



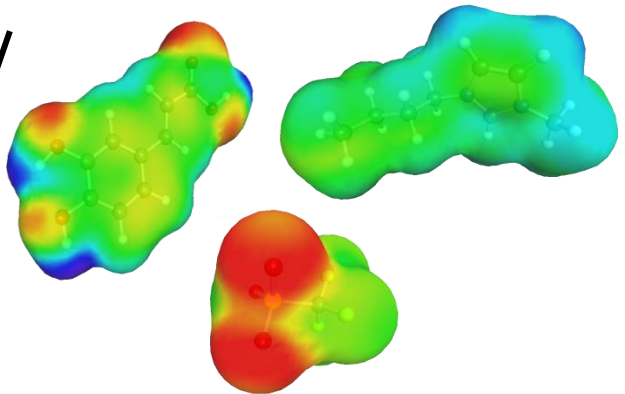
**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και  
Συστημάτων

*Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς*

Διδακτορική διατριβή

**Πειραματική μελέτη και θερμοδυναμική  
προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων  
συστημάτων που περιέχουν αντιοξειδωτικές  
ενώσεις και ιοντικά υγρά**



Ευθυμία Ι. Αλεβιζου, Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

Επιβλέπων: Επαμεινώνδας Βουτσάς, Επικ. Καθηγητής

Αθήνα 2014



Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα.

(Ν. 5343/1932, άρθρο 202, §2)



Θὰ πρέπει νὰ ἦταν ἄνοιξη  
γιατὶ ἡ μνήμη αὐτῆ  
ὑπερπηδώντας παπαροῦνες ἔρχεται.  
Ἐκτὸς ἐὰν ἡ νοσταλγία  
ἀπὸ πολὺ βιασύνῃ,  
παραγνώρισ' ἐνθυμούμενο.  
Μοιάζουνε τόσο μεταξύ τους ὅλα  
ὅταν τὰ πάρει ὁ χαμός.  
Ἀλλὰ μπορεῖ νὰ 'ναι ξένο αὐτὸ τὸ φόντο,  
νὰ 'ναι παπαροῦνες δανεισμένες  
ἀπὸ μιὰν ἄλλην ἱστορία,  
δική μου ἢ ξένη.  
Τὰ κάνει κάτι τέτοια ἡ ἀναπόληση.  
Ἀπὸ φιλοκαλία κι ἔπαρση.

Ὅμως θὰ πρέπει νὰ 'ταν ἄνοιξη  
γιατὶ καὶ μέλισσες βλέπω  
νὰ πετοῦν γύρω ἀπ' αὐτῆ τῆ μνήμη,  
μὲ περιπάθεια καὶ πίστη  
νὰ συνωστίζονται στὸν καλύκᾳ της.  
Ἐκτὸς ἂν εἶναι ὁ ὄργασμὸς  
νόμος τοῦ παρελθόντος,  
μηχανισμὸς τοῦ ἀνεπανάληπτου.  
Ἄν μένει πάντα κάποια γῆρις  
στὰ τελειωμένα πράγματα  
γιὰ τὴν ἐπικοινωνία  
τῆς ἐμπειρίας, τῆς λύπης  
καὶ τῆς ποίησης.

Κική Δημουλά  
«Αὐτοσυντήρηση»  
ἀπὸ τὴν ποιητικὴ συλλογὴ «Τὸ λίγο τοῦ κόσμου» (1971)



## Πρόλογος

*«Δώδεκα και μισή. Πώς πέρασεν η ώρα. Δώδεκα και μισή. Πώς πέρασαν τα χρόνια.»* Αυτός ο στίχος του Καβάφη είναι αυτό που νιώθω πιο πολύ τώρα. Δώδεκα χρόνια στο Πολυτεχνείο, σχεδόν η μισή μου ζωή. Και να που τώρα έφτασα εδώ, να πατάω στο τελευταίο σκαλοπάτι των σπουδών μου. Τα συναισθήματα πολλά και ανάμεικτα. Ανακούφιση, ικανοποίηση, συγκίνηση... σίγουρα είναι μία στιγμή ευτυχίας! Τα χρόνια του διδακτορικού ήταν για μένα ένα ταξίδι που μου καθόρισε τη σκέψη, τη ζωή. Ένα ταξίδι γεμάτο βιώματα που θυμίζουν όλες τις εποχές: ζεστά καλοκαίρια χαράς, γέλιου και ανεμελιάς, βαρείς χειμώνες με αντιξοότητες, κούραση και σκοτεινιά, φθινόπωρο της μελαγχολίας και του ρομαντισμού, άνοιξη της αισιοδοξίας, του ενθουσιασμού, της ορμής, της δύναμης, της αναγέννησης. Μα πιο πολύ πρέπει να ήταν άνοιξη...

Πως ξεκίνησα αυτό το ταξίδι. Υπήρξε κάποιος που με πήρε από το χέρι και μου έδωσε την ώθηση και αυτός δεν είναι άλλος από τον επιβλέποντά μου, Επικ. Καθηγητή Επαμεινώνδα Βουτσά. Ένας άνθρωπος με μεγάλη αγάπη και ζήλο για αυτό που κάνει, ένας καθηγητής που κατάφερε να είναι δάσκαλος στις καρδιές των φοιτητών του, ένας επιστήμονας τόσο καταξιωμένος όσο και απλός που βασίζεται στην εγκυρότητα της εμπειρίας και της προσπάθειας. Στη διπλωματική γνώρισα το πάθος του για τη θερμοδυναμική και την έρευνα και ήταν αυτό που με ενέπνευσε και γέννησε το δικό μου όραμα. Δε θα ξεχάσω τις επιστημονικές και μη συζητήσεις μας, ήταν πάντα για μένα τροφή για σκέψη και σημείο ενθουσιασμού ή πείσματος για να συνεχίσω. Τον ευχαριστώ που με εμπιστεύτηκε και πίστεψε σε μένα, που ήταν πάντα παρών, που σε αυτό το μονοπάτι που μαζί περπατήσαμε, παρά τα εμπόδια δε χαθήκαμε και φτάσαμε στον προορισμό μας.

«Αν έχω δει μακρύτερα από άλλους, είναι γιατί στεκόμουν στους ώμους γιγάντων.» Αυτό πιστεύω εκφράζει όχι μόνο το Νώντα που είναι κατά κάποιο τρόπο το παιδί του, αλλά και όλους μας στο εργαστήριο για τον Ομότιμο Καθηγητή μας Δημήτρη Τσισιό. Ο πατέρας της θερμοδυναμικής μας, ο πατέρας του εργαστηρίου μας, ο πατέρας όλων μας. Στα μάτια μου δάσκαλος μεγάλος και άνθρωπος ξεχωριστός. Η φιλοσοφία του, ο επιστημονικός του χαρακτήρας και τρόπος σκέψης και η συσσωρευμένη εμπειρία του είναι παραδειγματικά και διδακτικά. Έχει πάντα μια καλή ιστορία να πει, θα μου μείνουν όλες αξέχαστες, όπως και ένα σωρό πνευματώδεις εκφράσεις με το μοναδικό του ταμπεραμέντο, όπως αυτό το: "Better living through thermodynamics!". Η εκτίμηση και συμπάθεια που μου δείχνει τόσα χρόνια, το ενδιαφέρον του για το θέμα μου και τη δουλειά μου, οι συζητήσεις μας, οι συμβουλές του, τα ενθαρρυντικά του λόγια είναι για μένα πολύ σημαντικά και τον ευχαριστώ από την καρδιά μου.

Θέλω, επίσης, να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Κωστή Μαγουλά για το ενδιαφέρον του όλα αυτά τα χρόνια, για την υποστήριξη, για την καλή του διάθεση απέναντί μου και τα αγχολυτικά του λόγια κάποιες κρίσιμες στιγμές. Ευχαριστώ πολύ, ακόμα, τον Καθηγητή Χαράλαμπο Σταμάτη για την άμεση βοήθεια που μου προσέφερε όποτε τη ζήτησα. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Επικ. Καθηγήτρια Αναστασία Δέτση για την πολύτιμη βοήθειά της στα

θέματα χημείας που με απασχόλησαν, καθώς η συμβολή της ήταν καθοριστικής σημασίας για να εισαχθώ στη μοριακή μοντελοποίηση. Μαζί της ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Παναγιώτη Ζουμπουλάκη, Ερευνητή Γ΄ του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, ο οποίος με τη μεσολάβηση της Κ<sup>α</sup>ς Δέτση με εκπαίδευσε στην ανεύρεση διαμορφώσεων μορίων. Ευχαριστώ πολύ, επίσης, τη Λέκτορα Σταματίνα Βουγιούκα για την καθοριστική βοήθειά της στην υλοποίηση και αξιολόγηση των μετρήσεων θερμοκρασίας τήξης, ενθαλπίας τήξης και θερμοκρασίας αποσύνθεσης των αντιοξειδωτικών. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων αυτών με βοήθησαν επίσης ο Δημήτρης Κορρές από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, η Νατάσα Παπαηλιοπούλου από το Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και η Πένυ Ελένη από το Εργαστήριο Σχεδιασμού & Ανάλυσης Διεργασιών καθοδηγώντας με στη λειτουργία των συσκευών και τους ευχαριστώ πολύ για την καλή τους διάθεση. Ευχαριστώ, ακόμη, το Λέκτορα Ευάγγελο Τόπακα που με χαρά θέλησε να είναι μέλος της εξεταστικής μου επιτροπής.

Στο σημείο αυτό θέλω να αναφερθώ στα μέλη του εργαστηρίου που τα τελευταία χρόνια πέρασα περισσότερο χρόνο μαζί τους από ότι με την οικογένειά μου, έγιναν η καθημερινή συντροφιά μου, με κατανόησαν και με στήριξαν ο καθένας με το δικό του τρόπο. Θα ξεκινήσω με τη Γεωργία Παππά και τη Βίκυ Λούλη. Δύο άνθρωποι με καλή ψυχή και αυτό τα λέει όλα. Τόσα χρόνια μοιραστήκαμε εμπειρίες, επιστημονικές συζητήσεις, σκέψεις και προβληματισμούς, φιλοσοφίες, γέλια, ταξίδια... με λίγα λόγια το διασκεδάσαμε. Η Γωγώ ήταν για μένα η ψυχή του εργαστηρίου και η Βίκυ η ήρεμη δύναμη κι η ασφάλεια. Έχουν κερδίσει ξεχωριστή θέση στην καρδιά μου. Τους οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την αμέριστη βοήθεια και στήριξη μα πιο πολύ για το συνεχές ενδιαφέρον τους για εμένα.

Σειρά έχουν οι συνάδελφοι ΥΔ ή συμπορευτές ή καλύτερα συναγωνιστές. Ευχαριστώ την Ελένη Παντελή που με μύησε στον πειραματισμό και με βοήθησε όποτε της το ζήτησα. Ευχαριστώ τον Ηλία Λεμονή που ήταν η παρέα μου στο διπλανό γραφείο και πάντα ενδιαφερόταν για μένα και την πορεία μου. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τη Χρυσάνθη Βάββα που σε αυτή τη διαδρομή με άκουσε και με στήριξε ψυχολογικά σε κάθε δυσκολία, που με τα γλυκά τις λόγια μου έδινε δύναμη και με έκανε να μη χάνω το στόχο μου. Ξεχωριστή θέση στην καρδιά μου έχουν οι νέοι ΥΔ, τα τρία αγαπημένα μου κορίτσια, η Ειρήνη Πετροπούλου, η Νεφέλη Νόβακ και η Ελενίτσα Μπόλη. Όπως τους έχω πει, πολύ θα ήθελα να ξεκινούσαμε μαζί αυτό το ταξίδι, σίγουρα μαζί τους θα διασκεδάζα περισσότερο την καθημερινότητα. Τις ευχαριστώ πολύ για τη βοήθειά τους, το ενδιαφέρον τους, τα όμορφα και χαλαρωτικά λόγια τους. Θέλω επίσης να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα παιδιά που πέρασαν από το εργαστήριο και μοιραστήκαμε ωραίες στιγμές, το Στέλιο Βούλγαρη που συνεργαστήκαμε κατά την εκπόνηση της διπλωματικής του εργασίας, τη Βίκυ Καλτσούνη, το Χρήστο Παμουκτσή, το Χρήστο Τσάνα, τον Ηλία Νικολαΐδη.

Πολύ σημαντική ήταν όλα αυτά τα χρόνια η στήριξη των φίλων μου. Νιώθω τυχερή που είναι στη ζωή μου, που με αγαπούν και με στηρίζουν ο καθένας με το μοναδικό του τρόπο. Δε θα αναφερθώ ονομαστικά, γιατί αυτός ο πρόλογος δε θα έχει τέλος, τους ευχαριστώ όλους μέσα από την καρδιά μου. Λίγο μονάχα θα ξεχωρίσω τον Κώστα Ζώταλη, φίλος αδερφός, γιατί στα δύσκολα δεν έλειψε ούτε



μία στιγμή.

Μετά τα παραπάνω ευχαριστώ αναρωτιέμαι τι θα μπορούσα να πω για την οικογένειά μου που δίχως τη δική τους στήριξη σίγουρα δε θα ήμουν εδώ. Όποια λόγια θα είναι λίγα για να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και την αγάπη μου. Η μητέρα μου, Σταυρούλα, το γερό μου θεμέλιο, η βάση μου. Δίχως την καθημερινή της φροντίδα, κατανόηση, ενθάρρυνση, αποδοχή ή και ανοχή δε θα τα κατάφερνα. Την ευχαριστώ τόσο πολύ για όλα αυτά μα περισσότερο που στέκεται πάντα στο πλευρό μου διακριτικά, σα φύλακας άγγελος, χωρίς να επεμβαίνει, χωρίς να με κρίνει, χωρίς να περιμένει κάτι. Μου επιβεβαιώνει ότι η απόλυτη, ανιδιοτελής αγάπη είναι σπάνια, αλλά υπάρχει. Ο πατέρας μου, Γιάννης, πηγή της δύναμής μου και στήριγμα της ψυχής μου. Η επικοινωνία μας σπάνια, μοναδική. Ίσως γιατί όπως όλοι λένε μοιάζουμε σα δύο σταγόνες νερό. Τον ευχαριστώ που είναι κάθε μέρα δίπλα μου, πάντα πρόθυμος να ακούσει με μεγάλη προσοχή όλες μου τις σκέψεις, όλους μου τους προβληματισμούς, όλες μου τις ευαισθησίες, όλες μου τις φιλοσοφίες αλλά και όλες μου τις γκρίνιες. Τον ευχαριστώ που είναι κάθε μέρα δίπλα μου, πρόθυμος να με βοηθήσει με όποιο τρόπο, μικρό ή μεγάλο. Η αδερφή μου, η μονάκριβη μου Μελίνα, η αδυναμία μου, η χαρά μου και η ισορροπία μου. Κι αν έφτασα κάπου είναι γιατί το δρόμο της ακολούθησα. Από παιδιά ήταν το πρότυπό μου και δε θα μπορούσα να έχω καλύτερο. Την ευχαριστώ που με νιώθει όσο κανείς, που με φροντίζει, που με χαλαρώνει, που με υποστηρίζει και με βοηθάει στα απλά της καθημερινότητας και στα πολύπλοκα της ζωής. Την ευχαριστώ που τόσα χρόνια είναι στήριγμα ζωής, ο λόγος που όποτε φοβήθηκα ότι θα πέσω, τελικά πάτησα ακόμα πιο γερά. Την ευχαριστώ γιατί στα μάτια της βλέπω το γέλιο και τη χαρά της ζωής.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω το Ε.Μ.Π. που ενίσχυσε οικονομικά για δύο έτη τη διατριβή μου μέσω του προγράμματος «ΠΕΒΕ» και φυσικά την οικογένειά μου γιατί χωρίς τη δική τους οικονομική υποστήριξη σίγουρα όλα τα παραπάνω δε θα τα έγραφα.

Το ταξίδι αυτό τελειώνει... ήδη ονειρεύομαι το επόμενο!

Έφη Αλεβίζου  
Ιούλιος 2014



## Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτελεί η πειραματική μελέτη και η θερμοδυναμική προσομοίωση μιγμάτων φυσικών αντιοξειδωτικών, ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών. Τα μελετώμενα φυσικά αντιοξειδωτικά είναι παράγωγα του κινναμικού οξέος, ανήκουν στην κατηγορία των φαινολικών ενώσεων και απαντώνται ευρέως στο φυτικό βασίλειο. Εξαιτίας των πολλών ευεργετικών τους ιδιοτήτων, όπως αντιοξειδωτικές, αντικαρκινικές και αντιϊκές, αποτελούν πρώτες ύλες υψηλής προστιθέμενης αξίας για τις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων και καλλυντικών. Τα ιοντικά υγρά, είναι τηγμένα άλατα και αποτελούν εναλλακτικούς διαλύτες με προοπτική αντικατάστασης των πτητικών οργανικών που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη χημική βιομηχανία. Η προοπτική αυτή πηγάζει κυρίως από ένα σύνολο ξεχωριστών ιδιοτήτων που εμφανίζουν, όπως μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο είναι υγρά, αμελητέα τάση ατμών και εύκολη ρύθμιση των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων μέσω των διαφορετικών συνδυασμών κατιόντος-ανιόντος, καθιστώντας τα ιδανικά για συγκεκριμένες εφαρμογές (διαλύτες σχεδιασμού).

Το πρώτο μέρος της διατριβής επικεντρώνεται στην πειραματική μελέτη της διαλυτικής ικανότητας διαφόρων ιοντικών υγρών για δύο αντιοξειδωτικά παράγωγα του κινναμικού οξέος: το *p*-κουμαρικό και το καφεϊκό οξύ και στη σύγκρισή της με την αντίστοιχη δύο κλασικών οργανικών διαλυτών, της τριτοταγούς πεντανόλης και του οξικού αιθυλεστέρα, στο θερμοκρασιακό εύρος (303-318) K.

Τα πειραματικά μελετώμενα ιοντικά υγρά αποτελούνται από το κατιόν 1-άλκυλο-3-μέθυλο ιμιδαζόλιο και τέσσερα ανιόντα: το hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ), το tetrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ), το bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ( $\text{TF}_2\text{N}^-$ ) και το trifluoromethanesulfonate ( $\text{TFO}^-$ ). Τα ανιόντα αυτά επιλέχθηκαν με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση των διαφορετικών τους ιδιοτήτων, όπως η πολικότητα και η δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου, στη διαλυτότητα. Ως προς τον αλκυλικό υποκαταστάτη του κατιόντος, επιλέχθηκαν η βούτυλο- και η όκτυλο-πλευρική αλυσίδα, έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας στη διαλυτότητα.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι τα ιοντικά υγρά που βασίζονται στα υδρόφιλα ανιόντα  $\text{BF}_4^-$  και  $\text{TFO}^-$  αποτελούν καλύτερους διαλύτες από τους δύο οργανικούς, οι οποίοι με τη σειρά τους είναι καλύτεροι διαλύτες από τα βασιζόμενα στα υδρόφοβα ανιόντα  $\text{PF}_6^-$  και  $\text{TF}_2\text{N}^-$  ιοντικά υγρά. Αποδεικνύεται, λοιπόν, ότι με την κατάλληλη επιλογή κατιόντος και ανιόντος μπορεί να σχεδιαστεί ένα ιοντικό υγρό με υψηλότερη διαλυτική ικανότητα έναντι των κλασικών οργανικών διαλυτών. Η σειρά των ανιόντων σε μειούμενη διαλυτότητα είναι:  $\text{BF}_4^- > \text{TFO}^- > \text{PF}_6^- > \text{TF}_2\text{N}^-$  και βρίσκεται γενικά σε συμφωνία με τη σχετική τους πολικότητα, υδροφιλικότητα και ικανότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου.

Η αύξηση του μήκους της αλυσίδας του αλκυλικού υποκαταστάτη του κατιόντος οδηγεί σε μείωση της διαλυτότητας και των δύο οξέων στην περίπτωση των ιοντικών υγρών με το υδρόφιλο ανιόν  $\text{BF}_4^-$ , ενώ αντίθετα στην περίπτωση των ιοντικών υγρών με το υδρόφοβο ανιόν  $\text{PF}_6^-$ , οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας. Μεταξύ των οργανικών διαλυτών, η τριτοταγής πεντανόλη όντας πολικότερη από τον οξικό αιθυλεστέρα αποτελεί καλύτερο διαλύτη και για τα δύο οξέα. Μεταξύ των δύο οξέων, το καφεϊκό εμφανίζει συστηματικά μικρότερη διαλυτότητα στο σύνολο των μελετώμενων διαλυτών. Η υψηλότερη θερμοκρασία και ενθαλπία τήξης του οξέος αυτού αποτελούν εύλογη αιτία. Ένας επιπλέον παράγοντας είναι ο σχηματισμός ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των δύο γειτονικών υδροξυλίων του φαινολικού δακτυλίου.

Χρησιμοποιώντας τις πειραματικές τιμές διαλυτότητας υπολογίστηκαν οι πρότυπες θερμοδυναμικές ιδιότητες διαλυτοποίησης. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η διεργασία της διάλυσης των δύο οξέων σε όλους τους μελετώμενους διαλύτες δεν είναι αυθόρμητη, καθότι πάντα ενδόθερμη. Ωστόσο εννοείται εντροπικά σε όλες τις περιπτώσεις.

Επιπλέον, οι θερμοκρασίες και ενθαλπίες τήξης και των δύο οξέων, θερμοφυσικές ιδιότητες απαραίτητες για την θερμοδυναμική μοντελοποίηση των μελετώμενων μιγμάτων, προσδιορίστηκαν με θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης, ενώ η θερμοσταθμική ανάλυση αποκάλυψε ότι και τα δύο οξέα αποσυντίθενται αμέσως μετά την έναρξη της τήξης.

Το δεύτερο μέρος της διατριβής πραγματεύεται τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση και προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων φυσικών αντιοξειδωτικών, ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών. Μελετάται η απόδοση τόσο τριών κλασικών και διαδεδομένων μοντέλων συντελεστού ενεργότητας (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC), όσο και του σχετικά νέου κβαντοχημικού μοντέλου COSMO-RS, το οποίο συνδυάζει κβαντοχημικούς υπολογισμούς μοριακής προσομοίωσης και στατιστικής θερμοδυναμικής για την πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων καθαρών συστατικών και μιγμάτων.

Τα μοντέλα NRTL και UNIQUAC αποδείχθηκε ότι περιγράφουν την ισορροπία φάσεων όλων των μιγμάτων επιτυχώς. Το μοντέλο UNIFAC εφαρμόστηκε για την πρόβλεψη της διαλυτότητας των δύο κινναμικών οξέων στους δύο οργανικούς διαλύτες, καθώς στα μίγματα των ιοντικών υγρών δεν είναι εφαρμόσιμο. Εφαρμόστηκε τόσο η κλασική UNIFAC όσο και η τροποποιημένη UNIFAC-Dortmund και η ποιότητα των αποτελεσμάτων πρόβλεψης συνολικά είναι σχετικά χαμηλή.

Το μοντέλο COSMO-RS αποτελεί μία μοναδική μέθοδο απευθείας πρόβλεψης θερμοδυναμικών ιδιοτήτων χωρίς την απαίτηση πειραματικών δεδομένων για την εφαρμογή του. Για μία αρχική αξιολόγηση του μοντέλου, εφαρμόστηκε σε δυαδικά και τριαδικά μίγματα ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών για τα οποία έχει επεκταθεί και εφαρμοστεί το κλασικό μοντέλο UNIFAC. Αξιολογήθηκε η συμπεριφορά τους σε υπολογισμούς συντελεστών ενεργότητας άπειρης αραιώσης, ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού και ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού. Ποιοτικά τα αποτελέσματα είναι επιτυχή και με τα δύο μοντέλα, ενώ ποσοτικά στα περισσότερα μίγματα το μοντέλο UNIFAC εμφανίζει σχετική υπεροχή. Από τη μελέτη αυτή εξάγονται θετικά συμπεράσματα ως προς τη δυναμική της μεθόδου

COSMO-RS για να αποτελέσει ένα αξιόπιστο εργαλείο πρόβλεψης, τουλάχιστον για έναν αρχικό σχεδιασμό, λαμβάνοντας ιδιαίτερα υπόψη ότι, σε αντίθεση με το μοντέλο UNIFAC, δε χρησιμοποιήθηκαν τα μελετώμενα πειραματικά δεδομένα για την εφαρμογή του.

Επίσης, το μοντέλο COSMO-RS αξιολογήθηκε στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων στερεού-υγρού των δυαδικών μιγμάτων κινναμικών οξέων, ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών της παρούσας διατριβής καθώς και δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων κινναμικών εστέρων, ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών που διατίθενται στη βιβλιογραφία. Τα μελετώμενα παράγωγα του κινναμικού οξέος (ΠΚΟ) είναι το π-κουμαρικό οξύ (pCA), το καφεϊκό οξύ (CA), ο μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE), ο μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος (MFE) και ο μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος (MSE). Αρχικά, προσδιορίστηκαν οι σταθερές διαμορφώσεις των ΠΚΟ και οι δομές ελαχιστοποιήθηκαν ενεργειακά σε κβαντοχημικό επίπεδο DFT (Density Functional Theory). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι δομές ελάχιστης ενέργειας όλων των ΠΚΟ εμφανίζουν κοινά χαρακτηριστικά, όπως επίπεδες δομές και cis-προσανατολισμό των ομάδων καρβοξυλίου και εστερομάδας. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση των σταθερών διαμορφώσεων των ΠΚΟ στην πρόβλεψη της διαλυτότητας. Η μελέτη αυτή ανέδειξε ότι οι διαμορφώσεις επηρεάζουν σημαντικά το υπολογιστικό αποτέλεσμα, αφού οι προβλεπόμενες διαλυτότητες από τις διάφορες διαμορφώσεις εμφανίζουν μεγάλες διακυμάνσεις από την προβλεπόμενη διαλυτότητα με το σταθμισμένο μίγμα όλων των διαμορφώσεων.

Τα αποτελέσματα πρόβλεψης διαλυτότητας για τα δυαδικά μίγματα των πέντε αντιοξειδωτικών με τα ιοντικά υγρά και τους οργανικούς διαλύτες έδειξαν ότι παρά τις σημαντικές σε ορισμένες περιπτώσεις ποσοτικές αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα, ποιοτικά τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά, ιδιαίτερα για τα μίγματα των λιπόφιλων εστέρων. Για την περίπτωση των τριαδικών μιγμάτων ΠΚΟ / ιοντικό υγρό / οργανικός διαλύτης, το μοντέλο προβλέπει συστηματικά μία θετική συνεργιστική επίδραση, εξαιτίας κυρίως της υπερεκτίμησης της διαλυτότητας των ΠΚΟ στους οργανικούς διαλύτες.

Για τα δυαδικά μίγματα των ΠΚΟ με τους οργανικούς διαλύτες όπου εφαρμόζεται και το μοντέλο UNIFAC, τα συγκριτικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η απόδοση των δύο μοντέλων είναι παρόμοια. Το μοντέλο UNIFAC έχει ελαφρώς καλύτερη απόδοση στα μίγματα των οξέων, ενώ το COSMO-RS είναι ελαφρώς καλύτερο στα μίγματα των εστέρων.

Τέλος, αξιολογήθηκε η ικανότητα του μοντέλου COSMO-RS για ποσοτικοποίηση των διαφορετικών ενεργειών αλληλεπίδρασης, των ηλεκτροστατικών τύπου misfit, των δεσμών υδρογόνου και των δυνάμεων διασποράς Van der Waals, σε συνδυασμό με τον υπολογισμό των αντίστοιχων ενεργειών περίσσειας ενθαλπίας, με σκοπό τον προσδιορισμό των κυρίαρχων ενεργειακών αλληλεπιδράσεων που καθορίζουν τη διαλυτότητα. Τα αποτελέσματα για τα σχετικά υδρόφιλα οξέα δείχνουν σημαντική συμβολή των αλληλεπιδράσεων δεσμού υδρογόνου στη συμπεριφορά των μιγμάτων τους, ενώ οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις για τα μίγματα των λιπόφιλων εστέρων είναι οι ηλεκτροστατικές τύπου misfit και οι Van der Waals.



## Abstract

The aim of this thesis is the experimental study and thermodynamic modeling of mixtures containing natural antioxidants, ionic liquids and organic solvents. Natural antioxidants are cinnamic acid derivatives, which belong to the family of phenolic compounds and are widely distributed throughout the plant kingdom. Due to their many beneficial properties such as antioxidant, anticancer and antiviral, they constitute raw materials of high additive value for food, drugs and cosmetics industries. Ionic liquids, which are molten salts, are alternative solvents having the perspective of replacing the volatile organic ones used throughout the chemical industry. This arises mainly from their unique properties such as large liquidus range, negligible vapor pressure and easy manipulation of their physicochemical properties by simply changing cation and anion combinations, making them appropriate for a specific application (designer solvents).

The first part of the thesis focuses on the experimental study of the solvating capacity of various ionic liquids for two cinnamic acid derivatives; namely p-coumaric acid and caffeic acid and the comparison with the corresponding one of two classic organic solvents, t-pentanol and ethyl acetate, at the temperature range of (303 to 318) K.

The experimentally studied ionic liquids consist of 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and four different anions; hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ), tetrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ), bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ( $\text{TF}_2\text{N}^-$ ) and trifluoromethanesulfonate ( $\text{TFO}^-$ ). The above anions have been selected so as to study the influence of their different properties, such as polarity and hydrogen bonding capacity to the solubility. As for the alkyl substitute on the cation, butyl and octyl side chains have been selected, so as to study the influence of carbon chain length to solubility.

Experimental results revealed that ionic liquids based on  $\text{BF}_4^-$  and  $\text{TFO}^-$  anions are better solvents than the organic ones, whereas those based on  $\text{PF}_6^-$  and  $\text{TF}_2\text{N}^-$  are worse. It is thus proven that with the proper choice of anion and cation, the resulting ionic liquids may have higher solvating capacity for cinnamic acid derivatives than classical organic solvents. The anion ranking to a decreasing solubility is:  $\text{BF}_4^- > \text{TFO}^- > \text{PF}_6^- > \text{TF}_2\text{N}^-$  and is generally in agreement with their relative polarity, hydrophilicity and hydrogen bond capacity.

The increase of the alkyl chain length on the cation invokes a decrease in solubility in the case of hydrophilic ionic liquids composed of  $\text{BF}_4^-$  anion, while in the case of hydrophobic ones composed of  $\text{PF}_6^-$  anion an increase in the solubility is observed. Between the two organic solvents t-pentanol that is more polar is also better solvent than ethyl acetate for both acids. Despite the solvent variation, caffeic acid is less soluble in all solvents than p-coumaric acid. Caffeic acid's higher melting temperature and heat of fusion is a reasonable cause. This could also be attributed to the intramolecular hydrogen bonding developed between its two adjacent hydroxyls of the phenyl ring.

By utilizing the experimental solubilities, the thermodynamic functions of solution were determined so as to analyze solubilization process. The results indicated that the solution process is not spontaneous, is always endothermic and the entropy of solubilization is favorable for all systems studied.

Moreover, melting temperatures and heats of fusion of the two acids, thermophysical properties that are essential for thermodynamic modeling of studied mixtures, were determined by differential scanning calorimetry, while thermogravimetric analysis revealed that both acids decompose forthwith melting.

The second part of the thesis focuses on the thermodynamic modeling of solid-liquid equilibrium of mixtures composed of natural antioxidants, ionic liquids and organic solvents. The performance of three classic and widespread activity coefficient models (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC) as well as that of the relatively new quantum chemical COSMO-RS model, which combines quantum chemical molecular simulations and statistical thermodynamics calculations for the prediction of various thermodynamic properties of pure compounds and mixtures, is studied.

Successful correlation was obtained by both NRTL and UNIQUAC models. UNIFAC model has been applied for solubility prediction of the two cinnamic acids in the two organic solvents, since for the mixtures with ionic liquids it is not applicable. The classic UNIFAC and the UNIFAC-Dortmund version have been tested, but in both cases poor predictions were obtained.

COSMO-RS model is a unique a priori predictive method for thermodynamic properties that does not require any experimental data for its application. For an initial assessment of this model, it has been applied to binary and ternary mixtures of ionic liquids and organic solvents for which UNIFAC model has also been extended. The efficiency of both models has been evaluated in activity coefficient at infinite dilution, liquid-liquid equilibria and vapor-liquid equilibria calculations. Successful qualitative results have been obtained by both models, while quantitatively UNIFAC results in most cases are superior. From this study positive conclusions are driven about the perspective of COSMO-RS model to be a reliable predictive tool, at least for an initial design, especially when considering that, unlike UNIFAC model, not any of the studied experimental data have been used for its implementation.

Also, the performance of the COSMO-RS model has been evaluated in solid-liquid equilibria predictions of the studied in present thesis binary mixtures of cinnamic acids, ionic liquids and organic solvents and of binary and ternary mixtures of cinnamic esters, ionic liquids and organic solvents available in literature. The studied cinnamic acid derivatives (CADs) are p-coumaric acid (pCA), caffeic acid (CA), methyl p-coumarate (MpCE), methyl feroulate (MFE) and methyl sinapate (MSE). Firstly, the stable conformations of CADs were determined and the structures were fully optimized in a quantum chemical DFT (Density Functional Theory) level. The results revealed that all CADs' energy minima present same characteristics, such as planar geometry and cis-orientation of carboxylic and ester groups. Also, the influence of the conformations of CADs to solubility predictions was examined. It was shown that the confor-



mations affect significantly the computational results, with the solubilities predicted from the different conformations to fluctuate remarkably from the solubility predicted by using the weighted mixture of all conformations.

Solubility prediction results for the binary mixtures of CADs and ionic liquids or organic solvents revealed that even though in some cases COSMO-RS predictions show significant deviations from the experimental data, in most cases they are qualitatively consistent with them. For the case of ternary mixtures CAD / ionic liquid / organic solvent, COSMO-RS always predicts a positive synergistic effect, which is mainly due to the overprediction of the solubility of CADs in the organic solvent.

For the binary mixtures of CADs and organic solvents, UNIFAC model is also applicable. The comparative results indicated that the performance of the two models is similar, with UNIFAC to be slightly better in the mixtures of acids and COSMO-RS in the mixtures of esters.

Finally, the capability of the model for quantification of the different kind of interaction energies; namely misfit, hydrogen bonding and van der Waals, as well as the calculation of the corresponding excess enthalpies, have been utilized in order to identify the dominant energetic interactions that determine solubility. The results for the relatively hydrophilic acids show a significant contribution of hydrogen bond interactions in the behavior of their mixtures, while those for lipophilic esters show that the dominant interactions are the misfit and van der Waals ones.



# Περιεχόμενα

Πρόλογος .....	i
Περίληψη .....	v
Abstract .....	ix
Περιεχόμενα .....	xiii
Λίστα Πινάκων .....	xvii
Λίστα Διαγραμμάτων .....	xxi
Λίστα Εικόνων .....	xxvii
Εισαγωγή.....	1
<b>Κεφάλαιο 1. Φυσικά αντιοξειδωτικά υδρόξυ-παράγωγα του κινναμικού οξέος.....</b>	<b>5</b>
1.1 Εισαγωγή .....	5
1.2 Φυσικά και συνθετικά αντιοξειδωτικά .....	7
1.3 Υδρόξυ-παράγωγα του κινναμικού οξέος .....	15
Βιβλιογραφία .....	17
<b>Κεφάλαιο 2. Ιοντικά υγρά .....</b>	<b>21</b>
2.1 Εισαγωγή .....	21
2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες ιοντικών υγρών .....	25
2.2.1 Σημείο τήξης.....	26
2.2.2 Θερμική σταθερότητα.....	29
2.2.3 Πυκνότητα.....	30
2.2.4 Ιξώδες .....	33
2.2.5 Πτητικότητα.....	37
2.2.6 Τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα .....	40
2.3 Εφαρμογές και κόστος ιοντικών υγρών.....	43
2.4 Ιοντικά υγρά παρούσας διδακτορικής διατριβής .....	46
Βιβλιογραφία.....	49
<b>Κεφάλαιο 3. Ισορροπίες φάσεων .....</b>	<b>59</b>
3.1 Εισαγωγή .....	59
3.2 Ισορροπία φάσεων στερεού-υγρού .....	60
3.3 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού .....	61
3.4 Ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού .....	62
Βιβλιογραφία.....	64
<b>Κεφάλαιο 4. Μοντέλα συντελεστή ενεργότητας .....</b>	<b>65</b>

4.1	Εισαγωγή .....	65
4.2	Θερμοδυναμικά μοντέλα συντελεστή ενεργότητας.....	66
4.2.1	Το μοντέλο NRTL.....	66
4.2.2	Το μοντέλο UNIQUAC.....	66
4.2.3	Το μοντέλο UNIFAC .....	67
4.3	Το κβαντοχημικό μοντέλο COSMO-RS .....	70
4.3.1	Εισαγωγή .....	70
4.3.2	Η θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory).....	71
4.3.3	Το μοντέλο COSMO.....	75
4.3.4	Το μοντέλο COSMO-RS .....	78
4.3.5	Ανάλυση διαμορφώσεων.....	85
4.3.6	Θεώρηση ιοντικών υγρών με το μοντέλο COSMO-RS .....	88
	Βιβλιογραφία .....	90
	<b>Κεφάλαιο 5. Πειραματικό μέρος.....</b>	<b>93</b>
5.1	Εισαγωγή .....	93
5.2	Μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στερεού-υγρού .....	94
5.2.1	Υλικά .....	94
5.2.2	Συσκευές.....	96
5.2.3	Πειραματική διαδικασία.....	96
5.2.4	Ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC).....	97
5.2.5	Προσδιορισμός ρυθμού διαλυτοποίησης .....	99
5.2.6	Αποτελέσματα διαλυτότητας αντιοξειδωτικών σε ιοντικά υγρά ...	100
5.2.7	Αποτελέσματα διαλυτότητας αντιοξειδωτικών σε οργανικούς διαλύτες .....	105
5.2.8	Συγκριτική αξιολόγηση απόδοσης μελετώμενων διαλυτών .....	107
5.2.9	Υπολογισμός ιδιοτήτων διαλυτοποίησης .....	108
5.3	Μελέτη επίδρασης περιεκτικότητας νερού στη διαλυτότητα.....	111
5.3.1	Συσκευή και αναλώσιμα.....	112
5.3.2	Πειραματική διαδικασία.....	112
5.3.3	Αποτελέσματα .....	113
5.4	Μετρήσεις θερμοκρασίας τήξης, ενθαλπίας τήξης και θερμοκρασίας αποσύνθεσης αντιοξειδωτικών.....	114
5.4.1	Συσκευές και Πειραματικές συνθήκες.....	114
5.4.2	Αποτελέσματα και Σχολιασμός .....	114
	Βιβλιογραφία .....	118
	<b>Κεφάλαιο 6. Θερμοδυναμική μοντελοποίηση με μοντέλα τοπικής σύστασης.....</b>	<b>121</b>
6.1	Εισαγωγή .....	121

6.2	Αποτελέσματα με τα μοντέλα NRTL & UNIQUAC.....	122
6.3	Αποτελέσματα με το μοντέλο UNIFAC.....	129
	Βιβλιογραφία.....	131
<b>Κεφάλαιο 7. Προσομοίωση ισορροπίας φάσεων με το μοντέλο COSMO-RS .....</b>		<b>133</b>
7.1	Εισαγωγή.....	133
7.2	Υπολογιστική διαδικασία.....	135
7.3	Αξιολόγηση του μοντέλου COSMO-RS σε μίγματα οργανικών διαλυτών και ιοντικών υγρών .....	138
7.3.1	Συντελεστής ενεργότητας σε άπειρη αραιώση.....	138
7.3.2	Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού .....	141
7.3.3	Ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού.....	149
7.4	Αξιολόγηση του μοντέλου COSMO-RS σε μίγματα αντιοξειδωτικών, ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών .....	150
7.4.1	Ανάλυση διαμορφώσεων.....	152
7.4.2	Επίδραση διαμορφώσεων στη διαλυτότητα .....	179
7.4.3	Περιγραφή καθαρών συστατικών με το μοντέλο COSMO-RS .....	182
7.4.4	Πρόβλεψη διαλυτότητας με το μοντέλο COSMO-RS .....	191
7.4.4.1	Διαδικά μίγματα οξέων και ιοντικών υγρών .....	191
7.4.4.2	Διαδικά μίγματα εστέρων και ιοντικών υγρών.....	196
7.4.4.3	Διαδικά μίγματα κινναμικών παραγώγων και οργανικών διαλυτών .....	202
7.4.4.4	Τριαδικά μίγματα εστέρων και μίγματος διαλυτών ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών.....	206
	Βιβλιογραφία.....	207
<b>Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα.....</b>		<b>213</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....</b>		<b>219</b>
	ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ THERMOMIXER COMFORT ΚΑΙ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ .....	219
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....</b>		<b>223</b>
	ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΕΣ ΦΕΡΟΥΛΙΚΟΥ & ΣΙΝΑΠΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΑ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ... ..	223
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ .....</b>		<b>227</b>
	ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΣΕ ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ & ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ .....	227
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ .....</b>		<b>235</b>
	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ – ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ.....	235



# Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1-1. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα στα τρόφιμα αντιοξειδωτικά και τυπικές εφαρμογές τους. ....	12
Πίνακας 1-2. Νομοθετικό καθεστώς σχετικά με τα διαδεδομένα συνθετικά αντιοξειδωτικά σε διάφορες χώρες, (+) <i>επιτρέπεται</i> , (-) <i>απαγορεύεται</i> [27]. ....	13
Πίνακας 1-3. Σημαντικότερες πηγές φυσικών αντιοξειδωτικών. ....	14
Πίνακας 1-4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών. ....	15
Πίνακας 2-1. Σύγκριση γενικών χαρακτηριστικών οργανικών διαλυτών και ιοντικών υγρών [12]. ....	24
Πίνακας 2-2. Σημείο τήξης ( $T_m$ ), σημείο πήξης ( $T_f$ ), σημείο υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) και σημείο κρυσταλλοποίησης ( $T_{cc}$ ) ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών όπως έχουν προσδιοριστεί μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης [29]. ....	27
Πίνακας 2-3. Σύνοψη διεθνών εργασιών με πειραματικούς προσδιορισμούς σημείων τήξης και υαλώδους μετάπτωσης ιοντικών υγρών. ....	29
Πίνακας 2-4. Σύνοψη διεθνών εργασιών με πειραματικές μετρήσεις θερμικής σταθερότητας διαφόρων ιοντικών υγρών. ....	30
Πίνακας 2-5. Σύνοψη διεθνών εργασιών με πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας διαφόρων ιοντικών υγρών. ....	33
Πίνακας 2-6. Πειραματικές τάσεις ατμών, $P_v$ , ιοντικών υγρών στο θερμοκρασιακό εύρος ( $T_i$ έως $T_f$ ) ....	39
Πίνακας 2-7. Τοξικότητα διαφόρων ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών εκφρασμένες ως δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης που προκαλεί 50% μείωση του πληθυσμού του βακτηρίου <i>Vibrio fischeri</i> ( $\log EC_{50}$ ) [95, 96]. ....	41
Πίνακας 2-8. Βιομηχανικές εφαρμογές ιοντικών υγρών. ....	45
Πίνακας 2-9. Ενδεικτικές τιμές ιοντικών υγρών σήμερα από την εταιρεία Sigma Aldrich [141]. ....	46
Πίνακας 2-10. Μελετώμενα κατιόντα και ανιόντα, όνομα, δομή και συντομογραφία. ....	47
Πίνακας 2-11. Μοριακό βάρος (MB), πυκνότητα ( $\rho$ ), κανονικό σημείο τήξης ( $T_m$ ), και ιξώδες ( $\mu$ ), των μελετώμενων ιοντικών υγρών [142]. ....	48
Πίνακας 5-1. Λίστα μελετώμενων υλικών (χημική ονομασία, συντομογραφία, προμηθευτής και καθαρότητα). ....	95
Πίνακας 5-2. Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα, $x$ , του π-κουμαρικού οξέος (pCA) και του καφεϊκού οξέος (CA) στα μελετώμενα ιοντικά υγρά, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πίεση $p=1$ bar. ....	100
Πίνακας 5-3. Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα, $x$ , του π-κουμαρικού οξέος (pCA) και του καφεϊκού οξέος (CA) στους μελετώμενους οργανικούς διαλύτες, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πίεση $p=1$ bar. ....	106

Πίνακας 5-4. Τιμές πρότυπων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων διάλυσης του π-κουμαρικού και του καφεϊκού οξέος. ....	111
Πίνακας 5-5. Περιεκτικότητα μελετώμενων διαλυτών σε νερό (% w/w) .....	113
Πίνακας 5-6. Κανονικό σημείο τήξης, ενθαλπία τήξης και θερμοκρασίες αποσύνθεσης του π-κουμαρικού (p-CA) και του καφεϊκού (CA) οξέος σε πίεση 1 bar. ....	117
Πίνακας 6-1. Είδος και πλήθος δομικών ομάδων για τις μοριακές ενώσεις και αντίστοιχες παράμετροι επιφανείας, $Q$ , και όγκου, $R$ . ....	123
Πίνακας 6-2. Παράμετροι επιφανείας, $Q$ , και όγκου, $R$ , των μελετηθέντων ιοντικών υγρών. ....	124
Πίνακας 6-3. Παράμετροι αλληλεπίδρασης για τα μοντέλα UNIQUAC και NRTL για τον υπολογισμό της διαλυτότητας του εκάστοτε διαλύτη (1) στο εκάστοτε αντιοξειδωτικό (2) και απόλυτα μέσα σχετικά σφάλματα στον υπολογισμό της διαλυτότητας (ΑΜΣΣ). ....	125
Πίνακας 6-4. Τιμές θερμοχωρητικότητας υγρής και στερεής φάσης για το π-κουμαρικό και το καφεϊκό οξύ. ....	128
Πίνακας 6-5. Αποτελέσματα πρόβλεψης με την κλασική UNIFAC και την τροποποιημένη UNIFAC-Dortmund. Διαλυτότητες σε γραμμομοριακό κλάσμα, $x$ , του π-κουμαρικού οξέος (pCA) και καφεϊκού οξέος (CA) στους οργανικούς διαλύτες. ....	130
Πίνακας 7-1. Αποτελέσματα υπολογισμών συντελεστών ενεργότητας αλκανίων/κυκλοαλκανίων στο ιοντικό υγρό $[C_6MIM][PF_6]$ με τα μοντέλα UNIFAC και COSMO-RS και σύγκριση με πειραματικά δεδομένα. ....	139
Πίνακας 7-2. Μελετώμενα δυαδικά και τριαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών, ιοντικών υγρών, οργανικών διαλυτών. ....	151
Πίνακας 7-3. Δομή ελάχιστης ενέργειας, ορισμός διεδρων γωνιών και αριθμός διαμορφώσεων σε κάθε στάδιο αξιολόγησης για κάθε μόριο. ....	154
Πίνακας 7-4. Δομές, σχετική ενέργεια και σχετικός προσανατολισμός των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των σταθερών διαμορφώσεων του π-κουμαρικού οξέος. ....	160
Πίνακας 7-5. Δομές, σχετική ενέργεια και σχετικός προσανατολισμός των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των σταθερών διαμορφώσεων του καφεϊκού οξέος. ....	162
Πίνακας 7-6. Δομές, σχετική ενέργεια και σχετικός προσανατολισμός των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των σταθερών διαμορφώσεων του μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος. ....	166
Πίνακας 7-7. Δομές, σχετική ενέργεια και σχετικός προσανατολισμός των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των σταθερών διαμορφώσεων του μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος. ....	168
Πίνακας 7-8. Δομές, σχετική ενέργεια και σχετικός προσανατολισμός των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των σταθερών διαμορφώσεων του μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος. ....	174



Πίνακας 7-9. Διαφορές σε λογαριθμικές μονάδες μολαρικού κλάσματος ( $\log x_{\text{pred}} - \log x_{\text{exp}}$ ) για τα δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών οξέων και ιοντικών υγρών (IY). .....	191
Πίνακας 7-10. Διαφορές σε λογαριθμικές μονάδες μολαρικού κλάσματος ( $\log x_{\text{pred}} - \log x_{\text{exp}}$ ) για τα δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών εστέρων και ιοντικών υγρών (IY). .....	197
Πίνακας 7-11. Διαφορές σε λογαριθμικές μονάδες μολαρικού κλάσματος ( $\log x_{\text{pred}} - \log x_{\text{exp}}$ ) για τα δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών οξέων και οργανικών διαλυτών των προβλέψεων με το μοντέλο COSMO-RS και με το μοντέλο UNIFAC. ....	203
Πίνακας 7-12. Διαφορές σε λογαριθμικές μονάδες μολαρικού κλάσματος ( $\log x_{\text{pred}} - \log x_{\text{exp}}$ ) για τα δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών εστέρων και οργανικών διαλυτών των προβλέψεων με το μοντέλο COSMO-RS και με το μοντέλο UNIFAC. .....	204
Πίνακας Β - 1. Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα, $x$ , του φερουλικού (FA) και του σιναπικού οξέος (SA) στα μελετώμενα ιοντικά υγρά, στους 303.1 K και πίεση $p=1$ bar.....	225
Πίνακας Β - 2. Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα, $x$ , του σιναπικού οξέος (SA) στα μελετώμενα ιοντικά υγρά, στους 307.9 K και πίεση $p=1$ bar. ...	225



## Λίστα Διαγραμμάτων

- Διάγραμμα 2-1. Επίδραση μήκους αλκυλικής αλυσίδας στη θερμοκρασία τήξης των ιοντικών υγρών με ανιόν  $[\text{BF}_4]^-$  και κατιόν  $[\text{R}_n\text{MIM}]^+$ , όπου  $n = 0$  έως 20: πραγματικά σημεία τήξης, σημεία υαλώδους μετάπτωσης, σημεία σχηματισμού φάσης εναντιο-τροπικού υγρού κρυστάλλου σμηκτικής μορφής (enantiotropic smectic A mesophase) [30]. .....28
- Διάγραμμα 2-2. Επίδραση υποκαταστάτη κατιόντος στην πυκνότητα ιοντικών υγρών με  $\text{TF}_2\text{N}$  ανιόν: ● emim $\text{TF}_2\text{N}$ , ○ emmim $\text{TF}_2\text{N}$ , ▼ pmim $\text{TF}_2\text{N}$ , ▽ bmim $\text{TF}_2\text{N}$  [29]. .....31
- Διάγραμμα 2-3. Επίδραση ανιόντος στην πυκνότητα ιοντικών υγρών με κατιόν bmim $^+$ : ● bmimmethide, ○ bmim $\text{TF}_2\text{N}$ , ▼ bmim $\text{PF}_6$ , ▽ bmimtriflate [29] ■ bmim $\text{BF}_4$ , □ bmimdca [29]. .....32
- Διάγραμμα 2-4. Εξάρτηση πυκνότητας ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών από τη θερμοκρασία: ● bmimmethide, ○ emim $\text{TF}_2\text{N}$ , ▼ emmim $\text{TF}_2\text{N}$ , ▽ pmim $\text{TF}_2\text{N}$  [29] ■ bmim $\text{TF}_2\text{N}$ , □ bmim $\text{PF}_6$ , ◆ bmimtriflate, ◇ bmmim $\text{PF}_6$ , ▲ bmim $\text{BF}_4$ , Δ bmmim $\text{BF}_4$ , ● bmimdca. [29].....32
- Διάγραμμα 2-5. Επίδραση θερμοκρασίας στο ιξώδες διαφόρων ιοντικών υγρών, όπου 2:  $[\text{S}_{133}][\text{DCA}]$ , 5:  $[\text{N}_{111},3\text{OCl}][\text{TF}_2\text{N}]$ , 6:  $[\text{N}_{111},(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}_3][\text{NTf}_2]$ , 7:  $[\text{S}_{11},\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]-[\text{NTf}_2]$ , 8:  $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$ , 9:  $[\text{S}_{11},\text{CH}_2\text{C}(\text{tbond})\text{CH}][\text{NTf}_2]$ , 10:  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , 11:  $[\text{C}_4\text{mim}]-[\text{NTf}_2]$ , 13:  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , 14:  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , 15:  $[\text{C}_1(2\text{o}2)\text{pyr}][\text{NTf}_2]$ , 16:  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}]-[\text{NTf}_2]$ , 19:  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{mim}][\text{BF}_4]$ , 20:  $[\text{C}=\_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ , 21:  $[\text{C}_4\text{pyr}][\text{BF}_4]$ , 24:  $[\text{C}_1\text{mim}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ , 26:  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ , 27:  $[\text{C}_2\text{pyr}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ , 32:  $[\text{N}_{\text{HHH}},\text{C}_2\text{OH}][\text{OAc}]$ , 39:  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{SbF}_6]$ , 40:  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TFO}]$ , 42:  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyr}][\text{FSI}]$  [57]. .....34
- Διάγραμμα 2-6. Επίδραση πίεσης στο ιξώδες διαφόρων ιοντικών υγρών στους 323.15 K [57]. .....35
- Διάγραμμα 2-7. Επίδραση μήκους αλκυλικής αλυσίδας κατιόντος στο ιξώδες διαφόρων ιοντικών υγρών. Τα ιξώδη των ιοντικών υγρών  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}]$ ,  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{TFO}]$  και  $[\text{C}_n\text{pyr}][\text{BF}_4]$  αντιστοιχούν στους 293 K, των  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{DCA}]$ ,  $[\text{C}_n\text{mim}]-[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ ,  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ ,  $[\text{N}_{111,n}][\text{TF}_2\text{N}]$ ,  $[\text{N}_{\text{HHH},n}][\text{HCOO}]$ ,  $[\text{N}_{222,n}][\text{TF}_2\text{N}]$ ,  $[\text{N}_{113',n}][\text{TF}_2\text{N}]$ ,  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{DCA}]$ ,  $[\text{C}_n^3\text{C}_1\text{pyr}][\text{TF}_2\text{N}]$  στους 298 K, του  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{TF}_2\text{N}]$  στους 303 K και του  $[\text{C}_n\text{pyr}][\text{TF}_2\text{N}]$  στους 353 K [57]. .....36
- Διάγραμμα 4-1. Διάγραμμα σχετικής ενέργειας μορίου αιθανίου συναρτήσει της τιμής της γωνίας περιστροφής (διεδρη γωνία). .....86
- Διάγραμμα 5-1. Τυπική καμπύλη αναφοράς π-κουμαρικού οξέος. ....98
- Διάγραμμα 5-2. Τυπική καμπύλη αναφοράς καφεϊκού οξέος. ....98
- Διάγραμμα 5-3. Καμπύλη ρυθμού διαλυτοποίησης π-κουμαρικού οξέος στο

ιοντικό υγρό omimBF <sub>4</sub> στους 303.1 K. ....	99
Διάγραμμα 5-4. Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, $x$ , π-κουμαρικού οξέος στα ιοντικά υγρά (a) bmimBF <sub>4</sub> , omimBF <sub>4</sub> , bmimTFO και (b) bmimPF <sub>6</sub> , omimPF <sub>6</sub> , bmimTF <sub>2</sub> N συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση $p=1$ bar. ....	102
Διάγραμμα 5-5. Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, $x$ , καφεϊκού οξέος στα ιοντικά υγρά (a) bmimBF <sub>4</sub> , omimBF <sub>4</sub> , bmimTFO και (b) bmimPF <sub>6</sub> , omimPF <sub>6</sub> , bmimTF <sub>2</sub> N συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση $p=1$ bar. ....	103
Διάγραμμα 5-6. Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, $x$ , των δύο οξέων (μπλε μπάρες: π-κουμαρικό οξύ, κόκκινες μπάρες: καφεϊκό οξύ) σε όλα τα ιοντικά υγρά στους 303.1 K. ....	104
Διάγραμμα 5-7. Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα, $x$ , π-κουμαρικού και καφεϊκού οξέος σε: (a) 2-μέθυλο-βουτανόλη και (b) οξικό αιθυλεστέρα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση $p=1$ bar. ....	107
Διάγραμμα 5-8. Διαλυτότητα εκφρασμένη με το νεπέριο λογάριθμο του γραμμομοριακού κλάσματος, $x$ , των δύο οξέων στους μελετώμενους διαλύτες στους 303.1 K. ....	108
Διάγραμμα 5-9. Γραμμική συσχέτιση και συντελεστές συσχέτισης διαγραμμάτων van't Hoff των συστημάτων (a) του π-κουμαρικού οξέος και (b) του καφεϊκού οξέος με τους μελετώμενους διαλύτες. ....	110
Διάγραμμα 5-10. Τυπικές καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το π-κουμαρικό οξύ (p-CA) και το καφεϊκό οξύ (CA). ....	115
Διάγραμμα 5-11. Τυπική καμπύλη μάζας (καμπύλη μαύρου χρώματος) και ροής θερμότητας (καμπύλη κόκκινου χρώματος) για a) το π-κουμαρικό οξύ και b) για το καφεϊκό οξύ. ....	116
Διάγραμμα 5-12. Τυπική καμπύλη ποσοστιαίας απώλειας μάζας (καμπύλη μαύρου χρώματος) και παράγωγος της % απώλειας μάζας (καμπύλη κόκκινου χρώματος) για το a) π-κουμαρικό οξύ και b) για το καφεϊκό οξύ. ....	117
Διάγραμμα 6-1. Συσχέτιση των διαλυτοτήτων του π-κουμαρικού οξέος στα ιοντικά υγρά (a) bmimBF <sub>4</sub> , omimBF <sub>4</sub> , bmimTFO και (b) bmimPF <sub>6</sub> , omimPF <sub>6</sub> , bmimTF <sub>2</sub> N με το μοντέλο UNIQUAC. ....	126
Διάγραμμα 6-2. Συσχέτιση των διαλυτοτήτων του καφεϊκού οξέος στα ιοντικά υγρά (a) bmimBF <sub>4</sub> , omimBF <sub>4</sub> , bmimTFO και (b) bmimPF <sub>6</sub> , omimPF <sub>6</sub> , bmimTF <sub>2</sub> N με το μοντέλο UNIQUAC. ....	127
Διάγραμμα 6-3. Συσχέτιση πειραματικών δεδομένων μίγματος καφεϊκού οξέος με το ιοντικό υγρό bmimTF <sub>2</sub> N με το μοντέλο UNIQUAC με και χωρίς τη χρήση του όρου $\Delta C_p$ . ....	128
Διάγραμμα 7-1. Συντελεστής ενεργότητας σε άπειρη αραιώση κανονικών αλκανίων στο ιοντικό υγρό [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]. ....	140
Διάγραμμα 7-2. Συντελεστής ενεργότητας σε άπειρη αραιώση κυκλοαλκανίων στο ιοντικό υγρό [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]. ....	140
Διάγραμμα 7-3. Διαλυτότητες αλκανίων στο ιοντικό υγρό [C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Letcher και συνεργάτες [44]. ....	141

Διάγραμμα 7-4. Διάγραμμα φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων αλκοολών και του [C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] ιοντικού υγρού. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Sahandzhieva και συνεργάτες [14], ενώ η δεύτερη σειρά δεδομένων για το μίγμα με τη βουτανόλη (Exp. Data. Butanol (2)) ελήφθησαν από τους Wu και συνεργάτες [45] .....	142
Διάγραμμα 7-5. Διάγραμμα φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων βουτανόλης και των ιοντικών υγρών [C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ], [C <sub>5</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ], [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ], [C <sub>7</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ], [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Wu και συνεργάτες [45]. .....	143
Διάγραμμα 7-6. Διάγραμμα φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων νερού και των ιοντικών υγρών [C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ], [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ], [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Freire και συνεργάτες [46]. .....	144
Διάγραμμα 7-7. Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων στους 298 K για τα μίγματα (a) εξάνιο / αιθανόλη / [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ], (b) εξάνιο / αιθανόλη / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] και (c) επτάνιο / αιθανόλη / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Pereiro και Rodríguez [47]. .....	146
Διάγραμμα 7-8. Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων για τα μίγματα (a) νερό / αιθανόλη / [C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] στους 298 K και 313 K [49]· δυαδικό νερό / [C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] στους 298 K και 313 K [46], (b) νερό / αιθανόλη / [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] στους 298 K [50]· δυαδικό νερό / [C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] στους 298 K [46] και (c) νερό / αιθανόλη / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] στους 298 K [50]· δυαδικό νερό / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] στους 298 K [46]. .....	148
Διάγραμμα 7-9. Διάγραμμα φάσεων P-x για το μίγμα νερό / [C <sub>4</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] για τις θερμοκρασίες 283.15 K, 298.15 K, 308.15 K και 323.15 K. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Anthony και συνεργάτες [51]. .....	149
Διάγραμμα 7-10. Διάγραμμα φάσεων P-x για το μίγμα νερό / [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] για τις θερμοκρασίες 283.15 K, 298.15 K, 308.15 K και 323.15 K. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Anthony και συνεργάτες [51]. .....	150
Διάγραμμα 7-11. Σύγκριση προβλεπόμενης διαλυτότητας με το μοντέλο COSMO-RS κάθε διαμόρφωσης και του σταθμισμένου μίγματος όλων των διαμορφώσεων με τα πειραματικά δεδομένα για τα μίγματα (a) π-κουμαρικό οξύ/bmimPF <sub>6</sub> , (b) καφεϊκό οξύ/bmimBF <sub>4</sub> , (c) μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος/bmimBF <sub>4</sub> και (d) μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος/bmimPF <sub>6</sub> στους 303 K. ....	181
Διάγραμμα 7-12. σ-profile (a) και σ-potential (b) π-κουμαρικού (pCA) και καφεϊκού (CA) οξέος. ....	184
Διάγραμμα 7-13. σ-profile (a) και σ-potential (b) μεθυλεστέρα π-κουμαρικού οξέος (MpCE), μεθυλεστέρα φερουλικού οξέος (MFE) και μεθυλεστέρα σιναπικού οξέος (MSE). ....	185
Διάγραμμα 7-14. σ-profile (a) και σ-potential (b) ανιόντων PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , TFO <sup>-</sup> και TF <sub>2</sub> N <sup>-</sup> . ....	187
Διάγραμμα 7-15. σ-profile (a) και σ-potential (b) κατιόντων bmim <sup>+</sup> , omim <sup>+</sup> , c <sub>3</sub> omim <sup>+</sup> και c <sub>2</sub> ohmim <sup>+</sup> . ....	189
Διάγραμμα 7-16. σ-profile (a) και σ-potential (b) οργανικών διαλυτών, εξανίου	

(hexane), τριτοταγούς βουτανόλης (tert-butanol), τριτοταγούς πεντανόλης (tert-pentanol) και οξικού αιθυλεστέρα (ethyl acetate). ..... 190

Διάγραμμα 7-17. Πειραματικές διαλυτότητες π-κουμαρικού οξέος σε:  $\square$  bmimBF<sub>4</sub>,  $\triangle$  omimBF<sub>4</sub>,  $\times$  bmimTFO,  $\circ$  bmimPF<sub>6</sub>,  $\diamond$  omimPF<sub>6</sub>,  $\times$  bmimTF<sub>2</sub>N. Οι προβλέψεις με το μοντέλο COSMO-RS παρουσιάζονται με τις αντίστοιχου χρώματος γραμμές. 192

Διάγραμμα 7-18. Πειραματικές διαλυτότητες καφεϊκού οξέος σε:  $\square$  bmimBF<sub>4</sub>,  $\triangle$  omimBF<sub>4</sub>,  $\times$  bmimTFO,  $\circ$  bmimPF<sub>6</sub>,  $\diamond$  omimPF<sub>6</sub>,  $\times$  bmimTF<sub>2</sub>N. Οι προβλέψεις με το μοντέλο COSMO-RS παρουσιάζονται με τις αντίστοιχου χρώματος γραμμές. 192

Διάγραμμα 7-19. Συνεισφορά ενεργειών misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals στα δυαδικά μίγματα των αντιοξειδωτικών οξέων και των ιοντικών υγρών στους 303.1 K. .... 194

Διάγραμμα 7-20. Συνεισφορά περίσσειας ενέργειας (misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals) στην ολική περίσσεια ενθαλπία κάθε δυαδικού μίγματος των δύο οξέων (συνεχείς ράβδοι: π-κουμαρικό οξύ, ράβδοι με σχέδιο: καφεϊκό οξύ) με τα ιοντικά υγρά στους 303.1 K. .... 196

Διάγραμμα 7-21. Πειραματικές διαλυτότητες μεθυλεστέρα π-κουμαρικού οξέος σε:  $\diamond$  omimBF<sub>4</sub>,  $\times$  omimPF<sub>6</sub>,  $\triangle$  bmimBF<sub>4</sub>,  $\square$  bmimPF<sub>6</sub>,  $-$  c<sub>3</sub>omimBF<sub>4</sub>,  $+$  c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub>,  $\circ$  c<sub>2</sub>ohmimBF<sub>4</sub>,  $\times$  c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub>. Οι προβλέψεις με το μοντέλο COSMO-RS παρουσιάζονται με τις αντίστοιχου χρώματος γραμμές. .... 198

Διάγραμμα 7-22. Πειραματικές διαλυτότητες μεθυλεστέρα φερουλικού οξέος σε:  $\diamond$  omimBF<sub>4</sub>,  $\times$  omimPF<sub>6</sub>,  $\triangle$  bmimBF<sub>4</sub>,  $\square$  bmimPF<sub>6</sub>,  $-$  c<sub>3</sub>omimBF<sub>4</sub>,  $+$  c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub>,  $\circ$  c<sub>2</sub>ohmimBF<sub>4</sub>,  $\times$  c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub>. Οι προβλέψεις με το μοντέλο COSMO-RS παρουσιάζονται με τις αντίστοιχου χρώματος γραμμές. .... 199

Διάγραμμα 7-23. Πειραματικές διαλυτότητες μεθυλεστέρα σιναπικού οξέος σε:  $\diamond$  omimBF<sub>4</sub>,  $\times$  omimPF<sub>6</sub>,  $\triangle$  bmimBF<sub>4</sub>,  $\square$  bmimPF<sub>6</sub>,  $-$  c<sub>3</sub>omimBF<sub>4</sub>,  $+$  c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub>,  $\circ$  c<sub>2</sub>ohmimBF<sub>4</sub>,  $\times$  c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub>. Οι προβλέψεις με το μοντέλο COSMO-RS παρουσιάζονται με τις αντίστοιχου χρώματος γραμμές. .... 199

Διάγραμμα 7-24. Συνεισφορά ενεργειών misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals στα δυαδικά μίγματα των αντιοξειδωτικών εστέρων και των ιοντικών υγρών στους 303.1 K. .... 201

Διάγραμμα 7-25. Συνεισφορά περίσσειας ενέργειας (misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals) στην ολική περίσσεια ενθαλπία κάθε δυαδικού μίγματος των τριών εστέρων (συνεχείς ράβδοι: μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος, ράβδοι με σχέδιο σκάκι: μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος, ράβδοι με σχέδιο γραμμές: μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος) με τα ιοντικά υγρά στους 303.1 K. .... 201

Διάγραμμα 7-26. Συνεισφορά περίσσειας ενέργειας (misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals) στην ολική περίσσεια ενθαλπία κάθε δυαδικού μίγματος των δύο οξέων (συνεχείς ράβδοι: π-κουμαρικό οξύ, ράβδοι με σχέδιο: καφεϊκό οξύ) με τους οργανικούς διαλύτες στους 303.1 K. .... 205

Διάγραμμα 7-27. Συνεισφορά περίσσειας ενέργειας (misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals) στην ολική περίσσεια ενθαλπία κάθε δυαδικού μίγματος των τριών εστέρων (συνεχείς ράβδοι: μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος, ράβδοι

με σχέδιο σκάκι: μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος, ράβδοι με σχέδιο γραμμές: μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος) με τους οργανικούς διαλύτες στους 303.1 K. .... 205

Διάγραμμα 7-28. Διαλυτότητα:  $\blacklozenge$  μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος στο  $\text{bmimPF}_6$  / *tert*-butanol δυαδικό μίγμα διαλυτών στους 303.2 K,  $\blacktriangle$  μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος στο  $\text{bmimBF}_4$  / *tert*-butanol δυαδικό μίγμα διαλυτών στους 303.2 K, και  $\bullet$  μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος στο  $\text{bmimBF}_4$  / *tert*-butanol δυαδικό μίγμα διαλυτών στους 321.2 K. .... 206

Διάγραμμα Α- 1. Συσχέτιση θερμοκρασίας συσκευής *thermomixer comfort* και πραγματικής θερμοκρασίας πειράματος..... 221

Διάγραμμα Γ- 1. Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μολαρικό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{bmimBF}_4$ /οξικού αιθυλεστέρα. .... 229

Διάγραμμα Γ- 2. Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μολαρικό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{omimBF}_4$ /τριτοταγούς βουτανόλης. .... 230

Διάγραμμα Γ- 3. Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μολαρικό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{omimBF}_4$ /οξικού αιθυλεστέρα. .... 230

Διάγραμμα Γ- 4. Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μολαρικό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{bmimPF}_6$ /τριτοταγούς βουτανόλης. .... 231

Διάγραμμα Γ- 5. Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μολαρικό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{bmimBF}_4$ /οξικού αιθυλεστέρα. .... 231

Διάγραμμα Γ- 6. Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μολαρικό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{omimBF}_4$ /τριτοταγούς βουτανόλης. .... 232

Διάγραμμα Γ- 7. Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μολαρικό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{omimBF}_4$ /οξικού αιθυλεστέρα. .... 232

Διάγραμμα Γ- 8. Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μολαρικό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{bmimPF}_6$ /τριτοταγούς βουτανόλης. .... 233

Διάγραμμα Γ- 9. Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μολαρικό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{bmimBF}_4$ /οξικού αιθυλεστέρα. .... 233

Διάγραμμα Γ-10. Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μολαρικό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{omimBF}_4$ /τριτοταγούς βουτανόλης. .... 234

Διάγραμμα Γ-11. Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μολαρικό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{omimBF}_4$ /οξικού αιθυλεστέρα. .... 234





## Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1-1. Αριθμός δημοσιεύσεων με θέμα τα φυσικά αντιοξειδωτικά για το χρονικό διάστημα 1980-2013 [7]. .....	7
Εικόνα 1-2. Στόχοι των ελευθέρων ριζών [19]. .....	9
Εικόνα 1-3. Μηχανισμός αυτοοξειδωσης. ....	10
Εικόνα 1-4. Κατηγορίες φυσικών αντιοξειδωτικών [19].....	14
Εικόνα 1-5. Δομές μελετώμενων αντιοξειδωτικών (a) π-κουμαρικό οξύ, (b) καφεϊκό οξύ, (c) μεθυλεστερας του π-κουμαρικού οξέος, (d) μεθυλεστερας του φερουλικού οξέος και (e) μεθυλεστερας του σιναπικού οξέος. ....	16
Εικόνα 2-1. Συνήθη κατιόντα και ανιόντα ιοντικών υγρών. ....	22
Εικόνα 2-2. Ετήσιο σύνολο δημοσιεύσεων με θέμα τα ιοντικά υγρά για το χρονικό διάστημα 1998-2013 [11]. ....	23
Εικόνα 2-3. Επιστημονικοί τομείς των δημοσιεύσεων που αφορούν σε ιοντικά υγρά για το χρονικό διάστημα 1990-2013 [11].....	23
Εικόνα 2-4. Πειραματικές τάσεις ατμών ιοντικών υγρών (RTIL), ανόργανων αλάτων (IFS) και μη ιοντικών υγρών (NIL) [76]. ....	39
Εικόνα 2-5. Πεδία εφαρμογών ιοντικών υγρών [129]. ....	43
Εικόνα 4-1. Διαχωρισμός των μορίων της ακετόνης και του βενζολίου σε ομάδες σύμφωνα με το μοντέλο UNIFAC. ....	68
Εικόνα 4-2. Σχηματική απεικόνιση της υπολογιστικής διαδικασίας του μοντέλου COSMO. Στο πάνω αριστερό μέρος της εικόνας το μόριο βρίσκεται στην αρχική του μορφή. Στο ενδιάμεσο στάδιο το μόριο τοποθετείται σε μία κοιλότητα σε περιβάλλον αγωγού. Πάνω δεξιά απεικονίζονται τα αντισταθμιστικά φορτία (screening charges) στην επιφάνεια της κοιλότητας, εξαιτίας της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του μορίου και του μέσου. ....	77
Εικόνα 4-3. Σχηματική αναπαράσταση επιφανειακών αλληλεπιδράσεων μέσω των πυκνοτήτων φορτίου $\sigma$ [34].....	79
Εικόνα 4-4. Σχηματική απεικόνιση υπολογιστικής διαδικασίας του μοντέλου COSMO-RS.....	84
Εικόνα 4-5. Διαμορφώσεις ελάχιστης ενέργειας (αριστερά) και μέγιστης ενέργειας (δεξιά) μορίου αιθανίου.....	85
Εικόνα 4-6. Διέδρα γωνία μορίου αιθανίου (οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν εναλλακτικούς ισοδύναμους δεσμούς επιλογής).....	86
Εικόνα 4-7. Σχηματική περιγραφή των πιθανών τρόπων θεώρησης των ιοντικών υγρών στο μοντέλο COSMO-RS.....	89
Εικόνα 5-1. Συσκευή διεξαγωγής πειραμάτων (thermomixer comfort). ....	96

Εικόνα 5-2. Σχηματική απεικόνιση διάταξης υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) .....	97
Εικόνα 5-3. Αυτόματος τιτλοδότης TitroLine KF .....	112
Εικόνα 7-1. Σχηματική απεικόνιση υπολογιστικής διαδικασίας της μεθόδου COSMO-RS συμπεριλαμβανομένης της ανάλυσης διαμορφώσεων. ....	137

# Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ένα έντονο ενδιαφέρον προς κάθε τι φυσικό και φιλικό στο περιβάλλον, καθώς ο σύγχρονος άνθρωπος συνειδητοποιεί ότι για να βελτιώσει την ποιότητα ζωής του πρέπει να προσεγγίσει πάλι τη φύση, να τη σεβαστεί και να την προστατέψει.

