (боја Конго црвена) једињења из водених раствора, одређивањем екстракционих параметара (коэффициент екстракције, К и ефикасност екстракције, ЕЕ). Измерене су густинесвих бромидних ЈТ као и наведених бинарних смеша у опсегу температура од (293,15 до 313,15)К и у целом опсегу молских удела. На основу измерених вредности густина су израчунати различити волуметријски параметри.

ДВС на бази различитих имидазолијумових ЈТ су испитивани и за симултану екстракцију изабраних пестицида различите поларности. Одређен је утицај катјонског и анјонског дела ЈТ на К и ЕЕ проучаваних пестицида. Такође, применом молекулске симулације детаљније су проучени механизми екстракције пестицида.

У даљем раду су проучавани системи {ЈТ + K_3PO_4 + вода} са ЈТ код којих су бочни алкил ланци на N1 и N3 позицији имидазоловог прстена исте дужине, а анјонски део чине бромид или дицијанамид. Одређена је поларност (Камлет-Тафтови параметри) ЈТ са симетричним ланцима, како би се добила шира слика о могућим интеракцијама ЈТ. Такође је урађена екстракција боја (Оранж 2 и Ремазол брилијантно плава Р) и ЕЕ прелази 99% у свим испитиваним системима. Од нарочитог значаја са аспекта зелене хемије је да ДВС {[bim][DCA] + K_3PO_4 + вода} има изузетну способност екстракције уз употребу мале количине ЈТ и неорганске соли, тако да вода чини преко 80% удела у ДВС.

Кључне речи: јонске течности, двофазни водени системи, екстракција, боје, пестициди

Научна област: Физичка Хемија

Ужа научна област: Сепарациона хемија, Заштита животне средине

УДК број:

Evaluation of N,N dialkylimidazolium ionic-liquid-based aqueous biphasic systems and their capability to extract organic pollutants

Abstract

The development of cost and energy effective green separation methods that carry out under ambient conditions without toxic solvents is the top priority nowadays. The most separation processes are performed at very high temperatures and pressures (economically unprofitable) and with the use of toxic and volatile organic compounds (ecologically harmful).

During the last decades, ionic liquid (IL) based aqueous two-phase systems (ATPS) have emerged as a promising alternative to traditional volatile organic solvents in liquid-liquid extraction processes. The fact that water is the main component of immiscible phases is completely according to the principles of Green Chemistry that sustainable processes must be directed toward the use of less toxic and non-volatile compounds. In this context, the properties of ILs such as negligible volatility, non-flammability, high thermal and chemical stability, a large liquid temperature range and tailorable physicochemical properties, make them very promising candidates for application in the separation processes.

The aim of this doctoral dissertation was to investigate the potential of ILs as a new class of compounds so-called green solvents, for liquid-liquid extraction of organic pollutants from wastewater using ATPS.

In this work, the new N,N-dialkylimidazolium based ILs were synthesized applying both, conventional and microwave-assisted synthetic paths. The influence of newly synthesized N,N-dialkylimidazolium based ILs with different anions (bromide, dicyanamide and salicylate) on the ATPS formation is investigated, in combination with different inorganic salts (K_2HPO_3 , K_3PO_4 и K_2CO_3) and water. First, the phase diagrams of each system {IL + inorganic salt + water} were determined and then discussed the influence of anion and cation part of ILs on ability to induce ATPS. The tie-line lengths and their corresponding slopes are also determined, which is very important for the

optimisation of the extraction conditions. The influence of inorganic salts on the ability of IL to induce ATPS is also investigated.

After the complete characterization of ATPS based on N,N dialkylimidazolium ILs with different alkyl side length and bromide anion, DFT and MD calculation were performed in order to better understand obtained results and the interactions between cation and anion of IL. It is demonstrated that it is possible to use computational methods as a tool to predict and select appropriate IL to form ATPS.

The ability of these ATPSs to simultaneously extract hydrophobic (Rhodamine B dye) and hydrophilic compounds (Congo red dye) from aqueous solutions was investigated by determination of the extraction parameters (distribution coefficient, K and extraction efficiency, EE). Densities of bromide based ILs and their diluted aqueous solutions have been measured over the whole composition range at selected temperatures from (293.15 to 323.15) K and at atmospheric pressure ($p = 0.1$ MPa).

Different imidazolium ILs based ATPSs were investigated for simultaneous extraction of selected pesticides with different polarity. The influence of cation and anion of ILs on K and EE of studied pesticides was discussed. The computational simulations were also applied in order to study the mechanism of pesticides extraction.

Next, the systems {IL + K_3PO_4 + water} with ILs with symmetrical alkyl side chains at N1 and N3 position on imidazolium ring were investigated. The Kamlet-Taft parameters of polarity were also determined for these ILs aiming at obtaining a complete perspective of the molecular interactions of ILs. The extraction of different dyes was also performed (Orange 2 and Remazol Brilliant Blue R) and the obtained EE is greater than 99% for all systems. The most promising IL from green chemistry aspect is ATPS {[bbim][DCA] + K_3PO_4 + water} considering that it achieved extraordinary extraction results with the use a very small amount of IL and inorganic salt, so that contains more than 80% of water in the mixture.

Keywords: ionic liquids, aqueous two-phase systems, extraction, dyes, pesticides

Scientific Field: Physical Chemistry

Scientific discipline: Separation Chemistry

UDK number:

Списак коришћених скраћеница

ДВС	двофазни водени систем (енг. Aqueous two-phase system, ATPS)
ЈТ	јонска течност (енг. ionic liquid, IL)
RTIL	јонске течности течне на собној температури (од енг. Room temperature Ionic Liquid)
TSIL	јонске течности за специфичну употребу (од енг. Task-specific Ionic Liquid)
[bmim] ⁺	1-бутил-3-метилимидазолијум катјон
[beim] ⁺	1-бутил-3-етилимидазолијум катјон
[bbim] ⁺	1-бутил-3-бутилимидазолијум катјон
[emim] ⁺	1-етил-3-метилимидазолијум катјон
[eeim] ⁺	1-етил-3-етилимидазолијум катјон
[DCA] ⁻	дицијанамид анјон
ДЕНА	N,N-диетил-4-нитроанилин
4НА	4-нитроанилин
[BF ₄] ⁻	тетрафлуороборат
[PF ₆] ⁻	хексафлуорофосфат
[NTf ₂] ⁻	бис(трифлуорометил-сулфонил) имид
[TfO] ⁻	трифлуорометансулфонат
[HSO ₄] ⁻	хидрогенсулфонат
[Ac] ⁻	ацетат
[CF ₃ SO ₃] ⁻	трифлуорометансулфит
ОИ	оранж 2
РБ	родамин Б
КЦ	конго црвена
РБПР	ремазол брилијантно плава

Садржај

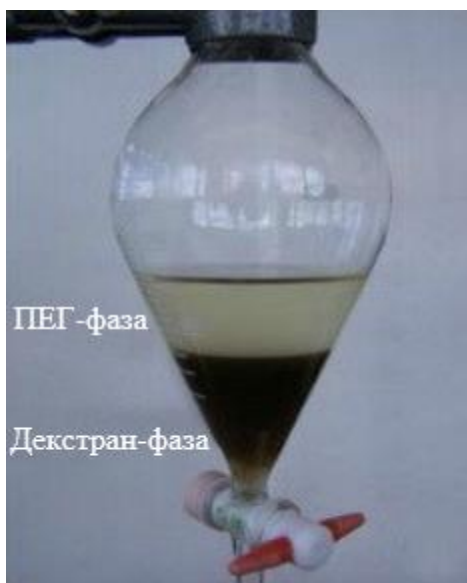
1. УВОД	12
1.1. Двофазни водени системи	12
1.2. Јонске течности – опште особине и историјски преглед	14
1.4. Јонске течности на бази N,N'-имидазолијум катјона	20
1.5. Поларност јонских течности	21
1.5.1. Солватохромни ефекти	23
1.5.2. Солватохромне боје као индикатори поларности	23
1.5.2.1. Рајхардова боја	23
1.5.2.2. N,N-диетил-4-нитроанилин	25
1.5.2.3. 4-нитроанилин	26
1.5.3. Емпиријске скале поларности	26
1.6. Примена јонских течности	30
1.7. Двофазни водени системи базирани на јонским течностима	32
1.8. Утицај соли на формирање бифазног система	34
1.9. Утицај јонске течности на формирање ДВС	35
1.10. Фазни дијаграми и везне линије	36
1.11. Екстракција и њени основни параметри	40
1.12. Синтетичке боје	41
1.12.1. Оранж 2	42
1.12.2. Ремазол брилијантна плава Р	43
1.12.3. Родамин Б	44
1.12.4. Конго црвена	44
1.13. Пестициди	46
2. Експериментални део	51
2.1. Коришћене хемикалије и раствори	51
2.2. Процедура и апаратура	53
2.2.1. Синтеза јонских течности	53
2.2.1.1. Синтеза 1-бутил-3-алкилимидазолијум салицилата	53
2.2.1.2. Синтеза 1,3- диалкилимидазолијум бромида	53
2.2.1.3. Синтеза 1,3 диалкилмидазолијум дицијанамида	54
2.2.2. Одређивање густине јонских течности	54
2.2.3. Одређивање фазних дијаграма (бинодалне криве и везне линије)	56
2.2.4. Поступак екстракције анализата	56

2.2.5.	Одређивање поларности јонских течности.....	57
2.2.7.	Спектрофотометријско одређивање боја	58
2.2.8.	Течна хроматографија високих перформанси	59
2.2.9.	NMR и IR спектроскопија	60
3.	Резултати и дискусија	62
3.1.	Одређивање течно-течне равнотеже двофазних водених система на бази имидазолијумових јонских течности са различитим анјонима.....	62
3.3.	Симултана екстракција пестицида различитих поларности применом ДВС базираних на јонским течностима	93
3.4.	Симетричне јонске течности - утицај на поларност, грађење ДВС и екстракцију изабраних боја.....	107
3.4.1.	Одређивање течно-течне равнотеже ДВС	107
3.4.2.	Примена ДВС новосинтетисаних ЈТ за екстракцију боја ОП и РБПР	111
5.	Литература.....	126
6.	Прилози	137
	Прилог А - Експерименталне вредности масених удела за ДВС базиране на јонским течностима.....	137
	Прилог Б- Одређивање волуметријских параметара N,N диалкил имидазолијум бромада	139
	Прилог В-Експерименталне вредности масених удела за ДВС базиране на јонским течностима	143
	Прилог Г- НМР идентификација	145
	Прилог Д - IR идентификација јонских течности.....	156
	Изјава о ауторству.....	160
	Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	161
	Изјава о коришћењу.....	162

1. Увод

1.1. Двофазни водени системи

Откриће двофазних водених система, ДВС, (енг. two phase aqueous system, скр. АТРС) датира с краја 19. века када је холандски микробиолог Мартинус Беицеринк (Martinus Beijerinck) приметио да се мешањем водених раствора скроба и желатина формира бифазни систем, чије фазе претежно садрже воду. Међутим, прва истраживања ДВС и њихове примене се везују за 1956. годину и шведског научника Албертсона (Per-Åke Albertsson). Албертсон је предложио ДВС као алтернативу широко распрострањеној течно-течној екстракцији са органским испарљивим растварачима. [1] ДВС се може формирати комбинацијом водених раствора два полимера (полимер/полимер ДВС), две соли (со/со ДВС) или полимера и соли (полимер/со ДВС). Оба конституента су појединачно растворна у води, али мешањем њихових водених раствора, изнад одређене концентрације долази до раздвајања две фазе при чему је једна фаза богата једном, а друга фаза другом компонентом [2,3]. Типични ДВС који су дуго били у фокусу научних истраживања формирали су се комбинацијом два полимера (најчешће полиетилен-гликола и декстрана) и воде, слика 1.



Слика 1. ДВС на бази полиетилен-гликола и декстрана примењен за екстракцију ензима пероксидазе [4]

Двофазни водени системи на бази полимера поседују значајне предности у поређењу са традиционалним системима за екстракцију првенствено због неиспарљивих и биокомпатибилних полимера, као и водених фаза (са високим процентом воде) које представљају знатно бенигнију средину за сепарацију биолошки активних једињења. У прилог ДВС иде и изразито низак међуфазни напон, вредности између 0.0001 и 0.1 dyn/cm, у поређењу са типичним вода/органским системима (1-20 dyn/cm). Последица ниског међуфазног напона је велика контактна површина између водених фаза чиме се значајно повећава ефикасност преноса масе. Такође, познато је да полимери стабилизују структуру протеина, ензима и других биоструктура, што позитивно утиче на њихову биолошку активност. [5]

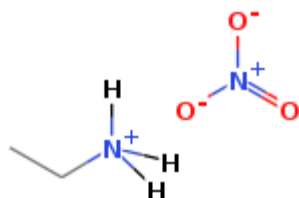
Албертсон је први увидео наведене предности и потенцијал ДВС за сепарацију различитог биолошког материјала, и од тада се ови системи проучавају и развијају константно преко педесет година, а број научних радова у овој области прелази неколико хиљада. ДВС су током неколико деценија постали моћно средство за сепарацију биоматеријала, укључујући биљне и животињске ћелије, микроорганизме, гљиве и њихове споре, вирусе, хлоропласте, митохондрије, везикуле, протеине и нуклеинске киселине [3,6–9]. Главни недостатак ДВС на бази полимера је мала релативна разлика поларности између фаза, па је њихова селективност а самим тим и примена ограничена. [10]. Проналаском ДВС на бази јонских течности овај проблем је у значајној мери превазиђен а истовремено су отворене нове могућности за примену ДВС. Међутим, с обзиром на огроман број ЈТ аналитички приступ и испитивање сваког система појединачно практично је немогуће. Зато се улажу напори да се проблему приступи систематично, да се процеси раздвајања фаза и екстракције разумеју на молекуларном нивоу како би се компјутерским симулацијама предвидело понашање одређеног система и на тај начин дизајнирао адекватан ДВС.

1.2. Јонске течности – опште особине и историјски преглед

Јонске течности су соли са знатно нижом температуром топљења (обично испод 100°C) од класичних неорганских соли [11,12]. Истраживања, нарочито у области сепарационе хемије, су највише усмерена на ЈТ које су течне на собној температури (енг. Room-temperature ionic liquids, скр. RTIL). ЈТ се састоје од великог, несиметричног органског катјона и органског или неорганског ањона. Комбинацијом различитих катјона и ањона теоријски је могуће добити 10^{18} ЈТ што их сврстава у најбројнију класу хемијских једињења [13,14]. ЈТ су током последњих двадесет година постале предмет научног интересовања због низа предности у односу на класичне органске раствараче који су најчешће токсични, запаљиви и испарљиви, а присутни су у великом броју индустријских процеса. ЈТ карактеришу јединствена својства као што су занемарљив напон паре [15], незапаљивост [16], велика хемијска и термална стабилност [17], висока проводљивост [17,18], велики топлотни капацитет [19], мања токсичност [20] и подесива хемијска структура и физичке особине [21]. Разумевање унутрашње структуре ЈТ, као и интеракција ЈТ са водом и раствором на молекулском нивоу је веома битно за дизајнирање ЈТ са одговарајућим карактеристикама и за специфичну употребу (енг. Task specific ionic liquids, скр. TSIL). Хемијска структура ЈТ одређује природу интрамолекулских и интермолекулских интеракција што је кључно за разумевање њихових физичко-хемијских својства, као и за њихову примену.

Прву ЈТ, етиламонијум нитрат (Слика 2) са тачком топљења 12 °C, је синтетисао руско/немачки научник Волден (Walden) 1914. године [22]. Ово једињење није нашло примену у то време, међутим услед своје једноставне структуре и предвидљивог понашања данас се често користи у истраживањима интеракција бинарних смеша [23]. Било је потребно још две деценије да би научници схватили могућности и потенцијал ЈТ. Група научника предвођена Френком Харлијем (Frank Hurley) и Томом Виром (Tom Wier) је 1948. године синтетисала ЈТ тзв. прве генерације мешањем и лаганим загревањем праха алкилпиридинијм-хлорида са алуминијум-хлоридом [24]. Катјонски део ЈТ прве генерације састојао се углавном од деривата диалкилимидазолијума или алкилпиридинијума, а ањонски део од хлороалумината и других халогенидних

метала. Због електрохемијске стабилности ова генерација ЈТ је највећу пажњу привукла са аспекта електрохемије, а првенствено је испитивана за електродепозицију метала у неводним растворима [24,25]. Главни недостатак хлороалуминатних ЈТ је хемијска нестабилност, токсичност и хигроскопност због чега се примењују искључиво у атмосфери инертног гаса.



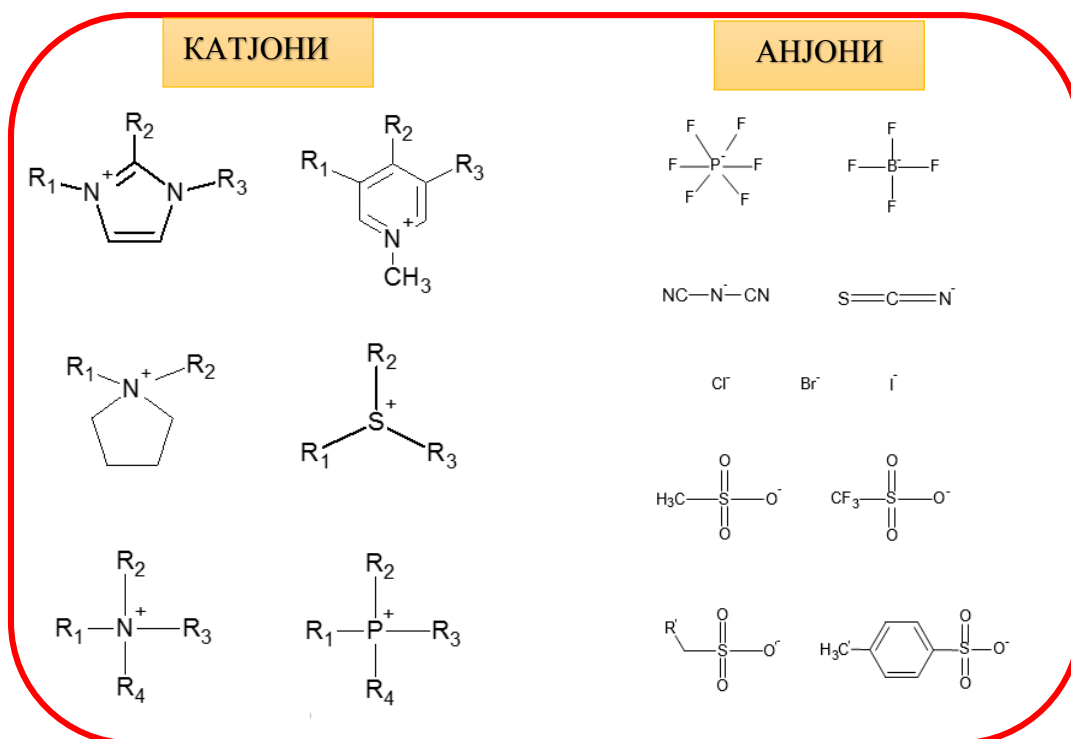
Слика 2. Хемијска структура првосинтетисане ЈТ- етиламонијум нитрата

Због недостатака ЈТ прве генерације почетком деведесетих година 20. века започела су истраживања у циљу развоја тзв. друге генерације ЈТ како би се хлороалуминати заменили неким мање реактивним анјонима. Вилкс (Wilkes) и сарадници су 1992. године синтетисали прве алкилимидазолијум ЈТ стабилне у води и течне на собним температурама [26]. Анјони друге генерације су углавном деривати кођугованих база јаких неорганских киселина (као што су халогениди, тетрафлуороборат, хексафлуорофосфат) или јаких органских киселина (трифлуороацетат, бис(триметилсулфонил)имид). Јонске течности друге генерације одликују се карактеристикама као што су селективна растворљивост, ниске тачке топљења и из тог разлога су привукле велику пажњу у различитим областима примене [27]. Недостаци ових ЈТ су токсичност слична ароматичним и халогенидним растварачима и висока цена.

Циљ развоја треће генерације ЈТ је смањење њихове токсичности увођењем биодеградабилних и биолошки активних компоненти. Као анјони се користе шећери, аминокиселине, алкилсулфати и алкилфосфати, а као катјони биоактивна једињења као што је холин. Примена ЈТ треће генерације је проширена на истраживања у области медицине, фармације, фитофармације, итд. [8-9]

1.3. Структура и физичко-хемијска својства јонских течности

Јонске течности се састоје од великих органских катјона ниског степена симетрије. Катјонски део јонских течности обично чине органски хетеронуклеарни јони са позитивно наелектрисаним атомом азота, фосфора или сумпора (Слика 3). До сада описане ЈТ, садрже супституисане *амонијум*, *фосфонијум*, *сулфонијум*, *имидазолијум*, *пиридинијум*, *пиролидинијум*, *оксазолијум* или *пиразолијум* катјоне. Анјони који улазе у састав јонских течности могу бити неоргански и органски јони и представљени су на слици 2. До сада најиспитиваније су ЈТ са 1,3-диалкилимидазолијум катјоном првенствено због лакоће подешавања њихових особина мењањем дужине бочних алкил ланаца током синтезе и комбиновањем са адекватним анјоном.



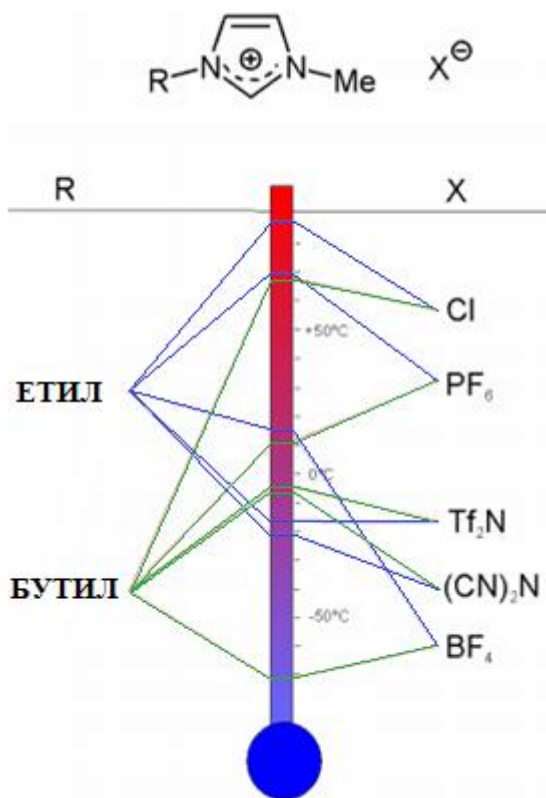
Слика 3. Најчешће структуре катјонског и анјонског дела јонске течности

Физичко-хемијска својства ЈТ зависе од природе њихових конститuenta односно од врсте катјона и анјона [30]. Резултати истраживања показују да су за хемијска својства и реактивност најчешће одговорни катјони, док су за физичке карактеристике одговорни анјони [31]. Варирање бочних низова на катјонима и

могућност комбиновања са различитим анјонима пружају могућност синтезе ЈТ унапред испланиране структуре са одговарајућим карактеристикама. Мале структурне промене анјона и катјона омогућавају фина подешавања физичко-хемијских особина што је једна од најзначајнијих предности ЈТ као растварача и из тог разлога се још називају и дизајнираним растварачима.

Тачка топљења је једна од најбитнијих карактеристика ЈТ која их чини посебном класом соли. У директној је вези са јачином кристалне решетке која зависи од симетрије катјона и анјона, њихове интеракције и конформационе слободе [32–35]. Високи степен асиметричности и велика волуминозност јона (првенствено катјона) који чине ЈТ онемогућавају њихово густо паковање и образовање кристалне структуре. Према томе, мала симетрија катјона, слабе интермолекулске интеракције као и добра расподела наелектрисања имидазолијумовог катјона условљавају ниже вредности тачке топљења ЈТ [36] (193.15 - 573.15 К) и течно агрегатно стање на собној температури. На слици 4 је приказан утицај анјона ЈТ и дужине алкил ланца на N1 позицији имидазолијумовог прстена на тачку топљења ЈТ. Највише тачке топљења имају ЈТ са халогеним анјоном, док је она знатно нижа у случају већих анјона као што су [BF₄] и [PF₆]. Такође ЈТ са дужим бочним алкил ланцем имају ниже тачке топљења у односу на ЈТ са краћим бочним алкил ланцем.

Експериментално одређивање вредности тачке топљења може представљати проблем пошто је већина ЈТ склона подхлађивању што отежава прецизно мерење. „Стакласти прелаз“ који се јавља на далеко нижим температурама од праве тачке топљења ЈТ доводи до грешака при мерењу овог параметра. Из тог разлога се за ЈТ код којих је немогуће или веома тешко прецизно утврдити тачку топљења одређује температура стакластог прелаза.[37]



Слика 4. Тачке топљења изабраних јонских течности на бази имидазола

Густина ЈТ зависи од величине прстена катјона, дужине алкил групе, симетрије јона и јачине интеракција између катјона и анјона, и креће се у интервалу између 1.0 до 2.3 g/cm³. Ако посматрамо утицај катјона на густину ЈТ, приметно је да са порастом величине катјона као и његове симетрије расте густина ЈТ, док повећање дужине алкил ланца има супротан ефекат [38–41]. Са порастом величине анјона у ЈТ са истим катјоном, густина опада у низу [Cl]⁻ > [BF₄]⁻ > [C₂SO₄]⁻ > [PF₆]⁻ > [Tf₂N]⁻.

Вискозност. Јонске течности су карактеристичне и по својој вискозности, које на собној температури (T = 298.15 K) имају вредности од 0.01 до 0.5 Pa·s, што је много више у поређењу са водом (η = 0.89 mPa·s) и већином органских растварача. На вискозност утичу ван дер Валсове интеракције и водоничне везе односно природа катјона и анјона ЈТ. За типичне анјоне вискозност се смањује у низу: [Cl]⁻ > [PF₆]⁻ > [BF₄]⁻ > [CF₃CO₂]⁻ > [Tf₂N]⁻. Такође, повећање дужине бочног алкил ланца катјона доводи до повећања вискозности ЈТ. [42] На вискозност у великој мери утиче и присуство нечистоћа као нпр. трагови воде који значајно

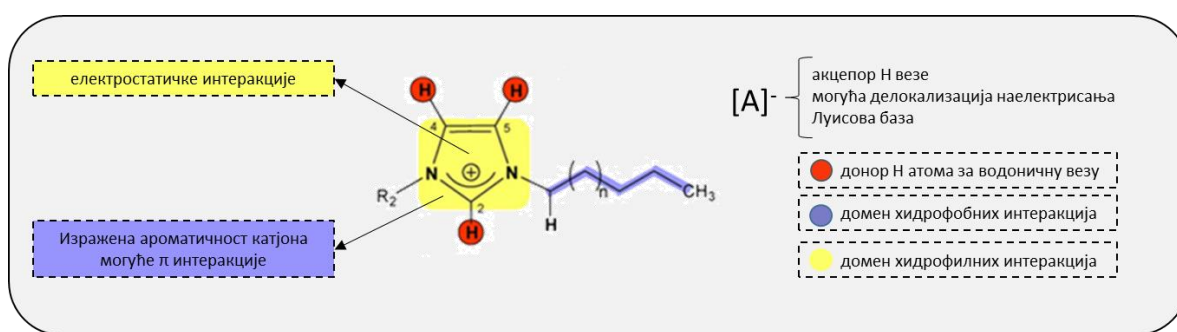
смањују вискозност ЈТ [38]. Последице високих вискозности ЈТ су смањење брзине органских реакција, као и смањење брзине дифузије редокс врста у електрохемијским процесима у којима се ЈТ користе као електролити. У циљу смањења вискозности, бројна истраживања су усмерена ка испитивању смеша ЈТ са различитим растварачима у којима су вредности вискозности значајно смањене.

Електрична проводљивост. Транспортна својства ЈТ имају важну улогу у хемијским процесима као што су електрохемијски процеси и течно-течна екстракција [39,43]. Обзиром на јонску структуру, очекивало би се да јонске течности поседују велику електричну проводљивост. Међутим, она је знатно нижа од проводљивости водених електролита, али је виша у односу на растворе соли у органским растварачима. Електрична проводљивост јонских течности опада са повећањем величине анјона и налази се у опсегу од 1-18 mS/cm на собној температури (проводљивост 0.1 М КСl је 13 mS/cm на собној температури). Чак и на вишим температурама проводљивост је много нижа у односу на уобичајене комерцијалне водене растворе електролита. Додатком молекулских растварача у ЈТ побољшава се електрична проводљивост [44].

Растворљивост. Растворљивост јонских течности у води или у органским растварачима зависи од диелектричне константе растварача, али и од анјона који улази у састав јонске течности. Већина ЈТ се у потпуности меша са растварачима који имају диелектричну константу $\epsilon > 6$ [38]. Интеракције између два молекула растварача зависе од њихове поларности.

1.4. Јонске течности на бази N,N'-имидазолијум катјона

На основу хемијске структуре ЈТ на бази N,N'-имидазолијум катјона (слика 5) види се да се катјон састоји од поларне главе (прстена) која представља домен хидрофилних интеракција и неполарног репа (бочни алкил ланци) чија је дужина битан фактор који одређује хидрофобни карактер ЈТ. Такође, јединствена својства имидазолијумових ЈТ су заснована на електронској структури ароматичног прстена (Слика 5), која садржи делокализовани π -електронски облак између атома N1, C2 и N3, двоструку везу између C4 и C5 атома на супротној страни прстена, као и слабу делокализацију у централном региону имидазоловог прстена [45].



Слика 5. Шематски приказ различитих врста интеракција код ЈТ на бази N,N'-имидазолијум катјона

Атоми водоника везани за C2, C4 и C5 угљеникове атоме поседују идентично наелектрисање. Међутим, угљеников атом C2 услед индуктивног ефекта постаје позитивно парцијално наелектрисан чиме надокнађује мањак електрона из суседних C-N веза, док су C4 и C5 практично неутрални тј не носе никакво парцијално наелектрисање. Резултат овог феномена је већа киселост атома водоника на C2 позицији односно експериментално је потврђено да он има већу способност да делује као донора протона при грађењу водоничне везе, што је кључно за разумевање својстава имидазолијумових ЈТ. [46–48]

Код ЈТ са истим анионом а различитим супституентима на имидазолијумовом катјону утврђено је да се повећањем дужине алкил ланца на N1 и N2 позицији густина ЈТ смањује. Увођењем трећег алкил супституента у положају C2, редукује се јачина водоничне везе између катјона и аниона ЈТ што такође доводи до смањења густине ЈТ. За исти катјон, густина се повећава са

повећањем молекулске масе анјона. [49] Електрична проводљивост је пропорционална величини наелектрисања јона JT. Што су димензије катјона веће, JT је вискознија, услед повећаних међумолекулских Ван дер Валсових интеракција. Већи и дужи алкил ланац на имидазоловом прстену смањује ротациону слободу кретања молекула, што доводи до веће вискозности и мање јонске проводљивости. [50] Више вредности електричне проводљивости јонских течности са незасићеним супституентом, могу бити објашњене са аспекта молекулске структуре. Познато је да планарна структура тежи да буде мање вискозна, јер планарност молекула омогућава релативно мање треће међу молекулима па је проводљивост већа. [51]

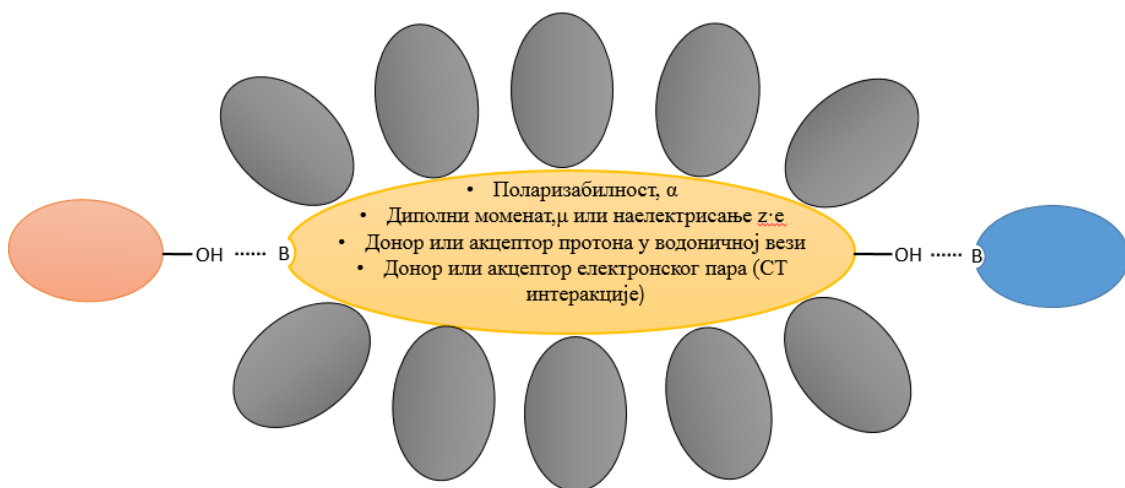
1.5. Поларност јонских течности

Појам поларности у хемији се обично користи да би се објаснио ефекат растварања на молекуле раствора у растворима. Међутим, питање је колико општеприхваћена дефиниција и упрошћен модел поларности могу да се примене када се типични молекулски растварач замени јонском течношћу као растварачем?

Поларност растварања се мери његовом способношћу да солватише молекуле или јоне раствора, односно поларност се дефинише као сума свих специфичних и неспецифичних интермолекулских интеракција између молекула раствора и растварања при чему се не узимају у обзир интеракције које доводе до хемијских промена раствора [52].

Обично се због једноставности и лакшег разматрања, интеракције између раствора и растварања на молекулском нивоу не узимају у обзир. Према *електростатичком моделу* полази се од претпоставке да се молекули раствора, сферног облика, налазе у растварачу кога карактеришу релативна пропустљивост ϵ_r , диполни моменат μ и индекс рефракције (макроскопски параметри поларности). Међутим, овај приступ је веома поједностављен и занемарује чињеницу да растварач није без структуре, као и да његове честице могу интераговати како међусобно тако и са раствореном супстанцом. Ситуација се нарочито компликује код јонских течности које као растварачи могу подлећи бројним интеракцијама са молекулима раствора. [53]

Солватација молекула раствора зависи и од његових физичкохемијских карактеристика јер поседује одређену поларизабилност, диполни моменат и наелектрисање, који су одговорни за неспецифичне растворак - растварач интеракције. Молекул раствора такође може бити протон донор или протон акцептор у водоничној вези, донор или акцептор електронског пара у координатно ковалентној вези или може подлећи интеракцији преко трансфера наелектрисања. У високо уређеним растварачима као што је вода, могућа је и хидрофобна солватација. Интеракције растворак-растварач се могу поделити на неспецифичне и специфичне (Слика 6). Неспецифичне интеракције су оне које не захтевају одређену геометрију ни стехиометрију молекула и могу се поделити у неколико типова: дипол-дипол, дипол (растворак)-индуковани дипол (растварач), индуковани дипол (растворак)-дипол (растварач), дисперзионе интеракције. Термин специфичне интеракције карактеристичан је за асоцијацију молекула и формирање тзв. комплекса у добро дефинисаној стехиометрији и геометрији, у оквиру нормалних дужина веза и њихових углова. У најважније специфичне интеракције спада грађење водоничне везе. [52]



Слика 6. Шематски приказ неспецифичних и специфичних интеракција између молекула раствора и растварача

Приступ за одређивање поларности у коме би се узеле уобзир све специфичне и неспецифичне интеракције захтева превише компликоване методе и прорачуне па би евентуално добијени теоријски изрази за квантитативно

дефинисање поларности растварача преко класичних физичких величина били веома сложени и неупотребљиви. Из овог разлога су уведене емпиријске скале за поларност растварача које су засноване на познатим и провереним реакцијама које зависе од растварача. Најчешће се користе солватохромне пробе или боје код којих се ефекат растварача одражава на њихов UV-VIS спектар што је веома практично као индикатор за праћење поларности растварача.

1.5.1. Солватохромни ефекти

Солватохромија је у општем смислу појам који дефинише утицај растварача на електронске апсорпционе и емисионе спектре молекула раствора. Солватохромни ефекат је последица различитих солватационих енергија електронских стања молекула између којих се електронски прелаз дешава, а манифестују се као промена положаја, интензитета и облика спектралних трака. С обзиром да су електронски нивои молекула раствора између којих се прелаз врши (основно и побуђено) различите поларности тиме су различито подложни солватацији и стабилизацији. Поларније стање (већи диполни моменат) ће се стабилизovati у већој мери што је растварач поларнији. [53]

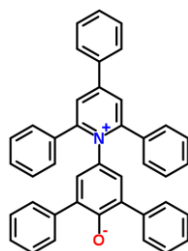
Солватохромни ефекат може бити позитиван и негативан у зависности на који начин се мења енергија електронског прелаза са повећањем поларности растварача. Позитивни солватохромни ефекат има за последицу смањење енергије електронског прелаза односно долази до батохромног помераја електронске траке у спектру са повећањем поларности растварача. Када долази до повећања енергије прелаза (хипсохромни померај) са повећањем поларности растварача у питању је негативни солватохромни ефекат. Знак ефекта зависи од разлике диполних момената молекула раствора у основном и побуђеном електронском стању.

1.5.2. Солватохромне боје као индикатори поларности

1.5.2.1. Рајхардова боја

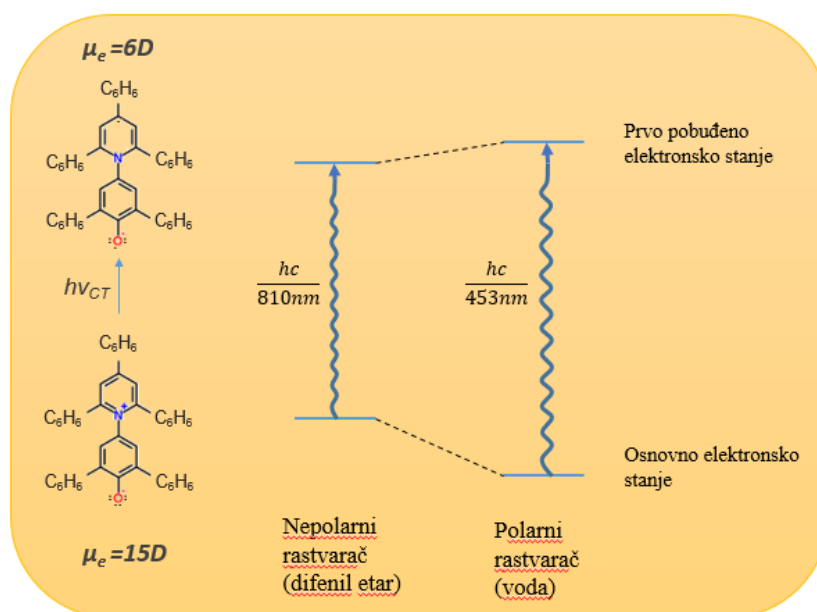
Рајхардова боја или бетаин 30 (2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридинијум-1-ил) фенолат) чија је структура приказана на слици 7, има изражени негативни солватохромизам те је веома погодна за

спектрофотометријско одређивање параметра поларности растварача. На основу електричних и структурних особина молекула бетаина 30, може се закључити следеће: (а) да поседује велики перманентни диполни моменат ($\mu_D \sim 15D$) који је одговоран за дипол/дипол и дипол/индуковани дипол интеракције; (б) има велики поларизабилни ароматични π електронски систем са 44 π електрона који индукује дисперзионе силе; (ц) кисеоник везан за прстен фенола може бити донор електронског пара (интерагује са молекулима растварача који могу примити електронски пар тзв. Луисове киселине) или акцептор протона (гради водоничну везу са протон донор растварачима). Позитивно наелектрисање на атому азота је делокализовано и стерски заклоњено тако да практично не може имати улогу акцептора електронског пара са растварачима донорима пара електрона.[52]



Слика 7. Рајхардова боја (бетаин 30)

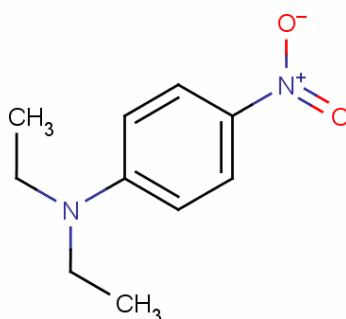
Основно електронско стање бетаина 30 има значајно већи диполни моменат ($\mu_{os} \sim 15D$) у односу на прво побуђено електронско стање ($\mu_{ps} \sim 6D$) што значи да подлеже значајно већој стабилизацији са порастом поларности растварача у односу на побуђено стање које чак бива донекле дестабилизовано (Слика 8).



Слика 8. Илустрација утицаја растварача на електронтрансферски прелаз бетаина 30 [52]

Дакле, у серији растварача различите поларности долази до хипсохромног помераја траке интрамолекуларног електронтрансферског прелаза бетаина 30. С обзиром да енергија СТ прелаза лежи у видљивој области спектра таласних дужина то је веома практично спектрофотометријски уз помоћ Рајхардове боје пратити поларност растварача. [52,54]

1.5.2.2. N,N-диетил-4-нитроанилин

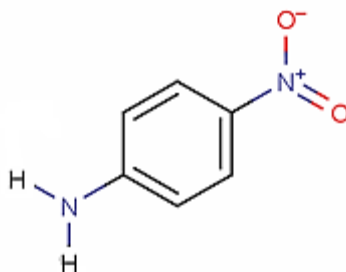


Слика 9. Структура N,N-диетил-4-нитроанилина

N,N-диетил-4-нитроанилин (ДЕНА) је органско једињење молекулске масе 194.23 g/mol чија је молекулска структура приказана на слици 9. ДЕНА поседује ароматични бензенов прстен који подлеже π - π^* електронским прелазима који су

одговорни за неспецифичне интеракције, али не поседује протон донор групу [55]. Камлет-тафтов параметар π^* као мера диполарности/поларизабилности растварача се процењује на основу апсорпционог максимума ДЕНА, λ_{\max} , у испитиваном растварачу.

1.5.2.3. 4-нитроанилин



Слика 10. Структура 4-нитроанилина

4-нитроанилин (4НА), слика 14, је органско једињење молекулске масе 138.12 g/mol. Са слике 10 се уочава да је 4НА структурно сличан ДЕНА-у. Међутим, 4НА може интераговати са молекулима растварача преко амино група на С1 позицији бензеновог прстена које имају улогу протон донора при грађењу водоничне везе. Услед те интеракције апсорпциони максимум подлеже батохромном померају што је значајно за израчунавање протон-акцепторског својства растварача. [56]

1.5.3. Емпиријске скале поларности

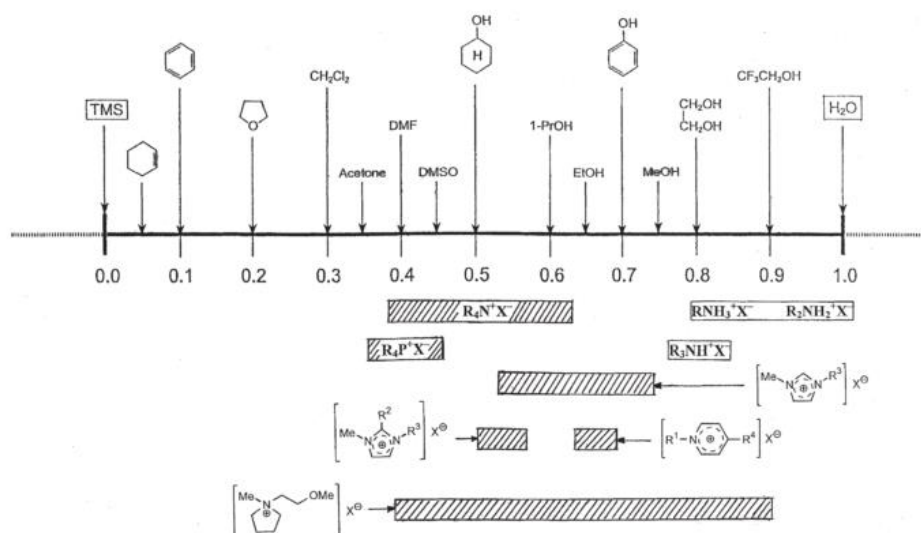
За квантитативно описивање поларности данас постоји више скала поларности растварача које се заснивају на померајима апсорпционих максимума одређених једињења у серији растварача различите поларности. Тзв. π^* скала се заснива на померајима апсорпционе траке $\pi \rightarrow \pi^*$ прелаза молекула нитроанизола у серији растварача различите поларности.