Τα φυσικά αντιοξειδωτικά διαδίδονται ολοένα και περισσότερο στο ευρύ κοινό λόγω των αποδεδειγμένων και πολυδιαφημισμένων ευεργετικών και θεραπευτικών τους ιδιοτήτων. Αν και πολλές και ποικίλες, οι αντικαρκινικές είναι αυτές που προσελκύουν τεράστιο ενδιαφέρον, καθώς ο σύγχρονος άνθρωπος πλήττεται από τη μάστιγα της ασθένειας αυτής. Υπάρχει μία τάση, λοιπόν, παραγωγής και κατανάλωσης τροφών με φυσικά αντιοξειδωτικά που έχουν αντικαρκινικές ιδιότητες, η βιομηχανία στρέφεται σε παραγωγή λειτουργικών πλέον τροφίμων με φυσικά αντιοξειδωτικά που υπόσχονται θεραπευτικές ιδιότητες, ολοένα και αυξάνονται τα καλλυντικά με φυσικά εκχυλίσματα, ενώ ακόμα και τα φαρμακευτικά σκευάσματα με φυσικά αντιοξειδωτικά κερδίζουν μεγάλο έδαφος στις προτιμήσεις των καταναλωτών.

Για τη βιομηχανική εφαρμογή των ενώσεων αυτών, όπως για παράδειγμα για την απομόνωσή τους από τις φυσικές πηγές προέλευσης μέσω της φυσικής διεργασίας της εκχύλισης ή για την προσθήκη τους σε χημικά προϊόντα, όπου εμπλέκονται σε χημικές αντιδράσεις ή σε διεργασίες διαχωρισμού απαιτείται η χρήση ενός υγρού διαλύτη. Η ανάγκη για πράσινη χημεία, δηλαδή παραγωγή χημικών προϊόντων χρησιμοποιώντας φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους, έχει ωθήσει μεγάλο μέρος της έρευνας προς τα ιοντικά υγρά. Τα ιοντικά υγρά είναι χαμηλού σημείου τήξεως άλατα με μοναδικές ιδιότητες και αποτελούν μία νέα κατηγορία εναλλακτικών διαλυτών με προοπτική αντικατάστασης των κλασικών οργανικών που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βιομηχανία. Οι κλασικοί διαλύτες έχουν δύο βασικά μειονεκτήματα: ιδιαίτερα υψηλή πτητικότητα και ευφλεκτότητα. Ως αποτέλεσμα, εξατμίζονται εύκολα στον περιβάλλοντα αέρα επιφέροντας ανθυγιεινές συνθήκες εργασίας, επιβάρυνση της ατμόσφαιρας, απώλεια του διαλύτη, αύξηση του βιομηχανικού κινδύνου και των ανάλογων κοστοβόρων μέτρων ασφαλείας. Αντίθετα, τα ιοντικά υγρά έχουν αμελητέα πτητικότητα και αναφλεξιμότητα, είναι ανακυκλώσιμα και μειώνουν το βιομηχανικό κίνδυνο. Πέρα όμως από τις περιβαλλοντικές τους επιδόσεις, τα ιοντικά υγρά προσφέρουν ακόμα ένα σημαντικό πλεονέκτημα: αποτελούν διαλύτες σχεδιασμού, καθώς με τη σωστή επιλογή κατιόντος και ανιόντος για τη σύνθεση ενός ιοντικού υγρού με συγκεκριμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, μπορεί να βελτιωθεί η απόδοση μιας διεργασίας.

Για το σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση φυσικών και χημικών διεργασιών στις οποίες συμμετέχουν αντιοξειδωτικά και ιοντικά υγρά, είναι απαραίτητη η γνώση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων τόσο των καθαρών ουσιών όσο και των

μιγμάτων. Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η πειραματική μελέτη της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων φυσικών αντιοξειδωτικών υδρόξυ-παραγώγων του κινναμικού οξέος σε ιοντικά υγρά, αποτελούμενα από διάφορα ανιόντα και κατιόντα και σε κλασικούς οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων σε διεργασίες τροφίμων και βιοτεχνολογίας. Δεδομένου ότι η διαλυτότητα αποτελεί καθοριστική ιδιότητα για την εφικτότητα ή μη μιας διεργασίας, ερευνάται η δυνατότητα χρήσης των ιοντικών υγρών ως εναλλακτικοί των οργανικών διαλυτών.

Η επιλογή του κατάλληλου κάθε φορά διαλύτη για μία διεργασία αποτελεί μία αρκετά χρονοβόρα και κοστοβόρα διαδικασία, λόγω του μεγάλου όγκου των πειραματικών μετρήσεων που πρέπει να διεξαχθούν. Η ανάδειξη, επομένως, ενός κατάλληλου μοντέλου πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων, το οποίο θα παρέχει τη δυνατότητα προεπιλογής διαλυτών και συνθηκών διάλυσης είναι εξαιρετικά χρήσιμη για τη βιομηχανία και αποτελεί μεγάλη πρόκληση για την επιστήμη της θερμοδυναμικής. Το διαδεδομένο μοντέλο πρόρρησης UNIFAC που έχει εφαρμοστεί κατά κόρον για πρωταρχικό σχεδιασμό και προσομοίωση βιομηχανικών διεργασιών έχει ιδιαίτερα περιορισμένη εφαρμοσιμότητα σε μίγματα ιοντικών υγρών, εξαιτίας της έλλειψης των απαιτούμενων παραμέτρων αλληλεπίδρασης. Αντίθετα, το νέο κβαντοχημικό μοντέλο COSMO-RS αποτελεί τη μοναδική υπολογιστική μέθοδο απευθείας πρόβλεψης της θερμοδυναμικής ισορροπίας φάσεων κάθε συστατικού και μίγματος. Το μοντέλο αυτό ενσωματώνει θεωρίες κβαντικής χημείας, διηλεκτρικών μοντέλων συνεχούς επιδιαλύτωσης, ηλεκτροστατικών επιφανειακών αλληλεπιδράσεων και στατιστικής θερμοδυναμικής και από τις μέχρι σήμερα εφαρμογές του σε μίγματα ιοντικών υγρών εξάγονται θετικά συμπεράσματα ως προς τη δυναμική του. Ωστόσο, η απόδοσή του στα μελετώμενα μίγματα της παρούσας διατριβής ερευνάται για πρώτη φορά.

Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων φυσικών αντιοξειδωτικών παραγώγων του κινναμικού οξέος, ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών τόσο με τα κλασικά μοντέλα συντελεστή ενεργότητας (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC) όσο και με το κβαντοχημικό μοντέλο COSMO-RS αποτελεί βασικό στόχο της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Έτσι, η παρούσα διδακτορική διατριβή χωρίζεται στις παρακάτω ενότητες:

Η πρώτη ενότητα επικεντρώνεται σε μία βιβλιογραφική επισκόπηση περί των αντιοξειδωτικών (**Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>**) και των ιοντικών υγρών (**Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>**), ως προς τα βασικά χαρακτηριστικά τους και παρουσιάζονται αυτά που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Στη δεύτερη ενότητα παρατίθεται το θεωρητικό υπόβαθρο των μελετώμενων ισορροπιών φάσεων (**Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>**) και των θερμοδυναμικών μοντέλων (**Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>**).

Η τρίτη ενότητα καλύπτει το πειραματικό μέρος της διατριβής (**Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>**) που αφορά σε μετρήσεις διαλυτότητας δύο στερεών αντιοξειδωτικών, του π-κουμαρικού και του καφεϊκού οξέος σε έξι ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά και σε δύο κλασικούς οργανικούς διαλύτες, σε μετρήσεις περιεκτικότητας νερού των μελετώμενων διαλυτών και σε μετρήσεις κανονικού σημείου τήξης, ενθαλπίας τήξης και θερμοκρασίας αποσύνθεσης των αντιοξειδωτικών.

Η τέταρτη ενότητα (**Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>**) καλύπτει τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων που μελετήθηκαν πειραματικά με τα κλασικά μοντέλα τοπικής σύστασης NRTL, UNIQUAC και UNIFAC. Τα δύο πρώτα μοντέλα εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά σε αυτά τα συστήματα και προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών των μιγμάτων, που προσφέρουν δυνατότητα πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων σε άλλες θερμοκρασίες και σε πολυσυστατικά μίγματα, αποτελούμενα από τις μελετώμενες ουσίες. Το μοντέλο UNIFAC (τόσο η κλασική έκδοση όσο και η τροποποιημένη UNIFAC-Dortmund) εφαρμόστηκε για πρώτη φορά για την πρόβλεψη της διαλυτότητας των αντιοξειδωτικών στους οργανικούς διαλύτες, καθώς για τα μίγματα αντιοξειδωτικών με ιοντικά υγρά δε διατίθενται όλες οι απαιτούμενες παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων UNIFAC.

Η τελευταία ενότητα (**Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>**) επικεντρώνεται στην αξιολόγηση της υπολογιστικής μεθόδου COSMO-RS στην προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων αντιοξειδωτικών παραγώγων του κινναμικού οξέος, ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών. Αρχικά, το μοντέλο εφαρμόστηκε σε μίγματα ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών για τα οποία έχει επεκταθεί το μοντέλο UNIFAC με σκοπό τη συγκριτική αξιολόγηση των δύο μοναδικών μοντέλων πρόρρησης σε μίγματα ιοντικών υγρών. Στη συνέχεια, το μοντέλο COSMO-RS εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στα μίγματα αντιοξειδωτικών παραγώγων του κινναμικού οξέος, των δύο οξέων που μελετήθηκαν πειραματικά στην παρούσα διατριβή αλλά και τριών εστέρων που διατίθενται στη βιβλιογραφία, με διάφορα ιοντικά υγρά και οργανικούς διαλύτες. Στην έρευνα αυτή δίνεται έμφαση στο υπολογιστικό στάδιο και στα αποτελέσματα της ανάλυσης διαμορφώσεων και της μοριακής προσομοίωσης των μορίων και μελετάται η επίδραση των διαμορφώσεων στο αποτέλεσμα πρόβλεψης του μοντέλου. Στη συνέχεια, διεξάγεται μία θεωρητική ανάλυση των μελετώμενων ενώσεων βάσει των αποτελεσμάτων των κβαντοχημικών υπολογισμών, των σ-profile και σ-potential αυτών, ως προς την πολικότητά τους, τη δυνατότητα και την ένταση των μορίων να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου και εξάγεται μία ποιοτική κατάταξη διαλυτών βάσει των πληροφοριών αυτών. Τέλος, αξιοποιείται η προνομιακή ικανότητα του μοντέλου COSMO-RS ποσοτικοποίησης των τριών τύπων ενεργειακών αλληλεπιδράσεων (ηλεκτροστατικές, δεσμοί υδρογόνου και Van der Waals) σε συνδυασμό με τον υπολογισμό των αντίστοιχων ενεργειών περίσσειας ενθαλπίας για την ανάλυση των κυρίαρχων ενεργειακών αλληλεπιδράσεων που καθορίζουν τη διαλυτότητα σε κάθε μίγμα.

Τέλος, η διδακτορική διατριβή ολοκληρώνεται με μία συγκεντρωτική παρουσίαση των συμπερασμάτων που προέκυψαν από όλα τα στάδια της ερευνητικής εργασίας (**Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup>**).



# Κεφάλαιο 1. Φυσικά αντιοξειδωτικά υδρόξυ-παράγωγα του κινναμικού οξέος

## 1.1 Εισαγωγή

Τα αντιοξειδωτικά αποτελούν μία από τις πλέον δημοφιλείς και διαδεδομένες επιστημονικές ορολογίες στη σύγχρονη κοινωνία. Οι καταναλωτές είναι ολοένα και περισσότερο ενημερωμένοι και απαιτητικοί σχετικά με τα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα, στα καλλυντικά και στα φάρμακα, ως προς την προέλευσή τους και τις συνέπειές τους στην υγεία των ανθρώπων.

Χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά το 1930 με σκοπό τη σταθεροποίηση τροφίμων. Αυτά τα πρώτα αντιοξειδωτικά ήταν φυσικές ενώσεις που σύντομα αντικαταστάθηκαν από συνθετικές, οι οποίες ήταν οικονομικότερες, παρουσίαζαν σταθερότερη καθαρότητα και επιδείκνυαν περισσότερο συγκεκριμένες και στοχευμένες αντιοξειδωτικές δράσεις. Υποβλήθηκαν σε πολλούς τοξικολογικούς ελέγχους, με πληθώρα διαφορετικών μεθόδων και σε συγκεντρώσεις 100 με 200 φορές μεγαλύτερες από αυτήν προς κατανάλωση, ώστε να πιστοποιηθεί η ασφάλειά τους. Έκτοτε καθιερώθηκε η εκτεταμένη χρήση πολλών συνθετικών αντιοξειδωτικών στη βιομηχανία τροφίμων, τα οποία όμως σύντομα κατηγορήθηκαν ως εν δυνάμει τοξικά και καρκινογόνα αλλά, κυρίως λόγω της χημικής τους προέλευσης, θεωρήθηκαν ύποπτα από τους καταναλωτές. Το καταναλωτικό ενδιαφέρον στράφηκε στις φυσικές ενώσεις, οδηγώντας τη βιομηχανία σε αναζήτηση πηγών φυσικών αντιοξειδωτικών. Την ίδια απαίτηση καλούνται να ικανοποιήσουν και οι βιομηχανίες καλλυντικών και φαρμάκων, των οποίων η παραγωγή εμπεριέχει, επίσης, χρήση αντιοξειδωτικών ουσιών [1].

Πέρα από τη χρήση των φυσικών αντιοξειδωτικών ως συντηρητικά διαφόρων καταναλωτικών προϊόντων που δε βλάπτουν ή απειλούν την υγεία του ανθρώπου συγκριτικά με τα συνθετικά, ο ουσιαστικότερος λόγος της ραγδαίας διάδοσής τους στο ευρύ κοινό είναι οι αποδεδειγμένες πλέον και πολυδιαφημισμένες ευεργετικές και θεραπευτικές τους ιδιότητες. Αν και πολλές και ποικίλες, που θα αναπτυχθούν στη συνέχεια, οι αντικαρκινικές είναι αυτές που προσελκύουν τεράστιο ενδιαφέρον, καθώς ο σύγχρονος άνθρωπος πλήττεται από τη μάστιγα της ασθένειας αυτής. Υπάρχει μία τάση, λοιπόν, παραγωγής και κατανάλωσης τροφών με φυσικά αντιοξειδωτικά που έχουν αντικαρκινικές ιδιότητες, η βιομηχανία στρέφεται σε παραγωγή λειτουργικών πλέον τροφίμων με φυσικά αντιοξειδωτικά που υπόσχονται θεραπευτικές ιδιότητες, ολοένα και αυξάνονται τα καλλυντικά με φυσικά εκχυλίσματα, ενώ ακόμα και τα φαρμακευτικά σκευάσματα με φυσικά αντιοξειδωτικά κερδίζουν μεγάλο έδαφος στις

προτιμήσεις των καταναλωτών.

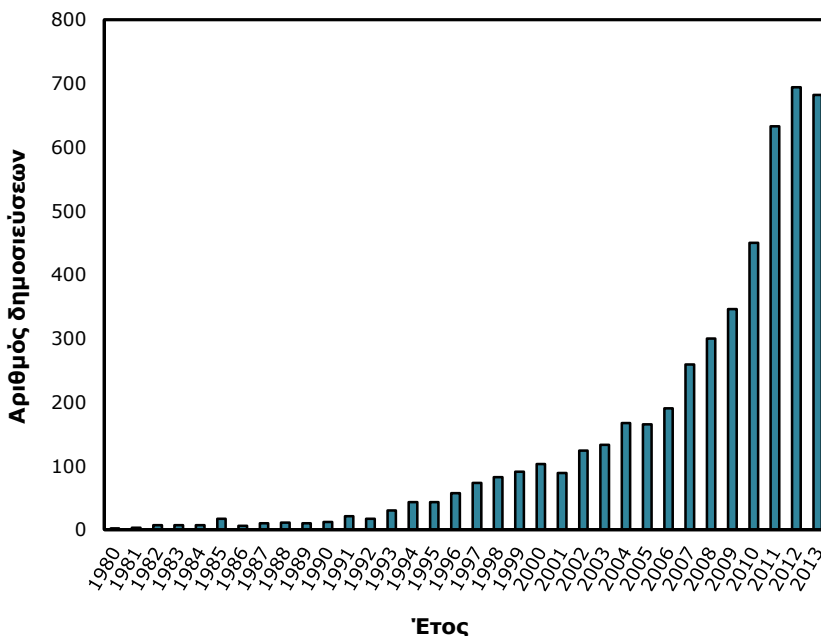
Αναλυτικότερα, τα φυσικά αντιοξειδωτικά και κυρίως τα φαινολικά αντικαθιστούν τα συνθετικά με τη μεγαλύτερη ίσως εξέλιξη στις εφαρμογές να εντοπίζεται στη βιομηχανία κρεάτων [2]. Παρά το μεγαλύτερο κόστος τους και τις δυσκολίες σχετικά με την υψηλή καθαρότητά τους, υπάρχουν μερικά φυσικά αντιοξειδωτικά, όπως το εκχύλισμα δενδρολίβανου και τσαγιού που ήδη έχουν γίνει εμπορικά προϊόντα στη βόρεια Αμερική, στην Ιαπωνία, αλλά και σε κάποιες ευρωπαϊκές χώρες [3]. Στον τομέα των καλλυντικών εφαρμόζονται πλέον σχεδόν καθολικά και αυτό αποτελεί και το κλειδί προώθησης των προϊόντων αυτών [4]. Τα φυσικά αντιοξειδωτικά βρίσκουν, επίσης, εφαρμογή και στα υλικά συσκευασίας τροφίμων, τα οποία καλούνται να συνεισφέρουν στην αύξηση του χρόνου ζωής τους [5]. Η σταθεροποίηση πολυμερών και πλαστικών με φυσικά αντιοξειδωτικά είναι επίσης μία διαδεδομένη εφαρμογή [6].

Η μεγάλη ζήτηση για χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών έχει ανοίξει ένα ευρύ ερευνητικό πεδίο σχετικά με τον ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό τους, τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής τους δράσης, την ανάπτυξη μεθόδων απομόνωσης και εξυγίανσης αυτών, τη μελέτη της διαλυτότητάς τους σε πληθώρα διαλυτών, τη μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, τη μελέτη της βιοαποικοδομησιμότητάς τους στο ανθρώπινο μεταβολικό σύστημα, τους τοξικολογικούς ελέγχους και με πολλά άλλα θέματα που άπτονται της ερευνητικής συμβολής πολλών διαφορετικών επιστημών.

Αν και οι σχετικές επιστημονικές δημοσιεύσεις αυξάνονται με γεωμετρικούς ρυθμούς τις τελευταίες δεκαετίες, υπάρχουν ακόμα αρκετές ελλείψεις, εξαιτίας αφενός του ιδιαίτερα μεγάλου αριθμού των φυσικών αντιοξειδωτικών και αφετέρου των πολλών διαφορετικών πεδίων που πρέπει να μελετηθούν. Στην Εικόνα 1-1 παρουσιάζεται ο ετήσιος αριθμός των δημοσιεύσεων σχετικά με τα φυσικά αντιοξειδωτικά για το χρονικό διάστημα 1980-2013. Οι συνολικές δημοσιεύσεις ανέρχονται στις 4884, αριθμός σχετικά μικρός ιδιαίτερα εάν συγκριθεί με τις δημοσιεύσεις για τα αντιοξειδωτικά, οι οποίες για το ίδιο χρονικό διάστημα ανέρχονται στις 207922. Ωστόσο, ο μεγάλος ρυθμός αύξησης μετά το 2000 δείχνει το μεγάλο ενδιαφέρον και αξία που έχουν αποκτήσει οι ενώσεις αυτές.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετώνται τα υδρόξυ-παράγωγα του κινναμικού οξέος που ανήκουν στην κατηγορία των φαινολικών οξέων και των παραγώγων τους, τα βασικά χαρακτηριστικά των οποίων θα παρουσιαστούν σε ακόλουθη ενότητα του παρόντος κεφαλαίου.





**Εικόνα 1-1.** Αριθμός δημοσιεύσεων με θέμα τα φυσικά αντιοξειδωτικά για το χρονικό διάστημα 1980-2013 [7].

## 1.2 Φυσικά και συνθετικά αντιοξειδωτικά

Έχουν καταγραφεί πολλοί διαφορετικοί ορισμοί των αντιοξειδωτικών στη διεθνή βιβλιογραφία. Το 1995 οι Halliwell και Gutteridge [8] όρισαν τα αντιοξειδωτικά ως: «οποιαδήποτε ουσία, η οποία εβρισκόμενη σε χαμηλές συγκεντρώσεις συγκριτικά με αυτή ενός οξειδούμενου υποστρώματος, καθυστερεί σημαντικά ή αναστέλλει την οξείδωση του υποστρώματος». Οι ίδιοι αργότερα τα όρισαν ως [9]: «οποιαδήποτε ουσία, η οποία καθυστερεί, αποτρέπει ή αφαιρεί την οξειδωτική βλάβη ενός μορίου-στόχου». Ακολουθούν και πιο συγκεκριμένοι ορισμοί, όπως αυτός του Khlebnikov και των συνεργατών του [10]: «οποιαδήποτε ουσία που άμεσα καταστρέφει τις δραστικές ενώσεις οξυγόνου (ελεύθερες ρίζες) ή έμμεσα δρα με τρόπο ώστε να ρυθμίζει την αντιοξειδωτική άμυνα ή να αναστέλλει την παραγωγή των δραστικών ενώσεων οξυγόνου». Τέλος, μία ακόμα πιο εξειδικευμένη ιδιότητα που έχει αναφερθεί ότι μία ουσία πρέπει να έχει ώστε να χαρακτηριστεί ως αντιοξειδωτική είναι η ικανότητα, μετά την καταστροφή των ελευθέρων ριζών, να σχηματίζει, μέσω ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου, μία νέα σταθερή σε περαιτέρω οξείδωση ρίζα [11].

Η πληθώρα των αντιοξειδωτικών κατηγοριοποιείται, αρχικά, βάσει του τρόπου παραγωγής τους [12]:

- ✓ Ο πλέον διαδεδομένος τρόπος είναι η παραλαβή αντιοξειδωτικών από διάφορους μικροοργανισμούς, μύκητες, ακόμη και ζώα, αλλά πιο συχνά από

τα φυτά. Αυτά καλούνται φυσικά αντιοξειδωτικά (natural antioxidants).

- ✓ Ένας άλλος τρόπος παραγωγής είναι η χημική και η βιολογική σύνθεσή τους στη βιομηχανία. Αυτά καλούνται συνθετικά αντιοξειδωτικά (synthetic antioxidants).
- ✓ Η τρίτη κατηγορία αφορά σε αντιοξειδωτικά που συντίθενται στη βιομηχανία, αλλά η δομή αυτών προσομοιάζει τη δομή ενός φυσικού αντιοξειδωτικού όπως π.χ. η χημική σύνθεση της τοκοφερόλης. Αυτά καλούνται πανομοιότυπα με φυσικά αντιοξειδωτικά (natural identical antioxidants).

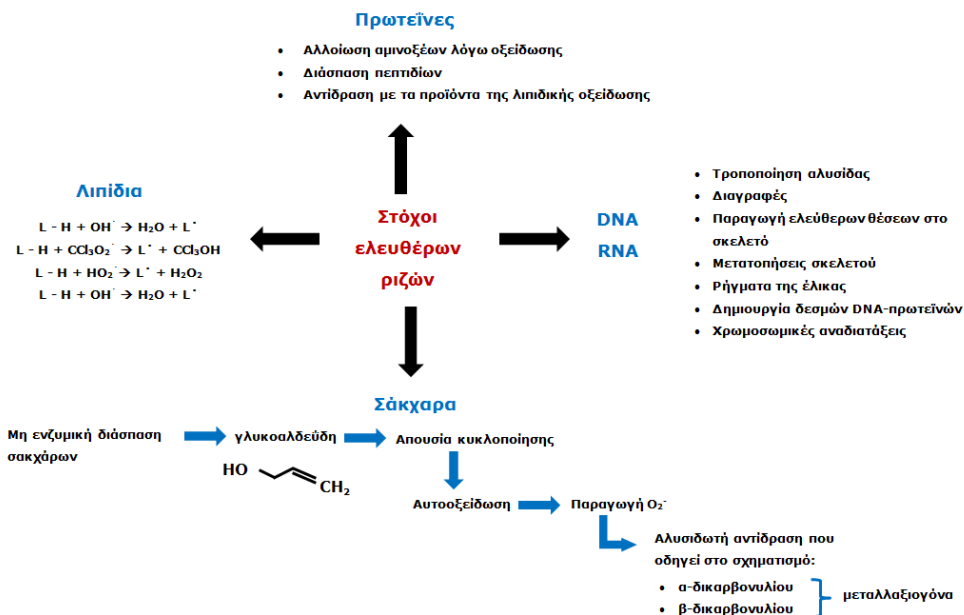
Ως προς τη χρήση τους τα φυσικά αντιοξειδωτικά χωρίζονται σε αυτά που προκύπτουν μετά από μία φυσική διεργασία, όπως η εκχύλιση ενός φυσικού προϊόντος που περιέχει μία αντιοξειδωτική ουσία με σκοπό την απομόνωσή της για την μετέπειτα προσθήκη της σε ένα τρόφιμο ή καλλυντικό με διαλυτή και στα φυσικά προϊόντα με αντιοξειδωτική δράση που χρησιμοποιούνται ως έχουν, χωρίς επεξεργασία, π.χ. ελαιόλαδο [13].

Μία επόμενη κατηγοριοποίηση των αντιοξειδωτικών προκύπτει βάσει του μηχανισμού δράσης τους. Πριν αναφερθούν οι διαφορετικοί τρόποι δράσης των αντιοξειδωτικών, είναι σημαντική η αναφορά στη διαδικασία που τα αντιοξειδωτικά καλούνται να αποτρέψουν, εμποδίσουν ή αναστείλουν.

Στον ανθρώπινο οργανισμό η διαδικασία αυτή λέγεται οξειδωτικό στρες (oxidative stress) και προκαλείται από την υπερπαραγωγή ελευθέρων ριζών [14]. Παρόλο που η παραγωγή των ελευθέρων ριζών αποτελεί μία φυσιολογική διαδικασία του μεταβολισμού την οποία το αντιοξειδωτικό σύστημα του οργανισμού κρατά σε ισορροπία, υπάρχουν κάποιοι εξωτερικοί παράγοντες, όπως το κάπνισμα, οι περιβαλλοντικοί ρύποι, η ακτινοβολία, τα φάρμακα - ναρκωτικά, τα φυτοφάρμακα, οι βιομηχανικοί διαλύτες και το όζον [15], που προκαλούν υπερπαραγωγή των ελευθέρων ριζών. Τα κύτταρα πλέον εκτίθενται στις συνέπειες του οξειδωτικού στρες με αποτέλεσμα την αλλοίωση ή και καταστροφή τους.

Οι ελεύθερες ρίζες στον ανθρώπινο οργανισμό είναι άτομα, μόρια ή ιόντα με ασύζευκτα ηλεκτρόνια, που είναι ιδιαίτερα ασταθή και δραστικά σε χημικές αντιδράσεις με άλλα μόρια. Προκύπτουν από τρία στοιχεία: το οξυγόνο, το άζωτο και το θείο, δημιουργώντας, έτσι, τις δραστικές ρίζες οξυγόνου (ROS), τις δραστικές ρίζες αζώτου (RNS) και τις δραστικές θείου (RSS) [16]. Τα ROS περιλαμβάνουν ελεύθερες ρίζες όπως το ανιόν του υπεροξειδίου ( $O_2^-$ ), τη ρίζα του υδροϋπεροξυλίου ( $HO_2^-$ ), τη ρίζα του υδροξυλίου ( $HO^\cdot$ ), το οξειδίο του αζώτου (NO), το υπεροξειδίο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), το μονοατομικό οξυγόνο ( $^1O_2$ ) και το υποχλωριώδες οξύ (HOCl). Τα RNS προκύπτουν από την αντίδραση του οξειδίου του αζώτου (NO) με το ανιόν του υπεροξειδίου ( $O_2^-$ ) με προϊόν την υπεροξενιτρική ρίζα (ONOO $^-$ ). Τέλος τα RSS παράγονται από την αντίδραση των ROS με θειόλες [17].

Έχει εκτιμηθεί ότι καθημερινά ένα ανθρώπινο κύτταρο γίνεται στόχος των ανωτέρω ριζών περίπου  $10^5$  φορές [18]. Στην Εικόνα 1-2 παρουσιάζονται τα βασικά μόρια που προσβάλλονται από τις δραστικές αυτές ενώσεις που είναι οι πρωτεΐνες, τα σάκχαρα, το γενετικό υλικό και τα λιπίδια, καθώς και οι συνέπειες την προσβολής αυτής.



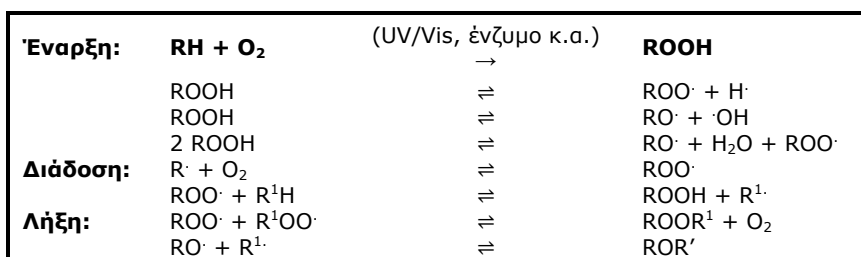
Εικόνα 1-2. Στόχοι των ελευθέρων ριζών [19].

Όσον αφορά στα τρόφιμα, φάρμακα, καλλυντικά και τα βιομηχανικά προϊόντα, εν γένει, που περιέχουν ακόρεστα λιπίδια ή πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, αυτά υφίστανται λιπιδική οξειδωση όπως και τα λιπαρά του ανθρώπινου οργανισμού με τη διαφορά του τρόπου ενεργοποίησης αυτής της αλυσιδωτής αντίδρασης. Ενώ βιολογικά την έναρξη προκαλούν οι ελεύθερες ρίζες, χημικά η έναρξη προκαλείται από την αυθόρμητη αντίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου με τα λιπιδικά μόρια (αυτοοξειδωση) [20]. Σημαντικό ρόλο στην έναρξη διαδραματίζουν η ύπαρξη ακτινοβολίας που οδηγεί στο σχηματισμό του μονοατομικού οξυγόνου, αλλά και η παρουσία μετάλλων, όπως σίδηρος ή χαλκός, ή του ενζύμου λιποξυγενάση (lipoxygenase) [1]. Στη συνέχεια παράγονται ελεύθερες ρίζες υδροϋπεροξειδίου (ROOH) που διαδίδουν την αντίδραση της οξειδωσης (Εικόνα 1-3). Σημειώνεται ότι τα αντιοξειδωτικά προστίθενται στα τρόφιμα για δύο λόγους: για την καταστολή της λιπιδικής οξειδωσης και της υποβάθμισης του τροφίμου, καθώς και για τη μείωση της συγκέντρωσης των ελευθέρων ριζών στον ανθρώπινο οργανισμό μετά την κατανάλωσή τους.

Η δράση επομένως των αντιοξειδωτικών έγκειται στο να εξουδετερώσουν τις ελεύθερες ρίζες ή να αποτρέψουν - καθυστερήσουν το σχηματισμό τους. Ανάλογα με τη δράση τους ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες [21]:

- **Πρωτογενή αντιοξειδωτικά** (primary antioxidants). Πρόκειται για ενώσεις, κυρίως φαινολικής δομής, που αντιδρούν απευθείας με τις ελεύθερες ρίζες και τις μετατρέπουν σε πιο σταθερές ενώσεις. Αντιπροσωπευτικές τέτοιες ουσίες, που λειτουργούν σαν δότες ηλεκτρονίων, είναι οι ακόλουθες: οι φυσικές και συνθετικές τοκοφερόλες, η βουτυλική υδρόξυ-ανισόλη (BHA),

το βουτυλικό υδρόξυ-τολουόλιο (BHT), το β-καροτένιο, οι πολυφαινόλες, κτλ.



**Εικόνα 1-3.** Μηχανισμός αυτοοξειδωσης.

- Δευτερογενή αντιοξειδωτικά** (secondary antioxidants). Οι ενώσεις αυτές καθυστερούν το ρυθμό της αυτοοξειδωσης, εμποδίζοντας τη δράση των παραγόντων που την ευνοούν / καταλύουν, χωρίς να αντιδρούν με τις ίδιες τις ελεύθερες ρίζες, όπως τα αντίστοιχα πρωτογενή αντιοξειδωτικά. Επίσης, συνήθως εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση μόνο παρουσία των πρωτογενών αντιοξειδωτικών ή άλλων δευτερευούσης σημασίας ενώσεων, διαφορετικά παραμένουν ανενεργά. Πιο συγκεκριμένα, οι μηχανισμοί δράσης τους είναι οι ακόλουθοι:
  - Δέσμευση μεταλλικών ιόντων.** Το κιτρικό οξύ, τα αμινοξέα, οι πολυφωσφάτες (polyphosphates), το EDTA κτλ., είναι κάποιες από τις ενώσεις που δρουν κατά αυτόν τον τρόπο. Οι περισσότερες ουσίες της κατηγορίας αυτής, με εξαίρεση τα αμινοξέα, δεν εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση από μόνα τους, παρά μόνο με την παρουσία πρωτογενών αντιοξειδωτικών, των οποίων μάλιστα εντείνουν κατά πολύ τη δράση (synergists).
  - Δέσμευση οξυγόνου.** Αντιπροσωπευτικές ενώσεις για αυτήν την περίπτωση είναι το ασκορβικό οξύ ή βιταμίνη C, ο ασκορβικός εστέρας του παλμιτικού οξέος, το D-ισομερές του ασκορβικού οξέος, κτλ. Οι ενώσεις αυτές αντιδρούν με το οξυγόνο και έτσι το μεταφέρουν σε ένα κλειστό σύστημα, εμποδίζοντάς το να αντιδράσει με τα λιπίδια.
  - Ενζυμική δράση.** Τα αντιοξειδωτικά αυτής της κατηγορίας είναι ένζυμα που καταλύουν αντιδράσεις που εξουδετερώνουν ιδιαίτερα οξειδωτικές ουσίες, όπως οι ρίζες υπεροξειδίου, το υδροϋπεροξειδίο, κ.ά. Τέτοια ενζυμικά αντιοξειδωτικά είναι η γλυκοξειδάση (glucose oxidase), η υπεροξειδοδισμουτάση (superoxide dismutase), η καταλάση (catalase), και η γλουταθιονοπεροξειδάση (glutathione peroxidase).
  - Εξουδετέρωση υδροϋπεροξειδίων.** Ενώσεις, όπως το θειοδιοπροπιονικό οξύ (thiodipropionic acid) και ο εστέρας του διλαυρικού θειοπροπιονικού οξέος (dilauryl thiopropionate), δρουν κατά αυτό τον τρόπο, μετατρέποντας δηλαδή τα υδροϋπεροξειδία σε σταθερές ενώσεις. Όμως η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχει επιτρέψει ακόμα τη χρήση τους στα τρόφιμα.

- ο *Απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας.*
- ο *Αναγέννηση πρωτογενών αντιοξειδωτικών.* Ο μηχανισμός αυτός δράσης αποδίδεται σε κάποια δευτερογενή αντιοξειδωτικά, όπως τα φωσφολιπίδια και το ασκορβικό οξύ, για να ερμηνευτεί η συνεργιστική δράση τους και αφορά στην αναγέννηση φαινολικών αντιοξειδωτικών.

Συμπερασματικά, οι αντιοξειδωτικές ενώσεις, φυσικές ή συνθετικές, ποικίλουν ως προς τη δράση τους και την αποτελεσματικότητά τους, αλλά η ύπαρξή τους είναι καθοριστικής σημασίας, καθώς προστατεύουν τόσο τα χημικά προϊόντα όσο και τον άνθρωπο από την καταστροφική δράση των ελευθέρων ριζών.

Τα συνθετικά αντιοξειδωτικά καθιερώθηκαν στη βιομηχανία τροφίμων κυρίως λόγω της υψηλής και σταθερής καθαρότητάς τους, της στοχευμένης αντιοξειδωτικής τους δράσης, της μεγάλης απόδοσής τους ως προς άλλες επιθυμητές ιδιότητες, όπως η υψηλή διαλυτότητα, η θερμική σταθερότητα, η αποφυγή αλλοίωσης οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, κ.ά., αλλά και λόγω του μικρότερου κόστους τους συγκριτικά με τα φυσικά [1]. Αν και έχουν συντεθεί πάρα πολλά αντιοξειδωτικά, τέσσερα φαινολικά είναι τα πλέον διαδεδομένα: η βουτυλική υδρόξυ-ανισόλη (butylated hydroxyanisole, BHA), το βουτυλικό υδρόξυ-τολουόλιο (butylated hydroxytoluene, BHT), η τεταρτοταγής βουτυλική υδροκινόνη (tert-butylated hydroquinone, TBHQ) και ο γαλλικός προπυλεστέρας (propyl gallate, PG). Στον Πίνακα 1-1 παρουσιάζονται ενδεικτικές εφαρμογές τους. Όλα τα εγκεκριμένα συνθετικά αντιοξειδωτικά έχουν ελεγχθεί εξονυχιστικά για την ασφάλειά τους, μέσω πολλαπλών τοξικολογικών ελέγχων. Οι επιτρεπτές εφαρμογές τους, οι πιθανοί περιορισμοί και τα όρια προσθήκης τους σε τρόφιμα καθορίζονται από κοινοτική (Ευρωπαϊκή Οδηγία 95/2/ΕΚ) και εθνική νομοθεσία (Κώδικας Τροφίμων και Ποτών) και ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό μεταξύ προϊόντων αλλά και χωρών. Για παράδειγμα η τεταρτοταγής βουτυλική υδροκινόνη (TBHQ) δεν είναι εγκεκριμένη στην Ευρώπη, ενώ είναι στην Αμερική. Επιπλέον, μεταξύ των χωρών παρατηρούνται σημαντικές διαφορές ως προς τη χρήση των τεσσάρων συνθετικών αντιοξειδωτικών (Πίνακας 1-2).

Παρά την επί σειρά ετών διαδεδομένη χρήση των συνθετικών αντιοξειδωτικών και τη σχετική νομοθεσία που διασφαλίζει την ασφάλεια των καταναλωτών μέσω των αυστηρών απαιτήσεων που θέτει, έχουν δημοσιευθεί μελέτες και εκθέσεις που αμφισβητούν την ασφάλειά τους και αναφέρουν σημαντικούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία εξαιτίας των ουσιών αυτών [22]. Η χρήση των BHA και BHT στα τρόφιμα έχει μειωθεί εξαιτίας της πιθανής πρόκλησης καρκινογένεσης [23]. Για παράδειγμα, μετά από δοκιμές σε τρωκτικά, το BHA φαίνεται να προκαλεί καρκίνο στον οισοφάγο, ενώ τόσο το BHT όσο και το BHA έχουν αναφερθεί να είναι κυτταροτοξικά [24, 25]. Από την άλλη πλευρά, θεωρείται ότι τα επιτρεπόμενα νομοθετικά όρια έχουν ένα μεγάλο περιθώριο ασφαλείας, καθώς η δόση για πρόκληση καρκινογένεσης είναι περίπου 1500 φορές μεγαλύτερη από αυτήν που εκτίθεται ο άνθρωπος [26].

**Πίνακας 1-1.** Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα στα τρόφιμα αντιοξειδωτικά και τυπικές εφαρμογές τους.

<b>Αντιοξειδωτικό</b>	<b>Τυπικές εφαρμογές</b>
βουτυλική υδρόξυ-ανισόλη (BHA)	Προϊόντα αρτοποιίας, κρέατα, κατεργασμένα τυριά, καρύδια, μπαχαρικά, δημητριακά, πουρές πατάτας, μαργαρίνη, φυτικά έλαια, μίγματα ποτών, μπισκότα.
βουτυλικό υδρόξυ-τολουόλιο (BHT)	Δημητριακά, βούτυρο, μαργαρίνη, φυτικά έλαια, πατατάκια, κατεψυγμένα θαλασσινά, ψημένα τρόφιμα, τσίκλες.
τεταρτοταγής βουτυλική υδροκινόνη (TBHQ)	Δημητριακά, βρώσιμα λίπη, μαργαρίνη, πατατάκια, πουλερικά, αποξηραμένα κρέατα, λουκάνικα, φυτικά έλαια.
γαλλικός προπυλεστέρας (PG)	Τσίκλες, μη αλκοολούχα ροφήματα, μαργαρίνη, ξηροί καρποί, λουκάνικα, προτηγανισμένα βοδινά κρέατα, ζωικό λίπος.

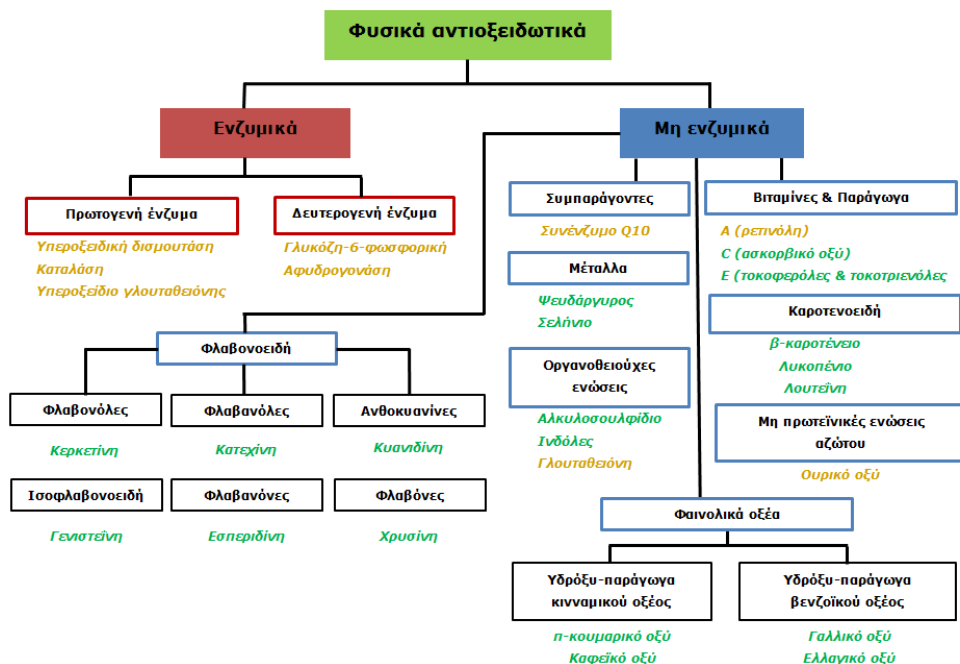
Οι παραπάνω ανησυχίες σχετικά με τα συνθετικά αντιοξειδωτικά έχουν στρέψει το βιομηχανικό, επιστημονικό και κοινωνικό ενδιαφέρον στα φυσικά. Τα φυσικά αντιοξειδωτικά χωρίζονται στα ενζυμικά και στα μη ενζυμικά αλλά και στα ενδογενή και εξωγενή, σε αυτά δηλαδή που υπάρχουν στον ανθρώπινο οργανισμό και συνθέτουν το αντιοξειδωτικό αμυντικό ανθρώπινο σύστημα και σε αυτά που λαμβάνονται μέσω της διατροφής. Στην Εικόνα 1-4 παρουσιάζονται οι κατηγορίες των φυσικών αντιοξειδωτικών. Η πορτοκαλί σήμανση αντιπροσωπεύει τα ενδογενή αντιοξειδωτικά, ενώ η πράσινη τα εξωγενή.

Στον ανθρώπινο οργανισμό, τα ενζυμικά αντιοξειδωτικά χωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή, με τα πρώτα να αποτρέπουν τη δημιουργία ή να εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες και τα δεύτερα να δρουν συνεργιστικά στα πρωτογενή. Όσον αφορά στα μη ενζυμικά ενδογενή, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός, όπως οι βιταμίνες (A), συνένζυμα (Q10), ενώσεις αζώτου (ουρικό οξύ) και πεπτίδια (γλουταθειόνη) [19]. Ο ανθρώπινος οργανισμός, ωστόσο, βασίζεται και στα αντιοξειδωτικά που λαμβάνει μέσω της διατροφής ώστε να κρατά τις παραγόμενες ελεύθερες ρίζες σε χαμηλό επίπεδο [28]. Αυτά είναι βιταμίνες, μέταλλα, καροτενοειδή, οργανοθειούχες ενώσεις, φλαβονοειδή και φαινολικά οξέα. Μία μεγάλη ποικιλία φυσικών προϊόντων αποτελεί πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών. Στον Πίνακα 1-3 παρουσιάζονται οι βασικότερες πηγές που απαντώνται τα φυσικά αντιοξειδωτικά και κάποια παραδείγματα αυτών [2, 12, 29].

**Πίνακας 1-2.** Νομοθετικό καθεστώς σχετικά με τα διαδεδομένα συνθετικά αντιοξειδωτικά σε διάφορες χώρες, (+) επιτρέπεται, (-) απαγορεύεται [27].

Χώρα	Αντιοξειδωτικά			
	BHA	BHT	PG	TBHQ
Αργεντινή	+	+	-	+
Αυστραλία	+	+	+	+
Αυστρία	+	-	-	-
Αφγανιστάν	+	+	-	-
Βέλγιο	+	+	-	-
Βραζιλία	+	+	+	+
Γαλλία	+	+	+	-
Γερμανία	+	+	+	-
Δανία	+	+	+	-
Εκουαδόρ	+	+	-	-
Ελλάδα	-	-	+	-
Ισπανία	+	-	-	-
Ιταλία	+	+	+	-
Κίνα	+	+	+	-
Κύπρος	+	+	-	-
Μεξικό	+	+	+	+
Πορτογαλία	+	+	-	-
Σαουδ. Αραβία	+	+	+	+
Τουρκία	-	-	+	+
Φιλανδία	+	+	+	-
Χιλή	+	+	+	+

Στα αντιοξειδωτικά που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στα τρόφιμα ανήκουν το ασκορβικό οξύ και οι τοκοφερόλες, τα οποία συντίθενται χημικά ώστε να είναι πανομοιότυπα με τα φυσικά (natural identical). Λόγω της χημικής τους σύνθεσης εμπίπτουν και αυτά στην προαναφερθείσα νομοθεσία και έχουν συγκεκριμένα όρια και περιορισμούς στις εφαρμογές τους [27]. Αντίθετα, τα φυσικά αντιοξειδωτικά ανήκουν νομοθετικά στο καθεστώς «Γενικώς αποδεκτά ως ασφαλή» (Generally Recognized As Safe, GRAS) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιοξειδωτικά χωρίς να απαιτούνται οι έλεγχοι που απαιτούνται για τα συνθετικά, καθώς και χωρίς όρια συγκέντρωσης [27]. Αυτό είναι και το μεγάλο τους συγκριτικό πλεονέκτημα για τη βιομηχανία έναντι των συνθετικών. Στον Πίνακα 1-4 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των φυσικών και συνθετικών αντιοξειδωτικών [1, 30, 31].



Εικόνα 1-4. Κατηγορίες φυσικών αντιοξειδωτικών [19].

Πίνακας 1-3. Σημαντικότερες πηγές φυσικών αντιοξειδωτικών.

Φυσικές πηγές	Παραδείγματα
Δημητριακά	Προϊόντα ολικής άλεσης, βρώμη, ρύζι, πίτουρο
Λαχανικά	Φυλλώδη λαχανικά, πατάτες, ντομάτες, μπρόκολο, σκόρδο, μανιτάρια
Φρούτα	Δαμάσκηνα, σταφύλια, ρόδια, μήλα, μπανάνες, μούρα, ελιές
Έλαια σπόρων	Σησαμέλαιο, φουντουκέλαιο, αμυγδαλέλαιο, σογιέλαιο, φοινικέλαιο
Όσπρια	Φασόλια, σόγια
Κακάο	Σοκολάτα
Βότανα και μπαχαρικά	Δενδρολίβανο, φασκόμηλο, ρίγανη, κανέλα, τσάι, θυμάρι



**Πίνακας 1-4.** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών.

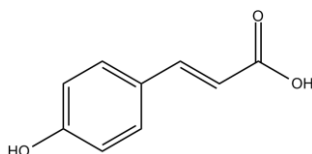
<b>Συνθετικά αντιοξειδωτικά</b>	<b>Φυσικά αντιοξειδωτικά</b>
Θεωρούνται επικίνδυνα από την κοινή γνώμη.	Είναι γενικώς αποδεκτά από τους καταναλωτές και αυξάνεται η ζήτησή τους.
Απαιτούνται χρονοβόροι και κοστοβόροι έλεγχοι για την εφαρμογή τους.	Δεν απαιτούνται έλεγχοι ασφαλείας από τη νομοθεσία για την εφαρμογή τους.
Μέτρια έως υψηλή αντιοξειδωτική δράση.	Μεγάλο εύρος αντιοξειδωτικής δράσης διαφοροποιούμενο ανά εφαρμογή και ανά καθαρότητα αντιοξειδωτικού.
Σχετικά μικρό κόστος.	Μεγάλο κόστος, ιδιαίτερα για αντιοξειδωτικά υψηλής καθαρότητας.
Χαμηλή διαλυτότητα στο νερό.	Μεγάλο εύρος διαλυτοτήτων.
Δεν αλλοιώνουν το χρώμα, τη μυρωδιά και τη γεύση του προϊόντος.	Μπορεί να αλλοιώσουν το χρώμα, τη μυρωδιά και τη γεύση του προϊόντος.
Η χρήση μερικών έχει απαγορευτεί και είναι πολύ λίγα τα διαθέσιμα.	Πολλά τα διαθέσιμα, ευρύνεται η χρήση τους και το πεδίο εφαρμογών τους.
Εύκολα και άμεσα διαθέσιμα.	Τα περισσότερα δεν είναι άμεσα διαθέσιμα, ούτε εμπορικά.

### 1.3 Υδρόξυ-παράγωγα του κινναμικού οξέος

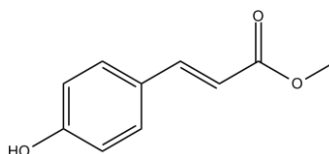
Στην παρούσα διατριβή μελετώνται αντιοξειδωτικά που ανήκουν στην κατηγορία των φαινολικών οξέων και των παραγώγων τους. Πρόκειται για οξέα και εστέρες παράγωγα του κινναμικού οξέος. Οι δομές τους παρουσιάζονται στην Εικόνα 1-5. Οι φυσικές πηγές που απαντώνται είναι πολλές και ποικίλες, όπως τα φρούτα, τα λαχανικά, τα δημητριακά, ο καφές, το ελαιόλαδο, το κρασί, κ.ά. [32-35]. Μία σύγχρονη τάση είναι η απομόνωση των ενώσεων αυτών από υπολείμματα διεργασιών της αγροτικής βιομηχανίας, π.χ. βιομηχανία κρασιού και ελαιολάδου, καθότι έχει διαπιστωθεί μεγάλη περιεκτικότητα σε φαινολικά οξέα και φαινολικές ενώσεις γενικότερα στα απόβλητα αυτά. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ταυτόχρονη περιβαλλοντική αξιοποίηση [36, 37].

Επιδημιολογικές μελέτες αναφέρουν μία σύνδεση μεταξύ της κατανάλωσης δημητριακών που περιέχουν τα εν λόγω αντιοξειδωτικά και της προστασίας από χρόνιες, εκφυλιστικές ασθένειες που σχετίζονται με οξειδωτική βλάβη, όπως στεφανιαίας νόσου, καρδιαγγειακών παθήσεων, διαβήτη, αρθρίτιδας, σχηματισμού καταρράκτη, γήρανσης και καρκίνου [38, 39]. Οι προστατευτικές και ευεργετικές τους επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό αποδίδονται όχι μόνο στην αντιοξειδωτική τους δράση, αλλά και σε μία σειρά από άλλες ιδιότητες, όπως αντιφλεγμονώδεις, αντιμικροβιακές, αντιαλλεργικές, αντιμεταλλαξιογόνες, φιλτράρισμα υπεριώδους ακτινοβολίας, κ.ά. [40, 41]. Η αντιοξειδωτική τους δράση έγκειται στη δέσμευση και εξουδετέρωση των ελευθέρων ριζών με ιδιαίτερη επίδραση στις ρίζες υδροξυλίου [19].

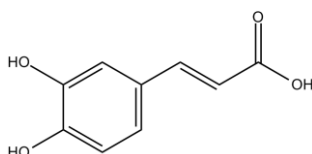
(a)



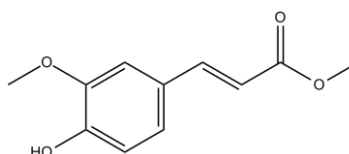
(c)



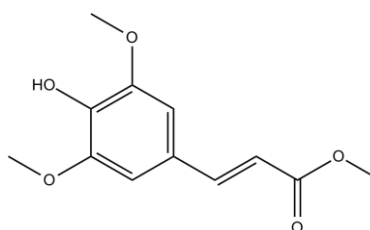
(b)



(d)



(e)



**Εικόνα 1-5.** Δομές μελετώμενων αντιοξειδωτικών (a) *p*-κουμαρικό οξύ, (b) καφεϊκό οξύ, (c) μεθυλεστέρας του *p*-κουμαρικού οξέος, (d) μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος και (e) μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος.

Η εφαρμογή των υδρόφιλων φαινολικών οξέων στα τρόφιμα και καλλυντικά είναι περιορισμένη εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας που εμφανίζουν στις λιπαρές φάσεις. Η απαιτούμενη αύξηση της λιποφιλικότητας επιτυγχάνεται μέσω της ενζυμικής εστεροποίησης των οξέων με μία λιπαρή αλκοόλη, όπου λαμβάνεται ένα αμφιφιλικό μόριο, το οποίο διατηρεί τις αρχικές ευεργετικές ιδιότητες του οξέος [3, 42].

Για την εφαρμογή των οξέων και των εστέρων στη βιομηχανία, απαιτείται η γνώση της διαλυτότητάς τους σε διάφορους διαλύτες, καθώς σε όποια διεργασία φυσική ή χημική και αν συμμετέχουν (π.χ. διεργασίες διαχωρισμών, αντιδράσεις) πρέπει να επιλεγθεί κατάλληλος διαλύτης για επίτευξη υψηλών αποδόσεων. Αν και έχουν μελετηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό ως προς την αντιοξειδωτική τους δράση, οι μετρήσεις διαλυτότητας στη διεθνή βιβλιογραφία είναι ελάχιστες. Συγκεκριμένα για τα οξέα, μόνο η διαλυτότητά τους στο νερό έχει αναφερθεί [41, 43], ενώ για τους αντίστοιχους εστέρες διατίθενται τρεις δημοσιεύσεις με μετρήσεις διαλυτότητας σε ιοντικά υγρά, σε οργανικούς διαλύτες και σε μίγματα οργανικών διαλυτών / ιοντικών υγρών που διεξήχθησαν στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς [44-46].

## Βιβλιογραφία

- [1] J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon, *Antioxidants in Food - Practical Applications*, Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, Abington Cambridge CB1 6AH, England, 2001.
- [2] L. Karre, K. Lopez, K.J.K. Getty, *Natural antioxidants in meat and poultry products*, *Meat Science*, 94 (2013) 220-227.
- [3] M.C. Figueroa-Espinoza, P. Villeneuve, *Phenolic acids enzymatic lipophilization*, *J Agric Food Chem*, 53 (2005) 2779-2787.
- [4] I. Kusumawati, G. Indrayanto, Chapter 15 - *Natural Antioxidants in Cosmetics*, in: R. Atta ur (Ed.) *Studies in Natural Products Chemistry*, Elsevier, 2013, pp. 485-505.
- [5] J.-H. Li, J. Miao, J.-L. Wu, S.-F. Chen, Q.-Q. Zhang, *Preparation and characterization of active gelatin-based films incorporated with natural antioxidants*, *Food Hydrocolloids*, 37 (2014) 166-173.
- [6] D. Tátraaljai, B. Kirschweng, J. Kovács, E. Földes, B. Pukánszky, *Processing stabilisation of PE with a natural antioxidant, curcumin*, *European Polymer Journal*, 49 (2013) 1196-1203.
- [7] [www.scopus.com](http://www.scopus.com), accessed on June 2014.
- [8] B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge, *The definition and measurement of antioxidants in biological systems*, *Free Radical Bio Med*, 18 (1995) 125-126.
- [9] B. Halliwell, *Biochemistry of oxidative stress*, *Biochem Soc Trans*, 35 (2007) 1147-1150.
- [10] A.I. Khlebnikov, I.A. Schepetkin, N.G. Domina, L.N. Kirpotina, M.T. Quinn, *Improved quantitative structure-activity relationship models to predict antioxidant activity of flavonoids in chemical, enzymatic, and cellular systems*, *Bioorganic & medicinal chemistry*, 15 (2007) 1749-1770.
- [11] B. Halliwell, *How to characterize a biological antioxidant*, *Free Radic Res Commun*, 9 (1990) 1-32.
- [12] J. Pokorný, *Are natural antioxidants better – and safer – than synthetic antioxidants?*, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109 (2007) 629-642.
- [13] G. Ramis-Ramos, *ANTIOXIDANTS | Synthetic Antioxidants*, in: B. Caballero (Ed.) *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, 2003, pp. 265-275.
- [14] I.F.F. Benzie, J.J. Strain, *ANTIOXIDANTS | Diet and Antioxidant Defense*, in: B. Caballero (Ed.) *Encyclopedia of Human Nutrition (Second Edition)*, Elsevier, Oxford, 2005, pp. 117-131.
- [15] V. Lobo, A. Patil, A. Phatak, N. Chandra, *Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health*, *Pharmacogn Rev*, 4 (2010) 118-126.
- [16] O.I. Aruoma, *Nutrition and health aspects of free radicals and antioxidants*, *Food and Chemical Toxicology*, 32 (1994) 671-683.
- [17] J.M. Lu, P.H. Lin, Q. Yao, C. Chen, *Chemical and molecular mechanisms*

- of antioxidants: experimental approaches and model systems, *J Cell Mol Med*, 14 (2010) 840-860.
- [18] M. Valko, M. Izakovic, M. Mazur, C.J. Rhodes, J. Telser, Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence, *Mol Cell Biochem*, 266 (2004) 37-56.
- [19] M. Carocho, I.C.F.R. Ferreira, A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives, *Food and Chemical Toxicology*, 51 (2013) 15-25.
- [20] D.L. Madhavi, S.S. Deshpande, D.K. Salunkhe, *Food Antioxidants: Technological: Toxicological and Health Perspectives*, CRC Press, 1995.
- [21] B.J.F. Hudson, *Food antioxidants*, Elsevier Applied Science, London, New York 1990.
- [22] F. Shahidi, P.K. Wanasundara, Phenolic antioxidants, *Critical reviews in food science and nutrition*, 32 (1992) 67-103.
- [23] R.S. Farag, G.S. El-Baroty, A.M. Basuny, The influence of phenolic extracts obtained from the olive plant (cvs. Picual and Kronakii), on the stability of sunflower oil, *International Journal of Food Science & Technology*, 38 (2003) 81-87.
- [24] H. Verhagen, P.A.E.L. Schilderman, J.C.S. Kleinjans, Butylated hydroxy-anisole in perspective, *Chemico-Biological Interactions*, 80 (1991) 109-134.
- [25] T.A. Sarafian, S. Kouyoumjian, D. Tashkin, M.D. Roth, Synergistic cytotoxicity of Delta(9)-tetrahydrocannabinol and butylated hydroxy-anisole, *Toxicol Lett*, 133 (2002) 171-179.
- [26] M.H. Lessof, Reactions to food additives, *J R Soc Med*. 1992 Sep, 85(9) 513-5.
- [27] F. Shahidi, Y. Zhong, *Antioxidants: Regulatory Status*, in: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [28] P.-G. Pietta, Flavonoids as Antioxidants, *J Nat Prod*, 63 (2000) 1035-1042.
- [29] M.H. Gordon, ANTIOXIDANTS | Natural Antioxidants, in: B. Caballero (Ed.) *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, (2003) 261-265.
- [30] J. Pokorný, Natural antioxidants for food use, *Trends in Food Science & Technology*, 2 (1991) 223-227.
- [31] M.-C. Figueroa-Espinoza, P. Villeneuve, Phenolic Acids Enzymatic Lipophilization, *J Agr Food Chem*, 53 (2005) 2779-2787.
- [32] M.N. Clifford, Chlorogenic acids and other cinnamates - nature, occurrence and dietary burden, *Journal of the science of food and agriculture*, 79 (1999) 362-372.
- [33] Y. Cui, Q. Li, M. Zhang, Z. Liu, W. Yin, W. Liu, X. Chen, K. Bi, LC-MS Determination and Pharmacokinetics of p-Coumaric Acid in Rat Plasma after Oral Administration of p-Coumaric Acid and Freeze-Dried Red Wine, *J Agric Food Chem*, (2010) 12083-12088.
- [34] S. Vishnoi, V. Agrawal, V.K. Kasana, Synthesis and structure-activity

- relationships of substituted cinnamic acids and amide analogues: a new class of herbicides, *J Agric Food Chem*, 57 (2009) 3261-3265.
- [35] F.A. Ayaz, S. Hayirlioglu-Ayaz, J. Gruz, O. Novak, M. Strnad, Separation, characterization, and quantitation of phenolic acids in a little-known blueberry (*Vaccinium arctostaphylos* L.) fruit by HPLC-MS, *J Agric Food Chem*, 53 (2005) 8116-8122.
- [36] A. Moure, J.M. Cruz, D. Franco, J.M. Domínguez, J. Sineiro, H. Domínguez, M.a. José Núñez, J.C. Parajó, Natural antioxidants from residual sources, *Food Chemistry*, 72 (2001) 145-171.
- [37] J.M. Lorenzo, R.M. González-Rodríguez, M. Sánchez, I.R. Amado, D. Franco, Effects of natural (grape seed and chestnut extract) and synthetic antioxidants (butylatedhydroxytoluene, BHT) on the physical, chemical, microbiological and sensory characteristics of dry cured sausage "chorizo", *Food Research International*, 54 (2013) 611-620.
- [38] J.L. Slavin, Mechanisms for the impact of whole grain foods on cancer risk, *J Am Coll Nutr*, 19 (2000) 300-307.
- [39] I.C.W. Arts, P.C.H. Hollman, Polyphenols and disease risk in epidemiologic studies, *Am J Clin Nutr*, 81 (2005) 317-325.
- [40] C.A. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Paganga, Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids, *Free Radical Bio Med*, 20 (1996) 933-956.
- [41] F.t.L. Mota, A.n.J. Queimada, S.o.P. Pinho, E.n.A. Macedo, Aqueous Solubility of Some Natural Phenolic Compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 5182-5189.
- [42] M.H. Katsoura, A.C. Polydera, L.D. Tsironis, M.P. Petraki, S.K. Rajacic, A.D. Tselepis, H. Stamatis, Efficient enzymatic preparation of hydroxycinnamates in ionic liquids enhances their antioxidant effect on lipoproteins oxidative modification, *New biotechnology*, 26 (2009) 83-91.
- [43] A.J. Queimada, F.L. Mota, S.P. Pinho, E.A. Macedo, Solubilities of biologically active phenolic compounds: measurements and modeling, *J Phys Chem B*, 113 (2009) 3469-3476.
- [44] E. Panteli, P. Saratsioti, H. Stamatis, E. Voutsas, Solubilities of Cinnamic Acid Esters in Organic Solvents, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (2009) 745-749.
- [45] E. Panteli, E. Voutsas, Solubilities of cinnamic acid esters in binary mixtures of ionic liquids and organic solvents, *Fluid Phase Equilib*, 295 (2010) 208-214.
- [46] E.K. Panteli, E.K. Voutsas, Solubilities of Cinnamic Acid Esters in Ionic Liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 812-818.



## Κεφάλαιο 2. Ιοντικά υγρά

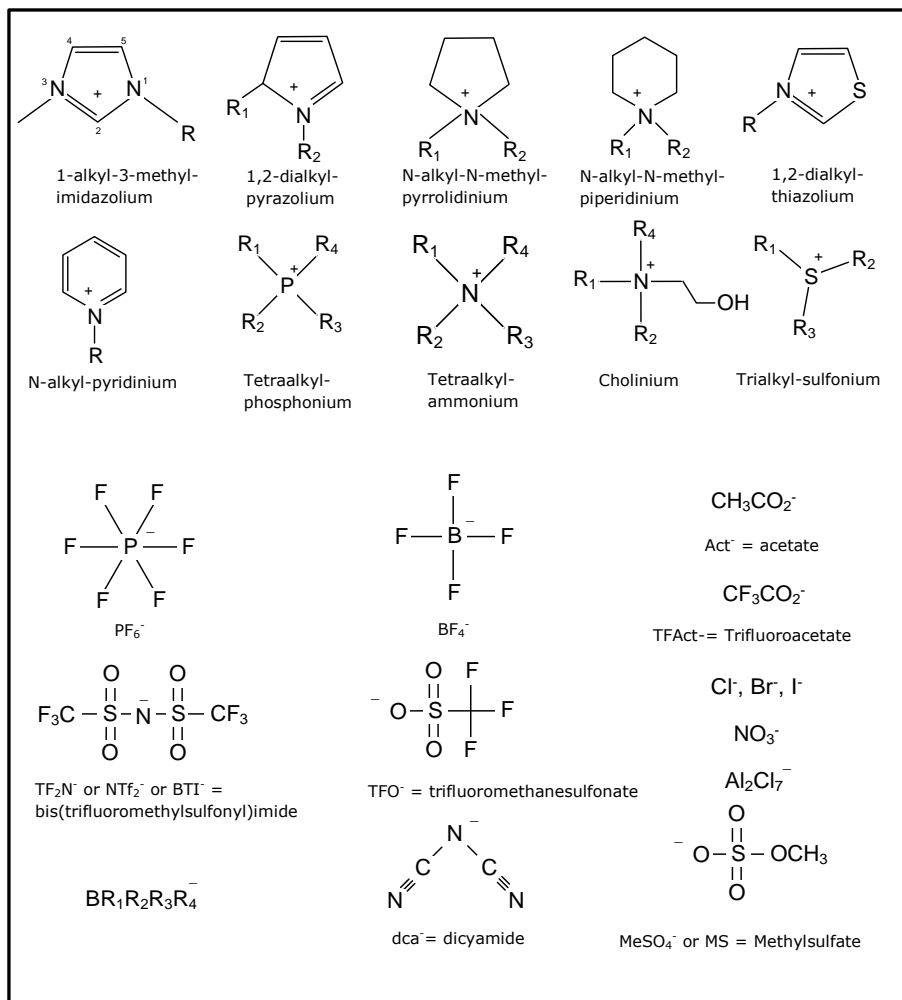
### 2.1 Εισαγωγή

Τα ιοντικά υγρά είναι οργανικά άλατα με σημεία τήξεως μικρότερα από τους 100°C, συχνά ακόμα χαμηλότερα από τη θερμοκρασία δωματίου. Αποτελούνται από οργανικά κατιόντα και από οργανικά ή ανόργανα ανιόντα. Μπορεί να είναι και μίγματα αλάτων αποτελούμενα, όμως, από ένα τουλάχιστον οργανικό συστατικό [1]. Ιστορικά, το πρώτο ιοντικό υγρό αναφέρθηκε από τους Gabriel και Weiner το 1888 [2], ήταν το νιτρικό αιθανολαμμώνιο (ethanolammonium nitrate) με σημείο τήξης 52-55 °C, ενώ το νιτρικό αιθυλαμμώνιο (ethyl ammonium nitrate) με σημείο τήξεως 12 °C ήταν πρώτο ιοντικό υγρό θερμοκρασίας δωματίου που συντέθηκε από τον Walden και δημοσιεύθηκε το 1914 [3]. Έκτοτε και μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί εντυπωσιακά πολλά κατιόντα και ανιόντα, από τους διάφορους συνδυασμούς των οποίων ο αριθμός των προκυπτόντων ιοντικών υγρών εκτιμάται να είναι  $10^8$  [4]. Στην Εικόνα 2-1 παρουσιάζονται τα ευρέως μελετώμενα κατιόντα και ανιόντα.

Λόγω του χαμηλού σημείου τήξης και της υγρής κατάστασης σε χαμηλές θερμοκρασίες παρέχεται η δυνατότητα χρήσης των ιοντικών υγρών ως διαλύτες σε φυσικές και χημικές διεργασίες. Αυτό ήταν και το πρωταρχικό χαρακτηριστικό που προσέκλυσε το μεγάλο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Το δεύτερο πλέον διαδεδομένο χαρακτηριστικό τους είναι ότι αναφέρονται ως πράσινοι και φιλικόι στο περιβάλλον διαλύτες, με προοπτική να αντικαταστήσουν τους κλασικούς οργανικούς. Αν και ο χαρακτηρισμός αυτός που τους αποδόθηκε εξ αρχής, στη συνέχεια αμφισβητήθηκε ή και απορρίφθηκε από κάποιους, καθώς διεξήχθησαν τοξικολογικές μελέτες που έδειξαν ότι πολλά ιοντικά υγρά εμφανίζουν αξιοσημείωτη τοξικότητα, συγκρίσιμη με αυτή κλασικών οργανικών διαλυτών, σήμερα εξακολουθούν να αποκαλούνται πράσινοι διαλύτες λόγω της πολύ χαμηλής πτητικότητας που εμφανίζουν που εξασφαλίζει αμελητέα ατμοσφαιρική ρύπανση, αμελητέες απώλειες στο περιβάλλον, δυνατότητα ανακύκλωσης αλλά και ασφαλέστερες εργασιακές συνθήκες.

Τα βασικά χαρακτηριστικά που εμφανίζουν πέρα από την αμελητέα τάση ατμών είναι οι δομές υγρών κρυστάλλων, μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο παραμένουν υγρά, υψηλή θερμική και ηλεκτροχημική σταθερότητα, υψηλή θερμοχωρητικότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ευρύ ηλεκτροχημικό «παράθυρο», μεγάλο εύρος πολικότητας, καλή διαλυτική ικανότητα, τόσο για οργανικές όσο και για ανόργανες ουσίες. Επίσης, ίσως το πιο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό τους είναι η δυνατότητα σχεδιασμού ενός ιοντικού υγρού με επιθυμητές για την εκάστοτε εφαρμογή φυσικοχημικές ιδιότητες, μέσω επιλογής κατάλληλου ανιόντος,

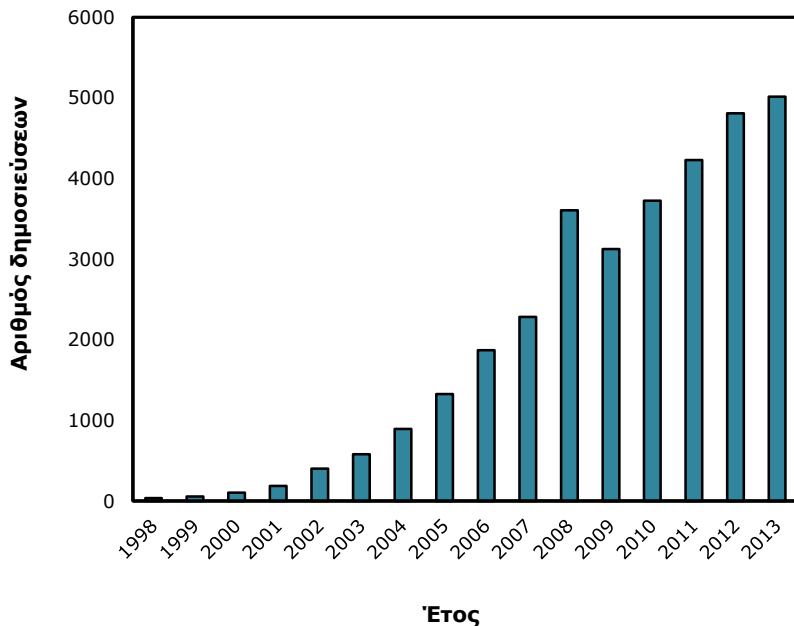
κατιόντος και υποκαταστάτη κατιόντος (διαλύτες σχεδιασμού - designer solvents) [5-10].



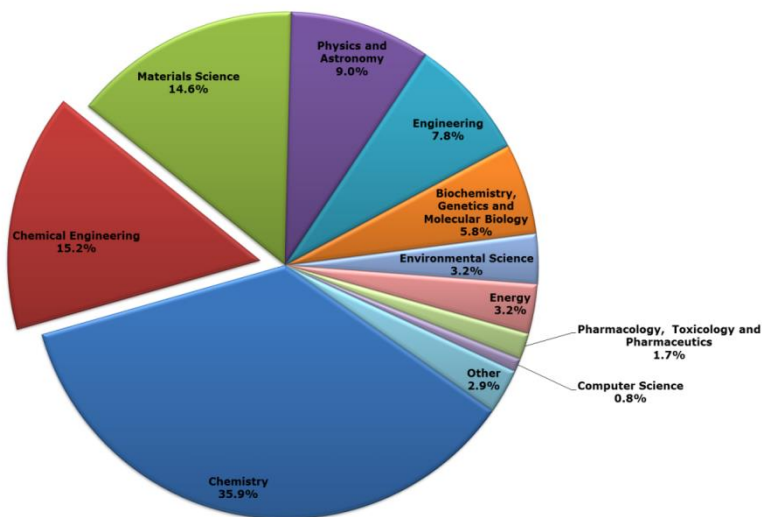
Εικόνα 2-1. Συνήθη κατιόντα και ανιόντα ιοντικών υγρών.

Ο συνδυασμός όλων των παραπάνω ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών έχει προσελκύσει τα τελευταία χρόνια τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον σε πολλούς τομείς, όπως φαίνεται από την Εικόνα 2-2, όπου παρουσιάζεται το σύνολο των σχετικών με τα ιοντικά υγρά δημοσιεύσεων για το χρονικό διάστημα 1998-2013 και την Εικόνα 2-3, όπου παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι επιστημονικοί τομείς των δημοσιεύσεων αυτών. Ο συνολικός αριθμός των δημοσιεύσεων ανέρχεται στις 32243 με το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας να αφορά στις επιστήμες της χημείας, της χημικής μηχανικής και των υλικών. Στο μικρό ποσοστό του 3% περιλαμβάνονται επιστήμες όπως ιατρική, βιολογία, γεωργία.





**Εικόνα 2-2.** Ετήσιο σύνολο δημοσιεύσεων με θέμα τα ιοντικά υγρά για το χρονικό διάστημα 1998-2013 [11].



**Εικόνα 2-3.** Επιστημονικοί τομείς των δημοσιεύσεων που αφορούν σε ιοντικά υγρά για το χρονικό διάστημα 1990-2013 [11].

Στον Πίνακα 2-1 παρατίθενται κάποια συγκριτικά γενικά χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών και των οργανικών διαλυτών που κυριαρχούν σήμερα στις διάφορες βιομηχανικές διεργασίες. Παρατηρείται ότι τα ιοντικά υγρά έχουν αρκετά συγκριτικά πλεονεκτήματα, αλλά έχουν και μερικά καθοριστικής σημασίας μειονεκτήματα, όπως υψηλά ιξώδη και υψηλό κόστος. Προσφέρουν όμως τη δυνατότητα, εν γένει, είτε να συμπεριφερθούν καλύτερα είτε να συμπληρώσουν τη χρήση των οργανικών διαλυτών. Η αξιολόγηση ενός ιοντικού υγρού ως προς τη χρησιμότητά του σε μία διεργασία είναι μία πολύ δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία που απαιτεί πρωταρχικά τον καθορισμό των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων. Παρά την αυξανόμενη έρευνα στο πεδίο των ιοντικών υγρών, εξακολουθούν να υπάρχουν ελλείψεις και δυσκολίες κατανόησης του τρόπου δράσης και αλληλεπίδρασης με άλλες ενώσεις.

Στις ενότητες που θα ακολουθήσουν θα παρουσιαστούν μερικές από τις πιο βασικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών και οι εφαρμογές τους, με ιδιαίτερη αναφορά στις εμπορικές. Τέλος, το κεφάλαιο θα κλείσει με μια σύντομη αναφορά στα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

**Πίνακας 2-1.** Σύγκριση γενικών χαρακτηριστικών οργανικών διαλυτών και ιοντικών υγρών [12].

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Οργανικοί Διαλύτες</b>	<b>Ιοντικά Υγρά</b>
Καταλυτική Ικανότητα	Σπάνια	Συνηθισμένη και μεταβλητή
Χειρομορφία	Σπάνια	Συνηθισμένη και μεταβλητή
Τάση ατμών	Μετρήσιμη και σημαντική	Αμελητέα
Ευφλεκτότητα	Συνήθως εύφλεκτοι	Κυρίως μη εύφλεκτα
Ευελιξία	Περιορισμένη	Μεγάλη («σχεδιαστικοί δ/τες»)
Κόστος	Συνήθως χαμηλό	Υψηλό
Ανακύκλωση	Υποχρεωτική για περιβαλλοντικούς λόγους	Υποχρεωτική για περιβαλλοντικούς και οικονομικούς λόγους
Ιξώδες (cP)	0.2-100	22-40000
Πυκνότητα (g/mL)	0.6-1.7	1.05-1.56
Δείκτης Διάθλασης	1.3-1.6	1.5-2.2

## 2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες ιοντικών υγρών

Σε αντίθεση με τα γενικά, κοινά χαρακτηριστικά της κατηγορίας των ενώσεων των ιοντικών υγρών που προαναφέρθηκαν, ανάλογα με το ανιόν, το κατιόν και τον υποκαταστάτη του κατιόντος που συνθέτουν ένα ιοντικό υγρό διαφοροποιούνται οι επιμέρους φυσικοχημικές ιδιότητες και μάλιστα σε πολλές περιπτώσεις σημαντικά, όπως για παράδειγμα η υδροφιλικότητα-υδροφοβικότητα. Υπάρχουν ιοντικά υγρά που καλύπτουν όλο το εύρος της αναμιξιμότητας με το νερό, από καθόλου αναμίξιμα έως πλήρως αναμίξιμα. Λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο αριθμό των διαφορετικών συνδυασμών κατιόντων και ανιόντων, η ανάπτυξη καινοτόμων, λειτουργικών ενώσεων για μία συγκεκριμένη εφαρμογή (task-specific ionic liquids) αποτελεί στις μέρες μας τον πιο διαδεδομένο ερευνητικό τομέα σχετικά με τα ιοντικά υγρά [13].

Οι ιδιότητες των ιοντικών υγρών καθορίζονται εν γένει από τη δομή και την αλληλεπίδραση των ιόντων. Η καθαρότητα είναι μία πάρα πολύ σημαντική παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη, καθώς όλες οι ιδιότητες που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια εμφανίζουν εξαιρετική ευαισθησία στην καθαρότητα των ιοντικών υγρών. Στη βιβλιογραφία συχνά παρατηρούνται διαφορές σε μετρούμενες ιδιότητες του ίδιου ιοντικού υγρού, που έχουν προσδιοριστεί ακολουθώντας την ίδια πειραματική διαδικασία, οι οποίες οφείλονται στη διαφορετική καθαρότητα των ιοντικών υγρών. Για παράδειγμα, οι αξιοσημείωτες διαφορές σε κάποιες πειραματικά προσδιορισμένες ιδιότητες, όπως πυκνότητα και ιξώδες έχουν αποδοθεί στην παρουσία προσμίξεων νερού ή ιόντων αλογόνου όπως, χλωρίου, βρωμίου ή ιωδίου [14]. Η σημαντική επίδραση αυτή των προσμίξεων έχει παρατηρηθεί περισσότερο στα υγροσκοπικά ιοντικά υγρά.

Προς τούτο, ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στις συνθετικές μεθόδους και διεργασίες που ακολουθούνται για επίτευξη υψηλής καθαρότητας. Στις μέρες μας, μελετάται εκτεταμένα η ανάπτυξη νέων συνθετικών μεθόδων, μέσω των οποίων θα αποφεύγεται εξ αρχής η ύπαρξη προσμίξεων [15]. Προς την ίδια κατεύθυνση, πολλές «πράσινες» μεθοδολογίες έχουν αναπτυχθεί και αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία, όπως για παράδειγμα αντιδρώντα συστήματα χωρίς διαλύτη, συστήματα μικροκυμάτων και υπερήχων [16, 17].

Στον τομέα της ανάπτυξης ιοντικών υγρών με συγκεκριμένες ιδιότητες για μία εφαρμογή (task-specific ionic liquids), ήδη έχουν αναπτυχθεί ιοντικά υγρά με μία τουλάχιστον επιθυμητή ιδιότητα, όπως για παράδειγμα ιοντικά υγρά υψηλής πυκνότητας [18], υψηλής αγωγιμότητας [19], υψηλού ή χαμηλού ιξώδους [20], μη τοξικά και βιοαποικοδομήσιμα [21]. Για παράδειγμα, υψηλής πυκνότητας ιοντικά υγρά έχουν συντεθεί εργαστηριακά μέσω προσθήκης ενός βαρέως μετάλλου (ιώδιο, βρώμιο ή φθόριο) στο κατιόν σε συνδυασμό με ανιόντα φθορίου με κύρια κατεύθυνση εφαρμογής τους ως ενεργειακά υλικά (energetic materials) [22]. Η σύνθεση ιοντικών υγρών συγκεκριμένου ιξώδους είναι εξαιρετικά σημαντική για εφαρμογές χημικής μηχανικής, τα υψηλής αγωγιμότητας ιοντικά υγρά διευρύνουν την εφαρμογή τους ως εναλλακτικοί ηλεκτρολύτες σε ηλεκτροχημικές διεργασίες, ενώ τα βιοδιασπώμενα ιοντικά υγρά έχουν βρει πρόσφατα εφαρμογή σε βιολογικές και φαρμακευτικές ερευνητικές δραστηριότητες

[23, 24]. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στις πιο σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών.

### 2.2.1 Σημείο τήξης

Όπως προαναφέρθηκε, το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών είναι χαμηλότερο των 100 °C. Οι κύριοι παράγοντες που το επηρεάζουν είναι η συνεισφορά των φορτίων των ιόντων, ο βαθμός συμμετρίας των ιόντων, η δυνατότητα δημιουργίας διαμοριακών δεσμών υδρογόνου και οι δυνάμεις van der Waals. Από τη σύγκριση των σημείων τήξεως των ιοντικών υγρών και των ανόργανων αλάτων προκύπτει ότι η μεγαλύτερη ταπείνωση του σημείου τήξεως επιτυγχάνεται με την αντικατάσταση των μικρών ανόργανων κατιόντων από όσο το δυνατόν μεγαλύτερα, πιο ογκώδη και ασύμμετρα οργανικά κατιόντα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το σημείο τήξεως του χλωριούχου νατρίου είναι 803 °C και του 1-πρόπυλο-3-μέθυλο-ιμιδαζολίου χλωριδίου είναι 60 °C. Εξαιτίας της ασυμμετρίας του οργανικού κατιόντος, ελαττώνεται η ενέργεια του πλέγματος και ως εκ τούτου το σημείο τήξης του ιοντικού μέσου. Το μέγεθος του ανιόντος διαδραματίζει, επίσης, σημαντικό ρόλο στο σημείο τήξης, με την ταπείνωση να αυξάνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος του ανιόντος [25]. Γενικότερα, τουλάχιστον ένα ιόν παρουσιάζει διάσπαρτο φορτίο (delocalized charge) και ένα ιόν είναι οργανικό, με αποτέλεσμα να αποτρέπεται ο σχηματισμός ενός σταθερού κρυσταλλικού πλέγματος [26].

Ο πειραματικός προσδιορισμός του σημείου τήξεως των ιοντικών υγρών δεν είναι μία τετριμμένη μέτρηση. Υπάρχουν αρκετά λεπτά σημεία που μπορεί να οδηγήσουν σε λανθασμένες μετρήσεις εάν δε διερευνηθούν εις βάθος, όπως για παράδειγμα ο τρόπος προσδιορισμού, καθώς η θερμοκρασία μετάπτωσης φάσης μπορεί να διαφοροποιείται σημαντικά ανάλογα με το εάν το δείγμα έχει θερμανθεί ή ψυχθεί. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι μεταξύ στερεής και υγρής κατάστασης μπορεί να εμφανιστούν και άλλες μετασταθείς καταστάσεις, όπως η υαλώδης μετάπτωση ( $T_g$ ) και μία ενδιάμεση κρυσταλλική ( $T_{cc}$ , cold crystallization), όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην περίπτωση του [hmim][TF<sub>2</sub>N] για το οποίο έχουν βρεθεί  $T_g$  (σημείο μετάπτωσης από άμορφη υαλώδη φάση σε υγρή),  $T_{cc}$  (σημείο όπου από υπόψυκτο υγρό γίνεται κρυσταλλικό) και  $T_m$  (σημείο τήξης) στους 189 K, 243 K και 266 K, αντίστοιχα [27]. Πολλές φορές έχει αναφερθεί ως σημείο τήξης θερμοκρασία που στην πραγματικότητα αφορά σε θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης που δεν έγινε αντιληπτή [28]. Προκειμένου να υπάρχουν αξιόπιστα θερμοφυσικά δεδομένα, θα πρέπει οι μετρήσεις των θερμοφυσικών μεγεθών να γίνονται σε όσο το δυνατό μικρότερο ρυθμό θερμοκρασιακής σάρωσης του ιοντικού υγρού, καθώς έχει βρεθεί ότι τα ιοντικά υγρά μπορούν να παραμείνουν σε μετασταθείς περιοχές για μεγάλο χρονικό διάστημα [29].

Όσον αφορά στα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά, έχουν παρατηρηθεί τρεις γενικές κατηγορίες ως προς τη συμπεριφορά κατά τη θέρμανση - ψύξη. Η πρώτη κατηγορία αφορά σε ιοντικά υγρά που εμφανίζουν ένα ευδιάκριτο σημείο πήξης (freezing point,  $T_f$ ) και ένα ευδιάκριτο σημείο τήξης (melting point,  $T_m$ ). Τα εν λόγω ιοντικά υγρά κατά την ψύξη κρυσταλλώνονται χωρίς να σχηματίζεται υαλώδης κατάσταση. Ιοντικά υγρά με αυτή τη συμπεριφορά είναι τα [bmim][triflate]

και [emim][TF<sub>2</sub>N].

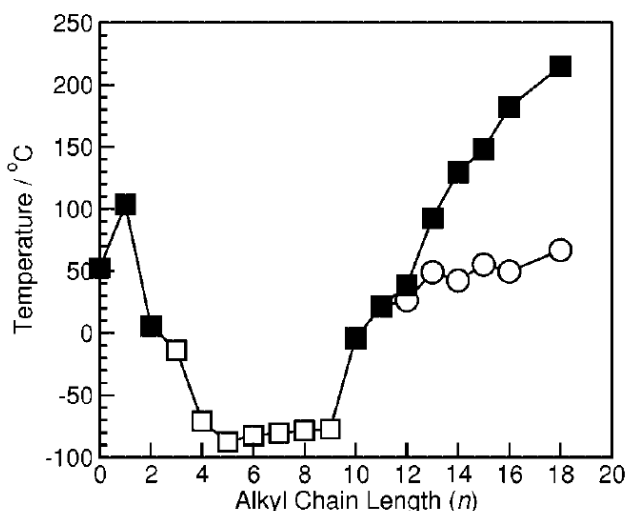
Η δεύτερη κατηγορία χαρακτηρίζεται από απουσία πραγματικής μετάπτωσης φάσης, αλλά από σχηματισμό μίας άμορφης υαλώδους κατάστασης κατά την ψύξη και επανασχηματισμό υγρής κατάστασης κατά τη θέρμανση. Τα ιοντικά υγρά αυτής της κατηγορίας δεν έχουν σημείο τήξης και πήξης, αλλά μόνο σημείο υαλώδους μετάπτωσης, T<sub>g</sub>. Παραδείγματα ιοντικών υγρών αυτής της κατηγορίας είναι τα: [bmim][Cl], [bmim][Br], [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][methide], [bmmim][PF<sub>6</sub>] και [pmmim][TF<sub>2</sub>N].

Στην τρίτη κατηγορία, κατά την ψύξη του υγρού παρατηρείται ο σχηματισμός μίας υαλώδους κατάστασης, όπως και στην προηγούμενη κατηγορία, ωστόσο κατά τη θέρμανση η ένωση περνά από τη φάση της υαλώδους κατάστασης σε μία φάση υπόψυκτου υγρού, ακολουθεί μία κρυστάλλωση κατά την περαιτέρω θέρμανση (T<sub>cc</sub>), ως αποτέλεσμα της ελευθερίας κίνησης των μορίων και της αύξησης της δομικής σταθερότητας και τέλος τήκεται στη θερμοκρασία τήξης, T<sub>m</sub>. Ιοντικά υγρά με αυτή τη συμπεριφορά είναι: [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim]-[TF<sub>2</sub>N], [bmim][dca], [emim][TF<sub>2</sub>N] και [bmmim][BF<sub>4</sub>] [29]. Στον Πίνακα 2-2 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες τήξης, πήξης, υαλώδους μετάπτωσης και κρυσταλλοποίησης για ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά που έχουν προσδιοριστεί με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry).

**Πίνακας 2-2.** Σημείο τήξης (T<sub>m</sub>), σημείο πήξης (T<sub>f</sub>), σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T<sub>g</sub>) και σημείο κρυσταλλοποίησης (T<sub>cc</sub>) ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών όπως έχουν προσδιοριστεί μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης [29].

Ιοντικό υγρό	T <sub>m</sub> /°C	T <sub>f</sub> /°C	T <sub>cc</sub> /°C	T <sub>g</sub> /°C
[emim][TF <sub>2</sub> N]	-17	-50	-61	-92
[emim][TF <sub>2</sub> N]	25	-25	-	-
[pmmim][TF <sub>2</sub> N]	15	-	-	-82
[bmim][Cl]	41	-	-	-69
[bmim][Br]	-	-	-	-50
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	-	-	-	-85
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	11	-	-37	-76
[bmim][TF <sub>2</sub> N]	-2	-	-44	-86
[bmim][triflate]	13	-19	-	-
[bmim][methide]	-	-	-	-65
[bmim][dca]	-6	-	-29	-90
[bmmim][BF <sub>4</sub> ]	37	-	-3	-68
[bmmim][PF <sub>6</sub> ]	-	-	-	-58

Σημαντική επίδραση στο σημείο τήξης έχει ο άλκυλο-υποκαταστάτης του ιμιδαζολικού κατιόντος, καθώς επηρεάζει την τάση του ιοντικού υγρού προς υαλώδη μετάπτωση έναντι της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη. Για παράδειγμα, η αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας στο ιοντικό υγρό [RMIM][BF<sub>4</sub>] μέχρι 10 μεθύλια ελαττώνει τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης, η οποία έως το 2<sup>ο</sup> μεθύλιο αντιστοιχεί σε θερμοκρασία τήξης, ενώ από το 3<sup>ο</sup> έως το 9<sup>ο</sup> μεθύλιο αντιστοιχεί σε θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Για περισσότερα από 10 μεθύλια η θερμοκρασία τήξης αρχίζει να αυξάνει ενώ παρατηρείται ταυτόχρονα σχηματισμός εναντιοτροπικής φάσης (Διάγραμμα 2-1) [30]. Η αρχική επιμήκυνση του υποκαταστάτη οδηγεί σε μείωση του σημείου τήξης λόγω της εξασθένησης των ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb και του σχηματισμού υαλώδους δομής στο ιοντικό υγρό. Αντίθετα, μεγαλύτερη αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας προκαλεί άνοδο της θερμοκρασίας τήξης καθώς αυξάνεται η ισχύς των δυνάμεων διασποράς (van der Waals) μεταξύ των μεγάλων αλκυλικών αλυσίδων, ενισχύοντας την ανάπτυξη σταθερών τοπικών δομών. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι στην περίπτωση που υπάρχει διακλάδωση στην αλκυλική αλυσίδα των άλκυλο-υποκατεστημένων ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών, αυξάνεται η θερμοκρασία τήξης των ιοντικών υγρών [31]. Ο Πίνακας 2-3 παραπέμπει τον αναγνώστη σε βιβλιογραφικές πηγές πειραματικού προσδιορισμού σημείων τήξης και υαλώδους μετάπτωσης διαφόρων ιοντικών υγρών.



**Διάγραμμα 2-1.** Επίδραση μήκους αλκυλικής αλυσίδας στη θερμοκρασία τήξης των ιοντικών υγρών με ανιόν [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> και κατιόν [R<sub>n</sub>MIM]<sup>+</sup>, όπου n = 0 έως 20: ■ πραγματικά σημεία τήξης, □ σημεία υαλώδους μετάπτωσης, ○ σημεία σχηματισμού φάσης εναντιοτροπικού υγρού κρυστάλλου σημαντικής μορφής (enantiotropic smectic A mesophase) [30].

**Πίνακας 2-3.** Σύνοψη διεθνών εργασιών με πειραματικούς προσδιορισμούς σημείων τήξης και υαλώδους μετάπτωσης ιοντικών υγρών.

Συγγραφέας	Αντικείμενο μετρήσεων	Πηγή
Holbrey και Rogers	21 σημεία τήξης ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών	[32]
Rooney και Seddon	9 σημεία τήξης ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών	[33]
MacFarlane και συνεργάτες	7 σημεία τήξης πυρολιδινικών και αμμωνικών	[34]
Graetzel και συνεργάτες	25 σημεία τήξης και 9 υαλώδους μετάπτωσης ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών	[35]
Dzyuba και Bartsch	15 σημεία τήξης και 19 υαλώδους μετάπτωσης ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών	[36]
Rogers και συνεργάτες	20 σημεία τήξης και 11 υαλώδους μετάπτωσης ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών	[25]

### 2.2.2 Θερμική σταθερότητα

Η θερμοκρασία αποσύνθεσης καθορίζει το άνω όριο του εύρους υγρής κατάστασης ενός ιοντικού υγρού και συνήθως ορίζεται ως η θερμοκρασία έναρξης (onset temperature) της κορυφής μίας θερμοσταθμικής ανάλυσης (thermal gravimetric analysis, TgA), η οποία έχει το πλεονέκτημα του εύκολου πειραματικού προσδιορισμού με υψηλή αναπαραγωγιμότητα. Πολλές φορές τα θερμογραφήματα υποδεικνύουν αποσύνθεση σε θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτήν της έναρξης (onset), όπου σε αυτές τις περιπτώσεις η ισοθερμική σταθμική ανάλυση παρέχει περισσότερο ρεαλιστική εκτίμηση της θερμικής σταθερότητας. Για παράδειγμα, η θερμοκρασία έναρξης της θερμοσταθμικής ανάλυσης για το ιοντικό υγρό  $\text{emimBF}_4$  είναι  $445^\circ\text{C}$ , ενώ το ισοθερμικό πείραμα δείχνει ότι το ίδιο ιοντικό υγρό αποσυντίθεται σε  $0.0130 \text{ wt.}\%/\text{min}$  στους  $250^\circ\text{C}$ . Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής είναι απαραίτητη σε εφαρμογές που απαιτούν μακροπρόθεσμη σταθερότητα και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες [28].

Τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι σταθερά μέχρι τους  $400^\circ\text{C}$ . Η υψηλή αυτή θερμοκρασία αποσύνθεσης τα καθιστά ιδανικά για χρήση ως υγρά αποθήκευσης θερμότητας. Η θερμική σταθερότητα εξαρτάται περισσότερο από τη φύση των ανιόντων παρά των κατιόντων και σύμφωνα με τους Singh και συνεργάτες [37] ελαττώνεται με την αύξηση της υδροφιλικότητας του ανιόντος. Οι Huddleston και συνεργάτες [25] προσδιόρισαν θερμοκρασίες αποσύνθεσης άλκυλο-ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών, από τις οποίες προκύπτει ότι το ανιόν καθορίζει τη θερμοκρασία αποσύνθεσης, ενώ το κατιόν έχει πολύ λιγότερη επίδραση. Για τα πλέον κοινά ανιόντα, η σειρά μειούμενης θερμοκρασίας αποσύνθεσης όπως προκύπτει από την ίδια εργασία είναι:  $\text{TF}_2\text{N} > \text{BF}_4 > \text{PF}_6 > \text{αλογόνα}$ . Ιδιαίτερα τα ιοντικά υγρά με ανιόντα αλογόνου εμφανίζουν αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες αποσύνθεσης, της τάξης των  $100\text{-}150 \text{ K}$  μικρότερες από τα υπόλοιπα ανιόντα. Για τα ιοντικά

υγρά με κατιόντα πυριδινίου [27] και τετρα-αλκυλοφωσφωνίου [38] έχουν προσδιοριστεί ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες αποσύνθεσης. Η παρουσία οξειδωτικής ατμόσφαιρας ( $O_2$ ) σε σύγκριση με αδρανές περιβάλλον ( $N_2$ ) δεν έχει σημαντική επίδραση στη θερμοκρασία αποσύνθεσης μερικών ιμιδαζολικών αλάτων [39], ενώ αντίθετα κάποια άλλα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά υπό συνθήκες παρουσίας  $O_2$  αποσυντίθενται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [40]. Ο Πίνακας 2-4 παραπέμπει τον αναγνώστη σε βιβλιογραφικές πηγές πειραματικού προσδιορισμού της θερμοκρασίας αποσύνθεσης διαφόρων ιοντικών υγρών.

**Πίνακας 2-4.** Σύνοψη διεθνών εργασιών με πειραματικές μετρήσεις θερμοκτικής σταθερότητας διαφόρων ιοντικών υγρών.

Συγγραφέας	Αντικείμενο μετρήσεων	Πηγή
Rogers και συνεργάτες	22 ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά	[25]
Rogers και συνεργάτες	6 ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά με διάφορους υποκαταστάτες και ανιόν $PF_6^-$	[41]
Van Valkenburg και συνεργάτες	3 ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά με θερμοσταθμική και ισοθερμική σταθμική ανάλυση	[42]

### 2.2.3 Πυκνότητα

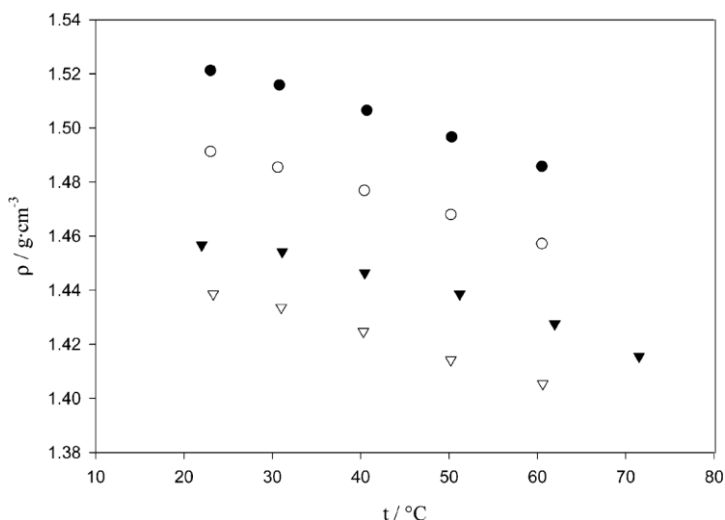
Από τις φυσικές ιδιότητες η πυκνότητα των ιοντικών υγρών έχει μελετηθεί περισσότερο, λόγω της απαίτησης γνώσης της σχεδόν για κάθε εφαρμογή. Αν και είναι διαθέσιμα αρκετά πειραματικά δεδομένα πυκνότητας σε θερμοκρασία δωματίου, λίγες είναι οι μετρήσεις συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Από ανάλυση της βάσης δεδομένων IL Thermo database [43] προκύπτει ότι διατίθενται πειραματικά δεδομένα για 88 διαφορετικά καθαρά ιοντικά υγρά. Ωστόσο, οι περισσότερες δημοσιεύσεις επικεντρώνονται σε ένα περιορισμένο αριθμό ιοντικών υγρών για παράδειγμα διατίθενται 43 διαφορετικές εργασίες με δεδομένα πυκνότητας για το ιοντικό υγρό  $bmimPF_6$  ή 50 πηγές για το  $bmimBF_4$  ενώ ελάχιστα είναι τα δεδομένα πυκνότητας νέων, εναλλακτικών και φιλικών στο περιβάλλον ιοντικών υγρών.

Επιπρόσθετα, τα περισσότερα δεδομένα πυκνότητας αναφέρονται σε συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ μετρήσεις συναρτήσεως θερμοκρασίας και πίεσης παραμένουν ελάχιστες διατίθενται για 37 μόνο καθαρά ιοντικά υγρά και συνήθως από μία μόνο εργασία [44]. Από σύγκριση των μετρήσεων για τα ίδια ιοντικά μεταξύ μετρήσεων διαφορετικών πηγών προκύπτουν αξιοσημείωτες αποκλίσεις, τις οποίες ο Santiago Aparicio και οι συνεργάτες του [44] αποδίδουν τόσο στην καθαρότητα των σκευασμάτων όσο και στη μέθοδο προσδιορισμού. Η καθαρότητα είναι παράμετρος που επηρεάζει το αποτέλεσμα της μέτρησης κάθε ιδιότητας, ιδιαίτερα για την πυκνότητα όμως ο Seddon και συνεργάτες του [45] έχουν αποδείξει ότι αυξημένη περιεκτικότητα σε νερό οδηγεί σε μείωση της πυκνότητας.

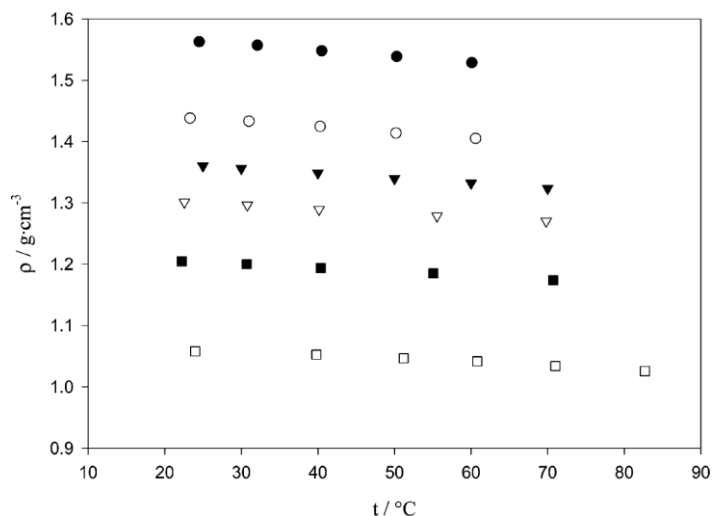


Στην πλειοψηφία τους τα ιοντικά υγρά είναι πυκνότερα από το νερό με τις τιμές των πυκνοτήτων τους σε συνθήκες περιβάλλοντος να κυμαίνονται μεταξύ 1.05 και 1.56 g·cm<sup>-3</sup> [46, 47]. Κατά κανόνα, η πυκνότητα ιοντικών υγρών με το ίδιο ανιόν μειώνεται με την αύξηση του όγκου του οργανικού κατιόντος. Για παράδειγμα, στην περίπτωση ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών με άλκυλο-υποκαταστάτη, η πυκνότητα μειώνεται συστηματικά με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας, όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 2-2, όπου η πυκνότητα του emimTF<sub>2</sub>N είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του bmimTF<sub>2</sub>N. Επιπρόσθετα, η εισαγωγή ενός τρίτου άλκυλο-υποκαταστάτη στο ιμιδαζόλιο μειώνει την πυκνότητα όπως φαίνεται από τη σύγκριση των emimTF<sub>2</sub>N και emmimTF<sub>2</sub>N ιοντικών υγρών στο ίδιο διάγραμμα.

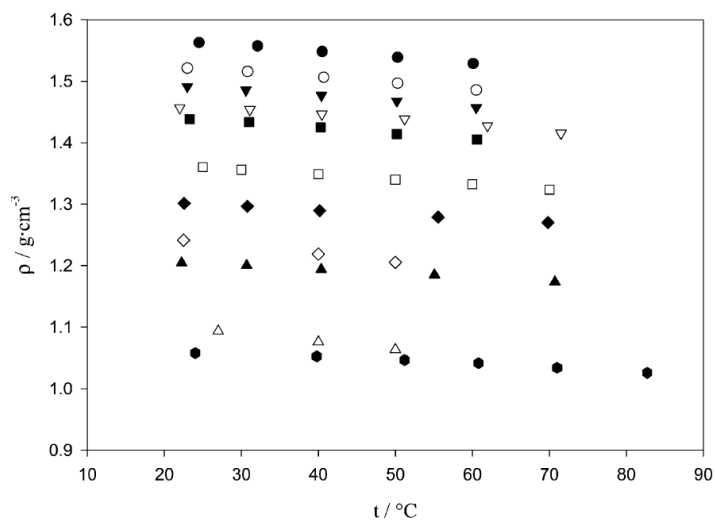
Η επίδραση του ανιόντος για μία σειρά ιοντικών υγρών με κατιόν το bmim<sup>+</sup> παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 2-3. Παρατηρείται ότι η πυκνότητα αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους των ανιόντων: όσο μεγαλύτερο είναι το ανιόν τόσο μεγαλύτερη είναι και η πυκνότητα του ιοντικού υγρού. Τα μοριακά βάρη των ανιόντων dca, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, triflate, TF<sub>2</sub>N και methide είναι (66.0, 86.8, 145.0, 149.1, 280.1 και 411.2) g·mol<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Η τάση αυτή παρατηρείται για ανιόντα αυτής της φύσης, δηλαδή για ανιόντα σχετικά μικρά και, κυρίως, χωρίς μεγάλες και πολύπλοκες αλυσίδες, τα οποία μπορούν να καταλάβουν ευνοϊκές και μικρής απόστασης θέσεις γύρω από το κατιόν, επιφέροντας έτσι υψηλές πυκνότητες. Η ίδια τάση δεν αναμένεται να ισχύει για ανιόντα με ιδιαίτερα μεγάλες αλκυλικές αλυσίδες, όπως αυτά που προτάθηκαν από τον Wasserscheid και τους συνεργάτες του (octylsulfate) [48]. Από το Διάγραμμα 2-4 όπου παρουσιάζονται οι πυκνότητες διαφόρων ιοντικών υγρών συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι εμφανές ότι για τα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά η εξάρτηση είναι ιδιαίτερα μικρή. Ο Πίνακας 2-5 παραπέμπει τον αναγνώστη σε βιβλιογραφικές πηγές πειραματικού προσδιορισμού της πυκνότητας διαφόρων ιοντικών υγρών.



**Διάγραμμα 2-2.** Επίδραση υποκαταστάτη κατιόντος στην πυκνότητα ιοντικών υγρών με TF<sub>2</sub>N ανιόν: ● emimTF<sub>2</sub>N, ○ emmimTF<sub>2</sub>N, ▼ pmmimTF<sub>2</sub>N, ▽ bmimTF<sub>2</sub>N [29].



**Διάγραμμα 2-3.** Επίδραση ανιόντος στην πυκνότητα ιοντικών υγρών με κατιόν  $bmim^+$ : ●  $bmimmethide$ , ○  $bmimTF_2N$ , ▼  $bmimPF_6$ , ▽  $bmimtriflate$  [29] ■  $bmimBF_4$ , □  $bmimdca$  [29].



**Διάγραμμα 2-4.** Εξάρτηση πυκνότητας ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών από τη θερμοκρασία: ●  $bmimmethide$ , ○  $emimTF_2N$ , ▼  $emmimTF_2N$ , ▽  $pmimTF_2N$  [29] ■  $bmimTF_2N$ , □  $bmimPF_6$ , ◆  $bmimtriflate$ , ◇  $bmmimPF_6$ , ▲  $bmimBF_4$ , △  $bmmimBF_4$ , ●  $bmimdca$ . [29].

**Πίνακας 2-5.** Σύνοψη διεθνών εργασιών με πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας διαφόρων ιοντικών υγρών.

Συγγραφέας	Αντικείμενο μετρήσεων	Πηγή
Trulove και Mantz	39 ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά 22 μη-ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά (μία θερμοκρασία)	[49]
Rooney και Seddon	32 ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά (μία θερμοκρασία)	[33]
Seddon και συνεργάτες	24 ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά (πρώτη αναφορά θερμοκρασιακών παραμέτρων)	[45]
Dzyuba και Bartsch	19 ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά 3 με θερμοκρασιακές παραμέτρους	[50]
Rogers και συνεργάτες	14 ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά (μία θερμοκρασία)	[25]

#### 2.2.4 Ιξώδες

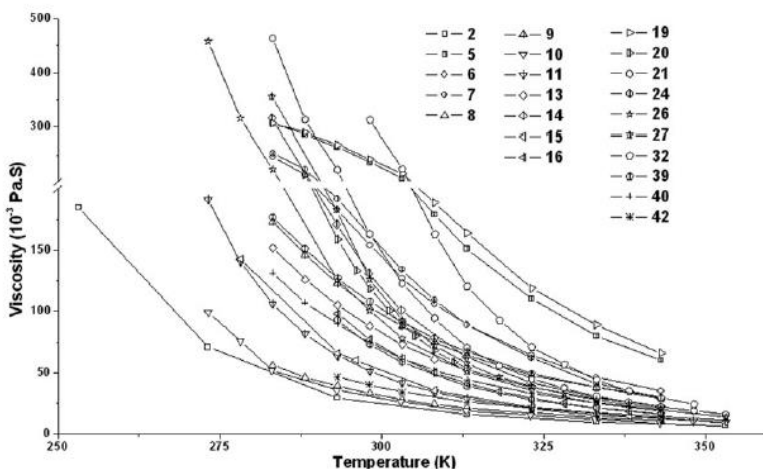
Το ιξώδες αποτελεί την πλέον σημαντική φυσικοχημική ιδιότητα μεταφοράς για βιομηχανικό σχεδιασμό μονάδων, για την ανάλυση της αποτελεσματικότητας των ρευστών σε εφαρμογές όπως τα λιπαντικά, για τη μελέτη διεργασιών μεταφοράς μάζας και ενέργειας, για το σχεδιασμό εξοπλισμού, όπως συστήματα άντλησης και μέτρησης ροής.

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών είναι το υψηλό ιξώδες τους, το οποίο συχνά είναι δύο με τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από αυτό των οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βιομηχανία [51]. Αυτό το υψηλό ιξώδες θα μπορούσε να θεωρηθεί μειονέκτημα για κάποιες βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς θα μπορούσε να επηρεάσει αρνητικά διεργασίες, όπως την άντληση, την ανάμιξη, την ανάδευση, τη θέρμανση και τη μεταφορά μάζας. Αντίθετα, τα υψηλά ιξώδη ευνοούν τη χρήση των ιοντικών υγρών σε άλλες εφαρμογές, όπως τα λιπαντικά. Παρόλα αυτά, όπως και κάθε επιμέρους ιδιότητα, έτσι και το ιξώδες μπορεί να ρυθμιστεί με τον κατάλληλο συνδυασμό κατιόντος και ανιόντος ώστε να ανταποκρίνεται στις ανάγκες της κάθε επιμέρους εφαρμογής.

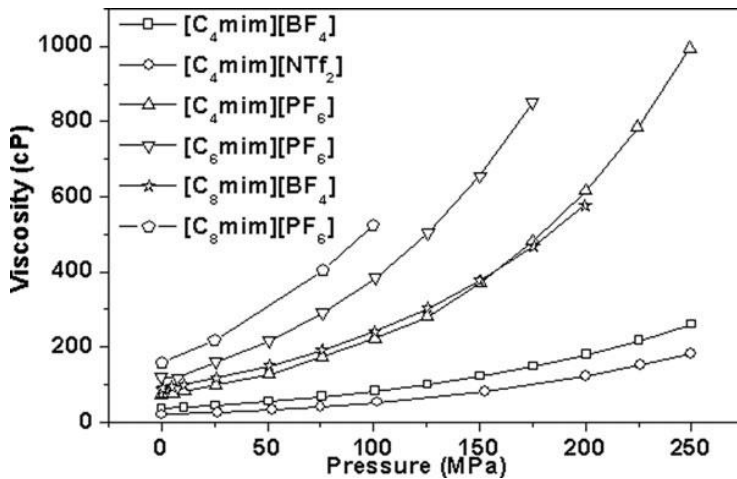
Οι τιμές ιξώδους των ιοντικών υγρών εκτιμάται ότι καλύπτουν ένα εύρος από 10 cP έως 1000 cP σε θερμοκρασία δωματίου. Είναι συγκρίσιμες με αυτές των λαδιών, ενώ είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές του νερού (0.895 cP στους 25 °C [52]) και των συμβατικών οργανικών διαλυτών (π.χ. 0.60 cP, 0.55 cP και 4.31 cP για το τολουένιο, τη μεθανόλη και την τ-βουτανόλη αντίστοιχα, στους 25 °C [52]). Ενδεικτικά αναφέρονται οι τιμές ιξώδους τριών από τα πλέον διαδεδομένα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά στους 25 °C: 271 cP για το [bmim][PF<sub>6</sub>], 108 cP για το [bmim][BF<sub>4</sub>] και 51 cP για το [bmim][TF<sub>2</sub>N] [43]. Τα δεδομένα ιξώδους στη διεθνή βιβλιογραφία εξακολουθούν ακόμα και σήμερα να είναι

σχετικά λίγα. Στη βάση δεδομένων IL Thermo [43] ανευρίσκονται τιμές μόνο για 80 ιοντικά υγρά, οι περισσότερες εκ των οποίων αντιστοιχούν σε ατμοσφαιρική πίεση και μικρό θερμοκρασιακό εύρος. Η γνώση της επίδρασης της πίεσης και της θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς αφενός το ιξώδες είναι σημαντικά ευαίσθητο στη θερμοκρασία και αφετέρου αρκετές είναι οι εφαρμογές σε συνθήκες υψηλής πίεσης για τις οποίες έχουν προταθεί τα ιοντικά υγρά. Η εξάρτηση του ιξώδους των ιοντικών υγρών από τη θερμοκρασία είναι πολυπλοκότερη συγκριτικά με μοριακούς διαλύτες, καθώς τα περισσότερα δεν ακολουθούν συνήθη συμπεριφορά Arrhenious. Προς τούτο, στις περισσότερες μελέτες θερμοκρασιακής εξάρτησης τα δεδομένα ιξώδους συσχετίζονται με την εξίσωση Vogel-Tammann-Fulcher (VTF), η οποία εμπεριέχει μία επιπρόσθετη προσαρμόσιμη παράμετρο.

Στο Διάγραμμα 2-5 παρουσιάζεται το ιξώδες διαφόρων ιοντικών υγρών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι η εξάρτηση είναι σημαντική, ιδιαίτερα για θερμοκρασίες μικρότερες των 300 K, όπου εμφανίζονται μεγάλες κλίσεις των καμπυλών. Μεγαλύτερη ευαισθησία στη θερμοκρασία εμφανίζουν ιοντικά υγρά με υψηλές τιμές ιξώδους. Τη μεγάλη αυτή εξάρτηση του ιξώδους των ιοντικών υγρών από τη θερμοκρασία έχουν υποδείξει αρκετές δημοσιεύσεις [53-56]. Οι αναφορές σχετικά με την επίδραση της πίεσης είναι αρκετά λιγότερες. Γενικά το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης, όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 2-6, και επιπλέον παρατηρείται ότι το ιξώδες των ιοντικών υγρών  $[C_4mim][PF_6]$ ,  $[C_6mim][PF_6]$ ,  $[C_8mim][BF_4]$  και  $[C_8mim][PF_6]$  μεταβάλλεται περισσότερο με την πίεση συγκριτικά με αυτό των  $[C_4mim][BF_4]$  και  $[C_4mim][TF_2N]$  [57].



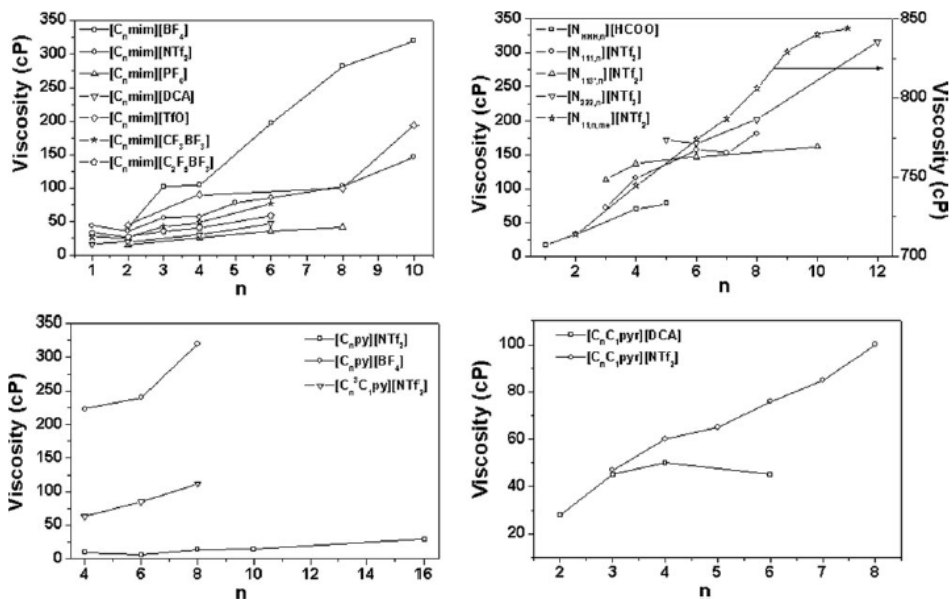
**Διάγραμμα 2-5.** Επίδραση θερμοκρασίας στο ιξώδες διαφόρων ιοντικών υγρών, όπου 2:  $[S_{133}][DCA]$ , 5:  $[N_{111},3OCl][TF_2N]$ , 6:  $[N_{111},(CH_2)_2OOCCH_3][NTf_2]$ , 7:  $[S_{11},CH_2COOC_2H_5][NTf_2]$ , 8:  $[S_{222}][NTf_2]$ , 9:  $[S_{11},CH_2C[tbond]CH][NTf_2]$ , 10:  $[C_2mim][NTf_2]$ , 11:  $[C_4mim][NTf_2]$ , 13:  $[C_4C_1mim][NTf_2]$ , 14:  $[C_6C_1mim][NTf_2]$ , 15:  $[C_1(2o2)pyr][NTf_2]$ , 16:  $[C_4C_1pyr][NTf_2]$ , 19:  $[C_4C_1mim][BF_4]$ , 20:  $[C_4mim][BF_4]$ , 21:  $[C_4pyr][BF_4]$ , 24:  $[C_1mim][C_1SO_4]$ , 26:  $[C_2mim][C_2SO_4]$ , 27:  $[C_2pyr][C_2SO_4]$ , 32:  $[N_{HHH},C_2OH][OAc]$ , 39:  $[C_4mim][SbF_6]$ , 40:  $[C_4mim][TFO]$ , 42:  $[C_3C_1pyr][FSI]$  [57].



**Διάγραμμα 2-6.** Επίδραση πίεσης στο ιξώδες διαφόρων ιοντικών υγρών στους 323.15 K [57].

Σχετικά με τον πειραματικό προσδιορισμό του ιξώδους των ιοντικών υγρών, όμοια με την πυκνότητα που αναφέρθηκε προηγουμένως, τόσο η πειραματική μέθοδος όσο και η καθαρότητα του εκάστοτε ιοντικού υγρού επηρεάζουν σημαντικά το αποτέλεσμα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η απόκλιση μεταξύ διαφορετικών πηγών στο ιξώδες του  $\text{bmimPF}_6$  φτάνει το 30%.

Το ιξώδες καθορίζει τόσο το κατιόν όσο και το ανιόν. Για ιοντικά υγρά που έχουν το ίδιο ανιόν έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους. Αυτό αποδίδεται στην αύξηση των δυνάμεων διασποράς όσο αυξάνεται η αλκυλική αλυσίδα που οδηγεί και στην αύξηση του ιξώδους [35, 58, 59]. Στο Διάγραμμα 2-7 παρουσιάζεται η επίδραση αυτή για πληθώρα ιοντικών υγρών. Παρατηρείται μόνο μία απόκλιση από την προαναφερθείσα παρατήρηση για την περίπτωση του αίθυλο-υποκαταστάτη (δηλαδή για  $n=2$ ), όπου το ιξώδες ( $\eta$ ) μειώνεται σε σχέση με το μέθυλο-υποκαταστάτη ( $n=1$ ), π.χ.  $\eta([\text{C}_1\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}])=44 \text{ cP} > \eta([\text{C}_2\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}])=37 \text{ cP}$ ,  $\eta([\text{C}_1\text{mim}][\text{CF}_3\text{BF}_3])=27 \text{ cP} > \eta([\text{C}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{BF}_3])=26 \text{ cP}$ ,  $\eta([\text{C}_1\text{mim}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3])=33 \text{ cP} > \eta([\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3])=27 \text{ cP}$ . Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στη μεγαλύτερη ευελιξία του αίθυλο-υποκαταστάτη διαμόρφωσης στο χώρο (περισσότερους βαθμούς ελευθερίας διαμόρφωσης), η οποία ανταγωνίζεται τις δυνάμεις διασποράς.



**Διάγραμμα 2-7.** Επίδραση μήκους αλκυλικής αλυσίδας κατιόντος στο ιξώδες διαφόρων ιοντικών υγρών. Τα ιξώδη των ιοντικών υγρών  $[C_n\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}]$ ,  $[C_n\text{mim}][\text{TFO}]$  και  $[C_n\text{pyr}][\text{BF}_4]$  αντιστοιχούν στους 293 K, των  $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ,  $[C_n\text{mim}][\text{DCA}]$ ,  $[C_n\text{mim}][\text{CF}_3\text{BF}_3]$ ,  $[C_n\text{mim}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ ,  $[N_{111,n}][\text{TF}_2\text{N}]$ ,  $[N_{\text{HHH},n}][\text{HCOO}]$ ,  $[N_{222,n}][\text{TF}_2\text{N}]$ ,  $[N_{113',n}][\text{TF}_2\text{N}]$ ,  $[C_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{DCA}]$ ,  $[C_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{TF}_2\text{N}]$  στους 298 K, του  $[C_n\text{C}_1\text{pyr}][\text{TF}_2\text{N}]$  στους 303 K και του  $[C_n\text{pyr}][\text{TF}_2\text{N}]$  στους 353 K [57].

Όσον αφορά στην επίδραση του πυρήνα του κατιόντος για ιοντικά υγρά με το ίδιο ανιόν, όπως  $[\text{TF}_2\text{N}]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{BF}_3]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$  και  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ , οι τιμές ιξώδους ακολουθούν τη σειρά:  $[\text{im}]^+ < [\text{py}]^+ < [\text{pyr}]^+ < [\text{ox}]^+ < [\text{rip}]^+ < [\text{mo}]^+$ . Επιπρόσθετα έχει παρατηρηθεί ότι το ιξώδες ιοντικών υγρών με κατιόντα έξι ατόμων δακτυλίου είναι μεγαλύτερα από αυτά με 5 άτομα στο δακτύλιο, καθώς επίσης μικρότερες τιμές ιξώδους έχουν τα ιοντικά υγρά με μη αρωματικά κατιόντα σε σύγκριση με τα αρωματικά [60, 61].

Για ιοντικά υγρά που αποτελούνται από το ίδιο κατιόν αλλά διαφορετικό ανιόν δεν έχει παρατηρηθεί, μέχρι στιγμής, μία σαφής τάση που να συνδέει το ανιόν με την τιμή του ιξώδους. Έχει παρατηρηθεί η ακόλουθη κατάταξη του ιξώδους για τα διάφορα ανιόντα:  $[\text{DCA}]^- < [\text{TF}_2\text{N}]^- < [\text{TFO}]^- < [\text{BF}_4]^- < [\text{PF}_6]^- < [\text{acetate}]^-$  [57]. Το μικρότερο ιξώδες των ιοντικών υγρών με  $[\text{DCA}]^-$  και  $[\text{TF}_2\text{N}]^-$  ανιόντα αποδίδεται στη μεγαλύτερη διασπορά του αρνητικού φορτίου η οποία επιφέρει ασθενέστερη αλληλεπίδραση ανιόντος-κατιόντος [20, 58, 61-63], ενώ το μεγαλύτερο ιξώδες των ανιόντων  $[\text{BF}_4]^-$  και  $[\text{PF}_6]^-$  οφείλεται στην έλλειψη ευελιξίας και αριθμών ελευθερίας διαμόρφωσης στο χώρο [61, 63].

### 2.2.5 Πτητικότητα

Για μεγάλο χρονικό διάστημα επικρατούσε ο ισχυρισμός ότι τα ιοντικά υγρά έχουν μη μετρήσιμη τάση ατμών, δεν είναι πτητικά και συνεπώς δεν μπορούν να αποσταχθούν, ενώ τα τελευταία χρόνια η τάση ατμών τους συνήθως αναφέρεται ως αμελητέα. Το χαρακτηριστικό αυτό της ιδιαίτερα χαμηλής πτητικότητας κατατάσσεται στα μεγάλα πλεονεκτήματα, τόσο από περιβαλλοντικής πλευράς όσο και από τη σκοπιά βιομηχανικών εφαρμογών, όπως ο επιτυχής διαχωρισμός αζεοτροπικών μιγμάτων. Αντίθετα όμως, μπορεί να αποτελέσει και μειονέκτημα ή να επιφέρει περιορισμούς, όπως για παράδειγμα στην υψηλή καθαρότητα των ιοντικών υγρών μέσω απόσταξης τους ή στη χρήση ιοντικών υγρών στην αέρια φάση [64]. Ωστόσο, οι χαρακτηρισμοί αυτοί προέκυψαν περισσότερο από παρατηρήσεις πειραματιστών και λιγότερο από πειραματικές μετρήσεις, οι οποίες ξεκίνησαν πολύ πρόσφατα, το 2005, και είναι ακόμα σε πολύ αρχικό στάδιο.

Αρχικά, η τάση ατμών διαφοροποιείται για τις δύο κατηγορίες των ιοντικών υγρών, τα πρωτικά και τα απρωτικά. Ως πρωτικά ορίζονται τα ιοντικά υγρά που προκύπτουν από μεταφορά πρωτονίου από το οξύ στη βάση για το σχηματισμό του άλατος, ενώ στην περίπτωση του απρωτικού μεταφέρεται μία άλκυλο-ομάδα, όπως  $-CH_3$  ή  $-C_2H_5$  [65]. Τα πρωτικά θεωρούνται σχετικά εύκολα εξατμίσιμα εξαιτίας της φύσης τους [64, 66], καθώς είναι πλέον γνωστό ότι τα ιοντικά υγρά με πρωτονιωμένα κατιόντα της μορφής  $[BH]^+[X]^-$  θα διαχωριστούν κατά τη θέρμανση δίνοντας με αντίστροφη μεταφορά πρωτονίου τη βάση B και το μοριακό οξύ HX, ουσίες που είναι πτητικές και εάν ψυχθούν, θα αναπαράξουν στη συμπύκνωση το αρχικό ιοντικό υγρό. Στην περίπτωση αυτή, όμως, η μετρήσιμη τάση ατμών δεν αντιστοιχεί στο ιοντικό υγρό, αλλά σε αφόρτιστες μοριακές ενώσεις [65]. Μία άλλη σημαντική παράμετρος για την τάση ατμών είναι η ενδεχόμενη αποσύνθεση του ιοντικού υγρού και η προκύπτουσα πτητικότητα των προϊόντων αποσύνθεσης και όχι του ιοντικού υγρού, όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση του ιοντικού υγρού  $[hmim][Cl]$ , το οποίο σε συνθήκες θέρμανσης στους 190 °C υπό κενό, αποσυντίθεται στα πτητικά συστατικά: 1-methylimidazole, 1-ethylimidazole, chloromethane, chloroethane, ethene και hydrogen chloride και σε επανασυμπύκνωση δημιουργείται ένα νέο τριαδικό μίγμα ιοντικών υγρών:  $[C_1mim][Cl]$  -  $[C_2mim][Cl]$  -  $[C_2eim][Cl]$  [67]. Και σε αυτή την περίπτωση, όμως, η τάση ατμών δεν αντιστοιχεί στο ιοντικό υγρό.

Το ενδιαφέρον, λοιπόν, στρέφεται στα απρωτικά ιοντικά υγρά, που είναι τα πλέον διαδεδομένα. Η πιθανή πτητικότητα των ιοντικών υγρών διερευνήθηκε για πρώτη φορά πολύ πρόσφατα από τους Rebelo και συνεργάτες [68], οι οποίοι χρησιμοποίησαν πειραματικά δεδομένα επιφανειακής τάσης και πυκνότητας σε συνδυασμό με τις εμπειρικές εξισώσεις Eötvös ή Guggenheim ώστε να εκτιμήσουν τα κρίσιμα σημεία και το κανονικό σημείο βρασμού των ιοντικών υγρών. Από την πρόβλεψη των κανονικών σημείου βρασμού, μπορούν να αναγνωριστούν τα ιοντικά υγρά αυτά που έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να έχουν μετρήσιμη τάση ατμών, που έχουν δηλαδή ικανοποιητικό θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των πειραματικών θερμοκρασιών αποσύνθεσης και σημείου βρασμού. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, τα ιοντικά υγρά  $[C_{10}mim][TF_2N]$  και  $[C_{12}mim][TF_2N]$  φέρονται να αποστάζονται εύκολα σε συνθήκες 450 K και 1 Pa. Λίγο αργότερα, οι

Paulechka και συνεργάτες [69] μέτρησαν την τάση ατμών του [bmim][TF<sub>2</sub>N] και τη θερμοκρασιακή εξάρτηση για το εύρος (458-517) K με τη μέθοδο Knudsen, η οποία βρέθηκε να είναι της τάξης των 0.01 έως 0.46 Pa. Στη συνέχεια, η πρωτοποριακή μελέτη του Earle και των συνεργατών του [67] έδειξε για πρώτη φορά ότι αρκετά απρωτικά ιοντικά υγρά μπορούν να αποσταχθούν υπό ιδιαίτερα χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες χωρίς να αποσυντίθενται, παρόλο που σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η τάση ατμών τους παραμένει σχεδόν αμελητέα. Το πιο σημαντικό εύρημα της μελέτης αυτής είναι ότι για πρώτη φορά επιβεβαιώνεται ότι ο μηχανισμός της εξάτμισης δεν είναι κανένας άλλος από αυτόν της απευθείας μεταφοράς των κατιόντων και ανιόντων από την υγρή στην αέρια φάση, όμοια με το μηχανισμό της συμβατικής απόσταξης.

Ένα από τα πιο σημαντικά γενικά συμπεράσματα που κατέδειξαν οι εν λόγω μελέτες είναι ότι για τα περισσότερα απρωτικά ιοντικά υγρά ο πειραματικός προσδιορισμός των σχετιζόμενων με την ισορροπία φάσης υγρού-ατμού ιδιοτήτων είναι είτε εξαιρετικά δύσκολος (και συνεπώς δυνητικά ανακριβής), όπως για παράδειγμα ο προσδιορισμός της τάσης ατμών και της ενθαλπίας εξάτμισης, είτε απαγορευμένο πεδίο, όπως ισχύει για το κανονικό σημείο βρασμού και την κρίσιμη θερμοκρασία [70, 71]. Η παραπάνω δυσκολία ή ανεφικτότητα αποδίδεται στον ανταγωνισμό των μηχανισμών εξάτμισης και αποσύνθεσης, καθώς και στη μη αμελητέα επίδραση των ιχνών προσμίξεων [71].