Рајхардова или Ет(30) скала је заснована на померају траке интрамолекуларног електронтрансферског прелаза бетаина 30 у низу растварача различите поларности. Вредности скале Ет(30) представљају моларне енергије

прелаза (у kcal/mol) бетаина 30 мерених у растварачима различите поларности на собној температури (25°C) и нормалном притиску (1 bar) дате изразом:

$$E_T(30) = hc\tilde{\nu}_{\max}N_A = \frac{28591}{\lambda_{\max}(\text{nm})} \quad (1)$$

где је $\tilde{\nu}$ таласни број, λ_{\max} таласна дужина електронског прелаза молекула бетаина 30, а h , c и N_A су Планкова константа, брзина светлости и Авогадрова константа редом. Вредности $E_T(30)$ скале иду од 63.1 kcal/mol за воду (најполарнији растварач) до 30.7 kcal/mol за TMS (најнеполарнији растварач). Нормализовањем $E_T(30)$ скале добија се E_T^N скала, према којој сви растварачи имају вредност између јединице (вредност E_T^N за воду) и нуле (вредност E_T^N за TMS). E_T^N скала је битна и за посредно одређивање Камлет-Тафтовог α параметра. [52]



Слика 11. Нормализована E_T^N скала поларности за одређена једињења [52]

Камлет-Тафтова скала. Такође поред ових скала постоје и вишепараметарске скале поларности као што је Камлет-Тафтова скала. Камлет Тафтовим параметрима растварача се мере појединачни доприноси одређених карактеристика растварача у његовој укупној поларности. Способност растварача да у водоничној вези делује као дозор протона мери се параметром α , способност да делује као акцептор протона параметром β док се поларизабилност растварача дефинише величином параметра π^* . [57–59] Метод је базиран на овим

параметрима и они се користе заједно у следећем облику линеарне корелације солватохромних ефеката:

$$A = A_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (2)$$

A је карактеристика реакције или процеса чија се зависност од растварача испитује, а A_0 је регресиона вредност испитиване величине у референтном растварачу, нпр. циклохексану. Коефицијенти s , a и b који показују меру утицаја одговарајућих параметара растварача одређени су вишеструком линеарном регресијом. Једначина 2 се назива *солватохромна једначина*. Као функција параметера растварача може се, вишеструком линеарном регресијом, одредити зависност константе равнотеже, положај максимума апсорпције у спектру или константе брзине хемијске реакције од њих. Веза зависне, било једне било више независних промењивих представља се математичким моделом и ако је он линеаран, реч је о линеарном моделу регресије. Непознати коефицијенти уз дате параметре одређују се методом најмањих квадрата. Једначина регресије омогућава предвиђање вредности зависно промењиве на основу вредности независно промењивих, што је њена карактеристика битна за практичну употребу. Коефицијенти испред наведених солватохромних параметара, престављају меру њиховог утицаја, а количници a/s , b/s или a/b квантитативну меру релативног доприноса једног одређеног параметра у односу на други. [57]

Параметар π^* је мера поларности и поларизабилности растварача, и функција његовог диполног момента μ . Вредности му се крећу од 0 за циклохексан до 1 за диметилсулфоксид. Литературни подаци π^* скале за око 200 молекулских растварача дати су као усредњене експериментално одређене π^* вредности уз помоћ 45 солватохромних боја [58]. Овакав експериментални приступ је врло непрактичан а нарочито у случају када се ради о новој класи једињења као што су јонске течности. Зато је у новијим истраживањима пракса да се π^* скала поларности растварача процени употребом једне адекватне солватохромне боје. На тај начин се избегавају велика одступања која потичу од различите природе основних и побуђених електронских стања многобројних проба као и мукотрпни експериментални рад. [56,60] Утицај поларизабилности различитих растварача на апсорпциони максимум спектра N,N-диетил-4-

нитроанилина (ДЕНА) се најчешће користи за мерење π^* вредности. Параметар π^* се израчунава на основу једначине [61]:

$$\pi^* = \frac{\nu(\text{ДЕНА}) - 27.52}{-3.182} \quad (3)$$

где је $\nu(\text{ДЕНА})$ таласни број максималне апсорпције ДЕНА у килокајзерима kK ($1\text{kK} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Битно је напоменути да π^* није фундаментална величина неког растварача већ служи да укаже на релативни интезитет диполарности/поларизабилности растварача. [56]

Параметар α је мера протон-донорског дејства растварача у водоничној вези. Описује способност растварача да буде донор протона (акцептор електронског пара) у водоничној вези растварача и супстрата и вредности му се крећу од 0 за *n*-хексан до 1 за метанол. Одређује се посредно, преко Рајхардове $E_T(30)$ скале којом је истовремено исказано дејство поларизабилности растварача (π^* параметар) као и његова протон донорска способност (α параметар). Следи да је вредност α дата следећим изразом:

$$\alpha = 0.0649 E_T(30) - 2.03 - 2.72 \pi^* \quad (4)$$

Параметар β је мера протон-акцепторског дејства растварача при грађењу водоничне везе. Описује способност растварача да прими протон (другим речима да да електронски пар) и вредности му се крећу од 0 за неполарне апротичне раствараче (као *n*-хексан) до 1 за хексаметилтриамид фософорне киселине. Одређивање β параметра је засновано на поређењу величине померања трака у спектру два пробна једињења (нпр. пар *N*, *N*-диетил-4-нитроанилин / 4-нитроанилин). Пробни молекули се бирају тако да буду структурно веома слични али да само један има способност да делује као донор протона при грађењу водоничне везе. Параметар β се онда израчунава на основу једначине [61]:

$$\beta = \frac{1.035 \cdot \nu(\text{ДЕНА}) - \nu(4\text{НА}) + 2.64}{2.8} \quad (5)$$

Врло је битно и да постоји добра корелација спектра пробних једињења у растварачима који нису акцептори протона и значајна разлика спектра у растварачима који могу да приме протон.

1.6. Примена јонских течности

Јонске течности су због својих јединствених особина нашле веома широку примену у технолошким процесима (производњи фармацеутских производа, каталитичким процесима у петрохемијској индустрији, пречишћавању гасова, сепарацији метала), у електрохемији (батерије, горивне ћелије, соларни панели, електроаналитичка хемија), у биотехнологији, медицини, нанотехнологији, заштити животне средине и конзервацији и чишћењу уметничких дела. [12] Значајна примена ЈТ је и у аналитичкој хемији: у течно-течној екстракцији на чврстој фази (као методе припреме узорка), у гасној и течној хроматографији, електрофорези и другим областима. ЈТ се користе као “зелени” растварачи и као замена за испарљиве и органске раствараче у многим индустријским и лабораторијским процесима. [62] Применом ових једињења може се смањити штетан утицај на животну средину, због њихове биодеградабилности, док њихова незапаљивост осигурава безбедност процеса. [63]

Такође, у новије време ЈТ се примењују и у фармацији јер синтезом ЈТ са катјоном или анијоном као фармаколошки активном супстанцом у потпуности се елиминише проблем њихове слабе растворљивости у води, спречава могућност грађења полиморфних облика и омогућава се постизање много већих концентрација активних компоненти у односу на чврсте формулације. [29,64]

Употреба ЈТ као катализатора, ко-растварача или екстрахујућих агенаса је последњих година нашла примену у процесу производње биодизела управо због својих особина повољних по животну околину [65]. Неколико студија указале су на јонске течности као погодне медијуме за апсорпцију CO₂. Наиме јонске течности могу бити дизајниране тако да поседују бољу термичку стабилност, да су течне у широком опсегу температура чиме се смањује ефекат губитка апсорпције и деградације. [66]

Имидазолијумове ЈТ налазе све већу примену у хроматографским методама, као замена за традиционалне органске раствараче, услед могућности повећања ретенционе моћи колоне, бољег раздвајања пикова и веће селективности. Због високе вискозности и термичке стабилности, ЈТ се све чешће примењују као нове врсте стационарних фаза у гасној хроматографији. Са друге стране, мешањем са погодним органским растварачима се смањује вискозност јонских течности и омогућава њихова примена као мобилних фаза у течной хроматографији [67–72].

Широк електрохемијски и температурни опсег чине ЈТ атрактивним за истраживања у циљу њихове примене у батеријама и горивним ћелијама [73–75]. Могу се користити као електролит уместо воде у метал-ваздух батеријама и истраживања показују да на тај начин продужавају њено трајање, а са друге стране због широког електрохемијског опсега (око 6 V) дају и већу енергетску густину.

Јонске течности, посебно ЈТ треће генерације, се сматрају зеленим растварачима и у будућности се очекује да ће у великом обиму заменити испарљиве и запаљиве органске раствараче у сепарационим процесима, а нарочито у течной-течној екстракцији. Правилном селекцијом и комбинацијом катјона и анјона, могуће је подешавати селективност ЈТ и постићи успешну екстракцију како неполарних тако и поларних једињења. Избором адекватне ЈТ може се постићи висока ефикасност екстракције селектованог једињења и може се значајно смањити количина употребљених растварача. ЈТ се често могу рециклирати што доводи до смањења трошкова процеса. Посебно треба нагласити да реакције синтезе јонских течности нису захтевне и обично не подразумевају посебне апарате и методологију.

У зависности од своје структуре и физичкохемијских особина ЈТ се могу бити хидрофобне и хидрофилне. Јонске течности са имидазолијумовим катјоном које имају изражени хидрофобни карактер се обично састоје од великих анјона са флуором у својој структури (тетрафлуороборат $[\text{BF}_4]^-$, хексафлуорофосфат $[\text{PF}_6]^-$, бис(трифлуорометил-сулфонил) имида $[\text{NTf}_2]^-$, трифлуорометансулфонат $[\text{TfO}]^-$ итд) и углавном су нерастворне у води. Хидрофобне ЈТ се могу користити у

сепарационим процесима за класичну екстракцију одређених једињења нпр. метала [76], аминокиселина [77], пестицида [78] итд. Међутим, постоји више негативних аспеката њихове употребе због којих нису нашле адекватну примену. Наиме, због флуора у својој структури оне су углавном токсичне и нестабилне у води јер лако награде флуороводоник. [79] Због компликованије синтезе цена хидрофобних ЈТ је знатно виша а битно је поменути и да је број могућих комбинација катјона и анјона који дају хидрофобну ЈТ значајно мањи у поређењу са хидрофилним, што их не сврастава у групу “дизајнерских” растварача.

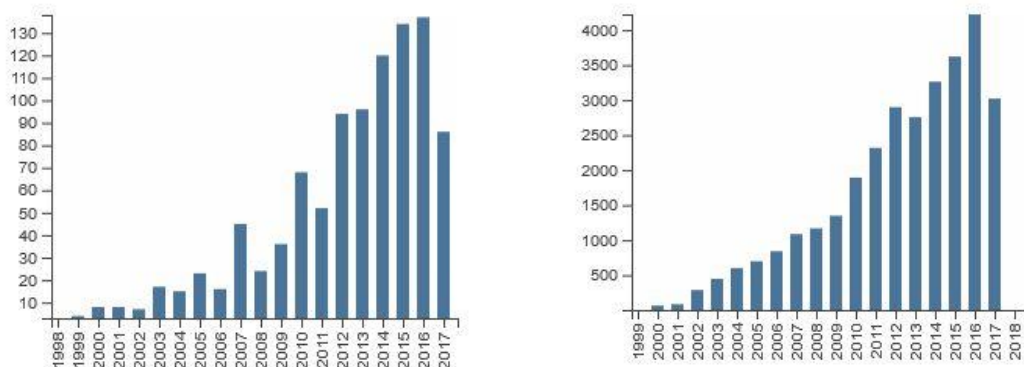
Са друге стране хидрофилне ЈТ поседују способност да граде двофазне водене системе у комбинацији са неорганским или органским солима. Наиме, додаток неорганске соли у водени раствор ЈТ узрокује раздвајање течних фаза и формирање ДВС.

Према томе, добро познавање и разумевање физичко-хемијских карактеристика ЈТ је неопходно при разматрању њихове примене у аналитичкој хемији, индустријским процесима и синтезама нових производа. Увођењем принципа зелене хемије у аналитичке методе, као што су спречавање стварања отпада коришћењем нетоксичних растварача и помоћних средства, обезбеђује се даље проучавање јонских течности, јер управо оне испуњавају те услове. Применом ових једињења може се смањити штетан утицај на животну средину, због њихове биодеградибилности, док њихова незапаљивост осигурава безбедност процеса.

1.7. Двофазни водени системи базирани на јонским течностима

У последњих двадесетак година, направљен је значајан помак у развоју ДВС са циљем да се замени употреба испарљивих органских једињења у екстракцији. Роџерс и сарадници [80] су први пут 2003. године показали да се мешањем воденог раствора хидрофилне ЈТ ($[bmim][Cl]$) и концентрованог раствора неорганске соли (K_3PO_4) може индуковати настанак бифазног воденог система. У већини система горња фаза је богата јонском течностима, док се у доњој фази налази претежно неорганска со, при чему је битно нагласити да су обе фазе водени раствори. [80]

Након 2003. године ДВС са ЈТ су интензивно почели да се изучавају а највише 1-алкил-3-метил имидазолијум ЈТ у комбинацији са анјонима као што су халогениди (бромиди, хлориди, флуориди), сулфати, тетрафлуороборат и трифлат. Истраживања су показала да је потенцијал ДВС са имидазолијумовим ЈТ за примену у сепарационим процесима при екстракцији великог броја једињења огroman. [10,63,81,82] Бифазни водени системи базирани на јонским течностима представљају знатно погоднију алтернативу традиционалним полимер/полимер ДВС пре свега зато што је могуће дизајнирати структуру и на тај начин подесити карактеристике ЈТ једноставном синтезом односно комбинацијом анјона и катјона ЈТ. ДВС са ЈТ се могу формирати у комбинацији са бројним неорганским и органским солима, аминокиселинама, угљеним хидратима и полимерима. [10,83] Највећи број досадашњих истраживања усмерен је на карактеризацију ДВС односно одређивање течно-течне равнотеже чиме се добија увид у састав система при коме долази до раздвајања фаза. Затим је испитиван утицај разних фактора на формирање ДВС као што су природа катјона и анјона ЈТ, дужина бочних алкил ланаца, температура и рН фаза. На слици 12. је приказан пораст броја публикација везаних за ДВС током протеклих двадесетак година. У последње време се све више тежи фундаменталнијем приступу односно разумевању самог механизма који доводи до раздвајања фаза. На тај начин се могу олакшати подешавања поларности и селективност ДВС.



Слика 12. Број публикација (а) и број цитата (б) везани за двофазне водене системе базиране на јонским течностима према бази подата ISI Web of Knowledge преузети у септембру 2017. године

1.8. Утицај соли на формирање бифазног система

При растварању јонске течности у води долази до хидратације јона тј. катјон и ањон ЈТ бивају окружени молекулима воде. Када се воденом раствору ЈТ дода неорганска со започиње надметање јона два раствора (ЈТ и соли) за интеракцију са молекулима воде, односно јони неорганске соли преузимају молекуле од ЈТ. При томе се смањује хидратација ЈТ, а самим тим и њена растворљивост. Као резултат издвајају се две фазе: фаза богата ЈТ и фаза богата неорганском соли [84].

Ефекат исољавања је директно повезан са снагом хидратације јона неорганских соли. Тако да је настанак две водене фазе пре свега условљен интеракцијом јона неорганске соли са водом и формирањем хидратационог комплекса, што је и узрок дехидратације јона јонске течности. Неоргански јони својим електростатичким пољем утичу на поларне молекуле воде који их окружују стварајући око њих хидратациони омотач (сферу). Јони мањег радијуса и већег наелектрисања односно јони који имају већу густину наелектрисања јаче привлаче молекуле воде. То доводи до промене у структури и начину повезивања молекула воде у окружењу јона у односу на чисту воду. Уколико додати јон јаче привлачи молекуле воде него што би то чинио други молекул воде у чистој води, односно ако је растојање између центара наелектрисања неког јона и атома кисеоника у молекулу воде краће него што је растојање између атома кисеоника у молекулу воде (у одсуству јона) онда за те јоне кажемо да су космоетропни односно да повећавају степен повезивања молекула воде у свом окружењу. Ова особина се не односи на јачину водоничних веза тако да неће доћи до драматичне промене у структури воде по додатку јона. Молекули воде не прелазе велика растојања да би ушли у хидратациону сферу јона већ долази само до благе дисторзије водоничне мреже у околини јона. Са друге стране, уколико додати јони повећавају растојање између центара наелектрисања у односу на чисту воду ти јони се називају хаотропи односно они гурају молекуле воде од себе и чине воду мање уређеном. Ефекат исољавања у случају хидрофилних јонских течности је уско повезан са Гибсовом слободном енергијом хидратације односно моларном

ентропијом хидратације јона, па је формирање двофазних водених система ентропијски вођен процес. [84–86]

Способност неорганских соли да индукују појаву две фазе у воденим растворима јонских течности се може проценити на основу бинодалних крива односно фазних дијаграма за дате системе јонска течност-неоргаска со-вода (слика 9). Утицај соли на формирање двофазних водених система прати Хофмаистерову серију, а јони су ранжирани на основу Гибсове слободне енергије хидратације јона. Космотропне соли, као на пример K_3PO_4 , K_2HPO_4 , K_2CO_3 , KOH , имају велику негативну вредност Гибсове енергије хидратације ΔG_{hyd} услед уређене хидратационе сфере која окружује јон. Најизраженији космотропни карактер има K_3PO_4 ($\Delta G_{hyd}(PO_4^{-3}) = -663 \text{ kcal/mol}$) што резултује тиме да је бинодала у овом случају најближа координатним осама односно да је област у којој егзистирају две фазе већа. Такође је потребно мање соли да би се наградио двофазни водени систем. Космотропни карактер анјона неорганских соли има доминантан утицај на формирање двофазних водених система, док катјон нема значајнији утицај на ефекат.isoлавања.

1.9. Утицај јонске течности на формирање ДВС

Јонске течности су више хаотропног карактера, њихова тачка топљења је снижена као последица слабих интермолекулских интеракција и ниске симетрије јона чија су наелектрисања јако делокализована. Дакле, ове соли односно њихови јони слабије стабилизују молекуле воде и бивају лако isoљене космотропним солима. Код хаотропних соли вредност ΔG_{hyd} је мања или чак позитивна. [87]

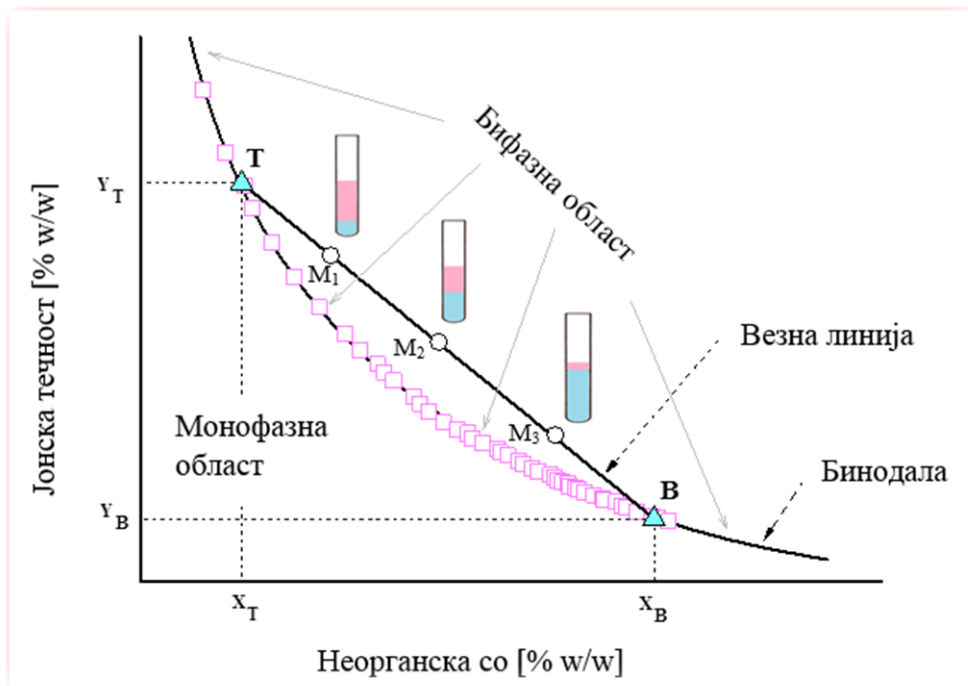
Формирање ДВС значајно зависи и од физичкохемијских особина ЈТ односно од њеног анјонског и катјонског дела. Немају све хидрофилне ЈТ способност да награде ДВС у комбинацији са неорганским солима. Установљено је да је утицај анјонског дела ЈТ на индуковање ДВС израженији првенствено из разлога што је наелектрисање анјона дифузионе природе односно мање је локализовано у односу на катјоне, па су самим тим анјони поларизабилнији. Утицај анјона ЈТ на формирање ДВС је повезан са способношћу анјона да награди водоничну везу са молекулом воде. Дакле, што је афинитет према води слабији

односно што је мање изражена способност анјона да се понаша као протон акцептор у водоничној вези то ЈТ бива лакше исољена. Поређењем утицаја најчешће испитиваних анјона на способност ЈТ да награди две фазе у комбинацији са одређеном соли утврђено је да расте у низу: $[\text{CF}_3\text{SO}_3] > [\text{DCA}] > [\text{HSO}_4] > [\text{TfO}] > [\text{Br}] > [\text{Cl}] > [\text{Ac}] > [\text{CH}_3\text{SO}_3]$. [88]

Утицај катјона ЈТ на формирање ДВС зависи пре свега од природе катјона. Кватерне фосфонијум и амонијум ЈТ имају већу способност да индукују ДВС с обзиром да су четири алкил ланаца везана за атом фосфора односно азота и знатно доприносе повећању хидрофобности поменутих ЈТ. Када се пореде циклични катјони на бази азота утврђено је да ЈТ са шесточланим прстеном (као што су пиридинијум и пиперидинијум) боље награђују ДВС у поређењу са мањим петочланим имидазолијумовим или пиролидинијумовим прстеном. Такође, дужине бочних алифатичних ланаца и њихове позиције једних у односу на друге знатно утичу на хидрофобност ЈТ (тзв. позициони изомеризам). [89,90]

1.10. Фазни дијаграми и везне линије

За примену ДВС за екстракцију веома важно је познавање фазне равнотеже испитиваних система. Неопходне количине компонената фаза се одређују уз помоћ ових равнотежних података. Фазни дијаграм течност-течна равнотеже је карактеристичан и јединствен за одређени двокомпонентни бифазни водени систем при датим условима (температуре, рН и концентрације соли). Слика 13 илуструје пример фазног дијаграма у ортогоналној пројекцији. Фазни дијаграм се састоји из (1) бинодале која представља границу између монофазне (област испод криве) и двофазне (област изнад криве) области и (2) везне линије којом су спојене две тачке на бинодали чије су координате процентуални састави компонената у горњој и доњој фази. [9] На основу фазног дијаграма могу се добити подаци о потребној концентрацији компонената за формирање две фазе, саставу горње и доње фазе и односу запремина фаза.



Слика 13. Пример фазног дијаграма; *T*, горња фаза; *B*, доња фаза; \square , експериментално одређени састави ДВС; \triangle , састав горње (X_T , Y_T) и доње (X_B , Y_B) фазе

Дуж везне линије се налазе потенцијални бифазни системи који имају различит укупни састав смеше (координате M_1 , M_2 , M_3) и однос запремина горње и доње фазе (V_{JT}/V_{CO}) али се састав фаза који је представљен пресеком везне линије са бинодалом не мења што је илустровано на слици 13. Међутим променом састава смеше од M_1 до M_3 долази до смањења запремине/тежине фазе богатије компонентом 1 (JT-фазе у случају који је приказан на слици 13) а повећава се запремина/тежина фазе богате компонентом 2 (н.со-фазе). Везна линија се одређује применом правила полуге из односа између масе компонената фаза и укупног састава смеше.

Експериментално одређене минималне концентрације соли при којима долази до замућења раствора (граница фаза) се фитују на основу емпиријске једначине трипараметарске једначине коју је развио Мерчук (Merchuk) са сарадницима [91]:

$$Y = A \exp[(BX^{0.5}) - (CX^3)] \quad (6)$$

Да би се одредила везна линија потребно је решити систем од четири једначине (3-4) са четири непознате:

$$Y_{JT} = A \exp[BX_{JT}^{0.5} - CX_{JT}^3] \quad (7)$$

$$Y_S = A \exp[BX_S^{0.5} - CX_S^3] \quad (8)$$

$$Y_{JT} = \frac{Y_M}{\alpha} - \frac{1 - \alpha}{\alpha} Y_S \quad (9)$$

$$X_{JT} = \frac{X_M}{\alpha} - \frac{1 - \alpha}{\alpha} Y_S \quad (10)$$

Где Y представља масени удео јонске течности, а X масени удео неорганске соли. Ознаке JT , S и M се односе а фазу обогачену јонском течности (горња фаза), фазу обогачену соли (доња фаза) и смешу, редом; α представља однос:

$$\alpha = \frac{\text{маса горње фазе}}{\text{маса смеше}} \quad (11)$$

Решење система даје састав раствора горње и доње фазе односно масени процентни удео компонената који се затим конвертује у јединици молалитета mol/kg. [10]

Дужина везне линије, ДВЛ (eng. Tie Line Length) и њен нагиб, S су такође корисни параметри за увид у релативну расподелу јонске течности и неорганске соли између две водене фазе у равнотежи. Дужина везне линије се добија на основу израза:

$$\text{ДВЛ} = \sqrt{(Y_{JT} - Y_S)^2 + (X_{JT} - X_S)^2} \quad (12)$$

ДВЛ се изражава у истим јединицама као и концентрација соли и важан је параметар за оптимизовање услова екстракције који пружа увид на који начин састав система утиче на расподелу одређене компоненте између фаза. Израз за нагиб везне линије је дат једначином:

$$S = \frac{Y_{JT} - Y_S}{X_{JT} - X_S} \quad (13)$$

Дужина везне линије се од бифазне области ка бинодали постепено смањује и при ДВЛ=0, састави фаза постају једнаки $(X_{JT}, Y_S) = (X_{JT}, Y_S)$.

Везне линије за одређени систем су у теорији паралелне, што у практичном аспекту олакшава конструкцију везне линије за било који састав смеше на основу експериментално одређеног нагиба за линију у једној тачки. Међутим, у пракси је често потребно одредити зависност између експериментално мерених величина, а затим и корелације (јачину везе) између експериментално одређених величина. Доследност експерименталних података за течно-течну равнотежу се може проверити применом развијених двопараметарских корелативних метода, Отмер-Тобијасове (Othmer-Tobias) (једначина 14) и Банкрофтове (Bancroft-ове) корелације (једначина 15), које су описане за бифазни систем толуен/ацеталдехид [92] и ДВС {PEG + неорганска со}, по наведеном реду [93]

$$\left(\frac{1 - Y_{JT}}{Y_{JT}}\right) = k_1 \left(\frac{1 - X_S}{X_S}\right)^n \quad (14)$$

$$\left(\frac{Z_S}{X_S}\right) = k_2 \left(\frac{Z_{JT}}{Y_{JT}}\right)^r \quad (15)$$

где су Z_S и Z_{JT} масени удели воде у неорганској и JT-фази, респективно а n , k_1 , k_2 и r су параметри на основу којих се фитују експериментално добијени подаци. Логаритмовањем експоненцијалних једначина 9 и 10 и цртањем зависности $\log[(1 - Y_{JT})/Y_{JT}] = f(\log[(1 - X_S)/X_S])$ и $\log(Z_S/X_S) = f(\log(Z_{JT}/Y_{JT}))$ се проблем преводи у одређивање параметара линеарне регресије. На основу добијених коефицијената корелације и израчунатих стандардних девијација показано је да дати модели са приличном тачношћу описују саставе везних линија у већини ДВС на бази JT. [10,94–98]

Додатна карактеризација фазних дијаграма ДВС укључује одређивање координата критичне тачке. Критична тачка представља састав ДВС чија се тачка у фазном дијаграму налази на самој бинодали и за који је ДВЛ једнака нули. [9] Одређује се екстраполацијом састава везних линија применом линеарне једначине:

$$Y = f + g \cdot X \quad (16)$$

односно њеним пресеком са бинодалом.

1.11. Екстракција и њени основни параметри

У лабораторијским условима течно-течна екстракција (енгл. LLE - liquid-liquid extraction) спада међу најчешће коришћене сепарационе технике. Расподела компонената одвија између две немешљиве или делимично мешљиве течне фазе које се доводе у контакт ради преноса једног или више анализата из једне у другу фазу. Процеси који се одигравају током екстракције су углавном физичке природе, јер не долази до хемијских реакција. Са друге стране, термодинамичка равнотежа која се постиже приликом овог процеса зависи од хемијских карактеристика како растворене супстанце тако и растварача. На економичност процеса екстракције највише утичу изабрани растварачи као и методе које се користе за регенерисање растварача и пречишћавање рафината. У данашње време је главни циљ и изазов у области развоја и примена сепарационих техника је проналажење тзв. зелених растварача велике селективности који би допринели побољшању ефикасности сепарационих процеса и дизајну еколошки прихватљиве сепарације.

Коефицијент расподеле K , представља однос концентрација растворене компоненте у две немешљиве фазе након успостављања равнотеже и дат је изразом:

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (17)$$

где C_1 и C_2 представљају концентрацију компоненте у фази 1 и фази 2, редом. Вредност коефицијената расподеле је један од главних параметара који се користе за одређивање минималног односа екстракционог средства и напојне смеше у процесу екстракције.

Селективност (α) растварача при раздвајању две компоненте (а и б), се дефинише као однос њихових коефицијената расподеле:

$$\alpha \left(\frac{a}{b} \right) = \frac{K_a}{K_b} \quad (18)$$

Да би раздвајање две компоненте течно-течном екстракцијом било могуће услов да $K_a > K_b$ мора бити задовољен.

Ефикасност екстракције E , се дефинише као количина компоненте (n_r), у односу на њену полазну количину (n_p), која је екстрахована из полазног раствора.

$$E = \frac{n_r}{n_p} = \frac{K}{\left[K + \frac{V_{CO}}{V_{JT}} \right]} \quad (19)$$

V_{CO} и V_{JT} су запремине водене и ЈТ фазе, K је коефицијент расподеле. Што је већи коефицијент расподеле анализата између водене и ЈТ фазе, процес ће бити ефикаснији, а и однос V_{CO} и V_{JT} утиче на степен екстракције. Са повећањем V_{JT} расте степен екстракције, али треба наћи оптималну вредност да би потрошња ЈТ остала довољно мала.

1.12. Синтетичке боје

Боја се може дефинисати као обојено органско једињење које има афинитет према супстрату на који се примењује (тканина, кожа, папир, полимер). Молекули боје апсорбују и рефлектују светлост на одређеним таласним дужинама у видљивом делу електромагнетног спектра и људском оку дају осећај обојености. [99]

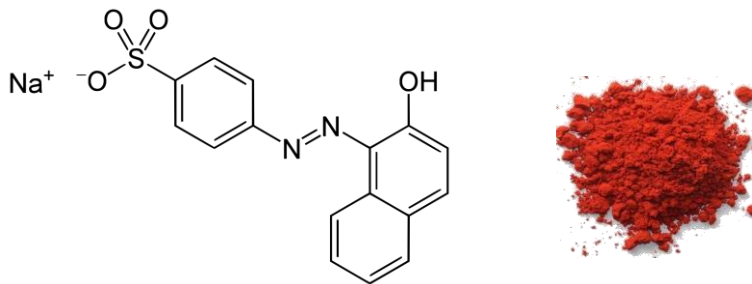
Све до 1856. године коришћене су боје природног порекла, изоловане углавном поступком екстракције из биљака, инсеката, минерала и шкољки [100]. Енглески хемичар Вилијам Перкин (William Perkin) је 1856. године успео да синтетише прву вештачку боју, мувеин. За свега неколико година од тада примену природних боја је у потпуности потиснула примена синтетичких боја. [101] Данас синтетичке боје представљају велику групу органских једињења које се примењују у свим областима људског деловања- текстилна индустрија, кожарска индустрија, производња папира, прехранбена технологија, фармацеутска индустрија, пољопривреда. Процењује се да је производња синтетичких боја у 2008. години износила преко $7 \cdot 10^5$ тона. Самом том чињеницом синтетичке боје спадају у водеће загађујуће материје животне средине. [102] У водене токове се директно испушта око 2% боје која се производи, а још око 10% боје се испусти приликом процеса бојења текстила. [103] Отпуштање обојених ефлуената у животну средину је непожељно, не само због боје него и због тога што су многе боје из отпадних вода веома токсичне, канцерогене и мутагене. [104] Боје

поседују велику стабилност на утицај сунчеве светлости, отпорне су на дејство микроба и при излагању повишеним температурама, што их чини тешко разградивим и проблематичним за уклањање приликом пречишћавања отпадних вода. Присуство ових загађујућих материја у води чак и у врло малим количинама може утицати неповољно на екосистем и здравље људи. Боје штетно делују на биљке јер смањују пренос сунчеве светлости кроз воду и тиме ометају процес фотосинтезе. Испуштање боје у већем обиму у речне водотокове може унуштити флору и фауну. Према томе, услед стабилности боје могу опстати у води деценијама уколико се не пречисте. [105]

У структуру боја улазе хромофора, ауксохрома и антиауксохрома. То су функционалне групе које, као делови органских једињења дају овима бојена својства. Боје се најчешће класификују према њиховим хромофорним групама а најважније су- азо ($-N=N$), карбонил ($-C=O$), метин ($-CH=$) и нитро ($-NO_2$). Из тог разлога боје према хемијској структури можемо поделити на нитро, азо, трифенилметанске, индигоидне и антрахинонске боје. Највећу примену у индустрији су нашле синтетичке азо боје због исплативости и њихове постојаности.

1.12.1. Оранж 2

Оранж (ОП) је натријумова со 4-(2-хидрокси-1-нафтолазо) бензенсулфонске киселине, једна од најраспрострањенијих и најистраживанијих азо боја првенствено због своје једноставније структуре (Слика 14) у односу на друге структурно знатно сложеније индустријске азо боје које су у широкој употреби. Садржи једну азо групу ($-N=N-$) која је везана за ароматичне бензенове прстене за оба краја. Растворна је у води, највише се користи у текстилној индустрији, али и за бојење папира, коже и козметичких производа.



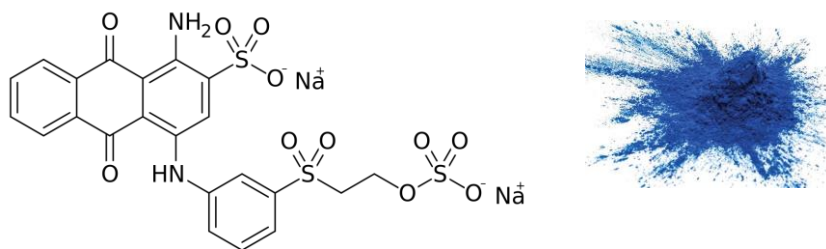
Слика 14. Молекулска структура боје Оранж 2

Већина боја које као и Оранж 2 припадају азо групи захтевају велику пажњу у смислу загађења животне средине јер су веома токсичне и тешко разградиве у природи. Такође, подложне су биоакумулацији а због својих канцерогених и мутагених својства неретко су претња здрављу људи и очувању животне средине.

[106]

1.12.2. Ремазол брилијантна плава Р

Ремазол брилијантна плава Р (РББР) је изабрана као представник реактивних боја из класе антрахинона (Слика 15), које карактерише висока хемијска стабилност и резистентност на бројне хемијске и физичке утицаје који делују у животној средини где се ове боје могу наћи као загађивачи. Антрахинон је у основи безбојно полициклично ароматично једињење које садржи две карбонилне групе на положајима 9 и 10. Комерцијалне антрахинонске боје се добијају увођењем јаких електрон донорских група. Максимум апсорпције РББР је у видљивој области на таласној дужини 592 nm и потиче од $n \rightarrow \pi^*$ прелаза у хромофори. [107].

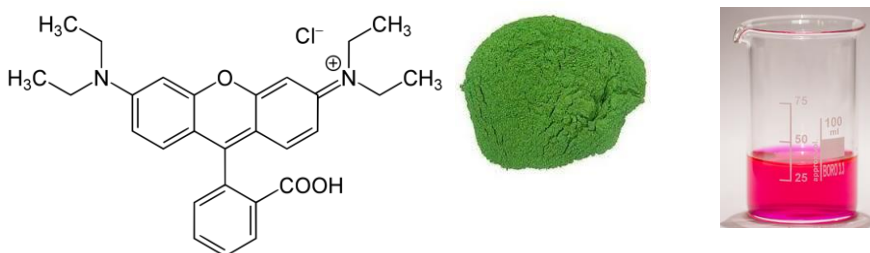


Слика 15. Молекулска структура боје Ремазол брилијант плава Р

РББР се највише користи у текстилној индустрији, веома је токсична и отпорна на хемисјку оксидацију због стабилизације њене ароматичне антрахинонске структуре резонанцом.

1.12.3. Родамин Б

Родамин Б (РБ), слика 16, је флуоресцентна боја чији је максимум апсорпције на 540 nm а максимум флуоресцентне емисије на 568 nm у етанолу као растварачу [108]. Ефикасност флуоресценције РБ односно квантни принос је висок [109], емисија значајно зависи од температуре али не и од рН вредности раствора [110]. Због ових карактеристика РБ је нашао примену у биотехнологији као реагенс у флуоресцентној микроскопији, проточној цитометрији, флуоресцентној корелационој спектроскопији и ЕЛИСА тесту. Користи се и као биомаркер за праћење водених организама и ситне дивљачи. Токсичност овог једињења је доказана на лабораторијским животињама [111]. Током последње деценије концентрација ове боје у воденим токовима значајно расте.

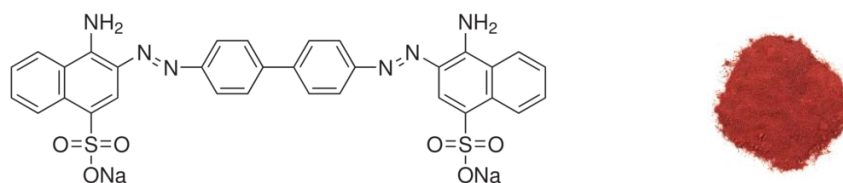


Слика 16. Молекулска структура родамина Б

1.12.4. Конго црвена

Конго црвена (КЦ) боја представља натријумову со бензидиндиазо-бис-1-нафтиламин-4-сулфонске киселине (Слика 17). Хемијска формула овог једињења је C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂ молекулске масе 696.66 g/mol а структурна формула је

приказана на слици X. КЦ садржи две хромофорне азо групе и киселу сулфонску групу повезану са бензеновим прстеном што је сврстава у групу киселих диазо боја. КЦ је прах црвено-смеђе боје, добро растворан у води са максимумом апсорпције између 497 и 500 nm.



Слика 17. Молекулска структура Конго црвене боје

Отпадне воде које су загађене овом бојом потичу од бројних индустрија-текстилне, кожне, папирне, гуме и пластике. КЦ се још користи и у биохемији и хистологији за бојење микроскопских препарата и као рН индикатор. [112]

1.13. Пестициди

Сматра се да је први познати пестицид био сумпор који се у старој Грчкој користио за фумигацију домова још 1000 године п.н.е. Да би се спречило ширење штеточина све до 15. века су коришћене углавном токсичне хемикалије као што је арсен, жива и олово. У 19.веку су почела да се користе два нова природна пестицида, ротенон и пиретрум, који су добијени екстракцијом из биљака. У том периоду почиње интензивније систематско изучавање примене хемикалија за заштиту биља док модерна ера синтетских органских пестицида почиње око 1930. године. Употреба пестицида се вишеструко увећала од средине 20.века и сада се према неким проценама, годишње потроши око 2.5 милиона тона пестицида. [113]

Пестициди су хетерогена и бројна група једињења. која се употребљавају за контролу штеточина и болести биљака, за искорењивање корова, редукацију или превенцију оштећења проузрокованих штеточинама и микроорганизмима као и за контролу паразита и преносника болести опасних по човека и животиње [114]. Пестициди представљају веома значајну компоненту, есенцијално оруђе у модерној пољопривредној индустрији и урбаном животу [115]. И поред употребе пестицида, услед дејства штетних организама скоро једна трећина светских засада годишње буде уништена. Иако употреба пестицида значајно утиче на ефикасност пољопривредне производње, мање од 0.1% употребљене количине пестицида долази до циљних организама, док се више од 99.9% изгуби у животној средини [116]. Значајно повећана концентрација пестицида у отпадним водама довела је до повећане бриге за здравље људи, услед њихове високе токсичности, биоакумулације, канцерогености, мутагености и ендокринодисрупторског ефекта [117].

Пестициди се могу класификовати према хемијској структури, намени тј. према групи живих организама које сузбијају, према начину и карактеру деловања, према токсичности, канцерогености, мутагености, перзистентности, припадности хемијској групи једињења и механизму деловања. [114]. Основна подела пестицида извршена је према њиховој намени на [114,115]:

- акарициди - за сузбијање штетних гриња,
- алгициди - за уништавање алги,
- арборициди – за уништавање дрвећа и жбуња,
- авициди - за сузбијање птица,
- бактерициди - за сузбијање бактеријских обољења,
- фумиганти - за сузбијање инсеката и других организама,
- фунгициди - за сузбијање гљивичних обољења,
- хербициди - за уништавање корова,
- инсектициди – за сузбијање инсеката,
- ларвициди - за сузбијање ларви инсеката или гриња,
- молусциди – за сузбијање пуџева и пуџева голаћа,
- нематоциди - за сузбијање опасних црва (нематода),
- овициди – за уништавање јаја опасних инсеката и гриња,
- педикулициди - за уништавање свих врста ваши,
- писцициди - за контролу риба,
- предициди - за уништавање предатора (најчешће којота),
- родентициди - за сузбијање глодара,
- термитициди - за уништавање термита.

Ова подела је условна јер многи пестициди имају ширу намену и могу да делују на више узрочника нпр. на инсекте и гриње (инсектоакарициди) или на гљивична обољења и на гриње (акарофунгициди).

Пестициди се по хемијској структури деле на органске и неорганске. Органски пестициди су доста бројнији и чине их карбамати, органофосфати, триазини, бензимидазоли, неоникотиноиди, диалкилхидразини, фенолурее, метилурее и други. Карбамати и органофосфати су најчешће коришћени инсектициди.

У групу карбамата спадају карбофуран, карбарил и други. Ово је група контактних инсектицида која се углавном користи за сузбијање кромпирове златице. Своју активност испољавају на нервни систем, проузрокујући ир-верзибилну блокаду постсинаптичких никотинергичних ацетилхолних рецептора. Карбамати се врло брзо излучују из организма, тако да је ризик по топлокрвне

животиње мали, али неки од њих као што су карбофуран и карбарил, када доспеју у организам животиња и човека у реакцији са поје-диним једињењима могу проузроковати канцероген ефекат. Веома су токсични за неке корисне инсекте као што су пчеле радилице. Карбофуран спада у групу екстремно токсичних пестицида приликом дејства на људски организам.

У групу органофосфата спада ацефат, монокротофос, диметоат, малатион и други. Ово је група контактних пестицида широког спектра дело-вања (лисне ваши, купусна стеница, гриње и др.). Они реагују ирверзи-билно са ензимом ацетилхолинестеразом који је одговоран за активирање ацетилхолина који делује на средишњи и периферни нервни систем. Неки од органофосфатних пестицида као што је монокротофос према класификацији Светске здравствене организације, спадају у групу екстремно токсичних пестицида. Диметоат, по истој класификацији, спада у умерено токсичне пестициде, док ацефат и малатион спадају у благо токсичне пестициде.

Групи триазина припада атразин, симазин, пропазин и други. Ово је група хербицида за сузбијање широколисног корова и травнатог корова у кукурузу, памуку, шећерној трсци, соји и др. Апсорбују се кореном и инхи-бирају фотосинтезу при чему долази до заустављања раста биљке. Потвр-ђено је да атразин може изазвати канцерогена обољења и код људи и код животиња. Европска комисија прихватила је 2006. године директиву за заштиту површинских вода од загађења, према којој се атразин налази на листи приоритетних супстанци које угрожавају животињски и биљни свет, као и здравље људи. Одлуком републичке Управе за заштиту биља атразин и симазин су од 2008. године забрањени за употребу у Републици Србији.