Επίσης κατέδειξαν ότι η τάση ατμών πολλών ιοντικών υγρών είναι ιδιαίτερα μικρή ( $\ll 1$  Pa) ακόμα και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (200 έως 300) °C, θερμοκρασία που για κάποια ιοντικά υγρά ήταν χαμηλότερη από της αποσύνθεσης. Ωστόσο, για πολλές οικογένειες ιοντικών υγρών η θερμοκρασία έναρξης της αποσύνθεσης εμφανίζεται σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες χωρίς να λαμβάνει χώρα σημαντική ή άλλως πειραματικά προσδιοριζόμενη εξάτμιση, όπως παρατήρησαν οι Paulechka, Kabo και συνεργάτες [72, 73] κατά την πειραματική μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του ιοντικού υγρού bmimPF<sub>6</sub>. Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι οι μετρήσεις της τάσης ατμών με τη μέθοδο Knudsen δεν ήταν επιτυχείς εξαιτίας της αργής αποσύνθεσης του εν λόγω ιοντικού υγρού στους 220 °C, θερμοκρασία κατά 200 °C χαμηλότερη από την αναφερθείσα θερμοκρασία αποσύνθεσής του. Η αποτυχία αυτή ξεπεράστηκε σε ένα βαθμό με συνδυαστική χρήση της μοριακής προσομοίωσης για τον υπολογισμό της ενθαλπίας εξάτμισης και εκτιμήθηκε έτσι για πρώτη φορά η τάση ατμών του bmimPF<sub>6</sub> να είναι 10<sup>-11</sup> Pa στους 25°C. Η εκτίμηση αυτή παρόλο που είναι ακριβής μόνο ως προς την τάξη μεγέθους, δικαιολογεί τις δημοσιεύσεις που αναφέρουν μηδενική τάση ατμών του εν λόγω ιοντικού υγρού.

Τα παραπάνω καθιστούν σαφή τη μεγάλη δυσκολία πειραματικού προσδιορισμού της τάσης ατμών των ιοντικών υγρών. Για τα μόνο ιοντικά υγρά που έχουν αναφερθεί πειραματικές τάσεις ατμών είναι αυτά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-6. Παρατηρείται ότι οι τιμές είναι γενικά ιδιαίτερα χαμηλές και για τα ιοντικά υγρά [C<sub>n</sub>mim][TF<sub>2</sub>N] από δεδομένα σε μία θερμοκρασία έχει παρατηρηθεί η ακόλουθη επίδραση αλκυλικού υποκαταστάτη κατιόντος:  $P_v(n=2) > P_v(n=6) > P_v(n=4) > P_v(n=8)$  [71]. Αυτή η παράξενη σειρά αποδίδεται στη μεγάλη δυσκολία του προσδιορισμού της τάσης ατμών, η οποία εξηγεί και την ασυνέπεια των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων (Knudsen και Transpiration) για την τάση

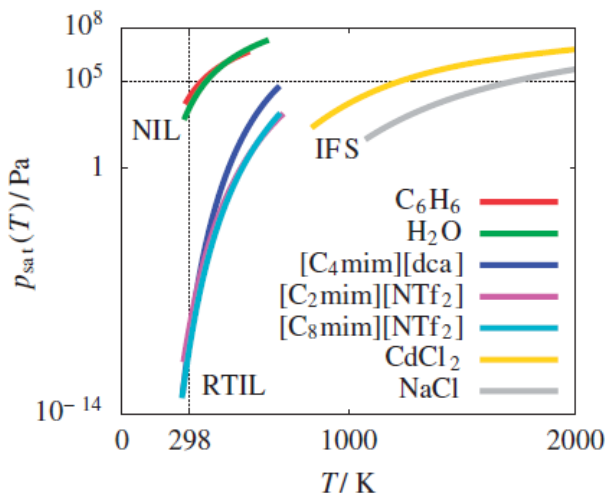


ατμών του ιοντικού υγρού  $[C_2mim][TF_2N]$ .

**Πίνακας 2-6.** Πειραματικές τάσεις ατμών,  $P_v$ , ιοντικών υγρών στο θερμοκρασιακό εύρος ( $T_i$  έως  $T_f$ )

Ιοντικό υγρό	Μέθοδος	$T_i$ /K	$T_f$ /K	$P_v(T_i)$ /mPa	$P_v(T_f)$ /mPa
$[C_2mim][TF_2N]$	Knudsen [74]	442	484	6.2	109
	Transpiration [75]	499	538	157	1119
$[C_4mim][TF_2N]$	Knudsen [69]	458	517	12.2	466
	Transpiration [74]	438	517	3.6	515
$[C_6mim][TF_2N]$	Knudsen [74]	446	494	6.7	172
$[C_8mim][TF_2N]$	Knudsen [74]	455	498	7.8	154
$[C_4mim][dca]$	Transpiration [75]	449	480	192	2206

Για μία πληρέστερη εικόνα της ιδιαίτερα χαμηλής πτητικότητας των ιοντικών υγρών για τα οποία έχει διεξαχθεί επιτυχής μέτρηση παρουσιάζονται οι πειραματικές τάσεις ατμών δύο μη ιοντικών ενώσεων (νερό και βενζόλιο), δύο ανόργανων αλάτων (χλωριούχο νάτριο και χλωριούχο κάδμιο) και τριών ιοντικών υγρών ( $[C_2mim][TF_2N]$ ,  $[C_8mim][TF_2N]$  και  $[C_4mim][dca]$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας (Εικόνα 2-4). Από τη συγκριτική αξιολόγηση προκύπτει πράγματι ότι η πτητικότητα των ιοντικών υγρών, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι πολύ μικρή και αμελητέα.



**Εικόνα 2-4.** Πειραματικές τάσεις ατμών ιοντικών υγρών (RTIL), ανόργανων αλάτων (IFS) και μη ιοντικών υγρών (NIL) [76].

### 2.2.6 Τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα

Τα ιοντικά υγρά έχουν αξιολογηθεί ως πράσινοι διαλύτες που δύνανται να αντικαταστήσουν τους πτητικούς οργανικούς στη βιομηχανία, κυρίως εξαιτίας της αμελητέας τάσης ατμών τους. Ωστόσο, η διαλυτότητά τους στο νερό – σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό – και μία σειρά από δημοσιεύσεις που τεκμηριώνουν την τοξικότητά τους για τους υδρόβιους οργανισμούς προβάλλουν μία πραγματική αιτία προβληματισμού ως προς τον «πράσινο» χαρακτήρα τους. Δεδομένου ότι τόσο το έδαφος όσο και ο υδροφόρος ορίζοντας είναι πιθανοί αποδέκτες των ιοντικών υγρών, η γνώση της επίδρασής τους στο περιβάλλον, που περιλαμβάνει τη μικροβιακή αποικοδόμηση, τη ρόφηση και εκρόφηση, είναι ιδιαίτερα σημαντική και απαραίτητη για την αξιολόγηση και σχεδιασμό των εφαρμογών τους.

Έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες με αυτό το αντικείμενο και διατίθενται σήμερα εκτενή δεδομένα σχετικά με την (οικο)τοξικότητα, τη βιοδιασπασιμότητα, τη βιοσυσσώρευση και την κατανομή των ιοντικών υγρών σε διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα. Η εργασία των Thi Phuong Thuy Pham και συνεργατών [77] περιλαμβάνει μία ανασκόπηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς των ιοντικών υγρών με συλλογή και ερμηνεία όλων των μέχρι σήμερα δημοσιευμένων δεδομένων ως προς την τοξικότητα τους και την βιοαποικοδόμησή τους. Η εργασία αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς συγκεντρώνει όλους τους διαφορετικούς ελέγχους τοξικότητας (με χρήση ενζύμων, βακτηρίων, κυττάρων, φυτών, ασπόνδυλων και σπονδυλωτών (μικρο)οργανισμών) και αναλύει συγκριτικά τα αποτελέσματά τους. Επίσης, παραθέτει συγκεντρωτικά αποτελέσματα μελετών χημικής και βιολογικής αποικοδόμησης και ρόφησης – διάχυσης στο χερσαίο περιβάλλον.

Από το σύνολο των μελετών προκύπτει ότι τα ιοντικά υγρά είναι τοξικά από τη φύση τους, αλλά οι τοξικότητές τους ποικίλουν σημαντικά μεταξύ των οργανισμών και των τροφικών επιπέδων. Γενικά, η επίδραση του ανιόντος στην τοξικότητα δεν είναι τόσο δραστική όσο η επίδραση του μήκους της αλυσίδας του άλκυλο-υποκαταστάτη του κατιόντος [78-80], με εξαίρεση το ανιόν  $\text{TF}_2\text{N}$ , το οποίο εμφανίζει ένα ξεκάθαρο τοξικολογικό κίνδυνο [81, 82]. Τα άλλα υπερφθοριωμένα ανιόντα (π.χ.  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) έχουν επίσης αποδειχθεί ότι είναι επικίνδυνα, καθώς εμφανίζουν υδρολυτικά ασταθείς ιδιότητες [83, 84]. Από πειράματα τοξικότητας σε φυτά προέκυψε η ακόλουθη σειρά ευαισθησίας του *Selenastrum capricornutum* στα ανιόντα:  $\text{SbF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OSO}_3^- > \text{Br}^- \cong \text{Cl}^-$  [84].

Η εισαγωγή πολικών ομάδων στους άλκυλο-υποκαταστάτες των κατιόντων, μειώνει την τοξικότητα των ιοντικών υγρών και αυξάνει τη βιοαποικοδόμησή τους σε κάποιο βαθμό [81, 85-87]. Η παρατήρηση αυτή ανοίγει προοπτικές για σχεδιασμό ιοντικών υγρών φιλικότερων στο περιβάλλον. Η αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας, ή άλλως της λιποφιλικότητας του ιοντικού υγρού, συνδέεται με αύξηση της βιοδιάσπασης, αλλά και με αύξηση της τοξικότητας [78, 85, 88-90]. Όσον αφορά στην επίδραση του κατιόντος, τα κατιόντα πυριδινίου έχουν βρεθεί να είναι λιγότερο τοξικά και περισσότερο βιοδιασπώμενα από αυτά του ιμιδαζολίου [81, 91, 92], ενώ έχει αναφερθεί η ακόλουθη σειρά αυξανόμενης τοξικότητας: ammonium < pyridinium < imidazolium < triazolium < tetrazolium

[93].

Στον Πίνακα 2-7 παρουσιάζονται δεδομένα τοξικότητας για διάφορα ιοντικά υγρά και οργανικούς διαλύτες εκφρασμένα ως δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης του διαλύτη που προκαλεί 50 % μείωση του πληθυσμού του βακτηρίου *Vibrio fischeri* ( $\log EC_{50}$ ). Όπως μπορεί να φανεί, οι τοξικότητες που παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά ποικίλουν, καθώς μπορούν να εμφανίζουν τοξικότητες αντίστοιχες με του οξικού αιθυλεστέρα και του διαιθυλαιθέρα ή και των αρωματικών ενώσεων, όπως είναι το τολουόλιο. Η σύνθεση νέων, εναλλακτικών και λιγότερο τοξικών ιοντικών υγρών είναι η προοπτική μελλοντικών ερευνών. Οι Stasiewicz και συνεργάτες [94] έχουν παρουσιάσει μία τέτοια κατηγορία εναλλακτικών ιοντικών υγρών που αποτελούνται από το κατιόν 1-alkoxymethyl-3-hydroxygrgidinium και τα ανιόντα acesulphamate, saccharinate and chloride και εμφανίζουν χαμηλότερη τοξικότητα και ενισχυμένη βιοαποικοδομησιμότητα. Φαίνεται, λοιπόν, ότι η τοξικότητα των ιοντικών υγρών μπορεί να αντιμετωπιστεί με κατάλληλη επιλογή ιόντων.

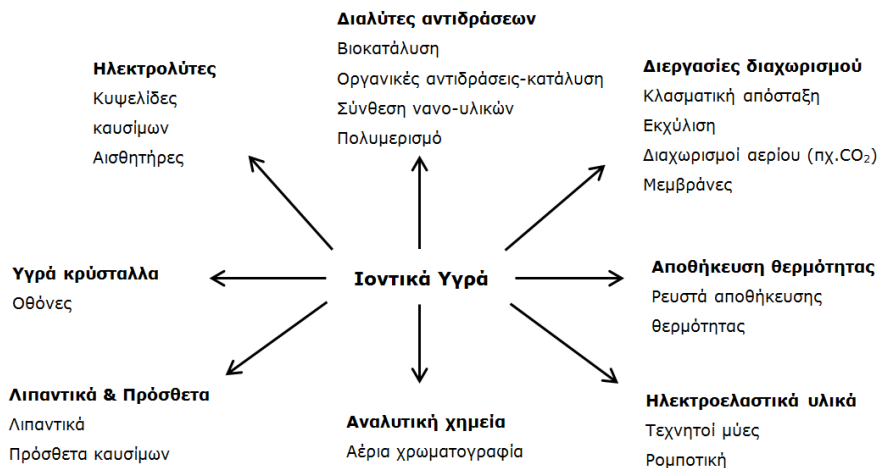
**Πίνακας 2-7.** Τοξικότητες διάφορων ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών εκφρασμένες ως δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης που προκαλεί 50 % μείωση του πληθυσμού του βακτηρίου *Vibrio fischeri* ( $\log EC_{50}$ ) [95, 96].

No	Ένωση	$\log EC_{50}$ ( $EC_{50}$ σε $\mu M$ )
1	[C <sub>1</sub> mim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	4.76
2	[C <sub>2</sub> mim][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ]	4.02
3	[C <sub>2</sub> mim][Cl]	4.55
4	[C <sub>3</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	3.94
5	[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	3.07
6	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	3.55
7	[C <sub>4</sub> mim][Br]	3.23
8	[C <sub>4</sub> mim][Cl]	3.15
9	[C <sub>4</sub> mim][dca]	2.99
10	[C <sub>4</sub> eim][BF <sub>4</sub> ]	2.80
11	[C <sub>5</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	3.14
12	[C <sub>6</sub> mim][Br]	0.81
13	[C <sub>6</sub> mim][Cl]	2.13
14	[C <sub>6</sub> mmim][Cl]	1.74
15	[C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	2.17
16	[C <sub>6</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	3.18
17	[C <sub>6</sub> eim][BF <sub>4</sub> ]	2.15
18	[C <sub>7</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	2.44
19	[C <sub>8</sub> mim][Br]	0.07

No	Ένωση	logEC <sub>50</sub> (EC <sub>50</sub> σε μM)
20	[C <sub>8</sub> mim][Cl]	1.19
21	[C <sub>8</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	0.95
22	[C <sub>8</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	1.41
23	[C <sub>9</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	0.72
24	[C <sub>10</sub> mim][Cl]	0.50
25	[C <sub>10</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	-0.18
26	[mpy]	2.04
27	[C <sub>4</sub> py][Br]	2.73
28	[C <sub>4</sub> mpy][Br]	2.12
29	[C <sub>4</sub> mmpy][Br]	2.08
30	[C <sub>4</sub> py][Cl]	2.64
31	[C <sub>4</sub> py][dca]	2.61
32	[C <sub>4</sub> mpy][dca]	1.99
33	[C <sub>4</sub> mmpy][dca]	1.75
34	[C <sub>6</sub> mpy][Br]	1.48
35	[C <sub>6</sub> mpy][Cl]	1.44
36	[C <sub>8</sub> mpy][Br]	0.25
37	[C <sub>6</sub> mpyrrol][Cl]	2.99
38	acetone	5.47
39	ethyl acetate	4.82
40	diethyl ether	4.88
41	ethanol	5.88
42	methanol	7.00
42	methanol	7.00
43	2-butanol	3.37
44	acetonitrile	5.77
45	dimethyl sulfoxide	6.10
46	dimethyl formamide	5.44
47	toluene	2.33
48	phenol	2.58
49	ethyl benzene	1.96

## 2.3 Εφαρμογές και κόστος ιοντικών υγρών

Οι εφαρμογές των ιοντικών υγρών χωρίζονται σε αυτές που έχουν μελετηθεί ερευνητικά και σε αυτές που έχουν εφαρμοστεί από τη βιομηχανία και έχουν γίνει εμπορικές. Το ευρύ πεδίο εφαρμογής των ιοντικών υγρών, όπως προκύπτει από την εκτεταμένη έρευνα των τελευταίων ετών παρουσιάζεται στην Εικόνα 2-5. Η χρήση των ιοντικών υγρών σε οργανικές αντιδράσεις [97-108] (σύνθεσης, κατάλυσης και ενζυμικής κατάλυσης, βιοχημικές, πολυμερισμού κ.ά.) αποτελεί το πλέον μελετημένο ερευνητικό πεδίο. Η χρήση τους σε διεργασίες διαχωρισμού είναι επίσης διαδεδομένη, ιδιαίτερα στην απόσταξη για διαχωρισμό αζεοτροπικών μιγμάτων [109-113], στην εκχύλιση [3, 97, 114-118], στους διαχωρισμούς αερίων με CO<sub>2</sub> [119, 120]. Άλλες εφαρμογές τους είναι στην ηλεκτροχημεία ως ηλεκτρολύτες, για κυψελίδες καυσίμων, για μπαταρίες, για αισθητήρες, για θερμοσυσσωρευτές, κ.ά. [9, 98, 121-123], ως υγροί κρύσταλλοι σε οθόνες και οπτικές συνδέσεις [124], στην αναλυτική χημεία [116], στα λιπαντικά [125], στην αποθήκευση και μεταφορά θερμότητας [126, 127], στους τεχνητούς μύες [128] κ.ά.



**Εικόνα 2-5.** Πεδία εφαρμογών ιοντικών υγρών [129].

Οι βιομηχανικές εφαρμογές των ιοντικών υγρών σε πιλοτική ή εμπορική κλίμακα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-8 με πληροφορίες σχετικά με την εταιρεία που ανέπτυξε την εφαρμογή, τη διεργασία, το ρόλο του ιοντικού υγρού στη διεργασία και την κλίμακα της κάθε εφαρμογής. Συγκριτικά με το χρονικό διάστημα ανάπτυξης και εφαρμογής των ιοντικών υγρών, οι βιομηχανικές εφαρμογές είναι σχετικά λίγες, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην πολυπλοκότητα των ενώσεων αυτών, στην έλλειψη πολλών δεδομένων και πληροφοριών που είναι απαραίτητες για μία βιομηχανική εφαρμογή, όπως ακριβείς φυσικοχημικές

και θερμοδυναμικές ιδιότητες, περιβαλλοντικές επιδράσεις, αλλά και στο κόστος τους.

Το κόστος των ιοντικών υγρών σε γενικές γραμμές δεν είναι ανταγωνίσιμο με αυτό των οργανικών διαλυτών και η βασικότερη αιτία είναι η μικρής κλίμακας παραγωγή τους ως συνέπεια της μικρής ζήτησής τους. Στον Πίνακα 2-9 παρουσιάζονται ενδεικτικά τιμές ιοντικών υγρών και κλασικών οργανικών διαλυτών από την εταιρεία Sigma Aldrich. Σε μικρή κλίμακα (εργαστηριακή ή πιλοτική), το κόστος των ιοντικών υγρών είναι περίπου από 5 έως και 20 φορές μεγαλύτερο από εκείνο των οργανικών διαλυτών. Ωστόσο, μπορούν να βρεθούν ιοντικά υγρά φθηνότερα ή και κατά πολύ ακριβότερα συγκριτικά με τους οργανικούς διαλύτες, καθώς η τιμή τους επηρεάζεται άμεσα από την τιμή των πρώτων υλών. Για παράδειγμα, ιοντικά υγρά που αποτελούνται από αλκυλικά υποκατεστημένα ιμιδαζολικά κατιόντα σε συνδυασμό με το  $[\text{TF}_2\text{N}]$  ανιόν είναι πιο ακριβά σε σχέση με τα αλκυλικά υποκατεστημένα φωσφορικά, ή αμμωνιακά. Το κόστος εξαρτάται, επίσης, από την καθαρότητα, την ποσότητα, αλλά και το κόστος της παραγωγικής διαδικασίας. Στο τελευταίο πιθανότατα οφείλεται και η σημαντικά μικρότερη τιμή των ιοντικών υγρών που παράγει η εταιρεία BASF συγκριτικά με την τιμή της Sigma Aldrich (βλ. Πίνακα 2-9, ιοντικό υγρό 1-ethyl-3-methylimidazolium diethyl phosphate), η οποία είναι και η μόνη που μπορεί να διαθέσει μεγάλες ποσότητες για βιομηχανική χρήση.

Πέρα από το κόστος προμήθειας, για τον υπολογισμό και τη συγκριτική αξιολόγηση του κόστους χρήσης ιοντικών υγρών έναντι οργανικών διαλυτών σε μία εφαρμογή πρέπει να συνυπολογιστούν αρκετές παράμετροι, όπως η απαιτούμενη προμηθευόμενη ποσότητα σε μία χρονική βάση, το κόστος αποθήκευσης, τα σχετικά απόβλητα (εάν υπάρχουν) και το κόστος διαχείρισης αυτών, το κόστος ανακύκλωσης (εάν είναι εφικτή), η συνολικά καταναλισκόμενη ενέργεια διαχείρισης και χρήσης στη γραμμή παραγωγής. Λαμβάνοντας όλα τα παραπάνω υπόψη, ενδέχεται η χρήση ιοντικών υγρών να είναι συμφέρουσα. Για παράδειγμα, μόνο από την παράμετρο της ανακύκλωσης εκτιμάται ότι με ανακύκλωση ιοντικού υγρού 10-20 φορές αντισταθμίζεται το υψηλότερο κόστος προμήθειας έναντι των οργανικών διαλυτών, ενώ με περισσότερες τα ιοντικά υγρά παρέχουν οικονομικότερη λύση [108]. Ωστόσο, για την αντιμετώπιση του υψηλού κόστους μελετάται η σύνθεση νέων, χαμηλού κόστους ιοντικών υγρών, όπως αυτά που συνέθεσαν οι Holbrey και συνεργάτες και είναι του τύπου 1,3-dialkylimidazolium alkyl sulfate και 1,2,3-trialkylimidazolium alkyl sulfate [130].

**Πίνακας 2-8.** Βιομηχανικές εφαρμογές ιοντικών υγρών.

Εταιρεία	Διεργασία	Κλίμακα	Ρόλος ΙΥ	Πηγή
Air Products, US	Αποθήκευση αερίων	Εμπορική	Βοηθητικός	[12, 132]
BASF, Γερμανία	Δέσμευση οξέος (Διεργασία Basil)	Εμπορική	Βοηθητικός	[131]
	Κλασματική απόσταξη	Πιλοτική	Διαλύτης	
	Χλωρίωση	Πιλοτική	Διαλύτης	
	Αεροσυμπιεστές	Πιλοτική	Ψυκτικό μέσο	
	Διαλυτοποίηση κυτταρίνης	Πιλοτική	Διαλύτης	
IFP	Διμερισμός αλκενίων (Διεργασία Difasol)	Εμπορική	Διαλύτης	[132]
Scionix, UK	Γαλβανισμός Cr	Πιλοτική (50 L)	Ηλεκτρολύτης	[133]
	Ηλεκτροστίλβωση ανοξειδωτου χάλυβα	Πιλοτική (1200 L)	Ηλεκτρολύτης	[134]
G24i, US	Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα σε χρωστικές ουσίες	Εμπορική	Ηλεκτρολύτης	[135, 136]
Iolitec, Germany	Ρευστά καθαρισμού	Πιλοτική	Αντιστατικός καθαριστικός παράγοντας	[132]
Supelco, US	Σταθερή φάση αέριας χρωματογραφίας	Εμπορική	Σταθερή φάση αέριας χρωματογραφίας	[137]
Degussa, Γερμανία	Σιλυλίωση	Πιλοτική	Διαλύτης	[12]
	Πρόσθετα σε βαφές	Εμπορική	Βελτιωτικά στο φινίρισμα	[12]
Arkema, Γαλλία	Φθορίωση υδρογονανθράκων	Πιλοτική	Καταλύτης	[132, 138]
Eli Lilly, US	Διάσπαση αιθέρα	Πιλοτική (190L)	Καταλύτης/Αντιδραστήριο	[12, 139]
Linde, Γερμανία	Συμπίεση αερίου σε T=σταθ. και υψηλή P	Πιλοτική	Υγρό εμβόλου	[12, 140]
Central Glass, Ιαπωνία	Αντίδραση σύζευξης (σύνθεση άλκυλο-, άρυλο- και διάρυλο-υποκατεστημένων αλκινίων)	Εμπορική	Καταλύτης	[12]

**Πίνακας 2-9.** Ενδεικτικές τιμές ιοντικών υγρών σήμερα από την εταιρεία Sigma Aldrich [141].

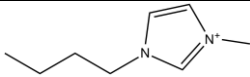
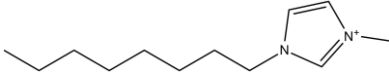
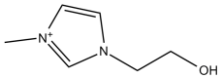
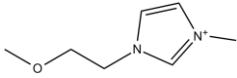
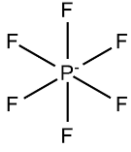
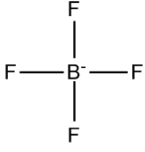
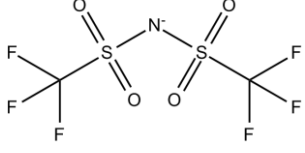
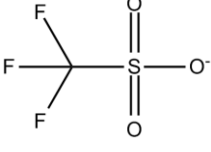
Ιοντικό υγρό	Καθαρότητα	Ποσότητα	Τιμή (€)
1-Allyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	≥98.5% (HPLC)	5 g	89.20
		50 g	451.00
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	BASF quality, ≥98%	100 g	237.50
		1 Kg	1,315.00
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	≥97.0% (HPLC)	5 g	63.70
		50 g	148.50
		250 g	466.50
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	BASF quality, ≥98%	100 g	144.00
		1 Kg	869.00
1-Ethyl-3-methylimidazolium diethyl phosphate	≥98.0% (HPLC)	5 g	41.10
		50 g	188.00
1-Ethyl-3-methylimidazolium diethyl phosphate	Produced by BASF ≥98%	100 g	196.50
		1 Kg	999.00
ethanol	Absolute ≥99.8%	1 L	177.50
acetone	≥ 99.8% (HPLC)	1 L	49.20
ethyl acetate	Anhydrous 99.8%	1 L	87.10
methanol	Anhydrous 99.8%	1 L	60.00
hexane	≥ 97.0% (HPLC)	1 L	95.30

## 2.4 Ιοντικά υγρά παρούσας διδακτορικής διατριβής

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν δέκα ιοντικά υγρά που προκύπτουν από το συνδυασμό τεσσάρων ιμιδαζολικών κατιόντων και τεσσάρων ανιόντων το όνομα και οι δομές των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-10. Ως κατιόν επελέχθη το ιμιδαζόλιο, που είναι το πλέον διαδεδομένο, με διαφορετικούς υποκαταστάτες, ώστε να μελετηθεί η επίδραση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας και η ύπαρξη πολικών χαρακτηριστικών ομάδων στη διαλυτότητα. Ως προς τα ανιόντα επιλέχθηκαν τέσσερα, τα οποία διαφοροποιούνται ως προς το μέγεθος, την πολικότητα, την υδροφοβικότητα / υδροφιλικότητα και τη δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου ώστε να μελετηθεί η επίδραση όλων αυτών των παραμέτρων στη διαλυτότητα. Στον Πίνακα 2-11 παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες των μελετώμενων ιοντικών υγρών.



**Πίνακας 2-10.** Μελετώμενα κατιόντα και ανιόντα, όνομα, δομή και συντομογραφία.

Όνομα	Δομή	Συντομογραφία
1-butyl-3-methylimidazolium cation		bmim <sup>+</sup>
1-octyl-3-methylimidazolium cation		omim <sup>+</sup>
1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium cation		c <sub>2</sub> ohmim <sup>+</sup>
1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium cation		c <sub>3</sub> omim <sup>+</sup>
hexafluorophosphate anion		PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
tetrafluoroborate anion		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion		TF <sub>2</sub> N <sup>-</sup>
trifluoromethanesulfonate anion		TFO <sup>-</sup>

**Πίνακας 2-11.** Μοριακό βάρος (MB), πυκνότητα ( $\rho$ ), κανονικό σημείο τήξης ( $T_m$ ), και ιξώδες ( $\mu$ ), των μελετώμενων ιοντικών υγρών [142].

Ιοντικό Υγρό	MB/g·mol <sup>-1</sup>	$\rho$ /kg·m <sup>-3</sup>	$T_m$ /K	$\mu$ /cP (30 °C)
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	284.18	1310	283.15	172.8
[OMIM][PF <sub>6</sub> ]	340.29	1190	203.15 <sup>1</sup>	908.2 <sup>3</sup>
[C <sub>2</sub> OHMIM][PF <sub>6</sub> ]	272.13	1480	201.15 ( $T_g$ ) <sup>2</sup>	82.7
[C <sub>3</sub> OMIM][PF <sub>6</sub> ]	286.06	1400	299.15	148.1
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	226.02	1210	192.15	65.2
[OMIM][BF <sub>4</sub> ]	282.13	1080	192.65 ( $T_g$ ) <sup>2</sup>	427.7 <sup>3</sup>
[C <sub>2</sub> OHMIM][BF <sub>4</sub> ]	213.97	1330	189.15 ( $T_g$ ) <sup>2</sup>	70.9 <sup>4</sup>
[C <sub>3</sub> OMIM][BF <sub>4</sub> ]	228.00	1260	185.15 ( $T_g$ ) <sup>2</sup>	138
[BMIM][TF <sub>2</sub> N]	419.36	1400	271.15 <sup>5</sup>	41.5 <sup>6</sup>
[BMIM][TFO]	288.29	1292	286.1 <sup>5</sup>	64.2 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Πειραματική τιμή από την εργασία των Sun et al. [143]

<sup>2</sup>  $T_g$ , θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

<sup>3</sup> Πειραματική τιμή από την εργασία των Seddon et al. [144]

<sup>4</sup> Τιμή στους 25 °C

<sup>5</sup> Πειραματική τιμή από την εργασία των Fredlake et al. [29]

<sup>6</sup> Πειραματική τιμή από την εργασία των Harris et al. [145]

## Βιβλιογραφία

- [1] H. Niedermeyer, J.P. Hallett, I.J. Villar-Garcia, P.A. Hunt, T. Welton, Mixtures of ionic liquids, *Chem Soc Rev*, 41 (2012) 7780-7802.
- [2] S. Gabriel, J. Weiner, Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 21 (1888) 2669-2679.
- [3] K.N. Marsh, A. Deev, A.C.T. Wu, E. Tran, A. Klamt, Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents - A Review, *Korean J Chem Eng*, 19 (2002) 357-362.
- [4] A.S. Kenneth R. Seddon, and María-José Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 2275-2287.
- [5] 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 (1999) 3873-3876.
- [6] J.L. Anderson, D.W. Armstrong, High-stability ionic liquids. A new class of stationary phases for gas chromatography, *Anal Chem*, 75 (2003) 4851-4858.
- [7] C. Chiappe, D. Pieraccini, Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity, *J Phys Org Chem*, 18 (2005) 275-297.
- [8] P. Migowski, J. Dupont, Catalytic Applications of Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids, *Chemistry – A European Journal*, 13 (2007) 32-39.
- [9] E.I. Rogers, B. Słjukić, C. Hardacre, R.G. Compton, Electrochemistry in Room-Temperature Ionic Liquids: Potential Windows at Mercury Electrodes, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 2049-2053.
- [10] M.E. Zakrzewska, E. Bogel-Łukasik, R. Bogel-Łukasik, Solubility of Carbohydrates in Ionic Liquids, *Energ Fuel*, 24 (2010) 737-745.
- [11] [www.scopus.com](http://www.scopus.com), accessed on June 2014.
- [12] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem Soc Rev*, 37 (2008) 123-150.
- [13] J.J. H. Davis, Task-Specific Ionic Liquids, *Chem Lett*, 33 (2004) 1072-1077.
- [14] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Second, Completely Revised and Enlarged Edition ed., WILRY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [15] A. Stark, P. Behrend, O. Braun, A. Muller, J. Ranke, B. Ondruschka, B. Jastorff, Purity specification methods for ionic liquids, *Green Chemistry*, 10 (2008) 1152-1161.
- [16] G. Cravotto, E. Gaudino, L. Boffa, J.-M. Lévêque, J. Estager, W. Bonrath, Preparation of Second Generation Ionic Liquids by Efficient Solvent-Free Alkylation of N-Heterocycles with Chloroalkanes, *Molecules*, 13 (2008) 149-156.
- [17] M. Messali, A Green Microwave-Assisted Synthesis of New Pyridazinium-

- Based Ionic Liquids as an Environmentally Friendly Alternative, *Green and Sustainable Chemistry*, 01 (2011) 70-75.
- [18] C.S. Ye, J. M., Halogenated Ionic Liquids with High Density, *Org. Chem.*, 69 (2004) 6511-6513.
- [19] A. Stoppa, O. Zech, W. Kunz, R. Buchner, The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (-35 to 195) °C. A. Variation of Cation's Alkyl Chain, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (2009) 1768-1773.
- [20] Z.B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Low-Melting, Low-Viscous, Hydrophobic Ionic Liquids: 1-Alkyl(Alkyl Ether)-3-methylimidazolium Perfluoroalkyltrifluoroborate, *Chemistry – A European Journal*, 10 (2004) 6581-6591.
- [21] S. Pavlovica, (2-Hydroxyethyl)ammonium Lactates—Highly Biodegradable and Essentially Non-Toxic Ionic Liquids, *Green and Sustainable Chemistry*, 01 (2011) 103-110.
- [22] G.H. Tao, Y. Huang, J.A. Boatz, J.n.M. Shreeve, Energetic Ionic Liquids based on Lanthanide Nitrate Complex Anions, *Chemistry – A European Journal*, 14 (2008) 11167-11173.
- [23] M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry—A Review, *Chemphyschem*, 5 (2004) 1106-1120.
- [24] G.G. Yang Tingting, Ionic Liquids in Pharmaceuticals, *Progress in Chemistry*, 10 (2012) 1928-1935.
- [25] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry*, 3 (2001) 156-164.
- [26] A.A. Fannin, D.A. Floreani, L.A. King, J.S. Landers, B.J. Piersma, D.J. Stech, R.L. Vaughn, J.S. Wilkes, L. Williams John, Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities, *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 2614-2621.
- [27] J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, J.K. Dixon, J.L. Anderson, J.F. Brennecke, Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37 (2005) 559-568.
- [28] J. Wilkes, Properties of ionic liquid solvents for catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214 (2004) 11-17.
- [29] 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 (2004) 954-964.
- [30] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1999) 2133-2140.
- [31] T. Erdmenger, J. Vitz, F. Wiesbrock, U.S. Schubert, Influence of different

- branched alkyl side chains on the properties of imidazolium-based ionic liquids, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 5267-5273.
- [32] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1999) 2133-2140
- [33] D.W. Rooney, K.R. Seddon *Handbook of Solvents*, in: G. Wypych (Ed.), ChemTec Publishing,, Toronto, 2001, pp. 1463.
- [34] D.R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G.B. Deacon, Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion, *Chem Commun*, (2001) 1430-1431.
- [35] P. Bonhôte, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts<sup>†</sup>, *Inorg Chem*, 35 (1996) 1168-1178.
- [36] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis-(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids, *Chemphyschem*, 3 (2002) 161-166.
- [37] G. Singh, A. Kumar, Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes, *Indian Journal of Chemistry*, 47A (4) (2008) 495-503.
- [38] R.E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson, J.S. Wilkes, Tetraalkylphosphonium-based ionic liquids, *J Organomet Chem*, 690 (2005) 2536-2542.
- [39] H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochim Acta*, 357-358 (2000) 97-102.
- [40] W.H. Awad, J.W. Gilman, M. Nyden, R.H. Harris Jr, 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 (2004) 3-11.
- [41] 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 Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>: Synthesis, Characterization, and Extraction Studies, *Environ Sci Technol*, 36 (2002) 2523-2529.
- [42] M.E. Van Valkenburg, R.L. Vaughn, M. Williams, J.S. Wilkes,, Ionic Liquid Heat Transfer Fluids, *Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties*, (June 22-27, 2003).
- [43] IL Thermo Database (v2.0), <http://ilthermo.boulder.nist.gov/>, accessed on June 2014.
- [44] S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 9580-9595.
- [45] R. Seddon Kenneth, A. Stark, M.-J. Torres, Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids, in: *Clean Solvents*, American Chemical Society, 2002, pp. 34-49.

- [46] J.M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C.M. Forsyth, G.B. Deacon, J.L. Scott, D.R. MacFarlane, The effect of anion fluorination in ionic liquids-physical properties of a range of bis(methanesulfonyl)amide salts, *New J Chem*, 27 (2003) 1504-1510.
- [47] W. Xu, L.M. Wang, R.A. Nieman, C.A. Angell, Ionic Liquids of Chelated Orthoborates as Model Ionic Glassformers, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 11749-11756.
- [48] P. Wasserscheid, R.v. Hal, A. Bosmann, 1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate-an even 'greener' ionic liquid, *Green Chemistry*, 4 (2002) 400-404.
- [49] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1999) 2133-2140.
- [50] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, Expanding the polarity range of ionic liquids, *Tetrahedron Letters*, 43 (2002) 4657-4659.
- [51] R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids, *Fluid Phase Equilib*, 266 (2008) 195-201.
- [52] T.E. Daubert, R.P. Danner, Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation, in, Hemisphere, New York, 1994.
- [53] K.R. Harris, M. Kanakubo, L.A. Woolf, Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Methyl-3-octylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51 (2006) 1161-1167.
- [54] K.R. Harris, L.A. Woolf, M. Kanakubo, Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50 (2005) 1777-1782.
- [55] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H.J. Gores, Temperature Dependence of Viscosity and Specific Conductivity of Fluoroborate-Based Ionic Liquids in Light of the Fractional Walden Rule and Angell's Fragility Concept, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (2010) 4372-4377.
- [56] M.H. Ghatee, M. Zare, A.R. Zolghadr, F. Moosavi, Temperature dependence of viscosity and relation with the surface tension of ionic liquids, *Fluid Phase Equilib*, 291 (2010) 188-194.
- [57] G. Yu, D. Zhao, L. Wen, S. Yang, X. Chen, Viscosity of ionic liquids: Database, observation, and quantitative structure-property relationship analysis, *Aiche J*, 58 (2012) 2885-2899.
- [58] R. Hagiwara, Y. Ito, Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions, *J Fluorine Chem*, 105 (2000) 221-227.
- [59] Z.B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: 1-alkyl(alkyl ether)-3-methylimidazolium perfluoroalkyltrifluoroborate, *Chem-Eur J*, 10 (2004) 6581-6591.
- [60] S. Seki, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, K. Takei, H. Miyashiro, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, T. Mitsugi, Y. Umehayashi, Effects of cation and

- anion on physical properties of room-temperature ionic liquids, *Journal of Molecular Liquids*, 152 (2010) 9-13.
- [61] Z.B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Cyclic quaternary ammonium ionic liquids with perfluoroalkyltrifluoroborates: Synthesis, characterization, and properties, *Chem-Eur J*, 12 (2006) 2196-2212.
- [62] P.S. Kulkarni, L.C. Branco, J.G. Crespo, M.C. Nunes, A. Raymundo, C.A.M. Afonso, Comparison of physicochemical properties of new ionic liquids based on imidazolium, quaternary ammonium, and guanidinium cations, *Chem-Eur J*, 13 (2007) 8478-8488.
- [63] Z.B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: Aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates, *Chem-Eur J*, 11 (2005) 752-766.
- [64] R. Feng, Revisiting Characteristics of Ionic Liquids: A Review for Further Application Development, *Journal of Environmental Protection*, 01 (2010) 95-104.
- [65] M. Yoshizawa, W. Xu, C.A. Angell, Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of  $\Delta pK_a$  from Aqueous Solutions, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 15411-15419.
- [66] L.P.N. Rebelo, J.N. Canongia Lopes, J.M.S.S. Esperança, E. Filipe, On the Critical Temperature, Normal Boiling Point, and Vapor Pressure of Ionic Liquids, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 6040-6043.
- [67] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 439 (2006) 831-834.
- [68] L.P. Rebelo, J.N. Canongia Lopes, J.M. Esperança, E. Filipe, On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids, *J Phys Chem B*. 2005 Apr 7;109(13):6040-3.
- [69] Y.U. Paulechka, D.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, *Thermochim Acta*, 439 (2005) 158-160.
- [70] L.P.N. Rebelo, J.N.C. Lopes, J.M.S.S. Esperança, H.J.R. Guedes, J. Łachwa, V. Najdanovic-Visak, Z.P. Visak, Accounting for the Unique, Doubly Dual Nature of Ionic Liquids from a Molecular Thermodynamic and Modeling Standpoint, *Accounts Chem Res*, 40 (2007) 1114-1121.
- [71] J.M.S.S. Esperança, J.N. Canongia Lopes, M. Tariq, L.s.M.N.B.F. Santos, J.W. Magee, L.s.P.N. Rebelo, Volatility of Aprotic Ionic Liquids — A Review, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (2009) 3-12.
- [72] Y.U. Paulechka, G.J. Kabo, A.V. Blokhin, O.A. Vydrov, J.W. Magee, M. Frenkel, Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Ideal Gas State†, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48 (2002) 457-462.
- [73] G.J. Kabo, A.V. Blokhin, Y.U. Paulechka, A.G. Kabo, M.P. Shymanovich, J.W. Magee, Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Condensed State, *Journal of Chemical &*

- Engineering Data, 49 (2004) 453-461.
- [74] D.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Y.U. Paulechka, A. Tschersich, S.P. Verevkin, A. Heintz, Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 7303-7306.
- [75] V.N. Emelyanenko, S.P. Verevkin, A. Heintz, The gaseous enthalpy of formation of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide from combustion calorimetry, vapor pressure measurements, and ab initio calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 3930.
- [76] M. Bier, S. Dietrich, Vapour pressure of ionic liquids, *Molecular Physics*, 108 (2010) 211-214.
- [77] T.P. Thuy Pham, C.-W. Cho, Y.-S. Yun, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review, *Water Res*, 44 (2010) 352-372.
- [78] K.M. Docherty, J.C.F. Kulpa, Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, *Green Chemistry*, 7 (2005) 185-189.
- [79] M.T. Garcia, N. Gathergood, P.J. Scammells, Biodegradable ionic liquids: Part II. Effect of the anion and toxicology, *Green Chemistry*, 7 (2005) 9.
- [80] S.-M. Lee, W.-J. Chang, A.-R. Choi, Y.-M. Koo, Influence of ionic liquids on the growth of *Escherichia coli*, *Korean J Chem Eng*, 22 (2005) 687-690.
- [81] S. Stolte, M. Matzke, J. Arning, A. Boschen, W.-R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids, *Green Chemistry*, 9 (2007) 1170-1179.
- [82] M. Matzke, S. Stolte, K. Thiele, T. Juffernholz, J. Arning, J. Ranke, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery, *Green Chemistry*, 9 (2007) 1198-1207.
- [83] J. Ranke, K. Molter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff, Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays, *Ecotoxicol Environ Saf*, 58 (2004) 396-404.
- [84] C.W. Cho, T. Phuong Thuy Pham, Y.C. Jeon, Y.S. Yun, Influence of anions on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*, *Green Chemistry*, 10 (2008) 67-72.
- [85] N. Gathergood, P.J. Scammells, M.T. Garcia, Biodegradable ionic liquids Part III. The first readily biodegradable ionic liquids, *Green Chemistry*, 8 (2006) 156-160.
- [86] R.A. Kumar, N. Papaiconomou, J.M. Lee, J. Salminen, D.S. Clark, J.M. Prausnitz, In vitro cytotoxicities of ionic liquids: Effect of cation rings, functional groups, and anions, *Environmental Toxicology*, 24 (2009) 388-395.
- [87] M. Stasiewicz, E. Mulkiewicz, R. Tomczak-Wandzel, J. Kumirska, E.M.



- Siedlecka, M. Gołbiowski, J. Gajdus, M. Czerwicka, P. Stepnowski, Assessing toxicity and biodegradation of novel, environmentally benign ionic liquids (1-alkoxymethyl-3-hydroxypyridinium chloride, saccharinate and acesulfamates) on cellular and molecular level, *Ecotox Environ Safe*, 71 (2008) 157-165.
- [88] A. Cieniecka-Roslonkiewicz, J. Pernak, J. Kubis-Feder, A. Ramani, A.J. Robertson, K.R. Seddon, Synthesis, anti-microbial activities and anti-electrostatic properties of phosphonium-based ionic liquids, *Green Chemistry*, 7 (2005) 855-862.
- [89] J. Pernak, I. Goc, I. Mirska, Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion, *Green Chemistry*, 6 (2004) 323-329.
- [90] J. Pernak, J. Rogoża, I. Mirska, Synthesis and antimicrobial activities of new pyridinium and benzimidazolium chlorides, *European journal of medicinal chemistry*, 36 (2001) 313-320.
- [91] J. Arning, S. Stolte, A. Boschen, F. Stock, W.R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, Qualitative and quantitative structure activity relationships for the inhibitory effects of cationic head groups, functionalised side chains and anions of ionic liquids on acetylcholinesterase, *Green Chemistry*, 10 (2008) 47-58.
- [92] X. Wang, C.A. Ohlin, Q. Lu, Z. Fei, J. Hu, P.J. Dyson, Cytotoxicity of ionic liquids and precursor compounds towards human cell line HeLa, *Green Chemistry*, 9 (2007) 1191-1197.
- [93] D.J. Couling, R.J. Bernot, K.M. Docherty, J.K. Dixon, E.J. Maginn, Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure-property relationship modeling, *Green Chemistry*, 8 (2006) 82-90.
- [94] M. Stasiewicz, E. Mulkiwicz, R. Tomczak-Wandzel, J. Kumirska, E.M. Siedlecka, M. Golebiowski, J. Gajdus, M. Czerwicka, P. Stepnowski, Assessing toxicity and biodegradation of novel, environmentally benign ionic liquids (1-alkoxymethyl-3-hydroxypyridinium chloride, saccharinate and acesulfamates) on cellular and molecular level, *Ecotoxicol Environ Saf*, 71 (2008) 157-165.
- [95] P. Luis, I. Ortiz, R. Aldaco, A. Irabien, A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (*Vibrio fischeri* EC50) of ionic liquids, *Ecotox Environ Safe*, 67 (2007) 423-429.
- [96] V.P. KLE Kaiser, *Photobacterium phosphoreum* toxicity data index, *Water Quality Research Journal of Canada*, 26 (1991) 361-431.
- [97] A. Dharaskar Swapnil, Ionic Liquids (A Review): The Green Solvents for Petroleum and Hydrocarbon Industries, *Research Journal of Chemical Sciences*, 2 (2012) 80-85.
- [98] J.F. Brennecke, E.J. Maginn, Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing, *Aiche J*, 47 (2001) 2384-2389.
- [99] A.K. Chakraborti, S.R. Roy, On catalysis by ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 6902-6903.
- [100] M.C. Figueroa-Espinoza, P. Villeneuve, Phenolic Acids Enzymatic Lipophilization, *J Agr Food Chem*, 53 (2005) 2779-2787.

- [101] P.J.Dyson, T.J. Geldbach, Applications of Ionic Liquids in Synthesis and Catalysis, The Electrochemical Society Interface, (Spring 2007).
- [102] M.H. Katsoura, A.C. Polydera, L. Tsironis, A.D. Tselepis, H. Stamatis, Use of ionic liquids as media for the biocatalytic preparation of flavonoid derivatives with antioxidant potency, Journal of biotechnology, 123 (2006) 491-503.
- [103] M.H. Katsoura, A.C. Polydera, L.D. Tsironis, M.P. Petraki, S.K. Rajačić, A.D. Tselepis, H. Stamatis, Efficient enzymatic preparation of hydroxycinnamates in ionic liquids enhances their antioxidant effect on lipoproteins oxidative modification, New biotechnology, 26 (2009) 83-91.
- [104] E. Kowsari, Advanced Applications of Ionic Liquids in Polymer Science, in: P.A. Kokorin (Ed.) Ionic Liquids: Applications and Perspectives, 2011.
- [105] U. Kragl, M. Eckstein, N. Kaftzik, Enzyme catalysis in ionic liquids, Current Opinion in Biotechnology, 13 (2002) 565-571.
- [106] H.Zhao, S.V. Malhotra, Applications of Ionic Liquids in Organic Synthesis, Aldrichimica Acta, 35 (2002) 75-83.
- [107] D.D. Patel, J.M. Lee, Applications of ionic liquids, The Chemical Record, 12 (2012) 329-355.
- [108] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, Chem Soc Rev, 37 (2008) 123-150.
- [109] J.J. Figueroa, B.H. Lunelli, R.M. Filho, M.R.W. Maciel, Improvements on Anhydrous Ethanol Production by Extractive Distillation using Ionic Liquid as Solvent, Procedia Engineering, 42 (2012) 1016-1026.
- [110] M.T.G. Jongmans, B. Schuur, A.B. de Haan, Ionic Liquid Screening for Ethylbenzene/Styrene Separation by Extractive Distillation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (2011) 10800-10810.
- [111] G.W. Meindersma, Q.M. Esteban, A.M.A. Tim, H. Juan Pablo Gutierrez, B.d.H. André, Ionic Liquids in Extractive Distillation of Ethanol/Water: From Laboratory to Pilot Plant, in: Ionic Liquids: Science and Applications, American Chemical Society, 2012, pp. 239-257.
- [112] A.V. Orchillés, P.J. Miguel, E. Vercher, A. Martínez-Andreu, Ionic Liquids as Entrainers in Extractive Distillation: Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Acetone + Methanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate, Journal of Chemical & Engineering Data, 52 (2006) 141-147.
- [113] A.B.Perreiro, A. Rodríguez, Applications of Ionic Liquids in Azeotropic Mixtures Separations, in: P.A. Kokorin (Ed.) Ionic Liquids: Applications and Perspectives, 2011.
- [114] E.C. Achinivu, R.M. Howard, G. Li, H. Gracz, W.A. Henderson, Lignin extraction from biomass with protic ionic liquids, Green Chemistry, 16 (2014) 1114-1119.
- [115] G. Chatel, R.D. Rogers, Review: Oxidation of Lignin Using Ionic Liquids—An Innovative Strategy To Produce Renewable Chemicals, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, (2013).
- [116] L. Zaijun, S. Xiulan, L. Junkang, Ionic Liquid as Novel Solvent for

- Extraction and Separation in Analytical Chemistry, in: P.A. Kokorin (Ed.) Ionic Liquids: Applications and Perspectives, 2011.
- [117] B. Tang, W. Bi, M. Tian, K.H. Row, Application of ionic liquid for extraction and separation of bioactive compounds from plants, *Journal of Chromatography B*, 904 (2012) 1-21.
- [118] T. Vander Hoogerstraete, S. Wellens, K. Verachtert, K. Binnemans, Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling, *Green Chemistry*, 15 (2013) 919-927.
- [119] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, Ö. Hortaçsu, A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *The Journal of Supercritical Fluids*, 43 (2007) 150-180.
- [120] Z. Zhao, H. Dong, X. Zhang, The Research Progress of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids, *Chinese J Chem Eng*, 20 (2012) 120-129.
- [121] M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry--a review, *Chemphyschem*, 5 (2004) 1106-1120.
- [122] R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J.A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes, Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 482-488.
- [123] V.V. Singh, A.K. Nigam, A. Batra, M. Boopathi, B. Singh, R. Vijayaraghavan, Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Sensors and Biosensors, *International Journal of Electrochemistry*, 2012 (2012) 1-19.
- [124] K.V. Axenov, S. Laschat, Thermotropic Ionic Liquid Crystals, *Materials*, 4 (2011) 206-259.
- [125] A. Somers, P. Howlett, D. MacFarlane, M. Forsyth, A Review of Ionic Liquid Lubricants, *Lubricants*, 1 (2013) 3-21.
- [126] M.E.V. Valkenburg, R.L. Vaughn, M. Williams, J.S. Wilkes, Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids, *Thermochim Acta*, 425 (2005) 181-188.
- [127] D. Holbrey John, W.M. Reichert, G. Reddy Ramana, D. Rogers Robin, Heat Capacities of Ionic Liquids and Their Applications as Thermal Fluids, in: *Ionic Liquids as Green Solvents*, American Chemical Society, 2003, pp. 121-133.
- [128] M.T. Cortés, J.C. Moreno, Review: Artificial muscles based on conducting polymers, *e-Polymers*, 041 (2003).
- [129] M. Shukla, S. Saha, A Comparative Study of Piperidinium and Imidazolium Based Ionic Liquids: Thermal, Spectroscopic and Theoretical Studies, 2013.
- [130] J.D. Holbrey, W.M. Reichert, R.P. Swatloski, G.A. Broker, W.R. Pitner, K.R. Seddon, R.D. Rogers, Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions, *Green Chemistry*, 4 (2002) 407-413.
- [131] D.K. Massonne, Ionic Liquids at BASF SE, Leuven Ionic liquid Summer

- School, (23-27 August 2010).
- [132] M. Maase, Industrial Applications of Ionic Liquids, in: P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.) *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, pp. 663–687.
- [133] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts, *Chemistry*, 10 (2004) 3769-3774.
- [134] A.P. Abbott, G. Capper, B.G. Swain, D.A. Wheeler, Electropolishing of stainless steel in an ionic liquid, *Trans Inst Met Finish*, 83 (2005) 51-53.
- [135] K. Bullis, *Better Plastic Solar Cells*, MIT, 2008.
- [136] G24Innovations, G24 Innovations and BASF sign joint Development Agreement, 2007.
- [137] J.L. Anderson, D.W. Armstrong, G.T. Wei, Ionic liquids in analytical chemistry, *Anal Chem*, 78 (2006) 2892-2902.
- [138] P. Bonnet, Liquid-phase HF Fluorination, in: B. Cornils, W. Herrmann, I.T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt (Eds.) *Multiphase Homogeneous Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, pp. 535–542.
- [139] C.R. Schmid, C.A. Beck, J.S. Cronin, M.A. Staszak, Demethylation of 4-methoxyphenylbutyric acid using molten pyridinium hydrochloride on multikilogram scale, *Org Process Res Dev*, 8 (2004) 670-673.
- [140] R. Adler, H. Mayer, Procedure for lubricating and/or cooling a compressor by using ionic liquids, in, Linde, Germany, 2006.
- [141] [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), accessed on June 2014.
- [142] [www.solchemar.com](http://www.solchemar.com), accessed on June 2014.
- [143] N. Sun, X.Z. He, K. Dong, X.P. Zhang, X.M. Lu, H.Y. He, S.J. Zhang, Prediction of the melting points for two kinds of room temperature ionic liquids, *Fluid Phase Equilib*, 246 (2006) 137-142.
- [144] K.R. Seddon, A. Stark, M. Torres, Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids, in: M.A. Abraham, L. Moens (Eds.) *Clean Solvents*, American Chemical Society, 2002, pp. 34-49.
- [145] K.R. Harris, M. Kanakubo, L.A. Woolf, Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52 (2007) 1080-1085.

## Κεφάλαιο 3. Ισορροπίες φάσεων

### 3.1 Εισαγωγή

Ο υπολογισμός της ισορροπίας φάσεων είναι απαραίτητος για το σχεδιασμό και την αριστοποίηση πληθώρας φυσικών και χημικών βιομηχανικών διεργασιών. Ο καθορισμός των φάσεων ενός συστήματος σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και ο υπολογισμός των συστάσεων των διαφόρων συστατικών στις διαφορετικές φάσεις είναι προαπαιτούμενα για τον υπολογισμό αποδόσεων διεργασιών και τη διαστασιολόγηση εξοπλισμού.

Σε κάθε πρόβλημα ισορροπίας φάσεων η θερμοδυναμική καλείται να δώσει την ποσοτική σχέση της θερμοκρασίας, της πίεσης και των συστάσεων των συστατικών σε κάθε φάση. Η πρώτη μαθηματική διατύπωση και επίλυση ενός τέτοιου προβλήματος έγινε από τον Gibbs το 1875 μέσω του ορισμού του χημικού δυναμικού και της ικανοποίησης της συνθήκης ότι στην ισορροπία το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού πρέπει να είναι το ίδιο σε κάθε φάση. Έτσι, για παράδειγμα εάν δύο φάσεις,  $\alpha$  και  $\beta$ , βρίσκονται σε ισορροπία και τα συστατικά του μίγματος είναι  $c$ , τότε ισχύει:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad i=1,2,\dots,c \quad (3.1)$$

όπου  $\mu$  είναι το χημικό δυναμικό.

Ο υπολογισμός της ισορροπίας φάσεων μέσω του χημικού δυναμικού επιτυγχάνεται μέσω καταστατικών εξισώσεων και μοντέλων στατιστικής μηχανικής, όπου πάντα απαιτείται ο ορισμός και η γνώση του χημικού δυναμικού μίας πρότυπης κατάστασης (πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης), γεγονός που καθιστά πολλές φορές δύσκολη και πολύπλοκη την επίλυση σε πρακτικές εφαρμογές [1].

Με στόχο την απλοποίηση αλλά και μία λιγότερο αφηρημένη προσέγγιση του προβλήματος ο Lewis ξεκινώντας από το χημικό δυναμικό ενός καθαρού ιδανικού αερίου όρισε την έννοια της τάσης διαφυγής ως συνάρτηση της πίεσης και απέδειξε ότι ισοδύναμα με την εξίσωση (3.1), κάθε ισορροπία φάσεων περιγράφεται από την ισότητα των τάσεων διαφυγής [2]:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (3.2)$$

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί πάντα το εναρκτήριο σημείο των θερμοδυναμικών υπολογισμών για την επίλυση κάθε προβλήματος ισορροπίας φάσεων. Στις παρακάτω ενότητες θα παρουσιαστεί αναλυτικά η θερμοδυναμική επίλυση των μελετώμενων στην παρούσα διατριβή ισορροπιών φάσεων στερεού-υγρού, υγρού-υγρού και ατμού-υγρού.

### 3.2 Ισορροπία φάσεων στερεού-υγρού

Για την περίπτωση της ισορροπίας φάσεων στερεού (S) - υγρού (L) η ισότητα των τάσεων διαφυγής για ένα συστατικό  $i$  εκφράζεται ως [3]:

$$f_i^S(T, P, x_i^S) = f_i^L(T, P, x_i^L) \quad (3.3)$$

όπου  $T$  η θερμοκρασία,  $P$  η πίεση και  $x$  το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού.

Στην περίπτωση διάλυσης μιας στερεής ουσίας (συστατικό 1) σε κάποιο διαλύτη (συστατικό 2), η διαλυτότητα του διαλύτη στη στερεή φάση είναι πρακτικά μηδενική και αγνοείται ( $x_2^S = 0$ ), οπότε το κριτήριο ισορροπίας εφαρμόζεται μόνο για τη διαλυμένη ουσία (1):

$$f_1^S(T, P, x_1^S) = f_1^L(T, P, x_1^L) \quad (3.4)$$

όπου  $f_1^L(T, P, x_1^L)$  και  $f_1^S(T, P, x_1^S)$  οι τάσεις διαφυγής της διαλυμένης ουσίας στην υγρή φάση και στη στερεή φάση, αντίστοιχα. Η τάση διαφυγής στη στερεή φάση είναι αυτή του καθαρού στερεού ( $x_1^S = 1$ ).

Η τάση διαφυγής της διαλυμένης ουσίας στην υγρή φάση υπολογίζεται από τη σχέση:

$$f_1^L(T, P, x_1^L) = x_1 \gamma_1(T, P, x_1) f_1^{o,L}(T, P) \quad (3.5)$$

όπου  $x_1$ , το γραμμομοριακό κλάσμα κορεσμού της διαλυμένης ουσίας στο διαλύτη (*διαλυτότητα*),  $\gamma_1$  ο συντελεστής ενεργότητας του στερεού συστατικού 1 και  $f_1^{o,L}(T, P)$  η τάση διαφυγής της καθαρής ουσίας (1) στη θερμοκρασία και πίεση του μίγματος σε υποθετική υπόψυκτη υγρή κατάσταση, που χρησιμοποιείται στην παρούσα προσέγγιση ως τάση διαφυγής πρότυπης κατάστασης και για την οποία ισχύει:

$$f_1^{o,L}(T, P) = f_1^S(T, P) \exp \left\{ -\frac{\Delta H^{fus}(T)}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_m} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left[ 1 - \frac{T}{T_m} + \ln \left( \frac{T}{T_m} \right) \right] \right\} \quad (3.6)$$

όπου  $\Delta H^{fus}$  η ενθαλπία τήξης,  $T_m$  η θερμοκρασία τήξης,  $R$  η σταθερά των αερίων και  $\Delta C_p = C_p^L - C_p^S$  η διαφορά των θερμοχωρητικοτήτων στην υγρή και στερεή φάση, η οποία θεωρείται σταθερή και ίση με αυτή στο σημείο τήξης.

Η παραπάνω προσέγγιση μέσω του υπόψυκτου υγρού, δεν έχει κάποια φυσική σημασία παρά είναι μία εφαρμογή ενός θερμοδυναμικού κύκλου, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η περιγραφή του στερεού.

Με εισαγωγή των εξισώσεων (3.5) και (3.6) στην (3.4) προκύπτει τελικά:

$$\ln(\gamma_1 x_1) = - \left\{ \frac{\Delta H^{fus}(T_m)}{RT} \left[ 1 - \frac{T}{T_m} \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left[ 1 - \frac{T}{T_m} \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T}{T_m} \right\} \quad (3.7)$$

Στην περίπτωση που  $\Delta C_p \approx 0$  ή η θερμοκρασία  $T$  δεν αποκλίνει σημαντικά

από τη θερμοκρασία τήξης,  $T_m$ , τότε η εξίσωση (3.7) απλοποιείται στην κάτωθι σχέση:

$$\ln x_1 = -\ln \gamma_1 - \frac{\Delta H^{fus}(T_m)}{RT} \left[ 1 - \frac{T}{T_m} \right] \quad (3.8)$$

Παρατηρείται ότι η διαλυτότητα ενός στερεού σε ένα διαλύτη εξαρτάται από τις διαμοριακές δυνάμεις που λαμβάνονται υπόψη μέσω του συντελεστή ενεργότητας, από τη θερμοκρασία και ενθαλπία τήξης, με τη διαλυτότητα να αυξάνεται με τη μείωση του σημείου τήξεως του στερεού και φυσικά από τη θερμοκρασία, η αύξηση της οποίας οδηγεί πάντοτε σε αύξηση της διαλυτότητας. Η θερμοκρασία και ενθαλπία τήξης προσδιορίζονται είτε πειραματικά είτε μέσω κάποιων θεωρητικών μοντέλων, στην περίπτωση που η πειραματική μέτρηση δεν είναι εφικτή λόγω αποσύνθεσης του στερεού προ της τήξης. Ο συντελεστής ενεργότητας υπολογίζεται με τη βοήθεια θεωρητικών μοντέλων που θα παρουσιαστούν στο επόμενο κεφάλαιο.

### 3.3 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού

Για την περίπτωση της ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού απαιτείται πάλι η ισότητα των τάσεων διαφυγής για όλα τα συστατικά του μίγματος στις δύο υγρές φάσεις (I και II) [4]:

$$f_i^I(T, P, x^I) = f_i^{II}(T, P, x^{II}) \quad (3.9)$$

Η εισαγωγή του ορισμού της τάσης διαφυγής οδηγεί στην εξίσωση:

$$x_i^I \gamma_i^I(T, P, x^I) f_i^0 = x_i^{II} \gamma_i^{II}(T, P, x^{II}) f_i^0 \quad (3.10)$$

Δεδομένου ότι η τάση διαφυγής στην πρότυπη κατάσταση,  $f_i^0$ , είναι η ίδια και για τις δύο φάσεις, απαλείφεται από τα δύο μέρη της ισότητας, οδηγώντας έτσι στο παρακάτω κριτήριο της ισότητας των ενεργοτήτων ( $a = x \cdot \gamma$ ):

$$x_i^I \gamma_i^I(T, P, x^I) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(T, P, x^{II}) \quad \text{ή} \\ a_i^I(T, P, x^I) = a_i^{II}(T, P, x^{II}) \quad i=1,2,\dots,c \quad (3.11)$$

Από την εξίσωση (3.11) είναι φανερό ότι ο διαχωρισμός σε δύο υγρές φάσεις των μιγμάτων είναι το αποτέλεσμα της μη ιδανικότητας αυτών. Αν τα μίγματα ήταν ιδανικά, τότε  $\gamma_i^I = \gamma_i^{II} = 1$  και επομένως  $x_i^I = x_i^{II}$  για όλα τα συστατικά, δηλαδή θα υπήρχε μόνο μια υγρή φάση.

Επιπρόσθετα τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στις δύο φάσεις πρέπει να ικανοποιούν τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\sum_{i=1}^c x_i^I = 1 \quad \text{και} \quad \sum_{i=1}^c x_i^{II} = 1 \quad (3.12)$$

Έτσι, για ένα δυαδικό μίγμα σε μια ορισμένη θερμοκρασία και πίεση, από τις εξισώσεις (3.11) και (3.12) προκύπτει ένα σύστημα 4 εξισώσεων με 4 αγνώστους

$(x_1^I, x_1^{II}, x_2^I, x_2^{II})$ , η επίλυση του οποίου απαιτεί μια επαναληπτική διαδικασία, εάν έχουμε διαθέσιμο ένα μοντέλο που μας υπολογίζει τους συντελεστές ενεργότητας συναρτήσεως της σύστασης.

Για ένα δυαδικό μίγμα σε μια ορισμένη θερμοκρασία υπάρχει μια μοναδική λύση της ισορροπίας ανεξάρτητη της ολικής σύστασης του αρχικού μίγματος. Όμως αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση της ισορροπίας φάσεων τριαδικών μιγμάτων. Ένα τυπικό πρόβλημα ισορροπίας φάσεων τριαδικού μίγματος απαιτεί τον υπολογισμό των ποσοτήτων και των συστάσεων των δύο υγρών φάσεων που θα δημιουργηθούν, όταν ορισμένες ποσότητες από τα τρία συστατικά αναμειχθούν σε ορισμένη θερμοκρασία και πίεση. Έστω λοιπόν ότι αναμειγνύονται  $N_1$ ,  $N_2$  και  $N_3$  moles από τα συστατικά 1, 2 και 3 και το μίγμα που προκύπτει βρίσκεται εντός της καμπύλης διφασικής ισορροπίας του τριαδικού μίγματος. Τότε το πρόβλημα ανάγεται στην επίλυση ενός συστήματος οκτώ εξισώσεων με οκτώ αγνώστους. Οι τρεις εξισώσεις προκύπτουν από την εξίσωση (3.11), οι δύο από την εξίσωση (3.12) και οι άλλες τρεις εξισώσεις είναι:

$$x_i^I L^I + x_i^{II} L^{II} = N_i \quad i=1,2,3 \quad (3.13)$$

όπου  $L^I$  και  $L^{II}$  είναι τα ολικά moles των φάσεων I και II που θα σχηματισθούν. Οι οκτώ άγνωστοι είναι:  $x_1^I, x_2^I, x_3^I, x_1^{II}, x_2^{II}, x_3^{II}, L^I, L^{II}$ .

Η επίλυση του προβλήματος απαιτεί όπως και στην περίπτωση του δυαδικού μίγματος τη διαθεσιμότητα ενός μοντέλου που θα επιτρέπει τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας μιγμάτων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της σύστασης τους.

### 3.4 Ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού

Όμοια με τις προηγούμενες ισορροπίες, το σημείο εκκίνησης για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού είναι [5]:

$$f_i^V = f_i^L \quad (3.14)$$

όπου οι εκθέτες  $v$  και  $l$  αναφέρονται στην ατμώδη και υγρή φάση, αντίστοιχα.

Σε χαμηλές πιέσεις η περιγραφή τέτοιων συστημάτων γίνεται με την ακόλουθη μεθοδολογία, η οποία παραδοσιακά αναφέρεται ως προσέγγιση  $\gamma$ - $\phi$ . Κατά τη μέθοδο αυτή η τάση διαφυγής των ατμών εκφράζεται από τη σχέση:

$$f_i^V = y_i \hat{\phi}_i P \quad (3.15)$$

όπου  $y_i$  είναι η σύσταση του συστατικού  $i$  στην ατμώδη φάση,  $P$  είναι η ολική πίεση του συστήματος και  $\hat{\phi}_i$  είναι ο συντελεστής τάσης διαφυγής του συστατικού  $i$  στην ατμώδη φάση, που μπορεί να υπολογισθεί με ικανοποιητική ακρίβεια με χρήση μίας καταστατικής εξίσωσης.

Η τάση διαφυγής της υγρής φάσης εκφράζεται μέσω της τάσης διαφυγής πρότυπης κατάστασης:



$$f_i' = x_i \gamma_i f_i^0 = x_i \gamma_i P_i^s \phi_i^s \exp\left(\frac{V_i(P - P_i^s)}{RT}\right) \quad (3.16)$$

όπου:

$x_i$  : η σύσταση του συστατικού  $i$  στην υγρή φάση

$\gamma_i$  : συντελεστής ενεργότητας του συστατικού  $i$

$P_i^s$  : τάση ατμών καθαρού συστατικού  $i$  στη θερμοκρασία  $T$  του συστήματος

$\phi_i^s$  : συντελεστής τάσης διαφυγής του κορεσμένου καθαρού υγρού  $i$  στην  $T$  του συστήματος, που επίσης μπορεί να υπολογισθεί με ικανοποιητική ακρίβεια με χρήση μίας καταστατικής εξίσωσης

$V_i$  : μέσος μοριακός όγκος του καθαρού υγρού  $i$  στην  $T$  και στο εύρος πιέσεων από  $P_i^s$  έως  $P$

Εκθετικός όρος: απεικονίζει την επίδραση Poynting για το συστατικό  $i$ ,  $(Pe)_i$ .

Ο συνδυασμός των εξισώσεων (3.14), (3.15) και (3.16) οδηγεί στην ακόλουθη σχέση:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i P_i^s \phi_i^s \exp\left(\frac{V_i(P - P_i^s)}{RT}\right) \quad (3.17)$$

Για χαμηλές πιέσεις, μέχρι περίπου 5 atm, ο λόγος  $\frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^s}$  και ο εκθετικός όρος της

εξ. (3.16) είναι περίπου μονάδα. Έτσι, η εξίσωση (3.17) απλοποιείται στη σχέση:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^s \quad (3.18)$$

Σε υψηλότερες πιέσεις τα  $\hat{\phi}_i$  και  $\phi_i^s$  μπορούν να εκτιμηθούν με επιτυχία από την αποκομμένη στο δεύτερο όρο (B) καταστατική εξίσωση Virial:

$$\ln \phi_i^s = \frac{B_{ii} P_i^s}{RT} \quad (3.19)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = (2 \sum y_j B_{ij} - B) \frac{P}{RT} \quad (3.20)$$

όπου τα  $B_{ii}$ ,  $B_{ij}$  και  $B$  είναι οι δεύτεροι συντελεστές Virial για τα ζεύγη  $i$ - $i$ ,  $i$ - $j$  και το μίγμα, αντίστοιχα.

Όταν δεν υπάρχουν διαθέσιμες πειραματικές τιμές για τους δεύτερους συντελεστές Virial, υπολογίζονται με τις συσχετίσεις των Tsonopoulos [6] ή των Hayden-O'Connell [7], οι οποίες δίνουν αξιόπιστες εκτιμήσεις των συντελεστών τάσης διαφυγής. Τα  $\hat{\phi}_i$  και  $\phi_i^s$  μπορούν επίσης να εκτιμηθούν από μία κυβική καταστατική εξίσωση με παράμετρο αλληλεπίδρασης,  $k_{ij}$ , ίση με μηδέν.

## Βιβλιογραφία

- [1] J.M. Prausnitz, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
- [2] Δ.Π. Τασιός, *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2001.
- [3] S.I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [4] Κ. Μαγουλάς, Ε. Βουτσάς, *Ειδικά Κεφάλαια Θερμοδυναμικής*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2003.
- [5] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5th ed., McGraw Hill International Editions, Singapore, 1996.
- [6] C. Tsonopoulos, An empirical correlation of second virial coefficients, *Aiche J*, 20 (1974) 263-272.
- [7] J.C. Hayden, J.P. O'Connell, A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 14 (1975) 209-216.

## Κεφάλαιο 4. Μοντέλα συντελεστή ενεργότητας

### 4.1 Εισαγωγή

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναδείχθηκε η ανάγκη προσδιορισμού του συντελεστή ενεργότητας για τον υπολογισμό κάθε ισορροπίας φάσεων όπου τουλάχιστον μία φάση είναι υγρή. Ο συντελεστής ενεργότητας υπολογίζεται από την παράγωγο της γραμμομοριακής περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $G^E$ , βάσει της σχέσης:

$$\gamma_i = \exp \left( \frac{\left( \frac{\partial (NG^E)_{T,P,N_j}}{\partial N_i} \right)}{RT} \right) \quad (4.1)$$

ή ισοδύναμα μέσω της διαφοράς του χημικού δυναμικού του συστατικού,  $i$ , στο διαλύτη και στο καθαρό συστατικό:

$$\gamma_i = \exp \left( \frac{(\mu_{i,solvent} - \mu_{i,pure})}{RT} \right) \quad (4.2)$$

Το πρόβλημα, λοιπόν, ανάγεται στην ανάπτυξη εκφράσεων για τον υπολογισμό της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs (μοντέλα  $G^E$ ) είτε στον απευθείας υπολογισμό του χημικού δυναμικού.

Στην παρούσα διατριβή μελετώνται τρία κλασικά θερμοδυναμικά μοντέλα  $G^E$ , τα μοντέλα NRTL και UNIQUAC που αποτελούν μοντέλα περιγραφής του συντελεστή ενεργότητας, χρησιμοποιώντας παραμέτρους αλληλεπίδρασης προσαρμοσμένες στα πειραματικά δεδομένα και το μοντέλο UNIFAC, που αποτελεί μοντέλο πρόβλεψης του συντελεστή ενεργότητας, χρησιμοποιώντας παραμέτρους αλληλεπίδρασης που διατίθενται στους πίνακες του μοντέλου. Επίσης, μελετάται το κβαντοχημικό μοντέλο στατιστικής θερμοδυναμικής COSMO-RS, που αποτελεί μοντέλο πρόβλεψης του συντελεστή ενεργότητας και άλλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων χρησιμοποιώντας την τρισδιάστατη δομή των συστατικών ενός μίγματος.

## 4.2 Θερμοδυναμικά μοντέλα συντελεστή ενεργότητας

### 4.2.1 Το μοντέλο NRTL

Η έννοια των τοπικών συστάσεων, που εισήγαγε ο Wilson το 1964 [1], έφερε επανάσταση στη διαδικασία ανάπτυξης εκφράσεων για την περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και συνεπώς για το συντελεστή ενεργότητας.

Οι Renon και Prausnitz [2] τροποποίησαν την εξίσωση του Wilson και ανέπτυξαν την έκφραση Non-Random Two-Liquid (NRTL), από την οποία – για το συστατικό  $i$  ενός πολυσυστατικού μίγματος – υπολογίζεται ο συντελεστής ενεργότητας,  $\gamma_i$  [3]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum x_j \cdot \tau_{ji} \cdot G_{ji}}{\sum x_k \cdot G_{ki}} + \sum \frac{x_j \cdot G_{ij}}{\sum x_k \cdot G_{kj}} \cdot \left( \tau_{ij} - \frac{\sum x_m \cdot G_{mj} \cdot \tau_{mj}}{\sum x_k \cdot G_{kj}} \right) \quad (4.3)$$

όπου:

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{ji})}{RT} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (4.4)$$

$$G_{ij} = \exp(-a_{ij} \cdot \tau_{ij}) \quad (4.5)$$

και:

$g_{ij}$  : υπόλοιπο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

$a_{ij} = a_{ji}$  : η παράμετρος τυχαίας κατανομής

### 4.2.2 Το μοντέλο UNIQUAC

Οι Abrams και Prausnitz (1975) συνδύασαν την quasi-chemical θεωρία του Guggenheim με την έννοια των τοπικών συστάσεων και ανέπτυξαν την έκφραση UNIversal QUASi-Chemical (UNIQUAC) για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs [4].

Εκτός από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις, η εξίσωση που προκύπτει λαμβάνει υπόψη της, προσεγγιστικά, και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων, που λαμβάνονται από τα δεδομένα των καθαρών ουσιών.

Για ένα πολυσυστατικό μίγμα ο συντελεστής ενεργότητας,  $\gamma_i$ , δίνεται από τη σχέση:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (4.6)$$

Όπου  $\gamma_i^{comb}$  είναι το συνδυαστικό (combinatorial) τμήμα, που αντανakλά τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μίγματος και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left( \ln \frac{\varphi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right) \quad (4.7)$$

ενώ  $\gamma_i^{res}$  είναι το υπολειμματικό (residual) τμήμα, που αντανakλά τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος και δίνεται από

την ακόλουθη έκφραση:

$$\ln \gamma_i^{res} = -q_i \ln(\sum \Theta_j \tau_{ji}) + q_i - q_i \sum \frac{\Theta_j \tau_{ji}}{\sum \Theta_k \tau_{kj}} \quad (4.8)$$

όπου  $\Theta_i$  και  $\Phi_i$  είναι τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα και δίνονται από τις σχέσεις:

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j} \quad (4.9)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j} \quad (4.10)$$

$$\tau_{ij} = \exp \frac{-(u_{ij} - u_{jj})}{RT} = \exp \frac{-\Delta u_{ij}}{RT} \quad (4.11)$$

όπου  $z$ : ο αριθμός σύνταξης (ίσος με 10)

$u_{ij}$ : ενεργειακές παράμετροι

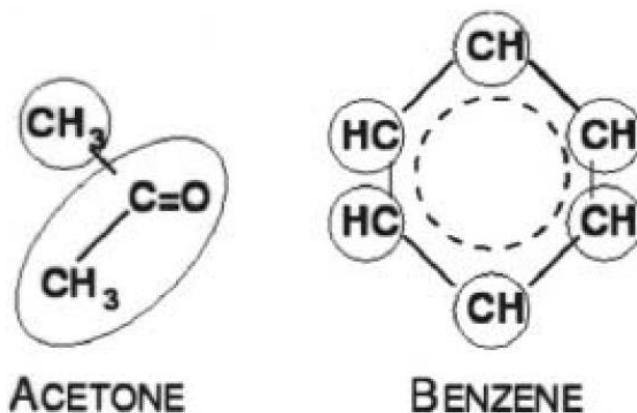
$q$  και  $r$ : παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους, που υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο Bondi [6].

### 4.2.3 Το μοντέλο UNIFAC

Η UNIFAC [5] είναι ένα μοντέλο πρόρρησης του συντελεστή ενεργότητας της υγρής φάσης, που στηρίζεται στη θεωρία της συνεισφοράς των ομάδων (group contribution). Βάσει της θεωρίας αυτής, τα μόρια κάθε ένωσης χωρίζονται σε κατάλληλες δομικές ομάδες και λαμβάνονται υπόψη οι ιδιότητες αυτών (το μέγεθος και η επιφάνεια τους) καθώς και οι ενεργειακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε όλα τα ζεύγη των ομάδων του εκάστοτε εξεταζόμενου μίγματος.

Στο μοντέλο UNIFAC καθορίζονται δύο διαφορετικά είδη ομάδων, οι βασικές ομάδες (main groups) και οι υποομάδες (sub groups). Οι βασικές ομάδες χρησιμοποιούνται για την κατηγοριοποίηση των υποομάδων, οι οποίες είναι οι μικρότερες δομικές μονάδες στις οποίες χωρίζεται το μόριο. Για παράδειγμα, στη βασική ομάδα «CH<sub>2</sub>» περιλαμβάνονται οι υποομάδες CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH και C. Σε μία βασική ομάδα οι υποομάδες έχουν διαφορετικές παραμέτρους όγκου και επιφάνειας αλλά ίδιες παραμέτρους αλληλεπίδρασης με άλλες ομάδες.

Στην Εικόνα 4.1 φαίνεται ο διαχωρισμός των μορίων της ακετόνης και του βενζολίου σε ομάδες. Η ακετόνη χωρίζεται σε μία ομάδα CH<sub>3</sub> και μία CH<sub>3</sub>C=O, ενώ το βενζόλιο σε έξι αρωματικές ομάδες ACH.



**Εικόνα 4-1.** Διαχωρισμός των μορίων της ακετόνης και του βενζολίου σε ομάδες σύμφωνα με το μοντέλο UNIFAC.

Το πλεονέκτημα του μοντέλου UNIFAC είναι ότι με τη χρήση πενήντα περίπου διαφορετικών βασικών ομάδων που είναι διαθέσιμες στους πίνακες παραμέτρων του μοντέλου, μπορεί να χτιστεί πληθώρα ενώσεων που συναντώνται στις διάφορες εφαρμογές.

Στη UNIFAC ο νεπέριος λογάριθμος του συντελεστή ενεργότητας εκφράζεται, όπως και στη UNIQUAC, ως το άθροισμα δύο συνεισφορών, ενός συνδυαστικού μέρους (combinatorial part) και ενός υπολειμματικού μέρους (residual part):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (4.12)$$

Το συνδυαστικό μέρος ( $\ln \gamma_i^{comb}$ ) λαμβάνει υπόψη τις διαφορές στο μέγεθος και το σχήμα των μορίων (εντροπική συνεισφορά) ενώ το υπολειμματικό μέρος ( $\ln \gamma_i^{res}$ ) τις ενεργειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των δομικών ομάδων (ενθαλπική συνεισφορά).

Η αρχική UNIFAC χρησιμοποιεί το συνδυαστικό μέρος της UNIQUAC, το αποκαλούμενο Staverman - Guggenheim:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left( \ln \frac{\varphi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right) \quad (4.13)$$

Στην εξίσωση (4.13) η παράμετρος  $\varphi_i$  αντιστοιχεί στο κλάσμα όγκου του συστατικού  $i$ :

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (4.14)$$

όπου  $r_i$  είναι η παράμετρος όγκου του καθαρού συστατικού  $i$ . Επίσης,  $\theta_i$  είναι το κλάσμα επιφάνειας του συστατικού  $i$  που ορίζεται από τη σχέση:

$$g_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (4.15)$$

όπου  $q_i$  είναι η παράμετρος επιφάνειας του καθαρού συστατικού  $i$ . Τέλος,  $z$  είναι ο αριθμός σύνταξης, που τυπικά παίρνει την τιμή 10.

Οι παράμετροι όγκου και επιφάνειας,  $r_i$  και  $q_i$ , είναι στην πραγματικότητα ο όγκος και η επιφάνεια van der Waals του συστατικού  $i$  και υπολογίζονται με τη βοήθεια των αντίστοιχων τιμών για τις ομάδες που δίνονται από το Bondi [6]. Τιμές για τις παραμέτρους επιφάνειας και όγκου για τις διάφορες ομάδες δίνονται στους πίνακες παραμέτρων του μοντέλου UNIFAC.

Το υπολειμματικό μέρος υπολογίζεται από τις ακόλουθες εκφράσεις:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (4.16)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m g_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{g_m \Psi_{mk}}{g_n \Psi_{nm}} \right] \quad (4.17)$$

όπου το κλάσμα της επιφάνειας του group,  $\theta_m$ , δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$g_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (4.18)$$

Το γραμμομοριακό κλάσμα του group  $m$ ,  $X_m$ , δίνεται από τη σχέση:

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (4.19)$$

Τέλος, η παράμετρος  $\Psi_{nm}$  δίνεται από τη σχέση:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{u_{nm}}{T}\right) \quad (4.20)$$

όπου  $u_{nm}$  είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα groups  $n$  και  $m$  και υπολογίζεται με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων.

Μετά την ανάπτυξη της αρχικής UNIFAC το 1975 έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία αρκετές τροποποιήσεις του αρχικού μοντέλου με σκοπό τη βελτίωση του στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ατμού - υγρού, υγρού - υγρού, στερεού - υγρού, συντελεστών ενεργότητας άπειρης αραιώσης ( $\gamma^\infty$ ) και ενθαλπών ανάμιξης [7].

## 4.3 Το κβαντοχημικό μοντέλο COSMO-RS

### 4.3.1 Εισαγωγή

Ακολουθώντας την ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας των Heisenberg [8] και Schrödinger [9] και κάποιων επιπρόσθετων ανακαλύψεων, οι βασικές αρχές της δομής των ατόμων και των μορίων περιγράφηκαν περίπου το 1930. Η πολυπλοκότητα, όμως, της εξίσωσης Schrödinger αυξάνεται εκθετικά με τον αριθμό των ηλεκτρονίων ενός συστήματος, γεγονός που περιόρισε για πολλά χρόνια την εφαρμογή των αρχών αυτών μόνο στον υπολογισμό των ιδιοτήτων των ατόμων του υδρογόνου και του ηλίου.

Από το 1950 και για τις επόμενες δεκαετίες η ραγδαία ανάπτυξη των υπολογιστών και των δυνατοτήτων τους έδωσε τεράστια ώθηση στην εξέλιξη της κβαντικής χημείας και επετεύχθη ο προσεγγιστικός υπολογισμός με ικανοποιητική ακρίβεια κυματοσυναρτήσεων και ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων μικρών μορίων, αποτελούμενα από δύο ή τρία άτομα. Ωστόσο, η πρόβλεψη ιδιοτήτων μεγαλύτερων μορίων παρέμεινε ανέφικτη μέχρι και τη δεκαετία του 1980 όπου επικρατούσε ο ισχυρισμός ότι η κβαντική χημεία αδυνατεί να αντιμετωπίσει πραγματικά προβλήματα βιομηχανικού μεγέθους.

Στη δεκαετία του 1990, όμως, η κατάσταση άλλαξε με την ανάπτυξη διανυσματικών συναρτήσεων πυκνότητας (gradient corrected density functionals), που επέτρεψαν την εφαρμογή της θεωρίας της συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT), η οποία την προηγούμενη δεκαετία έβρισκε εφαρμογή με επιτυχία στη θεωρία στερεάς κατάστασης, και σε μοριακά συστήματα [10]. Έχοντας περίπου το ίδιο υπολογιστικό κόστος με τη θεωρία πεδίου Hartree-Fock (HF) [11, 12], η DFT λαμβάνει υπόψη τη συσχέτιση ηλεκτρονίων με ιδιαίτερα αυξημένη ακρίβεια έναντι της HF. Σήμερα, η μέθοδος DFT παρέχει δυνατότητα υψηλής ποιότητας αριστοποίησης δομής ελάχιστης ενέργειας (ground state geometry optimization) και υπολογισμών ιδιοτήτων για μόρια μέχρι 40 άτομα, σε χρονικό διάστημα μίας ημέρας ή και λιγότερο σε κλασικούς υπολογιστές.

Συνεπώς, η κβαντική χημεία σήμερα έχει αναπτυχθεί σε βαθμό που μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τα μόρια με χαμηλότερο κόστος και λιγότερο χρόνο συγκριτικά με τα πειράματα. Έχει τη δυναμική να αποτελέσει εργαλείο πρόβλεψης με την καθοριστική συμβολή της ταχύτατης εξέλιξης της τεχνολογίας των υπολογιστών. Ωστόσο, υπάρχει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Οι επιτυχίες και αξιόπιστοι πλέον υπολογισμοί περιορίζονται σε απομονωμένα μόρια σε περιβάλλον υποπίεσης ή στην αέρια φάση όπου οι διαμοριακές δυνάμεις είναι αμελητέες. Μία άλλη κατηγορία κβαντικών αλγορίθμων έχει αναπτυχθεί για κρυσταλλικά συστήματα, μέσω εφαρμογής περιοδικών οριακών καταστάσεων (periodic boundary conditions). Ωστόσο, η πλειοψηφία των βιομηχανικών διεργασιών δε λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση ή σε κρυστάλλους, αλλά κυρίως στην υγρή ή μερικές φορές σε μία άμορφη στερεή κατάσταση, όπου οι κβαντοχημικές μέθοδοι δεν εφαρμόζονται και εξαιτίας εγγενών περιορισμών δεν υπάρχει ρεαλιστική προοπτική για την επίλυση πρακτικών προβλημάτων της



υγρής φάσης μόνο με τη χρήση κβαντοχημικών μεθόδων.

Μία προσέγγιση προς αυτή την κατεύθυνση, την περιγραφή δηλαδή της υγρής φάσης με τις αλληλεπιδράσεις διαλυμένης ουσίας-διαλύτη, προσφέρουν τα μοντέλα της συνεχούς επιδιαλύτωσης (implicit solvation ή continuum solvation), τα οποία αντιμετωπίζουν το διαλύτη όχι ως μεμονωμένα μόρια, αλλά ως ένα συνεχές μέσο. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκει το μοντέλο COSMO (COnductor-like Screening MOdel) [13] που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή. Το μοντέλο αυτό αποτελεί μία υπολογιστική μέθοδο προσδιορισμού των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ενός μορίου με το διαλύτη, όπου ο διαλύτης αντιμετωπίζεται ως ένα συνεχές μέσο με διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon$ . Όπως σε όλα αυτά τα μοντέλα, το COSMO προσεγγίζει το διαλύτη ως ένα διηλεκτρικό μέσο που περιβάλλει τα μόρια της διαλυμένης ουσίας γύρω από μία μοριακή κοιλότητα, η οποία χωρίζεται σε τμήματα (τρίγωνα, πεντάγωνα ή εξάγωνα). Το μοντέλο υπολογίζει τα φορτία πόλωσης του μέσου που προκαλούνται από την πολικότητα της διαλυμένης ουσίας ώστε να ικανοποιείται η αρχή ότι εάν ο διαλύτης ήταν ένας τέλειος αγωγός ( $\epsilon = \infty$ ), το ηλεκτρικό δυναμικό στην επιφάνεια της κοιλότητας πρέπει να ισούται με το μηδέν. Με γνωστή την κατανομή ηλεκτρικού φορτίου στο μόριο από την κβαντική χημεία, δηλαδή τη μέθοδο DFT, είναι πλέον εφικτός ο υπολογισμός του φορτίου στα τμήματα της κοιλότητας.

Παρόλο που με το συνδυασμό των δύο μεθόδων, της DFT και του COSMO, προσεγγίζεται η επίλυση του προβλήματος του υπολογισμού της υγρής φάσης, υπάρχει η παραδοχή του υπεραγωγού που αντιστοιχεί αφενός σε ένα τεχνητό κατασκεύασμα και αφετέρου σε μία ιδανική κατάσταση, όπου ο διαλύτης μπορεί να προσφέρει το ανάλογο φορτίο – πολικότητα σύμφωνα με το φορτίο-πολικότητα της διαλυμένης ουσίας (ιδανική πόλωση). Την παραδοχή αυτή αίρει το μοντέλο COSMO-RS (COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents) [14], το οποίο χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα των δύο προηγούμενων μεθόδων και προσεγγίζει τις πραγματικές ενεργειακές αλληλεπιδράσεις σε ένα συμπεκνωμένο σύστημα μέσω αφαίρεσης του περιβάλλοντος υπεραγωγού που έχει κάθε μόριο και του μετέπειτα υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων φορτίου που πλέον προκύπτουν από την καθαρή επαφή μορίων, με τη βοήθεια της στατιστικής θερμοδυναμικής.

Στις επόμενες ενότητες θα παρουσιαστούν η μέθοδος DFT, το μοντέλο COSMO και το μοντέλο COSMO-RS, τόσο ως προς το θεωρητικό υπόβαθρο, όσο και ως προς τη γενική υπολογιστική προσέγγιση που ακολουθείται.

### 4.3.2 Η θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory)

Η θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) αποτελεί σήμερα την πλέον επιτυχημένη προσέγγιση υπολογισμού της ηλεκτρονιακής δομής της ύλης. Η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου καλύπτει άτομα, μόρια, πυρήνες, κβάντα και κλασικά ρευστά. Στην τελική της διατύπωση, η μέθοδος DFT παρέχει τις ιδιότητες ελάχιστης ενέργειας ενός συστήματος, όπου η ηλεκτρονιακή πυκνότητα παίζει κείριο ρόλο. Για παράδειγμα, σε εφαρμογές

χημείας η DFT προβλέπει ποικίλες μοριακές ιδιότητες, όπως μοριακές δομές, συχνότητες δόνησης (vibrational frequencies), ενέργειες διάσπασης σε άτομα (atomization energies), ενέργειες ιονισμού (ionization energies), ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες, μονοπάτια αντιδράσεων.

Εναρκτήριο σημείο για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής αποτέλεσε η εξίσωση του Schrödinger για την ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση  $\Psi$ , η οποία δημοσιεύτηκε το 1926 και εφαρμόστηκε με επιτυχία μόνο σε μικρά συστήματα (H και He) [9]. Η ελάχιστη ενέργεια μίας ομάδας ατόμων μπορεί να υπολογιστεί με επίλυση της εξίσωσης Schrödinger, η οποία σύμφωνα με την προσέγγιση Born-Oppenheimer [15] (ανεξάρτητη από χρόνο και μη σχετικιστική) λαμβάνει τη μορφή:

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (4.21)$$

όπου  $\hat{H}$  είναι ο χαμιλτονιανός τελεστής,  $\Psi$  η κυματοσυνάρτηση,  $E$  η ενέργεια του συστήματος και  $r_1, r_2, \dots, r_N$  οι θέσεις των  $N$  ηλεκτρονίων.

Η κυματοσυνάρτηση  $\Psi$  εξαρτάται επίσης από την περιστροφή των  $N$  ηλεκτρονίων (spin), που παραλείπονται για λόγους απλοποίησης.

Ο χαμιλτονιανός τελεστής,  $H$ , αποτελείται από το άθροισμα τριών όρων, της κινητικής ενέργειας ( $T$ ), της αλληλεπίδρασης με το εξωτερικό δυναμικό ( $V_{\text{ext}}$ ) – αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-πυρήνα και της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου ( $V_{\text{ee}}$ ), ήτοι:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (4.22)$$

όπου  $r_i$  είναι οι θέσεις των ηλεκτρονίων,  $R_i$ ,  $Z_i$  οι θέσεις και οι ατομικοί αριθμοί των πυρήνων και  $\hbar$ ,  $m$ ,  $e$  είναι οι κλασικές θεμελιώδεις σταθερές (σταθερά Planck, μάζα και φορτίο).

Η ενέργεια, λοιπόν, είναι συνάρτηση της κυματοσυνάρτησης  $\Psi$  και είναι μεγαλύτερη από την ελάχιστη, εκτός εάν το  $\Psi$  αντιστοιχεί στο  $E_0$ :

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (4.23)$$

Η ελάχιστη κυματοσυνάρτηση και ενέργεια μπορεί να προσδιοριστεί μέσω εύρεσης - μεταξύ όλων των πιθανών κυματοσυναρτήσεων - αυτής που ελαχιστοποιεί την ολική ενέργεια (αρχή ελαχιστοποίησης με όρους κυματοσυναρτήσεων δοκιμής). Οι κυματοσυναρτήσεις όμως, είναι συνάρτηση  $3N$  παραμέτρων, όπου  $N$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων και για συστήματα με περισσότερα ηλεκτρόνια το πρόβλημα πρακτικά δε μπορεί να επιλυθεί, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των βαθμών ελευθερίας.

Προς απλοποίηση του προβλήματος αναπτύχθηκαν κάποιες προσεγγιστικές λύσεις της εξίσωσης που εφαρμόστηκαν με επιτυχία για μεγαλύτερα συστήματα με περισσότερα ηλεκτρόνια, όπως για παράδειγμα η μέθοδος Hartree-Fock [11, 12], που εμπεριέχει την παραδοχή της μη συσχέτισης των ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα η ολική κυματοσυνάρτηση να απλοποιείται σε κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου (τροχιακά) και το πρόβλημα πλέον να επιλύεται, με βασικό όμως μειονέκτημα το μεγάλο υπολογιστικό χρόνο, αλλά και τις αυξημένες αποκλίσεις από πειραματικά δεδομένα.

Στο σημείο αυτό τίθεται το ερώτημα εάν για τον υπολογισμό της ελάχιστης ενέργειας ενός συστήματος είναι απαραίτητη η επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger. Την απάντηση δίνει η θεωρία DFT που αποτελεί μία εναλλακτική προσέγγιση υπολογισμού της ηλεκτρονιακής δομής, στην οποία καίριο ρόλο διαδραματίζει η κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας  $\rho(r)$  αντί για την πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση.

Τη θεωρία ανέπτυξε ο Kohn 40 χρόνια μετά την δημοσίευση της εξίσωσης Schrödinger, για την οποία έλαβε βραβείο νόμπελ το 1998, και παρουσιάζει αναλυτικά στη διάλεξη νόμπελ που δημοσίευσε ένα χρόνο αργότερα [16]. Η διαμόρφωση της θεωρίας βασίζεται στα δύο θεωρήματα των Hohenberg και Kohn που δημοσιεύτηκαν το 1964 [17] και παρουσιάζονται ακολούθως.

Το πρώτο θεώρημα μπορεί να αποδοθεί ως εξής:

### **A) η πυκνότητα $\rho(r)$ ως βασική μεταβλητή**

*Το ουσιαστικό λήμμα του θεωρήματος: Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ενός συστήματος ηλεκτρονίων σε ένα εξωτερικό δυναμικό καθορίζει το δυναμικό αυτό μοναδικά.*

Με το πρώτο θεώρημα, αποδείχθηκε, δηλαδή, ότι εάν ένα εξωτερικό δυναμικό,  $V_{ext}$ , περιγράφει ένα σύστημα ελάχιστης ενέργειας, τότε μπορεί να υπάρχει μόνο ένα δυναμικό,  $V_{ext}$ , ως συνάρτηση μίας μοναδικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας  $\rho(r)$ .

Το δεύτερο θεώρημα μπορεί να αποδοθεί ως εξής:

### **B) Η μεταβολική αρχή των Hohenberg-Kohn (variational principle)**

Για τον υπολογισμό της βασικότερης ιδιότητας των ηλεκτρονιακών συστημάτων, της κατάστασης ελάχιστης ενέργειας, διαμορφώθηκε η αρχή της ελαχιστοποίησης των κυματοσυναρτήσεων της εξίσωσης του Schrödinger σε όρους ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων δοκιμής αναλογικά με τις κυματοσυναρτήσεις δοκιμής ( $E_o \equiv \min E[\rho(r)] \equiv E[\rho_o(r)]$ ) και προέκυψε η ακόλουθη συνάρτηση της ολικής ενέργειας προς ελαχιστοποίηση (αναλογικά με τη χαμιλτονιανή του Schrödinger – Εξίσωση 4.22) :

$$E(\rho) = F(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (4.24)$$

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (4.25)$$

όπου η ενέργεια αλληλεπίδρασης με το εξωτερικό δυναμικό,  $V_{ext}$ , αποτελεί όρο εξαρτώμενο από το σύστημα και υπολογίζεται ως εξής :

$$V_{ext}(\rho) = \int \hat{V}_{ext}\rho(r)dr \quad (4.26)$$

ενώ ο συναρτησιακός όρος πυκνότητας  $F(\rho)$  είναι ανεξάρτητος από το σύστημα, ορίζεται ως καθολικός, αντιπροσωπεύει το άθροισμα της κινητικής ενέργειας και της ενέργειας αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων ( $T(\rho) + V_{ee}(\rho)$ ), αλλά δεν αποτελεί μία ρητά γνωστή συναρτησιακή σχέση της πυκνότητας και ουσιαστικά είναι ένας άγνωστος όρος. Για την ακρίβεια, ο αναλυτικός ορισμός του όρου αυτού οδηγεί πίσω στην ελαχιστοποίηση με 3N-διαστατικές κυματοσυναρτήσεις δοκιμής, όπως

και στην εξίσωση Schrödinger. Για αναλυτικότερες πληροφορίες ο αναγνώστης παραπέμπεται στην πρωτότυπη δημοσίευση των θεωρημάτων [17].

Η παραπάνω διατύπωση του προβλήματος με όρους κατανομής ηλεκτρονιακής πυκνότητας αποτελεί σημαντική πρόοδο, ωστόσο δεν παρέχει ακόμα την επιλυσιμότητα επίλυσης. Τη δυνατότητα αυτή έδωσαν οι Kohn και Sham [18] οι οποίοι πρότειναν την ακόλουθη μέθοδο για την προσέγγιση του άγνωστου όρου, δηλαδή των συναρτήσεων της κινητικής και ηλεκτρονιακής ενέργειας. Εισήγαγαν ένα φανταστικό σύστημα  $N$  μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, το οποίο περιγράφεται από μία μοναδική κυματοσυνάρτηση σε  $N$  τροχιακά,  $\phi_i$ . Σε αυτό το σύστημα τόσο η κινητική ενέργεια όσο και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι γνωστές επακριβώς από τα τροχιακά:

$$T_S(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (4.27)$$

Η παραπάνω δεν είναι η πραγματική κινητική ενέργεια, αλλά αυτή ενός συστήματος μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων που αναπαράγει την πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα ελάχιστης ενέργειας η οποία επίσης προκύπτει από τα τροχιακά:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (4.28)$$

Επίσης, εάν θεωρήσουμε ότι μία σημαντική συνεισφορά στην ενέργεια ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου είναι η κλασική αλληλεπίδραση Coulomb προκύπτει:

$$V_H(r) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (4.29)$$

Από τις δύο παραπάνω εξισώσεις η συναρτησιακή ενέργεια διαμορφώνεται ως εξής:

$$E(\rho) = T_S(\rho) + V_{ext}(\rho) + V_H(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (4.30)$$

όπου:

$$E_{xc}(\rho) = (T(\rho) - T_S(\rho)) + (V_{ee}(\rho) - V_H(\rho)) \quad (4.31)$$

Ο όρος  $E_{xc}$  αποτελεί απλά το άθροισμα των σφαλμάτων που προκύπτουν από τη θεώρηση των μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων για την κινητική ενέργεια και την κλασική έκφραση Coulomb για τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων. Ονομάζεται όρος ανταλλαγής-συσχέτισης (exchange-correlation term) και αποτελεί πλέον το μοναδικό άγνωστο όρο, ο οποίος υπολογίζεται μέσω διαφόρων συναρτησιακών σχέσεων που διατίθενται στη βιβλιογραφία και κατηγοριοποιούνται σε [19]:

- LDA (Local (Spin) Density Approximation), π.χ. S-VWN, PWLDA
- GDA (Generalized-Gradient Approximation), π.χ. B-VWN, B-LYP, B-P, PBE
- Hybrid functional, π.χ. BH-LYP, B3-LYP, PBE0, TPSSH
- Double-hybrid functional, π.χ. B2-LYP

Επίσης, για τον υπολογισμό των τροχιακών άρα και της γεωμετρίας του συστήματος απαιτείται η επιλογή ενός basis set. Τα basis set είναι μία ομάδα διανυσμάτων που καθορίζουν το χώρο στον οποίο θα υπολογιστεί η ηλεκτρονιακή

πυκνότητα για κάθε άτομο και ακολούθως για το μόριο (ατομικά και μοριακά τροχιακά). Διατίθενται διάφοροι τύποι basis set (π.χ. minimal, double-zeta, triple zeta) που διαφοροποιούνται, αρχικά, στον αριθμό των συναρτήσεων για κάθε ατομικό τροχιακό.

Τα προγράμματα και οι διάφορες παράμετροι που εφαρμόστηκαν στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς της παρούσας διδακτορικής διατριβής με τη μέθοδο DFT αναφέρονται στο Κεφάλαιο 7, § 7.2 Υπολογιστική διαδικασία.

### 4.3.3 Το μοντέλο COSMO

Οι κβαντοχημικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για απομονωμένα μόρια, δηλαδή για μόρια στο κενό ή στην καλύτερη περίπτωση στην αέρια φάση. Λόγω της εξαιρετικής σημασίας υπολογισμών μορίων σε περιβάλλον υγρών διαλυτών, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες τα τελευταία περίπου 35 χρόνια συνδυασμού κβαντοχημικών περιγραφών μορίων με μία προσεγγιστική περιγραφή του περιβάλλοντος διαλύτη ως ένα συνεχές μέσο. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα μοντέλα συνεχούς επιδιαλύτωσης (continuum solvation models), τα οποία περιγράφουν τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ενός μορίου με ένα μέσο, που αποτελεί ένα ομοιογενές, ιστροπικό ηλεκτρικό πεδίο. Το πεδίο χαρακτηρίζεται από μία μεταβλητή, τη διηλεκτρική σταθερά,  $\epsilon$ . Οι βασικές αρχές αυτής της κατηγορίας των μοντέλων πηγάζουν από τις εργασίες των Born [20], Onsager [21] και Kirkwood [22]. Δημοσιεύσεις ανασκόπησης των μοντέλων αυτών διατίθενται από τους Tomasi και Persico [23] και από τους Cramer και Truhlar [24].

Το μοντέλο COSMO (COnductor-like Screening MOdel) όπως αναπτύχθηκε από τους Klamt και Schüürmann [13] αποτελεί μία αποτελεσματικότερη παραλλαγή αυτών των μοντέλων, καθώς αποφεύγει την πολύπλοκη επίλυση της διηλεκτρικής οριακής συνθήκης, μέσω της προσέγγισης των φορτίων πόλωσης του διηλεκτρικού μέσου διαπερατότητας,  $\epsilon$ , με χρήση κλιμακωτών φορτίων πόλωσης ενός αγωγού, όπου ο συντελεστής κλιμάκωσης (scaling factor) είναι [22]:

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 0.5} \quad (4.32)$$

Αντίθετα, τα υπόλοιπα μοντέλα συνεχούς επιδιαλύτωσης υπολογίζουν τα φορτία πόλωσης του διηλεκτρικού μέσου μέσω επίλυσης της ακόλουθης γνωστής από την ηλεκτροστατική εξίσωσης [25, 26]:

$$4\pi\sigma(r) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} n(r)E(r) \quad (4.33)$$

όπου η πυκνότητα φορτίου,  $\sigma$ , σε ένα επιφανειακό σημείο,  $r$ , είναι συνάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon$ , του διανύσματος,  $n$ , και του ολικού ηλεκτρικού πεδίου,  $E$ .

Συνεπώς, στο COSMO μόνο η απλούστερη οριακή συνθήκη του αγωγού εμφανίζεται στις εξισώσεις. Η προσέγγιση του COSMO είναι ακριβής στο όριο της διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon = \infty$ , ενώ για ισχυρούς ηλεκτρολύτες σαν το νερό ( $\epsilon = 80$ ), η ακρίβεια είναι στο όριο του 0.5%. Ακόμα και σε περιπτώσεις διαλυτών χαμηλότερης διαπερατότητας, π.χ.  $\epsilon = 2$ , το COSMO εμφανίζεται να προσεγγίζει τα ακριβή διηλεκτρικά μοντέλα με αποκλίσεις της τάξης του 10% [27].

Εναρκτήριο υπολογιστικό σημείο του μοντέλου COSMO, αλλά και όλων των μοντέλων αυτής της κατηγορίας, αποτελεί η κατασκευή μίας κοιλότητας, μέσα στην οποία τοποθετείται το μόριο (διαλυμένη ουσία), του οποίου η ηλεκτρονιακή πυκνότητα έχει υπολογιστεί μέσω της μεθόδου DFT (ή κάποιας άλλης κβαντοχημικής μεθόδου). Ο καθορισμός του σχήματος και του μεγέθους της κοιλότητας αποτελεί ένα κρίσιμο υπολογιστικό στάδιο. Τα πλέον διαδεδομένα μοντέλα αυτής της κατηγορίας, όπως είναι το PCM (Polarized Continuum Model) και το COSMO που εφαρμόζεται στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιούν επικαλυπτόμενες σφαίρες, οι οποίες προκύπτουν από την ένωση ατομοκεντρικών σφαιρών ακτίνας ίση με την εκάστοτε ατομική ακτίνα van der Waals, αυξημένη κατά 20% [28]. Τέτοιου είδους κοιλότητες έχει αποδειχθεί ότι δίνουν περισσότερο αξιόπιστα αποτελέσματα. Με την κατασκευή της κοιλότητας επιτυγχάνεται μία απλοποίηση του προβλήματος, καθώς οι πυκνότητες φορτίου στον τρισδιάστατο χώρο προβάλλονται πάνω σε μία επιφάνεια και ανάγονται σε επιφανειακές πυκνότητες φορτίου. Η προσέγγιση αυτή μειώνει δραστικά την πολυπλοκότητα και απλοποιεί τον αλγόριθμο σύγκλισης που αναλύεται ακολούθως.

Το περιβάλλον της κοιλότητας με το μόριο στην περίπτωση του COSMO είναι ένας εικονικός αγωγός. Σε ένα τέτοιο περιβάλλον το μόριο της διαλυμένης ουσίας επάγει μία πυκνότητα φορτίου πόλωσης στη διεπιφάνεια μεταξύ του μορίου και του αγωγού, δηλαδή στην μοριακή επιφάνεια – κοιλότητα. Δημιουργεί δηλαδή ένα πεδίο, με το οποίο όμως επίσης αλληλεπιδρά. Ως αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης, η αρχική κατανομή φορτίων του μορίου αλλάζει και προκύπτει μία νέα περισσότερο πολωμένη πυκνότητα φορτίου συγκριτικά με το κενό. Το περιβάλλον του αγωγού έχει την ιδιότητα να αντισταθμίζει τα φορτία της διαλυμένης ουσίας (screening charge). Η ικανοποίηση αυτής της αρχής ενσωματώνεται στον κβαντοχημικό υπολογισμό DFT και μέσω μίας επαναληπτικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας έναν εσωτερικά συνεπή αλγόριθμο (self-consistent algorithm) λαμβάνεται τελικά μία αριστοποιημένη δομή ελάχιστης ενέργειας στον αγωγό με την αντίστοιχη ηλεκτρονιακή πυκνότητα (screening charge density) [29-31]. Στην Εικόνα 4.2 αποδίδεται σχηματικά η παραπάνω προσέγγιση.

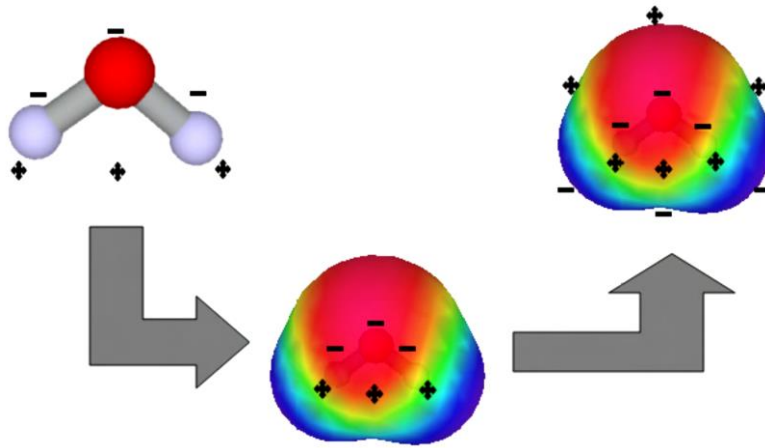
Στην υπολογιστική διαδικασία, την κατασκευή της μοριακής κοιλότητας ακολουθεί η διακριτοποίηση αυτής σε  $m$  μικρά τμήματα (segments) τρίγωνα, πεντάγωνα ή εξάγωνα όπου κάθε τμήμα  $i$  έχει μία σταθερή πυκνότητα φορτίου  $\sigma_i$ , που αντιστοιχεί σε φορτίο πόλωσης:

$$q_i = \alpha_i \sigma_i \quad (4.34)$$

όπου  $\alpha_i$  είναι η επιφάνεια του εκάστοτε τμήματος (segment).

Στη συνέχεια υπολογίζεται ο πίνακας αλληλεπίδρασεων coulomb ( $A$ ) των τμημάτων, ο οποίος είναι συνάρτηση της γεωμετρίας της κοιλότητας και ορίζει το δυναμικό αλληλεπίδρασης των επιφανειακών φορτίων. Για κάθε μία μοριακή πυκνότητα φορτίου, υπολογίζονται τα ιδανικά επαγόμενα φορτία πόλωσης  $q^* = (q_1^*, \dots, q_m^*)$  από την οριακή συνθήκη του μηδενισμού του δυναμικού του αγωγού:

$$\begin{aligned} \Phi^{tot} &= 0 \\ \Phi^{tot} &= \Phi^X + \Phi(q^*) = \Phi^X + Aq^* \end{aligned} \quad (4.35)$$



**Εικόνα 4-2.** Σχηματική απεικόνιση της υπολογιστικής διαδικασίας του μοντέλου COSMO. Στο πάνω αριστερό μέρος της εικόνας το μόριο βρίσκεται στην αρχική του μορφή. Στο ενδιάμεσο στάδιο το μόριο τοποθετείται σε μία κοιλότητα σε περιβάλλον αγωγού. Πάνω δεξιά απεικονίζονται τα αντισταθμιστικά φορτία (screening charges) στην επιφάνεια της κοιλότητας, εξαιτίας της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του μορίου και του μέσου.

όπου  $\Phi^X$  είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό που παράγεται από τη διαλυμένη ουσία X στα  $n$  τμήματα και  $\Phi_{\text{tot}}$  είναι το ολικό δυναμικό στην επιφανειακή κοιλότητα.

Ακολούθως υπολογίζονται τα φορτία πόλωσης  $q$  στον εκάστοτε διαλύτη με σταθερά,  $\epsilon$ , από:

$$q = f(\epsilon)q_i^* \quad (4.36)$$

Αντικαθίστανται τα αρχικά φορτία πόλωσης με τα νέα και συνεχίζεται η επαναληπτική διαδικασία μέχρι την επίτευξη σύγκλισης του αλγορίθμου. Σημειώνεται ότι η διακριτοποίηση της επιφάνειας σε συγκεκριμένο αριθμό τμημάτων όπου κάθε ένα έχει μία σταθερή πυκνότητα φορτίου επιτυγχάνει μία σημαντική απλοποίηση της μαθηματικής επίλυσης του προβλήματος.

Τέλος, μετά την επίλυση της εξίσωσης (4.35) είναι εφικτός ο υπολογισμός της διηλεκτρικής ενέργειας και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος:

$$\begin{aligned} E_S^X &= \Phi^X q = -f(\epsilon)\Phi^X A^{-1}\Phi^X \\ \Delta G_S^X &= \frac{1}{2} E_S^X \end{aligned} \quad (4.37)$$

Συνοψίζοντας, ως αποτέλεσμα της υπολογιστικής διαδικασίας του μοντέλου COSMO σε συνδυασμό με τη κβαντοχημική μέθοδο DFT λαμβάνονται η γεωμετρία, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα φορτίου και η ενέργεια της διαλυμένης ουσίας X, η οποία βρίσκεται σε ένα διηλεκτρικό μέσο με σταθερά,  $\epsilon$  καθώς και η διηλεκτρική ενέργεια αλληλεπίδρασης της διαλυμένης ουσίας με το μέσο. Η ενέργεια αυτή αποτελεί ένα εξαιρετικό μέτρο της πολικότητας των μορίων καθώς συγκεντρώνει όλους τους τρόπους ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης ενός μορίου

με το περιβάλλον του [27].

Τα μοντέλα αυτής της κατηγορίας γενικότερα έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία σε υπολογισμούς σταθερών Henry συστημάτων αέρα/νερού και αέρα/αλκανίων [23, 24] και πρόβλεψη συντελεστών κατανομής [32, 33], αλλά δεν έχουν τη δυναμική γενικής εφαρμογής για περιγραφή της ενεργότητας μορίων σε διαλύτες, καθώς δε μπορούν να προσομοιάσουν μίγματα σε διάφορες θερμοκρασίες και συστάσεις. Ακόμα σημαντικότερο περιορισμό θέτει η θεώρηση της γραμμικής απόκρισης (linear response theory), με τη οποία δεν μπορούν να προσεγγιστούν οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις πολικών μιγμάτων [27].

#### 4.3.4 Το μοντέλο COSMO-RS

Το μοντέλο COSMO-RS (COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents) αποτελεί μία υπολογιστική μέθοδο πρόβλεψης της θερμοδυναμικής ισορροπίας φάσεων υγρών μιγμάτων, που ενσωματώνει θεωρίες κβαντικής χημείας, διηλεκτρικών μοντέλων συνεχούς επιδιαλύτωσης, ηλεκτροστατικών επιφανειακών αλληλεπιδράσεων και στατιστικής θερμοδυναμικής [34].

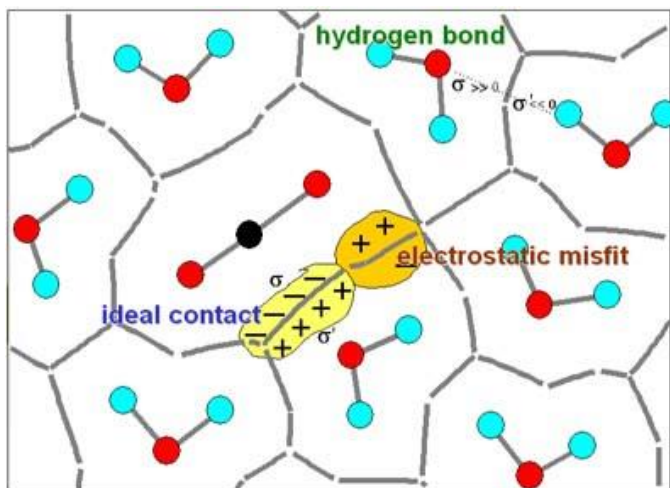
Αναλυτικότερα, χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα κβαντοχημικών υπολογισμών με DFT/COSMO και συγκεκριμένα, την ιδανική πυκνότητα φορτίου πόλωσης,  $\sigma$ , στο εικονικό περιβάλλον ενός υπεραγωγού ( $\epsilon=\infty$ ) ως μία κατάσταση αναφοράς για την επέκταση της προσομοίωσης στους πραγματικούς διαλύτες [27].

Η προσέγγιση της μεθόδου βασίζεται στη θεώρηση ενός υγρού ως ένα σύνολο ιδανικά πολωμένων μορίων σε πολύ κοντινές αποστάσεις. Τα μόρια φέρουν επιφανειακή κατανομή πυκνότητας όπως αυτή προκύπτει από την προσέγγιση υπεραγωγού από τον υπολογισμό COSMO και έχουν γύρω τους το περιβάλλον του υπεραγωγού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4-3. Προκειμένου να προσεγγιστεί η ρεαλιστική εικόνα ενός υγρού μίγματος συμπιέζεται το σύστημα των ιδανικών μορίων έως ότου ληφθεί ένα σύστημα που προσεγγίζει τη σωστή πυκνότητα υγρής φάσης. Με την υπόθεση ότι στα πλαίσια αυτής της διαδικασίας συμπίεσης παραμένει πάντα, έστω ένα απειροελάχιστο, λεπτό φιλμ υπεραγωγού γύρω και μεταξύ των μορίων, διασφαλίζεται η ιδανική, τέλεια πόλωση των μορίων [34].

Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων στον αγωγό, η συμπίεση για την προσέγγιση της πυκνότητας υγρής φάσης δεν θα επιφέρει κάποια διαφοροποίηση στην ενέργεια όσο τα μόρια διατηρούν το αρχικό τους σχήμα και κοιλότητα. Ωστόσο, προκύπτει αναπόφευκτα μία σχετική παραμόρφωση της αρχικής κοιλότητας των μορίων, η οποία θεωρείται ελάσσονος σημασίας, εάν διατηρείται ο ολικός όγκος. Μία τέτοια παραμόρφωση που ικανοποιεί τη συνθήκη διατήρησης του ολικού όγκου, αντιστοιχεί σε μείωση της απόστασης ατόμων-κοιλότητας σε κάποια σημεία του μορίου και αντίστοιχα αύξηση της απόστασης αυτής σε κάποια άλλα σημεία. Ως αποτέλεσμα, η διηλεκτρική ενέργεια αλληλεπίδρασης θα αυξηθεί σε κάποια σημεία, ενώ αντίθετα θα μειωθεί σε κάποια άλλα. Συνολικά, όμως, μπορεί να θεωρηθεί ότι αυτή η παραμόρφωση λόγω της συμπίεσης έχει αμελητέο κόστος στην ενέργεια, υπό την έννοια ότι κατά μέσο όρο, τόσο οι ενέργειες όσο και τα φορτία πόλωσης των



μορίων είναι ίδια όπως στον υπεραγωγό. Δεδομένου, επίσης, ότι οι αρχικές κοιλότητες COSMO προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό τους μοριακούς όγκους στην υγρή φάση, θεωρείται ότι με τη συμπίεση στο όριο της πυκνότητας υγρής φάσης, σχεδόν εξαλείφεται ο υπεραγωγός και λαμβάνεται ένα σύστημα πυκνά στοιβαγμένων μορίων, διαχωριζόμενα με μία λεπτή μεμβράνη ιδιοτήτων υπεραγωγού. Η κατάσταση αυτή αναπαριστάται σχηματικά στην Εικόνα 4-3, όπου οι γκρι γραμμές απεικονίζουν τη λεπτή μεμβράνη υπεραγωγού [28].



**Εικόνα 4-3.** Σχηματική αναπαράσταση επιφανειακών αλληλεπιδράσεων μέσω των πυκνοτήτων φορτίου  $\sigma$  [34].

Παρόλο που το σύστημα τώρα προσεγγίζει ποιοτικά την κατάσταση ενός υγρού, η λεπτή αυτή μεμβράνη αποτελεί ένα τεχνούργημα που πρέπει να αρθεί ώστε να προσεγγιστούν ακόμα περισσότερο οι πραγματικές συνθήκες. Προς τούτο, γίνεται η υπόθεση σταθερών φορτίων και διερευνώνται οι συνέπειες της αφαίρεσης της λεπτής μεμβράνης του υπεραγωγού, σε μία μοριακή επιφάνεια επαφής,  $\alpha_{\text{eff}}$ . Έστω ότι η μέση πυκνότητα φορτίου πόλωσης που προκύπτει από τα δύο γειτονικά μόρια στο μικρό τμήμα της επιφάνειας επαφής είναι  $\sigma$  και  $\sigma'$ . Σε μία τέτοια περίπτωση η καθαρή πυκνότητα φορτίου στην επιφάνεια επαφής είναι  $\sigma + \sigma'$ . Εάν  $\sigma + \sigma' = 0$ , όπως ισχύει για το ένα τμήμα μοριακής επαφής της Εικόνας 4-3 (ideal contact), η επαφή είναι ηλεκτροστατικά ιδανική και η ύπαρξη του υπεραγωγού δε συνεισφέρει στην ηλεκτροστατική πόλωση σε αυτό το τμήμα επαφής, αφού τα δύο μόρια προκαλούν ούτως ή άλλως ιδανική πόλωση το ένα στο άλλο. Συνεπώς, μπορεί να αφαιρεθεί ο υπεραγωγός χωρίς να διαφοροποιείται η ηλεκτροστατική ενέργεια.

Αν και ένα τέτοιο ζεύγος ίσων και αντίθετων φορτίων είναι βέλτιστο ενεργειακά, μία συνθήκη κατάστασης δε θα περιλαμβάνει πιθανότατα τέτοια ιδανική αντιστοιχία, καθώς στην πραγματικότητα θερμικές διακυμάνσεις, στερεο-

χημικές παρεμποδίσεις, ή απλά η μη διαθεσιμότητα κατάλληλου ζεύγους θα επιφέρει μία ηλεκτροστατική δυσαναλογία (electrostatic misfit). Δεδομένου ότι όσο υπάρχει ο υπεραγωγός το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε κάθε επιφανειακό τμήμα είναι μηδέν, με την αφαίρεσή του από ένα επιφανειακό τμήμα, που αντιστοιχεί στη μεταφορά της εκ των δύο πλευρών πυκνότητας  $\sigma + \sigma'$  από το άπειρο σε αυτή την επιφάνεια  $a_{\text{eff}}$  και για την περίπτωση που το  $\sigma + \sigma'$  δεν εκλείπει θα προκύψει μία ηλεκτροστατική ενέργεια (misfit energy):

$$E_{\text{misfit}}(\sigma, \sigma') = \alpha_{\text{eff}} e_{\text{misfit}} = \alpha_{\text{eff}} \frac{a'}{2} (\sigma + \sigma')^2 \quad (4.38)$$

όπου  $e_{\text{misfit}}$  είναι η ενέργεια ανά επιφάνεια επαφής και  $a'$  είναι μία προσαρμόσιμη σε πειραματικά δεδομένα παράμετρος.

Όσον αφορά στους δεσμούς υδρογόνου, οι αλληλεπιδράσεις αυτές καλύπτονται σε ένα μεγάλο βαθμό από τις ηλεκτροστατικές. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να παραμετροποιηθεί η επιπλέον ενέργεια που προκύπτει από την αλληλοδιδείσδυση των ατομικών ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων. Η ενέργεια αυτή υπεισέρχεται στο υπολογιστικό μοντέλο μόνο στην περίπτωση έντονα πολικών και αντίθετης πολικότητας τμημάτων που βρίσκονται σε επαφή, όπως φαίνεται στο αντίστοιχο τμήμα της Εικόνας 4-3 (hydrogen bond). Όσο περισσότερο πολικές (έντονα αρνητικές και έντονα θετικές) είναι οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συνεισφορά της ενέργειας δεσμού υδρογόνου, η οποία προσεγγίζεται με την εξίσωση:

$$E_{\text{hb}}(\sigma, \sigma') = \alpha_{\text{eff}} e_{\text{hb}} = \alpha_{\text{eff}} c_{\text{hb}} \min(0, \min(\sigma, \sigma') + \sigma_{\text{hb}}) \max(0, \max(0, \max(\sigma, \sigma') - \sigma_{\text{hb}})) \quad (4.39)$$

Στην παραπάνω εξίσωση ο όρος  $\min(\sigma, \sigma')$  δηλώνει το πιο αρνητικό φορτίο  $\sigma$  που αντιστοιχεί στο πιο ηλεκτροθετικό μέρος της επαφής (τα  $\sigma$  έχουν αντίθετο πρόσημο από την κλασική πολικότητα) και θα δράσει ως δότης δεσμών υδρογόνου. Μόνο εάν αυτός ο δότης είναι πολικότερος από ένα συγκεκριμένο όριο, εάν δηλαδή η τιμή του  $\sigma$  είναι πιο αρνητική από τον όρο  $\sigma_{\text{hb}}$  της εξίσωσης, θα μπορεί να αποτελέσει δότη δεσμών υδρογόνου. Αντίστοιχα, το έτερο φορτίο, το πιο ηλεκτραρνητικό με την πιο θετική τιμή  $\sigma$  ( $\max(\sigma, \sigma')$ ) πρέπει να ξεπερνά το ίδιο όριο (ίδια τιμή του  $\sigma_{\text{hb}}$  με αντίθετο πρόσημο) ώστε να δρα ως δέκτης δεσμών υδρογόνου. Συνεπώς, ο όρος  $\sigma_{\text{hb}}$  αποτελεί μία οριακή τιμή για την αξιολόγηση της εφαρμογής ή μη της εξίσωσης (4.39) για τον συνυπολογισμό δεσμού υδρογόνου στο εκάστοτε επιφανειακό τμήμα. Ο όρος  $c_{\text{hb}}$  της εξίσωσης είναι ένας συντελεστής ισχύος. Και οι δύο αυτές παράμετροι είναι προσαρμόσιμες σε πειραματικά δεδομένα.

Τέλος οι αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ των επιφανειακών τμημάτων λαμβάνονται υπόψη μέσω της εξίσωσης:

$$E_{\text{vdW}}(\sigma, \sigma') = \alpha_{\text{eff}} \tau(e, e')_{\text{vdW}} \approx \alpha_{\text{eff}} (\tau(e)_{\text{vdW}} \tau(e')_{\text{vdW}}) \quad (4.40)$$

όπου  $\tau_{\text{vdW}}(e)$  είναι προσαρμόσιμες παράμετροι συγκεκριμένες για κάθε στοιχείο ή για συνδυασμούς στοιχείων και  $e$  είναι μία επιφανειακή παράμετρος για κάθε τμήμα (segment) που αντιστοιχεί στο εκάστοτε άτομο που συμμετέχει στο εκάστοτε τμήμα. Για κάποιους συνδυασμούς στοιχείων εφαρμόζεται το δεύτερο

απλοποιημένο σκέλος της εξίσωσης, όπου πρακτικά η ενέργεια van der Waals ισούται με το άθροισμα των συνεισφορών των στοιχείων ενώ για κάποιους συνδυασμούς στοιχείων διατίθενται συγκεκριμένες εκφράσεις υπολογισμού [34].

Παρατηρείται ότι για τον υπολογισμό των επιφανειακών ενεργειών αλληλεπίδρασης η μέση επιφανειακή πυκνότητα φορτίου,  $\sigma$ , κατέχει καίριο ρόλο και αποτελεί το μοναδικό δεδομένο εισόδου που απαιτεί το μοντέλο COSMO-RS για την εφαρμογή του. Η πυκνότητα φορτίου που λαμβάνεται από το COSMO για κάθε επιφανειακό τμήμα  $q_i/a_i$  (Εξίσωση 4.34) θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και στο μοντέλο COSMO-RS. Ωστόσο, η επιφάνεια του κάθε τμήματος στο μοντέλο COSMO κυμαίνεται από  $5E-05 \text{ nm}^2$  έως  $5E-03 \text{ nm}^2$ , ενώ στο μοντέλο COSMO-RS η επιφάνεια επαφής δύο γειτονικών επιφανειακών τμημάτων,  $a_{\text{eff}}$ , διαφέρει από αυτή του COSMO, είναι μεγαλύτερη (της τάξης του  $0.07 \text{ nm}^2$ ) ώστε να διασφαλίζεται η συνθήκη των ανεξάρτητων ζευγών τμημάτων που βρίσκονται κάθε φορά σε επαφή. Έτσι, οι τιμές φορτίου που χρησιμοποιούνται στο COSMO-RS προκύπτουν από υπολογισμό μέσης τιμής των πυκνοτήτων φορτίου του μοντέλου COSMO στη μεγαλύτερη επιφάνεια  $a_{\text{eff}}$  [14]:

$$\sigma_i = \frac{\sum_j \frac{q_j}{a_j + a_{\text{eff}}} \exp\left(\frac{-d_{ij}^2}{r_{\text{eff}}^2}\right)}{\sum_j \frac{a_j}{a_j + a_{\text{eff}}} \exp\left(\frac{-d_{ij}^2}{r_{\text{eff}}^2}\right)} \quad (4.41)$$

όπου  $a_{\text{eff}}$  είναι η νέα επιφάνεια επαφής που προκύπτει από ακτίνα  $r_{\text{eff}}$ , ο δείκτης  $j$  αντιστοιχεί στα αρχικά επιφανειακά τμήματα και φορτία του COSMO υπολογισμού που συνεισφέρουν στο φορτίο  $\sigma_i$  της νέας επιφάνειας του COSMO-RS και των νέων επιφανειακών τμημάτων  $i$  και  $d_{ij}$  είναι η απόσταση μεταξύ δύο επιφανειακών τμημάτων  $i$  και  $j$ .

Έχοντας ορίσει τους διάφορους ενεργειακούς όρους αλληλεπίδρασης, επόμενο υπολογιστικό βήμα αποτελεί η εφαρμογή στατιστικής θερμοδυναμικής για τη μετάβαση από τις μικροσκοπικές αλληλεπιδράσεις φορτίων μοριακών επιφανειών σε μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες υγρών μιγμάτων. Μία ακριβής επίλυση του θερμοδυναμικού προβλήματος απαιτεί τη θεώρηση ενός εκτενούς δείγματος όλων των πιθανών διευθετήσεων των μορίων στο σύστημα, σταθμίζοντας τη συνεισφορά κάθε διευθέτησης μέσω συντελεστή Boltzmann. Αυτή η άμεση προσέγγιση εφαρμόζεται στους υπολογισμούς μοριακής δυναμικής (molecular dynamics) και στις μεθόδους Monte Carlo, ωστόσο είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα επίλυση και απαιτεί συμβιβασμούς σχετικά με το θεωρούμενο δείγμα χωρικών διευθετήσεων. Το μοντέλο COSMO-RS ακολουθεί μία εναλλακτική προσέγγιση, αυτή των ανεξάρτητων ζευγών αλληλεπιδρώντων επιφανειακών τμημάτων, έναντι των αλληλεπιδρώντων μορίων. Με αυτή την προσέγγιση να μην αγνοούνται στερεοχημικές πληροφορίες, όπως ακριβώς και στο μοντέλο UNIFAC, αλλά απλοποιείται σημαντικά η πολυπλοκότητα του προβλήματος και παρέχεται η δυνατότητα γρήγορων αλλά και με ακρίβεια επιλύσεων [28].

Βάσει αυτής της θεώρησης, το σύνολο των επιφανειακών τμημάτων που χαρακτηρίζει ένα υγρό σύστημα  $S$  περιγράφεται επαρκώς από μία συνάρτηση πιθανότητας κατανομής φορτίου, η οποία περιγράφει την πιθανότητα μία

ποσότητα επιφάνειας του συνόλου να έχει πυκνότητα φορτίου πόλωσης  $\sigma$ . Αυτή η συνάρτηση ονομάζεται  $\sigma$ -profile,  $\rho_S(\sigma)$  [25]:

$$\rho_S(\sigma) = \sum_{i \in S} X_i p^{X_i}(\sigma) \quad (4.42)$$

όπου  $\rho_S(\sigma)$  είναι το  $\sigma$ -profile όλου του μίγματος,  $X_i$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $X$  και  $p^{X_i}(\sigma)$  είναι το  $\sigma$ -profile του συστατικού  $X$ :

$$p^{X_i}(\sigma) = \frac{n_i(\sigma)}{n_i} = \frac{A_i(\sigma)}{A_i} \quad (4.43)$$

όπου  $n_i(\sigma)$  είναι ο αριθμός των τμημάτων με επιφανειακή πυκνότητα φορτίου  $\sigma$ , το  $A_i(\sigma)$  αντιπροσωπεύει το σύνολο της επιφάνειας των τμημάτων που έχει πυκνότητα φορτίου  $\sigma$  και το  $A_i$  αντιστοιχεί στην ολική επιφάνεια του μορίου.

Το χημικό δυναμικό ενός επιφανειακού τμήματος με πυκνότητα φορτίου  $\sigma$  στο σύνολο που περιγράφεται από την συνάρτηση κατανομής  $\rho_S(\sigma)$  προσδιορίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$\mu_S(\sigma) = -kT \ln \left[ \int \rho_S(\sigma') \exp\left(-\frac{E_{\text{int}}(\sigma, \sigma') - \mu_S(\sigma')}{kT}\right) d\sigma' \right] \quad (4.44)$$

όπου  $k$  είναι η σταθερά Boltzmann,  $T$  η θερμοκρασία του συστήματος,  $E_{\text{int}}$  το άθροισμα των συνεισφορών των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων. Το  $\mu_S(\sigma)$  αποτελεί μέτρο της συγγένειας-έλξης του συστήματος  $S$  με μία επιφάνεια πολικότητας  $\sigma$ , είναι χαρακτηριστική συνάρτηση κάθε συστήματος και λέγεται  $\sigma$ -potential. Η εξίσωση (4.44) είναι πεπλεγμένης μορφής και για την επίλυσή της απαιτείται επαναληπτική διαδικασία [27].