Најчешће коришћени пестицид из групе бензимидазола је карбендазим. Овај фунгицид је регистрован за сузбијање узрочника болести коштуњавог воћа, сунцокрета, шећерне репе и пшенице. На листи Европске Комисије означен је као пестицид за који постоји основана сумња да утиче на рад хормона. У огледима са глодарима примећено је да доводи до оштећења репродуктивних органа уништавајући ћелијску структуру ткива, што представља механизам којим карбендазим делује као фунгицид. Показује значајну стабилност у површинским и

отпадним водама, земљишту и храни. У Европској Унији употреба карбендазима је под ревизијом и одлука о његовом будућем статусу још увек није донесена.

У групу метилуреа спада диурон, користи се за заштиту пољопри-вредних култура као што су воће, памук, шећерна трска и пшеница. Диурон је благо токсичан за сисаре и не показује мутагене ефекте. Такође, показује слабу токсичност за пацове и пчеле.

У групу диалкилхидразина спада тебуфенозид и други, користе се за заштиту биљака. Тебуфенозид је благо токсичан за инсекте и сисаре и тек у великим количинама показује штетно дејство, нпр. изазива анемију код паса јер показује кумулативан ефекат или утиче на лучење хормона естрогена код сисара приликом дужег излагања већим дозама овог пестицида.

У групу неоникотиноида убрајају се ацетамиприд, имидаклоприд и други. Неоникотиноиди се користе као инсектициди за сузбијање штето-чина кромпира, дувана, хмеља, паприке, парадајза, воћа и винове лозе. На крају вегетације може се наћи у полену кукуруза и сунцокрета који скупљају пчеле па тако долази до њиховог тровања. Према класификацији Светске здравствене организације сврстани су у умерено и благо токсичне пестициде.

У групу фенилуреа спадају линурон, монурон и други. Представљају групу једињења која се користе као средства за заштиту биљака. Монурон се користи за спречавање раста корова. Његова токсичност је велика и забележена су тровања пацова и паса, а код човека изазива иритацију очију, носа, грла и коже. Линурон, је један од најчешће коришћених хербицида из групе уреа. Време полураспада линурона у земљишту је од 38 до 67 дана, а у подземним водама може да се задржи у милиграмским концентрацијама, више дана и недеља у зависности од температуре и рН.

Пестициди у води неко време остају углавном непромењени али испољавају приметно дејство на органолептичке карактеристике воде. Пестициди доспевају у воде спирањем са површина, подземним водама, атмосферским падавинама што представља примарно загађивање, као и десорпцијом из водених организама и седимента што се сматра секундарним загађењем.

Тровање и масовно угинуће риба и других водених организама најтеже су последице загађења воде токсичним материјама. Понекад је за враћање у природно стање потребно веома дуго време. Загађивање воде токсичним материјама и патогеним организмима има и индиректне последице на човека. Да би могла да се користи потребна су велика улагања (енергетска и новчана) за њено пречишћавање. Максимална дозвољена концентрација пестицида у пијаћој води регулисана је правилником Европске Уније за пијаћу воду и износи $0,1 \mu\text{g dm}^{-3}$ за појединачан пестицид и $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ за укупну концентрацију пестицида.

Стабилност пестицида доспелих у воду зависи од физичко-хемијских особина препарата, доза и технологија њихове примене, типа земљишта, метеоролошких услова, брзине протицања, присуства површински-активних супстанци у води и др. Према постојаности у воденој средини, пестициди се деле на четири класе: постојани мање од 5 дана, од 5 до 10 дана, од 11 до 30 дана и више од 30 дана.

Повећање температуре воде по правилу убрзава разлагање пестицида. Исто се може рећи и за повећање рН вредности, као и количине кисеоника раствореног у води. Треба напоменути да на разлагање пестицида утичу микроорганизми али и физичко-хемијске особине пестицида.

2. Експериментални део

2.1. Коришћене хемикалије и раствори

Хемикалије коришћене приликом експерименталног рада су представљене у табели 1. С обзиром на декларисану загарантовану чистоћу од стране произвођача супстанце су коришћене без даљег пречишћавања. Сви водени раствори су припремани са ултрачистом Milli-Q дејонизованом водом (Millipore Corporation, Bedford, MA, САД). Почетни раствори пестицида концентрације 1000 mg/L су направљени у метанолу (HPLC grade, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, САД) и стабилни су најмање 9 месеци на -18°C у мраку. Раствор смеше пестицида за екстракцију је припреман разблаживњем почетних раствора пестицида водом до одговарајуће концентрације непосредно пре експеримента. Све бинарне и тернерне смеше су прављене гравиметријски коришћењем аналитичке ваге Sartorius CP224S (Слика 18) прецизности $1 \cdot 10^{-4}\text{g}$.



Слика 18. Аналитичка вага Sartorius CP224S

Табела 1. Хемикалије које су коришћене при експерименталном раду

Назив хемикалије	Произвођач	Чистоћа
<i>Синтеза јонских течности</i>		
Етил-ацетат	Sigma Aldrich	≥ 0.99

1-етилимидазол	Sigma Aldrich	≥ 0.99
1-бромоалкан	Sigma Aldrich	≥ 0.99
Одређивање фазних дијаграма		
Калијум-фосфат, K_3PO_4	Sigma Aldrich	$\omega \geq 99\%$
Калијум-карбонат, K_2CO_3	Sigma Aldrich	≥ 0.99
Екстракција		
Оранж 2	Acros Organics (New Jersey, САД)	≥ 0.99
Ремазол брилијант плава Р	Acros Organics (New Jersey, САД)	≥ 0.99
Родамин	Acros Organics (New Jersey, САД)	≥ 0.99
Конго црвена	Acros Organics (New Jersey, САД)	≥ 0.99
Симазин	Галеника Фитофармација а.д. Србија	≥ 0.99
Ацетамиприд	Галеника Фитофармација а.д. Србија	≥ 0.99
Имидаклоприд	Галеника Фитофармација а.д. Србија	≥ 0.99
Тебуфенозид	Галеника Фитофармација а.д. Србија	≥ 0.99
Линурон	Галеника Фитофармација а.д. Србија	≥ 0.99
Одређивање поларности		
Рајхардова боја	Sigma Aldrich	садржај боје, 90%
N,N-диетил-4-нитроанилин	fluorochem (Hadfield, УК)	≥ 0.97
4-нитроанилин	Кемика (Загреб, Хрватска)	≥ 0.97

2.2. Процедура и апаратура

2.2.1. Синтеза јонских течности

2.2.1.1. Синтеза 1-бутил-3-алкилимидазолијум салицилата

1-бутил-3-метилимидазолијум салицилат ЈТ је синтетисана мешањем еквимоларних количина 1-бутил-3-метилимидазолијум хлорида и натријум салицилата. Реагенти су најпре растворени у ацетону а затим су мешани у балону уз рефлукс 12 сати. Након што је талог (натријум хлорид) одвојен од добијене ЈТ она је загревана 30 минута на 343.15 К под вакумом како би се ацетон уклонио. Након што је постигнута константна маса, ЈТ је додатно сушена наредних 72h. Садржај воде у ЈТ после сушења је измере Карл-Фишеровом титрацијом и износио је 240 ppm.

2.2.1.2. Синтеза 1,3- диалкилимидазолијум бромид

1,3-диалкилимидазолијум бромид јонске течности су синтетисане на два начина: класичном синтезом и синтезом на ниској температури микроталасно-стимулисаним методом.

Класична синтеза. Еквимоларне количине 1-етилимидазола и 1-бромоалкана су помешане и константно мешане у атмосфери азота на ниској температури (ледено купатило) у току 72h. Добијена ЈТ је пречишћена течностичном екстракцијом помоћу етил-ацетата. Затим је етил-ацетат уклоњен упаравањем под вакумом 45 минута на 343.15 К и сушење ЈТ је настављено наредних 72 h. а затим је одређен садржај воде потенциометријском титрацијом по Карл-Фишеру.

Микроталасно-стимулисана синтеза. За ову синтезу коришћен је мономодни Discover BenchMate микроталасни реактор (CEM Corporation) у ком зрачење пролази кроз добро дефинисан канал и усмерено пада на реакциону посуду која је на прецизно одређеној удаљености од извора. Реакциона смеша 1-етилимидазола и 1-бромоалкана се загрева у кварцној посуди под дејством микроталасног зрачења (снаге 240W) на температури од 353.15К у току 7 минута. Време зрачења је повећавано за 2 минута, а температура реакционе смеше за 10° за сваку додатну метил групу у алкил ланцу јонске течности. Ток реакције је

праћен NMR спектроскопијом. По завршетку реакције, бледо жута реакциона смеша је пречишћена течно-течном екстракцијом са етил-ацетатом. Доња фаза представља чисту јонску течност док се ратсварач упарава и узорак суши наредна 72h. Потврда структуре синтетисаних јонских течности се врши помоћу NMR и IR спектроскопије а спектри су дати у прилогу заједно са асигнацијом. Из датих спектра се види да нема разлике у чистоћи јонских течности синтетисаних класичним и микроталасно-стимулисаним методом.

2.2.1.3. Синтеза 1,3 диалкилмидазолијум дицијанамида

Структуре синтетисаних јонских течности на бази дицијанамида су одређене помоћу NMR (Bruker Advance III 400 MHz) и IR спектроскопије (Thermo-Nicolet Nexus 670) а спектри су дати у прилогу заједно са асигнацијом. Из датих спектра се види да нема разлике у чистоћи јонских течности синтетисаних класичним и микроталасно-стимулисаним методом.

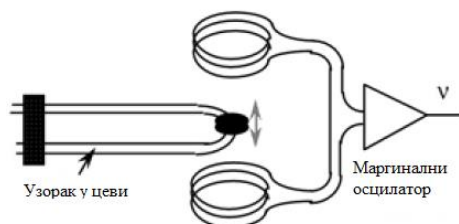
2.2.2. Одређивање густине јонских течности

За мерење густина јонских течности коришћен је аутоматски дензиметар Rudolph Research Analytical DDM 2911, који је приказан на слици 19. Овај уређај мери густину са тачношћу од $\pm 0.01\%$ и то у температурним интерментима од 0.05 К.



Слика 19. Дензиметар Rudolph Research Analytical DDM 2911

Мерење густине на овом инструменту се заснива на индукованим електромагнетним осцилацијама стаклене U-цеви, чија је запремина позната. Шема дензиметра приказана је на слици 20.



Слика 20. Принцип рада дензиметра Rudolph Research Analytical DDM 2911

Магнет постављен на U-цев представља такозвани трансмитер за индуковање осцилација. Период осциловања U-цеви, који зависи од масе цеви и масе узорка који се у њој налази, мери се помоћу сензора. Фреквенција је функција масе, тако да при порасту масе фреквенција опада односно период осциловања расте:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{\rho V_c + m_c}{K}} \quad (20)$$

где је T - период осциловања, ρ - густина узорка у мерној цеви, V_c - запремина узорка (капацитет U-цеви), m_c - маса мерене цеви, K - константа мерне цеви. Одавде следи релација која описује зависност густине испитиване течности (или гаса) од периода осциловања мерне цеви, њене запремине и масе:

$$\rho = \frac{K}{4\pi^2 V_c} T^2 - \frac{m_c}{V_c} \quad (21)$$

Апарат је најпре калибрисан помоћу ваздуха и бидестиловане воде на 293.15 K без присуства влаге, на атмосферском притиску по инструкцијама произвођача. Узорци се уносе у дензиметар мануелно, ињектовањем уз помоћ гумираног шприца запремине 2cm³. Температура се контролише аутоматски помоћу Peltier-овог ефекта са прецизношћу од ± 0.02 K

2.2.3. Одређивање фазних дијаграма (бинодалне криве и везне линије)

Фазни дијаграми течно-течне равнотеже односно бинодалне криве за све системе су одређене применом визуелне методе титрације до тачке замућења (eng. cloud-point titration method) на собној температури и атмосферском притиску. У одмерену масу воденог раствора јонске течности одређене концентрације (~60%) додаван је, кап по кап, водени раствор неорганске соли (~50%) до појаве замућења, добијена смеша је интензивно промешана на вортексу (Reax Top, Heidolph, Germany) после сваког додавања капи раствора соли око 30 секунди при брзини од 2500 rpm а затим је измерена маса добијеног раствора. Онда се у замућени раствор додаје ултрачиста вода кап по кап уз мућкање док се не разбистри (монофазна област). Поново је измерена маса раствора. Овај поступак се понавља све док се не добије довољно тачака да се формира крива односно док процентуални удео ЈТ у систему не падне на око 10%. На основу измерених маса израчунати су масени удели након сваког корака за све компоненте смеше. За фитовање експериментално добијених тачака коришћена је једначина 1, коју је предложио Мерчук. Помоћу програма OriginPro 8 нацртане су бинодалне криве и одређени су регресиони параметри једначине 6.

За одређивање везних линија, у епендорфу запремине ~2ml направљене су тернарне смеше познатог састава чије координате леже у области немешљивости на одговарајућем фазном дијаграму (област изнад бинодале). Смеша је енергично мешана око 2 минута на вортексу и остављена да се фазе уравнотеже у периоду од 24 сата на 298.16 K. Након тога, фазе су пажљиво раздвојене уз помоћ хроматографског шприца и измерене су им масе. Везне линије су одређене гравиметријском методом решавањем система од четири једначине са четири непознате (једначине 7-10) употребом програма MathCad 15.

2.2.4. Поступак екстракције анализата

За екстракцију анализата од интереса направљена је трокомпонентна смеша тачно одређеног састава који се налази у бифазној области фазног дијаграма. Дакле, смеша је припремљена тако што су у епендорфу одмерене одговарајуће масе ЈТ и воденог раствора неорганске соли а затим је додат водени раствор

аналита познате концентрације. Систем је измешан помоћу вортекса и остављен око 2 сата да се фазе раздвоје. Смеша је центрифугирана 5 минута на 1000 обртаја/ мин. Затим је од сваке фазе узето по 100 μ l, разблажено до одређене запремине а затим узорак аналитички анализиран.

2.2.5. Одређивање поларности јонских течности

Све синтетисане ЈТ су сушене на 50°C под вакумом 48 h пре одређивања параметара поларности. Затим је око 0.3 ml ЈТ одмерено у лабораторијски балон, додата је одговарајућа солватохромна боја и око 0.3 ml дихлорметана и меша је добро промешана. Растварач је упараван на 50°C под вакумом око 4 h а затим је узорак остављен да се охлади до собне температуре. Мерења су апсорбанције узорака су вршена у кварцним киветама на UV-VIS спектрофотометру Shimadzu UV 2600 на 25°C.

2.2.6. Рачунарске симулације

Симулације у оквирима DFT теорије су спроведене употребом софтверског програма Jaguar 9.0. у оквиру програмског пакета Schrödinger Material Suite 2015-2. У циљу добијања равнотежних структура са минималном енергијом, јонске течности су првобитно геометријски оптимизоване, употребом 6-31G(d) базиса функција са стандардним параметрима за конвергенцију код Jaguar ревизије. Након сваке геометријске оптимизације уследила је и вибрациона анализа, опет са стандардним параметрима, не би ли се утврдило да се геометријском оптимизацијом добило заиста право равнотежно стање. Конкретно, у сврхе потврђивања успешности симулација, рачунати су IR спектри коришћењем 6-31+G(d,p) базиса, при чему су структуре без негативних вибрација узимане у даље разматрање. На овако припремљеним структурама су вршени DFT прорачуни, коришћењем B3LYP-D3 корелационих функционала, са корекцијом дисперзије и већ поменутих базисом функција.

За испитивање водених раствора јонских течности, симулације на основу молекулске динамике су урађене употребом програма Desmond. У симулацијску кутију са променљивим границама постављен је један јонски пар, претходно геометријски оптимизоване јонске течности и 3000 молекула воде употребом

Disordered System Builder опције. Вода је третирана коришћењем SPC модела, а “cut-off” радијус је подешен на 10 Å. Укупно време симулације је трајало 15ns, при чему је равнотежно стање успостављано почетних 5 ns. Температура је постављена на 296,15К, а притисак на 101,325 Pa. За овај вид симулације употребљено је поље сила специјализовано за симулације течних система (OPLS 2005), док су услови контролисани употребом NPT програма. Добијени резултати су анализирани употребом MS MD Trajectory Analysis програма и из добијених трајекторија рачунате су радијалне функције расподеле.

2.2.7. Спектрофотометријско одређивање боја

Квантитативна анализа свих боја у раду је вршена мерењем апсорбације раствора употребом UV-VIS спектрофотометра Shimadzu UV 2600, слика 21. помоћу кварцних кивета. Апсорбација је читавана на одговарајућим таласним дужинама на којима је интезитет апсорпције боја максималан, табела 2.



Слика 21. UV-VIS спектрофотометар Shimadzu UV 2600

Табела 2. Таласне дужине на којима коришћене боје максимално апсорбују зрачење

Боја	Таласна дужина [nm]
Оранж 2	483
Ремазол брилијант плава Р	663
Родамин Б	553
Конго црвена	496

2.2.8. Течна хроматографија високих перформанси

Одређивање и квантификација пестицида у ДВС је вршена реверзно-фазном течном хроматографијом (RP-HPLC) при чему је коришћен HPLC уређај Agilent Technologies 1100 (Слика 22) са аналитичком Zorbax XDB-C18 колоном (4.6 mm×250 mm, 3.5 μm величином честица) и који је опремљен DAD детектором (eng. Diode Array Detector).



Слика 22. HPLC уређај Agilent Technologies 1100

Узимајући у обзир максимуме апсорпције UV зрачења пестицида таласна дужина изабрана за детекцију симазина и тебуфенозида је 220 nm, ацетамиприда и линурона 254 nm и имидаклоприда 270 nm. Разблажени узорци фаза ДВС су пре анализе филтрирани кроз филтер папир пречника пора 0.45μm. након чега је по 20μl ињектовано у HPLC уређај. У циљу бољег раздвајања хроматографских пикова пестицида примењено је градијентно елуирање а мобилна фаза се

састојала од метанола (А) и ултрачисте воде (Б) чији је проток био $0.7 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Градијентни програм је започињао са 43% А и 57% Б до 7ог минута, након чега је постигнут састав 70% А и 30% Б који је одржаван до 20ог минута а затим враћен на почетни састав. Цела анализа је контролисана а подаци обрађивани уз помоћ интегрисаног Agilent-овог Chemstation софтвера за прикупљање, обраду и издавање хроматографских података.

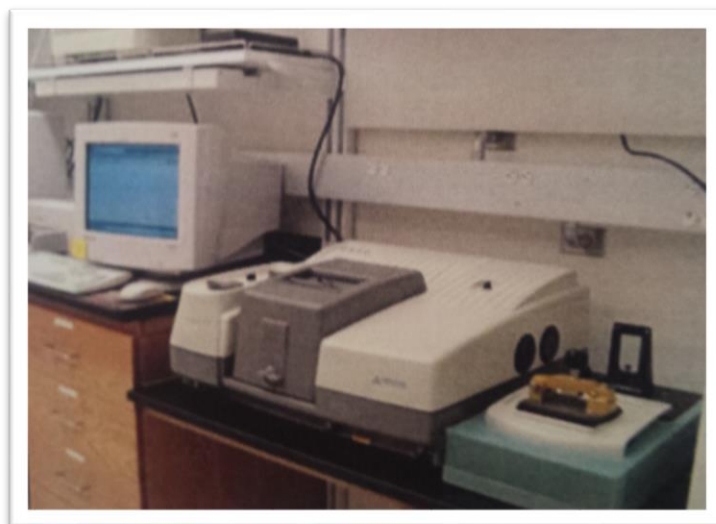
2.2.9. NMR и IR спектроскопија

NMR спектри су снимљени у D₂O на T=298.15 K на апарату Bruker Advance III 400 MHz спектрометру (слика 23).



Слика 23. Bruker Advance III 400 MHz спектрометар

Уређај коришћен за снимање IR спектра је Thermo-Nicolet Nexus 670 спектрофотометар (Слика 24) опремљен са пригушеним-тотално рефлексивним додатком (енг. Universal ATR Sampling Accessory). Јонска течност је снимана уз помоћ ZnSe кристала.



Слика 24. Апаратура за снимање спектра у IR области (Thermo-Nicolet Nexus 670)

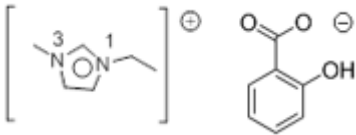
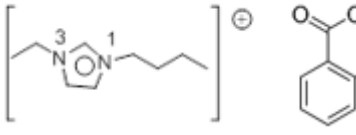
3. Резултати и дискусија

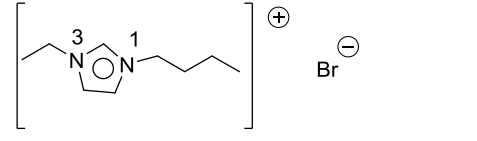
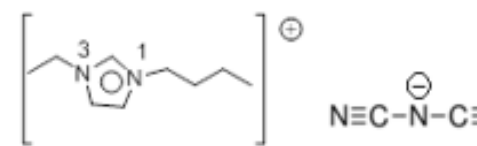
У овом раду испитиван је утицај N,N'-имидазолијум јонских течности на формирање водених бифазних система и примена ових система за екстракцију изабраних органских загађивача. Резултати су приказани у четири поглавља. У првом делу приказани су резултату утицаја катјона и анјона N,N'-имидазолијум комерцијалних и синтетисаних јонски течности на формирање ВБС [[118]]. У другом делу синтетисане су јонске течности 1-алкил-3-етил имидазолијум бромид, испитан је њихов утицај на формирање бифазних система. Такође применом рачунарске симулације потврђене је утицај катјона на формирање ДБС. На крају је испитана и екстракција боја у овим системима [119]. У трећем делу приказани су резултати симулатане екстракције пестицида различите поларности у воденим бифазним системима са синетисаним и комерцијалним ЈТ. Применом рачунарске симулације објашњена је есктракција пестицида са ЈТ [120]. У четвртном делу синтетисане су јонске течности са симетричним супституентима, одређена је њихова поларност, утицај на грађење ДБС и на екстракцију изабараних боја.

3.1. Одређивање течно-течне равнотеже двофазних водених система на бази имидазолијумових јонских течности са различитим анјонима

У оквиру овог истраживања синтетисане су одговарајуће ЈТ, чији су називи и хемијске формуле приказане у табели 3 док су структуре потврђене NMR и IR спектроскопијом, а спектри су приказани у Прилогу Г (слика Г1 и Г3).

Табела 3. Називи и хемијске структуре испитиваних ЈТ

Назив ЈТ		Структура	Садржај воде
1-бутил-3-метилимидазолијум м салицилат	[bmim][SAL]		240
1-бутил-3-етилимидазолијум салицилат	[beim][SAL]		-

1-бутил-3-етилимидазолијум бромид	[beim][Br]		115
1-бутил-3-етилимидазолијум дицијанамид	[beim][DCA]		-

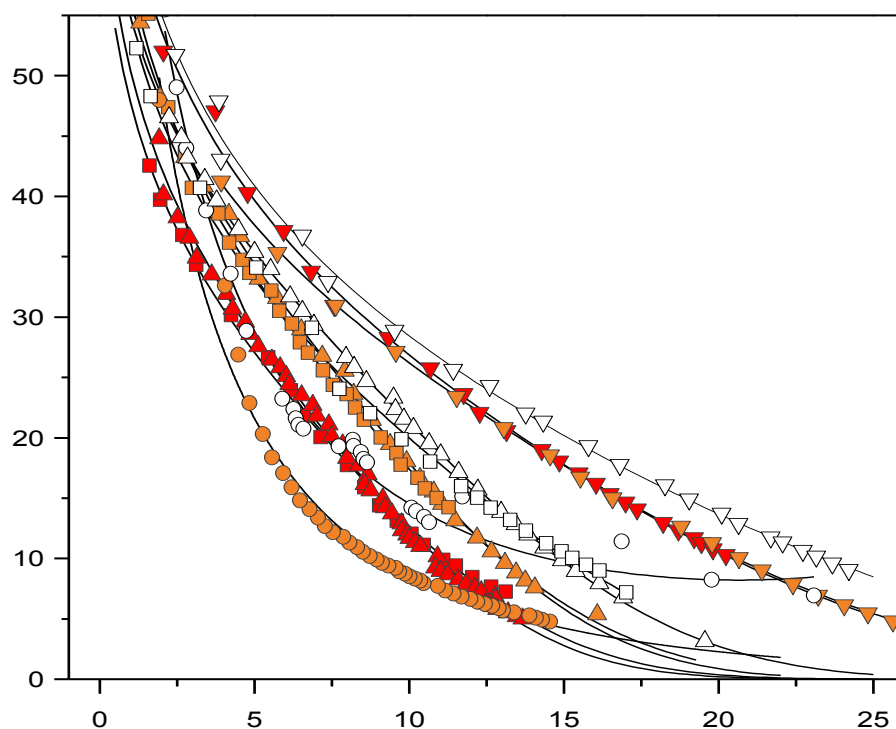
Испитивани су равнотежни дијаграми за течно-течни бифазни трокомпонентни систем (ЈТ + неорганска со + вода) користећи методу титрације до тачке замућења на температурау 296 К и атмосферском притиску 0.1 МПа. При томе су употребљене синтетисане ЈТ (Табела 3) и комерцијално доступне ЈТ ([bmim][Br], [bmim][DCA], [bmim][TFS]). Као исољвајући агенси су коришћене фосфатне соли, K_2HPO_4 и K_3PO_4 . Резултати експериментално мерених масених удела компонената смеше, који представљају минималну концентрацију ЈТ и неорганске соли у воденом раствору потребне да би се наградио бифазни систем, дати су у Прилогу А (табеле А1-А5) Добијени експериментални подаци за бинодалну криву су фитовани на основу Мерчукове једначине (једначина б) и обрађени помоћу регресионе анализе методом најмањих квадрата чиме смо добили параметре једначине А, В и С. Вредности ових параметара за испитиване ЈТ су дате у табели 4.

Табела 4. Параметри једначине б на основу које су фитовани експериментално добијени подаци фазног дијаграма за систем {ЈТ + неорганска со + H_2O }, стандардна грешка (σ) и коефицијент корелације (R^2)

Систем	$A \pm \sigma$	$B \pm \sigma$	$C \pm \sigma$	R^2
[bmim][SAL]/ K_3PO_4	$80,65 \pm 0,89$	$-0,360 \pm 0,007$	$(3,65 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	0,9988
[beim][SAL]/ K_3PO_4	$76,32 \pm 1,20$	$-0,415 \pm 0,009$	$(5,06 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$	0,997
[bmim][Br] / K_3PO_4	$79,13 \pm 1,14$	$-0,329 \pm 0,006$	$(6,64 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	0,9996
[beim][Br] / K_3PO_4	$89,18 \pm 2,46$	$-0,358 \pm 0,012$	$(6,66 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	0,9962

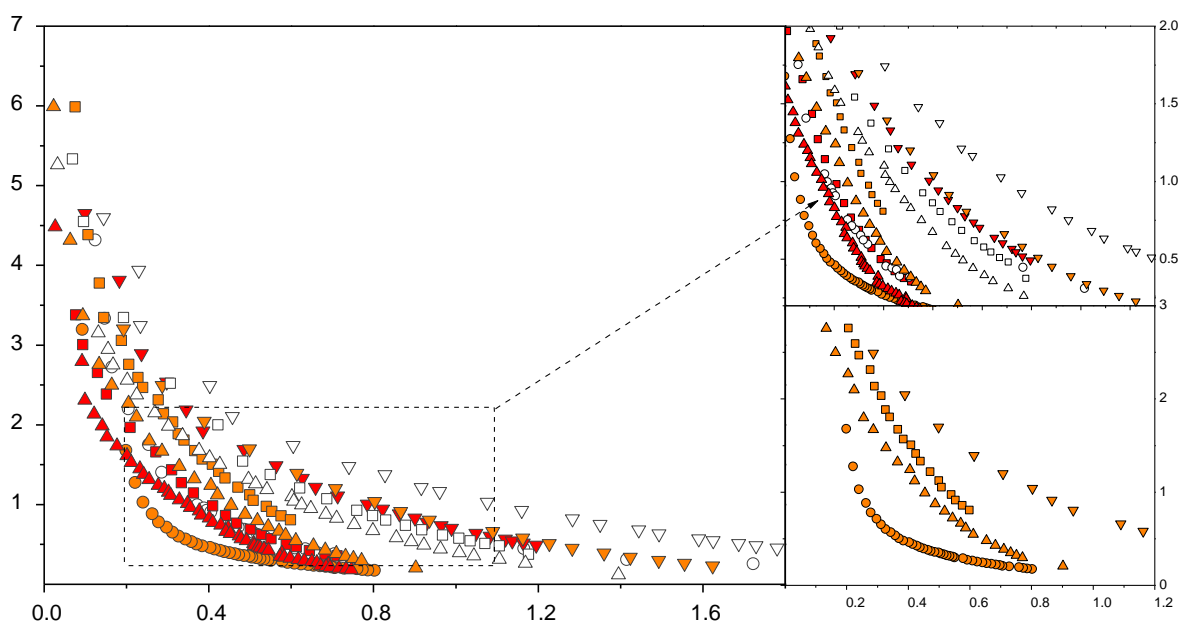
[bmim][DCA] / K ₃ PO ₄	88,31±1,73	-0,418±0,012	(3,05±0.29) 10 ⁻⁴	0,9956
[beim][DCA] / K ₃ PO ₄	72,42±2,07	-0,416±0,017	(4,27±0.29) 10 ⁻⁴	0,9973
[beim][TFL] / K ₂ HPO ₄	76,28±0,40	-0,331±0,003	(2,31±0.35) 10 ⁻⁵	0,9997
[bmim][SAL] / K ₂ HPO ₄	80,10±1,77	-0,386±0,013	(1,68±0.13) 10 ⁻⁴	0,9970
[bmim][DCA] / K ₂ HPO ₄	172,68±8,26	-0,804±0,023	(-6,92±0.14) 10 ⁻⁴	0,9865
[beim][Br] / K ₂ HPO ₄	91,01±2,76	-0,356±0,013	(3,80±0.44) 10 ⁻⁵	0,9962

На слици 25 су графички представљени добијени резултати односно приказане су бинодалне криве за све испитиване системе (ЈТ + неорганска со + вода) а на основу којих добијамо увид у област мешљивости/немешљивости фаза у зависности од састава смеше (масеног удела ЈТ и неорганске соли). Што је крива растворљивости ближа координатним осама односно што је двофазна област шира то је потребна мања количина неорганске соли да исоли одређену количину ЈТ.



Слика 25. Фазни дијаграм система {JT + неорганска со +H₂O} на $T = 296$ К и атмосферском притиску ($p = 0.1$ МПа): (●), [bmim][TFL] / K₃PO₄; (▲), [beim][SAL] / K₃PO₄; (○), [bmim][TFA] / K₂HPO₄; (■), [beim][DCA] / K₃PO₄; (▲), [bmim][SAL] / K₃PO₄; (■), [bmim][DCA] / K₃PO₄; (△), [bmim][SAL] / K₂HPO₄; (□), [bmim][DCA] / K₂HPO₄; (▼), [beim][Br] / K₃PO₄; (▼), [bmim][Br] / K₃PO₄; (▽), [beim][Br] / K₂HPO₄

На слици 26 су дати фазни дијаграми ДВС при чему су концентрације компонената дате у јединицама молалитета (mol/kg) како би се узеле у обзир разлике које постоје између молекулских маса JT и неорганске соли. Представљање дијаграма равнотеже на овај начин пружа могућност да се јасније анализира утицај појединачне компоненте на индуковање формирања двофазног система.



Слика 26. Фазни дијаграми система {JT + неорганска со +H₂O} у јединицама молалитета на $T = 296$ К и атмосферском притиску ($p = 0.1$ МПа) (а), увећани приказ (б), утицај анјона на грађење ДВС (в); (●), [bmim][TFL] / K₃PO₄; (▲), [beim][SAL] / K₃PO₄; (○), [bmim][TFA] / K₂HPO₄; (■), [beim][DCA] / K₃PO₄; (▲), [bmim][SAL] / K₃PO₄; (■), [bmim][DCA] / K₃PO₄; (△), [bmim][SAL] / K₂HPO₄; (□), [bmim][DCA] / K₂HPO₄; (▼), [beim][Br] / K₃PO₄; (▽), [bmim][Br] / K₃PO₄; (▽), [beim][Br] / K₂HPO₄

Са дијаграма се јасно уочава да врста неорганске соли битно утиче на ширину бифазне области дијаграма. Способност неорганске соли да изоли JT и индукује две фазе зависи пре свега од њеног анјона. Фосфатни PO₄⁻³ анјон због велике густине наелектрисања има генерално најизраженији космоетропни карактер односно јако интерагује са молекулима воде који се налазе у хидратационом омотачу око јона. Поређењем испитиваних система види се да је потребно знатно мање K₃PO₄ да награди ДВС са неком JT у односу на K₂HPO₄ односно двофазна област је већа у случају K₃PO₄ соли за исту JT ([bmim][TFL]/K₃PO₄ > [bmim][TFA]/K₂HPO₄, [bmim][SAL]/K₃PO₄ > [bmim][SAL]/K₂HPO₄, [bmim][Br]/K₃PO₄ > [bmim][Br]/K₂HPO₄).

Значајан утицај на формирање ДВС има структура ЈТ односно природа катјона и ањона ЈТ. Дужине бочних алкил ланаца на N1 и N3 позицији имидазолијумовог прстена утичу на хидрофобност ЈТ а самим тим и на лакоћу њиховог исољавања од стране неорганске соли. Са слике X се види да је [beim]⁺ катјон хидрофобнији од [bmim]⁺ па самим тим лакше награди бифазни систем ([beim][SAL] > [bmim][SAL], ([beim][DCA] > [bmim][DCA], ([beim][Br] > [bmim][Br]). Наиме са повећањем дужине алкил ланца слабе интеракције између катјона и ањона ЈТ првенствено водонична веза. Међутим, уочава се да је најмања разлика између кривих растворљивости [beim][Br] и [bmim][Br]. Разлог лежи у томе што је допринос водоничних веза између катјона и ањона код бромидних ЈТ знатно мањи него у случају код [DCA] и [SAL] јонских течности па самим тим је и разлика доста мања при повећању дужине алкил ланца.

Утицај ањона ЈТ на способност формирања ДВС приказан је на слици Xб са које се види да способност ЈТ да награди ДВС опада у низу [TFA]⁻ > [SAL]⁻ > [DCA]⁻ > [Br]⁻. Јачина интеракција између молекула воде и ЈТ одређена је хидрофобношћу / хидрофилношћу ЈТ односно првенствено зависи од афинитета ањона да награди водоничну везу са водом. Способност ањона да прими или донира протон при грађењу Н везе се може проценити на основу α и β вредности односно киселости/базности водоничне везе које се одређују помоћу солватохромних проба. Литературне α и β вредности за испитиване ањоне (осим за салицилат) су приказани у табели 5.

Табела 5. Параметри киселости (α) и базности (β) водоничне везе

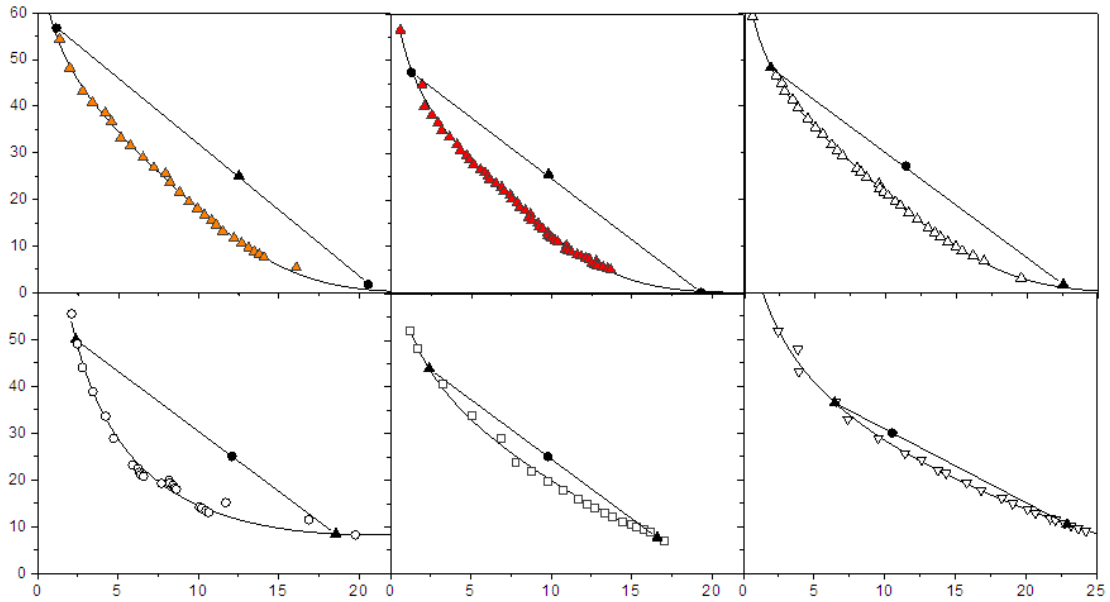
Ањон ЈТ	α [121]	β [121]
[Br] ⁻	0.36	0.87
[DCA] ⁻	0.44	0.64
[TFA] ⁻	0.50	0.57

Након одређивања кривих растворљивости ДВС базираних на испитиваним ЈТ одређене су и везне линије за дате системе. Систем од четири једначина са исто толико непознатих је решен применом програма MathCad 15, а добијена решења представљају саставе горње и доње фазе (пресеци везне линије и бинодалне

криве). Везне линије као и њихове дужине су значајне при одређивању релативне расподеле ЈТ и неорганске соли у воденим фазама у равнотежи, што је веома битно при предвиђању оптималних услова екстракције. Сви резултати везних линија су сумирани у табели 6 а графички приказани на слици 27.

Табела 6. Експерименталне вредности масених удела у полазној смеси, ЈТ-фази и K_3PO_4 или K_2HPO_4 -фази за систем {ЈТ(Y) + неорганска со(X) + H_2O } на температури 296 K и атмосферском притиску, као и дужине везних линија (TLL) и њихов нагиб (S)

ЈТ	Укупна смеша		ЈТ-фаза		K_2CO_3 -фаза		100 TLL	Нагиб
	100 X	100 Y	100 X	100 Y	100 X	100 Y		
[bmim][SAL]/ K_3PO_4	12.50	25.00	1.11	56.73	20.55	1.75	58.71	-2.96
[beim][SAL]/ K_3PO_4	9.80	25.50	1.25	47.45	19.32	0.08		-2.51
[bmim][SAL]/ K_2HPO_4	11.40	27.20	1.11	49.81	22.53	1.71	52.96	-2.34
[bmim][DCA]/ K_2HPO_4	9.80	25.10	7.72	43.94	16.60	2.41	38.90	-2.55
[bmim][TFA]/ K_2HPO_4	12.10	25.00	8.42	49.96	18.56	2.38	44.58	-2.57
[beim][Br]/ K_2HPO_4	10.54	30.00	10.51	36.43	22.89	6.46	30.69	-1.50



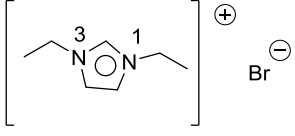
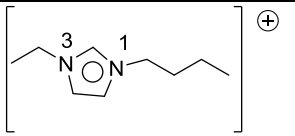
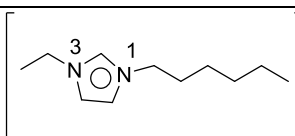
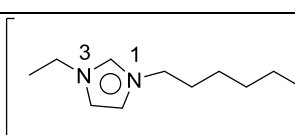
Слика 27. Фазни дијаграми за систем {ЈТ + неорганска со +H₂O} на $T = 296$ К и атмосферском притиску, састави ЈТ-фазе и СО-фазе на експериментално одређеним везним линијама (▲) и састав смеше ДВС (●) за (а) [bmim][SAL]/ K₃PO₄, (б) [beim][SAL]/ K₃PO₄, (в) [bmim][SAL]/ K₂HPO₄, (г) [bmim][DCA]/ K₂HPO₄, (д) [bmim][TFA]/ K₂HPO₄, (ђ) [beim][Br]/ K₂HPO₄

3.2. Испитивање низа јонских течности на бази N,N диалкилимидазолијум бромида

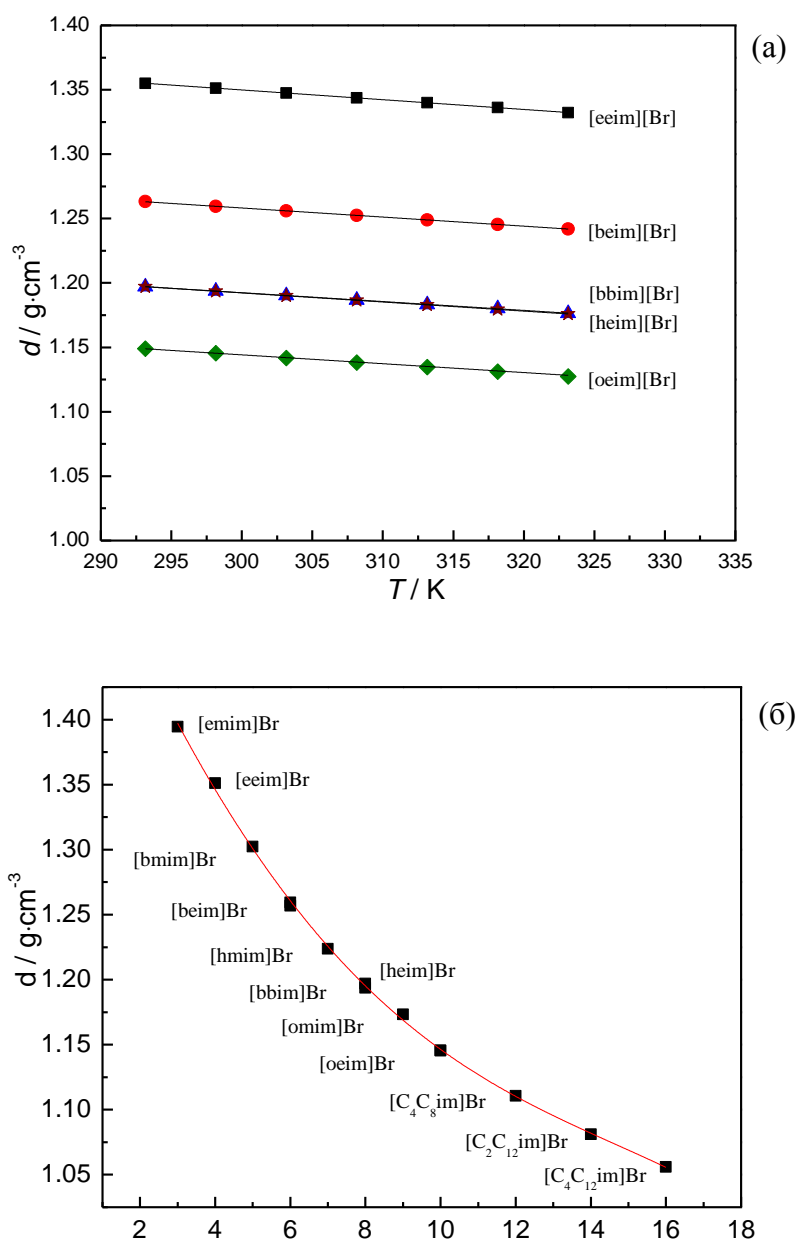
3.2.1. Одређивање волуметријских параметара

У оквиру истраживања у овом раду су синтетисане ЈТ на бази N, N имидазолијум бромида (Табела 7) чија је структура потврђена NMR и IR спектроскопијом (спектри су дати у Прилогу Г и Д, слике Г2-Г5 и Д1-Д4).

Табела 7. Називи и хемијске структуре испитиваних ЈТ

Назив ЈТ	Структура	Садржај воде
1,3-диетилимидазолијум бромид		128
1-бутил-3-етилимидазолијум бромид		115
1-хексил-3-етилимидазолијум бромид		89
1-октил-3-етилимидазолијум бромид		55

Густине испитиваних ЈТ и бинарних смеша су мерене у функцији температуре у опсегу од 293.15 до 323.15 К. Добијене експерименталне вредности густина су упоређене са литературним подацима, Табела Б1 (Прилог Б), и види се да јако добра слагања потврђују тачност добијених мерења. Са слике 28а се види да одређене густине (d) за све испитиване ЈТ опадају са повећањем температуре и са повећањем броја метил група на бочним алкил ланцима Експерименталне вредности густина су фитоване су линеарном једначином датом у Прилогу (Б1) а њени параметри заједно са стандардном девијацијама, σ , дати су у Табели Б1.

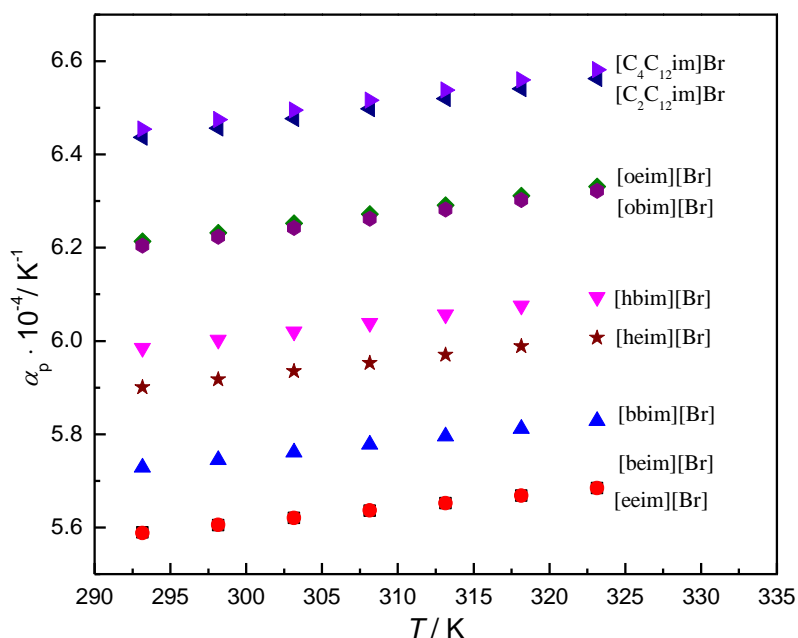


Слика 28. Експерименталне вредности густина (d) чистих ЈТ у функцији од температуре (а) и укупног броја С атома у бочним алким ланцима (б) на 298.15 К и притиску од 0.1 МПа

На слици 28б. је приказана зависност густина бромидних ЈТ $[\text{C}_n\text{C}_m\text{Im}][\text{Br}]$ у функцији од укупног броја С атома у бочним ланцима. Поред испитиваних ЈТ на графику су приказани литературни подаци за 1-метил-3-алкилимидазолијум бромид ЈТ: $[\text{emim}][\text{Br}]$, $[\text{bmim}][\text{Br}]$ [122] и $[\text{hmim}][\text{Br}]$ [123], $[\text{omim}][\text{Br}]$ [124]. Може се уочити да промена густина зависи од укупног броја метил група на N

атомима имидазоловог катјона. Густине се смањују од $1.39460 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ за ЈТ са 3 метил групе [emim][Br] до $1.05599 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ случају [C₄C₁₂Im][Br] са 16 метил група.

На основу измерених вредности густина израчунати су и термички коефицијенти ширења бромидних ЈТ, α_{ip} на основу једначине Б2, и његове вредности су дате у табели Б2 (Прилог Б) а графички представљене на слици 29. за све испитиване ЈТ.

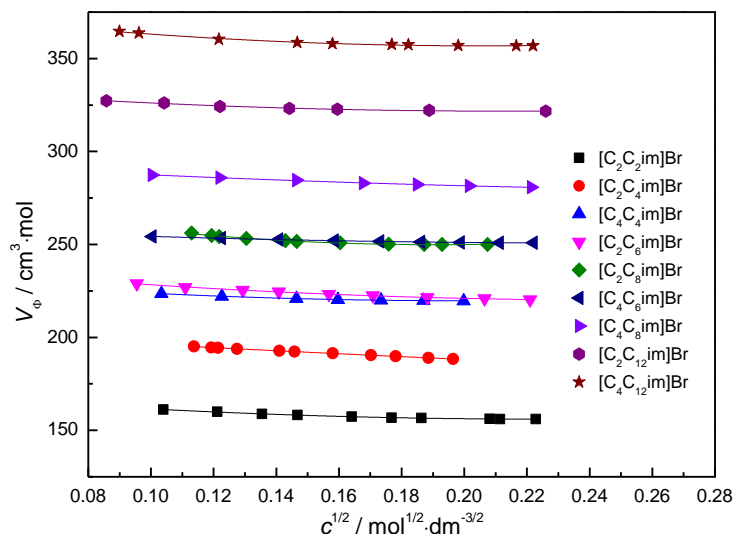


Слика 29. Израчунате вредности термичког коефицијента ширења за чисте бромидне ЈТ на различитим температурама и притиску од 0.1 МПа.

Са слике 29 се уочава да вредности α_{ip} расту са повећањем броја С атома од $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ у случају [eeim][Br] до $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ у случају [C₄C₁₂im][Br]. Међутим, за разлику од густина, α_{ip} не зависи само од укупног броја С атома већ и од броја метил група дужег низа односно од облика и симетричности катјона.

Поред вредности густина чистих ЈТ, измерене су и густине бинарних смеша [beim][Br] + H₂O у температурном интервалу од 293.15 до 308.15 К при различитим молалитетима ЈТ да би се добиле детаљније информације о јон-јон и јон-H₂O интеракцијама за испитиване системе. Као што је и очекивано, густине водених раствора расту са повећањем концентрације ЈТ и опадају са

температуром. Из експерименталних података за густину бинарних смеша, могуће је израчунати привидне моларне запремине, V_{ϕ} , као и парцијалне моларне запремине ЈТ и воде.



Слика 30. Графички приказ зависности привидне моларне запремине система од вредности корена концентрације ЈТ на 298.15 К и притиску од 0.1 МПа.

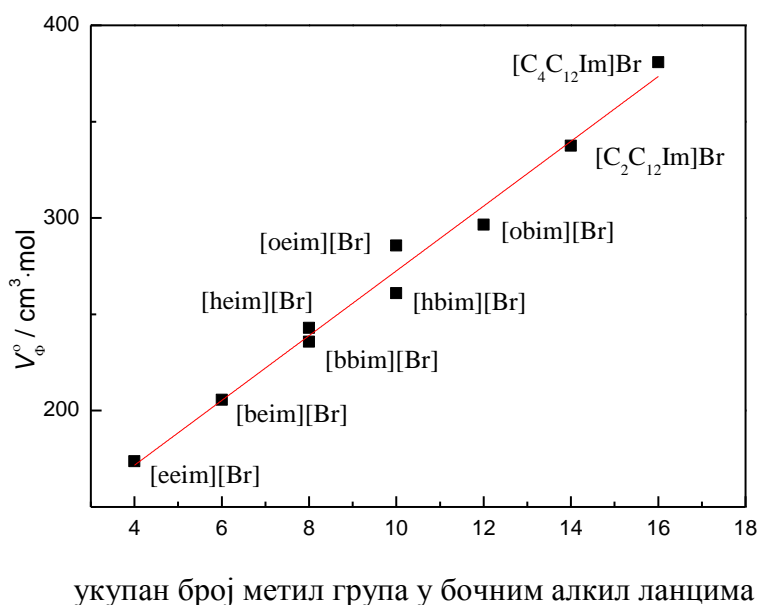
Привидне моларне запремине испитиваних ЈТ опадају са порастом њихове концентрације у раствору (Слика 30). Ове промене постају израженије са порастом температуре. На пример, за систем [eeim][Br] на 298.15 К привидне моларне запремине са $158.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) опадају на $154.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), док на 308.15 К, V_{ϕ} исте ЈТ опада од $202.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ на $167.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ у истом интервалу концентрација.

Вредности V_{ϕ} су последица утицаја састава и температуре на интеракције у систему. У испитиваној смеши долази до формирања водоничних веза између молекула растварача, јављају се јон-јон интеракције између катјона и анјона ЈТ и јон-дипол интеракције између ЈТ и воде. На слици 29 су представљене V_{ϕ} испитиваних водених раствора ЈТ на 298.15 К. Види се да вредности V_{ϕ} расту са повећањем броја метил група у бочном низу ЈТ. Вредности V_{ϕ} испитиване ЈТ [heim][Br] су врло сличне вредностима за систем [bbim][Br] + H₂O пошто обе ЈТ имају исти број метил група у бочним ланцима имидазоловог катјона. Очекивано систем са [obim][Br] има највеће вредности V_{ϕ} .

Добијене вредности привидних моларних запремина испитиваних система фитоване су у зависности од концентрације ЈТ, Розенфелд-Мајеровом (*Rosenfeld-Mayer*) једначином [125,126]:

$$V_{\phi} = V_{\phi}^0 + S_V \cdot \sqrt{c} + B_V \cdot c \quad (20)$$

где је V_{ϕ}^0 одсечак зависности $V_{\phi} = f(\sqrt{c})$ односно привидна моларна запремина при бесконачном разблажењу, а S_V и B_V су емпиријски коефицијенти (Прилог Б). V_{ϕ}^0 можемо дефинисати као промену запремине раствора при додатку једног мола раствора у бесконачно велику запремину растварача. Она нам даје информације о интеракцијама између раствора и растварача, пошто при бесконачном разблажењу нестају интеракције између растворене супстанце. Графички приказ зависности V_{ϕ}^0 система од корена из концентрације ЈТ на различитим температурама за све испитиване системе дати су на слици 31.

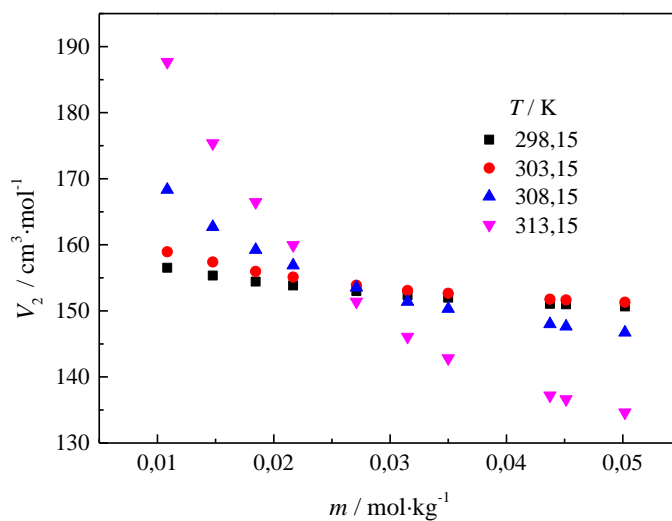
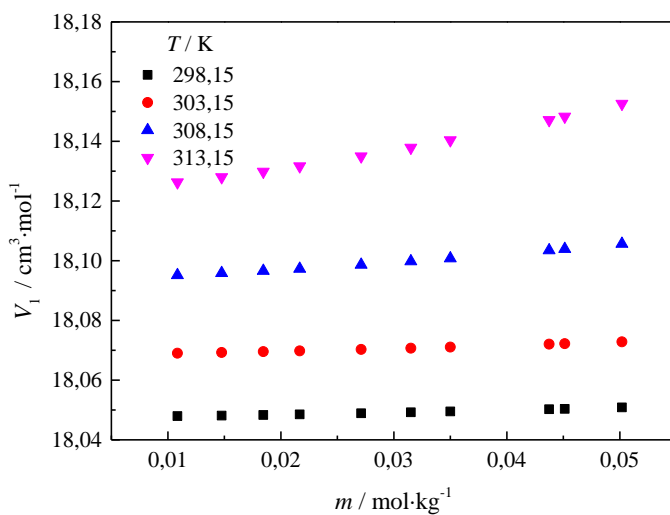


Слика 31. Привидне моларне запремине при бесконачном разблажењу чистих ЈТ на 298.15 К и притиску од 0.1 МПа.

Из табеле се види да вредности V_{ϕ}^0 за испитивани систем расту са порастом температуре. То се може објаснити чињеницом да додатком ЈТ долази до слабљења интеракција међу молекулима растварача, које су мање стабилне на вишим температурама, што се осликава кроз пораст V_{ϕ}^0 . На слици 31 је представљена зависност привидне моларне запремине при бесконачном

разблажењу од укупног броја С атома у бочним алкил низовима ЈТ. Може се уочити практично линеарна зависност V_{ϕ}^0 од броја метил група у бочном низу.

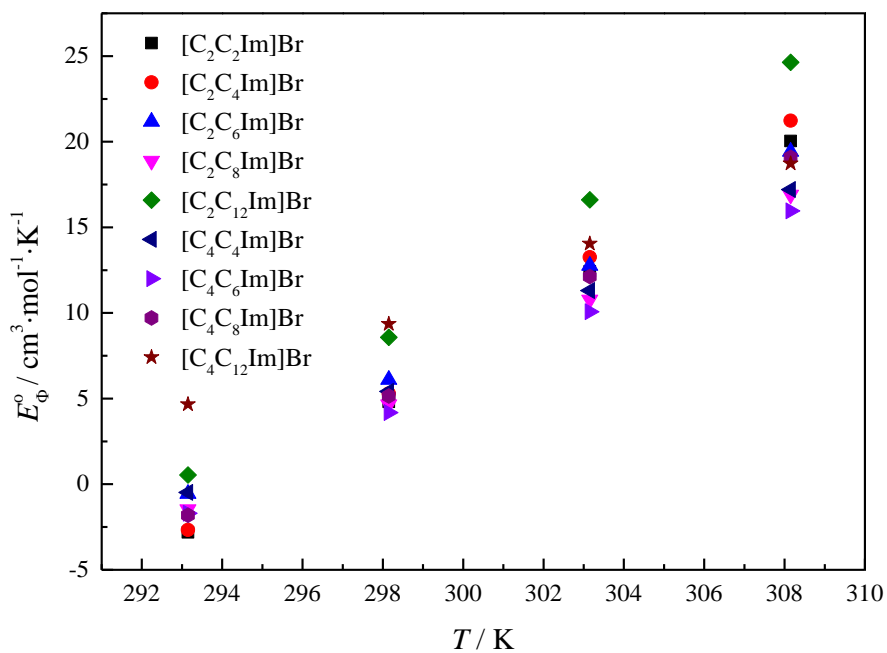
Из израчунатих вредности за привидне моларне запремине на одређеним температурама могу се израчунати и парцијалне моларне запремине растварача и јонских течности. На сликама 32а и 32б су дате парцијалне моларне запремине бинарних смеша [ееим][Br] + H₂O.



Слика 32. Израчунате вредности парцијалних моларних запремина воде (а) и ЈТ (б) за систем [ееим][Br] + H₂O на одређеним температурама и притиску од 0.1 МПа.

Уочавају се мале промене вредности парцијалних моларних заремина воде са концентрацијом ЈТ што указује на мали утицај растварача на волуметријска својства. Вредности парцијалне моларне запремине ЈТ опадају са повећањем концентрације $[e_{im}][Br]$, слика 32, што указује на “structure-making” својства ЈТ. На истој слици се може видети да постоје две области, једна за молалитете мање од $\approx 0,025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ у којој V_2 расте са температуром, и друга за молалитете веће од дате вредности у којој V_2 опада са температуром. Овакво понашање исказују сви испитивани бинарни системи.

Вредности граничних привидних моларних експанзибилности, E_{ϕ}^0 , израчунати су на основу једначина датих у Прилогу Б (једначина Б4) при температурама $T = (293,15 \text{ до } 313,15) \text{ K}$ и су дате у табели Б4. Са дијаграма (Слика 33) се види да вредности E_{ϕ}^0 расту са температуром у свим испитиваним системима што значи да загревањем молекули растварача напуштају хидратациону сферу јона и повећавају запремину система више него што се повећава запремина чистих растварача. Ово понашање је карактеристика солватације и контракције растварача око јона.



Слика 33. Графички приказ зависности граничне привидне моларне експанзибилности E_{ϕ}° од температуре (од 293.15 до 308.15 К) за различите бинарне системе на 0.1 МПа

3.2.2. Карактеризација ДВС на бази [1-алкил-3-етил-имидазолијум][Br] / K_3PO_4 система

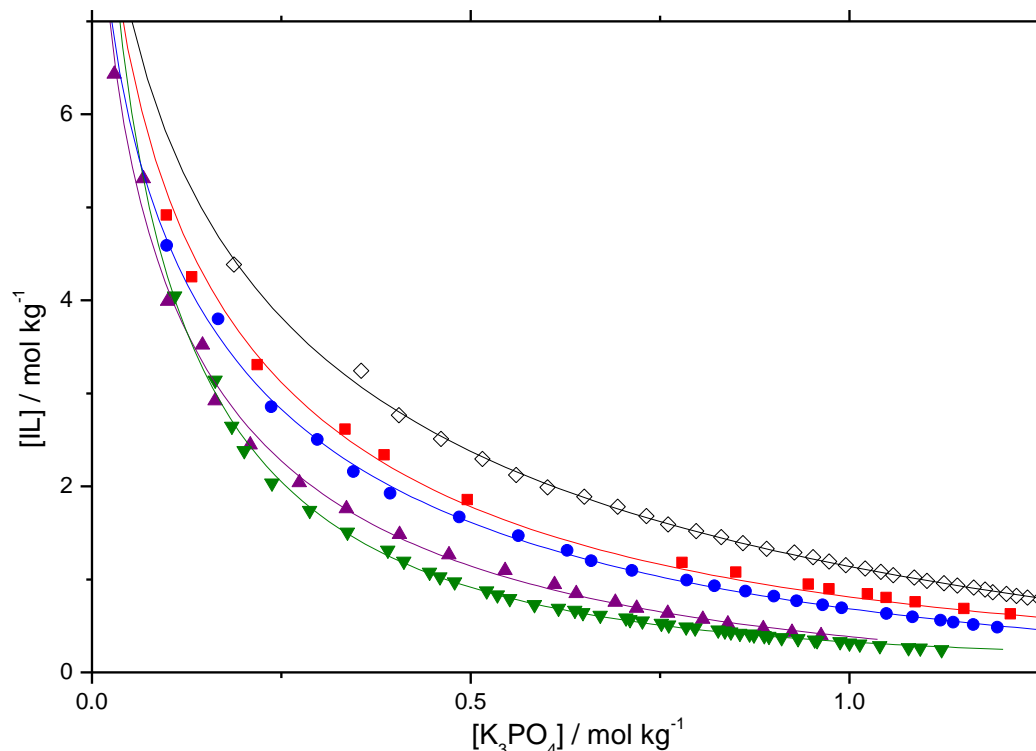
Фазни дијаграми. Одређени су равнотежни дијаграми за бифазни трокомпонентни систем (јонска течност + K_3PO_4 + вода) користећи методу титрације до тачке замућења на температурау 296 К и атмосферском притиску 0.1 МПа. Резултати експериментално мерених масених удела компонената смеше, дати су у Прилогу В (табеле В1-В3). Добијени експериментални подаци за бинодалну криву су фитовани на основу Мерчукове једначине (једначина 6) и обрађени помоћу регресионе анализе методом најмањих квадрата чиме смо добили параметре једначине А, В и С. Вредности ових параметара за испитиване јонске течности су дате у табели 8.

Табела 8. Параметри једначине 6 на основу које су фитовани експериментално добијени подаци фазног дијаграма за систем {IL + K_3PO_4 + H_2O }, стандардна грешка (σ) и коефицијент корелације (R^2)

ЈТ	$A \pm \sigma$	$B \pm \sigma$	$C \pm \sigma$	100sd	R^2
[eeim][Br]	85.40 ± 1.24	-0.359 ± 0.007	$(4.26 \pm 0.30) \times 10^{-5}$	0.58	0.9984
[beim][Br]	89.18 ± 2.46	-0.358 ± 0.012	$(6.66 \pm 0.60) \times 10^{-5}$	0.69	0.9962
[heim][Br]	87.29 ± 1.82	-0.371 ± 0.013	$(1.54 \pm 0.14) \times 10^{-4}$	0.97	0.9963
[oeim][Br]	127.86 ± 2.08	-0.554 ± 0.008	$(7.81 \pm 0.47) \times 10^{-5}$	0.43	0.9985

Фазни дијаграми бифазних водених система су приказани на сликама 36 и 37 при чему су концентрације компонената дате у јединицама молалитета како би

се узеле у обзир разлике које постоје између молекулских маса ЈТ и неорганске соли. Испитиване ЈТ на бази имидазола имају различиту дужину бочног алкил ланца на N1 позицији прстена и етил групу на месту N3 (Табела 9). На датом дијаграму се могу поредити фазна понашања пет [1-алкил-3-етилимидазолијум][Br] јонских течности у комбинацији са калијум-фосфатом који има најизраженији ефекат исољавања у Хофмаистеровом низу.



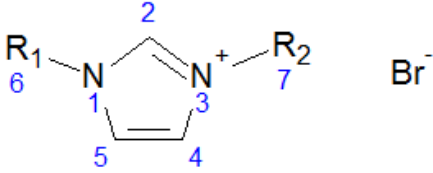
Слика 34. Фазни дијаграм система {ЈТ + неорганска со +H₂O} на $T = 296$ К и атмосферском притиску ($p = 0.1$ МПа): (∇), [oeim][Br]/K₃PO₄; (\blacktriangle), [heim][Br]/K₃PO₄; (\bullet), [beim][Br]/K₃PO₄; (\blacksquare), [eem][Br]/K₃PO₄ (\diamond), [meim][Br]/K₃PO₄

Што је крива растворљивости ближа координатним осама, то је ЈТ хидрофобнија (већи “salting-in” ефекат) односно њени јони имају мању густину наелектрисања па самим тим и већу способност да награде бифазни водени систем.

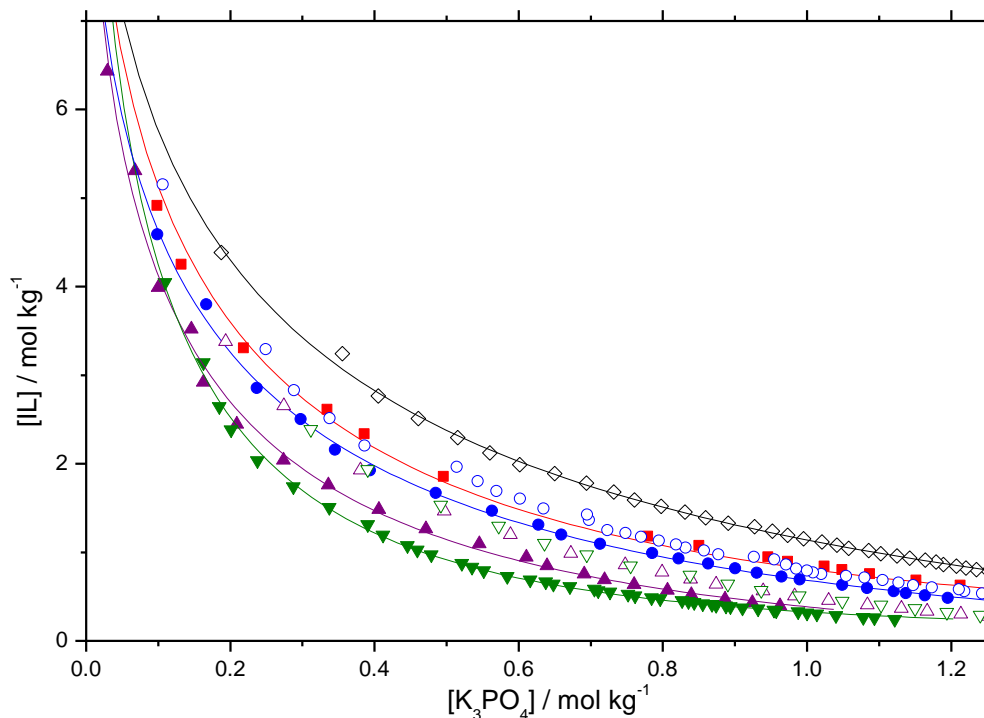
Са слике 36 се јасно уочава утицај катјона на формирање бифазног воденог система. Дужина бочног алкил ланца има значајан утицај на физичкохемијске особине ЈТ као што су густина, вискозност, површински напон, тачка топљења и термална стабилност.

Повећањем дужине бочног алкил ланца повећава се и слободна запремина ЈТ док површински напон опада. [127] Самим тим опада и јачина кулонових и поларних интеракција између катјона и анјона док расту дисперзивне интеракције између јона јонске течности.

Табела 9. Бочни алкил ланци на N1 и N3 позицији имидазоловог прстена

Јонска течност	Бочне алкил групе	
	R1	R2
	-CH ₃	-CH ₃
	-CH ₂ -CH ₃	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₃
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	

До смањења површинског напона долази превасходно због дисперзије наелектрисања јона што за последицу има редукују јачине водоничне везе између анјона и катјона односно долази до слабљења интеракције између јонског пара [128]. Услед тога расте хидрофобност ЈТ у низу [meim] [Br] < [eeim][Br] < [beim][Br] < [heim][Br] < [oeim] [Br]. Афинитет према води у датом низу ЈТ опада односно молекули воде су слабије везани у хидратационом омотачу што олакшава индуковање две водене фазе.



Слика 35. Поређење фазних дијаграма система {1-алкил-3-етилимидазолијум бромида + K_3PO_4 + H_2O } и {1-алкил-3-метиблимидазолијум бромида + K_3PO_4 + H_2O } на $T = 296$ К и атмосферском притиску ($p = 0.1$ МПа): ■, [eeim][Br]; ●, [beim][Br]; ○, [bmim][Br] [129]; ▲, [heim][Br]; △, [hmim][Br] [130]; ▼, [oeim][Br]; , [omim][Br] [130] и ◇, [meim][Br] [129]

Поређењем фазних дијаграма [1-алкил-3-етилимидазолијум][Br] и [1-алкил-3-метиблимидазолијум][Br] испитан је утицај етил групе на позицији N3 имидазолијумовог прстена. Ако се концентрација K_3PO_4 фиксира на 0.4 mol/kg , минималне концентрације JT потребне да награде две фазе ће расти у низу: $1.21[\text{oeim}][\text{Br}] < 1.48[\text{heim}][\text{Br}] < 1.93[\text{omim}][\text{Br}] \approx [\text{hmim}][\text{Br}] < 1.97 [\text{beim}][\text{Br}] < 2.15 [\text{eeim}][\text{Br}] \approx [\text{bmim}][\text{Br}] < 2.8 [\text{emim}][\text{Br}]$. Може се приметити да је способност [eeim][Br] да награди бифазни водени систем једнака као и за [bmim][Br], што имплицира на позитиван утицај етил групе на позицији N3 при грађењу двофазног система.

Везне линије. Након испитивања и анализирања бинодала за дати низ јонских течности одређене су везне линије за дате системе. Систем од четири једначина са исто толико непознатих је решен применом програма MathCad 15, а добијена решења представљају саставе горње и доње фазе (пресеци везне линије и

бинодалне криве). Везне линије као и њихове дужине су значајне при одређивању релативне расподеле јонске течности и неорганске соли у воденим фазама у равнотежи, што је веома битно при предвиђању оптималних услова екстракције. У табели 10 су дате вредности укупних састава смеша које су одабране тако да њихове координате на равнотежном дијаграму леже у бифазној области. Након раздвајања фаза гравиметријском методом су затим добијени састави горње и доње фазе, а затим израчунате дужине везних линија и њихови нагиби. Сви резултати везних линија су сумирани у табели 10.

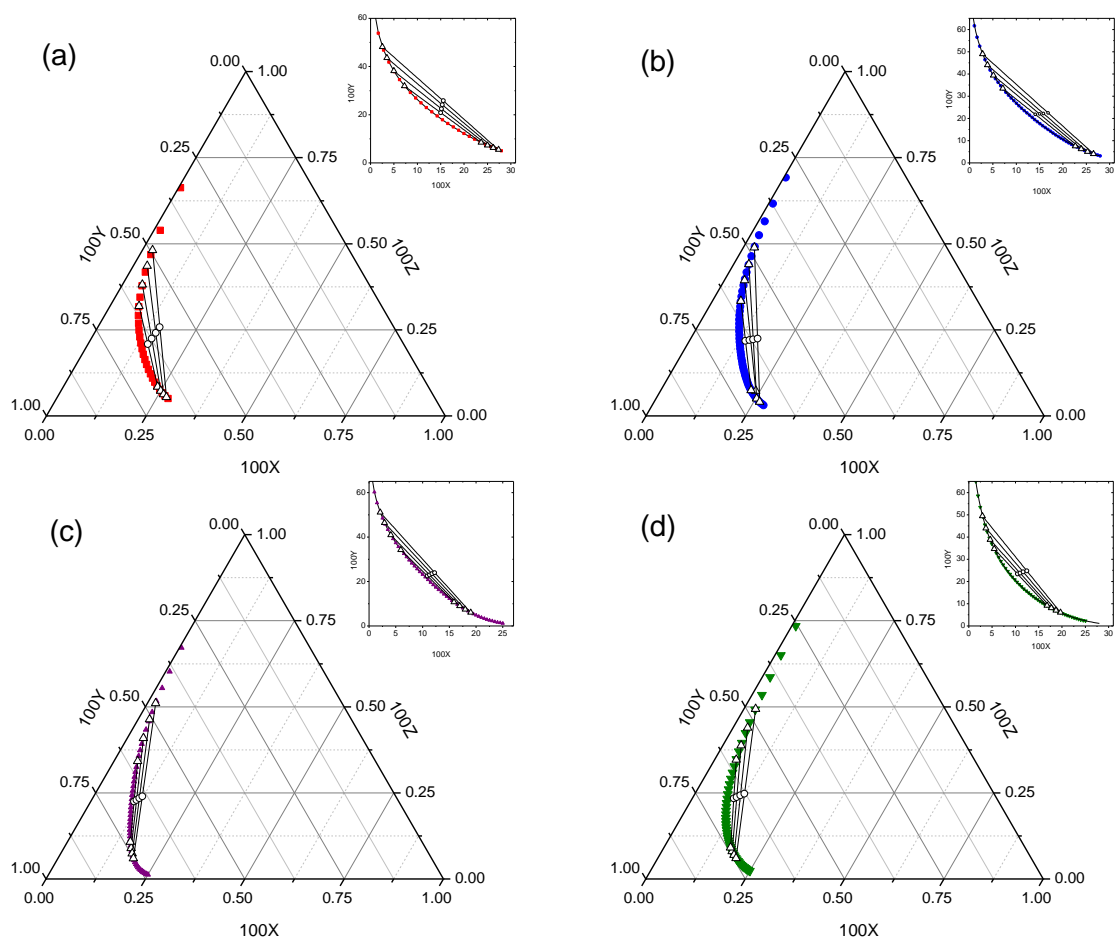
Табела 10. Експерименталне вредности масених удела у полазној смеси, ЈТ-фази и K_3PO_4 -фази за систем $\{JT + K_3PO_4 + H_2O\}$ на температури 296 К и атмосферском притиску, као и дужине везних линија (ДВЛ) и њихов нагиб (S)

Полазна смеша		ЈТ-фаза		K ₃ PO ₄ -фаза		100TLL	S
100Y	100X	100Y	100X	100Y	100X		
{[ceim][Br] + K₃PO₄ + H₂O}							
20.85	15.00	31.9	7.27	8.47	23.66	28.59	-1.43
22.44	15.17	38.14	4.97	7.27	25.02	36.81	-1.54
24.11	15.36	43.57	3.49	6.30	26.22	43.65	-1.64
25.77	15.55	48.12	2.55	5.46	27.35	49.34	-1.72
{[beim][Br] + K₃PO₄ + H₂O}							
21.78	14.06	33.42	7.13	7.48	22.65	30.23	-1.67
22.03	14.99	39.36	5.1	6.21	23.93	38.12	-1.76
22.22	15.83	44.03	3.84	5.04	25.26	44.49	-1.82
22.46	16.83	48.92	2.79	4.07	26.52	50.74	-1.89
{[heim][Br] + K₃PO₄ + H₂O}							
22.50	10.91	34.21	5.95	10.77	15.87	25.45	-2.36
22.90	11.32	40.91	4.07	8.97	16.95	34.44	-2.48
23.45	11.76	46.37	2.88	7.4	17.98	41.79	-2.58
23.97	12.26	51.06	2.08	6.01	19.02	48.13	-2.66

{[oeim][Br] + K₃PO₄ + H₂O}

23.37	10.47	34.64	5.45	9.13	16.79	27.92	-2.25
23.74	11.01	38.79	4.58	8.04	17.72	33.44	-2.34
24.30	11.67	43.91	3.69	6.98	18.71	39.87	-2.46
24.75	12.46	49.4	2.93	6.04	19.68	46.48	-2.59

На слици је 38 су течно-течне равнотеже приказане у виду трокомпонентних дијаграма на којима је изражен и масени удео воде у ДВС.



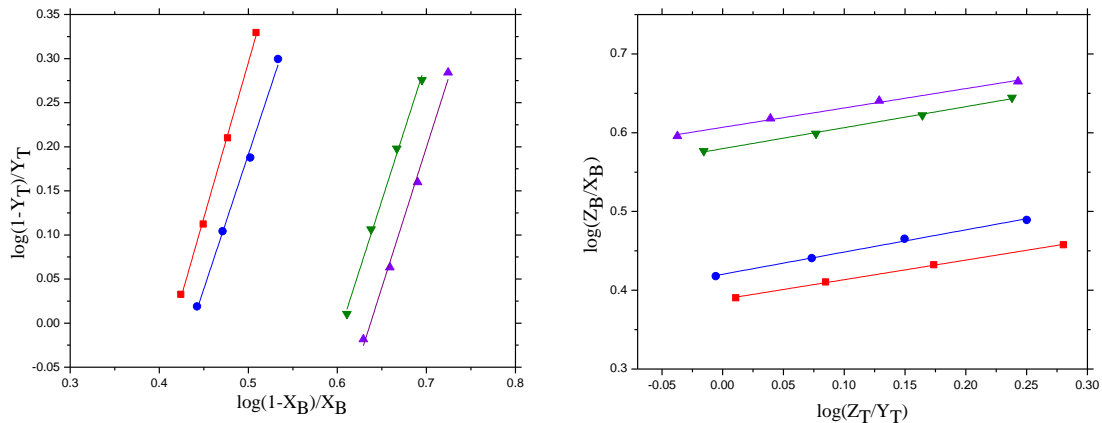
Слика 36. Трокомпонентни фазни дијаграми за систем {JT + K₃PO₄+H₂O} на T = 296 K и атмосферском притиску: (а) [oeim][Br]; (б) [heim][Br]; (в) [beim][Br]; (г), [eeim][Br].

Након одређивања везних линија извршена је корелација експерименталних резултата помоћу Отмер-Тобијасове и Банкрофтове једначине (једначине 9 и 10) да би се утврдила поузданост састава везних линија. Испитана је доследност експерименталних резултата како би се потврдила подобност математичког модела за добијање везних линија. Наиме, тиме се знатно олакшава њихово одређивање без примене компликованих аналитичких метода.

Табела 11. Параметри (k_1 , n , k_2 и r) Отмер-Тобијасовог и Банкрофтовог израза за трокомпонентни систем {JT + K₃PO₄ + H₂O} на 298К и одговарајуће стандардне девијације

ЈТ	k_1	N	sd_1	sd_2	R_1^2	k_2	r	sd_1	sd_2	R_2^2
[eeim][Br]	0.0341	3.5250	0.2 1	0.0 5	0.998 3	2.446 7	0.248 7	0.0 5	0.3 1	0.998 5
[beim][Br]	0.0464	3.0496	0.3 4	0.0 9	0.994 6	2.632 5	0.281 7	0.0 9	0.5 3	0.994 1
[heim][Br]	0.0095	3.1762	0.4 1	0.08	0.993 6	4.044 3	0.245 8	0.0 7	0.7 6	0.992 4
[oeim][Br]	0.0124	3.1482	0.3 0	0.0 6	0.995 5	3.799 9	0.266 6	0.0 6	0.4 8	0.995 8

sd_1 and sd_2 ($j=1$ за ЈТ или 2 за неорганку со) су стандардне девијације масених удела ЈТ у ЈТ-фази и K₃PO₄ у неорганској фази, респективно, које су израчунате на основу једначине $sd = [\sum_{i=1}^N (100w_{i,j,cal}^L - 100w_{i,j,exp}^L)^2 + (100w_{i,j,cal}^S - 100w_{i,j,exp}^S)^2 / 2N]^{0.5}$ где је N број везних линија а $w_{i,j}$ је масени удео (експериментално добијени или израчунати) компоненте j у одређеној фази за i -ту везну линију



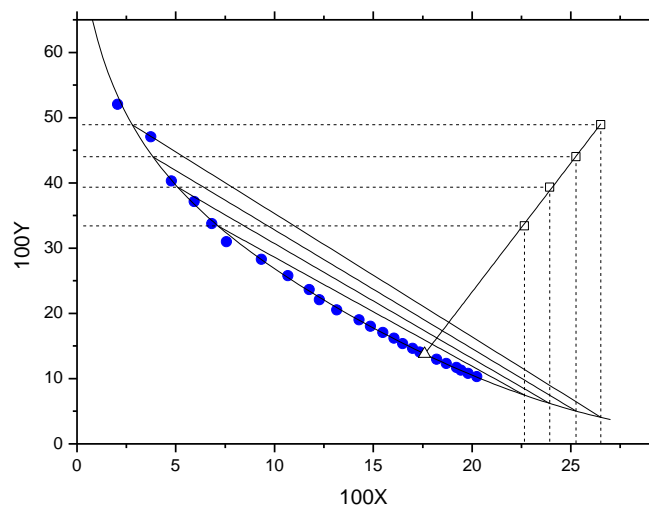
Слика 37. Отмер-Тобијасова (а) и Банкрофтова корелација (б) везних линија за трокомпонентне ДВС {JT + K₃PO₄ + H₂O} на $T = 296$ К и атмосферском притиску ($p = 0.1$ Мра): ■, [eeim][Br]; ●, [beim][Br]; ▲, [heim][Br]; ▼, [oeim][Br]

У табели 11 су дати регресиони параметри једначина 9 и 10 (n , k_1 , k_2 и r), коефицијенти корелације и стандардне девијације. Линеарна зависност функција $\log[(1 - Y_{JT})/Y_{JT}] = f(\log[(1 - X_S)/X_S])$ и $\log(Z_S/X_S) = f(\log(Z_{JT}/Y_{JT}))$, слика 39, као и вредности коефицијената корелације блиски јединици указују да обе емпиријске једначине (Отмер-Тобијасова и Банкрофтова) корелишу експерименталне резултате са великом поузданошћу.

Табела 12. Вредности параметара једначине 11 и масени удели компонената у критичној тачки за ДВС {JT + K₃PO₄ + H₂O} на T = 296 K

JT	f	g	R ²	Критична тачка	
				100 X	100 Y
[eeim][Br]	-72.3797	4.4132	0.9987	19.33	12.94
[beim][Br]	-55.7860	3.9536	0.9951	17.60	13.79
[heim][Br]	-50.2087	5.3478	0.9923	12.61	17.20
[oeim][Br]	-51.5626	5.1165	0.9960	12.95	14.70

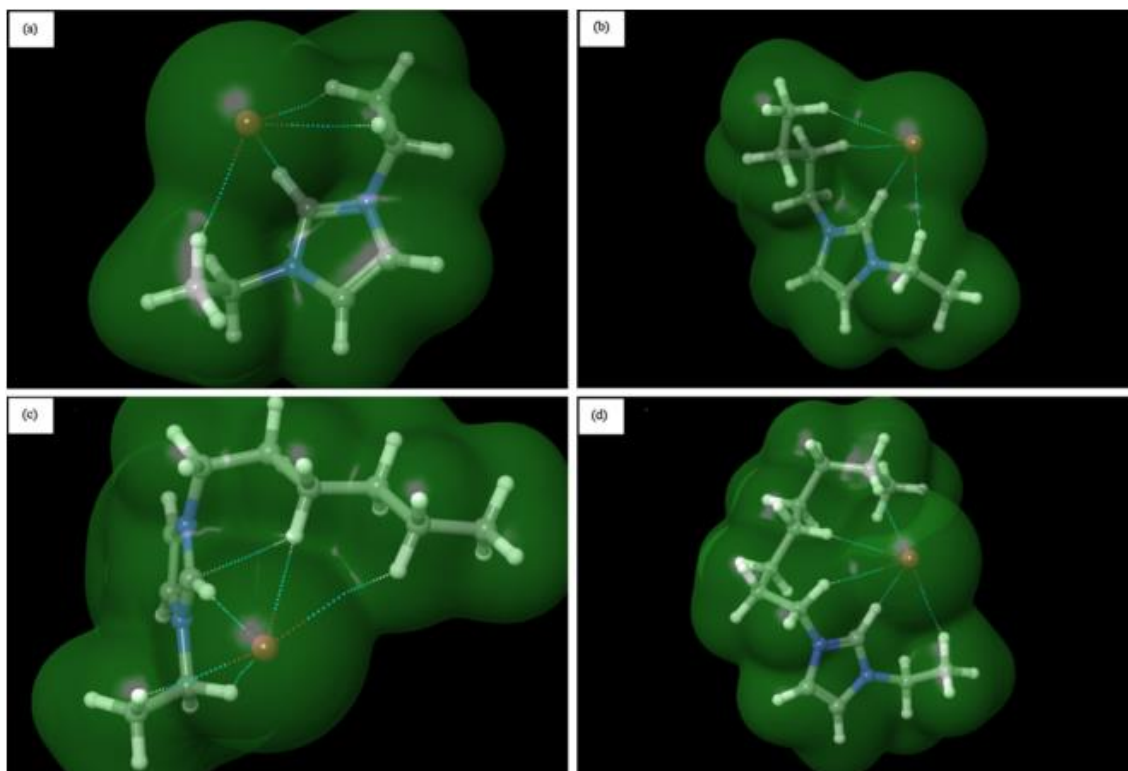
Екстраполацијом састава везних линија као што је приказано на слици 40 одређене су координате критичне тачке за трокомпонентни ДВС {[beim][Br] + K₃PO₄ + H₂O}, у којој су састави доње и горње фазе једнаки. Одређени су нагиби и одсечци линеарне једначине 11, f и g, који су приказани у табели 12.



Слика 38. Бинодална крива, везне линије и критична тачка за $\{[\text{beim}][\text{Br}] + \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}\}$ на 296 К

3.2.3. Рачунарске симулације интеракције ЈТ са молекулима воде

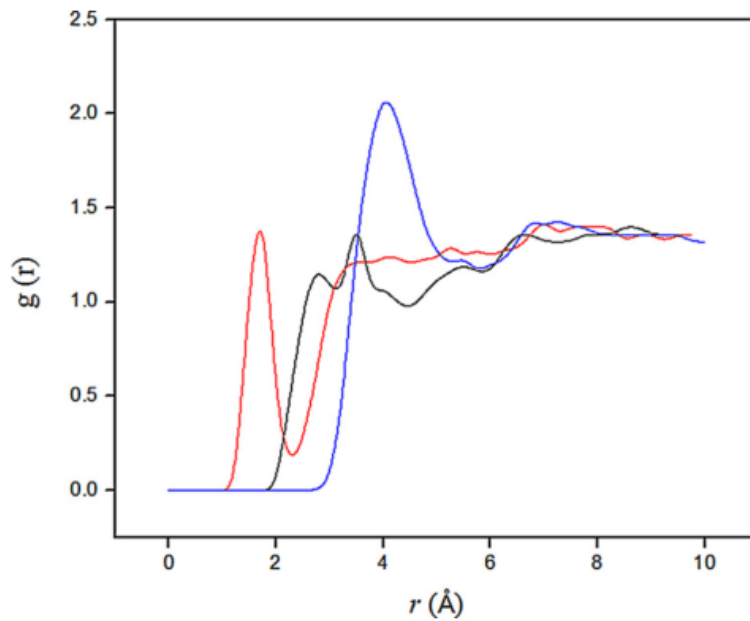
У циљу бољег разумевања експериментално добијених резултата и интеракције између анјона и катјона јонске течности урађене су DFT калкулације и МД симулације. Веома значајно је показати да се компјутерске методе успешно могу користити за предвиђање и селекцију јонских течности са најизраженијом способношћу да индукује бифазни систем.