Το χημικό δυναμικό (η μερική μολαρική ελεύθερη ενέργεια Gibbs) ενός συστατικού  $X_i$  στο σύστημα  $S$  είναι πλέον άμεσα διαθέσιμο από την ολοκλήρωση του  $\sigma$ -potential στην επιφάνεια του  $X_i$ :

$$\mu_S^{X_i} = \mu_{C,S}^{X_i} + \int p^{X_i}(\sigma) \mu_S(\sigma) d\sigma \quad (4.45)$$

όπου  $\mu_{C,S}^{X_i}$  είναι η συνδυαστική συνεισφορά στο χημικό δυναμικό που λαμβάνει υπόψη τις διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων. Για τον υπολογισμό αυτού του συνδυαστικού όρου έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες εκφράσεις, η κλασική έκφραση Staverman-Guggenheim που χρησιμοποιείται και στα μοντέλα συνεισφοράς ομάδων (UNIFAC) αποτελεί την πλέον κοινή. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται στο COSMO-RS μία νέα έκφραση [34]:

$$\mu_{C,S}^{X_i} = RT \left[ \lambda_0 \ln r_i + \lambda_1 \left( 1 - \frac{r_i}{\bar{r}} - \ln \bar{r} \right) + \lambda_2 \left( 1 - \frac{q_i}{\bar{q}} - \ln \bar{q} \right) \right] \quad (4.46)$$

όπου  $r_i$  και  $q_i$  είναι ο όγκος και η επιφάνεια του συστατικού  $i$ , αντίστοιχα και  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  και  $\lambda_2$  είναι προσαρμόσιμες σε πειραματικά δεδομένα παράμετροι. Ο ολικός όγκος και η ολική επιφάνεια όλων των συστατικών του μίγματος είναι:

$$\bar{r} = \sum_i x_i r_i \quad (4.47)$$

$$\bar{q} = \sum_i x_i q_i \quad (4.48)$$

Από το χημικό δυναμικό υπολογίζεται, τέλος, ο συντελεστής ενεργότητας του συστατικού X στο σύστημα S μέσω της εξίσωσης:

$$\gamma_S^X = \exp\left(\frac{\mu_S^X - \mu_X^X}{RT}\right) \quad (4.49)$$

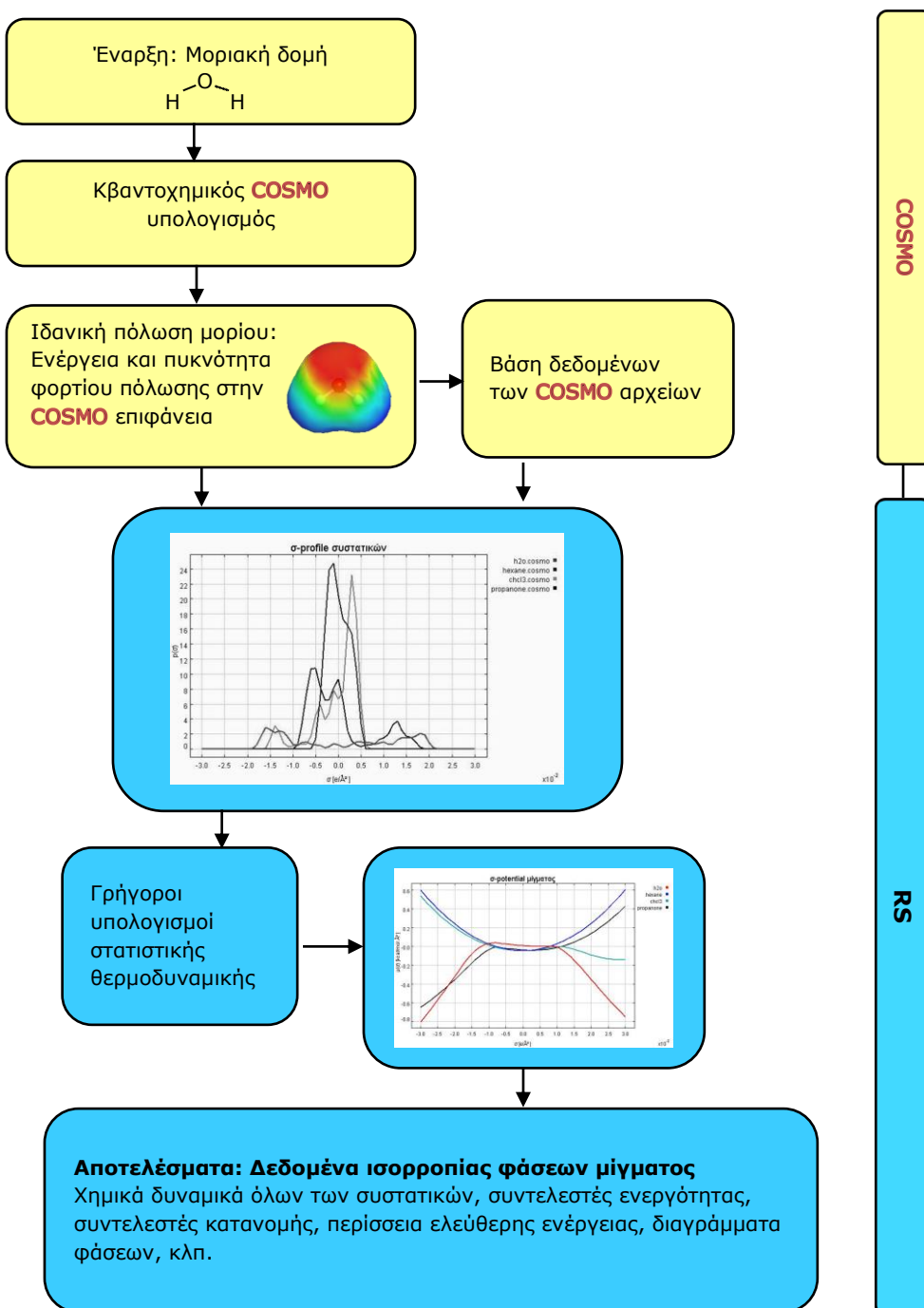
όπου  $\mu_S^X$  είναι το χημικό δυναμικό ενός συστατικού  $X_i$  στο σύστημα S και  $\mu_X^X$  είναι το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού  $X_i$ .

Το σύνολο των εξισώσεων που παρατέθηκαν αποτελεί ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας οποιασδήποτε διαλυμένης ουσίας σε οποιοδήποτε διαλύτη ή μίγμα διαλυτών. Παρατηρείται ότι οι παραπάνω εξισώσεις για τις ενεργειακές αλληλεπιδράσεις περιέχουν πέντε (5) γενικές προσαρμόσιμες παραμέτρους: την παράμετρο αλληλεπίδρασης  $a'$ , τη δραστική επιφάνεια επαφής  $a_{\text{eff}}$ , την ισχύ του δεσμού υδρογόνου  $c_{\text{hb}}$ , το όριο για ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου  $s_{\text{hb}}$ , και την vdW παράμετρο αλληλεπίδρασης, που είναι συγκεκριμένη για κάθε στοιχείο,  $\tau(e)_{\text{vdw}}$ . Για να ληφθεί υπόψη θερμοκρασιακή εξάρτηση των  $E_{\text{HB}}$  και  $E_{\text{vdw}}$ , εισάγονται θερμοκρασιακά εξαρτώμενοι όροι, κάθε ένας με μία προσαρμόσιμη παράμετρο. Τρεις επιπρόσθετες παράμετροι προκύπτουν από το συνδυαστικό όρο του χημικού δυναμικού. Ο αριθμός των παραμέτρων, λοιπόν, που προσδιορίζονται από συσχέτιση πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο COSMO-RS είναι μικρός, ιδιαίτερα εάν συγκριθεί με τον τεράστιο αριθμό δεδομένων που απαιτεί το μοντέλο UNIFAC, και η παραμετροποίηση μέσω της συσχέτισης είναι καθολική. Αυτό είναι και ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του COSMO-RS, αφού με αυτές τις λίγες παραμέτρους γενικής εφαρμογής, ουσιαστικά το μοντέλο δεν εξαρτάται από πειραματικά δεδομένα και μπορεί να εφαρμοστεί για οποιοδήποτε σύστημα χωρίς περιορισμούς.

Οι τιμές των παραμέτρων αυτών προκύπτουν από συσχέτιση μίας μεγάλης βάσης ποικίλων πειραματικών δεδομένων (6000 πειραματικά σημεία φυσικοχημικών δεδομένων για 800 μικρά μόρια αποτελούμενα από τα στοιχεία H, C, N, O, F, Cl, Br, I και S). Το σύνολο των δεδομένων αποτελείται από συντελεστές κατανομής  $\log P$  (S-H<sub>2</sub>O), όπου S=οκτανόλη, βενζόλιο, εξάνιο, CCl<sub>4</sub>, αιθέρας και οξικός αιθυλεστέρας, θερμοκρασιακά εξαρτώμενες τάσεις ατμών, σταθερές Henry και συντελεστές ενεργότητας σε άπειρη αραίωση [28].

Τονίζεται ότι το μοντέλο COSMO-RS αποτελεί ένα εμπορικό λογισμικό και η εταιρεία παροχής (Cosmologic GmbH & Co) δεν έχει δημοσιοποιήσει την αναλυτική βάση δεδομένων, ούτε τις τιμές των τελικών παραμέτρων. Επίσης, σχεδόν ετησίως εμπλουτίζεται η βάση δεδομένων και επαναπροσδιορίζονται αυτές οι παράμετροι για αυτό το λόγο σε κάθε παρουσίαση αποτελεσμάτων είναι απαραίτητη η αναφορά της χρησιμοποιούμενης έκδοσης του λογισμικού.

Συνοψίζοντας, η υπολογιστική προσέγγιση COSMO-RS αποτελείται από το συνδυασμό δύο υπολογιστικών σταδίων. Το πρώτο στάδιο αφορά σε ένα κβαντοχημικό υπολογισμό DFT/COSMO που διεξάγεται μία φορά για κάθε ένα συστατικό του εκάστοτε συστήματος και το δεύτερο αφορά σε υπολογισμούς στατιστικής θερμοδυναμικής όπου χρησιμοποιούνται τα αποτελέσματα του πρώτου σταδίου. Συνοπτικά η προσέγγιση παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 4-4.

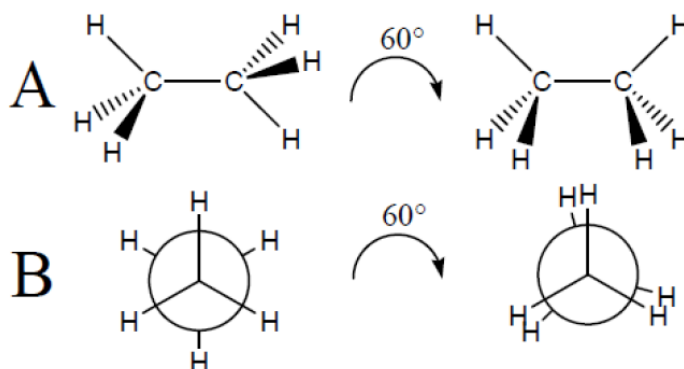


Εικόνα 4-4. Σχηματική απεικόνιση υπολογιστικής διαδικασίας του μοντέλου COSMO-RS.

### 4.3.5 Ανάλυση διαμορφώσεων

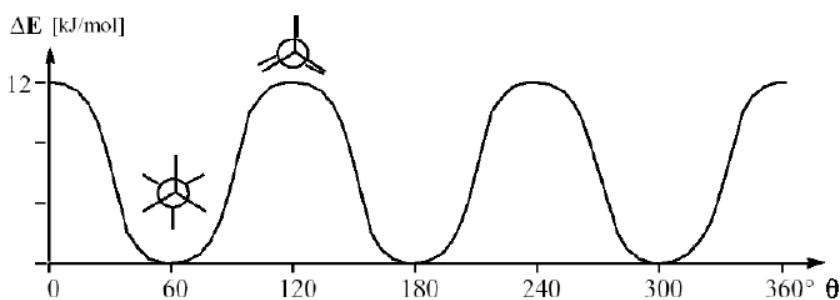
Ο τρισδιάστατος σχεδιασμός των μοριακών δομών των συστατικών ενός μίγματος είναι το εναρκτήριο σημείο της υπολογιστικής διαδικασίας του μοντέλου COSMO-RS. Ωστόσο, τα μόρια μίας ένωσης μπορούν να απαντηθούν στη φύση με πολλές διαφορετικές στερεοχημικές διαμορφώσεις, οι οποίες για τις περισσότερες ενώσεις δεν είναι γνωστές. Οι διαμορφώσεις είναι οι τρισδιάστατες διευθετήσεις μοριακών δομών, οι οποίες αλληλοταυτίζονται με περιστροφή γύρω από απλούς δεσμούς [35]. Μία αλλαγή στην τρισδιάστατη δομή ενός μορίου επιφέρει και αλλαγή στην ενέργεια και στην κατανομή των φορτίων του, ως αποτέλεσμα αλλαγής των αποστάσεων άρα και των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων των ατόμων του μορίου. Ένα μόριο έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να απαντηθεί στις ενεργειακά χαμηλότερες διαμορφώσεις του, εκτός εάν αποκτήσει από το περιβάλλον ενέργεια που το ωθήσει να μεταβεί σε ανώτερες ενεργειακά διαμορφώσεις [36]. Επομένως στους τελικούς θερμοδυναμικούς υπολογισμούς με το COSMO-RS είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη τόσο οι διάφορες σταθερές διαμορφώσεις των μελετώμενων ενώσεων, όσο και η πιθανότητα παρουσίας της εκάστοτε διαμόρφωσης στο μίγμα.

Ο σχηματισμός διαμορφώσεων αναλύεται μέσω παραδείγματος για το μόριο του αιθανίου. Στην Εικόνα 4-5 παρουσιάζονται οι δύο ακραίες ως προς τη δυναμική ενέργεια διαμορφώσεις του μορίου του αιθανίου. Σύμφωνα με τις απεικονίσεις A και B, η δομή του αιθανίου αριστερά εμφανίζει μέγιστη απόσταση μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου, η οποία οδηγεί σε ελάχιστη δυναμική ενέργεια. Αντίθετα, στη δομή του μορίου δεξιά, τα άτομα του υδρογόνου εμφανίζονται να παρατάσσονται στην ίδια περίπου νοητή γραμμή, διάταξη που επιφέρει αυξημένη απώθηση των ίδιων φορτίων και οδηγεί κατά συνέπεια σε μέγιστη δυναμική ενέργεια. Τα δύο ενεργειακά επίπεδα – ελάχιστο και μέγιστο – λαμβάνονται μετά από περιστροφή  $60^\circ$  ενός μεθυλίου γύρω από τον απλό δεσμό C-C.



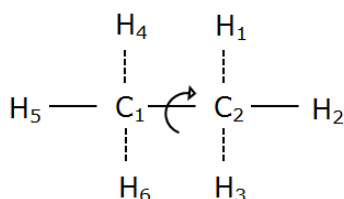
**Εικόνα 4-5.** Διαμορφώσεις ελάχιστης ενέργειας (αριστερά) και μέγιστης ενέργειας (δεξιά) μορίου αιθανίου.

Η αναζήτηση διαμορφώσεων αποσκοπεί στην ανεύρεση όλων των πιθανών σταθερών διαμορφώσεων ελάχιστης ενέργειας ενός μορίου. Με βάση μία αρχική διαμόρφωση και με συνεχείς μεταβολές της γεωμετρίας αποσκοπείται ο εντοπισμός των σταθερών δομών ελάχιστης ενέργειας [26]. Για το αιθάνιο, το οποίο έχει ένα μονό δεσμό C-C υπάρχουν τρεις σταθερές διαμορφώσεις ελάχιστης ενέργειας, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4-1 που παρουσιάζεται το δυναμικό της ενέργειας του μορίου συναρτήσει όλων των μοιρών περιστροφής.

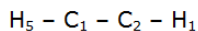
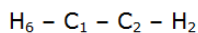
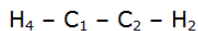
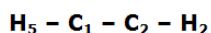


**Διάγραμμα 4-1.** Διάγραμμα σχετικής ενέργειας μορίου αιθανίου συναρτήσει της τιμής της γωνίας περιστροφής (διδέρη γωνία).

Οι τρεις διαφορετικές δομές ως προς τη γωνία περιστροφής αποτελούν τρία τοπικά ελάχιστα και δεδομένου ότι έχουν την ίδια χαμηλότερη ενέργεια είναι και ολικά ελάχιστα. Ο εντοπισμός όλων των διαμορφώσεων για το μόριο του αιθανίου είναι εφικτός καθώς διαθέτει μόνο ένα απλό δεσμό γύρω από τον οποίο μπορεί να περιστραφούν τα μεθύλια, δηλαδή ορίζεται μόνο μία διεδρη γωνία. Ως διεδρη γωνία ορίζεται η γωνία που σχηματίζουν τρεις δεσμοί σε σειρά ή άλλως τέσσερα άτομα σε σειρά. Όταν αλλάζει η τιμή μίας διεδρης γωνίας το μόριο περιστρέφεται γύρω από το μεσαίο δεσμό. Στην Εικόνα 4-6 σημαίνεται η διεδρη γωνία του μορίου του αιθανίου.



**Ισοδύναμοι ορισμοί διεδρης γωνίας**



.....

**Εικόνα 4-6.** Διεδρη γωνία μορίου αιθανίου (οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν εναλλακτικούς ισοδύναμους δεσμούς επιλογής).

Ο αριθμός των διαφορετικών σταθερών διαμορφώσεων αυξάνεται εκθετικά με τον αριθμό των διεδρων γωνιών ενός μορίου. Για παράδειγμα, το προπάνιο με δύο διεδρες γωνίες εμφανίζει εννέα ελάχιστης ενέργειας διαμορφώσεις, ενώ ο



αριθμός των διαμορφώσεων φτάνει τις 243 για το κανονικό εξάνιο που έχει 5 διέδρες γωνίες. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις είναι δύσκολος ο σίγουρος προσδιορισμός ενός ολικού ελάχιστου και ανευρίσκονται πολλά τοπικά ελάχιστα σε διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα. Το πρόβλημα γίνεται πολυπλοκότερο εάν ληφθεί υπόψη ότι οι διαμορφώσεις εξαρτώνται επίσης από το περιβάλλον (π.χ. πολικότητα διαλύτη) και από τη θερμοκρασία.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερή η δυσκολία του προσδιορισμού των διαμορφώσεων μεγαλύτερων και πολυπλοκότερων μορίων. Η επίλυση ενός τέτοιου προβλήματος σε πολλές περιπτώσεις καθίσταται ανέφικτη ή τουλάχιστον εξαιρετικά χρονοβόρα. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί αλγόριθμοι που προσφέρουν συστηματικές μεθόδους για την ανεύρεση των διαμορφώσεων μίας ένωσης. Αναλυτικές βιβλιογραφίες επισκόπησης των μεθόδων αυτών διατίθενται από τους Howard και Kollman [37] και Meza και Martinez [38].

Το μοντέλο COSMO-RS παρέχει τη δυνατότητα θερμοδυναμικών υπολογισμών λαμβάνοντας υπόψη τις διάφορες διαμορφώσεις των συστατικών με την πιθανότητα εμφάνισής τους στο μίγμα μέσω της ακόλουθης εξίσωσης κατανομής Boltzmann μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής ελεύθερης ενέργειας ( $G_S^{X_i} = E_{COSMO}^{X_i} + \mu_S^{X_i}$ ) [34]:

$$\pi_S^{X_i} = \frac{\omega^{X_i} \exp\left\{-\frac{E_{COSMO}^{X_i} + \mu_S^{X_i}}{kT}\right\}}{\sum_j \omega^{X_j} \exp\left\{-\frac{E_{COSMO}^{X_j} + \mu_S^{X_j}}{kT}\right\}} \quad (4.50)$$

όπου  $\omega^{X_i}$  είναι ένας συντελεστής συμμετρίας που αντιστοιχεί στον αριθμό διαμορφώσεων που έχουν ίδια σ-profile,  $E_{COSMO}^{X_i}$  είναι η ενέργεια COSMO κάθε διαμόρφωσης, και  $\mu_S^{X_i}$  είναι το χημικό δυναμικό κάθε διαμόρφωσης j στο μίγμα.

Μέσω της παραπάνω προσέγγισης κάθε μόριο-συστατικό του συστήματος αντιπροσωπεύεται ως μίγμα των ενεργειακά σταθερών διαμορφώσεων του (εάν και εφόσον έχει). Από την εξίσωση (4.50) παρατηρείται ότι το χημικό δυναμικό εξαρτάται από τον πληθυσμό των διαμορφώσεων και η επίλυση της εξίσωσης απαιτεί επαναληπτική διαδικασία, επιπρόσθετη στον αλγόριθμο του μοντέλου COSMO-RS. Το στάδιο του προσδιορισμού των διαμορφώσεων προηγείται της υπολογιστικής διαδικασίας του μοντέλου COSMO-RS που αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο επιφέροντας όχι μόνο σημαντική αύξηση του συνολικού υπολογιστικού κόστους, αλλά και σημαντική επίδραση στην ποιότητα του τελικού αποτελέσματος, όπως θα παρουσιαστεί στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων (Κεφάλαιο 7°).

### 4.3.6 Θεώρηση ιοντικών υγρών με το μοντέλο COSMO-RS

Σε αντίθεση με τους κλασικούς διαλύτες, ένα ιοντικό υγρό μπορεί να περιγραφεί είτε ως ένα συστατικό είτε ως ένα μίγμα ιόντων. Ενώ από πειραματικής σκοπιάς οι δύο περιγραφές επηρεάζουν μόνο τον ορισμό του μοριακού κλάσματος, σε ατομιστική κλίμακα αντικατοπτρίζουν μία διαφορετική χημεία. Γενικά, τα ιόντα σε ένα ιοντικό υγρό μπορούν να σχηματίζουν ζεύγη ιόντων ή να βρίσκονται ως ξεχωριστά ιόντα. Μεταξύ αυτών των δύο ορίων σχηματισμοί συμπλεγμάτων ή άλλου είδους συσσωματωμάτων είναι, επίσης, πιθανοί. Μέχρι στιγμής έχουν χρησιμοποιηθεί τρεις περιγραφές για υπολογισμούς ιοντικών υγρών με το μοντέλο COSMO-RS, οι οποίες απεικονίζονται στην Εικόνα 4-7 και αναλύονται ακολούθως [30]:

α) *Ζεύγος ιόντων*: τόσο ο κβαντοχημικός υπολογισμός όσο και ο προσδιορισμός των σταθερών διαμορφώσεων διεξάγεται για το ζεύγος κατιόντος-ανιόντος. Το βασικό μειονέκτημα της προσέγγισης αυτής είναι ότι το ζεύγος ιόντων αποτελεί μόνο ένα στιγμιότυπο των αλληλεπιδράσεων κατιόντος-ανιόντος και ο υπολογισμός όλων των διαμορφώσεων ενός ζεύγους, λαμβάνοντας υπόψη όλους τους τρόπους αλληλεπίδρασης, καθίσταται πρακτικά εξαιρετικά δύσκολος και χρονοβόρος.

β) *Ηλεκτρικά ουδέτερο μίγμα*: ο κβαντοχημικός υπολογισμός διεξάγεται ξεχωριστά για κάθε ιόν και ακολούθως θεωρούνται ως ένα ηλεκτρικά ουδέτερο μίγμα στους υπολογισμούς COSMO-RS. Δηλαδή, η αναλογία γραμμομοριακού κλάσματος αντικατοπτρίζει τη στοιχειομετρία του ιοντικού υγρού σε οποιαδήποτε σύνθεση του μίγματος. Αυτό έχει συνέπεια τη διαφοροποίηση μεταξύ του γραμμομοριακού κλάσματος που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς και αυτού που μετράται πειραματικά, όπου το ιοντικό υγρό θεωρείται ως ένα συστατικό. Για παράδειγμα, σε πειραματικό επίπεδο ένα μίγμα ενός ιοντικού υγρού και μίας διαλυμένης ουσίας είναι ένα δυαδικό μίγμα, ενώ σε υπολογιστικό επίπεδο θεωρείται ως τριαδικό μίγμα (διαλυμένη ουσία, κατιόν, ανιόν). Ως εκ τούτου, για να είναι συγκρίσιμες οι υπολογισμένες και πειραματικές ιδιότητες που εξαρτώνται από το μοριακό κλάσμα (π.χ. συντελεστής ενεργότητας) απαιτείται η εφαρμογή μίας εξίσωσης μετατροπής στα υπολογιστικά αποτελέσματα. Η εξίσωση μετατροπής για συντελεστή ενεργότητας μίας διαλυμένης ουσίας X από τριαδικό μίγμα (*ternary*) σε δυαδικό μίγμα (*binary*) είναι:

$$\gamma_X^{binary} = \gamma_X^{ternary} (x_X^{ternary} + x_{ion}^{ternary}) \quad (4.51)$$

Αντίστοιχα, για τη μετατροπή μοριακού κλάσματος από τριαδικό μίγμα σε δυαδικό εφαρμόζεται η εξίσωση:

$$x_X^{ternary} \gamma_X^{ternary} = \frac{x_X^{ternary}}{x_X^{ternary} + x_{ion}^{ternary}} \gamma_X^{binary} \quad (4.52)$$

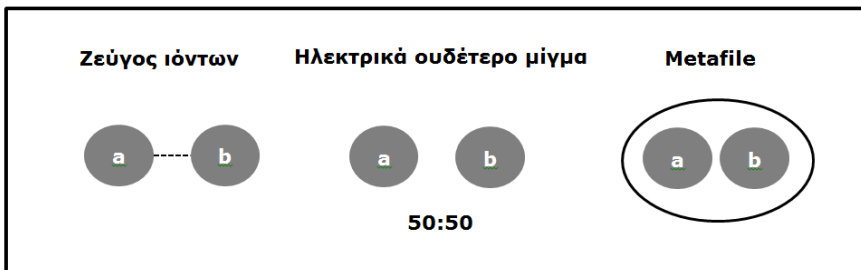
όπου  $\gamma$  ο συντελεστής ενεργότητας και  $x$  το γραμμομοριακό κλάσμα. Για μίγματα περισσότερων συστατικών η μετατροπή γίνεται αντίστοιχα.

Η προσέγγιση αυτή έχει δύο βασικά πλεονεκτήματα. Αφενός απλοποιείται σημαντικά το πρόβλημα της ανάλυσης διαμορφώσεων αφού διεξάγεται πλέον για

κάθε ένα ιόν χωριστά. Αφετέρου εξοικονομείται σημαντικός υπολογιστικός χρόνος. Δεδομένου ότι ο χρονοβόρος κβαντοχημικός υπολογισμός γίνεται για κάθε ιόν ξεχωριστά, με διάφορους συνδυασμούς των ήδη υπολογισμένων ιόντων είναι εφικτοί οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί για περισσότερα ιοντικά υγρά. Επίσης η θεώρηση αυτή των δύο ξεχωριστών ιόντων με τις διάφορες στερεοχημικές διαμορφώσεις τους που λαμβάνονται υπόψη και που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με όλα τα είδη των δυνάμεων (ηλεκτροστατικές, van der Waals και δεσμούς υδρογόνου) είναι πιο κοντά στην πραγματικότητα.

γ) *Metafile*: ο κβαντοχημικός υπολογισμός διεξάγεται ξεχωριστά για κάθε ιόν, αλλά στους υπολογισμούς COSMO-RS το ιοντικό υγρό περιγράφεται ως ένα συστατικό μέσω άθροισης επιφάνειας, όγκου και σ-profile των ιόντων. Τεχνικά, τα ξεχωριστά COSMO αποτελέσματα για κάθε ιόν συνδυάζονται σε ένα αρχείο, το λεγόμενο «metafile». Συγκριτικά με την προσέγγιση του ηλεκτρικά ουδέτερου μίγματος, η μόνη διαφορά έγκειται στον υπολογισμό του συνδυαστικού όρου (combinatorial term), όπου στην περίπτωση αυτή υπολογίζεται για το συνολικό ιοντικό υγρό.

Στους υπολογισμούς της παρούσας διατριβής ακολουθείται η προσέγγιση του ηλεκτρικά ουδέτερου μίγματος των ξεχωριστών ιόντων ως πλέον ενδεδειγμένη. Αναλυτικότερες πληροφορίες για τις ανωτέρω θεωρήσεις και συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων τους διατίθενται στη μελέτη του Diedenhofen και συνεργατών [30].



**Εικόνα 4-7.** Σχηματική περιγραφή των πιθανών τρόπων θεώρησης των ιοντικών υγρών στο μοντέλο COSMO-RS.

## Βιβλιογραφία

- [1] G.M. Wilson, Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, *Journal of the American Chemical Society*, 86 (1964) 127-130.
- [2] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *Aiche J*, 14 (1968) 135-144.
- [3] H. Renon, J.M. Prausnitz, Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess Gibbs Energies of Strongly Nonideal Liquid Mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 8 (1969) 413-419.
- [4] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *Aiche J*, 21 (1975) 116-128.
- [5] A. Fredenslund, R.L. Jones and J.M. Prausnitz, Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures, *AIChE Journal*, 21 (1975), 1086.
- [6] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*, John Wiley and Sons, New York, 1968.
- [7] Κ. Μαγουλάς. Ε. Βουτσάς, *Ειδικά Κεφάλαια Θερμοδυναμικής*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2003.
- [8] W. Heisenberg, Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen, *Z. Physik*, 33 (1925) 879-893.
- [9] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem I, *Annalen der Physik*, 79 (1926) 361-376.
- [10] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys Rev A*, 38 (1988) 3098-3100.
- [11] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* , 24 (1928) 89-110.
- [12] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Physik*, 61 (1930) 126-148.
- [13] A. Klamt, G. Schuurmann, Cosmo - a New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient, *J Chem Soc Perk T 2*, (1993) 799-805.
- [14] A. Klamt, Conductor-Like Screening Model for Real Solvents - a New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena, *J Phys Chem-Us*, 99 (1995) 2224-2235.
- [15] W.Y. Robert G. Parr, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [16] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Reviews of Modern Physics*, 71 (1999) 1253-1266.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136 (1964) B864-B871.

- [18] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [19] N.M. Harrison, An Introduction to Density Functional Theory, Catlow, Kotomin, (Eds.), *Computational materials science NATO science series III*, IOS Press, Berlin., 2003.
- [20] M. Born, Volumes and heats of hydration of ions, *Z.Phys*, 1 (1920) 45-48.
- [21] L. Onsager, Electric Moments of Molecules in Liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 58 (1936) 1486-1493.
- [22] J.G. Kirkwood, The Dielectric Polarization of Polar Liquids, *The Journal of Chemical Physics*, 7 (1939) 911-919.
- [23] J. Tomasi, M. Persico, Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent, *Chem Rev*, 94 (1994) 2027-2094.
- [24] C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *Continuum Solvation Models: Classical and Quantum Mechanical*, VCH Publishers New York, 1995.
- [25] A. Klamt, V. Jonas, T. Burger, J.C.W. Lohrenz, Refinement and parametrization of COSMO-RS, *J Phys Chem A*, 102 (1998) 5074-5085.
- [26] A.R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., Pearson Education EMA, 2001.
- [27] A. Klamt, F. Eckert, COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids, *Fluid Phase Equilibr*, 172 (2000) 43-72.
- [28] A. Klamt, *From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*, Elsevier Science Ltd. , Amsterdam, The Netherlands, 2005.
- [29] F. Eckert, A. Klamt, Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach, *Aiche J*, 48 (2002) 369-385.
- [30] M. Diedenhofen, A. Klamt, COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures—A review, *Fluid Phase Equilibr*, 294 (2010) 31-38.
- [31] A. Klamt, The COSMO and COSMO-RS solvation models, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1 (2011) 699-709.
- [32] K. Bienert, A. Klamt, D. Krockenberger, F. Nader, B. Sewekow, R. Wittlinger, Zum Bioakkumulationspotential von Chlororganika, *Z. Umweltchem. Ökotox*, 5 (1993) 228-234.
- [33] S. Maaßen, W. Arlt, A. Klamt, Vorhersage von Gaslöslichkeiten und Verteilungskoeffizienten aufgrund einer vereinfachten molekular-dynamischen Methode (COSMO), *Chemie-Ingenieur-Technik* (1995) 476-479.
- [34] F. Eckert, COSMOtherm Version C2.1 Release 01.11, COSMOlogic GmbH & Co.KG, Leverkusen, Germany, 2010.
- [35] 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,  $T^*$ ,  $a$ , and  $0$ , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation, *Journal of Organic Chemistry*, 48 (1983) 2877-2887.

- [36] M. Buggert, C. Cadena, L. Mokrushina, I. Smirnova, E.J. Maginn, W. Arlt, COSMO-RS Calculations of Partition Coefficients: Different Tools for Conformation Search, *Chemical Engineering & Technology*, 32 (2009) 977-986.
- [37] A.E. Howard, P.A. Kollman, An analysis of current methodologies for conformational searching of complex molecules, *Journal of medicinal chemistry*, 31 (1988) 1669-1675.
- [38] J.C. Meza, M.L. Martinez, Direct Search Methods for the Molecular-Conformation Problem, *Journal of computational chemistry*, 15 (1994) 627-632.

## Κεφάλαιο 5. Πειραματικό μέρος

### 5.1 Εισαγωγή

Για το σχεδιασμό και την αριστοποίηση διεργασιών όπου χρησιμοποιούνται τα αντιοξειδωτικά, όπως χημικές αντιδράσεις, διεργασίες διαχωρισμού και ανάκτησης, απαιτείται η επιλογή κατάλληλων διαλυτών – κλασικών οργανικών ή εναλλακτικών ιοντικών υγρών. Η επιλογή αυτή προϋποθέτει τη γνώση αξιόπιστων δεδομένων ισορροπίας φάσεων, με σημαντικότερα αυτά των διαλυτοτήτων τους σε διάφορους διαλύτες και θερμοκρασίες.

Στην παρούσα διατριβή διεξήχθησαν πειραματικές μετρήσεις διαλυτότητας δύο στερεών αντιοξειδωτικών παραγώγων του κινναμικού οξέος, του π-κουμαρικού οξέος και του καφεϊκού οξέος σε έξι ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά και σε δύο κλασικούς οργανικούς διαλύτες, την τριτοταγή πεντανόλη και τον οξικό αιθυλεστέρα, στο θερμοκρασιακό εύρος (303-318) Κ.

Όσον αφορά στη διαλυτότητα αντιοξειδωτικών σε οργανικούς διαλύτες διατίθενται στη διεθνή βιβλιογραφία κάποια πειραματικά δεδομένα, όπως η διαλυτότητα φλαβονοειδών στο ακετονιτρίλιο, στην ακετόνη και στην τριτοταγή πεντανόλη [1], η διαλυτότητα της λουτεολίνης (luteolin) στη μεθανόλη, στην αιθανόλη, στην 1-προπανόλη, στη 2-προπανόλη, στην 1-βουτανόλη, στην ακετόνη, στο εξάνιο και στο DMSO [2], η διαλυτότητα εστέρων παραγώγων του κινναμικού οξέος στην τριτοταγή βουτανόλη, στην τριτοταγή πεντανόλη, στον οξικό αιθυλεστέρα και στο εξάνιο [3], αλλά για τα φαινορικά οξέα μόνο η διαλυτότητά τους στο νερό έχει προσδιοριστεί [4, 5].

Για τα ιοντικά υγρά, παρόλο που διατίθεται σήμερα ένας μεγάλος αριθμός πειραματικών δεδομένων τόσο θερμοφυσικών ιδιοτήτων καθαρών ιοντικών όσο και ισορροπίας φάσεων μιγμάτων με ιοντικά υγρά, ελάχιστα είναι τα δεδομένα διαλυτότητας αντιοξειδωτικών σε ιοντικά υγρά [6-8]. Διατίθενται μόνο λίγες πειραματικές εργασίες με διαλυτότητες φαρμάκων [9-11], αντιβιοτικών [12], διβασικών καρβοξυλικών οξέων [13] και ανόργανων αλάτων [14]. Συνεπώς, οι μετρήσεις διαλυτότητας των οξέων παραγώγων του κινναμικού οξέος σε ιοντικά υγρά και οργανικούς διαλύτες παρουσιάζονται για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία.

Στο σημείο αυτό αναφέρεται ότι μελετήθηκαν επίσης τα αντιοξειδωτικά του φερουλικού και του σιναπικού οξέος. Η διεξαγωγή και ολοκλήρωση των πειραμάτων με αυτά τα αντιοξειδωτικά ήταν ιδιαίτερα δύσκολη. Βασικές αιτίες ήταν αφενός η μη επίτευξη ισορροπίας, καθότι ακόμα και μετά το πέρας χρονικού διαστήματος μηνός η περίσσεια του στερεού σε πολλές περιπτώσεις διαλυόταν και αφετέρου παρατηρείτο σταδιακή μεταβολή των μιγμάτων τόσο ως προς το χρώμα

όσο και ως προς το ιξώδες. Οι διαλυτότητες που προσδιορίστηκαν και πληρούν τα κριτήρια της επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας, για τα δύο αυτά αντιοξειδωτικά, παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.

Διεξήχθησαν, επίσης, μετρήσεις με την ογκομετρική μέθοδο Karl-Fisher για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του συνόλου των διαλυτών σε νερό. Εκτός της καθαρότητας των υλικών, πληροφορία που παρέχεται από τον προμηθευτή, η γνώση της περιεκτικότητας σε νερό είναι απαραίτητο δεδομένο για την ολοκληρωμένη παρουσίαση των αποτελεσμάτων διαλυτότητας σε συνδυασμό με την επίδραση στη διαλυτότητα που επίσης μελετήθηκε.

Τέλος, εξαιτίας της έλλειψης αξιόπιστων πειραματικών δεδομένων θερμοκρασίας κανονικού σημείου τήξης και ενθαλπίας τήξης για το π-κουμαρικό και το καφεϊκό οξύ, δεδομένα απαραίτητα για τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση των μιγμάτων, διεξήχθη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC) για τα δύο οξέα. Όπως θα αναλυθεί στη σχετική παράγραφο του κεφαλαίου, τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών οδήγησαν στην ανάγκη μέτρησης και της θερμοκρασίας αποσύνθεσης των υλικών, δεδομένο που δεν υπήρχε στη βιβλιογραφία.

## 5.2 Μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στερεού-υγρού

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις διαλυτότητας των δύο αντιοξειδωτικών οξέων στα έξι ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά και στους δύο οργανικούς διαλύτες. Η σημασία της γνώσης της ιδιότητας αυτής είναι μεγάλη και ουσιώδης για την αξιολόγηση της εφικτότητας και της απόδοσης μίας φυσικής ή χημικής διεργασίας όπου συμμετέχουν οι εν λόγω ενώσεις. Επίσης, τα δεδομένα διαλυτότητας αποτελούν σημαντικό υπόβαθρο για τη θεωρητική ανάλυση και την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις μοριακές αλληλεπιδράσεις στα μίγματα.

Οι μετρήσεις διαλυτότητας στα ιοντικά υγρά ενέχουν αρκετές δυσκολίες κυρίως λόγω των υψηλών ιξωδών και πυκνοτήτων τους σε συνδυασμό με τις μικροποσότητες που δυσχεραίνουν τη σωστή δειγματοληψία, τόσο ως προς την αποφυγή πρόσληψης στερεού όσο και ως προς τη δειγματοληψία της απαιτούμενης ποσότητας με ακρίβεια. Απαιτείται, λοιπόν, ιδιαίτερος χειρισμός και προσοχή.

Αρχικά, παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, οι συσκευές και διατάξεις, η πειραματική διαδικασία και ο προσδιορισμός του χρόνου διαλυτοποίησης, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και η ανάλυση των αποτελεσμάτων.

### 5.2.1 Υλικά

Το π-κουμαρικό οξύ (**pCA**, καθαρότητα > 98 %, Αριθμός CAS: 501-98-4, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) αγοράστηκε από τη Sigma Aldrich Co. Το καφεϊκό οξύ (**CA**, καθαρότητα > 98 %, Αριθμός CAS: 331-39-5, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>) αγοράστηκε από την Acros Organics. Η 2-μέθυλο-2-βουτανόλη (**t-pentanol**, καθαρότητα > 99 %, Αριθμός CAS: 75-



85-4, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O) αγοράστηκε από τη Sigma Aldrich Co. Ο οξικός αιθυλεστέρας (**ethyl acetate**, καθαρότητα > 99.8 %, Αριθμός CAS: 141-78-6, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) αγοράστηκε από τη Merck KGaA. Τα ιοντικά υγρά 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate (**bmimPF<sub>6</sub>**, καθαρότητα > 98 %, Αριθμός CAS: 174501-64-5, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P), 1-octyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate (**omimPF<sub>6</sub>**, καθαρότητα > 98 %, Αριθμός CAS: 304680-36-2, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>F<sub>6</sub>PN<sub>2</sub>), 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate (**bmimBF<sub>4</sub>**, καθαρότητα > 98 %, Αριθμός CAS: 174501-65-6, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>), 1-octyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate (**omimBF<sub>4</sub>**, καθαρότητα > 98 %, Αριθμός CAS: 244193-52-0, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>), 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (**bmimTF<sub>2</sub>N**, καθαρότητα > 98 %, Αριθμός CAS: 174899-83-3, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>), 1-butyl-3-methyl-imidazolium trifluoromethanesulfonate (**bmimTFO**, καθαρότητα > 98 %, Αριθμός CAS: 174899-66-2, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S) αγοράστηκαν από τη Solchemar Lda., Πορτογαλία. Η μεθανόλη (99.9 % καθαρότητα) και το ακετονιτρίλιο (99.9 % καθαρότητα) αγοράστηκαν από την Fisher Scientific. Το νερό (HPLC καθαρότητα) αγοράστηκε από τη Merck. Στον Πίνακα 5-1 συνοψίζονται τα χρησιμοποιούμενα υλικά, η συντομογραφία, η καθαρότητα και η εταιρεία προμήθειας αυτών.

**Πίνακας 5-1.** Λίστα μελετώμενων υλικών (χημική ονομασία, συντομογραφία, προμηθευτής και καθαρότητα).

Χημική ονομασία	Συντομογραφία	Προμηθευτής	Καθαρότητα (%)
3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenoic acid <sup>a</sup>	pCA	Sigma Aldrich Co	> 98.0
3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-propenoic acid <sup>b</sup>	CA	Acros Organics	> 98.0
1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate	bmimPF <sub>6</sub>	Solchemar Lda	> 98.0
1-octyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate	omimPF <sub>6</sub>	Solchemar Lda	> 98.0
1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate	bmimBF <sub>4</sub>	Solchemar Lda	> 98.0
1-octyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate	omimBF <sub>4</sub>	Solchemar Lda	> 98.0
1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	bmimTF <sub>2</sub> N	Solchemar Lda	> 98.0
1-butyl-3-methyl-imidazolium trifluoromethanesulfonate	bmimTFO	Solchemar Lda	> 98.0
2-methyl-2-butanol	t-pentanol	Sigma Aldrich Co	> 99.0
Ethyl acetate	ethyl acetate	Merck KGaA	> 98.0
Methanol	-	Fisher Scientific	99.9
Acetonitrile	-	Fisher Scientific	99.9
Water	-	Merck KGaA	99.99

<sup>a</sup> p-coumaric acid

<sup>b</sup> caffeic acid

### 5.2.2 Συσκευές

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε συσκευή θέρμανσης-ψύξης και ανάδευσης (Thermomixer comfort) της εταιρείας Eppendorf, εφοδιασμένη με βάση 24 θέσεων υποδοχής μικροδοκιμαστικών σωλήνων (safe-lock eppendorfs) των 2 ml (Εικόνα 5-1). Η συσκευή παρέχει δυνατότητα θερμοκρασιακής ρύθμισης στο εύρος (-13 – 99) °C και ταχύτητα ανάδευσης έως 1400 rpm.

Η θέρμανση επιτυγχάνεται μέσω αγωγής και συναγωγής από την επαφή των eppendorfs σε θερμαινόμενη πλάκα της συσκευής, ενώ η ανάδευση μέσω της δόνησης που προκαλεί η περιστροφική κίνηση της βάσης (thermoblock) γύρω από έναν άξονα περιστροφής.

Λόγω των απωλειών θερμότητας εξαιτίας της θέρμανσης μέσω επαφής των eppendorfs με τη θερμαινόμενη πλάκα, η πραγματική θερμοκρασία στο εκάστοτε μίγμα αποκλίνει από την ένδειξη της συσκευής. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με πρότυπο θερμόμετρο στο εύρος θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει (303-318) K, μέσω εισαγωγής του σε eppendorf πληρωμένο με νερό (Παράρτημα Α).



**Εικόνα 5-1.** Συσκευή διεξαγωγής πειραμάτων (thermomixer comfort).

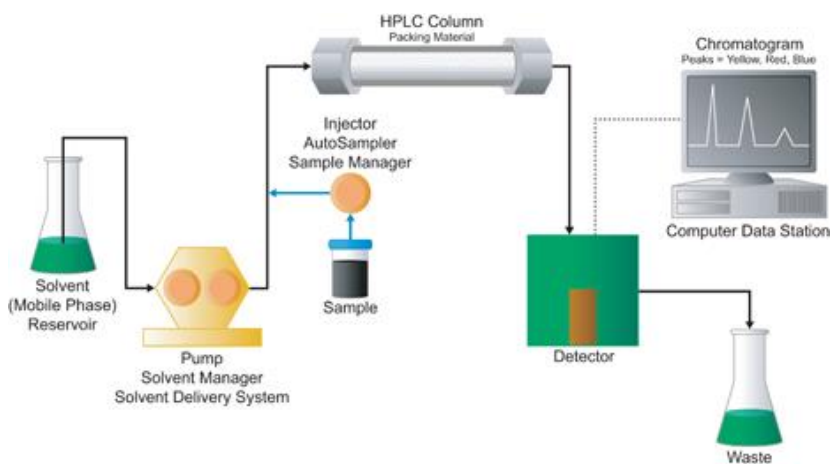
### 5.2.3 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά εισάγονται περίπου 200  $\mu$ L ιοντικού υγρού ή οργανικού διαλύτη και περίσσεια αντιοξειδωτικού σε safe-lock eppendorf των 2 mL. Τα eppendorfs τοποθετούνται στο thermomixer όπου και αφήνονται για ανάδευση στα 1400 rpm στην επιθυμητή κάθε φορά θερμοκρασία. Όσο διαλύεται το προστιθέμενο στερεό, προστίθεται ποσότητα και επαναλαμβάνεται η διαδικασία έως ότου παραμείνει στο κάθε πείραμα ίζημα μετά το πέρας του χρόνου ισορροπίας. Ο προσδιορισμός του χρόνου ισορροπίας (καμπύλη διαλυτοποίησης) περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο (§ 5.2.5).

Μετά την επίτευξη ισορροπίας, τα μίγματα είναι έτοιμα προς ποσοτικό προσδιορισμό της διαλυμένης ουσίας. Ακολουθεί φυγοκέντρηση των διαλυμάτων για 60-90 δευτερόλεπτα για να ενισχυθεί ο φυσικός διαχωρισμός της στερεής και υγρής φάσης και να καθιζάνουν τα όποια αιωρούμενα σωματίδια. Στη συνέχεια, λαμβάνεται δείγμα από το υγρό διάλυμα με μικροπιπέτες, οι οποίες προηγουμένως προθερμαίνονται στη θερμοκρασία του πειράματος για αποφυγή στερεοποίησης. Το κάθε δείγμα αραιώνεται κατάλληλα με μεθανόλη και οδηγείται προς ποσοτικό προσδιορισμό. Για κάθε πείραμα γίνονται 4 με 6 δειγματοληψίες (ή όσες απαιτούνται ώστε να ληφθεί επαναλήψιμη μέτρηση), ενώ κάθε πείραμα επαναλαμβάνεται τουλάχιστον δύο φορές.

### 5.2.4 Ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της διαλυτότητας για το εκάστοτε μίγμα πραγματοποιήθηκε σε διάταξη υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (Εικόνα 5-2). Η συγκεκριμένη διάταξη αποτελείται από μία Jasco PU-1580 αντλία, έναν υπεριώδους φασματοσκοπίας LC 1200 UV/vis ανιχνευτή ρυθμισμένο σε μήκος κύματος 320 nm και μία BDS Hypersil C18 της Thermo Scientific στήλη HPLC διαστάσεων 250 mm x 4.6 mm με μέγεθος σωματιδίων πληρωτικού υλικού 5  $\mu\text{m}$ .

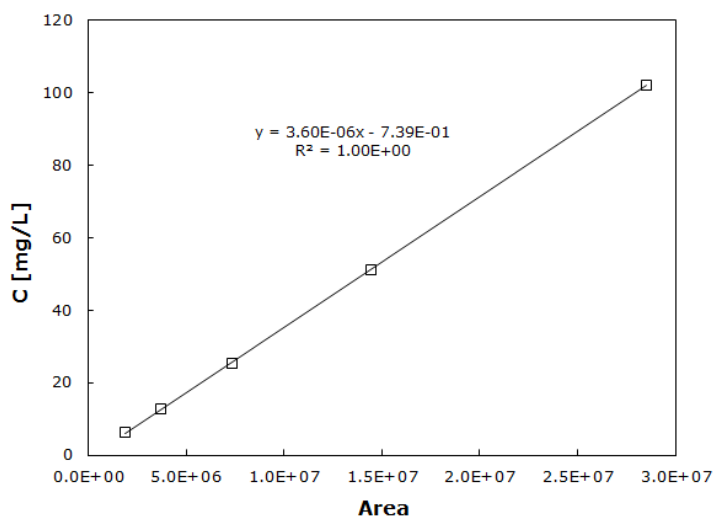


**Εικόνα 5-2.** Σχηματική απεικόνιση διάταξης υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC)

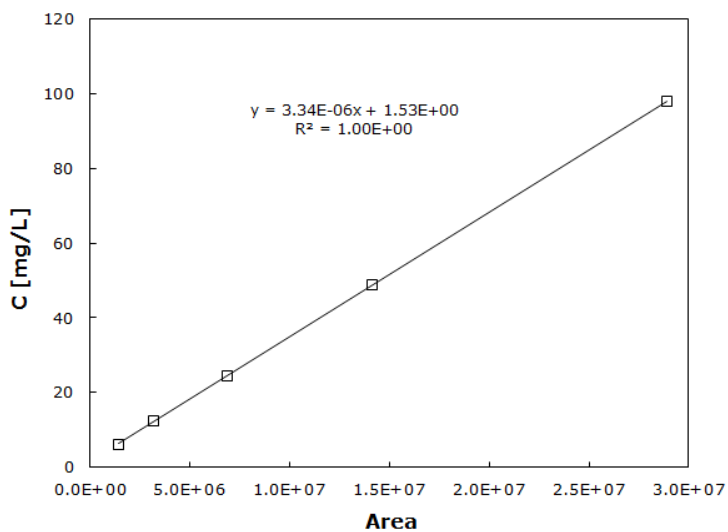
Ο φέρων διαλύτης αποτελείται από μίγμα ακετονιτριλίου/νερού (80/20 κ.ό.) και 0.1% οξικού οξέος, η ροή του τέθηκε στο 1 mL/min και η απαερίωσή του πραγματοποιήθηκε με παροχέτευση αερίου ηλίου (He). Η θερμοκρασία της στήλης τέθηκε στους 30°C και ο όγκος του δείγματος εισαγωγής ήταν 50  $\mu\text{L}$ .

Για τα δύο μελετώμενα οξέα παρασκευάζονταν πρότυπα διαλύματα σε μεθανόλη πέντε συγκεντρώσεων και κάθε φορά πριν την ανάλυση των δειγμάτων

λαμβάνονταν καμπύλη αναφοράς. Ενδεικτικά, παρουσιάζεται μία τυπική καμπύλη αναφοράς για κάθε ουσία (Διαγράμματα 5.1 & 5.2).



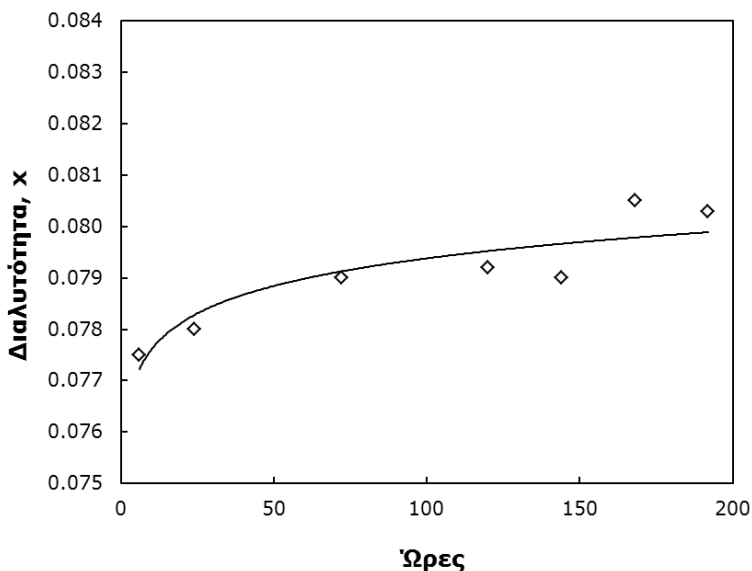
**Διάγραμμα 5-1.** Τυπική καμπύλη αναφοράς π-κουμαρικού οξέος.



**Διάγραμμα 5-2.** Τυπική καμπύλη αναφοράς καφεϊκού οξέος.

### 5.2.5 Προσδιορισμός ρυθμού διαλυτοποίησης

Από τις αρχικές πειραματικές δοκιμές έγινε αντιληπτό ότι τα μίγματα των ιοντικών υγρών είχαν αυξημένο χρόνο ισορροπίας και ο ρυθμός διαλυτοποίησης ήταν ιδιαίτερα μικρός. Για τον προσδιορισμό του απαιτούμενου χρόνου επίτευξης ισορροπίας, διεξήχθη προκαταρκτική μέτρηση διαλυτότητας του πιο διαλυτού στερεού (π-κουμαρικό οξύ) σε ένα υψηλού ιξώδους ιοντικό υγρό ( $\text{omimBF}_4$ ) συναρτήσει του χρόνου. Ελήφθησαν και αναλύθηκαν δείγματα μετά από (24, 72, 120, 144, 168, και 192) ώρες ανάδευσης σε σταθερή θερμοκρασία (τη χαμηλότερη πειραματική, 303.1 K). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διαφορά μεταξύ των τιμών διαλυτότητας μετά από (144, 168 και 192) ώρες ήταν μικρότερη από 2%, επομένως το χρονικό πλαίσιο των 144 ωρών θεωρήθηκε επαρκές για επίτευξη ισορροπίας σε όλα τα μίγματα ιοντικών υγρών. Στο Διάγραμμα 5-3 παρουσιάζεται η καμπύλη διαλυτότητας του π-κουμαρικού οξέος στο ιοντικό υγρό  $\text{omimBF}_4$ . Όσον αφορά στα μίγματα με τους οργανικούς διαλύτες βρέθηκε ότι μετά τις δύο ημέρες η διαλυτότητα είχε σταθεροποιηθεί.



**Διάγραμμα 5-3.** Καμπύλη ρυθμού διαλυτοποίησης π-κουμαρικού οξέος στο ιοντικό υγρό  $\text{omimBF}_4$  στους 303.1 K.

### 5.2.6 Αποτελέσματα διαλυτότητας αντιοξειδωτικών σε ιοντικά υγρά

Οι μετρούμενες διαλυτότητες των δύο αντιοξειδωτικών οξέων στα έξι ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά για το θερμοκρασιακό εύρος (303-318) K παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-2. Κάθε τιμή αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή τουλάχιστον δύο ανεξάρτητων πειραμάτων και τουλάχιστον τεσσάρων δειγματοληψιών του ίδιου πειράματος. Στον πίνακα δηλώνεται επίσης και η αντίστοιχη τυπική απόκλιση. Τα Διαγράμματα 5-4 και 5-5 απεικονίζουν τη διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα των δύο οξέων στα μελετώμενα ιοντικά υγρά συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ στο Διάγραμμα 5-6 παρουσιάζεται η διαλυτότητα των δύο οξέων σε κάθε ιοντικό υγρό σε μία θερμοκρασία για μία ξεκάθαρη εικόνα της σειράς διαλυτότητας των ιοντικών υγρών.

**Πίνακας 5-2.** Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα,  $x$ , του *n*-κουμαρικού οξέος (pCA) και του καφεϊκού οξέος (CA) στα μελετώμενα ιοντικά υγρά, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πίεση  $p=1$  bar.

Ιοντικό υγρό	T/K	pCA		CA	
		$x$	$\pm TA^a$	$x$	$\pm TA$
bmimPF <sub>6</sub>	303.1	0.0062	0.00001	0.0012	0.00005
	307.9	0.0071	0.00004	0.0016	0.00004
	312.6	0.0084	0.00028	0.0020	0.00001
	317.4	0.0102	0.00020	0.0024	0.00004
omimPF <sub>6</sub>	303.1	0.0063	0.00020	0.0014	0.00001
	307.9	0.0074	0.00001	0.0018	0.00002
	312.6	0.0090	0.00020	0.0021	0.00007
	317.4	0.0119	0.00007	0.0024	0.00013
bmimBF <sub>4</sub>	303.1	0.1951	0.00800	0.1536	0.00330
	307.9	0.2132	0.00620	0.1637	0.00410
	312.6	0.2357	0.00580	0.1706	0.00590
	317.4	0.2513	0.01040	0.1827	0.00110
omimBF <sub>4</sub>	303.1	0.0803	0.00260	0.0451	0.00010
	307.9	0.0897	0.00230	0.0518	0.00276
	312.6	0.0993	0.00370	0.0569	0.00239
	317.4	0.1100	0.00470	0.0626	0.00162
bmimTF <sub>2</sub> N	303.1	0.0028	0.00003	0.0003	0.0000039
	307.9	0.0037	0.00013	0.0005	0.0000044
	312.6	0.0042	0.00021	0.0007	0.000027
	317.4	0.0051	0.00006	0.0011	0.000027
bmimTFO	303.1	0.1054	0.00450	0.0242	0.00104
	307.9	0.1206	0.0040	0.0316	0.00037
	312.6	0.1333	0.00210	0.0415	0.00093
	317.4	0.1481	0.00250	0.0541	0.00170

<sup>a</sup> TA είναι η τυπική απόκλιση

Παρατηρείται ότι το *n*-κουμαρικό οξύ είναι περισσότερο διαλυτό από το καφεϊκό σε όλα τα ιοντικά υγρά. Η υψηλότερη θερμοκρασία και ενθαλπία τήξης του καφεϊκού οξέος αποτελεί μία εύλογη αιτία. Επιπρόσθετα, αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στις διαφορετικές διαμοριακές και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις βάσει της δομής των δύο οξέων, τα οποία διαφέρουν μόνο ως προς έναν υποκαταστάτη στο φαινολικό δακτύλιο, με το καφεϊκό οξύ να έχει ένα

παραπάνω υδροξύλιο. Τα υδροξύλια των δύο οξέων (το ένα στην περίπτωση του π-κουμαρικού και τα δύο στην περίπτωση του καφεϊκού) αποτελούν θέσεις ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου. Το π-κουμαρικό οξύ είναι σε θέση να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου με τον εκάστοτε διαλύτη (όταν και τα μόρια του διαλύτη έχουν άτομο δότη-δέκτη ηλεκτρονίων), περίπτωση που θα ενισχύσει τη διαλυτότητά του στο συγκεκριμένο διαλύτη, ενώ το καφεϊκό οξύ μπορεί να σχηματίζει ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των δύο υδροξυλίων του, γεγονός που παρεμποδίζει την ανάπτυξη διαμοριακών δυνάμεων με τα μόρια του διαλύτη και κατά συνέπεια μειώνει τη διαλυτότητά του σε αυτόν.

Εξαιτίας των παρόμοιων δομών των δύο οξέων, η σειρά διαλυτότητας των ιοντικών υγρών διαφέρει, όπως αναμενόταν, ελάχιστα· προκύπτει μόνο μία αντιστροφή στη σειρά των ιοντικών υγρών omimBF<sub>4</sub> και bmimTFO. Η σειρά διαλυτότητας για κάθε οξύ έχει ως εξής:

#### **π-κουμαρικό οξύ:**

bmimBF<sub>4</sub> > bmimTFO > omimBF<sub>4</sub> > omimPF<sub>6</sub> > bmimPF<sub>6</sub> > bmimTF<sub>2</sub>N

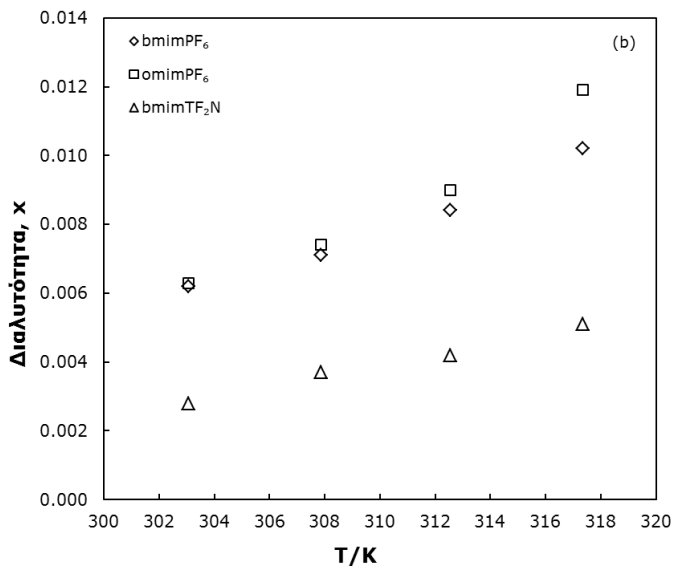
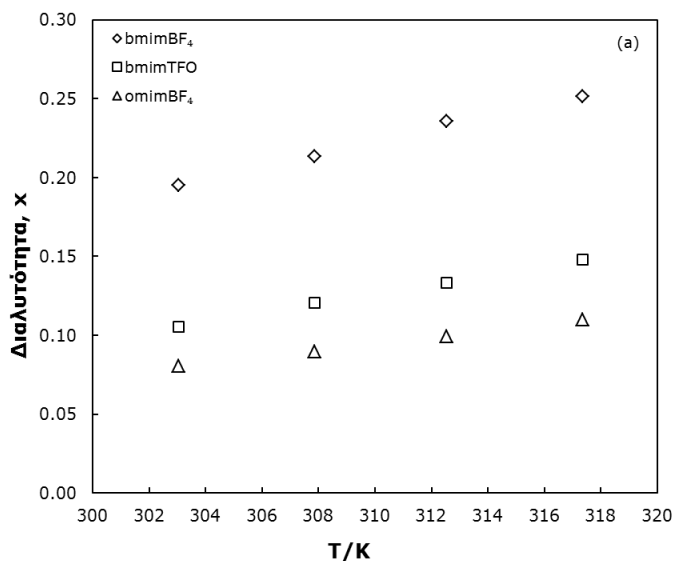
#### **καφεϊκό οξύ:**

bmimBF<sub>4</sub> > omimBF<sub>4</sub> > bmimTFO > omimPF<sub>6</sub> > bmimPF<sub>6</sub> > bmimTF<sub>2</sub>N

Αποδεικνύεται ότι τα ιοντικά υγρά με τα υδρόφιλα ανιόντα BF<sub>4</sub><sup>-</sup> και TFO<sup>-</sup> αποτελούν καλύτερους διαλύτες και για τα δύο οξέα συγκριτικά με τα αποτελούμενα από τα υδρόφοβα ανιόντα PF<sub>6</sub><sup>-</sup> και TF<sub>2</sub>N<sup>-</sup> ιοντικά υγρά. Ένας πιθανός λόγος για αυτό το γεγονός είναι ότι τα υδρόφιλα ιοντικά υγρά αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα οξέα μέσω ειδικών αλληλεπιδράσεων (όπως δεσμοί υδρογόνου).

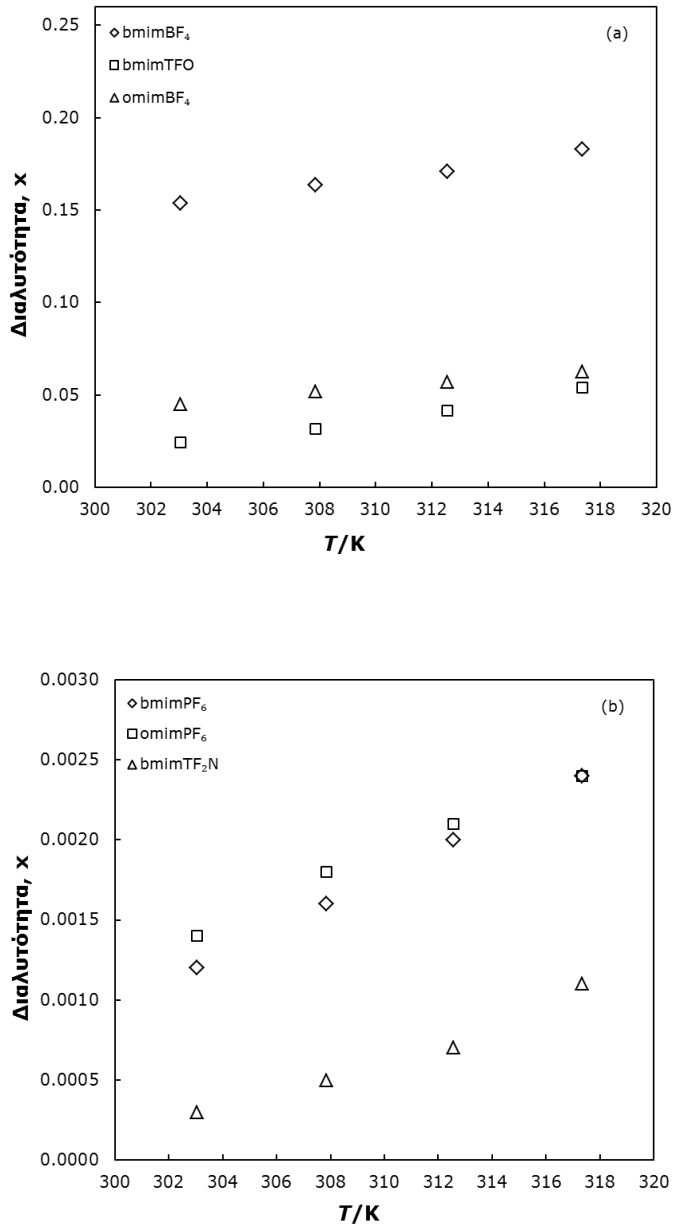
Συγκρίνοντας τα ιοντικά υγρά με το ίδιο bmim<sup>+</sup> κατιόν, η σειρά των ανιόντων σε μειούμενη διαλυτότητα είναι: BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > TFO<sup>-</sup> > PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > TF<sub>2</sub>N<sup>-</sup>. Έτσι ώστε να εξηγηθεί η προκύπτουσα σειρά, λαμβάνονται υπόψη ιδιότητες των διαλυτών όπως, η πολικότητα και η ικανότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου. Τα ιοντικά υγρά, γενικά, καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα πολικότητας και για το λόγο αυτό αποτελούν πολύ καλούς διαλύτες για πληθώρα οργανικών και ανόργανων ουσιών. Δεδομένου ότι τα δύο αντιοξειδωτικά είναι πολικές ενώσεις, η διαλυτότητά τους αναμένεται να είναι μεγαλύτερη στα πολικότερα ιοντικά υγρά.

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες ποσοτικοποίησης της πολικότητας των ιοντικών υγρών με διάφορες τεχνικές, όπως διηλεκτρική φασματοσκοπία μικροκυμάτων (microwave dielectric spectroscopy), μετρήσεις χρωματογραφίας και ανάλυση με χρήση του μοντέλου παραμέτρων διάλυσης Abraham [15, 16], φάσματα απορρόφησης με χρήση διαφορετικών σολβατοχρωμικών χρωστικών (π.χ. Nile Red και Reichardt) [17]. Προσπάθειες έχουν γίνει, επίσης, για το διαχωρισμό των δυνάμεων δεσμού υδρογόνου από τις υπόλοιπες δυνάμεις του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου με χρήση παραμέτρων διάλυσης [18]. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα δείχνουν ότι ο προσδιορισμός της πολικότητας των ιοντικών υγρών είναι ένα πολύ δύσκολο έργο και η σύγκριση των τιμών πολικότητας από διαφορετικές μεθόδους, κάθε μία από τις οποίες εμφανίζει ευαισθησία σε διαφορετικές ιδιότητες του διαλύτη, συχνά οδηγεί σε αντικρουόμενα συμπεράσματα [19].