Слика 39. Оптимизоване структуре (а) [eeim][Br] (б) [beim][Br] (в) [heim][Br] (г) [oeim][Br]

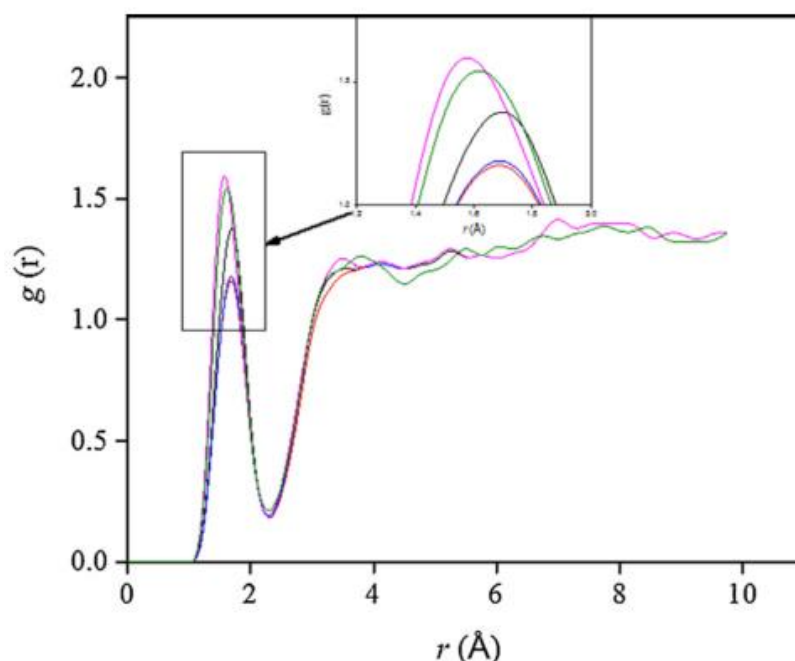
Како би се испитао утицај катјона јонске течности на уређење поларних молекула воде у окружењу израчуната је радијална функција расподеле (РФР) молекула H_2O у близини појединачних атома. На слици 40 је приказана РФР молекула воде око атома C2, H2 и N3 имидазолијумовог прстена у случају [beim][Br]. На основу РФР се може закључити да су молекули воде најближи водониковом атому H2 са растојањем од 1.7 Å што је у складу са претпоставком о киселости водониковог атома на позицији C2 односно да је H2 бољи донор при образовању водоничне

везе са кисеониковим атомом из воде у односу на остале водоникове атоме на катјону.



Слика 40. Израчуната радијална функција расподеле молекула воде око атома C2 (црна), H2 (црвена) и N3 (плава) имидазолијумовог катјона за [beim][Br]

Такође, анализиран је утицај имидазолијумовог катјона на космотропна односно “structure making/breaking” својства која се односе на промене у структури и начину повезивања молекула воде у окружењу. Радијална расподела молекула воде око H2 атома у низу синтетисаних јонских течности са различитом дужином алкил ланца је приказана на слици 41.



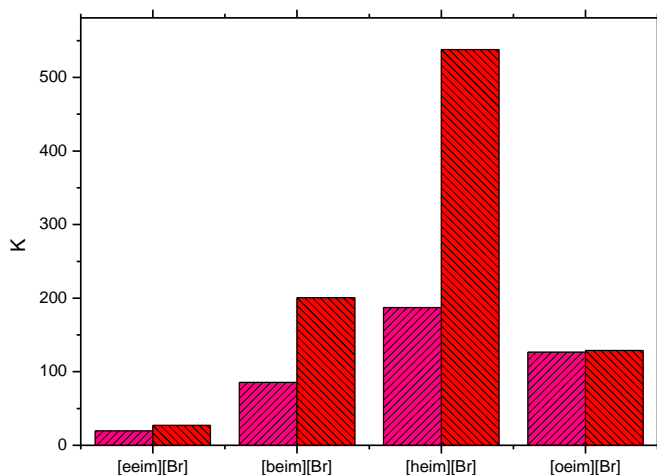
Слика 41. Израчуната радијална функција расподеле молекула воде око атома H2 на имидазолијумовом катјону за (а) [eeim][Br]-ружичаста (б) [beim][Br]-црна (в) [heim][Br]-плава (г) [oeim][Br]-црвена линија и (д) [bmim][Br]-зелена линија.

Растојање молекула воде од H2 атома опада у низу: [eeim][Br] \approx [bmim][Br] > [beim][Br] > [heim][Br] > [oeim][Br]. Што је алкил низ дужи солватација H2 атома је све слабија односно радијална функција има нижу вредност а молекули воде су на све већем растојању. Молекули воде су најближи H2 атому за [eeim][Br] што указује да је катјон у овом случају најбоље солватисан. Овај закључак је у складу са експериментално одређеним равнотежним фазним дијаграмима, када је показано да [eeim][Br] најслабије индукује бифазни водени систем са калијум-фосфатом. С обзиром да катјон [eeim]⁺ најјаче веже молекуле воде у односу на остале катјоне јонских течности у низу то ће “salting-in” ефекат бити најизраженији. Са повећањем дужине алкил ланца на имидазолијумовом прстену смањује се ентропија растварања система а самим тим опада растворљивост јонске течности у води тј. солватација катјона је све слабија па се лакше изољава уз помоћ “salting-out” агента.

3.2.4. Примена ДВС новосинтетисаних ЈТ за екстракцију боја

Загађење вода индустријским бојама представља један од великих еколошких проблема. Уобичајене сепарационе методе попут течно-течне екстракције са органским растварачима или мембранске екстракције нису погодне јер често захтевају велике количине растварача. Бифазни водени системи представљају зелену алтернативу класичним сепарационим процесима јер се у великој мери састоје од воде и две слабо испарљиве компоненте. За испитивање екстракционих способности бифазних водених система базираних на новосинтетисаним јонским течностима изабране су боје Родамин Б и Конго црвена. Такође, јако је битно разумети сам механзам екстракције и процесе који су доминантни при успостављању равнотеже током сепарационог процеса.

Одабрани су оптимални услови екстракције односно састави тернарних система чије су координате у немешљивој области дијаграма. Након постизања термодинамичке равнотеже фазе су одвојене, а квантитативни састав боја у свакој фази анализиран је спектрофотометријски. Израчунати су коефицијенти расподеле боја и графички приказани на слици 42.



Слика 42. Коефицијенти расподеле екстракције боја у ДВС са ЈТ:
(ружичаста) родамин Б и (црвена) конго црвена

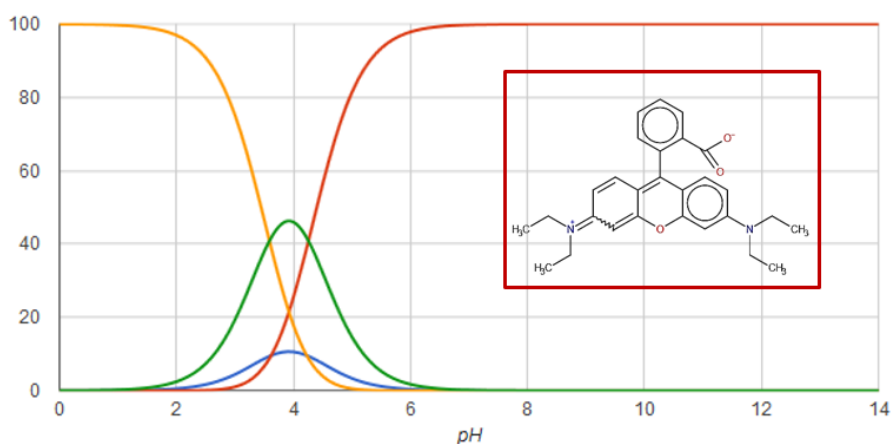
Расподела боја између фаза зависи од структуре јонске течности, избора неорганске соли, рН вредности, састава бифазног воденог система и структуре саме боје. При извођењу експеримента коришћена је иста неорганска со (калијум-фосфат), састав бифазног воденог система држан константним (24% ЈТ и 10% K_3PO_4) а рН вредности система се нису значајније мењале (рН ~13). Према томе, испитан је утицај структуре јонске течности тачније њеног катјона на екстракцију одабраних боја.

Утицај структуре и физичкохемијских особина боје на расподелу између фаза. На основу слике 42, јасно је да молекули боје теже ка ЈТ-фази. Коефицијенти расподеле имају вредности од 19 до 537.

Табела 13. Израчунате вредности киселинских константи, коефицијенти расподеле у број донора и акцептора у водоничној вези код РБ и КЦ

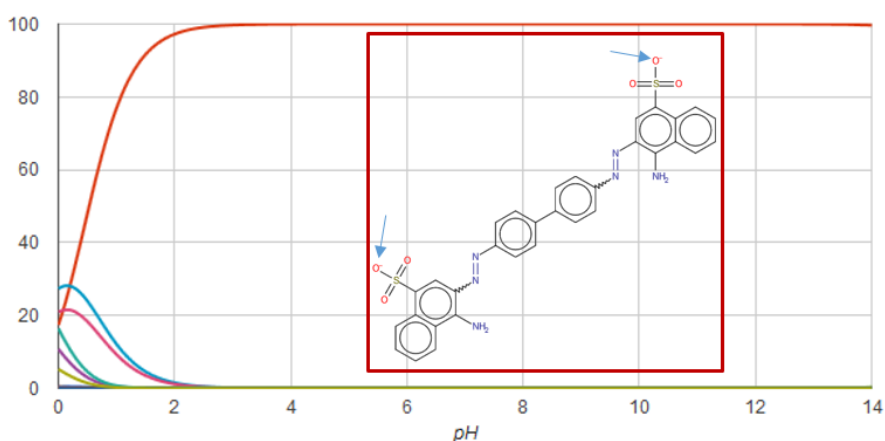
Једињење	¹ pKa1/pKa2	² logPow на рН~13
РБ	3.50/4.34	2.81
КЦ	0.45	-2.22

РБ се у рН области испитиваних бифазних система (рН ~13) налази у неутралном облику односно као цвистер јон што је приказано на дијаграму расподеле на слици 43



Слика 43. Дијаграм расподеле киселинско-базних парова Родамина Б у зависности од рН

Ако се узме у обзир киселинска константа молекула КЦ ($\log K = 0.45$) односно дијаграм расподеле, слика 44, види се да је КЦ у ДВС системима у облику двоструко негативно наелектрисаног јона на рН вредностима већим од 2. Према томе, Кулонове интеракције између молекула раствора и ЈТ имају важну улогу при расподели боје између две фазе. На основу логаритамских вредности коефицијената расподеле за РБ и КЦ у систему октанол/вода, Табела 13, закључујемо да је РБ изразито хидрофобан а КЦ хидрофилан молекул.



Слика 44. Дијаграм расподеле киселинско-базних парова Конго црвене боје у зависности од рН

Међусобним поређењем коефицијената расподеле родамина и конго црвене за одређени АБС систем види се да су вредности K много веће у случају КЦ, управо из разлога што је КЦ наелектрисанији и хидрофилнији молекул па јаче интерагује са молекулима ЈТ.

Утицај катјона јонске течности на расподелу боја између фаза. Уочава се такође да вредности K расту са повећањем дужине бочног алкил ланца, и достижу максимум у случају [heim][Br]. Утицај алкил ланца на екстракцију КЦ прати низ: [heim][Br] > [beim][Br] > [oeim][Br] > [eeim][Br], док је у случају РБ [heim][Br] > [oeim][Br] > [beim][Br] > [eeim][Br]. Са повећањем дужине алкил ланца на N1 позицији имидазолијумовог прстена се повећава се величина односно слободна запремина (енг. free volume) молекула ЈТ. Ово повећање има за последицу дисперзију наелектривања локализованог на катјону услед чега се смањује површински напон јонске течности. Површински напон јонске течности је

сразмеран јачини интеракције између њених конституената. Дакле интеракција између катјона и анјона ЈТ слаби односно редукује се јачина водоничне везе између њих. Према томе, може се закључити да енергија формирања празнине (шупљине) потребне да се смести молекул раствора опада са повећањем дужине алкил ланца. Кулонове интеракције слабе што омогућава молекулима раствора да лакше приступе и интерагују са анјоном и катјоном јонске течности. Међутим, када је алкил низ дужи од хексила, кулонове и поларне интеракције у јонском пару нагло опадају док истовремено расту дисперзионе интеракције између јонских парова што за последицу има смањену вредност коефицијента расподеле. Дакле, расподела молекула боје између фаза ДВС зависи од јачине катјон-анјон интеракција.

3.3. Симултана екстракција пестицида различитих поларности применом ДВС базираних на јонским течностима

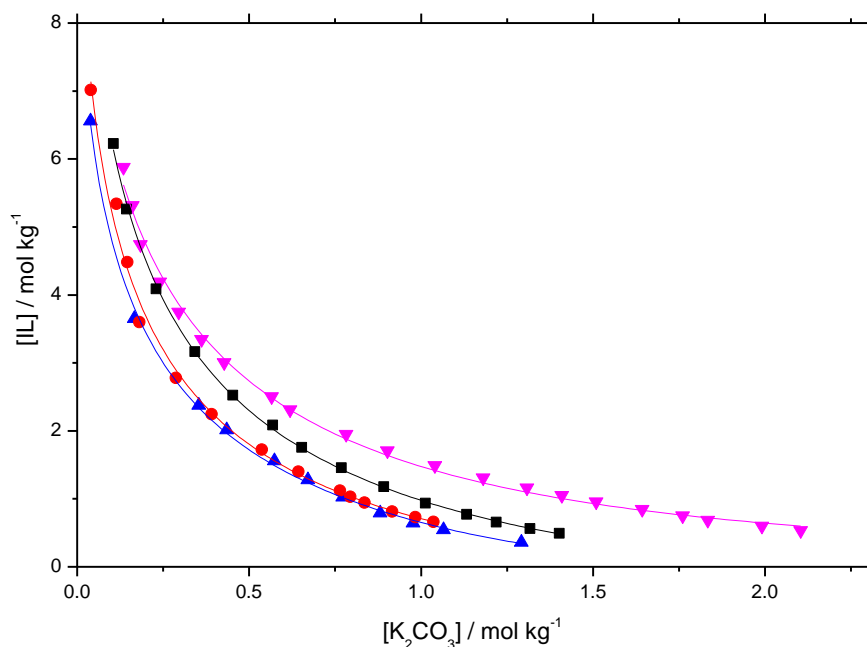
3.3.1. Одређивање течно-течне равнотеже ДВС

Фазни дијаграми. Одређена је течно-течна равнотежа за трокомпонентни систем (јонска течност + K_2CO_3 + вода) користећи “cloud-point” методу на температури 296 К и атмосферском притиску 0.1 МПа. Експериментално добијени масени удели ЈТ и калијум-карбоната, дати су у Прилогу В (табела В2). За испитивање су одабране четири јонске течности: 1-бутил-3-метилимидазолијум дицијанамид [bmim][DCA], 1-бутил-1-метилпиролидинијум [bmpyr][DCA] дицијанамид, 1-бутил-3-етилимидазолијум дицијанамид [beim][DCA] и 1-бутил-3-метилимидазолијум бромид [beim][Br]. Резултати су фитовани на основу Мерчукове једначине (једначина б) а регресиони параметри једначине су дати у табели 14.

Табела 14. Параметри једначине X на основу које су фитовани експериментално добијени подаци фазног дијаграма за систем {IL + K_2CO_3 + H_2O }, стандардна грешка (σ) и коефицијент корелације (R^2)

ЈТ	$A \pm \sigma$	$B \pm \sigma$	$C \pm \sigma$	R^2
[bmim][DCA]	88.38±1.02	-0.377±0.006	(1.89 ± 0.07) 10 ⁻⁴	0.9995
[bmpyr][DCA]	84.50±2.35	-0.391±0.020	(2.89±0.42) 10 ⁻⁴	0.9949
[beim][DCA]	77.37±1.07	-0.367±0.009	(3.14±0.18) 10 ⁻⁴	0.9989
[beim][Br]	88.14±0.58	-0.319±0.159	(4.91±0.16) 10 ⁻⁵	0.9997

На слици 47 приказани су фазни дијаграми система {IL + K_2CO_3 + H_2O } односно експериментално одређене границе растворљивости. Што је бинодала ближа ординати односно што је област немешљивости већа то је потребна мања количина космоотропне соли да би се формирао бифазни водени систем. На основу окарактерисане термодинамичке равнотеже може се закључити да способност јонских течности за грађење бифазних система прати следећи низ: [beim][DCA] > [bmpyr][DCA] > [bmim][DCA] > [beim][Br].



Слика 45. Фазни дијаграм система {ЈТ + неорганска со +H₂O} на $T = 296$ К и атмосферском притиску ($p = 0.1$ МПа): ▲ [beim][DCA], ● [bmpyr][DCA], ■ [bmim][DCA], ▼ [beim][Br].

Са слике се може уочити значајан утицај анјона јонске течности на формирање двофазног воденог система. Јонске течности са дицијанамидним анјоном су знатно хидрофобније у односу на оне са бромидним анјоном, па према томе бивају лакше исољене односно двофазни регион им је много шири, у конкретном случају је [beim][DCA] \gg [beim][Br]. Наиме, водоничне везе између имидазолијумовог катјона и дицијанмида су много јаче него у случају кад је анјон бромид. Последица тога је да су катјон-анјон интеракције много јаче код [beim][DCA] па је самим тим солватација односно интеракција са молекулима воде знатно слабија.

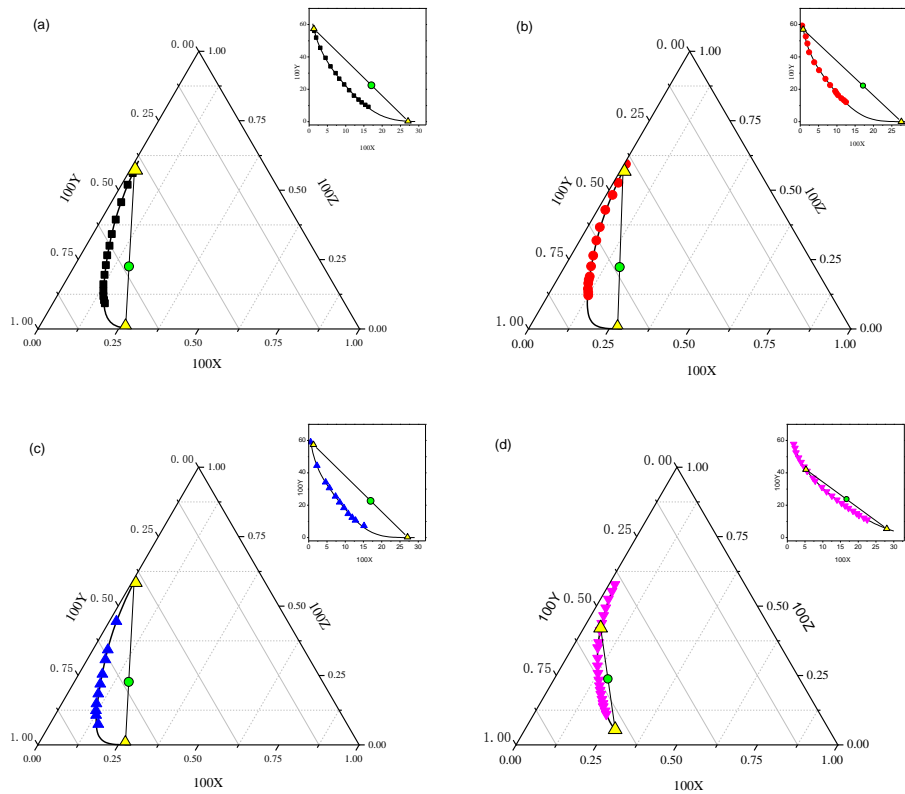
Криве растворљивости за [bmim][DCA] и [bmpyr][DCA] се налазе јако близу међусобно. “Salting-in” ефекат при грађењу ДВС зависи и од катјона ЈТ односно од *дужине и структуре бочних алкил ланаца* и од *величине језгра*. Дате ЈТ имају исти анјон а петочлани прстенови који улазе у састав катјонског дела су супституисани истим алкил групама. Веома мала разлика у способности да награде ДВС са калијум-карбонатом је у вези са сличном моларном запремином катјонског дела јонских течности односно [bmim]⁺ и [bmpyr]⁺. Међутим, може се

уочити да је бинодала имидазолијумске ЈТ померена благо улево односно да има незнатно ширу бифазну област од [bmpyr][DCA], што се објашњава већим ентропијским доприносом услед стерског ефекта односно положаја алкил група.

Познавање термодинамичке фазне течно-течне равнотеже као њених параметара (дужине, нагиба и пресека везних линија са бинодалом) је неопходно при избору и пројектовању било ког екстракционог процеса како би се дефинисали адекватни процесни услови у реалном случају. У табели 15 су сумирани резултати који се односе на везне линије а на слици 48 су дати трокомпоненти дијаграми ДВС система испитиваних јонских течности.

Табела 15. Експерименталне вредности масених удела у полазној смеши, ЈТ-фази и K_2PO_4 -фази за систем {ЈТ + K_2CO_3 + H_2O } на температури 296 К и атмосферском притиску, као и дужине везних линија (ДВЛ) и њихов нагиб (S).

ЈТ	Укупна смеша		ЈТ-фаза		K_2CO_3 -фаза		100 TLL	Нагиб
	100 X	100 Y	100 X	100 Y	100 X	100 Y		
[bmim][DCA]	17.08	22.48	1.30	57.45	27.08	0.29	62.71	-2.22
[bmpyr][DCA]	17.16	22.29	0.831	57.04	27.62	0.02	62.99	-2.13
[beim][DCA]	16.99	22.66	0.561	58.76	27.22	0.02	60.01	-2.32
[beim][Br]	16.69	23.76	5.267	42.09	28.06	5.50	43.10	-1.61



Слика 46. Трокомпонентни фазни дијаграми за систем $\{JT + K_2CO_4 + H_2O\}$ на $T = 296$ К и атмосферском притиску, експериментално одређене везне линије и састав ДВС на којем је рађена екстракција пестицида: ▲ [beim][DCA], ● [bmpyr][DCA], ■ [bmim][DCA], ▼ [beim][Br].

3.3.2. Екстракција пестицида применом ДВС

Помоћу окарактерисаних бифазних водених система на бази јонских течности ([beim][DCA], [bmpyr][DCA], [bmim][DCA], [beim][Br]) и калијум-карбоната испитана је екстракција пет пестицида који припадају различитим хемијским класама и чије се поларности разликују. Имидаклоприд и ацетамиприд су инсектициди који припадају групи неоникотиноида, симазин и линурон су хербициди из групе триазина и фенилуреа, респективно и тебуфенозид припада класи диацилхидразинских инсектицида. На основу одређених дијаграма одабрани су адекватни састави ДВС за екстракцију пестицида. Под тиме се подразумева исти састав за све испитиване системе чије су координате на дијаграму у немешљивој области, што је веома битно при међусобном поређењу екстракционих потенцијала различитих ДВС. Направљена је серија бифазних

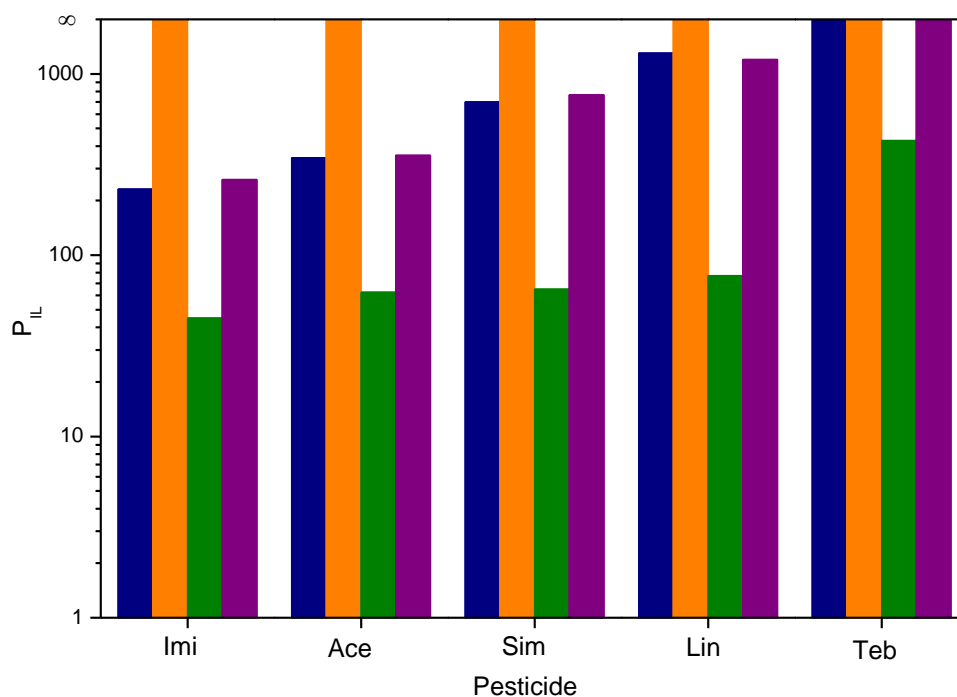
трокомпонентних система састава 22% ЈТ, 17% калијум-карбоната и 61% воденог раствора пестицида концентрације 100 mg/L (осим у случају симазина где је концентрација X). Након што је термодинамичка равнотежа постигнута (након 2h) фазе су раздвојене, а квантитативни састав пестицида у горњој и доњој фази је анализиран уз помоћ течне хроматографије.

Хемијске структуре, киселинско базне константе и вредности логаритама расподеле у систему октанол/вода $\log K_{o/w}$ (на рН вредностима 6 и 11) су дати у Табели 16. Дате физичкохемијске константе су израчунате употребом програма ACD/Labs PhysChem Suite v. 12. Пестициди се на основу вредности $\log K_{o/w}$ могу поделити у три групе: поларни са $\log K_{o/w} < 1$ (имидаклоприд); средње поларни, $1 < \log P_{o/w} < 2$ (ацетамиприд) и неполарни пестициди код којих је $\log P_{o/w} > 2$ (симазин, линурон и тебуфенозид).

Табела 16. Хемијске структуре, киселинско базне константе и вредности логаритама расподеле пестицида у систему октанол/вода $\log K_{o/w}$ и у ДВС са ЈТ

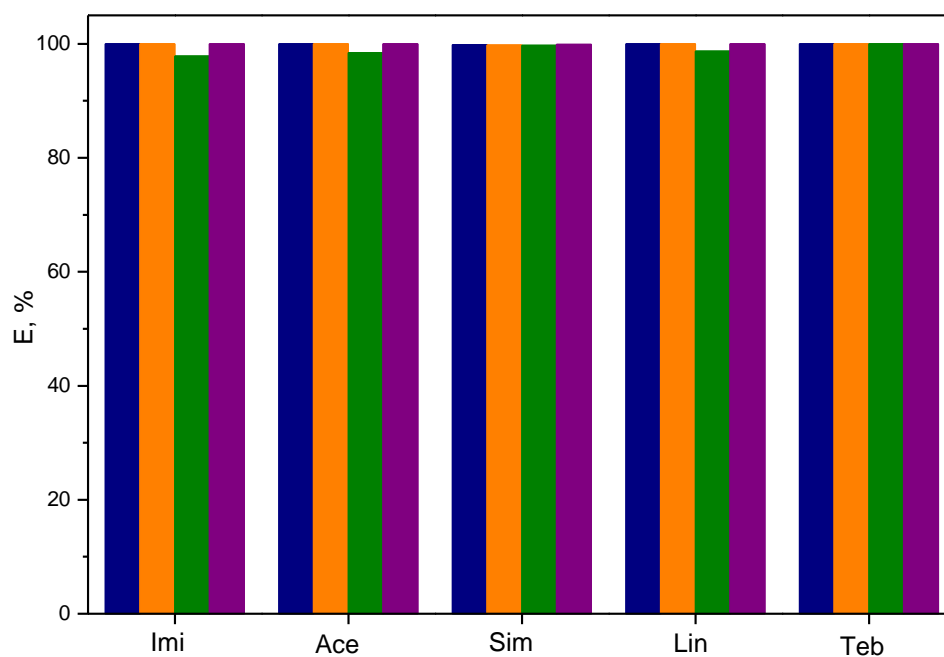
Пестициди	Структура	¹ pK _a	² logK _{ow}	LogK _{IL}					
				[bmim] [DCA]	[beim] [DCA]	[bmpyr] [DCA]	[beim] [Br]	[hmim] [NTf ₂] ³	[hmim] [NTf ₂] + K ₂ CO ₃
Имид		11.2	0.46	2.36	∞	2.84	1.65	1.58	1.55
Ацет		0.7	1.55	2.54	∞	2.55	1.79	1.60	1.56
Сим		1.62	2.28	2.85	∞	2.86	1.81	–	2.05
Лин		12.13	3.12/ 3.09	3.07	∞	3.15	1.88	3.25	3.08
Теб		10.89	4.38/ 3.97	∞	∞	∞	2.63	4.60	∞

Израчунати су коефицијенти расподеле и ефикасности екстракције пестицида у различитим ДВС а резултати су графички приказани на слици 47.



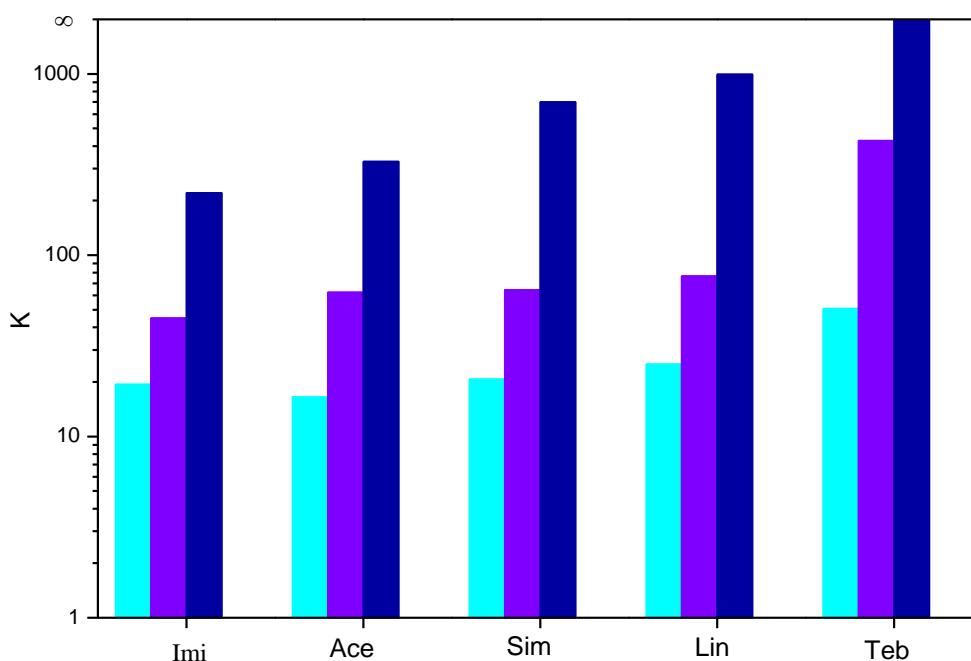
Слика 47. Коefицијент расподеле пестицида: (плава) [bmim][DCA], (наранџаста) [beim][DCA], (маслинасто зелена) [beim][Br] и (љубичаста) [bmprgr][DCA]. Састав ДВС на којима је вршена екстракција: 22% ЈТ, 17% K_2CO_3 ; укупна запремина ДВС 0.6 cm^3 , температура $296 \pm 1 \text{ K}$

Када је вредност коefицијента расподеле престављена симболом ∞ значи да он има бесконачну вредност односно да је концентрација у доњој (K_2CO_3 -фази) испод лимита детекције хроматографског уређаја. Са слике се уочава да су највеће вредности K добијене за ДВС који је базиран на [beim][DCA] и да четири од пет пестицида се потпуно екстрахују у ЈТ-фазу. Велике вредности партиционих коefицијента (већи од 200) су добијене и за бифазне системе са [bmim][DCA] и [bmprgr][DCA]. У случају бифазног система [beim][Br]/ K_2CO_3 су нешто ниже вредности за K за све пестициде (осим тебуфенозида) што се може објаснити релативном расподелом јонске течности између фаза. Наиме, када се обрати пажња на везну линију (нагиб и пресек са бинодалом) за ДВС са [beim][Br] која пролази кроз тачку чије су координате одабране за екстракцију пестицида, уочавамо да доња фаза садржи око 5% јонске течности.



Слика 48. Ефикасност екстракције пестицида: (плава) [bmim][DCA], (наранџаста) [beim][DCA], (маслинасто зелена) [beim][Br] и (љубичаста) [bmpryr][DCA].

На слици 48 су представљене ефикасности екстракције пестицида E , израчунате на основу једначине 14. Приказан је утицај ЈТ на ефикасност екстракције под истим условима екстракције (22% ЈТ и 17% K_2CO_3) и уочава се потпуна екстракција ($E=100\%$) није постигнута само у случају када је коефицијент екстракције мањи од 100.



Слика 49. Коefицијент екстракције испитиваних пестицида за ДВС {[beim][Br] + K₂CO₃ + H₂O} на 296 К који садржи 22% [beim][Br] и различити удео неорганске соли: (светло плава) 14% K₂CO₃, (љубичаста) 17% K₂CO₃ и (тамно плава) 21% K₂CO₃.

На слици 49 је представљен утицај масеног удела неорганске соли у укупном саставу ДВС на коefицијент расподеле пестицида у случају [beim][Br]/K₂CO₃. Јасно се уочава да са повећањем концентрације соли вредност К значајно расте. Наиме са порастом концентрације K₂CO₃ расте дужина везне линије за ДВС а истовремено опада масени удео јонске течности у доњој K₂CO₃-фази. Последица тога је да значајно мање пестицида заостаје у доњој фази па се самим тим коefицијент расподеле повећава. Међутим и када је укупни масени удео неорганске соли у ДВС [beim][Br]/K₂CO₃ једнак 21% вредност коefицијента К је и даље значајно мања у поређењу са ДВС базираним на [beim][DCA] са масеним уделом карбоната од 17%.

Поређењем израчунатих логаритама коefицијента расподеле пестицида за ДВС (logK_{ГТ}) и у систему октанол/вода (logK_{о/w}) уочава се сличан тренд повећања њихових вредности са порастом хидрофобности пестицида. Хидрофилнија односно једињења са нижим logK_{о/w} (ацетамиприд и имидаклоприд) се потпуно

екстрахују у ЈТ-фазу у систему [beim][DCA] када је $\log K_{\text{Л}} = \infty$ док је у осталим ДВС та вредност значајно мања. Дакле, уз помоћ бифазног система [beim][DCA]/ K_2CO_3 се постиже потпуна екстракција пестицида различите поларности (од веома хидрофилних до веома хидрофобних) у једном кораку. Према томе, ови системи поседују изузетан потенцијал за примену у области заштите животне средине за успешно, брзо и једноставно уклањање пестицида из реалних узорака односно за пречишћавање индустријских отпадних вода.

3.3.3. Рачунарске симулације екстракције пестицида

У циљу бољег разумевања екстракције пестицида применом ДВС са ЈТ односно везе између поларности пестицида, ефикасности екстракције и способности ЈТ да индукују ДВС урађене су ДФТ калкулације. На основу оптимизованих структура израчунат је број нековалентних интеракција (НКИ) које се образују између молекула пестицида и јонских течности, као и вредности енергија веза, Табела 17. На сликама 53 и 54 приказан је начин њиховог повезивања. На основу вредности датих у Табели 17 се може лако закључити да [beim][DCA] остварује најснажније интеракције са имидаклопридом и ацетомипридом, што је свакако један од разлога за њихову ефикасну екстракцију из водене средине.

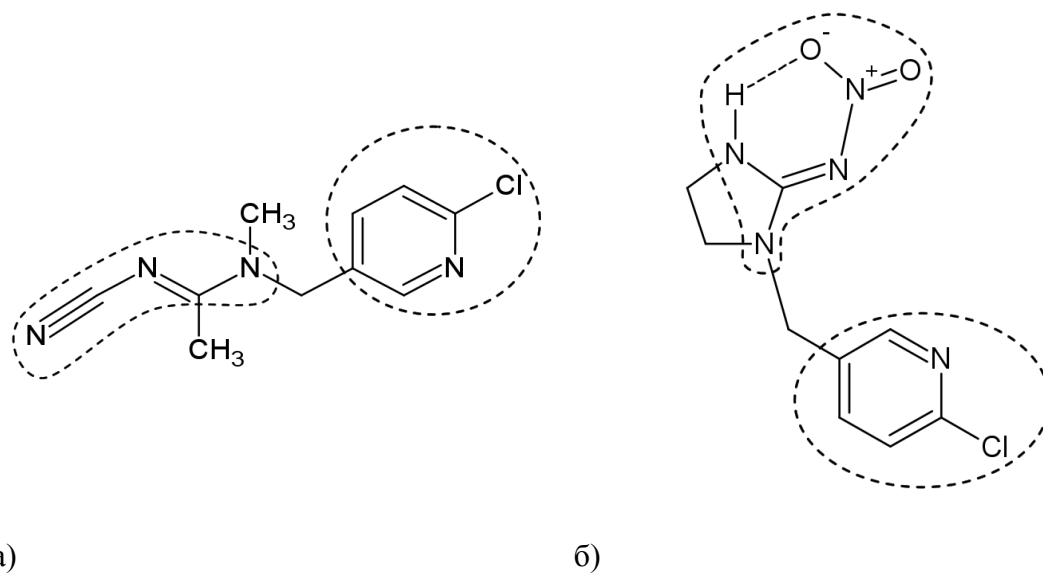
Табела 17. Израчунате вредности енергија веза ($E_{\text{вез}}$) и броја нековалентних интеракција између испитиваних пестицида и јонских течности

	$E_{\text{вез}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)				
	[bmim][DCA]	[beim][DCA]	[bmpyr][DCA]	[beim][Br]	[hmim][NTf ₂]
Имид	-50.61	-85.36	-46.23	-28.33	-51.35
Ацет	-57.04	-129.66	-52.04	-29.59	-55.23
број нековалентних интеракција					
Имид	9	10	20	14	15
Ацет	8	13	10	14	14

Међутим, структурно слична ЈТ, [bmim][DCA], која садржи бочни ланац краћи само за једну $-\text{CH}_2$ групу има значајно нижу вредност $\log K_{\text{Л}}$. Да бисмо објаснили утицај етил групе на $\log K_{\text{Л}}$, оптимизоване структуре су подвргнуте додатном испитивању, при чему су на основу квантно-механичких модела израчунате

хидрофилне површине молекула пестицида пре и након остваривања интеракција са испитиваном јонском течношћу, табела 18. Ефикасност екстракције неког молекула из водене средине зависи од тога колико се ефикасно ЈТ може везати за хидрофилне центре и властитим јонима замени молекуле воде.

Наиме, оба молекула испитиваних пестицида (Имид и Ацет) имају у структури π -супституисану хлоропиридилну групу која је преко С-атома на бененовом прстену повезана са остатком молекула. Поменути атом угљеника је sp^3 хибридуисан и онемогућава потпуну делокализацију π -електрона кроз цео молекул, односно раздваја делове молекула са делокализованим системима, слика 50. Код имидаклоприда је бензенски С-атом преко имидазоловог прстена и имино групе повезан са изразито поларном $-NO_2$ групом, док је код ацетамиприда преко амино и имино групе повезан са $-C\equiv N$ групом.



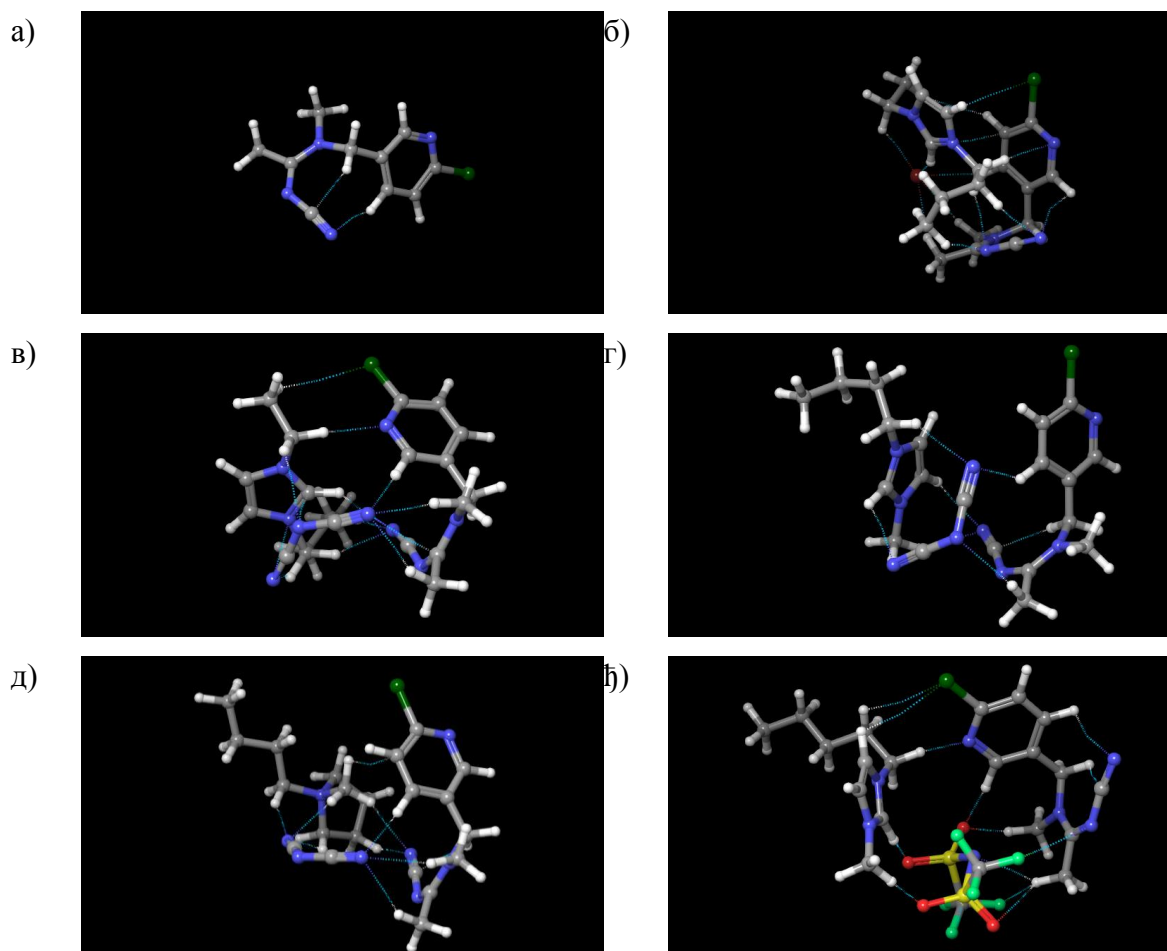
Слика 50. Шематски приказ хидрофилних делова молекула пестицида: а) ацетамиприд; б) имидаклоприд

Нитрилна (Ацет) и нитро група (Имид) представљају најхидрофилније делове пестицида, док други центар хидрофилности код оба молекула представљају С1 и N атом из хлоропиридил групе.

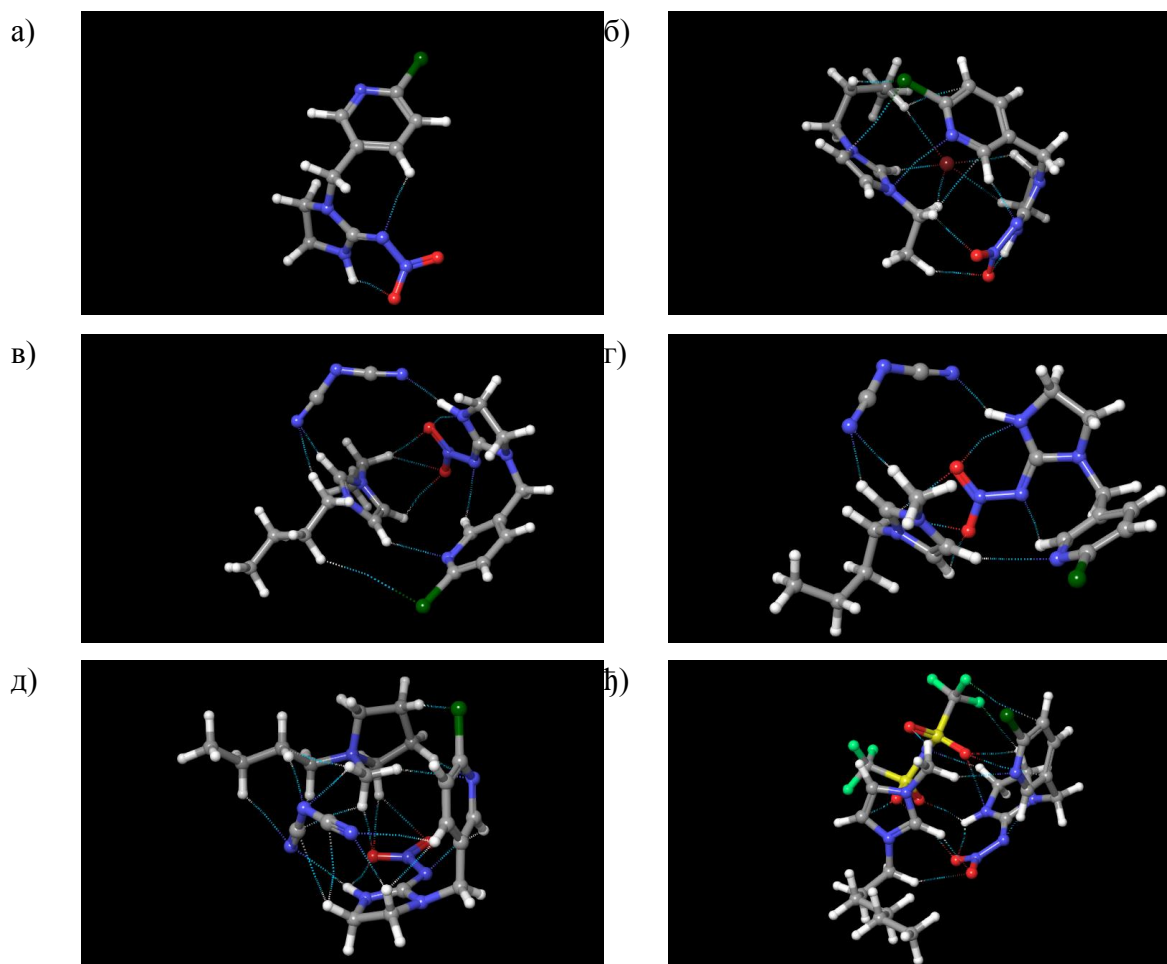
Табела 18. Израчунати проценти хидрофилних површина имидаклоприда и ацетамиприда без и у присуству ЈТ

Пестицид	без ЈТ	[bmim][DCA]	[beim][DCA]	[beim][Br]
Имид	6.20	1.71	0	8.95
Ацет	7.55	1.28	0	7.48

На сликама 51б, 51в и 52б, 52в се види да етил група из [beim]⁺ катјона остварује нековалентне интеракције са нитрилном групом из Ацет и са нитро групом из Имид, али и са N и Cl атомима из хлоропиридилних група оба молекула.



Слика 51. Приказ нековалентних интеракција ацетамиприда а) Ацет; б) [beim][Br]+Ацет; в) [beim][DCA]+Ацет; г) [bmim][DCA]+Ацет; д) [bmpyr][DCA]+Ацет; е) [hmim][NTf₂]+Ацет



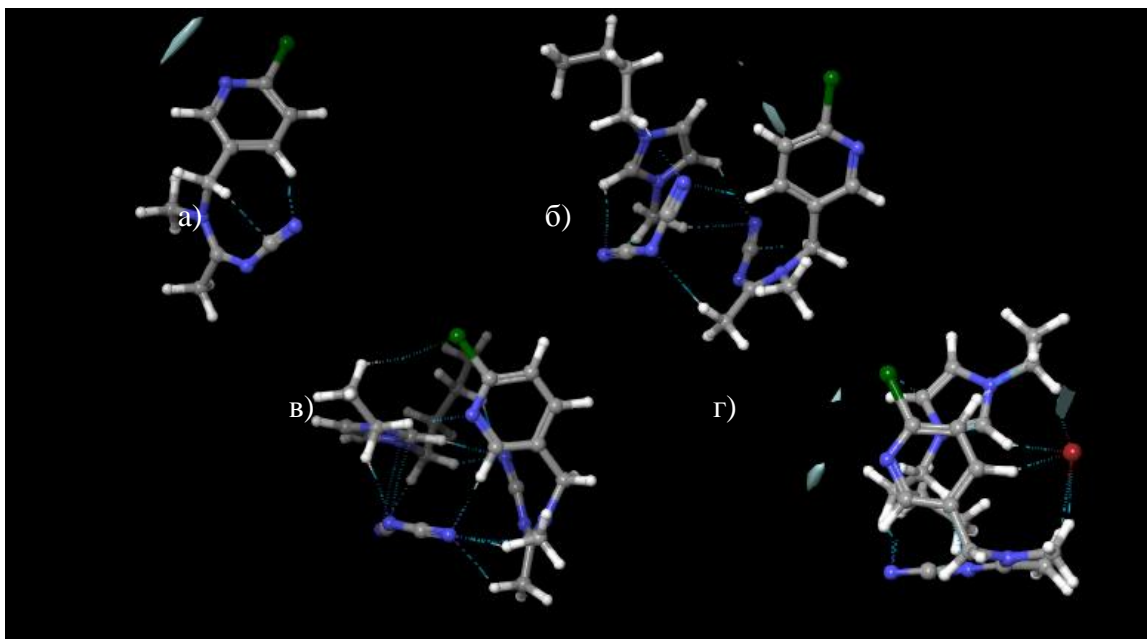
Слика 52. Приказ нековалентних интеракција имидаклоприда а) Имид; б) [beim][Br]⁺ Имид; в) [beim][DCA]⁺ Имид; г) [bmim][DCA]⁺ Имид; д) [bmpyr][DCA]⁺ Имид; ж) [hmim][NTf₂]⁺ Имид

Насупрот томе катјон [bmim]⁺ слике 51г и 52 г не остварује ни једну нековалентну интеракцију са N и Cl атомима у случају Ацет, и само једну са N атомом у случају Имид. Управо ове интеракције хидрофобних алкил низова са хлоропиридилном групом смањују њену хидрофилност и омогућавају веће екстракционе способности [beim]⁺ у односу на [bmim]⁺. У Табели 18 су дати израчунати проценти хидрофилне површине молекула пестицида који потичу од присуства хлоропиридил групе, пре и после везивања ЈТ за пестициде и из којих се може закључити да након везивања [beim][DCA] проценат хидрофилне површине хлоропиридил групе пада на 0, док у случају [bmim][DCA] око 1% хидрофилне површине остаје.

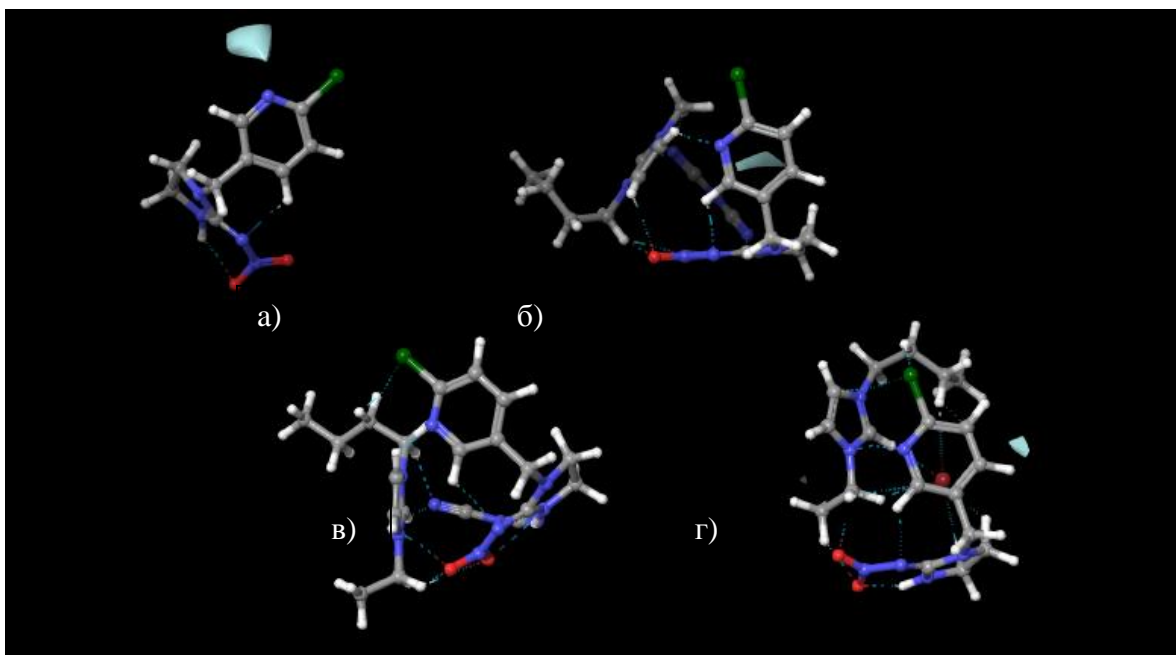
Табела 19. Процентуално смањење хидрофилних површина имидаклоприда и ацетамиприда у присуству ЈТ

Пестицид	[bmim][DCA]	[beim][DCA]	[beim][Br]
Имид	72.42	100	-44.35
Ацет	83.05	100	0.93

Међутим, уколико се DCA ањон замени са Br⁻ ефикасност екстракције значајно опада иако [beim⁺] катјон у случају оба пестицида образује нековалентне интеракције са Cl и N атомима из хлоропиридил група (Слика 53 и 54). Међутим, из Табеле 19 се види да се проценат хидрофилне површине која потиче од хлоропиридил групе након везивања [beim][Br] незантно смањују у случају Ацет или чак повећава код Имид, у односу на слободне пестициде што резултује ниском вредношћу LogK_{ил}. Исто тако супституција DCA са Br јоном вишеструко умањује и вредности енергија веза, табела 19. Према томе, на ефикасност екстракције хидрофилних молекула из воде симбиотички утичу и катјон и ањон ЈТ и вредности параметра које се могу добити ДФТ калкулацијама, попут енергије везе и процентуалног смањења хидрофилне површине могу бити путоказ ка избору ЈТ у сврху екстракције.



Слика 53. Приказ хидрофобних површина: а) Ace; б) [bmim][DCA]+Ace; в) [beim][DCA]+Ace; г) [beim][Br]+Ace



Слика 54. Приказ хидрофилних површина: а) Imi; б) [bmim][DCA]+Imi; в) [beim][DCA]+Imi; д) [beim][Br]+Imi

3.4. Симетричне јонске течности - утицај на поларност, грађење ДВС и екстракцију изабраних боја

3.4.1. Одређивање течно-течне равнотеже ДВС

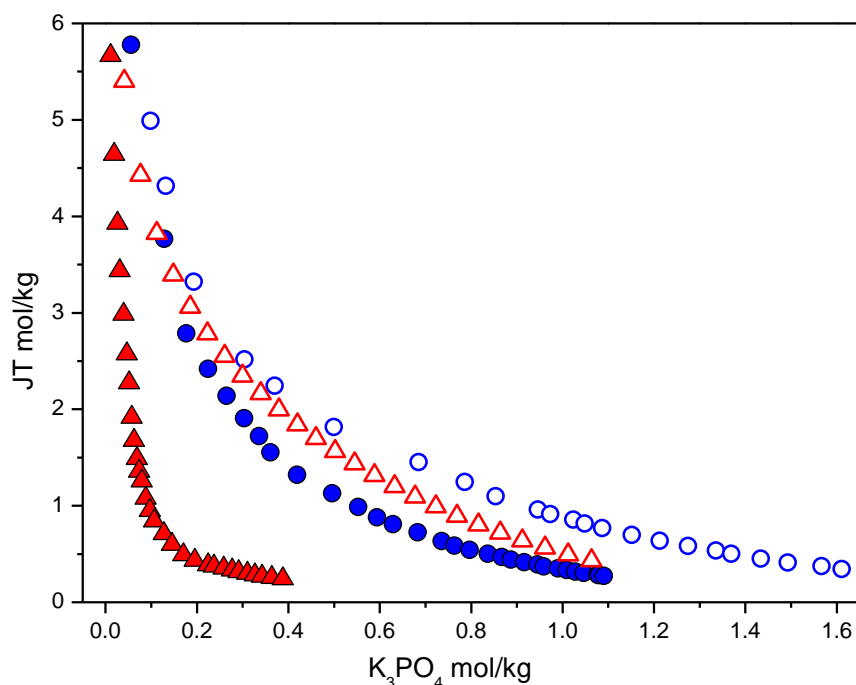
Одређене су бинодалне криве за ДВС који се састоје од 1,3 диалкилимидазолијум ЈТ чији бочни алкил ланци имају једнак број метиленских група на N1 и N3 позицији на имидазолијумовом прстену. Као “salting-out” агенс употребљена је неорганска со калијум-фосфат. Фазни дијаграми су одређени методом титрације до тачке замућења на температури 296 К и атмосферском притиску 0.1 МПа. Експериментално одређени масени удели трокомпонентне смеше дати су у Прилогу В, табела В3. Подаци су фитовани на основу Мерчукове једначине (једначина 6), а вредности параметра једначине А, В и С за испитиване јонске течности су дате у табели 20. Високи коефицијенти корелације ($R^2 \geq 0.09971$) и мале стандардне грешке за све испитиване ДВС показују да Мерчукова једначина одговарајућа за фитовање експерименталних података.

Табела 20. Параметри једначине 1 на основу које су фитовани експериментално добијени подаци фазног дијаграма за систем {ЈТ + K_3PO_4 + H_2O }, стандардна грешка (σ) и коефицијент корелације (R^2).

ЈТ	$A \pm \sigma$	$B \pm \sigma$	$C \pm \sigma$	R^2
[bbim][DCA]	118.98±2.27	-1.255±0.021	(-9.74 ± 2.30) 10 ⁻⁴	0.9971
[eeim][DCA]	67.182±0.535	-0.306±0.005	(1.41±0.05) 10 ⁻⁴	0.9990
[bbim][Br]	98.004±1.27	-0.435±0.006	(1.28±0.05) 10 ⁻⁴	0.9989
[eeim][Br]	85.40±1.24	-0.359±0.075	(4.26±0.30) 10 ⁻⁵	0.9984

На слици 57 су приказане криве растворљивости система {IL + K_3PO_4 + H_2O }. Способност јонских течности да индукују ДВС са K_3PO_4 опада у низу: [bbim][DCA] > [bbim][Br] > [eeim][DCA] > [eeim][Br]. На слици 57 се уочава да ДВС на бази [bbim][DCA]/ K_3PO_4 поседује највећу бифазну област, бинодала је веома близу координатних оса дијаграма што значи да [bbim][DCA] изузетно лако бива изољена фосфатима. Наиме, само око 1.55% K_3PO_4 је потребно да би се наградио бифазни систем са 25% [bbim][DCA] и ~73% воде. Када се овај резултат упореди са досадашњим истраживањима ДВС базираних на ЈТ, може се закључити да је способност [bbim][DCA] да формира двофазни систем највећа у поређењу са свим осталим имидазолијумовим ЈТ односно потребно је најмање

неорганске соли да би се наградили две фазе [85,86]. Са аспекта дизајнирања и оптимизације процеса екстракције за примену ДВС са ЈТ за третман токсичних хемикалија из отпадних вода то је веома битан фактор. Састав ДВС {[bbim][DCA] / K₃PO₄} се може подесити тако да вода чини преко 80% масеног удела смеше што је са аспекта зелене хемије и употребе нешкодљивих растварача при дизајну иновативних одрживих процеса сепарације високе ефикасности од великог значаја за решавање проблема загађености.

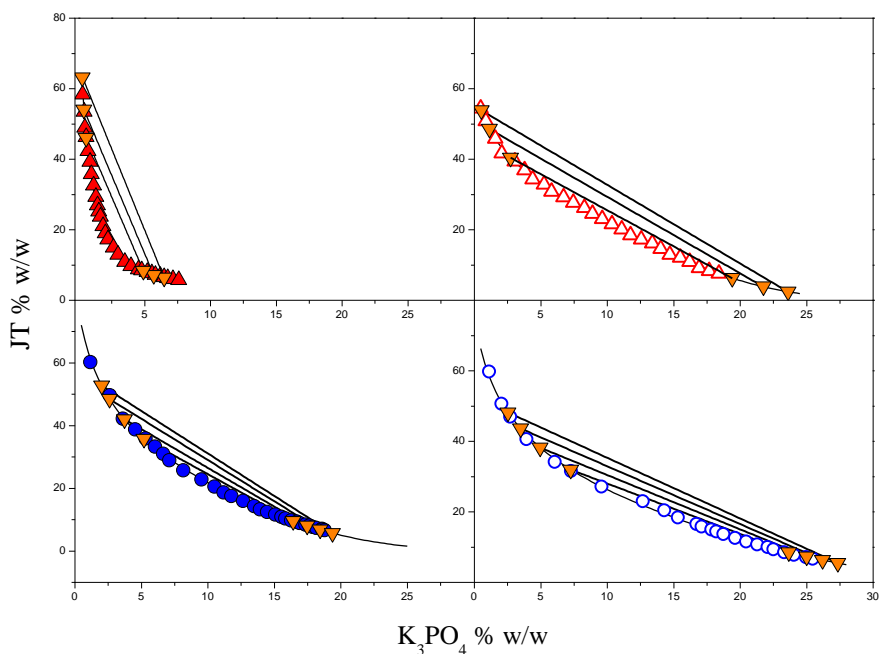


Слика 55. Фазни дијаграм система {JT + K₃PO₄ + H₂O} на $T = 296$ К и атмосферском притиску ($p = 0.1$ МПа): ▲ [bbim][DCA], ● [bbim][Br], △ [eeim][DCA], ○ [eeim][Br].

Са слике 55 се уочава да је утицај и катјона и анјона ЈТ на грађење ДВС веома изражен. Наиме, поређењем бинодала види се да је разлика између ЈТ са [bbim]⁺ катјоном значајније већа од разлике између [eeim]⁺. Као што је већ речено, ЈТ са [DCA]⁻ анјоном су знатно хидрофобније у односу на оне са [Br]⁻ због јачих водоничних веза које остварују са катјоном па према томе бивају генерално лакше исољене. Лошој солватацији [bbim][DCA] такође доприноси и број метиленских група у бочним алкил ланцима односно две бутил-групе везане за азотове атоме на положајима N-1 и N-3 у имидазолу прстену. Дакле, хидрофобност

[bbim][DCA] је услед алкил група битно повећана али је она растворна у води за разлику од [heim][DCA] која има једнак број метиленских група али је ипак нерастворна у води.

ЈТ са [eeim]⁺ катјоном су хидрофилније односно бивају боље солватисане па су самим тим у равноправнијем положају при надметању за молекуле воде са фосфатима. Према томе, бифазна област им је смањена и потребно је више фосфата да би се исолиле и формирале ДВС.



Слика 56. Фазни дијаграми ДВС {JT + K₃PO₄ + H₂O} са експериментално одређеним везним линијама ▲ [bbim][DCA], ● [bbim][Br], ▲ [eeim][DCA], ○ [eeim][Br].

На слици 56 су приказани дијаграми ДВС на којима је концентрација конституената, ЈТ и неорганске соли, дата у масеним процентима. На дијаграмима су представљене и везне линије система, а резултати процентних састава горње (ЈТ-фазе) и доње (K₃PO₄-фазе) су сумирани у табели 21, заједно са дужинама везних линија и укупним саставима ДВС смеша. На основу нагиба везних линија датих у табели 21, види се да су они за један ДВС систем за различите саставе укупних смеша прилично блиских вредности, па се генерално може сматрати да су везне линије паралелне.

Табела 21. Експерименталне вредности масених удела у полазној смеши, ЈТ-фази и K_3PO_4 -фази за систем $\{\text{JT}(\text{Y}) + \text{K}_3\text{PO}_4(\text{X}) + \text{H}_2\text{O}\}$ на температури 296 К и атмосферском притиску, као и дужине везних линија (TLL) и њихов нагиб (S)

Полазна смеша		ЈТ-фаза		K ₃ PO ₄ -фаза		100TLL	S
100Y	100X	100Y	100X	100Y	100X		
{[bbim][DCA] + K₃PO₄ + H₂O}							
20.85	15.00	63.17	0.26	6.34	6.50	57.17	-8.69
22.44	15.17	53.99	0.40	7.13	5.70	47.16	-8.85
24.11	15.36	46.02	0.57	8.26	4.92	38.01	-9.18
{[bbim][Br] + K₃PO₄ + H₂O}							
22.49	10.85	35.68	5.2	9.53	16.43	28.46	-2.33
23.16	11.37	41.96	3.74	8.02	17.48	36.62	-2.47
23.96	11.91	48.45	2.61	6.76	18.46	44.60	-2.63
24.79	12.33	52.71	2.02	5.69	19.38	50.12	-2.71
{[eeim][DCA] + K₃PO₄ + H₂O}							
29.31	11.55	53.84	0.53	2.43	23.61	74.74	-2.05
26.41	11.33	48.54	1.14	3.87	21.77	65.14	-2.17
23.32	11.00	40.33	2.73	6.3	19.41	45.99	-2.23
{[eeim][Br] + K₃PO₄ + H₂O}							
20.85	15.00	31.9	7.27	8.47	23.66	28.59	-1.43
22.44	15.17	38.14	4.97	7.27	25.02	36.81	-1.54
24.11	15.36	43.57	3.49	6.30	26.22	43.65	-1.64
25.77	15.55	48.12	2.55	5.46	27.35	49.34	-1.72

3.4.2. Примена ДВС новосинтетисаних ЈТ за екстракцију боја ОИ и РБПР

Након одређивања фазних дијаграма ДВС са ЈТ ([bbim][DCA] [bbim][Br] [eeim][DCA] и [eeim][Br]) и фосфатима изабрани су оптимални услови за процес екстракције боја (ОИ и РБПР). Најпре је направљена серија бифазних система састава 30% ЈТ, 10% K_3PO_4 и 60% воденог раствора боје (концентрације 1000 mg/L). Након постизања термодинамичке равнотеже (после ~ 2h), систем је центрифугиран и фазе су пажљиво одвојене. Концентрација боја у обе фазе је одређена спектрофотометријски и израчунати екстракциони параметри (К и ЕЕ). У табели 22. су дате вредности коефицијената расподеле и ефикасности екстракције, а ови параметри су графички приказани на слици 58.

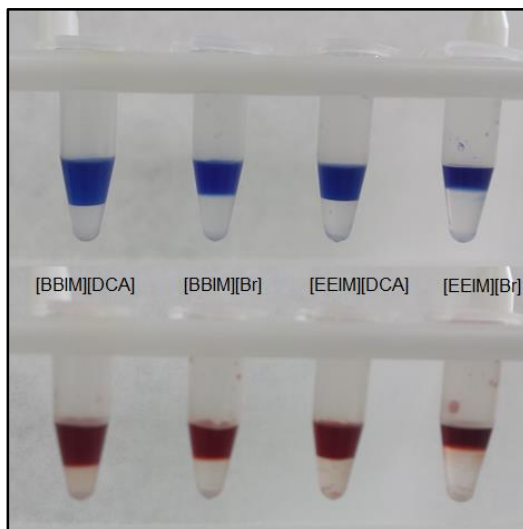
Табела 22. Параметри екстракције (К и ЕЕ) боја у различитим ДВС {ЈТ + K_3PO_4 + H_2O }

ЈТ	ОИ		РБПР	
	К	ЕЕ%	К	ЕЕ%
[bbim][DCA]	703.4	99.90	394.4	99.83
[bbim][Br]	444.8	99.66	281.9	99.47
[eeim][DCA]	416.9	99.59	218.1	99.23
[eeim][Br]	345.3	99.33	248.2	99.07

Процес расподеле молекула боје између фаза у ДВС, као што је поменуто, зависи од много фактора. У конкретном случају разматран је утицај структуре ЈТ и боја, док су остали параметри држани константним (рН, неорганска со и састав ДВС). У свим ДВС системима обе боје теже ка горњој ЈТ-фази, што се може закључити на основу веома високих вредности К, а визуелно се лако може уочити са слике 57.

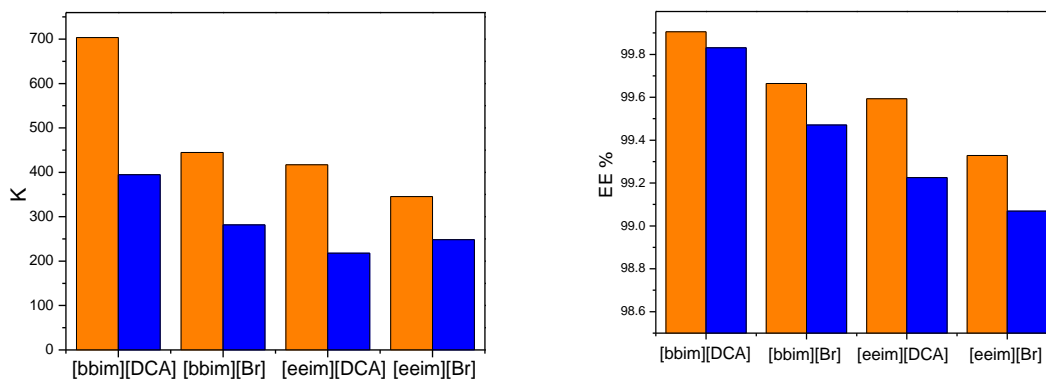
Табела 23. Израчунате вредности киселинских константи, коефицијенти расподеле у број донора и акцептора у водоничној вези код ОИ и РБПР

Једињење	¹ pKa1/pKa2	² logPow на рН~13	³ НВД	⁴ НВА
ОИ	-0.56	≈ -1.5	6	2
РБПР	-2.69	-2.95	5	13



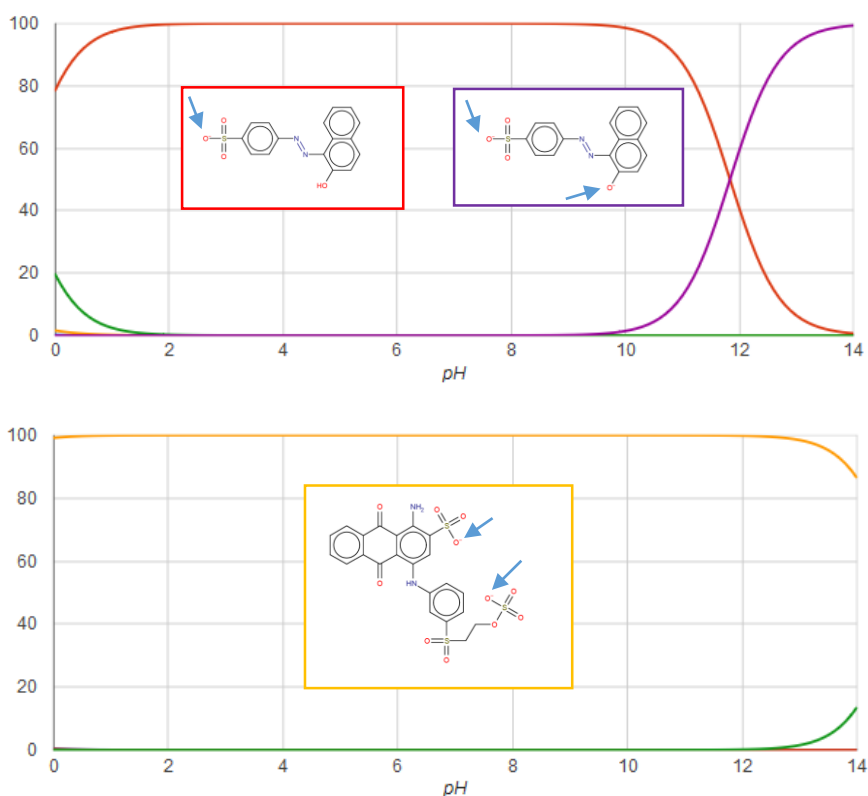
Слика 57. Визуелни приказ екстракције боја применом ДВС на бази ЈТ

Са графика на слици 60 се види да коефицијенти расподеле боја при датом саставу ДВС опадају у низу [bbim][DCA] > [bbim][Br] > [eeim][DCA] > [eeim][Br]. Највеће вредности К за ОИ и РБПР (703.5 и 394.4 редом) имају ДВС са [bbim][DCA] а најмање [eeim][Br] (345.3 и 248.2 редом).



Слика 58. Коефицијент расподеле боја у ДВС са јонским течностима: (наранџаста) ОИ; (плава) РБПР

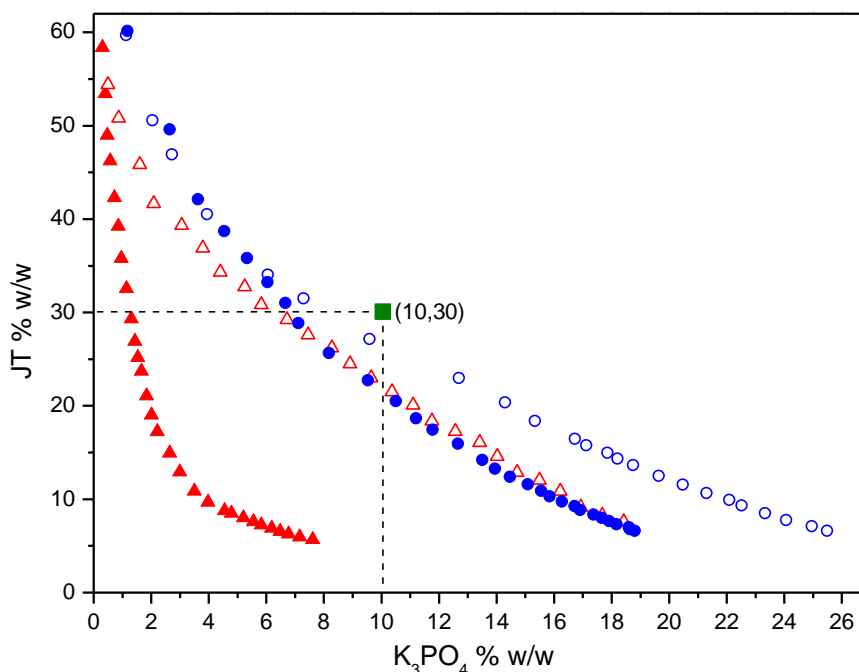
На основу дијаграма расподеле киселинско-базних парова (Слика 59) види се да се обе боје на рН вредностима већим од 12 налазе у негативно наелектрисаном облику. Из тога се може закључити да су кулонове интеракције доминантне и да играју битну улогу при расподели боја између фаза. Из табеле 23 и вредности коефицијента расподеле у систему октанол/вода на рН ≈ 12 закључује се да су обе боје хидрофилне с тим што РБПР има већу склоност ка воденој фази, односно хидрофилнија је од ОИ.



Слика 59. Дијаграми расподеле киселинско-базних парова ОИ и РБПР боја у зависности од рН

Хидрофилност/хидрофобност у случају ОИ и РБПР није доминантна карактеристика од које зависи расподела боја између фаза управо из разлога што ове боје нису неутралне у радној рН области. Из тог разлога, коефицијент екстракције није максималан код ДВС са [ееim][Br], која је најхидрофилнија међу испитиваним ЈТ. Међутим, хидрофилност свакако доприноси и утиче на процес екстракција боја у ДВС.

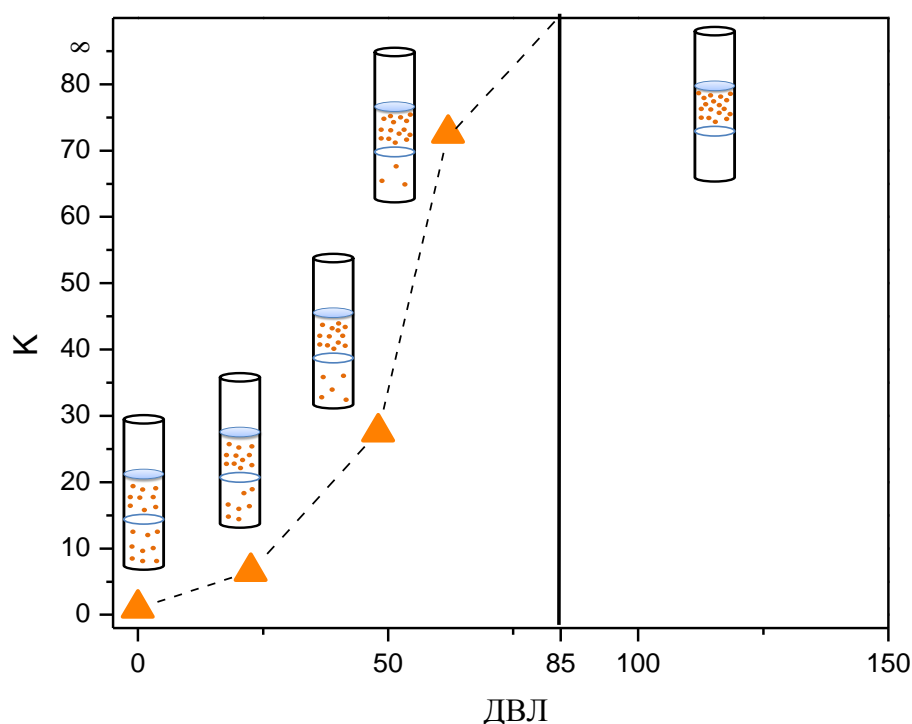
Треба поменути и да састав ДВС значајно утиче на расподелу боја преко ефекта исољавања од стране неорганске соли. Наиме, координате састава ДВС који је изабран за поређење екстракционих параметара се на фазном дијаграму у случају [bbim][DCA] налазе “дубоко” у бифазном региону где је исољавање значајно јаче, слика 60. Са друге стране, код [eeim][Br] тачка састава ДВС при екстракцији је у бифазној области али много ближе бинодали па ефекат исољавања није толико изражен. Зато су максимални коефицијенти расподеле боја код најхидрофобније ЈТ [bbim][DCA].



Слика 60. Фазни дијаграми ДВС {ЈТ + K_3PO_4 + H_2O } на $T = 296$ К и атмосферском притиску ($p = 0.1$ МПа): \blacktriangle [bbim][DCA], \bullet [bbim][Br], \triangle [eeim][DCA], \circ [eeim][Br] са приказаним саставом смеше ДВС на којој је рађена екстракција

Као што је у више наврата поменуто карактеризација фазних дијаграма обухвата и познавање нагиба и дужине везне линије (S и ДВЛ) је јако значајна када се ствари посматрају са аспекта оптимизације процеса екстракције. То је нарочито битно за примену ДВС у ширем смислу односно у индустријским процесима за третман отпадних вода. Из тог разлога показано је како се коефицијент екстракције ОП мења са дужином везне линије за ДВС {[bbim][DCA] + K_3PO_4 + H_2O }(Слика 61). ДВЛ је једнака нули када је састав горње и доње фазе ДВС једнак (критична тачка ДВС) и у том случају К има вредност 1. Са

повећањем ДВЛ коефицијент расподеле расте све док не достигне максималну вредност односно док концентрација боје у доњој фази не падне испод детекционог лимита спектрофотометра. Тада се узима да је K бесконачно (∞) и да је ефикасност екстракције максимална. У случају испитиваног ДВС вредност K достиже горњу границу при ДВЛ = 85. Овај податак је значајан при планирању услова екстракције и подешавању ДВС са најадекватнијим саставом, како би се постигла максимална ефикасност сепарационог процеса уз минималну употребу конститuentата ДВС, ЈТ и неорганске соли.



Слика 61. Промена K са ДВЛ у бифазном систему $\{[\text{bbim}][\text{DCA}] + \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}\}$

3.4.3. Поларност јонских течности

Поларност испитиваних јонских течности односно Камлет-Тафтови параметри поларности су одређени помоћу сета солватохромних боја (Рајхардове боје, 4-нитроанилина и N,N -диетил-4-нитроанилина). Сви спектри су снимани на температури 25°C и атмосферском притиску. Вредности Камлет-Тафтових параметара су приказани у табели 24.

Табела 24. Камлет-Тафтови параметри поларности новосинтетисаних и комерцијално доступних ЈТ као и одређених молекулских растварача

Јонска течност	Et(30)	π^*	α	β	Реф.
[bbim][DCA]	-	1.03	0.56	0.63	
[eeim][DCA]	-	1.05	0.64	0.65	
[bbim][Br]	-	1.08	0.54	0.79	
[eeim][Br]	-	1.11	0.63	0.81	
[C ₄ C ₁ im][BF ₄]	-	1.04	0.77	0.39	[131]
[C ₄ C ₁ C ₁ im][BF ₄]	-	1.08	0.39	0.36	[132]
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂]	-	0.90	0.72	0.24	[133]
[C ₄ C ₁ C ₁ im][NTf ₂]	-	1.02	0.26	0.38	[132]
вода	1.00	1.33	1.12	0.14	[134]
метанол	0.76	0.73	1.05	0.61	
ацетон	0.35	0.70	0.2	0.54	
дихлорометан	0.31	0.79	0.04	-0.01	
хексан	0.009	-0.12	0.07	0.04	[135]

Параметар π^* је одређен спектрофотометријским мерењем помераја апсорпционих максимума у спектру ДЕНА у ЈТ и израчунат на основу једначине 17. Као мера поларизабилности растварача π^* параметар потиче од π - π^* електронског прелаза ДЕНА, чија су стања (основно и побуђено) у различитој мери стабилизована у зависности од величине интеракције између ДЕНА и растварача односно ЈТ. Показано је да имидазолијумове ЈТ генерално имају веће π^* вредности у односу на ЈТ са пиридијумовим, пиролидинијумовим и фосфонијум групама. Разлог томе је већа поларизабилност имидазолијумовог прстена услед присуства великог перманентног дипола и делокализованог система. Што се тиче ањона ЈТ, на π^* параметар утиче пре свега његова величина и базност. [132] Анализом π^* параметара датих у Табели 24 уочава се да су вредности за ЈТ значајно веће у односу на молекулске раствараче пре свега услед јонског карактера ЈТ. Међусобним поређењем π^* вредности низа ЈТ уочава се да је разлика веома мала (вредности варирају за око 10%) јер највећи утицај на овај параметар има поларизабилност имидазолијумовог прстена. Повећањем дужине бочних алкил ланаца на катјону ЈТ незнатно се редукује вредност π^* параметара што је у сагласности са досадашњим истраживањима.

Камлет-Тафтов α параметар се односи на способност растварача да донира протон при грађењу водоничне везе са раствором. Његове вредности су израчунате на основу једначине 18 у којој фигуришу Рајхардова E_T скала (која укључује ефекте поларизабилности и способности растварача да донира протон) и π^* параметар чији се ефекта у једначини одузима (односно ефекат поларизабилности). Из тог разлога постоје неслагања међу научном заједницом око употребе овог параметра код дефинисања поларности јонских течности [132]. Наиме, док је E_T скала јединствена за било који растварач, π^* параметар зависи од избора солватохромне пробе што значајно утиче на вредност α параметра. Дакле, приликом коришћења Камлет-Тафтових скале а нарочито π^* и α параметара врло је битан избор раствора преко чијих апсорпционих трака пратимо утицај растварача.

Способност јонске течности да донира протон у водоничној вези са растварачем примарно зависи од природе катјона ЈТ док ањон има секундарни утицај [132]. α параметри јонских течности чији катјони садрже хидроксилну групу имају значајно више вредности у поређењу са ЈТ без -ОН групе. Из табеле 24 се уочава да испитивани низ ЈТ има веће α вредности у односу на молекулске раствараче као што су ацетон, дихлорометан и хексан али мање када се пореде са водом и метанолом. Заменом најкиселијег водониковог атома који се налази на C2 позицији имидазолијумовог прстена метил групом вредност α параметра опада што се јасно види поређењем $[C_4C_1C_1im]^+$ и $[C_4C_1im]^+$ катјона ЈТ.

Утицај ањона ЈТ се испољава преко јачине водоничне везе коју остварује са катјоном ЈТ. Наиме, што је ањон ЈТ базнији то је водонична веза са катјоном јача а самим тим ће интеракција са раствором односно солватохромном пробом преко O...H везе бити слабија односно вредност α параметра ће бити мања. То се јасно уочава када се пореде α вредности $[DCA]^-$ и $[Br]^-$ за исте катјоне.

β параметром се описује способност растварача да донира електрон при грађену водоничне везе са протоном раствора односно представља **базност водоничне везе**. β скала се добија поређењем помераја апсорпционих максимума две солватохромне пробе у испитиваном растварачу. Пробе се бирају тако да структурно буду веома сличне али да је једна има способност да донира електрон

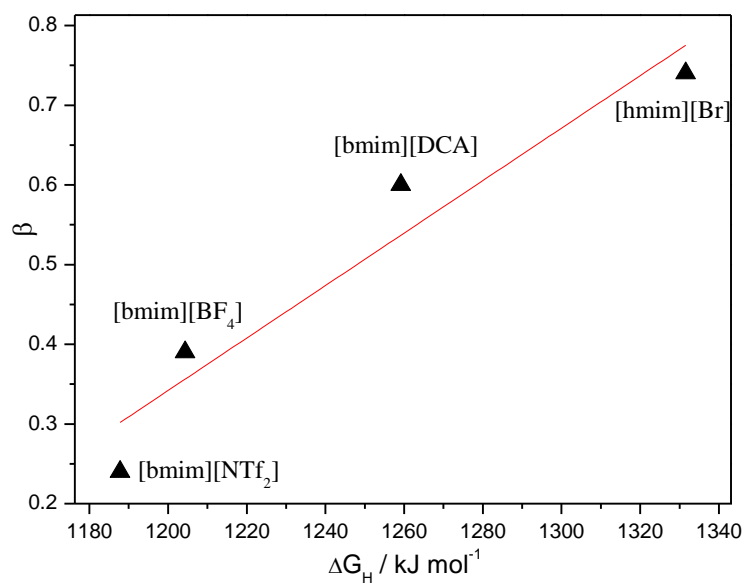
у водоничниј вези а друга не. Врло је битно да је добра корелација њихових спектра у апротичним растварачима, као и да постоје адекватне разлике у померајима апсорпционих максимума проба у протичним и апротичним растварачима. На β вредности значајно утичу и најмање нечистоће које су присутне у ЈТ а које заостају у току синтезе, а нарочито алкиламини који повећавају β , Li^+ смањује β и Cl^- услед чијег присуства β расте [56]. У овом раду је коришћен пар боја 4-нитроанилин / N,N-диетил-4-нитроанилин који је најзаступљенији у истраживањима што је врло згодно са поређење добијених резултата са литературним. Вредности β скале су израчунати на основу једначине 19 и резултат је нормализован тако да је $\beta=1$ за хексаметилфосфортриамид (ХМФТ). У табели 24. су приказане β вредности за низ испитиваних ЈТ као за одређене комерцијално доступне ЈТ.

Може се закључити да на вредност β параметра много већи утицај има анјон ЈТ док је утицај катјона секундаран. Нађена је веза између β параметра и промене слободне Гибсове енергије депротоновања коњугованих киселина анјона ЈТ (ΔG_H) у гасној фази (ΔG_H) [136]. У табели 25 су дате литературне вредности тих енергија које су израчунате на основу ab-initio прорачуна који се базира на теорији функционала густине (DFT прорачун) [137,138].

Табела 25. Вредности промене Гибсове слободне енергије депротоновања, β коњугованих киселина анјона ЈТ

Коњуговане базе	ΔG_H [kJ/mol]	Реф.
[Br]	1331.57	[139]
[DCA]	1259.15	[138]
[BF ₄]	1204.31	[137]
[NTf ₂]	1187.8	[137]

Са слике 62 се јасно уочава да базност водоничне везе код ЈТ расте са порастом афинитета анјона ЈТ према протону односно обрнуто пропорционала киселости коњугованих киселина анјона ЈТ. Веза између ове две величине нам омогућава да предвидимо вредност β параметра ЈТ израчунавањем ΔG_H на основу чега можемо синтетисати ЈТ са тачно одређеном базношћу водоничне везе.



Слика 62. Зависност β параметра од ΔG_H коњугованих киселина ањона ЈТ

4. Закључак

Постоји огроман потенцијал ДВС на бази јонских течности за примену у сепарационој хемији при екстракцији различитих једињења (загађивача, биолошки активних једињења, метала, итд.). Међутим, услед великог броја ЈТ односно могућих ДВС, потребан је систематичан приступ како би се искористиле све предности ових система.

У овом докторату испитани су ДВС на бази N, N диалкилимидазолијум ЈТ за екстракцију органских загађивача (боја и пестицида) који имају потенцијал да се користе при процесима пречишћавања воде.