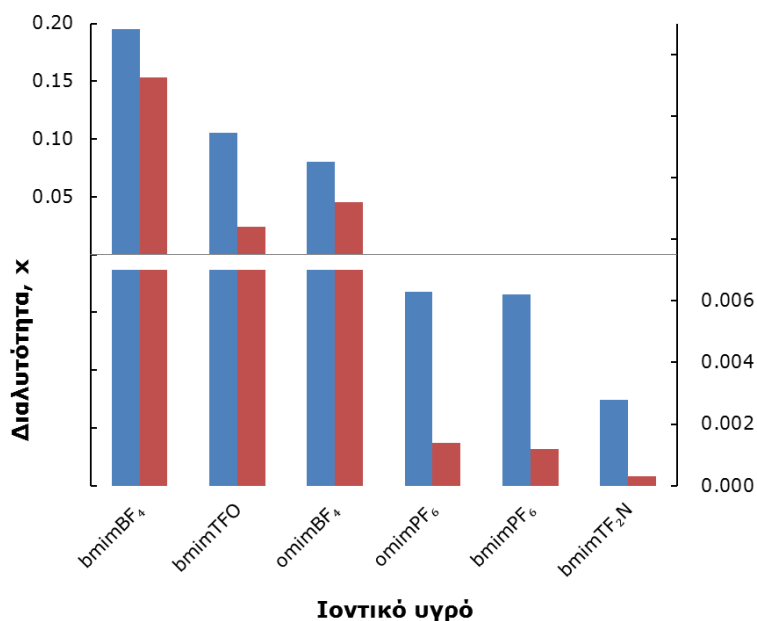
**Διάγραμμα 5-4.** Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα,  $x$ , π-κουμαρικού οξέος στα ιοντικά υγρά (a)  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{omimBF}_4$ ,  $\text{bmimTFO}$  και (b)  $\text{bmimPF}_6$ ,  $\text{omimPF}_6$ ,  $\text{bmimTF}_2\text{N}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση  $p=1$  bar.





**Διάγραμμα 5-5.** Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα,  $x$ , καφεϊκού οξέος στα ιοντικά υγρά (a)  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{omimBF}_4$ ,  $\text{bmimTFO}$  και (b)  $\text{bmimPF}_6$ ,  $\text{omimPF}_6$ ,  $\text{bmimTF}_2\text{N}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση  $p=1$  bar.

Από τις τιμές πολικότητας των Carmichael και συνεργατών [17], οι οποίες προσδιορίστηκαν με χρήση της σολβατοχρωμικής χρωστικής Nile Red, προκύπτει η ακόλουθη σειρά πολικότητας ανιόντων για ιοντικά υγρά με  $\text{bmim}^+$  κατιόν:  $\text{BF}_4^- > \text{TF}_2\text{N}^- > \text{PF}_6^-$ . Αντίθετα, οι Chiappre και συνεργάτες [20], οι οποίοι χρησιμοποίησαν ως UV-VIS ιχνηθέτη την κετόνη Michler (MK) και τετρακυανοαιθέριο (TCNE), με στόχο να μελετήσουν σύμπλοκα δέκτη και δότη δεσμών υδρογόνου στα ιοντικά υγρά, απέδειξαν ότι το ανιόν  $\text{PF}_6^-$  συνεισφέρει σε μεγαλύτερη πολικότητα από ότι το ανιόν  $\text{TF}_2\text{N}^-$ . Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξαν, επίσης, οι Zhang και συνεργάτες [21], οι οποίοι χρησιμοποίησαν τη μεροκυανίνη (merocyanine) ως ένα εμπειρικό δείκτη της πολικότητας οργανικών διαλυτών και ιοντικών υγρών. Οι Muldoon και συνεργάτες [22] έχουν μετρήσει την πολικότητα και πυρηνοφιλικότητα μίας σειράς ιοντικών υγρών, με χρήση δύο σολβατοχρωμικών χρωστικών και τα αποτελέσματα οδηγούν στην ακόλουθη σειρά πολικότητας ανιόντος για ιοντικά υγρά με το ίδιο  $\text{bmim}^+$  κατιόν:  $\text{BF}_4^- > \text{TFO}^- = \text{PF}_6^- > \text{TF}_2\text{N}^-$ , ενώ το ιοντικό υγρό  $\text{bmimPF}_6$  είναι περισσότερο πολικό από το  $\text{bmimTFO}$  σύμφωνα με τους Singh και συνεργάτες [23].



**Διάγραμμα 5-6.** Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα,  $x$ , των δύο οξέων (μπλε μπάρες: π-κουμαρικό οξύ, κόκκινες μπάρες: καφεϊκό οξύ) σε όλα τα ιοντικά υγρά στους 303.1 K.

Λαμβάνοντας υπόψη, επίσης, τις σολβατοχρωμικές παραμέτρους Kamlet-Taft για τα ιοντικά υγρά του τύπου  $\text{bmim}^+ \text{X}^-$  (όπου  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{TFO}^-, \text{PF}_6^-, \text{TF}_2\text{N}^-$ ) [18, 22] προκύπτει ότι στην  $\pi^*$  κλίμακα πολικότητας/ικανότητας πόλωσης η σειρά διαμορφώνεται ως εξής:  $\text{bmimBF}_4 > \text{bmimPF}_6 > \text{bmimTFO} > \text{bmimTF}_2\text{N}$ . Στην  $\alpha$ -κλίμακα δότη δεσμών υδρογόνου (οξυΐτητα) τα μελετώμενα ιοντικά υγρά έχουν παρόμοιες τιμές, ως αναμένεται εξαιτίας του ίδιου κατιόντος, ενώ στην  $\beta$ -κλίμακα δέκτη δεσμού υδρογόνου (βασικότητα) η σειρά είναι:  $\text{bmimTFO} > \text{bmimBF}_4 > \text{bmimTF}_2\text{N} > \text{bmimPF}_6$ .

Τέλος, το πιο απλό ποιοτικό κριτήριο κατάταξης των ιοντικών υγρών ως προς τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου είναι η διαλυτότητά τους στο νερό. Από δεδομένα διαλυτότητας ιοντικών υγρών με το ίδιο ιμιδαζολικό κατιόν και διάφορα ανιόντα προκύπτει η ακόλουθη σειρά υδροφιλικότητας [24]:  $\text{BF}_4^- > \text{TFO}^- > \text{PF}_6^-$ .

Από τα παραπάνω συνάγεται το συμπέρασμα ότι αν και τα ιοντικά υγρά είναι πολύπλοκοι διαλύτες και εμφανίζουν ποικίλες αλληλεπιδράσεις τόσο μεταξύ τους όσο και με τις διαλυμένες ουσίες, η σειρά διαλυτότητας των ιοντικών υγρών που προέκυψε από τις μετρήσεις διαλυτότητας των δύο οξέων στα ιοντικά υγρά με  $\text{bmim}^+$  κατιόν και τα τέσσερα ανιόντα βρίσκεται γενικά σε συμφωνία με τη σχετική τους πολικότητα, υδροφιλικότητα και βασικότητα δεσμών υδρογόνου.

Συγκρίνοντας τα ιοντικά υγρά με το ίδιο ανιόν, προκύπτει ότι η αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του αλκυλικού υποκαταστάτη του κατιόντος οδηγεί σε μείωση της διαλυτότητας και των δύο οξέων στην περίπτωση των ιοντικών υγρών με το υδρόφιλο ανιόν  $\text{BF}_4^-$ , ενώ αντίθετα στην περίπτωση των ιοντικών υγρών με το υδρόφοβο ανιόν  $\text{PF}_6^-$ , οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας. Η αύξηση του μήκους της αλυσίδας από βούτυλο- σε όκτυλο-υποκαταστάτη προκαλεί μείωση της πολικότητας του ιοντικού υγρού [25]. Δεδομένου ότι τα μόρια των οξέων έχουν αμφότερα υδρόφιλα και υδρόφοβα τμήματα, θεωρείται ότι για τα υδρόφιλα ιοντικά υγρά η μεγαλύτερη αλυσίδα παρεμποδίζει την αλληλεπίδραση με τα υδρόφιλα τμήματα των οξέων και η διαλυτότητα μειώνεται, ενώ στην περίπτωση των υδρόφοβων ιοντικών υγρών η αύξηση της υδροφιλικότητας ενισχύει την αλληλεπίδραση με τα υδρόφοβα τμήματα των μορίων των οξέων και η διαλυτότητα αυξάνεται.

### 5.2.7 Αποτελέσματα διαλυτότητας αντιοξειδωτικών σε οργανικούς διαλύτες

Οι μετρούμενες διαλυτότητες των δύο αντιοξειδωτικών οξέων στους δύο οργανικούς διαλύτες, την 2-μέθυλο-2-βουτανόλη (t-pentanol) και τον οξικό αιθυλεστέρα (ethyl acetate) για το θερμοκρασιακό εύρος (303-318) Κ παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-3. Κάθε τιμή αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή τουλάχιστον δύο ανεξάρτητων πειραμάτων και τουλάχιστον τεσσάρων δειγματοληψιών του ίδιου πειράματος. Στον πίνακα δηλώνεται επίσης και η αντίστοιχη τυπική απόκλιση. Το Διάγραμμα 5-7 απεικονίζει τη διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα των δύο οξέων στους δύο διαλύτες συναρτήσει της θερμοκρασίας.

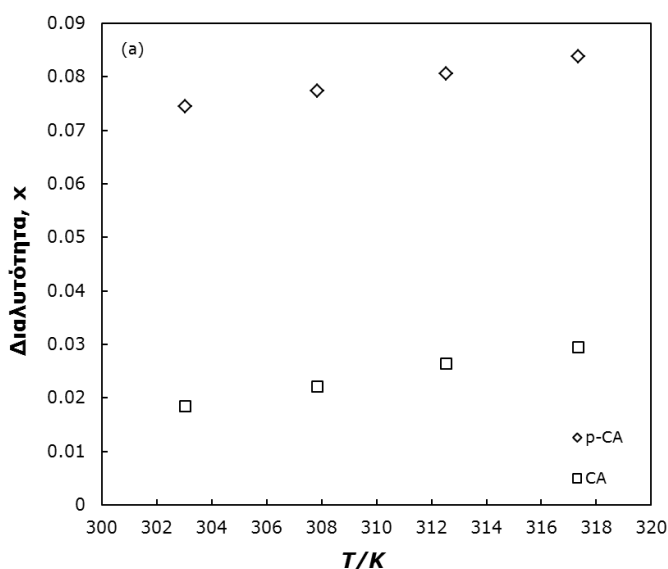
**Πίνακας 5-3.** Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα,  $x$ , του *p*-κουμαρικού οξέος (*p*CA) και του καφεϊκού οξέος (CA) στους μελετώμενους οργανικούς διαλύτες, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πίεση  $p=1$  bar.

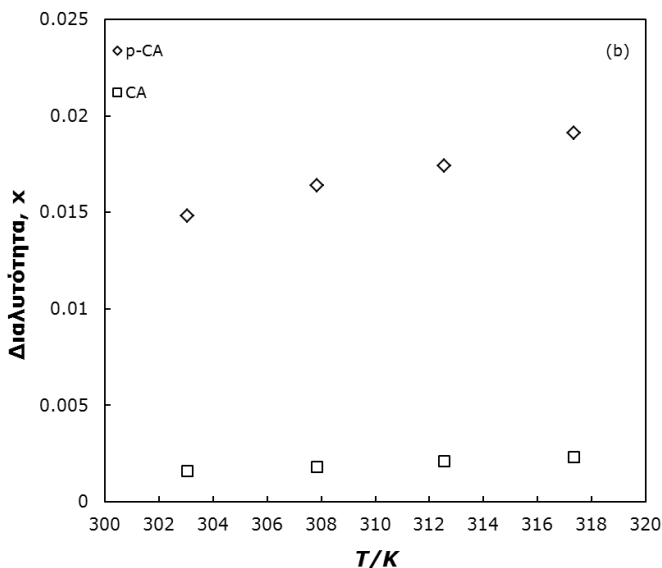
Διαλύτης	T/K	<i>p</i> CA		CA	
		$x$	$\pm TA^a$	$x$	$\pm TA$
t-pentanol	303.1	0.0744	0.0003	0.0184	0.0003
	307.9	0.0774	0.0006	0.0221	0.0001
	312.6	0.0806	0.0016	0.0264	0.0006
	317.4	0.0838	0.0013	0.0295	0.0007
ethyl acetate	303.1	0.0148	0.0004	0.0016	0.00001
	307.9	0.0164	0.0003	0.0018	0.00002
	312.6	0.0174	0.0002	0.0021	0.00002
	317.4	0.0191	0.0004	0.0023	0.00001

<sup>a</sup> TA είναι η τυπική απόκλιση

Όμοια με τα ιοντικά υγρά και στην περίπτωση των οργανικών διαλυτών παρατηρείται μεγαλύτερη διαλυτότητα του *p*-κουμαρικού οξέος από του καφεϊκού, φαινόμενο που αποδίδεται στις ίδιες προαναφερθείσες αιτίες, δηλαδή, στις υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας και ενθαλπίας τήξης του καφεϊκού και στη δυνατότητα ανάπτυξης ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των δύο γειτονικών υδροξυλίων αυτού, που λειτουργεί παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη ενεργειακών αλληλεπιδράσεων με τα μόρια του εκάστοτε διαλύτη.

Όσον αφορά στη σειρά διαλυτότητας των οργανικών διαλυτών η τριτοταγής πεντανόλη είναι καλύτερος διαλύτης από τον οξικό αιθυλεστέρα, αποτέλεσμα αναμενόμενο εξαιτίας της μεγαλύτερης πολικότητας και δυνατότητας ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου της αλκοόλης έναντι του εστέρα.





**Διάγραμμα 5-7.** Διαλυτότητα σε γραμμομοριακό κλάσμα,  $x$ , *p*-κουμαρικού και καφεϊκού οξέος σε: (α) 2-μέθυλο-βουτανόλη και (β) οξικό αιθυλεστέρα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση  $p=1$  bar.

### 5.2.8 Συγκριτική αξιολόγηση απόδοσης μελετώμενων διαλυτών

Μία από τις βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί ένας εναλλακτικός διαλύτης, όπως ένα ιοντικό υγρό, ώστε να δύναται να αντικαταστήσει τους κλασικούς διαλύτες των βιομηχανικών διεργασιών είναι να αυξάνει την απόδοση της διεργασίας. Από θερμοδυναμικής σκοπιάς η αύξηση αυτή ισοδυναμεί με αύξηση της διαλυτότητας. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα διαλυτότητας των δύο οξέων στο σύνολο των μελετώμενων διαλυτών και εξάγεται η κατάταξη διαλυτότητας αυτών.

Όπως παρουσιάζεται και στο Διάγραμμα 5-8 η κατάταξη των μελετώμενων διαλυτών με σειρά μειούμενης διαλυτότητας είναι:

#### ***p*-κουμαρικό οξύ:**

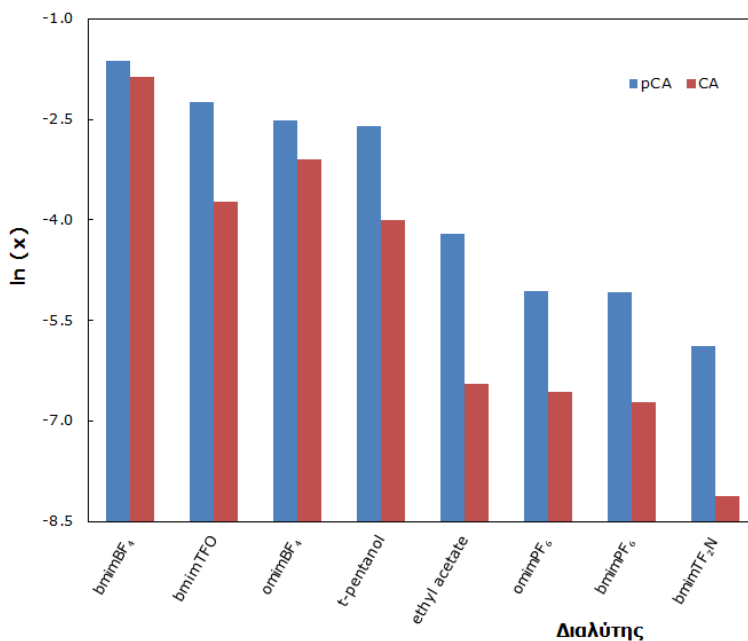
$\text{bmimBF}_4 > \text{bmimTFO} > \text{omimBF}_4 > \text{t-pentanol} > \text{ethyl acetate} > \text{omimPF}_6 > \text{bmimPF}_6 > \text{bmimTF}_2\text{N}$

#### **καφεϊκό οξύ:**

$\text{bmimBF}_4 > \text{omimBF}_4 > \text{bmimTFO} > \text{t-pentanol} > \text{ethyl acetate} > \text{omimPF}_6 > \text{bmimPF}_6 > \text{bmimTF}_2\text{N}$

Παρατηρείται ότι τα ιοντικά υγρά που βασίζονται στα ανιόντα  $\text{BF}_4^-$  και  $\text{TFO}^-$  αποτελούν καλύτερους διαλύτες από τους δύο οργανικούς, οι οποίοι με τη σειρά τους είναι καλύτεροι διαλύτες από τα βασιζόμενα στα ανιόντα  $\text{PF}_6^-$  και  $\text{TF}_2\text{N}^-$  ιοντικά υγρά. Αποδεικνύεται, λοιπόν, ότι με την κατάλληλη επιλογή κατιόντος και

ανιόντος μπορεί να σχεδιαστεί ένα ιοντικό υγρό με υψηλότερη διαλυτική ικανότητα έναντι των κλασικών οργανικών διαλυτών.



**Διάγραμμα 5-8.** Διαλυτότητα εκφρασμένη με το νεπέριο λογάριθμο του γραμμομοριακού κλάσματος,  $x$ , των δύο οξέων στους μελετώμενους διαλύτες στους 303.1 K.

### 5.2.9 Υπολογισμός ιδιοτήτων διαλυτοποίησης

Σύμφωνα με την θεωρία του van't Hoff, η ενθαλπία διαλυτοποίησης μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας που προκύπτει από το διάγραμμα του λογάριθμου του γραμμομοριακού κλάσματος της διαλυτότητας ( $\ln x_2$ ) συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ( $1/T$ ), όπου  $x_2$  είναι η διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας σε γραμμομοριακό κλάσμα. Σε πρόσφατες μελέτες έχουν γίνει κάποιες τροποποιήσεις στην εξίσωση του van't Hoff σε σχέση με τον υπολογισμό της ενθαλπίας διαλυτοποίησης. Σύμφωνα με τους Krug et al. [26] η ενθαλπία διαλυτοποίησης μπορεί να υπολογιστεί βάσει της σχέσης:

$$\left[ \frac{\partial \ln x_2}{\partial \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{hm}} \right)} \right]_P = - \frac{\Delta H_{soln}^{\circ}}{R} \quad (5.1)$$

Στην παραπάνω εξίσωση ο όρος  $\Delta H_{\text{soln}}^{\circ} / R$  εκφράζει την πρότυπη ενθαλπία διαλυτοποίησης ενώ η θερμοκρασία  $T_{\text{hm}}$  αποτελεί τον αρμονικό μέσο των πειραματικών θερμοκρασιών και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$T_{\text{hm}} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}} \quad (5.2)$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των θερμοκρασιών που μελετώνται. Για τις εν λόγω μετρήσεις η τιμή του  $T_{\text{hm}}$  είναι 310.11 K.

Η εφαρμογή των μοντέλων γραμμικής συσχέτισης στα διαγράμματα της τροποποιημένης εξίσωσης van't Hoff με τα πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας της παρούσας διατριβής απέδωσε υψηλούς συντελεστές συσχέτισης σε όλα τα μίγματα ( $R^2 > 0.98$ ) (Διάγραμμα 5-9). Συνεπώς, η εξίσωση του van't Hoff μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ενθαλπίας διαλυτοποίησης στα μελετώμενα συστήματα.

Η μεταβολή της πρότυπης ενέργειας Gibbs διαλυτοποίησης ( $\Delta G_{\text{soln}}^{\circ}$ ), υπολογίζεται στη θερμοκρασία  $T_{\text{hm}}$  από την εξίσωση:

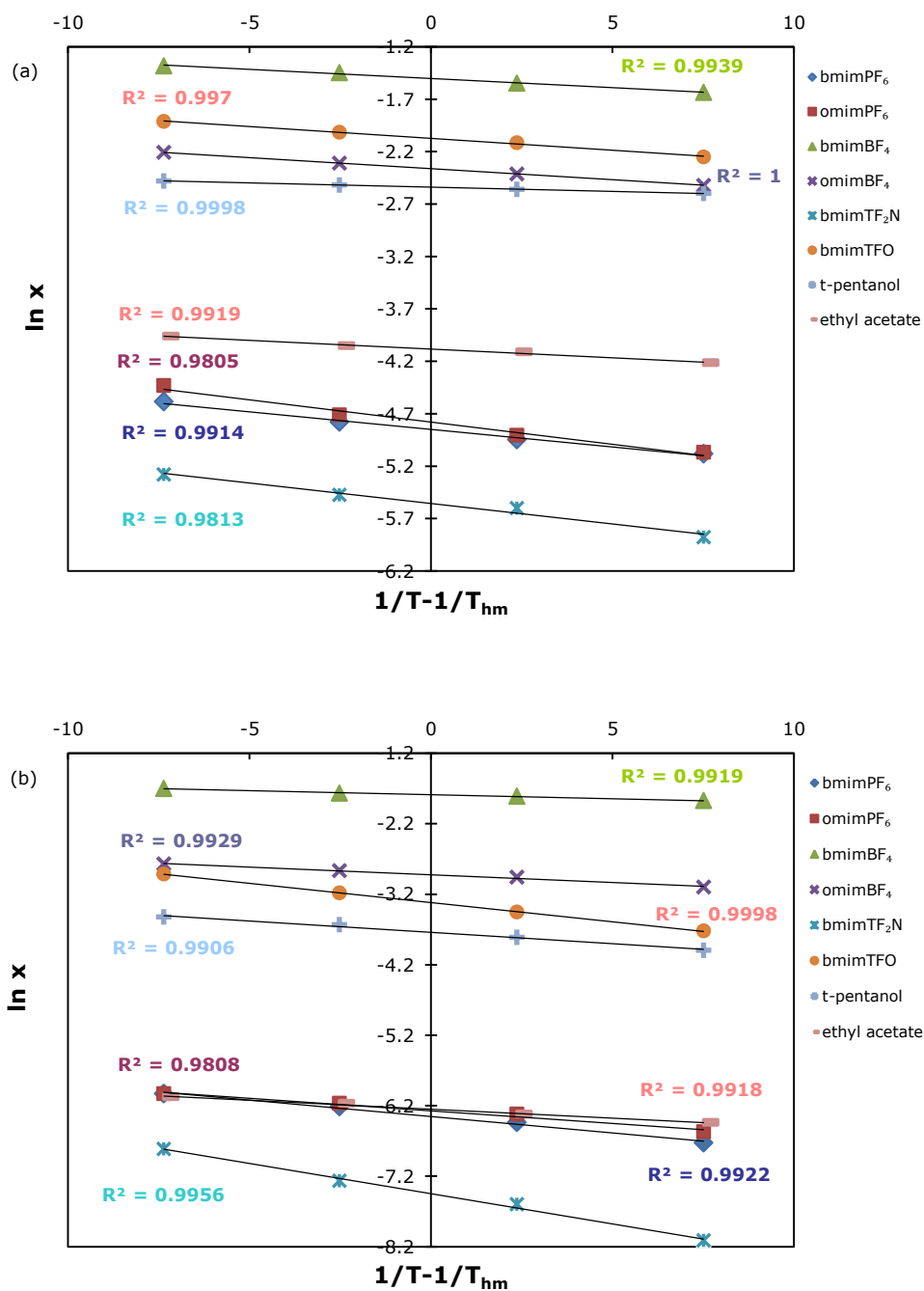
$$\Delta G_{\text{soln}}^{\circ} = -R \cdot T_{\text{hm}} \cdot K \quad (5.3)$$

όπου  $K$  η αποτέμνουσα που προκύπτει από τη γραμμική συσχέτιση του  $\ln x_2$  με τη διαφορά  $(1/T - 1/T_{\text{hm}})$  (Εξ. 5.1).

Τέλος, η πρότυπη εντροπία διαλυτοποίησης ( $\Delta S_{\text{soln}}^{\circ}$ ) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta S_{\text{soln}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{soln}}^{\circ} - \Delta G_{\text{soln}}^{\circ}}{T_{\text{hm}}} \quad (5.4)$$

Στον Πίνακα 5-4 παρουσιάζονται οι πρότυπες θερμοδυναμικές ιδιότητες διαλυτοποίησης των δύο οξέων σε όλους τους διαλύτες. Ως πρότυπη κατάσταση αναφοράς για τους υπολογισμούς θεωρείται το ιδανικό διάλυμα όπου η συγκέντρωση των οξέων είναι μονάδα (καθαρό στερεό). Παρατηρείται ότι η ενέργεια Gibbs είναι θετική σε όλες τις περιπτώσεις, που σημαίνει ότι η διάλυση δε συμβαίνει αυθόρμητα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ενθαλπία διαλυτοποίησης είναι θετική σε όλες τις περιπτώσεις, δηλαδή η διαδικασία διάλυσης είναι ενδόθερμη και επομένως όχι αυθόρμητη. Από την άλλη μεριά, η εντροπία διαλυτοποίησης είναι επίσης θετική σε όλες τις περιπτώσεις, γεγονός που δείχνει ότι η διάλυση των στερεών σε όλους τους διαλύτες ευνοείται εντροπικά.



**Διάγραμμα 5-9.** Γραμμική συσχέτιση και συντελεστές συσχέτισης διαγραμμάτων van't Hoff των συστημάτων (α) του n-κουμαρικού οξέος και (β) του καφεϊκού οξέος με τους μελετώμενους διαλύτες.



**Πίνακας 5-4.** Τιμές πρότυπων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων διάλυσης του π-κουμαρικού και του καφεϊκού οξέος.

Διαλύτης	$\Delta G^{\circ}_{\text{soln}}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	TA <sup>a</sup>	$\Delta H^{\circ}_{\text{soln}}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	TA	$\Delta S^{\circ}_{\text{soln}}/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	TA
<b>π-κουμαρικό οξύ</b>						
bmimPF <sub>6</sub>	12.50	0.02	27.9	0.92	49.6	2.91
omimPF <sub>6</sub>	12.32	0.03	35.3	1.76	74.0	5.58
bmimBF <sub>4</sub>	3.87	0.01	14.4	0.40	34.1	1.27
omimBF <sub>4</sub>	6.09	0.00	17.6	0.04	37.0	0.13
bmimTF <sub>2</sub> N	14.33	0.03	32.4	1.58	58.3	5.01
bmimTFO	5.34	0.01	18.8	0.36	43.5	1.15
t-pentanol	6.55	0.01	6.7	0.01	0.4	0.11
ethyl acetate	10.53	0.01	13.9	0.44	10.7	1.40
<b>καφεϊκό οξύ</b>						
bmimPF <sub>6</sub>	16.38	0.02	38.7	1.21	72.1	3.85
omimPF <sub>6</sub>	16.17	0.02	29.8	1.48	44.0	4.68
bmimBF <sub>4</sub>	4.61	0.01	9.4	0.30	15.6	0.96
omimBF <sub>4</sub>	7.54	0.01	18.1	0.54	34.1	1.72
bmimTF <sub>2</sub> N	19.20	0.03	71.2	1.67	167.6	5.29
bmimTFO	8.56	0.01	45.1	0.25	117.9	0.78
t-pentanol	9.65	0.02	26.8	0.92	55.3	2.92
ethyl acetate	16.11	0.01	20.9	0.67	15.4	2.13

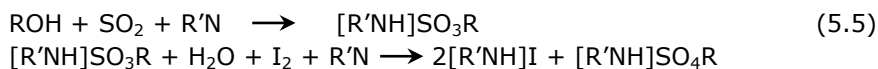
<sup>a</sup> TA είναι η τυπική απόκλιση

\* soln: διαλυτοποίησης

### 5.3 Μελέτη επίδρασης περιεκτικότητας νερού στη διαλυτότητα

Για να είναι ολοκληρωμένα τα αποτελέσματα μετρήσεων φυσικοχημικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, πρέπει να αναφέρεται όχι μόνο η καθαρότητα των χρησιμοποιούμενων σκευασμάτων, αλλά και η περιεκτικότητά τους σε νερό, καθώς όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.2 η περιεκτικότητα νερού μπορεί να επηρεάσει σε σημαντικό βαθμό την εκάστοτε ιδιότητα. Προς τούτο, στην παρούσα διατριβή μετρήθηκε η περιεκτικότητα των μελετώμενων ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών σε νερό με την ογκομετρική μέθοδο Karl-Fisher και μελετήθηκε, επίσης, η επίδραση αυτής στη διαλυτότητα.

Η βασική αρχή της μεθόδου Karl-Fisher είναι η αντίδραση μεταξύ ιωδίου (τίτλος) και νερού σε αλκοολούχο διάλυμα παρουσία διοξειδίου του θείου και μιας εξουδετερωτικής βάσης. Η αλκοόλη (ROH) αντιδρά με το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) και τη βάση (R'N) προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου άλατος, το οποίο στη συνέχεια, οξειδώνεται από το ιώδιο σε αλκυλοθειϊκό άλας (Εξίσωση 5.5). Αυτή η αντίδραση οξειδωσης καταναλώνει νερό.

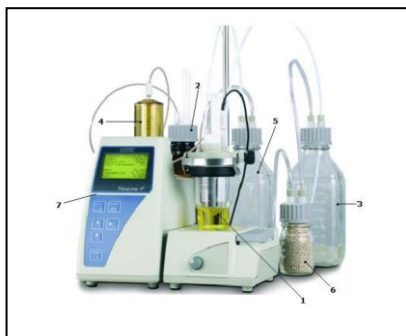


Η συχνότερα χρησιμοποιούμενη αλκοόλη είναι η μεθανόλη, ενώ πρόσφατα υπάρχει τάση χρήσης αιθανόλης, η οποία έχει τα πλεονεκτήματα μικρότερης

τοξικότητας, σταθερότερων προϊόντων αντίδρασης και γρηγορότερης κινητικής. Στην παραπάνω αντίδραση, το νερό με το ιώδιο καταναλώνονται σε αναλογία 1:1. Έτσι, όταν όλο το νερό καταναλωθεί, η παρουσία περίσσειας ιωδίου ανιχνεύεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίου που διαθέτει η συσκευή και η ποσότητα του νερού στο δείγμα προσδιορίζεται με βάση τον όγκο του τίτλου γνωστής ικανότητας, δηλαδή γνωστής μάζας νερού που εξουδετερώνει 1 ml τίτλου. Η ικανότητα του τίτλου αναγράφεται στη φιάλη αυτού, ωστόσο για υψηλή ακρίβεια, προσδιορίζεται μέσω προτύπων διαλυμάτων.

### 5.3.1 Συσκευή και αναλώσιμα

Οι μετρήσεις διεξάγονται στη συσκευή Titrator TitroLine KF with Titration Stand TM KF της εταιρίας SCHOTT Instruments, η οποία αποτελείται από τον επιμέρους εξοπλισμό που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5-3. Απαιτούμενα αναλώσιμα είναι ο τίτλος και ο διαλύτης.



1. Δοχείο εισαγωγής δείγματος και τιτλοδότησης
2. Φιάλη τίτλου
3. Φιάλη διαλύτη
4. Έμβολο άντλησης και ογκομέτρησης τίτλου
5. Δοχείο συλλογής αποβλήτων
6. Μοριακά κόσκινα
7. Μονάδα λογισμικού και χειρισμού με οθόνη

Εικόνα 5-3. Αυτόματος τιτλοδότης TitroLine KF

### 5.3.2 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία είναι σχετικά απλή, αυτοματοποιημένη και γρήγορη. Πρακτικά ο χρήστης εισάγει ποσότητα του προς ανάλυση υλικού μέσω σύριγγας στο δοχείο τιτλοδότησης, το οποίο προηγουμένως έχει πληρώσει με διαλύτη. Στη συνέχεια θέτει στη μονάδα χειρισμού το βάρος του δείγματος, το οποίο έχει μετρήσει με ζυγό ακριβείας  $10^{-4}$ g. Τέλος, με το πάτημα ενός πλήκτρου γίνεται αυτόματα η τιτλοδότηση και εμφανίζεται το αποτέλεσμα σε % κ.β. στην οθόνη. Οι μετρήσεις επαναλαμβάνονται έως ότου ληφθεί ικανοποιητική επαναληψιμότητα τριών δειγμάτων (σφάλμα < 3 %). Ωστόσο υπάρχουν κάποια σημεία που θέλουν μία ιδιαίτερη προσοχή:

- ✓ Ο χρήστης πρέπει να εκτιμήσει την ποσότητα του δείγματος που θα λάβει, έτσι ώστε για τον προσδιορισμό του νερού να καταναλωθεί περισσότερο από 0.5 mL τίτλου, ποσότητα που εξασφαλίζει την αξιοπιστία της μέτρησης.

- ✓ Κατά την εισαγωγή του δείγματος στο δοχείο τιτλοδότησης, πρέπει να γίνεται αναρρόφηση με τη σύριγγα, έτσι ώστε η σταγόνα που παραμένει στη βελόνα, να μην πέσει εκτός δοχείου και η πραγματική μάζα διαφέρει από τη μετρηθείσα.
- ✓ Η σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει τη μέτρηση είναι η ικανότητα του τίτλου. Με κάθε νέα φιάλη τίτλου που τοποθετείται στη συνδεσμολογία, πρέπει να βαθμονομείται ο τίτλος με τα πρότυπα διαλύματα. Ωστόσο, με το πέρασ το χρόνου και παρά τα μοριακά κόσκινα η ικανότητα του τίτλου μειώνεται, επομένως εάν ο τίτλος δεν καταναλωθεί άμεσα και παραμείνει ανοιχτός για παραπάνω από δύο εβδομάδες η επανάληψη βαθμονόμησης κρίνεται απαραίτητη.
- ✓ Απαραίτητες ενέργειες για μετρήσεις υψηλής ακρίβειας είναι η εβδομαδιαία ξήρανση των μοριακών κοσκίνων, ο συστηματικός έλεγχος για ύπαρξη διαρροών και ο περιοδικός έλεγχος καλής λειτουργίας του ηλεκτροδίου με πρότυπα διαλύματα.

### 5.3.3 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα μέτρησης της περιεκτικότητας νερού των μελετώμενων διαλυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-5.

**Πίνακας 5-5.** Περιεκτικότητα μελετώμενων διαλυτών σε νερό (% w/w)

Διαλύτης	H <sub>2</sub> O (% w/w)	TA <sup>a</sup>
<b>Ιοντικά υγρά</b>		
bmimPF <sub>6</sub>	1.35	0.025
omimPF <sub>6</sub>	1.40	0.027
bmimBF <sub>4</sub>	0.97	0.018
omimBF <sub>4</sub>	1.45	0.023
bmimTF <sub>2</sub> N	0.98	0.030
bmimTFO	1.55	0.029
<b>Οργανικοί διαλύτες</b>		
t-pentanol	0.06	0.001
ethyl acetate	0.14	0.001

<sup>a</sup> TA είναι η τυπική απόκλιση

Για τη μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας των ιοντικών υγρών σε νερό στη διαλυτότητα, διεξήχθησαν μετρήσεις διαλυτότητας με χρήση ιοντικών υγρών που προηγουμένως ξηράνθηκαν στους 80 °C υπό κενό για 48 ώρες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι η επίδραση του νερού στη διαλυτότητα είναι αμελητέα, καθώς οι διαφορές μεταξύ των μετρήσεων σε ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν ως είχαν και σε προξηραμένα, ήταν εντός της πειραματικής ανασφάλειας.

## 5.4 Μετρήσεις θερμοκρασίας τήξης, ενθαλπίας τήξης και θερμοκρασίας αποσύνθεσης αντιοξειδωτικών

Για τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση που θα παρουσιαστεί στα επόμενα κεφάλαια απαιτείται η γνώση δύο θερμοφυσικών ιδιοτήτων για κάθε αντιοξειδωτικό: η θερμοκρασία και η ενθαλπία τήξης (βλ. εξίσωση 3.8 Κεφάλαιο 3). Οι ιδιότητες αυτές διατίθενται στη διεθνή βιβλιογραφία, αλλά παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές. Στη βάση δεδομένων του NIST [27], για παράδειγμα, αναφέρονται τιμές για το κανονικό σημείο τήξης του *n*-κουμαρικού οξέος στο εύρος (202-216) °C. Οι Saldana και συνεργάτες [28] χρησιμοποιούν κανονικό σημείο τήξης 214 °C για το *n*-κουμαρικό οξύ και 196 °C για το καφεϊκό οξύ, τιμές που έλαβαν από τα τεχνικά φυλλάδια δεδομένων ασφαλείας (MSDS) των εταιρειών προμήθειας των σκευασμάτων, ενώ οι Park και συνεργάτες [29] έχουν προσδιορίσει το κανονικό σημείο τήξης του καφεϊκού οξέος με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης στους 232.32 °C. Εξαιτίας της παραπάνω αβεβαιότητας οι μετρήσεις κρίθηκαν απαραίτητες. Προς τούτο διεξήχθη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC) για τα δύο οξέα.

Τα αποτελέσματα των εν λόγω μετρήσεων έδειξαν πιθανή αποσύνθεση των δύο αντιοξειδωτικών κατά την τήξη. Επίσης, οι Mota και συνεργάτες [5] προσδιόρισαν θερμοκρασία και ενθαλπία τήξης πέντε αντιοξειδωτικών, ένα εκ των οποίων είναι το καφεϊκό οξύ, για το οποίο αναφέρουν ανέφικτο προσδιορισμό, λόγω αποσύνθεσης κατά την τήξη. Τα δεδομένα αυτά κατέστησαν απαραίτητο τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας αποσύνθεσης των δύο αντιοξειδωτικών μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis – TgA) για μία γενική διερεύνηση της συμπεριφοράς των αντιοξειδωτικών στην αλλαγή φάσης αλλά και για να επιβεβαιωθεί η εγκυρότητα ή μη της προσδιοριζόμενης από το DSC θερμοκρασίας και ενθαλπίας τήξης.

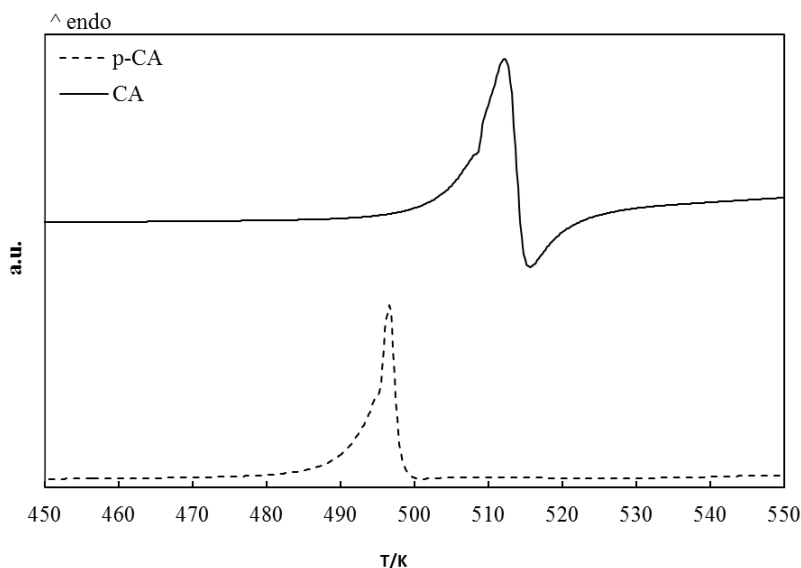
### 5.4.1 Συσσκευές και Πειραματικές συνθήκες

Για τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Mettler – Toledo DSC1, το θερμοκρασιακό εύρος σάρωσης ήταν (50-300) °C, ο ρυθμός θέρμανσης τέθηκε στους 10 °C/min και ρυθμίστηκε συνεχής ροή αζώτου. Για τη θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Mettler – Toledo TgA/DSC 1 F/500 Star<sup>e</sup> System, το θερμοκρασιακό εύρος σάρωσης ήταν (25-600) °C, ο ρυθμός θέρμανσης τέθηκε στους 10 °C/min και ρυθμίστηκε συνεχής ροή αζώτου. Και στις δύο περιπτώσεις, τα δείγματα των αντιοξειδωτικών τοποθετήθηκαν στις ειδικές κάψες αλουμινίου 70μL τα οποία ζυγίζονταν σε ζυγό ακριβείας  $\pm 10^{-5}$  g. Η ακρίβεια του ζυγού της συσκευής Mettler – Toledo TgA/DSC 1 F/500 Star<sup>e</sup> System είναι 1μg. Τα πειράματα επανελήφθησαν τρεις φορές.

### 5.4.2 Αποτελέσματα και Σχολιασμός

Τα θερμογραφήματα της ανάλυσης DSC για το *n*-κουμαρικό και το καφεϊκό οξύ, όπως παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5-10, εμφανίζουν μία ενδόθερμη κορυφή η

οποία αποδίδεται στο φαινόμενο της τήξης. Ωστόσο, στην περίπτωση του καφεϊκού οξέος αμέσως μετά την ενδόθερμη κορυφή τήξης εμφανίζεται και μία εξώθερμη κορυφή, η οποία υποδεικνύει ότι λαμβάνει χώρα και κάποιο άλλο φαινόμενο εκτός της τήξης, ίσως κάποια ανακρυστάλλωση ή απώλεια μάζας. Δεδομένου ότι οι κορυφές δε διαχωρίζονται, το δεύτερο φαινόμενο ενδέχεται να λαμβάνει χώρα είτε αμέσως μετά το φαινόμενο της τήξης, είτε ταυτόχρονα.



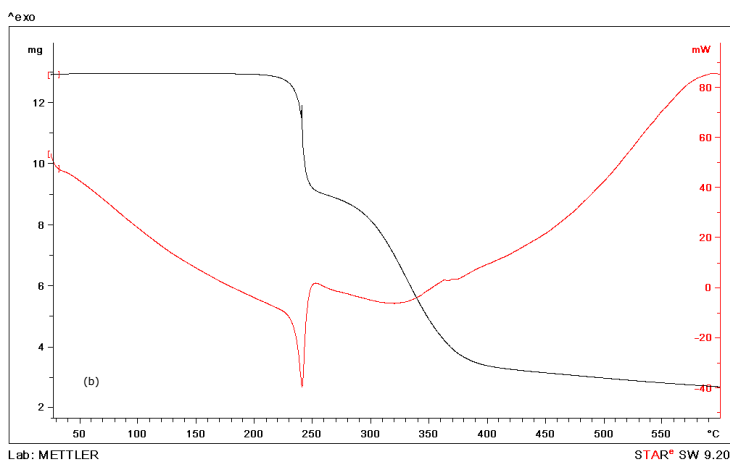
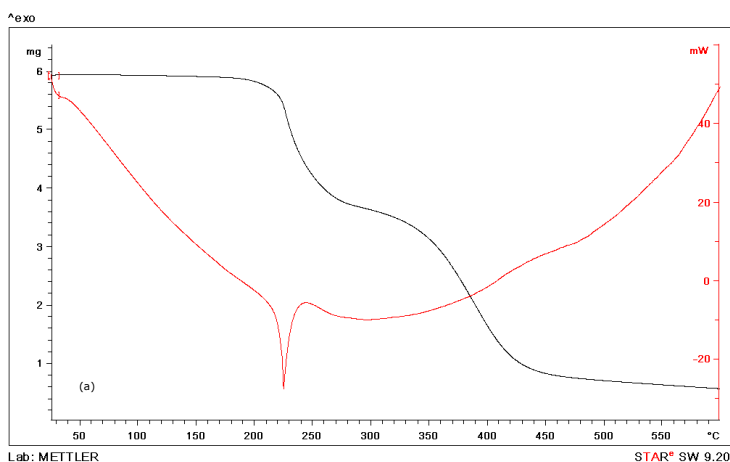
**Διάγραμμα 5-10.** Τυπικές καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το π-κουμαρικό οξύ (p-CA) και το καφεϊκό οξύ (CA).

Για την περαιτέρω διερεύνηση αυτών των φαινομένων, ακολούθησε Θερμοσταθμική Ανάλυση (TgA). Από τα γραφήματα μάζας και ροής θερμότητας και για τα δύο οξέα (Διάγραμμα 5-11) παρατηρείται ότι με την έναρξη της τήξης εμφανίζεται και απώλεια μάζας. Η απώλεια μάζας μπορεί να αποδοθεί αφενός στην εξάτμιση πτητικών συστατικών που βρίσκονται εγκλωβισμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα (π.χ. μόρια νερού) και με την τήξη αποδεσμεύονται και αφετέρου στην αποσύνθεση του υλικού.

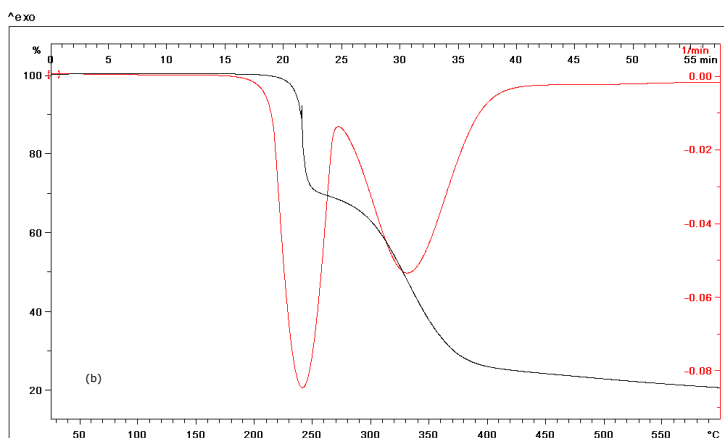
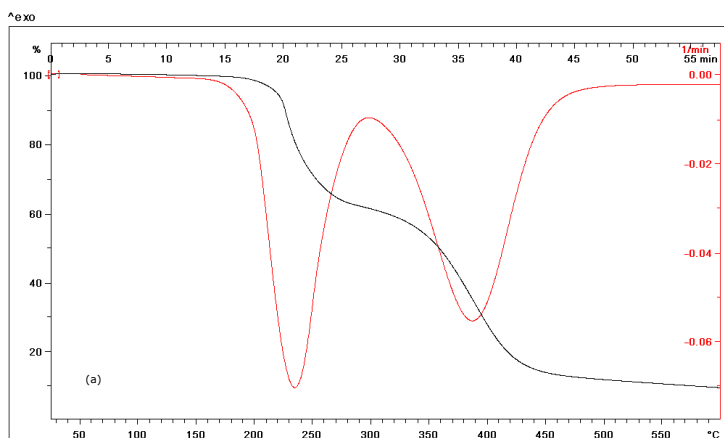
Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5-12, η απώλεια μάζας εμφανίζεται σε δύο στάδια και για τα δύο οξέα, αρχικά με την τήξη (θερμοκρασία πρώτης μέγιστης απώλειας μάζας: 236 °C για το π-κουμαρικό οξύ και 241 °C για το καφεϊκό οξύ) και ακολούθως μετά την ολοκλήρωση αυτής (θερμοκρασία δεύτερης μέγιστης απώλειας μάζας: 388 °C για το π-κουμαρικό οξύ και 332 °C για το καφεϊκό). Δεδομένου ότι το συνολικό ποσοστό απώλειας μάζας είναι υψηλό (90% για το π-κουμαρικό οξύ και 80% για το καφεϊκό οξύ) συμπεραίνεται ότι πέρα από κάποια αρχική εξάτμιση πτητικών συστατικών λαμβάνει χώρα και αποσύνθεση.

Στον Πίνακα 5-6 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες και ενθαλπίες τήξης των δύο οξέων σύμφωνα με τη μέτρηση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

και οι θερμοκρασίες πρώτης και δεύτερης μέγιστης απώλειας μάζας σύμφωνα με τη μέτρηση Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TgA). Εφόσον η θερμοκρασία τήξης είναι μικρότερη από τη θερμοκρασία μέγιστης απώλειας μάζας και για τα δύο οξέα, μπορούμε να δεχτούμε ότι η μετρούμενη θερμοκρασία από την ανάλυση DSC αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της τήξης και όχι κάποιου άλλου φαινομένου. Όσον αφορά στην ενθαλπία τήξης, αυτή υπολογίζεται με ολοκλήρωση της κορυφής του θερμογραφήματος DSC όταν αυτή η κορυφή αντιστοιχεί στο ενδόθερμο φαινόμενο της τήξης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση που με την τήξη λαμβάνει χώρα και αποσύνθεση του υλικού, δε μπορούμε να πούμε ότι η κορυφή αντιστοιχεί μόνο στην τήξη του εκάστοτε οξέος. Ωστόσο, γίνεται η παραδοχή ότι η τιμή της ολοκλήρωσης είναι η ενθαλπία τήξης του κάθε στερεού, καθώς η εναλλακτική θα ήταν να προσδιοριστεί μέσω ενός μοντέλου πρόβλεψης, που στην περίπτωση αυτή θα εισάγονταν μεγαλύτερα σφάλματα στους υπολογισμούς.



**Διάγραμμα 5-11.** Τυπική καμπύλη μάζας (καμπύλη μαύρου χρώματος) και ροής θερμότητας (καμπύλη κόκκινου χρώματος) για a) το *p*-κουμαρικό οξύ και b) για το καφεϊκό οξύ.



**Διάγραμμα 5-12.** Τυπική καμπύλη ποσοστιαίας απώλειας μάζας (καμπύλη μαύρου χρώματος) και παράγωγος της % απώλειας μάζας (καμπύλη κόκκινου χρώματος) για το a) p-κουμαρικό οξύ και b) για το καφεϊκό οξύ.

**Πίνακας 5-6.** Κανονικό σημείο τήξης, ενθαλπία τήξης και θερμοκρασίες αποσύνθεσης του p-κουμαρικού (p-CA) και του καφεϊκού (CA) οξέος σε πίεση 1 bar.

Συστατικό	Ανάλυση DSC		Ανάλυση TGA <sup>a</sup>	
	$T_m/^\circ\text{C} \pm \text{TA}^b$	$\Delta_{\text{fus}}H$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) $\pm \text{TA}$	1 <sup>ο</sup> στάδιο $T_{\text{dec}}/^\circ\text{C}$ $\pm \text{TA}$	2 <sup>ο</sup> στάδιο $T_{\text{dec}}/^\circ\text{C} \pm \text{TA}$
pCA	$219.2 \pm 0.3$	$27.42 \pm 0.90$	$236.2 \pm 0.2$	$388.3 \pm 0.4$
CA	$232.5 \pm 0.4$	$27.68 \pm 0.13$	$241.1 \pm 0.3$	$332.1 \pm 0.3$

<sup>a</sup> Θερμοκρασία μέγιστης απώλειας μάζας προσδιορισμένη από την πρώτη παράγωγο

<sup>b</sup> TA είναι η τυπική απόκλιση

## Βιβλιογραφία

- [1] L. Chebil, C. Humeau, J. Anthoni, F. Dehez, J.M. Engasser, M. Ghoul, Solubility of Flavonoids in Organic Solvents, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52 (2007) 1552-1556.
- [2] B. Peng, J. Zi, W. Yan, Measurement and Correlation of Solubilities of Luteolin in Organic Solvents at Different Temperatures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51 (2006) 2038-2040.
- [3] E. Panteli, P. Saratsioti, H. Stamatias, E. Voutsas, Solubilities of Cinnamic Acid Esters in Organic Solvents, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (2009) 745-749.
- [4] A.J. Queimada, F.L. Mota, S.P. Pinho, E.A. Macedo, Solubilities of Biologically Active Phenolic Compounds: Measurements and Modeling, *The Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009) 3469-3476.
- [5] F.L. Mota, A.J. Queimada, S.P. Pinho, E.A. Macedo, Aqueous Solubility of Some Natural Phenolic Compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 5182-5189.
- [6] R. Bogel-Lukasik, L.M. Nobre Goncalves, E. Bogel-Lukasik, Phase equilibrium phenomena in solutions involving tannins, flavonoids and ionic liquids, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1947-1953.
- [7] E.K. Panteli, E.K. Voutsas, Solubilities of Cinnamic Acid Esters in Ionic Liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 812-818.
- [8] W. He, D.S. Silvester, I. Streeter, L. Aldous, C. Hardacre, R.G. Compton, Measuring the solubility of benzoic acid in room temperature ionic liquids using chronoamperometric techniques, *J Phys Org Chem*, 22 (2009) 69-76.
- [9] C. Lourenço, C.I. Melo, R. Bogel-Lukasik, E. Bogel-Lukasik, Solubility Advantage of Pyrazine-2-carboxamide: Application of Alternative Solvents on the Way to the Future Pharmaceutical Development, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57 (2012) 1525-1533.
- [10] K.B. Smith, R.H. Bridson, G.A. Leeke, Solubilities of Pharmaceutical Compounds in Ionic Liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (2011) 2039-2043.
- [11] A. Forte, C.I. Melo, R. Bogel-Lukasik, E. Bogel-Lukasik, A favourable solubility of isoniazid, an antitubercular antibiotic drug, in alternative solvents, *Fluid Phase Equilib*, 318 (2012) 89-95.
- [12] M.S. Manic, V. Najdanovic-Visak, Solubility of erythromycin in ionic liquids, *J Chem Thermodyn*, 44 (2012) 102-106.
- [13] H.M. Lin, H.Y. Tien, Y.T. Hone, M.J. Lee, Solubility of selected dibasic carboxylic acids in water, in ionic liquid of [Bmim][BF<sub>4</sub>], and in aqueous [bmim][BF<sub>4</sub>] solutions, *Fluid Phase Equilib*, 253 (2007) 130-136.
- [14] M. Dotterl, I. Haas, H.G. Alt, Solubility Behaviour of TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, and HfCl<sub>4</sub> in Chloroaluminate Ionic Liquids, *Z Anorg Allg Chem*, 637 (2011) 1502-1506.
- [15] S. Carda-Broch, A. Berthod, D.W. Armstrong, Solvent properties of the 1-



- butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 375 (2003) 191-199.
- [16] S.K. Poole, P.H. Shetty, C.F. Poole, Chromatographic and spectroscopic studies of the solvent properties of a new series of room-temperature liquid tetraalkylammonium sulfonates, *Analytica Chimica Acta*, 218 (1989) 241-264.
- [17] A.J. Carmichael, K.R. Seddon, Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile Red, *J Phys Org Chem*, 13 (2000) 591-595.
- [18] L. Crowhurst, P.R. Mawdsley, J.M. Perez-Arlandis, P.A. Salter, T. Welton, Solvent-solute interactions in ionic liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003) 2790-2794.
- [19] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Second, Completely Revised and Enlarged Edition ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [20] C. Chiappe, D. Pieraccini, Determination of Ionic Liquids Solvent Properties Using an Unusual Probe: The Electron Donor–Acceptor Complex between 4,4'-bis(Dimethylamino)-benzophenone and Tetracyanoethene, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 4937-4941.
- [21] S.G. Zhang, X.J. Qi, X.Y. Ma, L.J. Lu, Y.Q. Deng, Hydroxyl Ionic Liquids: The Differentiating Effect of Hydroxyl on Polarity due to Ionic Hydrogen Bonds between Hydroxyl and Anions, *J Phys Chem B*, 114 (2010) 3912-3920.
- [22] M.J. Muldoon, C.M. Gordon, I.R. Dunkin, Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (2001) 433-435.
- [23] G. Singh, A. Kumar, Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes, *Indian Journal of Chemistry*, 47A (4) (2008) 495-503.
- [24] M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, A.M. Fernandes, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, An overview of the mutual solubilities of water–imidazolium-based ionic liquids systems, *Fluid Phase Equilib*, 261 (2007) 449-454.
- [25] J.M. Lee, J.M. Prausnitz, Polarity and hydrogen-bond-donor strength for some ionic liquids: Effect of alkyl chain length on the pyrrolidinium cation, *Chemical Physics Letters*, 492 (2010) 55-59.
- [26] R.R. Krug, W.G. Hunter, R.A. Grieger, Enthalpy-Entropy Compensation .1. Some Fundamental Statistical Problems Associated with Analysis of Vant Hoff and Arrhenius Data, *J Phys Chem-Us*, 80 (1976) 2335-2341.
- [27] National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899 USA, accessed on June 2014.
- [28] M.D.A. Saldaña, B. Tomberli, S.E. Guigard, S. Goldman, C.G. Gray, F. Temelli, Determination of vapor pressure and solubility correlation of phenolic compounds in supercritical CO<sub>2</sub>, *The Journal of Supercritical Fluids*, 40 (2007) 7-19.
- [29] K.A. Park, H.J. Lee, I.K. Hong, Solubility prediction of bioantioxidants for

functional solvent by group contribution method, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16 (2010) 490-495.

## Κεφάλαιο 6. Θερμοδυναμική μοντελοποίηση με μοντέλα τοπικής σύστασης

### 6.1 Εισαγωγή

Τα μοντέλα τοπικής σύστασης που μελετώνται στην παρούσα διατριβή είναι τα δύο μοντέλα υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας μέσω συσχέτισης των πειραματικών δεδομένων, NRTL και UNIQUAC, οι εξισώσεις των οποίων παρατέθηκαν στο Κεφάλαιο 4 (§ 4.2.1 & 4.2.2 αντίστοιχα) και το μοντέλο πρόβλεψης του συντελεστού ενεργότητας UNIFAC (§ 4.2.3).

Όσον αφορά στα μοντέλα υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας, με την επιτυχή μοντελοποίηση των μελετώμενων δυαδικών μιγμάτων προκύπτουν δύο σημαντικές δυνατότητες: η χρήση των προσδιορισθέντων βέλτιστων παραμέτρων για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων των εν λόγω μιγμάτων σε άλλες θερμοκρασίες καθώς και η αξιοποίηση των παραμέτρων των δυαδικών μιγμάτων για την πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων πολυσυστατικών μιγμάτων που περιέχουν τις μελετώμενες ενώσεις. Επιπλέον, από πλευράς βασικής έρευνας η διερεύνηση της απόδοσης των δύο αυτών σχετικά απλών μοντέλων στην περιγραφή της ισορροπίας φάσεων πολύπλοκων μιγμάτων, όπως είναι τα μίγματα των ιοντικών υγρών, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Παρόλο που τα δύο μοντέλα αυτά δε λαμβάνουν υπόψη στοχευμένα και με ξεχωριστούς όρους τις ιοντικές δυνάμεις και αυτές των δεσμών υδρογόνου που λαμβάνουν χώρα στα μελετώμενα μίγματα, αλλά αντιμετωπίζουν την επίδραση των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων συνολικά μέσω του υπολειμματικού όρου, φαίνεται να αποτελούν αξιόπιστα μοντέλα για τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση μιγμάτων με ιοντικά υγρά, τόσο από τα αποτελέσματα της παρούσας εφαρμογής που θα παρουσιαστούν στην επόμενη ενότητα, όσο και από άλλες εργασίες [1-9].

Η UNIFAC αποτελεί το πλέον διαδεδομένο θερμοδυναμικό μοντέλο πρόρρησης του συντελεστή ενεργότητας. Χρησιμοποιείται κατά κόρον για τον πρωταρχικό σχεδιασμό διεργασιών. Το βασικό πλεονέκτημα του μοντέλου UNIFAC είναι ότι με τη χρήση πενήντα περίπου διαφορετικών βασικών ομάδων που είναι διαθέσιμες στους πίνακες παραμέτρων του μοντέλου, μπορεί να χτιστεί πληθώρα ενώσεων που απαντώνται στις διάφορες εφαρμογές. Ωστόσο, μέχρι στιγμής δε μπορεί να εφαρμοστεί καθολικά για την πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων μιγμάτων που περιέχουν ιοντικά υγρά. Δεδομένου ότι οι διαθέσιμες παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφόρων κλασικών ομάδων έχουν προσδιοριστεί μέσω συσχέτισης μίας μεγάλης βάσης πειραματικών δεδομένων, για τις ποικίλες ενώσεις των ιοντικών υγρών όπου τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων είναι σχετικά περιορισμένα, δεν έχει αναπτυχθεί ακόμα ένας αντίστοιχος πίνακας που να καλύπτει τα διαθέσιμα ιοντικά υγρά με το σύνολο των οργανικών

ενώσεων. Ωστόσο, έχουν γίνει προσπάθειες επέκτασης του μοντέλου ώστε να εφαρμόζεται σε κάποια μίγματα με ιοντικά υγρά, κυρίως ιμιδαζολικά με ανιόντα  $\text{TF}_2\text{N}^-$ ,  $\text{TFO}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , και  $\text{PF}_6^-$  και, αλλά οι μέχρι στιγμής προσδιορισθείσες παράμετροι είναι ιδιαίτερα περιορισμένες και έχουν προκύψει από μικρό αριθμό πειραματικών δεδομένων. Συγκεκριμένα, οι Gmehling και συνεργάτες και [10] η Domanska και συνεργάτες [11] έχουν προσδιορίσει παραμέτρους για την τροποποιημένη UNIFAC Dortmund. Επίσης, έχουν προσδιοριστεί παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ ομάδων ιοντικών υγρών και διαφόρων οργανικών ενώσεων για την κλασική UNIFAC [12-15], που επίσης είναι περιορισμένες και έχουν προκύψει από μικρό αριθμό πειραματικών δεδομένων.

Για τα μελετώμενα μίγματα αντιοξειδωτικών / ιοντικών υγρών δε διατίθενται όλες οι απαιτούμενες παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων UNIFAC, επομένως το μοντέλο μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για τα μίγματα αντιοξειδωτικών / οργανικών διαλυτών.

Στις ενότητες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περιγραφής της ισορροπίας φάσεων του συνόλου των μελετώμενων δυαδικών μιγμάτων με τα μοντέλα NRTL και UNIQUAC, καθώς και τα αποτελέσματα πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων με τους οργανικούς διαλύτες με το μοντέλο UNIFAC.

## 6.2 Αποτελέσματα με τα μοντέλα NRTL & UNIQUAC

Για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων στερεού-υγρού χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα NRTL (§ 4.2.1) και UNIQUAC (§ 4.2.2). Τα μοντέλα εφαρμόστηκαν σε όλα τα δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών / διαλυτών. Η υπολογιστική διαδικασία έγκειται στον προσδιορισμό των βέλτιστων παραμέτρων αλληλεπίδρασης των θερμοδυναμικών μοντέλων, για τις οποίες ελαχιστοποιείται η απόκλιση μεταξύ των υπολογισμένων και πειραματικών τιμών συντελεστή ενεργότητας για κάθε δυαδικό μίγμα. Οι πειραματικοί συντελεστές ενεργότητας για κάθε μίγμα υπολογίζονται μέσω της Εξίσωσης (3.8), όπου εκτός από την εκάστοτε τιμή διαλυτότητας απαιτείται και η εισαγωγή της θερμοκρασίας και ενθαλπίας τήξης κάθε αντιοξειδωτικού, ιδιότητες που προσδιορίστηκαν πειραματικά (Κεφάλαιο 5, Πίνακας 5.6).

Η συνάρτηση ελαχιστοποίησης (OF) που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό των βέλτιστων παραμέτρων αλληλεπίδρασης των μοντέλων είναι:

$$OF = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left( \frac{x_2 \cdot \gamma_{2,υπολ} - 1}{x_2 \cdot \gamma_2} \right)^2}{n}} \quad (6.1)$$

όπου  $x_2$  και  $\gamma_2$  είναι οι πειραματικές τιμές διαλυτότητας και συντελεστή ενεργότητας,  $\gamma_{2,υπολ}$  είναι η τιμή του συντελεστή ενεργότητας που υπολογίζεται για  $x=x_2$  από τα δύο μοντέλα (από την Εξίσωση (4.3) για το μοντέλο NRTL και από την Εξίσωση (4.6) για το μοντέλο UNIQUAC) και  $n$  είναι ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων.

Για το μοντέλο NRTL η παράμετρος τυχαίας κατανομής  $a_{ij}=a_{ji}$  θεωρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις σταθερή και ίση με 0.2. Οι παράμετροι επιφανείας ( $Q$ ) και όγκου ( $R$ ) των μορίων για το μοντέλο UNIQUAC υπολογίστηκαν για την περίπτωση των μοριακών ενώσεων ως το άθροισμα των τιμών παραμέτρων επιφανείας ( $Q_i$ ) και όγκου ( $R_i$ ) των δομικών ομάδων από τις οποίες αποτελούνται, οι οποίες έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο Bondi και διατίθενται στη δημοσίευση των Hansen και συνεργάτες [16], ενώ για τα ιοντικά υγρά ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία. Αναλυτικότερα, για το ιοντικό υγρό  $\text{bmimTF}_2\text{N}$  οι παράμετροι έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο Bondi από τους Ryo Kato και συνεργάτες [7], ενώ για τα υπόλοιπα διατίθενται στη δημοσίευση των Tamal Banerjee και συνεργάτες [17] και έχουν υπολογιστεί με εφαρμογή ενός διηλεκτρικού μοντέλου (polarizable continuum model). Στον Πίνακα 6-1 παρατίθενται αναλυτικά το είδος και το πλήθος των δομικών ομάδων που απαρτίζουν κάθε μοριακή ένωση και οι αντίστοιχες τιμές παραμέτρων επιφανείας και όγκου  $R$ ,  $Q$ , ενώ στον Πίνακα 6-2 παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων  $R$  και  $Q$  των μελετηθέντων ιοντικών υγρών.

**Πίνακας 6-1.** Είδος και πλήθος δομικών ομάδων για τις μοριακές ενώσεις και αντίστοιχες παράμετροι επιφανείας,  $Q$ , και όγκου,  $R$ .

Ένωση	Ομάδα	Πλήθος ομάδων	$R$	$Q$
p-coumaric acid	ACH	4	2.1252	1.6
	ACOH	1	0.8952	0.68
	AC	1	0.3652	0.12
	CH=CH	1	1.1167	0.867
	COOH	1	1.3013	1.224
	Συνολικό μόριο		<b>5.8036</b>	<b>4.491</b>
caffeic acid	ACH	3	1.5939	1.2
	ACOH	2	1.7904	1.36
	AC	1	0.3652	0.12
	CH=CH	1	1.1167	0.867
	COOH	1	1.3013	1.224
	Συνολικό μόριο		<b>6.1675</b>	<b>4.771</b>
t-pentanol	CH <sub>3</sub>	3	2.7033	2.5440
	CH <sub>2</sub>	1	0.6744	0.5400
	C	1	0.2195	0.0000
	OH	1	1.0000	1.2000
	Συνολικό μόριο		<b>4.5972</b>	<b>4.2840</b>
ethyl acetate	CH <sub>3</sub>	1	0.9011	0.8480
	CH <sub>2</sub>	1	0.6744	0.5400
	CH <sub>3</sub> COO	1	1.9031	1.7280
	Συνολικό μόριο		<b>3.4786</b>	<b>3.1160</b>

Για καθένα από τα 16 δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικού / διαλύτη (ιοντικού υγρού ή οργανικού διαλύτη) προσδιορίστηκαν δύο (2) θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι αλληλεπίδρασης τόσο για το μοντέλο UNIQUAC όσο και για το NRTL, οι τιμές των οποίων μαζί με τα απόλυτα μέσα σχετικά σφάλματα παρατίθενται στον Πίνακα 6-3.