- ❖ У првом делу рада су одређени су фазни дијаграми ДВС на бази ЈТ користећи методу титрације до тачке замућења на температурау 296 К и атмосферском притиску 0.1 МПа Добијени експериментални подаци за бинодалну криву су фитовани на основу Мерчукове једначине и обрађени помоћу регресионе анализе методом најмањих квадрата. Затим је испитан је утицај структуре ЈТ и неорганске соли на формирање ДВС {ЈТ + неорганска со + вода} применом синтетисаних ЈТ ([bmim][SAL], [beim][SAL], [beim][Br] и [bmim][DCA]) и комерцијалних ЈТ ([bmim][Br], [bmim][DCA], [bmim][TFS]). Структура ЈТ односно природа катјона и анјона имају значајан утицај на формирање ДВС.
 - ✓ Утврђено је да дужине бочних алкил ланаца на N1 и N3 позицији имидазолијумовог прстена утичу на хидрофобност ЈТ а самим тим и на лакоћу њиховог исољавања од стране неорганске соли ([beim][SAL] > [bmim][SAL], ([beim][DCA] > [bmim][DCA], ([beim][Br] > [bmim][Br]). Наиме са повећањем дужине алкил ланца слабе интеракције између катјона и анјона ЈТ првенствено водонична веза
 - ✓ Утицај анјона ЈТ на способност формирања опада у низу [TFA]⁻ > [SAL]⁻ > [DCA]⁻ > [Br]⁻. Јачина интеракција између молекула воде и ЈТ одређена је хидрофобношћу / хидрофилношћу ЈТ односно првенствено зависи од афинитета анјона да награди водоничну везу са водом. Што је мањи афинитет анјона да веже водоников јон, већа је способност ЈТ да формира ДВС.
 - ✓ Такође потврђено је да способност неорганских соли K₃PO₄ и K₂HPO₄ да исоли ЈТ и индукује формирање две фазе зависи од пре свега од

њеног анјона. PO_4^{3-} анјон због велике густине наелектрисања има најизраженији космотропни карактер односно јако интерагује са молекулима воде који се налазе у хидратационом омотачу око јона.

- ✓ Одређене су везне линије за све системе што је јако битно при оптимизацији процеса екстракције.

- ❖ У другом делу резултата синтетисане су јонске течности на бази N,N'-диалкилимидазолијум бромида ([eim][Br], [beim][Br], [heim][Br], [oeim][Br]) измерене њихове густине, одређени волуметријски параметри и окарактерисани су фазни дијаграми у комбинацији са K_3PO_4 . Компјутерске симулације су урађене ради бољег разумевања процеса издвајања фаза и системи су примењени за екстракцију органских боја.
 - ✓ ЈТ су синтетисане применом класичне синтезе на ниској температури и микроталасне синтезе озрачивањем на 240 W и грејањем на 353.15 K – 430 K. Добијене NMR и IR спектри ЈТ након пречишћавања су показали да нема разлике у чистоћи и приносу ЈТ добијених различитим синтетичким путем и да је са аспекта зелене хемије пригоднија микроталасна синтеза јер се одвија без употребе испарљивих растварача), а притом је знатно бржа од класичне (десетак минута наспрам 72h у случају класичне синтезе)
 - ✓ Одређена је густина синтетисаних ЈТ и бинарних смеша са водом у зависности од температуре. Густина ЈТ зависи од укупног броја метил група на N атомима имидазоловог катјона и смањују се од 1.39460 $g \cdot cm^{-3}$ за ЈТ са 3 метил групе [emim][Br] до 1.05599 $g \cdot cm^{-3}$ случају [C₄C₁₂Im][Br] са 16 метил група. Такође су одређени волуметријски параметри и продискутован утицај дужине алкил ланца на њихове вредности.
 - ✓ Затим су одређени су равнотежни дијаграми за трокомпонентни систем (N,N'-диалкилимидазолијум бромид + K_3PO_4 + вода). Испитиване ЈТ имају различиту дужину бочног алкил ланца на N1 позицији прстена и етил групу на месту N3. Дужина бочног алкил ланца има значајан утицај на физичкохемијске особине и способност ЈТ да награди ДВС.

Утврђено је да хидрофобност ЈТ расте у низу [meim] [Br] < [eeim][Br] < [beim][Br] < [heim][Br] < [oeim] [Br], а афинитет према води у датом низу ЈТ опада што олакшава индуковање две водене фазе. Такође су одређене везне линије за испитиване системе и извршена је корелација експерименталних резултата помоћу Отмер-Тобијасове и Банкрофтове једначине да би се утврдила поузданост састава везних линија. Испитана је доследност експерименталних резултата како би се потврдила подобност математичког модела за добијање везних линија, чиме се знатно олакшава њихово одређивање без примене компликованих аналитичких метода.

- ✓ Затим су урађене DFT калкулације и МД симулације у циљу бољег разумевања експериментално добијених резултата и интеракције између анјона и катјона ЈТ. Анализиран је утицај имидазолијумовог катјона на космотропна односно “structure making/breaking” својства која се односе на промене у структури и начину повезивања молекула воде у окружењу. Одређена је радијална расподела молекула воде око Н₂ атома у низу синтетисаних јонских течности са различитом дужином алкил ланца. Показано је да што је алкил низ дужи солватација Н₂ атома је све слабија односно радијална функција има нижу вредност, а молекули воде су на све већем растојању. Молекули воде су најближи Н₂ атому за [eeim][Br] што указује да је катјон у овом случају најбоље солватисан. Овај закључак је у складу са експериментално одређеним равнотежним фазним дијаграмима. Ови резултати показују да се компјутерске методе успешно могу користити за предвиђање и селекцију јонских течности са најизраженијом способношћу да индукује бифазни систем.
- ✓ У даљем раду испитивани ДВС су коришћени за екстракцију хидрофобне (Родамин Б) и хидрофилне (Конго црвена) индустријске боје. Добијени партициони коефицијент за Конго ред боја у испитиваним ДВС су знатно већи у поређењу са ситемом октанол-вода, што указује да катјон-анјон интеракције доминирају у овој екстракцији. У случају Родамина Б, добијене су ниже вредности коефицијента

расподеле него у систему октанол вода, што указује да су хидрофобне интеракције кључне за екстаркцију ове боје.

- ❖ У трећем делу су приказани резултати истовремене екстракције пестицида различите поларности применом ДВС на бази следећих ЈТ: [beim][DCA], [beim][Br], [bmim][DCA] и [bmpyr][DCA]).
 - ✓ Прво су одређени фазни дијаграми за трокомпонентни систем {ЈТ + K_2CO_3 + H_2O }. Показано је да су ЈТ са дицијанамидним анијоном знатно хидрофобније у односу на оне са бромидним анијоном, па према томе бивају лакше исољене.
 - ✓ На основу одређених параметара термодинамичке равнотеже испитиваних система (дужине везних линија и нагиби), одређени су услови за екстракцију пестицида тако да за све системе буде исти састав ЈТ и неорганске соли и укупна запремина. Испитана је екстракција пет пестицида (имидаклоприд, ацетамиприд, симазин, линурон и тебуфенозид) који припадају различитим хемијским класама и чије физичко-хемијске особине се разликују. Пестициди се на основу вредности коефицијента расподеле у систему октанол/вода $\log K_{o/w}$ могу поделити у три групе: поларни са $\log K_{o/w} < 1$ (имидаклоприд); средње поларни, $1 < \log P_{o/w} < 2$ (ацетамиприд) и неполарни пестициди код којих је $\log P_{o/w} > 2$ (симазин, линурон и тебуфенозид). Применом ДВС на бази [beim][DCA] четири од пет пестицида се потпуно екстрахују у ЈТ-фазу. Велике вредности партиционих коефицијента (већи од 200) су добијене и за бифазне системе са [bmim][DCA] и [bmpyr][DCA]. У случају бифазног система [beim][Br]/ K_2CO_3 су нешто ниже вредности за К за све пестициде (осим тебуфенозида) што се може објаснити релативном расподелом јонске течности између фаза. Према томе, ови системи поседују изузетан потенцијал за примену у области заштите животне средине за успешно, брзо и једноставно уклањање пестицида из реалних узорака односно за пречишћавање индустријских отпадних вода.
 - ✓ У циљу бољег разумевања екстракције пестицида применом ДВС са ЈТ ДФТ калкулације. На основу оптимизованих структура израчунат је

број нековалентних интеракција (НКИ) које се образују између молекула пестицида и јонских течности, као и вредности енергија веза. На основу израчунатих вредности закључено је да [beim][DCA] остварује најснажније интеракције са имидаклопридом и ацетомипридом, што је свакако један од разлога за њихову ефикасну екстракцију из водене средине. Међутим, структурно слична ЈТ, [bmim][DCA] Након додатних испитивања има значајно нижу вредност $\log K_{\text{D}}$. Да бисмо објаснили утицај етил групе на $\log K_{\text{D}}$, оптимизоване структуре су подвргнуте додатном испитивању, при чему су на основу квантно-механичких модела израчунате хидрофилне површине молекула пестицида пре и након остваривања интеракција са испитиваном јонском течношћу. Ефикасност екстракције неког молекула из водене средине зависи од тога колико се ефикасно ЈТ може везати за хидрофилне центре и властитим јонима замени молекуле воде. Показано је да етил група из [beim]⁺ катјона остварује нековалентне интеракције са нитрилном групом из Ацет и са нитро групом из Имид, али и са N и Cl атомима из хлоропиридилних група оба молекула. ДФТ калкулације су објасниле интеракције између ЈТ и пестицида као и механизме екстракције.

- ❖ У четвором делу приказани су резултати утицаја алкил ланца једнаке дужине на положајима N1 и N3 на имидазолијумовом прстену на поларност ЈТ, грађење ДВС и екстракцију боја. Синтетисане су следеће ЈТ: [eeim][Br], [eeim][DCA], [bbim][Br] и [bbim][DCA]).
 - ✓ Одређени су фазни дијаграми за систем {ЈТ + K₃PO₄ + H₂O}. Способност испитиваних ЈТ да награде ДВС опада у следећем низу [bbim][DCA] > [bbim][Br] > [eeim][DCA] > [eeim][Br]. За 25% [bbim][DCA] је потребно само 1.55% K₃PO₄ да би се наградио бифазни систем са ~73% воде. Састав ДВС {[bbim][DCA] / K₃PO₄} се може подесити тако да вода чини преко 80% масеног удела смеше што је са аспекта зелене хемије од великог значаја
 - ✓ На основу експериментално одређених дужина везних линија, оптимизовани су параметри за екстракцију боја (Ремазол брилијант

плава Р, РБПР и Оранж 2, ОП). Коефицијенти расподеле боја при датом саставу ДВС опадају у низу $[bbim][DCA] > [bbim][Br] > [eeim][DCA] > [eeim][Br]$. Обе боје на рН вредностима већим од 12 налазе у негативно наелектрисаном облику. Из тога се може закључити да су кулонове интеракције доминантне и да играју битну улогу при расподели боја између фаза. Хидрофилност/хидрофобност у случају ОП и РБПР није доминантна карактеристика од које зависи расподела боја између фаза управо из разлога што ове боје нису неутралне у радној рН области. Из тог разлога, коефицијент екстракције није максималан код ДВС са $[eeim][Br]$, која је најхидрофилнија међу испитиваним ЈТ.

- ✓ Одређени су и параметри поларности испитиваних ЈТ (α , β и π^*). π^* вредности параметара су значајно веће у односу на молекулске раствараче пре свега услед јонског карактера ЈТ док је разлика у низу ЈТ веома мала (вредности варирају за око 10%) с обзиром да највећи утицај на овај параметар има поларизабилност имидазолијумовог прстена. Испитивани низ ЈТ има веће α вредности у односу на молекулске раствараче као што су ацетон, дихлорометан и хексан али мање када се пореде са водом и метанолом. Показано је да утицај анјона ЈТ се испољава преко јачине водоничне везе коју остварује са катјоном ЈТ. На вредност β параметра већи утицај има анјон ЈТ док је утицај катјона секундаран. β параметар код ЈТ расте са порастом афинитета анјона ЈТ према протону односно обрнуто пропорционала киселости коњугованих киселина анјона ЈТ. Веза између ове две величине нам омогућава да предвидимо вредност β параметра ЈТ израчунавањем ΔG_H на основу чега се може синтетисати ЈТ са тачно одређеном базношћу водоничне везе.

5. Литература

- [1] P.-A. Albertsson, Partition of Proteins in Liquid Polymer–Polymer Two-Phase Systems, *Nature* 182(4637) (1958) 709.
- [2] N.J. Bridges, K.E. Gutowski, R.D. Rogers, Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt&salt ABS), *Green Chem.* 9(2) (2007) 177.
- [3] P.A. Albertsson, Partition of cell particles and macromolecules : separation and purification of biomolecules, cell organelles, membranes, and cells in aqueous polymer two-phase systems and their use in biochemical analysis and biotechnology, Wiley, 1986.
- [4] V. Yazbik, M. Ansorge-Schumacher, Fast and efficient purification of chloroperoxidase from *C. fumago*, *Process Biochem.* 45(2) (2010) 279.
- [5] R. Hatti-Kaul, Aqueous two-phase systems, *Mol. Biotechnol.* 19(3) (2001) 269.
- [6] H. Walter, Partitioning in aqueous two - phase system : theory, methods, uses and applications to biotechnology., Elsevier Science, 1985.
- [7] H. Walter, G. Johansson, Aqueous two-phase systems, Academic Press, 1994.
- [8] B.Y. Zaslavsky, Aqueous two-phase partitioning : physical chemistry and bioanalytical applications, M. Dekker, 1995.
- [9] R. Hatti-Kaul, Aqueous Two-Phase Systems, Vol. 11, Humana Press, New Jersey, 2000.
- [10] M.G. Freire, A.F.M. Cláudio, J.M.M. Araújo, J. a. P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* 41(14) (2012) 4966.
- [11] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, (1999).
- [12] N. V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37(1) (2008) 123.
- [13] J.D. Holbrey, Ionic Liquids, *Clean Technol. Environ. Policy* 1(4) (1999) 223.
- [14] M. Koel, Ionic Liquids in Chemical Analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 35(3) (2005) 177.
- [15] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature* 439(7078) (2006) 831.
- [16] R. Pauliukaite, A.P. Doherty, K.D. Murnaghan, C.M.A. Brett, Characterisation and application of carbon film electrodes in room temperature ionic liquid media,

- J. Electroanal. Chem. 616(1) (2008) 14.
- [17] R. Ge, C. Hardacre, P. Nancarrow, D.W. Rooney, Thermal conductivities of ionic liquids over the temperature range from 293 K to 353 K, *J. Chem. Eng. Data* 52(5) (2007) 1819.
- [18] O. Zech, A. Stoppa, R. Buchner, W. Kunz, The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (248 to 468) K. B. Variation of the Anion [?], *J. Chem. Eng. Data* 55(5) (2010) 1774.
- [19] Christopher P. Fredlake, Jacob M. Crosthwaite, Daniel G. Hert, A. Sudhir N. V. K. Aki, J.F. Brennecke, Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids, (2004).
- [20] T.P. Thuy Pham, C.W. Cho, Y.S. Yun, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review, *Water Res.* (2010) 352.
- [21] G.A. Baker, S.N. Baker, S. Pandey, F. V. Bright, N. Sarkar, A.N. Cartwright, F. V. Bright, R.D. Rogers, An analytical view of ionic liquids, *Analyst* 130(6) (2005) 800.
- [22] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts., *Bull. l'Academie Imp. Des Sci. St.-Petersbg.* 8 (1914) 405.
- [23] R. Zarrougui, M. Dhahbi, D. Lemordant, Volumetric Properties of Ethylammonium Nitrate + γ -Butyrolactone Binary Systems: Solvation Phenomena from Density and Raman Spectroscopy, *J. Solution Chem.* 39(10) (2010) 1531.
- [24] F.H. Hurley, T.P. Wier, Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts, *J. Electrochem. Soc.* 98(5) (1951) 203.
- [25] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis, *Inorg. Chem.* 21(3) (1982) 1263.
- [26] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, A. V. Fratini, W.W. Adams, J.S. Wilkes, J.A. Zora, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 213(13) (1992) 965.
- [27] J.S. Wilkes, J. Fuller, W.K. Kuhn, M.J. Lysaught, P.C. Trulove, E.H. Ward, R.L. Vaughn, J.S. Wilkes, J.L. Williams, A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, *Green Chem.* 4(2) (2002) 73.
- [28] W.L. Hough, R.D. Rogers, Ionic liquids then and now: From solvents to materials to active pharmaceutical ingredients, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 80(12) (2007) 2262.
- [29] W.L. Hough, M. Smiglak, H. Rodríguez, R.P. Swatloski, S.K. Spear, D.T. Daly, J. Pernak, J.E. Grisel, R.D. Carliss, M.D. Soutullo, J.H. Davis, Jr., R.D. Rogers, The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients, *New J. Chem.* 31(8) (2007) 1429.

- [30] Y. Yoshimura, T. Takekiyo, Y. Imai, H. Abe, *Ionic Liquids – Classes and Properties*, 2011.
- [31] S. V Dzyuba, R.A. Bartsch, Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids, *Chem. Phys. Chem.* 3 (2002) 161.
- [32] L.V.N.R. Ganapatibhotla, J. Zheng, D. Roy, S. Krishnan, PEGylated Imidazolium Ionic Liquid Electrolytes: Thermophysical and Electrochemical Properties, *Chem. Mater.* 22(23) (2010) 6347.
- [33] J. Fuller, R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl- 3- methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties, *J. Electrochem. Soc.* 144(11) (1997) 3881.
- [34] H. Tokuda, K. Hayamiz, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, Masayoshi Watanabe, *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation*, (2005).
- [35] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, Masayoshi Watanabe, *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species*, (2004).
- [36] G. Singh, A. Kumar, *Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes*, *Indian J. Chem.* 47 (2008) 495.
- [37] J. Mun, H. Sim, *Handbook of ionic liquids : properties, applications, and hazards*, Nova Science Publishers, 2012.
- [38] K.R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem* 72(12) (2000) 2275.
- [39] C. Shen, X.M. Li, Y.Z. Lu, C.X. Li, Effect of ionic liquid 1-methylimidazolium chloride on the vapour liquid equilibrium of water, methanol, ethanol, and {water plus ethanol} mixture, *J. Chem. Thermodyn.* 43(11) (2011) 1748.
- [40] C.E. Paul, V. Gotor-Fernández, I. Lavandera, J. Montejo-Bernardo, S. García-Granda, V. Gotor, C.A.M. Afonso, C.M.M. Duarte, E. García-Verdugo, V. Gotor-Fernández, Chemoenzymatic preparation of optically active 3-(1H-imidazol-1-yl)cyclohexanol-based ionic liquids: application in organocatalysis and toxicity studies, *RSC Adv.* 2(16) (2012) 6455.
- [41] K.R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids, *Clean Solvents*, ACS Symposium Series, Vol. 819, 2002, pp. 34–49.
- [42] M. Vraneš, N. Zec, A. Tot, S. Papović, S. Dožić, S. Gadžurić, Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide+propylene carbonate binary mixtures, *J. Chem.*

- Thermodyn. 68 (2014) 98.
- [43] A. Berthod, S. Carda-Broch, Use of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in countercurrent chromatography, *Anal. Bioanal. Chem.* 380(1) (2004) 168.
- [44] Y. Jin, J. Zhang, J. Song, Z. Zhang, S. Fang, L. Yang, S.I. Hirano, Functionalized ionic liquids based on quaternary ammonium cations with two ether groups as new electrolytes for Li/LiFePO₄ secondary battery, *J. Power Sources* 254 (2014) 137.
- [45] P.A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, Characterising the electronic structure of ionic liquids: An examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair, *Chem. - A Eur. J.* 12(26) (2006) 6762.
- [46] A. Aggarwal, N.L. Lancaster, A.R. Sethi, T. Welton, The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids, *Green Chem* 4 (2002) 517.
- [47] V. Znamenskiy, M.N. Kobra, Molecular Dynamics Study of Polarity in Room-Temperature Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 108(3) (2004) 1072.
- [48] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, A.M.S. Silva, M.N.B.F. Santos, I.M. Marrucho, P.N. Rebelo, J.K. Shah, E.J. Maginn, ¹H NMR and Molecular Dynamics Evidence for an Unexpected Interaction on the Origin of Salting-In / Salting-Out Phenomena, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 2004.
- [49] M.G. Freire, P.J. Carvalho, R.L. Gardas, I.M. Marrucho, a P. Coutinho, Mutual Solubilities of Water and the [C_nmim][Tf₂N] Hydrophobic Ionic Liquids, *Society* (2008) 1604.
- [50] C.P. Fredlake, J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 49(4) (2004) 954.
- [51] W.H. Awad, J.W. Gilman, M. Nyden, R.H. Harris, T.E. Sutto, J. Callahan, P.C. Trulove, H.C. DeLong, D.M. Fox, Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites, *Thermochim. Acta* 409(1) (2004) 3.
- [52] C. Reichardt, Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes, *Green Chem.* 7(5) (2005) 339.
- [53] J. Dmitrić-Marković, Praktični aspekti odabranih poglavlja molekulske spektrohemijske, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2008.
- [54] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2011.
- [55] F. Endres, D. (Douglas R., MacFarlane, A. (Andrew P. Abbott, *Electrodeposition from ionic liquids*, Wiley-VCH, 2008.

- [56] M. a Ab Rani, A. Brant, L. Crowhurst, A. Dolan, M. Lui, N.H. Hassan, J.P. Hallett, P. a Hunt, H. Niedermeyer, J.M. Perez-Arlandis, M. Schrems, T. Welton, R. Wilding, Understanding the polarity of ionic liquids., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13(37) (2011) 16831.
- [57] M.J. Kamlet, J.-L.M. Abboud, M.H. Abraham, R.W. Taft, Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, *J. Org. Chem.* 48(13) (1983) 2877.
- [58] M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft, The solvatochromic comparison method. 6. The π^* scale of solvent polarities, *J. Am. Chem. Soc.* 99(18) (1977) 6027.
- [59] M.H. Abraham, P.L. Grellier, M.J. Kamlet, R.M. Doherty, R.W. Taft, J.L. Abboud, The Use of Scales of Hydrogen-Bond Acidity and Basicity in Organic Chemistry, *Rev. Port. Quim.* 31 (1989) 85.
- [60] A.F.M. Cl?udio, L. Swift, J.P. Hallett, T. Welton, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, B.C. Wu, J.D. Keasling, B.A. Simmons, B.M. Holmes, M. Schrems, T. Welton, R. Wilding, Extended scale for the hydrogen-bond basicity of ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16(14) (2014) 6593.
- [61] J.M. Lee, S. Ruckes, J.M. Prausnitz, Solvent polarities and Kamlet-Taft parameters for ionic liquids containing a pyridinium cation, *J. Phys. Chem. B* 112(5) (2008) 1473.
- [62] R.D. Rogers, CHEMISTRY: Ionic Liquids--Solvents of the Future?, *Science* (80-.). 302(5646) (2003) 792.
- [63] S. Pandey, Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts, *Anal. Chim. Acta* (2006) 38.
- [64] R. Ferraz, L.C. Branco, C. Prud?ncio, J.P. Noronha, Ź. Petrovski, Ionic Liquids as Active Pharmaceutical Ingredients, *ChemMedChem* 6(6) (2011) 975.
- [65] H. Zhao, C. Zhang, T.D. Crittle, Choline-based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 85–86 (2013) 243.
- [66] K.E. Gutowski, E.J. Maginn, Amine-functionalized task-specific ionic liquids: A mechanistic explanation for the dramatic increase in viscosity upon complexation with CO₂ from molecular simulation, *J. Am. Chem. Soc.* 130(44) (2008) 14690.
- [67] R. Kaliszan, M.P. Marszałł, M. Jan Markuszewski, T. Bączek, J. Pernak, Suppression of deleterious effects of free silanols in liquid chromatography by imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids, *J. Chromatogr. A* 1030(1) (2004) 263.
- [68] C.F. Poole, Applications of ionic liquids in extraction, chromatography, and electrophoresis., *Adv. Chromatogr.* 45 (2007) 89.
- [69] J.L. Anderson, D.W. Armstrong, High-stability ionic liquids. A new class of stationary phases for gas chromatography, *Anal. Chem.* 75(18) (2003) 4851.

- [70] D.W. Armstrong, L. He, Y.S. Liu, Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography, *Anal. Chem.* 71(17) (1999) 3873.
- [71] B. Buszewski, S. Kowalska, P. Stepnowski, Influence of stationary phase properties on the separation of ionic liquid cations by RP-HPLC., *J. Sep. Sci.* 29(8) (2006) 1116.
- [72] H. Qiu, S. Jiang, X. Liu, N-Methylimidazolium anion-exchange stationary phase for high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1103(2) (2006) 265.
- [73] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J.S. Gnanaraj, H.J. Kim, Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: A review, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, 2004, pp. 247–54.
- [74] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* (2006) 1379.
- [75] Y. Kobayashi, Y. Mita, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, N. Terada, Comparative Study of Lithium Secondary Batteries Using Nonvolatile Safety Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 154(7) (2007) A677.
- [76] a E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions, *Chem. Commun.* (1) (2001) 135.
- [77] L.I.N. Tomé, V.R. Catambas, A.R.R. Teles, M.G. Freire, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, Tryptophan extraction using hydrophobic ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.* 72(2) (2010) 167.
- [78] T. Trtić-Petrović, A. Dimitrijević, Vortex-assisted ionic liquid based liquid-liquid microextraction of selected pesticides from a manufacturing wastewater sample, *Open Chem.* 12(1) (2014).
- [79] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. A* 114(11) (2010) 3744.
- [80] K.E. Gutowski, G.A. Broker, H.D. Willauer, J.G. Huddleston, R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: Aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations, *J. Am. Chem. Soc.* 125(22) (2003) 6632.
- [81] S. Raja, V.R. Murty, V. Thivaharan, V. Rajasekar, V. Ramesh, Aqueous Two Phase Systems for the Recovery of Biomolecules – A Review, *Sci. Technol.* 1(1) (2012) 7.
- [82] M. Iqbal, Y. Tao, S. Xie, Y. Zhu, D. Chen, X. Wang, L. Huang, D. Peng, A. Sattar, M.A.B. Shabbir, H.I. Hussain, S. Ahmed, Z. Yuan, Aqueous two-phase

- system (ATPS): an overview and advances in its applications, *Biol. Proced. Online* 18(1) (2016) 18.
- [83] M.G.Freire, *Ionic-Liquid- Based Aqueous Biphasic Systems*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016.
- [84] J.R. Trindade, Z.P. Visak, M. Blesic, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, *Salting-Out Effects in Aqueous Ionic Liquid Solutions: Cloud-Point Temperature Shifts*, (2007).
- [85] C.M.S.S. Neves, P.M. Ventura, M.G. Freire, I.M. Marrucho, *Evaluation of Cation Influence on the Formation and Extraction Capability of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems*, (2009) 5194.
- [86] P.M. Ventura, P.M. Ventura, M.G. Freire, M.G. Freire, I.M. Marrucho, I.M. Marrucho, *Evaluation of Anion Influence on the Formation and Extraction Capability of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems*, *Society* (2009) 5194.
- [87] S. Shahriari, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Role of the Hofmeister Series in the Formation of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems*, *J. Phys. Chem. B* 116(24) (2012) 7252.
- [88] P.M. Ventura, P.M. Ventura, M.G. Freire, M.G. Freire, I.M. Marrucho, I.M. Marrucho, *Evaluation of Anion Influence on the Formation and Extraction Capability of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems*, *Society* (2009) 5194.
- [89] A.F.M. Cláudio, A.M. Ferreira, S. Shahriari, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Critical assessment of the formation of ionic-liquid-based aqueous two-phase systems in acidic media*, *J. Phys. Chem. B* 115(38) (2011) 11145.
- [90] A. Müller, A. Górak, *Extraction of 1,3-propanediol from aqueous solutions using different ionic liquid-based aqueous two-phase systems*, *Sep. Purif. Technol.* 97 (2012) 130.
- [91] J.C. Merchuk, B.A. Andrews, J.A. Asenjo, *Aqueous two-phase systems for protein separation*, *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* 711(1–2) (1998) 285.
- [92] D.F. Othmer, P.E. Tobias, *Liquid-Liquid Extraction Data -Toluene and Acetaldehyde Systems*, *Ind. Eng. Chem.* 34(6) (1942) 690.
- [93] M.T. Zafarani-Moattar, A.A. Hamidi, *Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase poly(ethylene glycol)-potassium citrate system*, *J. Chem. Eng. Data* 48(2) (2003) 262.
- [94] Y. Chen, Y. Meng, S. Zhang, Y. Zhang, X. Liu, J. Yang, *Liquid-Liquid Equilibria of Aqueous Biphasic Systems Composed of 1-Butyl-3-methyl Imidazolium Tetrafluoroborate + Sucrose/Maltose + Water*, *J. Chem. Eng. Data* 55(9) (2010) 3612.
- [95] Y. Chen, S. Zhang, *Phase Behavior of (1-Alkyl-3-methyl Imidazolium*

- Tetrafluoroborate + 6-(Hydroxymethyl)oxane-2,3,4,5-tetrol + Water), *J. Chem. Eng. Data* 55(1) (2010) 278.
- [96] Y. Deng, T. Long, D. Zhang, J. Chen, S. Gan, Phase Diagram of [Amim]Cl + Salt Aqueous Biphasic Systems and Its Application for [Amim]Cl Recovery †, *J. Chem. Eng. Data* 54(9) (2009) 2470.
- [97] J. Han, Y. Wang, Y. Li, C. Yu, Y. Yan, Equilibrium Phase Behavior of Aqueous Two-Phase Systems Containing 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Ammonium Tartrate at Different Temperatures: Experimental Determination and Correlation, *J. Chem. Eng. Data* 56(9) (2011) 3679.
- [98] J. Han, R. Pan, X. Xie, Y. Wang, Y. Yan, G. Yin, W. Guan, Liquid–Liquid Equilibria of Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate + Sodium and Ammonium Citrate Aqueous Two-Phase Systems at (298.15, 308.15, and 323.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 55(9) (2010) 3749.
- [99] R. Christie, *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007.
- [100] E. Gurr, *Synthetic dyes in biology, medicine and chemistry.*, Academic P, 1971.
- [101] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P. Vats, U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 35(3) (2005) 219.
- [102] R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42(1) (2011) 138.
- [103] P. Cooper, *Society of Dyers and Colourists., Colour in dyehouse effluent*, Society of Dyers and Colourists, 1995.
- [104] J.H. Weisburger, Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health., *Mutat. Res.* 506–507 (2002) 9.
- [105] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ. Int.* 30(7) (2004) 953.
- [106] N. Puvaneswari, J. Muthukrishnan, P. Gunasekaran, Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes, *Indian J. Exp. Biol.* (2006) 618.
- [107] M.B. Pasti, D.L. Crawford, Relationships between the abilities of streptomycetes to decolorize three anthron-type dyes and to degrade lignocellulose, *Can. J. Microbiol.* 37(12) (1991) 902.
- [108] M.J. Snare, F.E. Treloar, K.P. Ghiggino, P.J. Thistlethwaite, The photophysics of rhodamine B, *J. Photochem.* 18(4) (1982) 335.
- [109] R.F. Kubin, A.N. Fletcher, Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes, *J. Lumin.* 27(4) (1982) 455.

- [110] D. Ross, M. Gaitan, L.E. Locascio, Temperature measurement in microfluidic systems using a temperature-dependent fluorescent dye, *Anal. Chem.* 73(17) (2001) 4117.
- [111] Chemwatch, Section 1 - Rhodamine B, Vol. 1, 2010.
- [112] Z.L. Yaneva, N. V Georgieva, Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials - Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review, *Int. Rev. Chem. Eng.* 4(2) (2012).
- [113] P.C. Anderson, *Prehistory of Agriculture: New Experimental and Ethnographic Approaches*, (1999).
- [114] Gruzdyev G., *Chemical protection of plants*, Firebird Pubns, 1983.
- [115] G.W. Ware, *Fundamentals of pesticides: a self-instruction guide*, Fresno, CA (USA) Thomson Pub., 1991.
- [116] D. Pimentel, Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics, *J. Agric. Environ. Ethics* 8(1) (1995) 17.
- [117] E. Eriksson, A. Baun, P.S. Mikkelsen, A. Ledin, Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup ?, Denmark, *Desalination* 215(1–3) (2007) 187.
- [118] A. Dimitrijević, T. Trtić-Petrović, M. Vraneš, S. Papović, A. Tot, S. Dožić, S. Gadžuric, Liquid-Liquid Equilibria in Aqueous 1-Alkyl-3-methylimidazolium- and 1-Butyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 61(1) (2016) 549.
- [119] A. Dimitrijević, N. Zec, N. Zdolšek, S. Dožić, A. Tot, S. Gadžurić, M. Vraneš, T. Trtić-Petrović, Aqueous biphasic system formation using 1-alkyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquids as new extractants, *J. Ind. Eng. Chem.* (2016).
- [120] A. Dimitrijević, L. Ignjatović, A. Tot, M. Vraneš, N. Zec, S. Gadžurić, T. Trtić-Petrović, Simultaneous extraction of pesticides of different polarity applying aqueous biphasic systems based on ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 243 (2017) 646.
- [121] R. Lungwitz, M. Friedrich, W. Linert, S. Spange, J.-P. Kintzinger, W. Linert, M. Pierini, G. Siani, M. Wilk, New aspects on the hydrogen bond donor (HBD) strength of 1-butyl-3-methylimidazolium room temperature ionic liquids, *New J. Chem.* 32(9) (2008) 1493.
- [122] W. Li, D. Sun, T. Zhang, Y. Huang, L. Zhang, Z. Zhang, Phase Equilibrium Study of Binary and Ternary Mixtures of Ionic Liquids + Acetone + Methanol, *J. Chem. Eng. Data* 59(12) (2014) 3975.
- [123] H. Shekaari, M.T. Zafarani-Moattar, N. Jabbarvand Behrooz, Volumetric, acoustic, and refractometric properties of (thiophene + hexane/cyclohexane) solutions in the presence of some imidazolium based ionic liquids at T = 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 86 (2015) 188.

- [124] N. V. Sastry, N.M. Vaghela, P.M. Macwan, Densities, excess molar and partial molar volumes for water+1-butyl- or, 1-hexyl- or, 1-octyl-3-methylimidazolium halide room temperature ionic liquids at T=(298.15 and 308.15) K, *J. Mol. Liq.* 180 (2013) 12.
- [125] N.C. Dey, J. Bhuyan, I. Haque, Partial Molar Volumes and Partial Molar Adiabatic Compressibilities of Fe(III) Tetrafluoroborate Complexes with DMSO, Pyridine, and Pyridine Derivatives, *J. Solution Chem.* 32(6) (2003) 547.
- [126] O. Redlich, D.M. Meyer, The Molal Volumes of Electrolytes, *Chem. Rev.* 64(3) (1964) 221.
- [127] A.F.M. Cláudio, M.G. Freire, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, J.A.P. Coutinho, Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 75(1) (2010) 39.
- [128] P.J. Carvalho, M.G. Freire, I.M. Marrucho, A.J. Queimada, J.A.P. Coutinho, Surface Tensions for the 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 53(6) (2008) 1346.
- [129] S.P.M. Ventura, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, I.M. Marrucho, J. Oliveira, J.A.P. Coutinho, Evaluation of Anion Influence on the Formation and Extraction Capacity of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems, *J. Phys. Chem. B* 113(27) (2009) 9304.
- [130] Y. Pei, J. Wang, L. Liu, K. Wu, Y. Zhao, Liquid–liquid equilibria of aqueous biphasic systems containing selected imidazolium ionic liquids and salts, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 2026.
- [131] A. Jeličić, N. García, H.-G. Löhmansröben, S. Beuermann, Prediction of the ionic liquid influence on propagation rate coefficients in methyl methacrylate radical polymerizations based on Kamlet-Taft solvatochromic parameters, *Macromolecules* 42(22) (2009) 8801.
- [132] M.A. Ab Rani, A. Brant, L. Crowhurst, A. Dolan, M. Lui, N.H. Hassan, J.P. Hallett, P.A. Hunt, H. Niedermeyer, J.M. Perez-Arlandis, M. Schrems, T. Welton, R. Wilding, Understanding the polarity of ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13(37) (2011) 16831.
- [133] S. Coleman, R. Byrne, S. Minkovska, D. Diamond, Thermal reversion of spirooxazine in ionic liquids containing the [NTf₂]⁻ anion., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11(27) (2009) 5608.
- [134] I. Persson, Solvation and complex formation in strongly solvating solvents, *Pure Appl Chem* 58(8) (1986) 1.
- [135] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [136] L. Crowhurst, P.R. Mawdsley, J.M. Perez-Arlandis, P.A. Salter, T. Welton,

Solvent–solute interactions in ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5(13) (2003) 2790.

- [137] I.A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, M. Mishima, Gas-phase acidities of some neutral Bronsted superacids: A DFT and ab initio study, *J. Am. Chem. Soc.* 122(21) (2000) 5114.
- [138] C.M. Nichols, Z.C. Wang, Z. Yang, W.C. Lineberger, V.M. Bierbaum, Experimental and Theoretical Studies of the Reactivity and Thermochemistry of Dicyanamide: $\text{N}(\text{CN})_2^-$, *J. Phys. Chem. A* 120(7) (2016) 992.
- [139] I.A. Koppel, R.W. Taft, F. Anvia, S.-Z. Zhu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D.D. DesMarteau, L.M. Yagupolskii, Y.L. Yagupolskii, The Gas-Phase Acidities of Very Strong Neutral Bronsted Acids, *J. Am. Chem. Soc.* 116(7) (1994) 3047.

6. Прилози

Прилог A - Експерименталне вредности масених удела за ДВС базиране на јонским течностима

Табела А1. Експерименталне вредности масених удела за систем {JT(Y) + K₃PO₄(X) + вода} на температури 296 K и притиску p = 0.1 МПа

[bmim][SAL]		[beim][SAL]		[bmim][Br]		[beim][Br]	
100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X
62,35	0,49	56,55	0,56	41,25	3,93	52,02	2,05
54,38	1,32	44,80	1,92	35,33	5,74	47,06	3,74
48,20	1,95	40,15	2,06	30,95	7,63	40,28	4,78
43,25	2,76	38,25	2,52	27,12	9,57	37,15	5,94
40,83	3,36	36,58	2,90	23,39	11,53	33,77	6,83
38,55	4,17	34,91	3,13	20,82	13,06	30,96	7,57
36,70	4,54	33,51	3,62	18,57	14,56	28,29	9,34
33,18	5,14	31,90	4,10	16,7	15,53	25,77	10,68
31,57	5,73	30,70	4,30	15,01	16,57	23,65	11,75
28,98	6,51	29,61	4,71	12,66	18,79	22,09	12,28
26,78	7,19	28,59	4,87	11,29	19,79	20,54	13,14
25,54	7,92	27,58	5,13	10,05	20,66	18,99	14,29
23,64	8,20	26,48	5,56	9,03	21,4	18,03	14,85
21,49	8,79	25,83	5,83	7,89	22,4	17,07	15,48
19,49	9,38	25,09	6,03	6,93	23,21	16,21	16,04
18,05	9,91	24,44	6,13	6,14	24,06	15,34	16,49
16,65	10,35	23,52	6,52	5,48	24,82	14,65	17,00
15,52	10,80	22,72	6,88	4,79	25,63	14,07	17,36
14,52	11,07	21,83	7,01			12,96	18,21
13,17	11,49	21,09	7,41			12,31	18,70
11,72	12,19	20,14	7,50			11,70	19,21
10,58	12,66	19,46	7,84			11,28	19,44
9,63	13,10	18,34	8,00			10,78	19,81
8,84	13,45	17,70	8,35			10,30	20,24
8,17	13,76	16,98	8,67				
7,58	14,06	16,17	8,57				
5,37	16,08	15,62	8,76				
		14,95	9,14				
		14,23	9,22				
		13,73	9,44				
		12,91	9,76				
		12,34	9,77				
		11,99	9,93				
		11,68	10,01				
		11,34	10,19				
		11,01	10,36				
		10,18	10,91				
		9,24	10,84				
		8,97	11,01				

8,67	11,25
8,26	11,58
7,89	11,83
7,57	12,13
7,27	12,33
6,88	12,77
6,64	12,80
6,25	12,48
6,03	12,69
5,81	12,85
5,52	13,20
5,23	13,47
5,02	13,67

Табела А2. Експерименталне вредности масених удела за систем {JT(Y) + K₃PO₄(X) + вода} на температури 296 К и притиску p = 0.1 МПа

[bmim][DCA]		[beim][DCA]	
100·Y	100·X	100·Y	100·X
61,22	0,69	42,55	1,61
55,14	1,57	39,73	1,95
47,36	2,21	36,80	2,68
43,67	2,76	34,32	3,12
40,71	2,99	30,14	4,24
38,57	3,84	26,66	5,44
36,16	4,19	23,92	6,17
34,74	4,62	21,81	6,61
33,63	4,84	20,05	7,15
32,20	5,55	17,72	8,00
30,49	5,80	15,88	8,55
29,46	6,22	14,39	9,03
27,91	6,47	13,11	9,61
27,05	6,73	12,03	10,07
25,58	7,21	11,13	10,47
24,36	7,54	9,88	11,10
23,61	7,98	9,39	11,51
22,51	8,26	8,46	12,04
21,47	8,53	7,64	12,65
20,00	9,09	7,24	13,12
18,73	9,59		
17,76	9,73		
16,67	10,28		
15,81	10,51		
14,99	10,89		
14,22	11,27		

Табела А3. Експерименталне вредности масених удела за систем {JT(Y) + K₂HPO₄(X) + вода} на температури 296 К и притиску p = 0.1 МПа

[bmim][SAL]		[bmim][TFA]		[bmim][Br]		[bmim][DCA]	
100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X
59,26	0,56	55,46	2,11			52,26	1,18
46,56	2,24	49,03	2,49			48,28	1,64
44,89	2,64	44,01	2,79			40,70	3,25
43,20	2,83	38,81	3,44			34,08	5,07
41,42	3,40	33,57	4,23			29,10	6,85
39,64	3,77	28,85	4,74			24,05	7,75
37,28	4,48	23,21	5,91			22,01	8,73
35,39	5,00	22,37	6,26			19,87	9,76
33,98	5,53	21,62	6,33			18,02	10,68
31,71	6,15	21,08	6,43			15,98	11,68
30,50	6,54	20,73	6,59			15,03	12,20
29,37	6,92	19,28	7,72			14,20	12,63
26,69	7,95	19,84	8,18			13,19	13,26
25,85	8,21	19,31	8,21			12,31	13,77
24,70	8,61	18,79	8,44			11,25	14,43
23,31	9,49	18,23	8,53			10,60	14,92
22,36	9,55	17,95	8,64			10,06	15,27
21,58	9,82	14,21	10,07			9,48	15,71
20,80	10,13	13,90	10,22			8,98	16,15
19,54	10,65	13,43	10,48			7,18	17,01
18,63	11,01	13,01	10,64				
17,16	11,60	15,14	11,71				
15,69	12,21	11,42	16,87				
13,86	12,97	8,23	19,77				
12,85	13,44	6,92	23,08				
11,97	13,84						
10,90	14,36						
9,85	14,94						
8,97	15,38						
7,94	16,15						
6,76	16,92						
3,14	19,55						

Прилог Б- Одређивање волуметријских параметара N,N диалкил имидазолијум бромида

Густина JT. Експерименталне вредности густина су фитоване једначином:

$$d = \sum_{i=0}^1 b_i \cdot T^i \quad (B1)$$

Табела Б1. Коefицијенти линеарног фита густина испитиваних јонских течности и молекулских раствараца у функцији температуре

ЈТ	$a / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$b\cdot 10^4 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	R^2	$\sigma\cdot 10^4 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
[eeim][Br]	1.57708	-7.57357	0.99997	0.41
[beim]Br	1.47001	-7.05929	0.99982	1.01
[heim][Br]	1.40417	-7.06286	0.99996	0.42
[oeim][Br]	1.35818	-7.13857	0.99994	0.59
[bbim][Br]	1.39817	-6.85786	0.99992	0.62

Термички коefицијент ширења α_{ip} чисте компоненте се дефинише изразом:

$$\alpha_p = \frac{1}{V^o} \left(\frac{\partial V^o}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Б2})$$

Табела Б2. Вредности термичког коefицијента ширења за чисте ЈТ на различитим температурама и притиску од 0.1 МПа.

ЈТ	Т / К						
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
	$\alpha_p\cdot 10^4 / \text{K}^{-1}$						
[eeim][Br]	5.5891	5.6050	5.6204	5.6361	5.6521	5.6682	5.6846
[beim]Br	5.5882	5.6052	5.6206	5.6363	5.6523	5.6680	5.6841
[heim][Br]	5.9001	5.9173	5.9346	5.9522	5.9701	5.9882	6.0064
[oeim][Br]	6.2134	6.2322	6.2523	6.2721	6.2912	6.3113	6.3313
[bbim][Br]	5.7288	5.7448	5.7613	5.7782	5.7953	5.8114	5.8289
[eeim][DCA]							
[beim][DCA]							
[bbim][DCA]							

Привидна моларна запремина (V_ϕ) се дефинише као разлика запремине раствора и запремине чистог раствараца по молу растворка и може се приказати једначином 3.

$$V_\phi = \frac{V - n_1 \cdot V_1^0}{n_2} \quad (\text{Б3})$$

где је V запремина раствора [cm^3], n_1 количина растварача (вода), n_2 количина растворка односно ЈТ и V_1^0 моларна запремина чистог растварача [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$], представљена у једначини X:

$$V_1^0 = \frac{M_1}{d_0} \quad (\text{Б4})$$

Овде је M_1 моларна маса растварача [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] а d_0 његова густина [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] на одговарајућој температури.

Привидну моларну запремину можемо дефинисати и као промену запремине раствора по додатку једног мола растворка у одређену запремину растварача, односно за $n_2 = 1 \text{ mol}$ и то је приказано у једначини 26:

$$V_\phi = V - V_1 \quad (\text{Б5})$$

Овде V_1 представља запремину чистог растварача ($V_1 = n_1 V_1^0$). Привидна моларна запремина није константна величина за неки систем, већ зависи од његовог састава. На основу измерених вредности густина израчунате су привидне моларне запремине ЈТ, V_ϕ у воденим растворима користећи једначину:

$$V_\phi = \frac{(d_2 - d)}{m_1 d d_2} + \frac{M_1}{d} \quad (\text{Б6})$$

где је са M_2 означена моларна маса растворка [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$], d_0 и d су густине растварача и раствора [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], а m молалитет раствора [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$].

Табела Б3. Параметри Редлих-Розенфелд-Мејерове једначине $[\text{C}_n\text{C}_m\text{Im}][\text{Br}] + \text{H}_2\text{O}$ раствора у температурном опсегу (293.15 to 308.15) К

ЈТ + H ₂ O	293.15	298.15	303.15	308.15
	$v_\phi^0 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$			
[C ₂ C ₂ im]Br	165.48	173.75	211.95	296.40
[C ₂ C ₄ im]Br	195.17	204.28	219.43	335.60
[C ₂ C ₆ im]Br	222.62	242.91	280.47	367.35
[C ₂ C ₈ im]Br	271.65	285.66	315.15	353.90
[C ₂ C ₁₂ im]Br	318.53	336.87	406.47	505.15
[C ₄ C ₄ im]Br	232.21	235.79	290.73	353.27
[C ₄ C ₆ im]Br	254.83	261.45	296.48	361.98
[C ₄ C ₈ im]Br	298.95	296.52	355.89	423.13

[C ₄ C ₁₂ im]Br	348.40	381.97	442.72	523.15
---------------------------------------	--------	--------	--------	--------

Парцијалне моларне запремине растварача (V_1) и ЈТ (V_2) на различитим температурама израчунате су помоћу једначина:

$$V_2 = \frac{\sqrt{m}}{2} \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial \sqrt{m}} \right)_{T,P,n_1} + V_\phi \quad (\text{Б7})$$

$$V_1 = \frac{M_1}{d^0} - \frac{M_1 m^{\frac{3}{2}}}{2000} \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial \sqrt{m}} \right)_{T,P,n_2} \quad (\text{Б8})$$

Зависности привидне моларне запремине V_ϕ^0 од температуре фитована је у функцији температуре једначином другог реда, једначина 29, где су a_0 , a_1 и a_2 емпиријски параметри, а графички приказ зависности је дат на слици 35.

$$V_\phi^0 = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (\text{Б9})$$

Гранична привидна моларна експанзибилност је израчуната диференцирањем једначине 29 по температури и следи да је:

$$E_\phi^0 = \left(\frac{\partial V_\phi^0}{\partial T} \right)_P = a_0 + 2a_2 T \quad (\text{Б10})$$

Табела Б4. Вредности граничне привидне моларне експанзибилности, E_ϕ^0 , за системе [C_nC_mim][Br] + H₂O у опсегу температура (293.15 to 308.15) К

ЈТ + H ₂ O	T / K				
	293.15	298.15	303.15	308.15	
	V _ϕ ⁰ /(cm ³ ·mol ⁻¹)				
[C ₂ C ₂ im]Br	-2.810	4.809	12.427	20.046	
[C ₂ C ₄ im]Br	-2.668	5.297	13.262	21.227	
[C ₂ C ₆ im]Br	-0.553	6.106	12.765	19.424	
[C ₂ C ₈ im]Br	-1.472	4.652	10.776	16.900	
[C ₂ C ₁₂ im]Br	0.538	8.572	16.606	24.640	
[C ₄ C ₄ im]Br	-0.482	5.414	11.310	17.206	
[C ₄ C ₆ im]Br	-1.702	4.186	10.074	15.962	
[C ₄ C ₈ im]Br	-1.812	5.155	12.122	19.089	

[C ₄ C ₁₂ im]Br	4.671	9.357	14.043	18.729	
---------------------------------------	-------	-------	--------	--------	--

Прилог В-Експерименталне вредности масених удела за ДВС базиране на јонским течностима

Табела В1. Експерименталне вредности масених удела за систем {ЈТ(У) + К₃РО₄(Х) + вода} на температури 296 К и притиску р = 0.1 МПа

[eeim][Br]		[beim][Br]		[heim][Br]		[oeim][Br]	
100·У	100·Х	100·У	100·Х	100·У	100·Х	100·У	100·Х
59.70	1.13	52.02	2.05	62.96	0.63	54.19	2.27
50.57	2.05	47.06	3.74	58.38	1.42	47.87	3.34
46.94	2.72	40.28	4.78	51.32	2.08	43.60	3.78
40.52	3.94	37.15	5.94	48.17	3.00	41.08	4.09
34.06	6.06	33.77	6.83	43.55	3.34	37.30	4.80
31.52	7.29	30.96	7.57	39.26	4.25	33.72	5.75
27.14	9.59	28.29	9.34	35.04	5.49	30.60	6.68
22.96	12.69	25.77	10.68	31.73	6.65	27.75	7.66
20.37	14.30	23.65	11.75	28.14	7.93	25.90	8.04
18.36	15.34	22.09	12.28	25.06	9.09	23.97	8.64
16.47	16.72	20.54	13.14	22.43	10.37	23.08	8.89
15.75	17.12	18.99	14.29	19.97	11.48	22.12	9.23
14.95	17.85	18.03	14.85	18.27	11.95	20.39	9.96
14.34	18.20	17.07	15.48	16.63	12.79	19.58	10.20
13.63	18.75	16.21	16.04	15.44	13.24	18.81	10.48
12.51	19.64	15.34	16.49	14.35	13.89	17.55	11.03
11.54	20.47	14.65	17.00	13.08	14.62	16.79	11.56
10.67	21.30	14.07	17.36	12.07	15.13	16.36	11.92
9.91	22.09	12.96	18.21	11.08	15.84	15.23	12.47
9.32	22.52	12.31	18.70	10.21	16.40	14.26	13.10
8.50	23.33	11.70	19.21	9.48	16.96	13.90	13.37
7.78	24.06	11.28	19.44			13.37	13.76
7.11	24.95	10.78	19.81			12.97	13.91
6.61	25.48	10.30	20.24			12.22	14.46
						11.76	14.93
						11.23	15.19
						10.95	15.37
						10.53	15.65
						10.15	15.95
						9.86	16.19
						9.07	16.89
						8.41	17.51
						8.15	17.70
						7.76	18.09
						7.08	18.84
						6.65	19.23

Табела В3. Експерименталне вредности масених удела за систем {JT(Y) + K₃PO₄(X) + вода} на температури 296 К и притиску p = 0.1 МПа

[beim][DCA]		[bmpyr][DCA]		[bmim][DCA]		[bmim][Br]	
100Y	100X	100Y	100 X	100Y	100X	100Y	100X
56.11	1.43	59.37	0.55	57.81	1.83	58.99	0.54
51.93	1.94	52.65	1.55	55.35	2.17	44.47	2.25
45.64	3.07	48.28	1.97	52.51	2.48	34.25	4.66
39.39	4.52	42.84	2.44	49.41	3.21	30.67	5.67
34.14	5.89	36.67	3.82	46.63	3.92	25.48	7.34
29.97	7.29	31.86	5.13	43.81	4.76	21.90	8.49
26.51	8.28	26.42	6.91	41.19	5.58	18.36	9.64
23.00	9.60	22.55	8.16	36.86	7.25	14.80	10.85
19.47	10.97	18.91	9.55	35.03	7.88	12.39	11.90
16.12	12.27	17.69	9.89	31.24	9.75	10.68	12.83
13.67	13.54	16.42	10.35	11.08	28.48	7.37	15.15
11.87	14.41	14.47	11.24	25.79	12.57		
10.37	15.40	13.20	11.96	23.41	14.03		
9.21	16.23	12.07	12.52	21.30	15.31		
				19.70	16.30		
				18.21	17.26		
				16.44	18.51		
				14.92	19.57		
				13.81	20.22		
				12.23	21.58		
				11.06	22.53		

Табела В4. Експерименталне вредности масених удела за систем {JT(Y) + K₃PO₄(X) + вода} на температури 296 К и притиску p = 0.1 МПа

[bbim][DCA]		[eeim][DCA]		[bbim][Br]		[eeim][Br]	
100Y	100X	100Y	100 X	100Y	100X	100Y	100X
42.30	0.72	54.42	0.50	60.15	1.18	59.70	1.13
39.22	0.85	50.81	0.87	49.60	2.65	50.57	2.05
35.80	0.96	45.84	1.60	42.14	3.62	46.94	2.72
32.55	1.14	42.24	2.33	38.72	4.54	40.52	3.94
29.31	1.31	39.35	3.06	35.84	5.33	34.06	6.06
26.92	1.44	36.90	3.79	33.25	6.04	31.52	7.29
25.16	1.54	34.74	4.52	31.00	6.66	27.14	9.59
23.71	1.66	32.77	5.25	28.85	7.11	22.96	12.69
21.06	1.84	30.96	5.98	25.64	8.17	20.37	14.30
19.00	2.02	29.25	6.72	22.74	9.53	18.36	15.34
17.25	2.21	27.61	7.45	20.50	10.50	16.47	16.72
14.95	2.64	26.03	8.18	18.66	11.21	15.75	17.12
12.93	2.99	24.50	8.91	17.43	11.78	14.95	17.85
10.88	3.50	23.00	9.64	15.93	12.66	14.34	18.20
9.69	3.98	21.53	10.37	14.22	13.51	13.63	18.75
8.77	4.55	20.09	11.10	13.25	13.95	12.51	19.64
8.50	4.79	18.67	11.84	12.38	14.47	11.54	20.47
8.02	5.20	17.28	12.57	11.58	15.08	10.67	21.30
7.61	5.55	15.91	13.30	10.89	15.55	9.91	22.09
7.23	5.83	14.58	14.03	10.32	15.84	9.32	22.52
6.88	6.19	13.29	14.76	9.74	16.28	8.50	23.33
6.55	6.49	12.05	15.49	9.25	16.72	7.78	24.06
6.25	6.77	10.85	16.22	8.83	16.91	7.11	24.95
5.96	7.16	9.70	16.95	8.37	17.36	6.61	25.48
5.69	7.61	8.62	17.69	7.99	17.64		
		7.60	18.42	7.64	17.91		
				7.32	18.17		
				6.99	18.60		
				6.78	18.63		

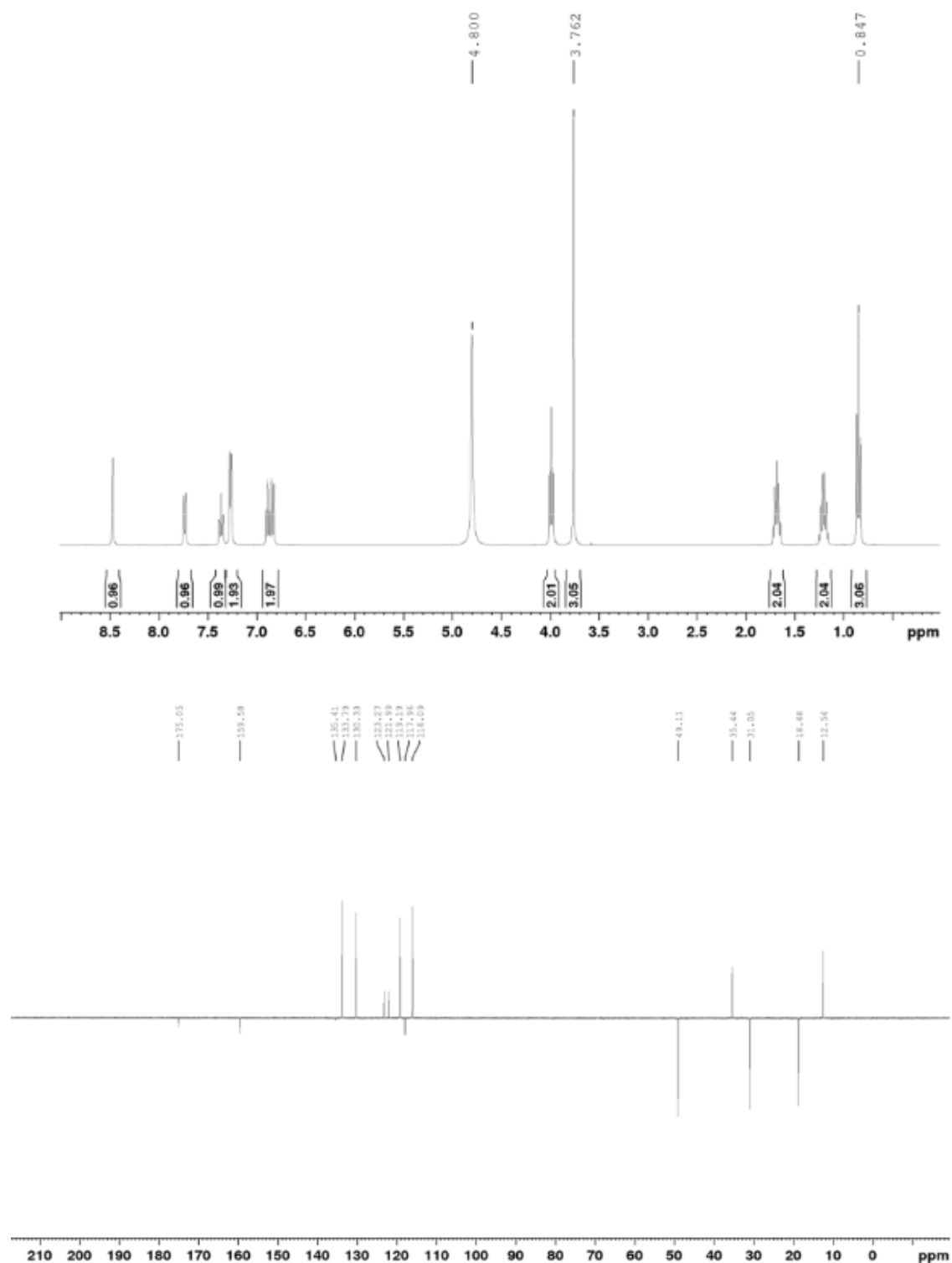
Прилог Г- НМР идентификација

Претпостављена структура јонских течности потврђена је снимањем ¹H и ¹³C NMR спектра (мала количина узорка је растворена пре снимања у D₂O). Добијени спектри су приказани на сликама, а урађена је и асигнација пикова са асигнираним вредностима приказаним у табели за сваку синтетисану јонску

течност. Хемијска померања, односно δ скала, су изражена у ppm вредностима у односу на тетраметилсилан као унутрашњи стандард.

^{13}C NMR спектри су асигнирани методом селективног декупловања водоника као и методом дводимензионалне хетеронуклеарне корелационе спектроскопије. ^1H спектри су асигнирани методом хомо-декупловања.

[b_{tm}m][SAL]- 1-бутил-3-етилимидазолијум салицилат

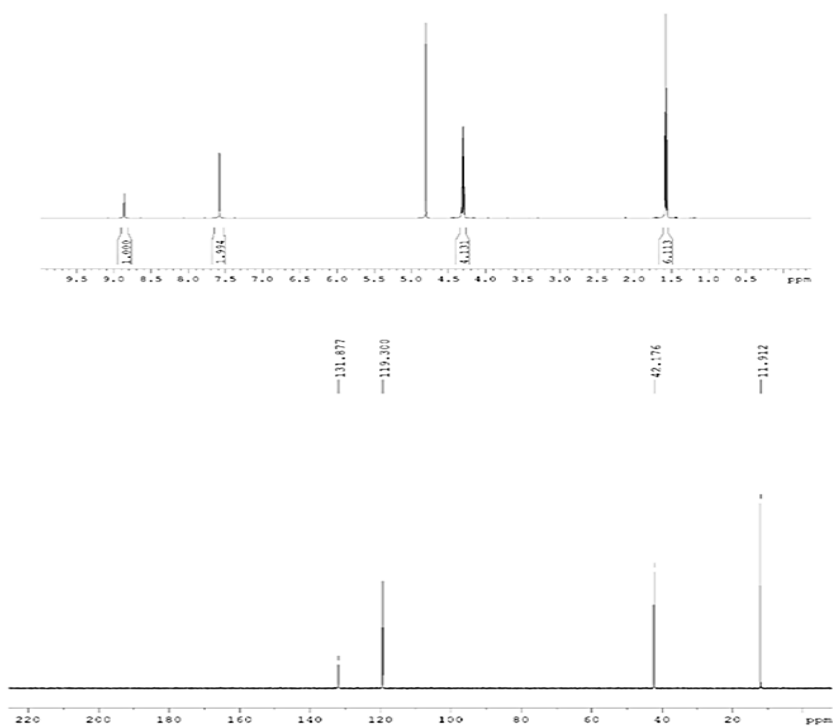


Слика Г1. ¹H NMR и ¹³C NMR спектар јонске течности [b_{tm}m][SAL]

Табела Г1. Асигнација пикова [bmim][SAL]

¹ H NMR, растварач D ₂ O	¹³ C NMR
0.85, <i>t</i> , 3H, $J = 7.4$ Hz, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	12.54 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)
1.20, <i>m</i> , 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	18.68 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)
1.68, <i>m</i> , 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	31.05 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)
3.76, <i>s</i> , 3H, NCH ₃	35.44 (NCH ₃)
3.97, <i>t</i> , 2H, $J = 7.2$ Hz, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	49.11 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)
6.83, <i>d</i> , 1H, $J_{3',4'} = 8.2$ Hz, H-3'	117.96 (C-1')
6.89, <i>t</i> , 1H, $J = 7.5$ Hz, H-5'	119.19 (C-5')
7.27 и 7.36, 2xs, 2H, H-4 и H-5	121.99 и 123.27 (C-5 и C-4)
7.36, <i>m</i> , 1H, H-4'	130.33 (C-6')
7.74, <i>dd</i> , 1H, $J_{4',6'} = 1.3$ Hz, $J_{5',6'} = 7.8$ Hz	133.79 (C-4')
8.47, <i>s</i> , 1H, H-2)	135.41 (C-2)
	159.58 (C-2') и 175.05 (C=O)

[eem][Br]- 1-етил-3-етилимидазолијум бромид

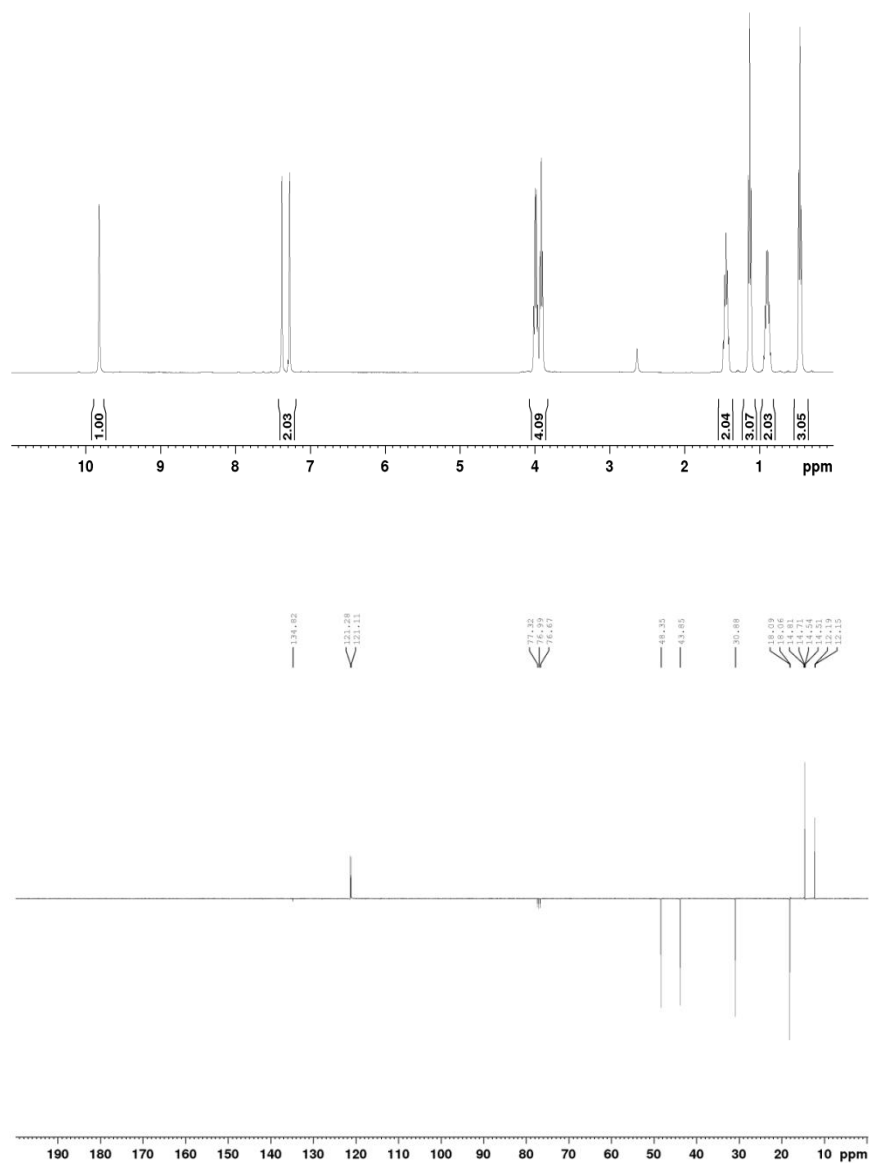


Слика Г2. ¹H NMR и ¹³C NMR спектар јонске течности [eem][Br]

Табела Г2. Асигнација пикова [eem][Br]

¹ H NMR, растварач D ₂ O	¹³ C NMR
1.57, t, 3H, $J = 7.0$ Hz, NCH ₂ CH ₃	11.91 (NCH ₂ CH ₃)
4.3, q, 2H, $J = 7.0$ Hz, NCH ₂ CH ₃	42.18 (NCH ₂ CH ₃)
7.57 и 7.58, 2xs, 2H, H-5 и H-4	119.30 (C-5 и C-4)
8.86, s, 1H, H-2	131.88 (C-2)

[beim][Br]- 1-бутил-3-етилимидазолијум бромид

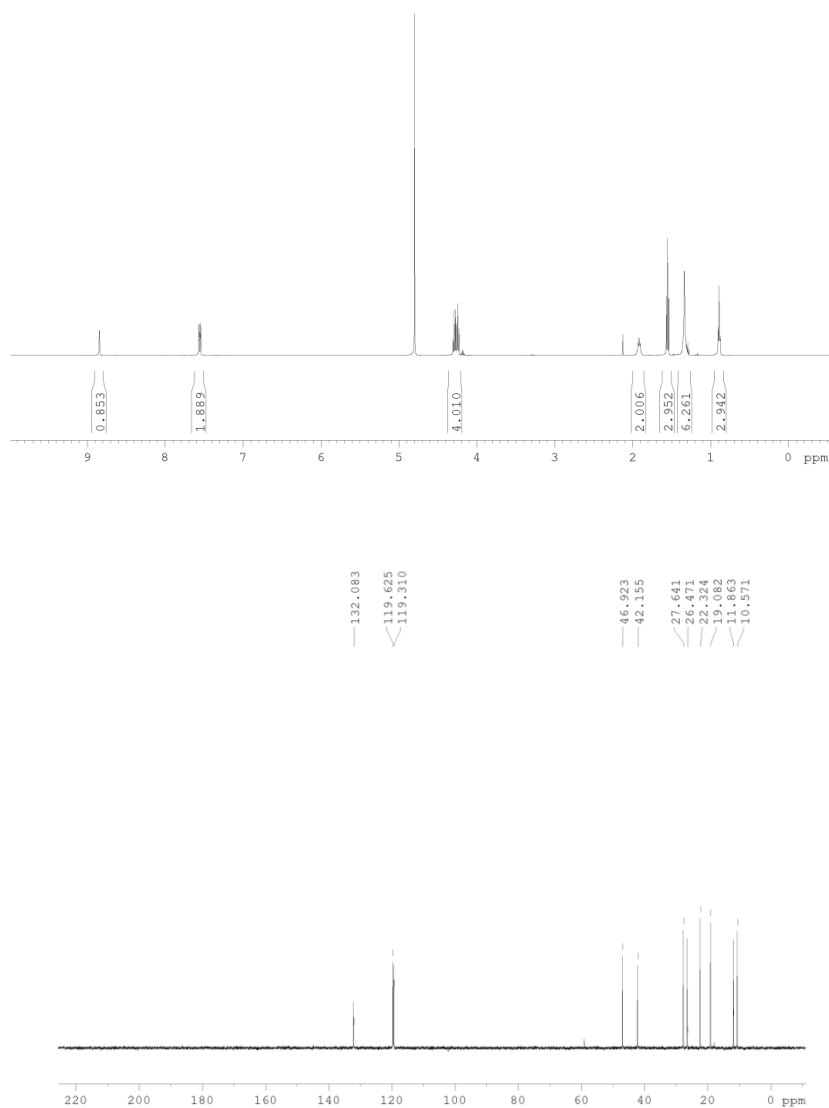


Слика ГЗ. ¹H NMR и ¹³C NMR спектар јонске течности [beim][Br]

Табела Г3. Асигнација пикова [beim][Br]

^1H NMR, растварач D_2O	^{13}C NMR
1.45, t, 3H, $J = 7.2$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	12.19 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
1.82, m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	14.71 (NCH_2CH_3)
1.13, t, 3H, $J = 7.3$ Hz, NCH_2CH_3	18.09 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
1.44, m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	30.88 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
3.91, t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	43.85 (NCH_2CH_3)
3.99, q, 2H, NCH_2CH_3	48.35 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
7.28 и 7.38, 2s, 2H, H-5 и H-4	121.11 и 121.28 (C-5 и C-4)
9.82, s, 1H, H-2	134.82 (C-2)

[heim][Br]- 1-хексил-3-етилимидазолијум бромид

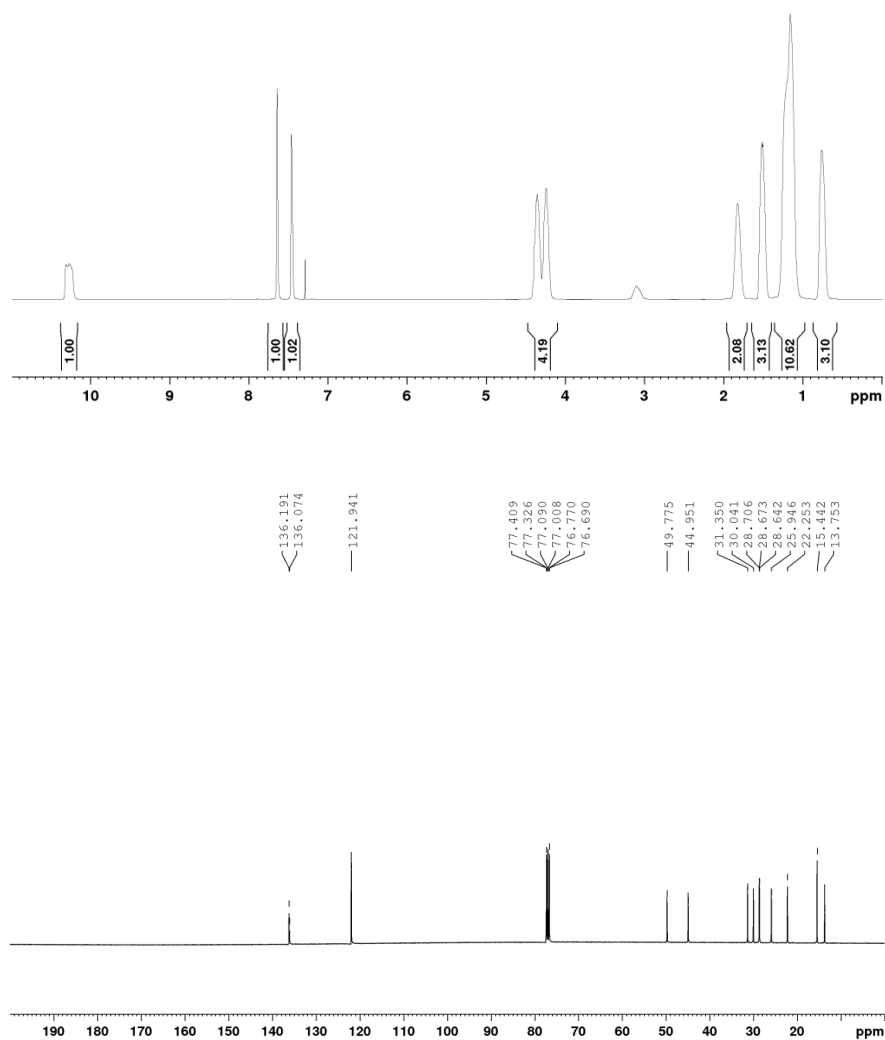


Слика Г4. ^1H NMR и ^{13}C NMR спектар јонске течности [heim][Br]

Табела Г4. Асигнација пикова [heim][Br]

^1H NMR, растварач D_2O	^{13}C NMR
0.89, t, 3H, $J = 7.1$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	10.57 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
1.34, bs, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	11.86 (NCH_2CH_3)
1.56, t, 3H, NCH_2CH_3	19.08, 22.32 и 27.64 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
1.92, m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	26.47 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
4.25, t, 2H, $J = 7.0$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	42.15 (NCH_2CH_3)
4.28, q, 2H, $J = 7.3$ Hz, NCH_2CH_3	46.92 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
7.55 и 7.57, 2xt, 2H, $J = 1.8$ Hz, H-5 и H-4	119.31 и 119.62 (C-5 и C-4)
8.85, bs, 1H, H-2	132.08 (C-2)

[oeim][Br]- 1-октил-3-етилимидазолијум бромид



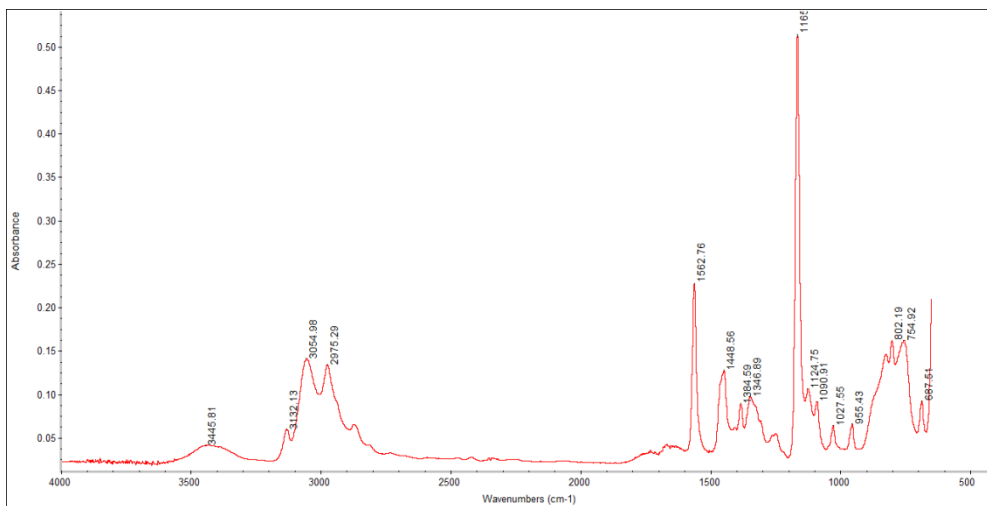
Слика Г5. ^1H NMR и ^{13}C NMR спектар јонске течности [oeim][Br]

Табела Г5. Асигнација пикова [oeim][Br]

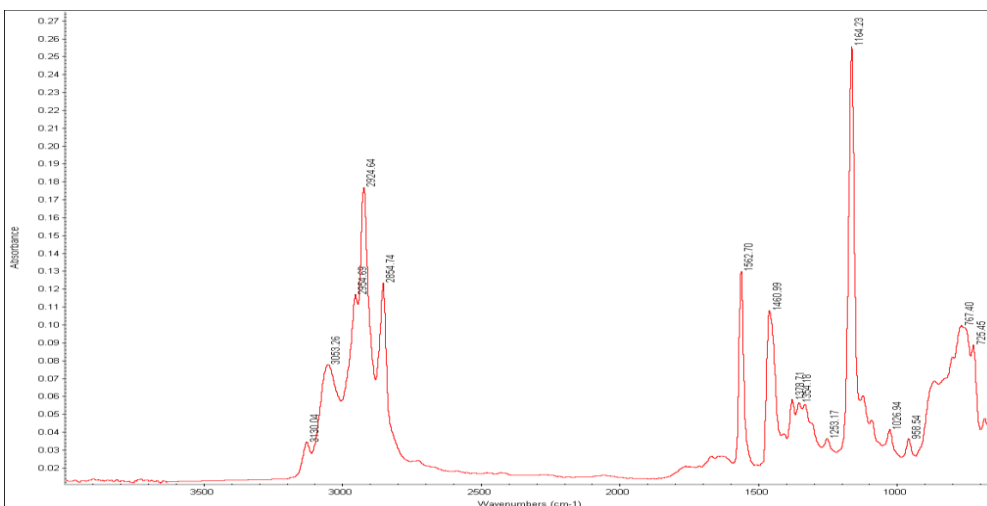
^1H NMR, растварач D_2O	^{13}C NMR
0.73, bs, 3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	13.75 $\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, 15.44 (NCH_2CH_3)
1.13, m, 10H, 5 \times CH_2	22.25, 25.95, 28.64, 28.71, 30.04, 31.35 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$)
1.50, bs, 3H, NCH_2CH_3	44.95 (NCH_2CH_3)
1.80, bs, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	49.77 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$)
4.22, bs, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	121.94 (C-5 и C-4)
4.34, bs, 2H, NCH_2CH_3	136.19 (C-2)
7.44 и 7.62, 2s, 2H, H-5 и H-4	
10.25, s, 1H, H-2	

Прилог Д - IR идентификација јонских течности

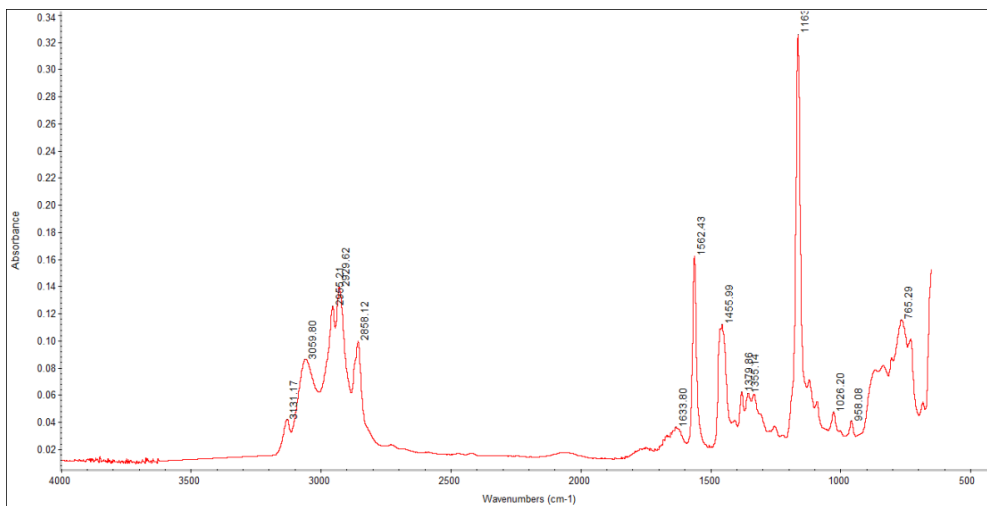
На сликама од X до X су представљени IR спектри јонских течности. Спектри су снимани у опсегу од 500 до 4000 cm^{-1} а у табели X је дата асигнација пикова (положај трака је дат у cm^{-1}).



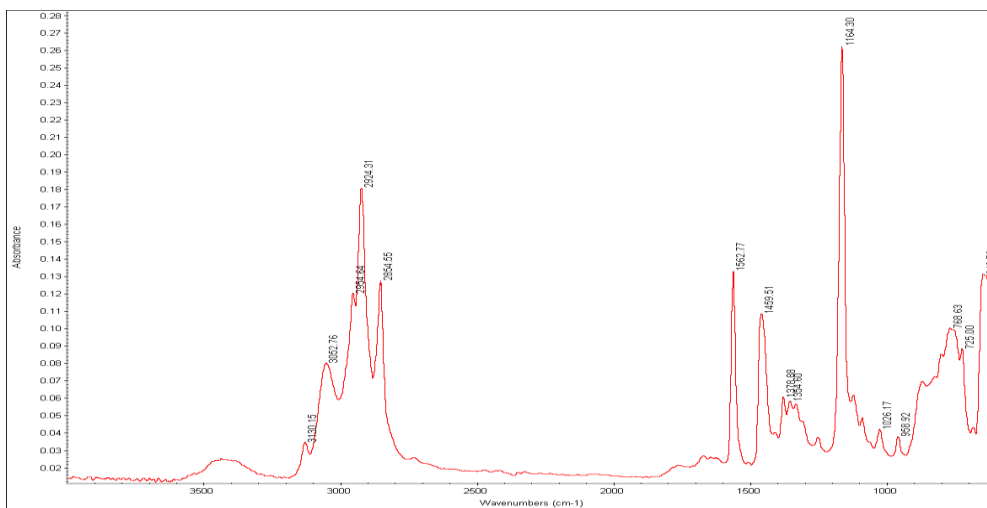
Слика Д1. FTIR спектар јонске течности [eim]Br



Слика Д2. FTIR спектар јонске течности [beim]Br



Слика Д3. FTIR спектар јонске течности [heim]Br



Слика Д4. FTIR спектар јонске течности [oeim]Br

Биографија кандидата

Александра Димитријевић је рођена 18. децембра 1987. године у Смедереву, где је завршила основну школу и гимназију. Академске 2006/2007 је уписала Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду, на коме је дипломирала 2011. године са просечном оценом 8,73 а мастер студије је завршила 2012. године са просеком 10. Исте године је уписала докторске академске студије на Факултету за физичку хемију. Од новембра 2012 године укључена је у рад групе за сепарациону хемију, Лабораторије за физику у институту за нуклеарне науке “Винча”, на почетку као волонтер а затим као стипендиста Министарства за просвету, науку и технолошки развој (2013.год.). Од 1.03.2014. године је запослена у институту “Винча” као истраживач-приправник, а од 22.05.2014. као истраживач сарадник. Бави се проучавањем бифазних водених система на бази јонских течности и њиховим применама за екстракцију органских и неорганских загађујућих материја. У оквиру истраживачког усавршавања, током септембра 2016. године боравила је три недеље у Обједињеном институту за нуклеарна истраживања у Дубни (The Joint Institute for Nuclear Research, JINR, Руска Федерација) где је похађала курс из области нуклеарне активационе анализе. Као стипендиста COST акције CM1206 боравила је два и по месеца (од 03.октобра 2016. до 14. децембра 2016 године) у Португалу на Универзитету у Авеиру где је радила на развоју бифазних система на бази биокомпатибилних јонских течности и њиховим применама за рециклажу органских хемијских једињења. Током јула-августа 2017.године учествовала је у летњој школи организованој од стране JINR на Универзитету у Трансилванији (Румунија) чија је сврха била упознавање са основама и правцима истраживања из области нуклеарне физике.

У току свог досадашњег рада, Александра је објавила 5 радова у међународно признатим часописима (4 M21 и 1 M23) и имала X саопштења на међународним скуповима.

Библиографија

Врхунски међународни часопис (M21)

1. Aleksandra Dimitrijević, Tatjana Trtić-Petrović, Milan Vraneš, Snežana Papović, Aleksandar Tot, Sanja Dožić, Slobodan Gadžurić, Liquid–Liquid Equilibria in Aqueous 1-Alkyl-3-methylimidazolium- and 1-Butyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016, 61(1), 549-555.
IF= 2.323 (2016)
2. Aleksandra Dimitrijević, Nebojša Zec, Nikola Zdolšek, Sanja Dožić, Aleksandar Tot, Slobodan Gadžurić, Milan Vraneš, Tatjana Trtić-Petrović, Aqueous biphasic system formation using 1-alkyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquids as new extractants, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 40 (X), 152-160.
IF= 4.421 (2016)
3. Aleksandra Dimitrijević, Ljubisa Ignjatovic, Aleksandar Tot, Milan Vranes, Nebojša Zec, Slobodan Gadzuric, Tatjana Trtic-Petrovic, Simultaneous Extraction of Pesticides of Different Polarity Applying Aqueous Biphasic Systems Based on Ionic Liquids, *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 243, 646-653.
IF= 3.648 (2016)

M33 Саопштење са међународног скупа штампано у целини

1. Tatjana Trtić-Petrović, Aleksandra Dimitrijević, Ionic liquid based liquid-liquid microextraction for sample preparation before HPLC analysis of pesticides, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection with international participation, Vršac 21-24. maj 2013., Book of Abstracts: 172-173.
2. A. Dimitrijević, T. Trtić-Petrović, Phase diagrams of the selected aqueous two-phase systems based on ionic liquids, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry-Physical Chemistry 2014, Proceedings Volume, p. xxx-xxx, Belgrade, Serbia 2014
3. Aleksandra Dimitrijević, Nebojša Zec, Nikola Zdolšek, Sanja Dožić, Slobodan Gadžurić*, Tatjana Trtić-Petrović, The salting-out effect and impact of temperature on phase diagrams of aqueous biphasic systems based on novel synthesized dicyanamide ionic liquids, 53rd Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac, 2016
4. "Application, thermodynamic, transport and structure properties of 1-alkyl-3-ethylimidazolium based ionic liquids", 4th Intl. Symp. on Sustainable Molten Salt and Ionic Liquid Processing, Hainan -Island China, 6 - 10 November 2016

Изјава о ауторству

Потписани-а Александра Димитријевић

број индекса 301/12

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

ИСПИТИВАЊЕ БИФАЗНИХ ВОДЕНИХ СИСТЕМА НА БАЗИ N,N-ДИАЛКИЛ-ИМИДАЗОЛИЈУМ ЈОНСКИХ ТЕЧНОСТИ И ЊИХОВА ПРИМЕНА ЗА ЕКСТРАКЦИЈУ ОРГАНСКИХ ЗАГАЂИВАЧА

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александра Димитријевић
Број индекса 301/12
Студијски програм _____
Наслов рада ИСПИТИВАЊЕ БИФАЗНИХ ВОДЕНИХ СИСТЕМА НА БАЗИ
N,N- ДИАЛКИЛИМИДАЗОЛИЈУМ ЈОНСКИХ ТЕЧНОСТИ И
ЊИХОВА ПРИМЕНА ЗА ЕКСТРАКЦИЈУ ОРГАНСКИХ
ЗАГАЂИВАЧА
Ментор проф. др Љубиша Игњатовић, ванредни професор
др Татјана Тртић-Петровић, научни саветник

Потписани/а _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

ИСПИТИВАЊЕ БИФАЗНИХ ВОДЕНИХ СИСТЕМА НА БАЗИ N,N-ДИАЛКИЛ-ИМИДАЗОЛИЈУМ ЈОНСКИХ ТЕЧНОСТИ И ЊИХОВА ПРИМЕНА ЗА ЕКСТРАКЦИЈУ ОРГАНСКИХ ЗАГАЂИВАЧА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.