**Πίνακας 6-2.** Παράμετροι επιφανείας,  $Q$ , και όγκου,  $R$ , των μελετηθέντων ιοντικών υγρών.

<b>Ιοντικό υγρό</b>	<b><math>R</math></b>	<b><math>Q</math></b>
bmimPF <sub>6</sub> <sup>a</sup>	11.034	6.958
omimPF <sub>6</sub> <sup>a</sup>	14.23	8.935
bmimBF <sub>4</sub> <sup>a</sup>	10.057	6.368
omimBF <sub>4</sub> <sup>a</sup>	13.187	8.357
bmimTF <sub>2</sub> N <sup>b</sup>	11.2	10.2
bmimTFO <sup>a</sup>	12.46	7.518

<sup>a</sup> [17]

<sup>b</sup> [7]

Τα απόλυτα μέσα σχετικά σφάλματα (ΑΜΣΣ) που προκύπτουν από τον υπολογισμό της διαλυτότητας με τις συγκεκριμένες παραμέτρους για κάθε δυαδικό μίγμα στις τέσσερις μελετηθείσες θερμοκρασίες υπολογίζονται βάσει της ακόλουθης σχέσης:

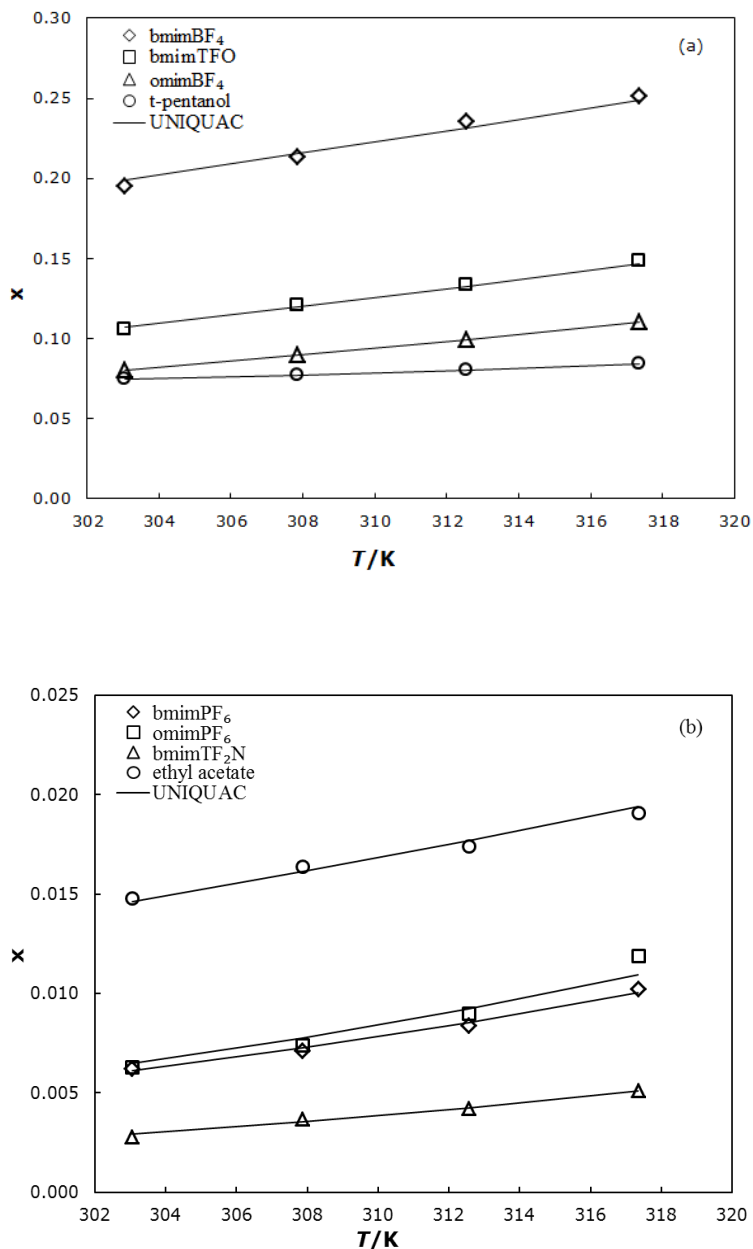
$$AMSS = \frac{1}{n} \left\{ \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{|x_{exp} - x_{calc}|}{x_{exp}} \right) \cdot 100 \right] \right\} \quad (6.2)$$

όπου:  $x_{exp}$  και  $x_{calc}$  είναι η πειραματική και υπολογισμένη τιμή διαλυτότητας, αντίστοιχα, και  $n$  είναι ο αριθμός των σημείων.

Τα αποτελέσματα της συσχέτισης συνολικά είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά, καθώς τα μέσα σφάλματα είναι μικρότερα από 5% στα περισσότερα συστήματα, με εξαίρεση τα μίγματα του καφεϊκού οξέος με τα ιοντικά υγρά bmimTF<sub>2</sub>N και bmimTFO των οποίων η διαλυτότητα παρουσιάζει εντονότερη εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Για αυτές τις δύο περιπτώσεις απαιτείται χρήση θερμοκρασιακά εξαρτώμενων παραμέτρων αλληλεπίδρασης για μία ακριβή συσχέτιση. Τα δύο μοντέλα έχουν παρόμοια συμπεριφορά, με το μοντέλο UNIQUAC να δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα, που αποδίδεται στο συνδυαστικό όρο μέσω του οποίου λαμβάνονται υπόψη οι διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων. Οι υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας με το μοντέλο UNIQUAC σε σύγκριση με τις πειραματικές για τα δυαδικά μίγματα του π-κουμαρικού οξέος παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6-1 και για τα μίγματα του καφεϊκού οξέος στο Διάγραμμα 6-2.

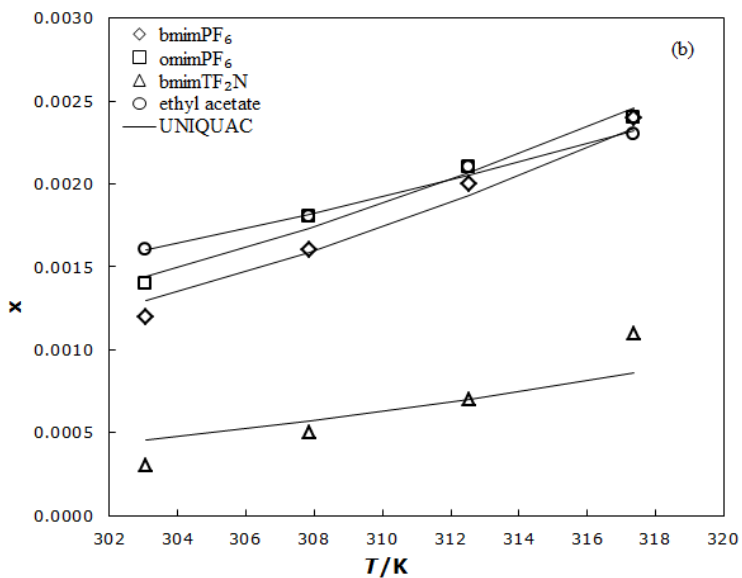
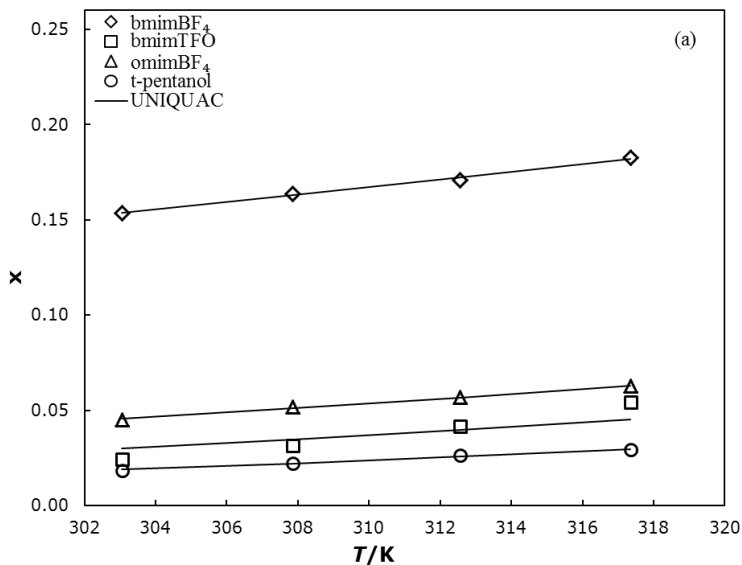
**Πίνακας 6-3.** Παράμετροι αλληλεπίδρασης για τα μοντέλα UNIQUAC και NRTL για τον υπολογισμό της διαλυτότητας του εκάστοτε διαλύτη (1) στο εκάστοτε αντιοξειδωτικό (2) και απόλυτα μέσα σχετικά σφάλματα στον υπολογισμό της διαλυτότητας (ΑΜΣΣ).

Διαλύτης	NRTL			UNIQUAC		
	( $\Delta g_{12}/R$ )/K	( $\Delta g_{21}/R$ )/K	ΑΜΣΣ	( $\Delta u_{12}/R$ )/K	( $\Delta u_{21}/R$ )/K	ΑΜΣΣ
<b>ρCA</b>						
bmimPF <sub>6</sub>	-195.76	811.03	1.7	-94.91	185.54	1.7
omimPF <sub>6</sub>	366.92	-94.21	4.9	55.08	-7.08	5.1
bmimBF <sub>4</sub>	-1301.63	570.11	1.4	-357.86	182.4	1.3
omimBF <sub>4</sub>	-328.89	-226.05	2.5	26.22	-131.15	0.1
bmimTF <sub>2</sub> N	734.98	-198.26	2.5	110.01	-7.20	2.4
bmimTFO	-964.23	404.46	0.7	-259.57	106.32	0.9
t-pentanol	3592.01	-1025.72	3.7	683.59	-382.91	0.2
ethyl acetate	2585.55	-1112.60	7.4	965.55	-399.18	2.4
<b>Μέσο σφάλμα</b>			<b>3.1</b>			<b>1.8</b>
<b>CA</b>						
bmimPF <sub>6</sub>	736.31	-48.76	3.4	127.13	-4.99	3.8
omimPF <sub>6</sub>	107.05	1183.92	2.7	-62.17	284.08	2.7
bmimBF <sub>4</sub>	-276.72	-603.84	0.5	12.21	-191.95	0.5
omimBF <sub>4</sub>	467.76	-618.91	0.9	-331.36	437.15	0.9
bmimTF <sub>2</sub> N	1063.19	-58.98	21.3	201.67	-4.43	22.0
bmimTFO	-460.68	205.44	12.8	-138.01	52.85	13.3
t-pentanol	-191.48	61.08	1.5	-76.51	24.44	1.6
ethyl acetate	229.18	3085.36	2.9	-177.36	1895.92	1.0
<b>Μέσο σφάλμα</b>			<b>5.8</b>			<b>5.7</b>



**Διάγραμμα 6-1.** Συσχέτιση των διαλυτοτήτων του π-κουμαρικού οξέος στα ιοντικά υγρά (a)  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{omimBF}_4$ ,  $\text{bmimTFO}$  και (b)  $\text{bmimPF}_6$ ,  $\text{omimPF}_6$ ,  $\text{bmimTF}_2\text{N}$  με το μοντέλο UNIQUAC.



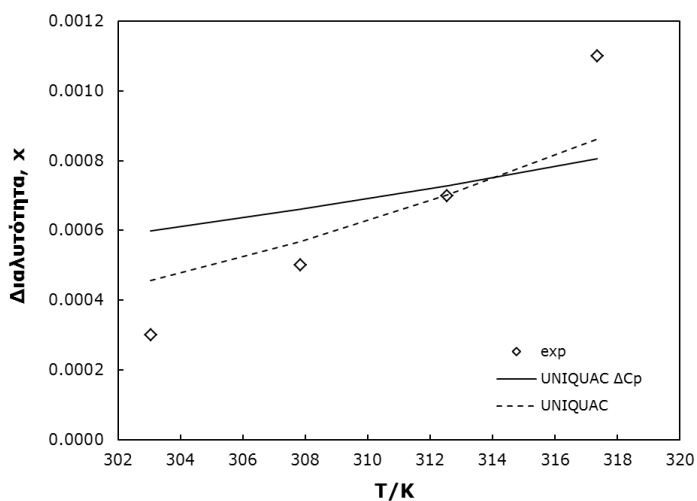


**Διάγραμμα 6-2.** Συσχέτιση των διαλυτοτήτων του καφεϊκού οξέος στα ιοντικά υγρά (a)  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{omimBF}_4$ ,  $\text{bmimTFO}$  και (b)  $\text{bmimPF}_6$ ,  $\text{omimPF}_6$ ,  $\text{bmimTF}_2\text{N}$  με το μοντέλο UNIQUAC.

Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση του όρου  $\Delta C_p$  (διαφορά των θερμοχωρητικοτήτων στην υγρή και στερεή φάση) στη διαλυτότητα (Εξίσωση 3.7). Εξαιτίας της έλλειψης πειραματικών δεδομένων, η τιμή του όρου  $\Delta C_p$  υπολογίστηκε μέσω πρόβλεψης των  $C_p^L$  και  $C_p^S$  με τη μέθοδο συνεισφοράς ομάδων των Ruzicka and Domalski [18, 19] και τη μέθοδο των Goodman και συνεργατών [20], αντίστοιχα. Οι τιμές για τις θερμοχωρητικότητες για τα δύο οξέα παρατίθενται στον Πίνακα 6-4. Τα αποτελέσματα της συσχέτισης με χρήση του όρου  $\Delta C_p$  δυστυχώς δε βελτιώνονται, αντιθέτως εμφανίζουν μεγαλύτερες αποκλίσεις. Ενδεικτικά παρουσιάζεται η συσχέτιση του μίγματος του καφεϊκού οξέος με το ιοντικό υγρό  $\text{bmimTF}_2\text{N}$  με το μοντέλο UNIQUAC με χρήση του όρου και συγκρίνεται με τη συσχέτιση όπου ο όρος παραλείπεται (Διάγραμμα 6-3).

**Πίνακας 6-4.** Τιμές θερμοχωρητικότητας υγρής και στερεής φάσης για το π-κουμαρικό και το καφεϊκό οξύ.

Αντιοξειδωτικό	$C_p^L / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_p^S / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
π-κουμαρικό οξύ	406	357
καφεϊκό οξύ	432	309



**Διάγραμμα 6-3.** Συσχέτιση πειραματικών δεδομένων μίγματος καφεϊκού οξέος με το ιοντικό υγρό  $\text{bmimTF}_2\text{N}$  με το μοντέλο UNIQUAC με και χωρίς τη χρήση του όρου  $\Delta C_p$ .

### 6.3 Αποτελέσματα με το μοντέλο UNIFAC

Για την πρόβλεψη της διαλυτότητας των δύο αντιοξειδωτικών, του π-κουμαρικού και του καφεϊκού οξέος, στην τριτοταγή πεντανόλη και στον οξικό αιθυλεστέρα εφαρμόστηκε η κλασική UNIFAC [16] και η τροποποιημένη UNIFAC Dortmund [21]. Ο διαχωρισμός των ενώσεων σε ομάδες και οι τιμές των παραμέτρων όγκου (R) και επιφανείας (Q) ταυτίζονται με τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 6-1. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-5 με τη μορφή γραμμομοριακού κλάσματος,  $x$ , και παρατίθενται, επίσης, τα απόλυτα σχετικά σφάλματα των τιμών πρόβλεψη σε σχέση με τα πειραματικά, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$ΑΣΣ = \left( \frac{|x_{exp} - x_{calc}|}{x_{exp}} \right) \cdot 100 \quad (6.3)$$

όπου  $x_{exp}$  και  $x_{calc}$  είναι η πειραματική και υπολογιζόμενη με τη UNIFAC τιμή διαλυτότητας, αντίστοιχα.

Η κλασική UNIFAC προβλέπει σε αντίθεση με το πείραμα μεγαλύτερη διαλυτότητα του π-κουμαρικού οξέος στον οξικό αιθυλεστέρα από την τριτοταγή πεντανόλη, με εξαίρεση τη χαμηλότερη θερμοκρασία. Αντίθετα προβλέπει σωστά τη μεγαλύτερη διαλυτότητα του καφεϊκού οξέος στην τριτοταγή πεντανόλη από τον οξικό αιθυλεστέρα, με εξαίρεση την υψηλότερη θερμοκρασία.

Όσον αφορά στην τροποποιημένη UNIFAC-Dortmund, η πρόβλεψη είναι σωστή ως προς τη σειρά διαλυτότητας των δύο διαλυτών στην περίπτωση του π-κουμαρικού οξέος, ενώ το μοντέλο προβλέπει την αντίθετη σειρά στην περίπτωση του καφεϊκού οξέος. Τα αποτελέσματα πρόβλεψης με τα δύο μοντέλα στις περισσότερες περιπτώσεις δεν είναι ικανοποιητικά.

**Πίνακας 6-5.** Αποτελέσματα πρόβλεψης με την κλασική UNIFAC και την τροποποιημένη UNIFAC-Dortmund. Διαλυτότητες σε γραμμομοριακό κλάσμα,  $x$ , του *n*-κουμαρικού οξέος (pCA) και καφεΐκού οξέος (CA) στους οργανικούς διαλύτες.

<b>Original UNIFAC</b>					
<b>Διαλύτης</b>	<b>T/K</b>	<b>pCA</b>		<b>CA</b>	
		<b>x</b>	<b>ΑΣΣ</b>	<b>x</b>	<b>ΑΣΣ</b>
t-pentanol	303.05	0.0562	24.4	0.0886	381.4
	307.85	0.0609	21.3	0.0927	319.3
	312.55	0.0658	18.3	0.0969	266.9
	317.35	0.0712	15.1	0.1014	243.7
ethyl acetate	303.05	0.0561	279.1	0.0863	5293.1
	307.85	0.0618	276.8	0.0915	4981.7
	312.55	0.0678	289.7	0.0969	4512.4
	317.35	0.0744	289.5	0.1027	4365.2
<b>UNIFAC-Dortmund</b>					
t-pentanol	303.05	0.0124	83.3	0.0142	22.9
	307.85	0.0158	79.6	0.0182	17.8
	312.55	0.0199	75.3	0.0228	13.7
	317.35	0.0249	70.3	0.0283	4.2
ethyl acetate	303.05	0.0005	96.6	0.0694	4240.0
	307.85	0.0006	96.1	0.0753	4082.2
	312.55	0.0008	95.4	0.0813	3773.3
	317.35	0.0010	94.6	0.0879	3721.3

## Βιβλιογραφία

- [1] U.K. Ravilla, T. Banerjee, Liquid liquid equilibria of imidazolium based ionic liquid & pyridine& hydrocarbon at 298.15 K: Experiments and correlations, *Fluid Phase Equilibr*, 324 (2012) 17-27.
- [2] N.R. Varma, A. Ramalingam, T. Banerjee, Experiments, correlations and COSMO-RS predictions for the extraction of benzothiophene from n-hexane using imidazolium-based ionic liquids, *Chem Eng J*, 166 (2011) 30-39.
- [3] R. Anantharaj, T. Banerjee, Liquid-liquid equilibria for quaternary systems of imidazolium based ionic liquid + thiophene + pyridine + iso-octane at 298.15 K: Experiments and quantum chemical predictions, *Fluid Phase Equilibr*, 312 (2011) 20-30.
- [4] U. Domanska, M. Laskowska, A. Pobudkowska, Phase equilibria study of the binary systems (1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid + organic solvent or water), *J Phys Chem B*, 113 (2009) 6397-6404.
- [5] T. Banerjee, M.K. Singh, A. Khanna, Prediction of Binary VLE for Imidazolium Based Ionic Liquid Systems Using COSMO-RS, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 3207-3219.
- [6] M. Döker, J. Gmehling, Measurement and prediction of vapor-liquid equilibria of ternary systems containing ionic liquids, *Fluid Phase Equilibr*, 227 (2005) 255-266.
- [7] R. Kato, M. Krummen, J. Gmehling, Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibr*, 224 (2004) 47-54.
- [8] U. Domanska, A. Marciniak, Solubility of ionic liquid [emim][PF(6)] in alcohols, *J Phys Chem B*, 108 (2004) 2376-2382.
- [9] U. Domanska, A. Marciniak, Solubility of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in hydrocarbons, *J Chem Eng Data*, 48 (2003) 451-456.
- [10] T. Hector, J. Gmehling, Present status of the modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibria and excess enthalpies for systems with ionic liquids, *Fluid Phase Equilibr*, 371 (2014) 82-92.
- [11] K. Padaszyński, U. Domańska, Extension of modified UNIFAC (Dortmund) matrix to piperidinium ionic liquids, *Fluid Phase Equilibr*, 353 (2013) 115-120.
- [12] E.I. Alevizou, G.D. Pappa, E.C. Voutsas, Prediction of phase equilibrium in mixtures containing ionic liquids using UNIFAC, *Fluid Phase Equilibr*, 284 (2009) 99-105.
- [13] Z. Lei, C. Dai, X. Liu, L. Xiao, B. Chen, Extension of the UNIFAC Model for Ionic Liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 12135-12144.
- [14] Z. Lei, C. Dai, W. Wang, B. Chen, UNIFAC model for ionic liquid-CO2

- systems, *Aiche J*, 60 (2014) 716-729.
- [15] J. Wang, Z. Li, Measurement and Modeling of Vapor–Liquid Equilibria for Systems Containing Alcohols, Water, and Imidazolium-Based Phosphate Ionic Liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58 (2013) 1641-1649.
- [16] H.K. Hansen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, M. Schiller, J. Gmehling, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (1991) 2352-2355.
- [17] T. Banerjee, M.K. Singh, R.K. Sahoo, A. Khanna, Volume, surface and UNIQUAC interaction parameters for imidazolium based ionic liquids via Polarizable Continuum Model, *Fluid Phase Equilib*, 234 (2005) 64-76.
- [18] V. Růžička, E.S. Domalski, Estimation of the Heat Capacities of Organic Liquids as a Function of Temperature using Group Additivity. II. Compounds of Carbon, Hydrogen, Halogens, Nitrogen, Oxygen, and Sulfur, *J Phys Chem Ref Data*, 22 (1993) 619-657.
- [19] V.D. Růžička, Eugene S., Estimation of the Heat-Capacities of Organic Liquids as a Function of Temperature Using Group Additivity. 1. Hydrocarbon Compounds., *J Phys Chem Ref Data*, 22 (1993) 597-618.
- [20] B.T. Goodman, W.V. Wilding, J.L. Oscarson, R.L. Rowley, Use of the DIPPR Database for Development of Quantitative Structure–Property Relationship Correlations: Heat Capacity of Solid Organic Compounds†, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49 (2003) 24-31.
- [21] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller, A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties, *Journal Name: Industrial and Engineering Chemistry Research; (United States); Journal Volume: 32:1, (1993) 178-193.*

## Κεφάλαιο 7. Προσομοίωση ισορροπίας φάσεων με το μοντέλο COSMO-RS

### 7.1 Εισαγωγή

Από τις μέχρι σήμερα εφαρμογές του μοντέλου COSMO-RS σε μίγματα ιοντικών υγρών εξάγονται θετικά συμπεράσματα ως προς τη δυναμική της μεθόδου αυτής για να αποτελέσει ένα αξιόπιστο εργαλείο πρόβλεψης, τουλάχιστον για έναν αρχικό σχεδιασμό βασιζόμενο σε ποιοτικά αποτελέσματα. Η δημοσίευση των Diedenhofen και Klamt [1] αποτελεί μία εξαιρετική ανασκόπηση των εφαρμογών του μοντέλου αυτού για υπολογισμούς πρόβλεψης διαφόρων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων μιγμάτων με ιοντικά υγρά. Συνοπτικά, το μοντέλο COSMO-RS έχει εφαρμοστεί για πρόβλεψη συντελεστών ενεργότητας άπειρης αραίωσης οργανικών συστατικών (αλκανίων, αλκενίων, αλκυνίων, αλκοολών, κετονών, αρωματικών ενώσεων) σε ιοντικά υγρά [2-4], για διαλυτότητες μιγμάτων ιοντικών υγρών με νερό [5-10], για υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών, τριαδικών και τετραδικών μιγμάτων ιοντικών υγρών/οργανικών διαλυτών [11-15], για υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού, ιδιαίτερα για διαχωρισμούς αζεotropicών μιγμάτων με χρήση ιοντικών υγρών [16-23], για υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων στερεού-υγρού [24, 25], για διαλυτότητες πτητικών οργανικών διαλυτών και για σταθερές Henry αερίων (π.χ. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>) σε ιοντικά υγρά [26-31], για πρόβλεψη πυκνοτήτων και μοριακών όγκων ιοντικών υγρών [32]. Τα αποτελέσματα στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, καθώς το μοντέλο είναι συνήθως ικανό να αποδώσει την ποιοτική συμπεριφορά των μιγμάτων, παρόλο που για την παραμετροποίησή του δεν έχουν συμπεριληφθεί πειραματικά δεδομένα ιοντικών υγρών [1]. Ποσοτικά τα αποτελέσματα είναι επίσης ικανοποιητικά για τους υπολογισμούς συντελεστών ενεργότητας σε άπειρη αραίωση, ενώ σε μίγματα μεγαλύτερων συγκεντρώσεων της διαλυμένης ουσίας προκύπτουν γενικά αυξημένες αποκλίσεις.

Το γεγονός ότι το μοντέλο COSMO-RS αποτελεί μοναδική μέθοδο απευθείας πρόβλεψης θερμοδυναμικών ιδιοτήτων οποιονδήποτε καθαρών συστατικών και μιγμάτων αναδεικνύει την υπεροχή του έναντι του διαδεδομένου, αλλά περιορισμένης εφαρμογής σε ιοντικά υγρά μοντέλου UNIFAC. Το μοντέλο UNIFAC μπορεί να εφαρμοστεί σε έναν περιορισμένο είδος ιοντικών υγρών και οργανικών συστατικών, καθώς οι προσπάθειες επέκτασής του σε ιοντικά υγρά βρίσκεται ακόμα σε πρωταρχικό στάδιο. Μία τέτοια εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας, όπου προσδιορίστηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ ιοντικών υγρών του τύπου 1-alkyl-3-alkyl-imidazolium

hexafluorophosphate ([RR'IM][PF<sub>6</sub>]) και των χαρακτηριστικών ομάδων αλκανίων, αλκοολών, νερού [33].

Η εφαρμογή του μοντέλου COSMO-RS στα μελετώμενα συστήματα της εν λόγω ερευνητικής εργασίας παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς προσφέρει τη δυνατότητα αφενός μίας αρχικής αξιολόγησης του μοντέλου σε μίγματα ιοντικών υγρών και αφετέρου μίας σύγκρισης με το εναλλακτικό μοντέλο πρόβλεψης UNIFAC. Μέχρι στιγμής και λόγω των ανωτέρω περιορισμών εφαρμογής του μοντέλου UNIFAC σε μίγματα ιοντικών υγρών, τέτοια αποτελέσματα σύγκρισης είναι ιδιαίτερα περιορισμένα. Διατίθεται μόνο μία δημοσίευση του Gmehling και των συνεργατών του [23], οι οποίοι έχουν επεκτείνει το μοντέλο UNIFAC σε κάποια ιοντικά υγρά και το εφαρμόζουν συγκριτικά με μία τροποποίηση του μοντέλου COSMO-RS. Μία τέτοια συγκριτική αξιολόγηση είναι ιδιαίτερα σημαντική γιατί αναδεικνύει τις δυνατότητες και θέτει το επίπεδο προσδοκιών για υπολογισμούς πρόβλεψης σε μίγματα ιοντικών υγρών με τα δύο μοναδικά διαθέσιμα θερμοδυναμικά εργαλεία πρόβλεψης.

Επίσης, αξιολογείται η ακρίβεια του μοντέλου COSMO-RS στην πρόβλεψη της διαλυτότητας αντιοξειδωτικών παραγώγων του κινναμικού οξέος (βλ. § 1.3) σε διάφορα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά που διαφοροποιούνται τόσο ως προς το ανιόν όσο και ως προς τον υποκαταστάτη του κατιόντος (βλ. § 2.4), σε οργανικούς διαλύτες και σε μίγματα ιοντικών υγρών / οργανικών διαλυτών. Για τα πειραματικά δεδομένα που προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή το μοντέλο εφαρμόζεται για πρώτη φορά, ενώ για κάποια μίγματα των εστέρων και κάποιες θερμοκρασίες έχουν παρουσιαστεί αποτελέσματα πρόβλεψης διαλυτότητας σε δημοσίευση που πραγματεύεται μία ανασκόπηση του θερμοδυναμικού σχεδιασμού επιλογής διαλυτών για την ενζυμική ακυλίωση σακχαρίτη με κινναμικά οξέα, όπου οι υπολογισμοί είναι περισσότερο ενδεικτικοί καθώς δεν έχει ακολουθηθεί η δόκιμη υπολογιστική διαδικασία με το στάδιο της ανάλυσης διαμορφώσεων [34]. Επίσης, η εφαρμογή του μοντέλου COSMO-RS σε παρόμοια μίγματα είναι ιδιαίτερα περιορισμένη· διατίθενται μόνο δύο δημοσιεύσεις με αποτελέσματα πρόβλεψης διαλυτότητας φλαβονοειδών (ρουτίνη, εσκουλίνη, ναριγκίνη, κ.ά.) σε διάφορα ιοντικά υγρά [25, 35], όπου φαίνεται ότι το μοντέλο COSMO-RS είναι ικανό να παράγει λογικές προβλέψεις διαλυτότητας σε κάθε συνδυασμό κατιόντος-ανιόντος.

Στο παρόν κεφάλαιο, αρχικά παρουσιάζεται η υπολογιστική διαδικασία για την εφαρμογή του μοντέλου COSMO-RS. Ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων για τα μίγματα που έχει επίσης εφαρμοστεί το μοντέλο UNIFAC, όπου η ανάλυση επικεντρώνεται στη σύγκριση των δύο μοντέλων. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πρόβλεψης για τα μίγματα των αντιοξειδωτικών, όπου δίνεται έμφαση στο υπολογιστικό στάδιο και στα αποτελέσματα της ανάλυσης διαμορφώσεων και της μοριακής προσομοίωσης των μορίων. Το στάδιο αυτό είναι μείζονος σημασίας καθώς, όπως θα φανεί στη συνέχεια, οι διαμορφώσεις αποτελούν μία κρίσιμη παράμετρο για την ποιότητα του αποτελέσματος του μοντέλου. Προς τούτο, μελετάται η επίδραση των σταθερών διαμορφώσεων στο αποτέλεσμα πρόβλεψης του μοντέλου. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται μία θεωρητική ανάλυση των μελετώμενων ενώσεων βάσει των αποτελεσμάτων των κβαντοχημικών υπολογισμών, των  $\sigma$ -profile και  $\sigma$ -potential



αυτών, ως προς την πολικότητά τους, τη δυνατότητα ή μη καθώς και την ένταση σχηματισμού δεσμών υδρογόνου δρώντας είτε ως δέκτες είτε ως δότες ηλεκτρονίων και εξάγεται μία ποιοτική κατάταξη διαλυτών βάσει των πληροφοριών αυτών. Τέλος, αξιοποιείται η προνομιακή ικανότητα του μοντέλου ποσοτικοποίησης των τριών τύπων ενεργειακών αλληλεπιδράσεων (ηλεκτροστατικές, δεσμοί υδρογόνου και Van der Waals) σε συνδυασμό με τον υπολογισμό των αντίστοιχων ενεργειών περίσσειας ενθαλπίας για την ανάλυση των κυρίαρχων ενεργειακών αλληλεπιδράσεων που καθορίζουν τη διαλυτότητα σε κάθε μίγμα.

## 7.2 Υπολογιστική διαδικασία

Στην παρούσα διατριβή ακολουθήθηκε η καθιερωμένη υπολογιστική διαδικασία για τους υπολογισμούς COSMO-RS, που αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια:

**1<sup>ο</sup> στάδιο:** Ανάλυση διαμορφώσεων για κάθε μελετώμενο μόριο και προσδιορισμός των σταθερών του διαμορφώσεων. Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι αλγόριθμοι προσδιορισμού των διαφορετικών διαμορφώσεων ενός μορίου και ένας από αυτούς (*random*) εμπεριέχεται στο πρόγραμμα HyperChem (Vers. 8.0), το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία. Σε έναν αλγόριθμο καθορισμού των διαφορετικών διαμορφώσεων ενός μορίου αρχικά σχεδιάζεται μία τυχαία τρισδιάστατη δομή του μορίου και σημειώνονται οι διέδρες γωνίες αυτού. Αυτή βελτιστοποιείται ενεργειακά με εφαρμογή μίας κβαντοχημικής μεθόδου και καταγράφεται η ενέργειά της.

Για την ενεργειακή βελτιστοποίηση διατίθενται διάφορες ημιεμπειρικές μέθοδοι π.χ. MM+, Amber96, PM3, οι οποίες διαφοροποιούνται ως προς τις παραδοχές για την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger. Η καταλληλότητα κάθε μεθόδου για έναν υπολογισμό εξαρτάται από τα μόρια (το μέγεθος και την πολυπλοκότητά τους), αλλά και από το είδος του υπολογισμού (π.χ. ενέργεια, συχνότητες δονήσεων, κ.ά.). Για παράδειγμα, η μέθοδος Amber96 έχει αναφερθεί ότι ενδείκνυται για μεγάλα μόρια [36]. Ωστόσο, δεν διατίθενται αναλυτικές και συγκεκριμένες οδηγίες για την καταλληλότητα κάθε μεθόδου, επομένως η ανάλυση διαμορφώσεων έγινε και με τις τρεις προαναφερθείσες μεθόδους για τα δύο οξέα, για λόγους μελέτης της επίδρασης της μεθόδου στο αποτέλεσμα αλλά και προσδιορισμού της βέλτιστης για τη συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων και υπολογισμών. Η μέθοδος Amber96 έδωσε σημαντικά μικρότερο αριθμό διαμορφώσεων και σε συνδυασμό με το ότι ενδείκνυται για μεγάλα μόρια απορρίφθηκε εξ αρχής. Οι άλλες δύο μέθοδοι έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα με την PM3 να καταλήγει σε περισσότερες διαμορφώσεις, έτσι επελέχθη αυτή ως καταλληλότερη για τα συγκεκριμένα συστήματα.

Στη συνέχεια τροποποιείται η διαμόρφωση της αρχικής δομής στο χώρο, με αλλαγή των διεδρων γωνιών της με συγκεκριμένο βήμα (έστω 15 μοίρες) και επαναλαμβάνεται η ενεργειακή βελτιστοποίηση της νέας αυτής δομής. Καταγράφεται η ενέργεια της βελτιστοποιημένης νέας δομής, καθώς και οι τιμές των διεδρων γωνιών της και τροποποιείται ξανά για να προκύψει μία ακόμα νέα

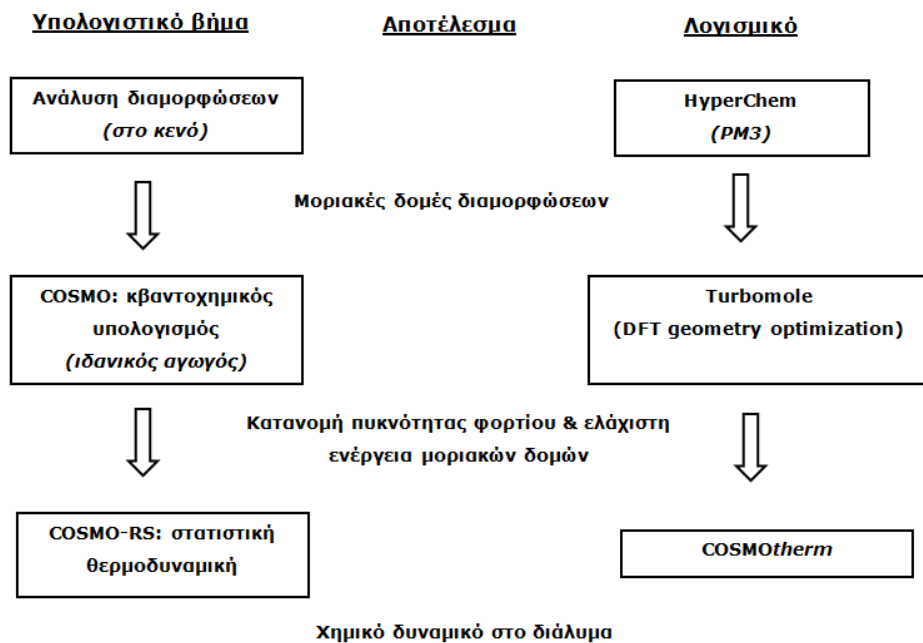
αρχική δομή που θα βελτιστοποιηθεί ενεργειακά, κοκ. Σε έναν τέτοιο αλγόριθμο υπάρχουν κάποιες παράμετροι που θέτει ο χρήστης, όπως για παράδειγμα το βήμα αλλαγής των διεδρων γωνιών, την ενεργειακή διαφορά μεταξύ διαμορφώσεων που θα καθορίσει εάν πρόκειται για την ίδια διαμόρφωση ή για διαφορετικές, το τέλος της επαναληπτικής διαδικασίας. Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας υπολογιστικής διαδικασίας είναι ένας αριθμός μοριακών δομών που διαφοροποιούνται ως προς τις διεδρες γωνίες και την ενέργεια.

Σε μία αναζήτηση των διαμορφώσεων μιας ένωσης δεν μπορεί να είναι κανείς ποτέ σίγουρος ότι έχει προσδιορίσει τη δομή με την ελάχιστη ενέργεια. Κάθε αποτέλεσμα της διαδικασίας ενεργειακής ελαχιστοποίησης αποτελεί ένα ελάχιστο, το οποίο όμως είναι τοπικό. Ακόμα και η δομή με τη μικρότερη ενέργεια συγκριτικά με όλες αυτές που έχουν προκύψει από την ανάλυση διαμορφώσεων με έναν αλγόριθμο δεν αποτελεί σίγουρα το ολικό ελάχιστο. Για το λόγο αυτό ο χρήστης πρέπει να είναι προσεκτικός στη μέθοδο που θα διαλέξει και στις παραμέτρους που θα θέσει, ώστε αφενός να προσδιορίσει όλες τις σταθερές διαμορφώσεις και αφετέρου να πλησιάσει στη διαμόρφωση με την ελάχιστη ενέργεια.

**2<sup>ο</sup> στάδιο:** Διεξαγωγή κβαντοχημικών DFT/COSMO υπολογισμών γεωμετρικής αριστοποίησης για κάθε διαμόρφωση κάθε συστατικού για τον προσδιορισμό της COSMO ενέργειας και της πυκνότητας φορτίου πόλωσης, σ. Στο στάδιο αυτό εφαρμόζεται η μέθοδος DFT με χρήση του συναρτησιακού BP (Becke-Perdew) [37, 38], της προσέγγισης RI (resolution of identity) και του TZVP (triple- $\zeta$ -valence polarized) basis set [39, 40] σε συνδυασμό με το μοντέλο COSMO. Τα παραπάνω εμπεριέχονται στο πρόγραμμα Turbomole [41]. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτού τα σταδίου αποθηκεύονται σε αρχεία τύπου .cosmo.

**3<sup>ο</sup> στάδιο:** Διεξαγωγή των υπολογισμών στατιστικής θερμοδυναμικής COSMO-RS για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού και της εκάστοτε διαλυτότητας με χρήση του προγράμματος COSMOtherm [42]. Το μοναδικό δεδομένο εισόδου είναι τα .cosmo αρχεία κάθε συστατικού του εκάστοτε μίγματος, όπου κάθε συστατικό θεωρείται ως μίγμα των διαμορφώσεων του (εάν έχει).

Σημειώνεται ότι διατίθεται μία βάση δεδομένων που περιέχει περίπου 2000 συστατικά, για τα οποία έχουν βρεθεί οι ενεργειακά σταθερές διαμορφώσεις και έχουν επίσης υπολογισθεί κβαντοχημικά. Στην περίπτωση που οι ενώσεις ενδιαφέροντος εμπεριέχονται σε αυτή τη βάση, παραλείπονται τα δύο πρώτα υπολογιστικά στάδια. Στην Εικόνα 7-1 παρουσιάζεται σχηματικά η υπολογιστική διαδικασία της μεθόδου συμπεριλαμβανομένης της ανάλυσης διαμορφώσεων.



**Εικόνα 7-1.** Σχηματική απεικόνιση υπολογιστικής διαδικασίας της μεθόδου COSMO-RS συμπεριλαμβανομένης της ανάλυσης διαμορφώσεων.

### 7.3 Αξιολόγηση του μοντέλου COSMO-RS σε μίγματα οργανικών διαλυτών και ιοντικών υγρών

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εφαρμογής του μοντέλου COSMO-RS σε δυαδικά και τριαδικά μίγματα ιοντικών υγρών του τύπου [RR'IM][PF<sub>6</sub>], αλκανίων/κυκλοαλκανίων, αλκοολών και νερού, σε υπολογισμούς συντελεστών ενεργότητας άπειρης αραιώσης, ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού και ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού. Για τα συγκεκριμένα συστήματα η εφαρμογή του μοντέλου απαιτεί τη διεξαγωγή του τρίτου υπολογιστικού σταδίου, καθώς όλα τα συστατικά περιέχονται στη βάση δεδομένων.

#### 7.3.1 Συντελεστής ενεργότητας σε άπειρη αραιώση

Στο σημείο αυτό υπολογίστηκαν με το μοντέλο COSMO-RS οι συντελεστές ενεργότητας τεσσάρων κανονικών αλκανίων (πεντάνιο, εξάνιο, επτάνιο, οκτάνιο) και τριών κυκλοαλκανίων (κυκλοπεντάνιο, κυκλοεξάνιο, κυκλοεπτάνιο) στο ιοντικό υγρό 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([C<sub>6</sub>MIM][PF<sub>6</sub>]). Τα αποτελέσματα του μοντέλου παρουσιάζονται στον Πίνακα 7-1 και στα Διαγράμματα 7-1 και 7-2 και συγκρίνονται τόσο με τα πειραματικά δεδομένα όσο και με τα αποτελέσματα του μοντέλου UNIFAC.

Τα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι η μη ιδανικότητα των μιγμάτων αυξάνεται με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται επιτυχώς και από τα δύο μοντέλα. Ποιοτικά η περιγραφή είναι επίσης επιτυχής σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας. Ποσοτικά, οι αποκλίσεις των δύο μοντέλων με όρους μέσων απόλυτων διαφορών λογαριθμικών μονάδων είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικές, καθώς είναι γενικά μικρότερες από 0.5 λογαριθμικές μονάδες σε όλα τα μίγματα.

Συγκρίνοντας τα δύο μοντέλα παρατηρείται ότι το COSMO-RS εμφανίζει μεγαλύτερη ακρίβεια σε όλα τα μίγματα αλκανίων με εξαίρεση το οκτάνιο και ομοίως στα μίγματα κυκλοαλκανίων με εξαίρεση το κυκλοεξάνιο. Οι αποκλίσεις είναι στις περισσότερες περιπτώσεις μικρότερες για το μοντέλο COSMO-RS και με βάση τις συνολικές μέσες αποκλίσεις για όλα τα μελετώμενα μίγματα προκύπτει η υπεροχή του μοντέλου COSMO-RS (0.13 λογαριθμικές μονάδες) έναντι του μοντέλου UNIFAC (0.23 λογαριθμικές μονάδες). Γενικά, το μοντέλο COSMO-RS υπερεκτιμά την επίδραση του λιποφιλικού χαρακτήρα των αλκανίων. Από αντίστοιχες μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας φαίνεται ότι το μοντέλο COSMO-RS δίνει ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα συντελεστών ενεργότητας σε άπειρη αραιώση οργανικών συστατικών σε ιοντικά υγρά [4].

**Πίνακας 7-1.** Αποτελέσματα υπολογισμών συντελεστών ενεργότητας αλκανίων/κυκλοαλκανίων στο ιοντικό υγρό [C<sub>6</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] με τα μοντέλα UNIFAC και COSMO-RS και σύγκριση με πειραματικά δεδομένα.

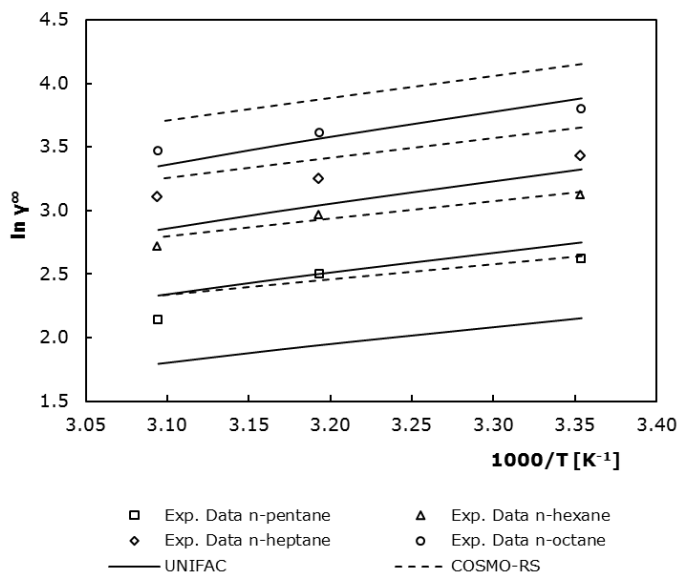
	T/(K)	lnγ <sup>∞</sup> <sub>exp</sub> <sup>a</sup>	lnγ <sup>∞</sup> <sub>calc</sub> **		lnγ <sup>∞</sup> <sub>exp</sub> - lnγ <sup>∞</sup> <sub>calc</sub>		Μέση απόκλιση <sup>β</sup>	
			UNIFAC	COSMO-RS	UNIFAC	COSMO-RS	UNIFAC	COSMO-RS
Πεντάνιο	298.15	2.62	2.15	2.64	0.46	0.03		
	313.15	2.50	1.94	2.45	0.56	0.05	0.45	0.09
	323.15	2.14	1.79	2.33	0.34	0.19		
Εξάνιο	298.15	3.11	2.75	3.15	0.36	0.03		
	313.15	2.96	2.50	2.93	0.45	0.03	0.40	0.05
	323.15	2.71	2.33	2.79	0.38	0.08		
Επτάνιο	298.15	3.42	3.32	3.65	0.10	0.23		
	313.15	3.25	3.04	3.41	0.20	0.16	0.18	0.18
	323.15	3.10	2.85	3.25	0.25	0.15		
Οκτάνιο	298.15	3.80	3.88	4.15	0.08	0.35		
	313.15	3.61	3.57	3.87	0.05	0.26	0.08	0.28
	323.15	3.47	3.35	3.70	0.12	0.23		
Κυκλοπεντάνιο	298.15	2.14	1.95	2.18	0.19	0.04		
	313.15	1.98	1.78	2.01	0.19	0.04	0.18	0.06
	323.15	1.81	1.66	1.91	0.14	0.10		
Κυκλοεξάνιο	298.15	2.54	2.58	2.60	0.04	0.06		
	313.15	2.36	2.37	2.41	0.01	0.05	0.02	0.05
	323.15	2.24	2.23	2.29	0.01	0.05		
Κυκλοεπτάνιο	298.15	2.84	3.18	3.05	0.35	0.22		
	313.15	2.65	2.93	2.83	0.28	0.18	0.30	0.21
	323.15	2.47	2.76	2.70	0.29	0.23		
<b>Συνολική μέση απόκλιση</b>							<b>0.23</b>	<b>0.13</b>

<sup>a</sup> exp: πειραματική τιμή

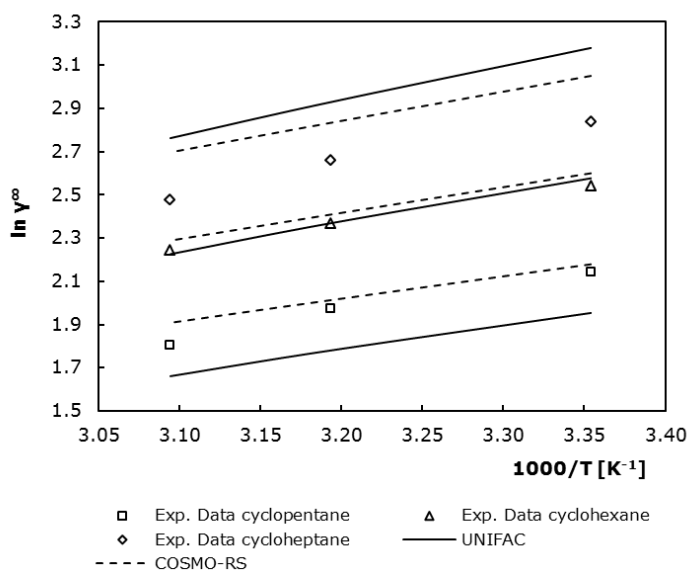
<sup>\*\*</sup> calc: υπολογισμένη τιμή

<sup>α</sup> [43]

<sup>β</sup> Μέση απόκλιση στις τρεις (3) θερμοκρασίες



**Διάγραμμα 7-1.** Συντελεστής ενεργότητας σε άπειρη αραιώση κανονικών αλκανίων στο ιοντικό υγρό [C<sub>6</sub>MIM][PF<sub>6</sub>].



**Διάγραμμα 7-2.** Συντελεστής ενεργότητας σε άπειρη αραιώση κυκλοαλκανίων στο ιοντικό υγρό [C<sub>6</sub>MIM][PF<sub>6</sub>].

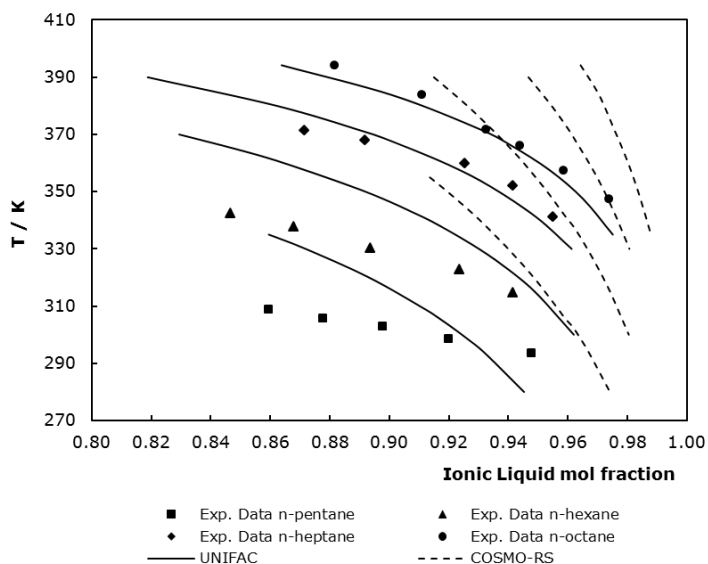
### 7.3.2 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού

Στο σημείο αυτό μελετάται η απόδοση του μοντέλου COSMO-RS στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων αποτελούμενα από αλκάνια, αλκοόλες, νερό και ιοντικά υγρά. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ανά κατηγορία μίγματος.

#### Δυαδικά μίγματα

Στο Διάγραμμα 7-3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πρόβλεψης με τα μοντέλα COSMO-RS και UNIFAC της ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού τεσσάρων κανονικών αλκανίων (πεντάνιο, εξάνιο, επτάνιο, οκτάνιο) με το ιοντικό υγρό  $[C_4MIM][PF_6]$  για τη φάση πλούσια σε ιοντικό υγρό και συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα.

Η ποιοτική περιγραφή της ισορροπίας φάσεων όσον αφορά στην αύξηση της μη ιδανικότητας των μιγμάτων με την αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας του αλκανίου είναι επιτυχής και από τα δύο μελετώμενα μοντέλα. Ποσοτικά το μοντέλο UNIFAC εμφανίζει σημαντικά μικρότερες αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα σε σχέση με το COSMO-RS και αποδίδει επίσης καλύτερα την επίδραση της θερμοκρασίας. Το μοντέλο COSMO-RS προβλέπει μεγαλύτερη μη ιδανικότητα σε όλα τα δυαδικά μίγματα και μικρότερη επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα.

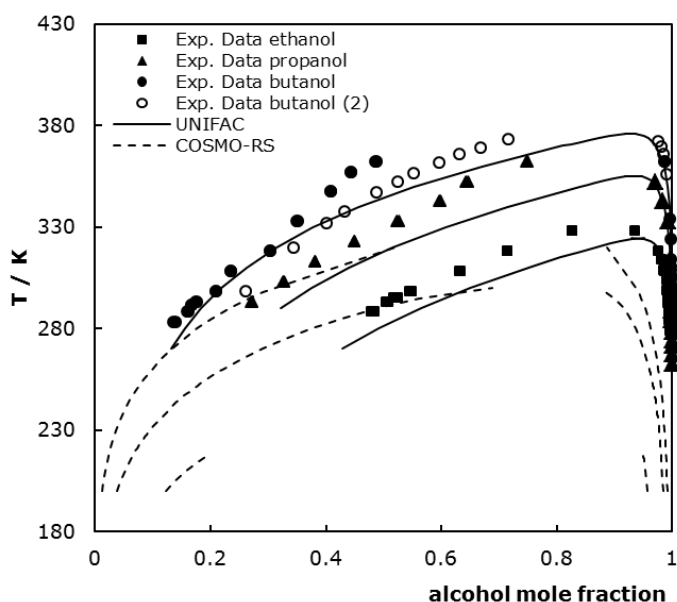


**Διάγραμμα 7-3.** Διαλυτότητες αλκανίων στο ιοντικό υγρό  $[C_4MIM][PF_6]$ . Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Letcher και συνεργάτες [44]

Στο Διάγραμμα 7-4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πρόβλεψης με τα δύο μοντέλα της ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού τριών αλκοολών (αιθανόλη,

προπανόλη, βουτανόλη) με το ιοντικό υγρό  $[C_4MIM][PF_6]$  σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα.

Η αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας της αλκοόλης επιφέρει αύξηση στο κρίσιμο σημείο της καμπύλης ισορροπίας, αύξηση, δηλαδή, της περιοχής μερικής αναμιξιμότητας. Αυτό αποδίδεται στη μείωση του πολικού χαρακτήρα της αλκοόλης καθώς αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας, που ενισχύει την τάση του μίγματος για διαχωρισμό. Το μοντέλο UNIFAC περιγράφει την ισορροπία για όλα τα μίγματα επιτυχώς τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά, λαμβάνοντας ιδιαίτερα υπόψη την ανασφάλεια των πειραματικών δεδομένων, όπως παρατηρείται από τις δύο σειρές δεδομένων για το μίγμα με τη βουτανόλη. Αντίθετα, το μοντέλο COSMO-RS ενώ ποιοτικά προβλέπει σωστά την αύξηση του κρίσιμου σημείου με την αύξηση του μεγέθους της αλκοόλης, εμφανίζει σημαντικές ποσοτικές αποκλίσεις και υπερεκτιμά συστηματικά την ιδανικότητα.

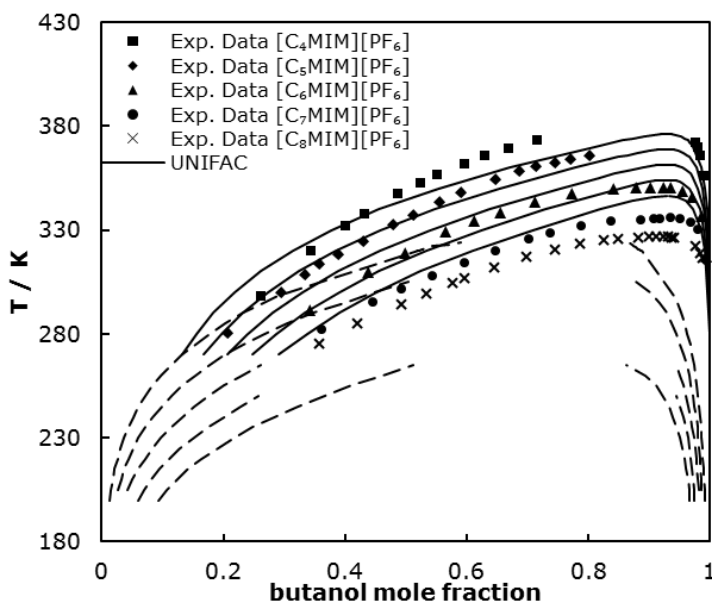


**Διάγραμμα 7-4.** Διάγραμμα φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων αλκοολών και του  $[C_4MIM][PF_6]$  ιοντικού υγρού. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Sahandzhieva και συνεργάτες [14], ενώ η δεύτερη σειρά δεδομένων για το μίγμα με τη βουτανόλη (Exp. Data. Butanol (2)) ελήφθησαν από τους Wu και συνεργάτες [45]

Την ίδια συμπεριφορά εμφανίζει το μοντέλο COSMO-RS στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού της βουτανόλης με πέντε ιοντικά υγρά που διαφοροποιούνται μόνο ως προς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του αλκυλικού υποκαταστάτη του κατιόντος (Διάγραμμα 7-5). Στην περίπτωση αυτών των μιγμάτων τα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν μείωση του κρίσιμου σημείου καθώς το μήκος της αλυσίδας του υποκαταστάτη στο κατιόν αυξάνεται. Αυτό αποδίδεται στην επακόλουθη αύξηση των αλληλεπιδράσεων van der Waals μεταξύ της υδρόφοβης αλυσίδας του υποκαταστάτη του κατιόντος και του



αλκυλικού μέρους της αλκοόλης, που ενισχύει την αναμιξιμότητα των δύο συστατικών ή άλλως μειώνει το κρίσιμο σημείο της καμπύλης ισορροπίας. Το μοντέλο COSMO-RS προβλέπει σωστά τη συμπεριφορά αυτή, ωστόσο υπολογίζει μεγαλύτερη ιδανικότητα για όλα τα μίγματα που αντιστοιχεί σε αυξημένες ποσοτικές αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα. Αντίθετα, το μοντέλο UNIFAC περιγράφει ποιοτικά και ποσοτικά την ισορροπία φάσεων σε όλα τα μίγματα με ικανοποιητική ακρίβεια.

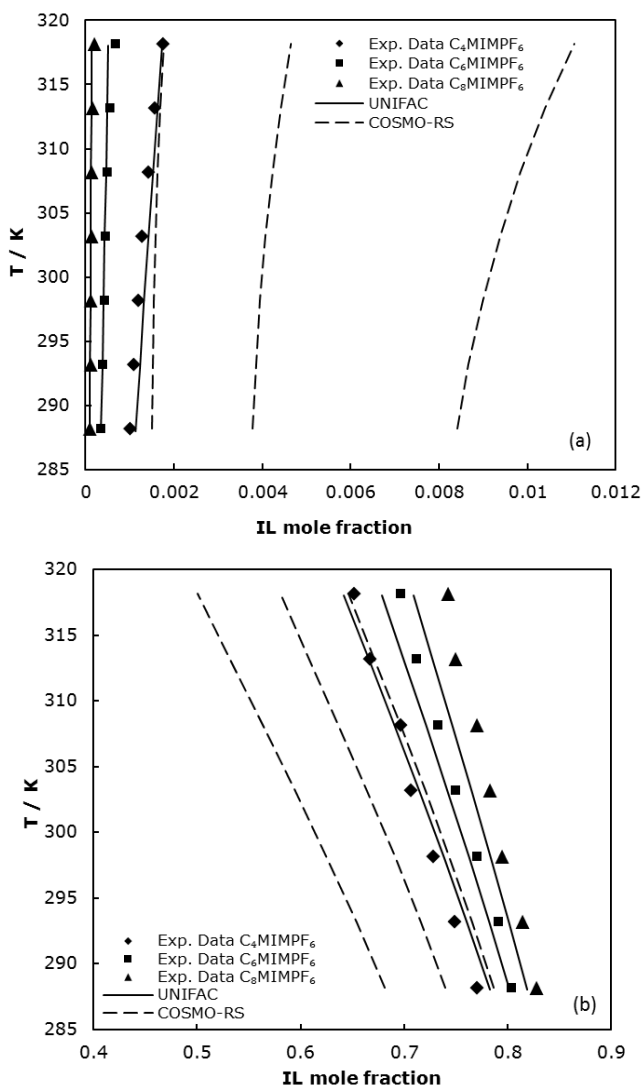


**Διάγραμμα 7-5.** Διάγραμμα φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων βουτανόλης και των ιοντικών υγρών  $[C_4MIM][PF_6]$ ,  $[C_5MIM][PF_6]$ ,  $[C_6MIM][PF_6]$ ,  $[C_7MIM][PF_6]$ ,  $[C_8MIM][PF_6]$ . Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Wu και συνεργάτες [45].

Τα τελευταία δυαδικά μίγματα που μελετήθηκαν αποτελούνται από το νερό και τρία ιοντικά υγρά που και στην περίπτωση αυτή διαφοροποιούνται μόνο ως προς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του αλκυλικού υποκαταστάτη του κατιόντος (Διάγραμμα 7-6). Τα μίγματα αυτά παρουσιάζουν έντονη μη ιδανικότητα, διαχωρίζονται σε δύο φάσεις όπου το γραμμομοριακό κλάσμα του ιοντικού στις δύο φάσεις διαφέρει περισσότερο από δύο τάξεις μεγέθους. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα ιοντικά υγρά συντίθενται από το υδρόφοβο ανιόν  $PF_6^-$ . Παρατηρείται αύξηση της μη ιδανικότητας με αύξηση της υδροφοβικότητας του κατιόντος, φαινόμενο που περιγράφουν επιτυχώς και τα δύο μοντέλα. Ωστόσο, το μοντέλο COSMO-RS προβλέπει σημαντικά μικρότερη διφασική περιοχή συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα και με το μοντέλο UNIFAC.

Συμπεραίνοντας, το μοντέλο COSMO-RS ποιοτικά προβλέπει με επιτυχία την ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων οργανικών συστατικών και ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών αποτελούμενα από το ανιόν  $PF_6^-$  και αποτελεί ένα

αξιόπιστο μοντέλο για ανάγκες προεπιλογής διαλυτών. Συγκριτικά με το μοντέλο UNIFAC εμφανίζει μεγαλύτερες ποσοτικές αποκλίσεις και για τα μίγματα με πολικά συστατικά (αλκοόλες, νερό) η συστηματική υποεκτίμηση της μη ιδανικότητας ενδεχομένως οφείλεται στην υπερεκτίμηση των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Ωστόσο, επισημαίνεται ότι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου UNIFAC που απαιτούνται για την εφαρμογή του στα ανωτέρω μίγματα εξήχθησαν από συσχέτιση αυτών. Αντίθετα, το μοντέλο COSMO-RS δεν προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα και αποτελεί αμιγώς ένα μοντέλο a priori πρόβλεψης. Ως εκ τούτου, η απόδοσή του γενικά κρίνεται ικανοποιητική.

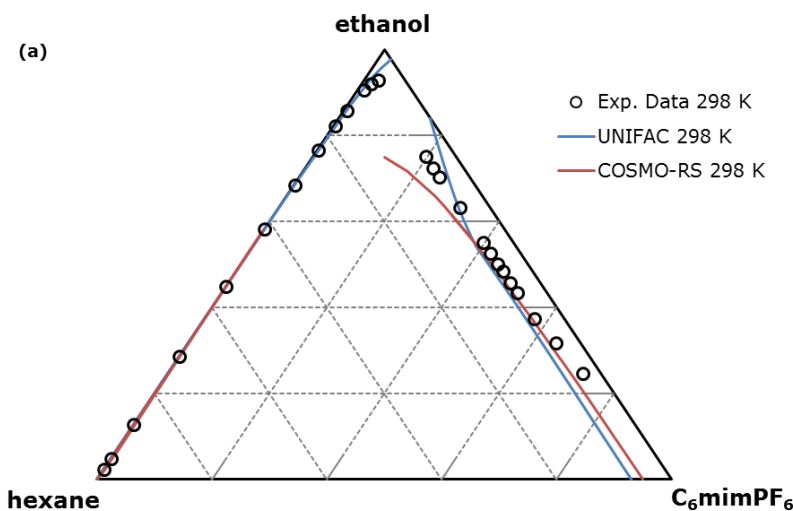


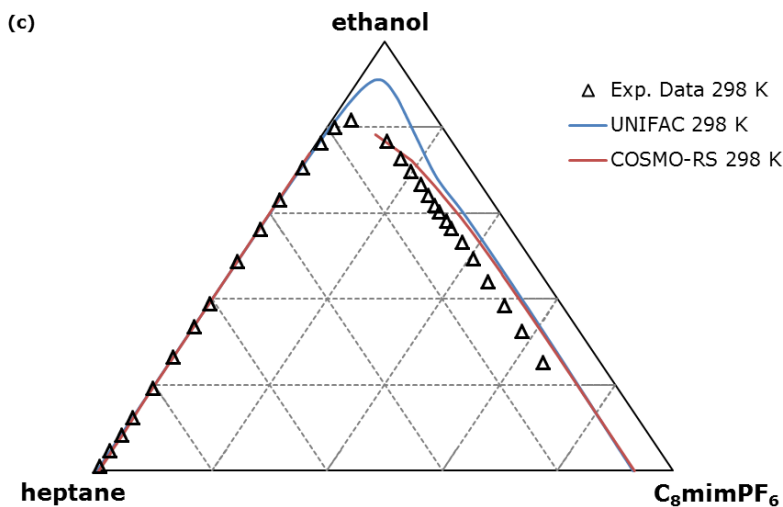
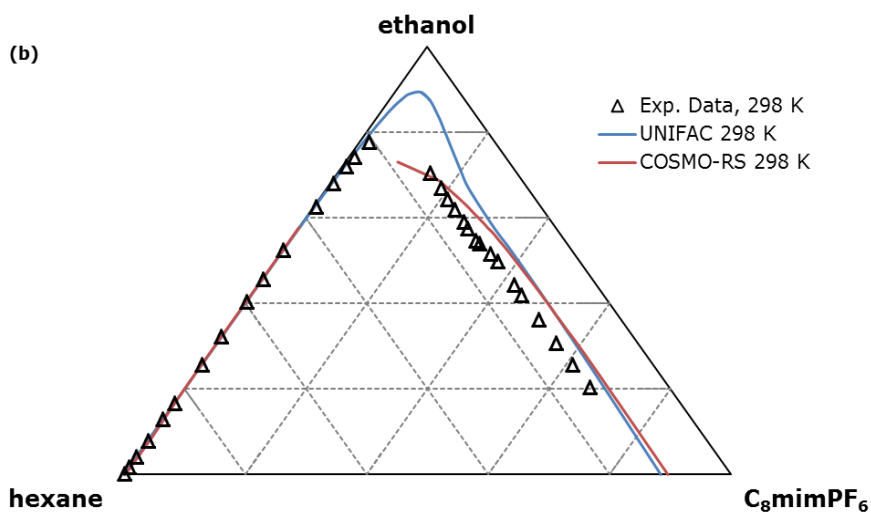
**Διάγραμμα 7-6.** Διάγραμμα φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων νερού και των ιοντικών υγρών  $[C_4MIM][PF_6]$ ,  $[C_6MIM][PF_6]$ ,  $[C_8MIM][PF_6]$ . Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Freire και συνεργάτες [46].

Τριαδικά μίγματα

Η απόδοση του μοντέλου COSMO-RS αξιολογήθηκε επίσης στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού τριαδικών μιγμάτων αποτελούμενα από νερό / αλκοόλη / ιοντικό υγρό και από αλκάνιο / αλκοόλη / ιοντικό υγρό. Ιοντικά υγρά, όπως αυτά που περιλαμβάνονται στην παρούσα μελέτη, έχουν δοκιμαστεί ως διαλύτες διαχωρισμού αζεοτροπικών μιγμάτων αιθανόλης / αλκανίου [47] και αιθανόλης / νερού [48] με υγρή εκχύλιση και εκχυλιστική απόσταξη. Το θέμα της μετατόπισης ή διάσπασης του αζεοτροπικού σημείου απασχολεί εδώ και πολλά χρόνια τη βιομηχανία και προς αυτή την κατεύθυνση έχουν μελετηθεί και εφαρμοστεί διάφορες τεχνικές. Τα ιοντικά υγρά φαίνονται να αποτελούν μία πολύ καλή λύση ως προς την αύξηση της απόδοσης των διεργασιών αυτών. Δεδομένου του μεγάλου αριθμού των ιοντικών υγρών, η ύπαρξη ενός αξιόπιστου μοντέλου πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για το στάδιο της αξιολόγησης και επιλογής καταλληλότερου διαλύτη.

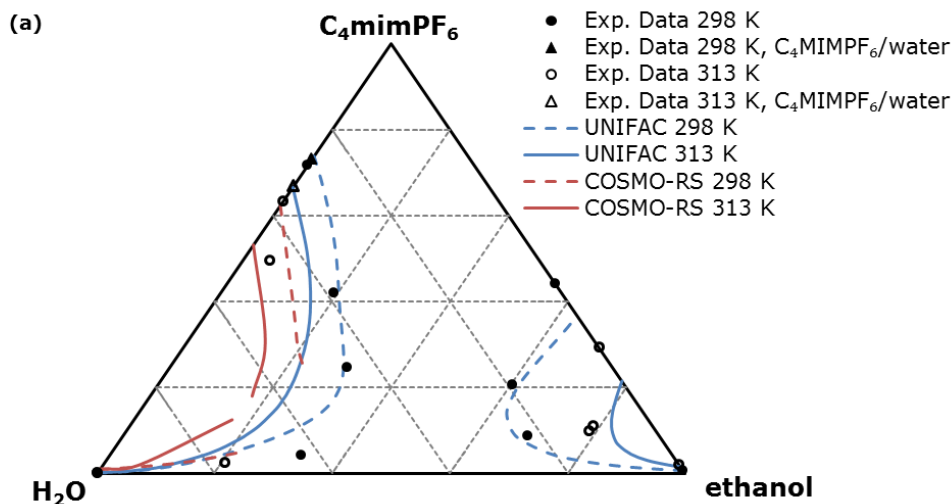
Στο Διάγραμμα 7-7 παρουσιάζεται η πειραματική και προβλεπόμενη με τα δύο μοντέλα ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού για τα μίγματα: (a) εξάνιο / αιθανόλη /  $[C_6MIM][PF_6]$ , (b) εξάνιο / αιθανόλη /  $[C_8MIM][PF_6]$  και (c) επτάνιο / αιθανόλη /  $[C_8MIM][PF_6]$  στους 298 K. Τα αποτελέσματα πρόβλεψης και των δύο μοντέλων είναι παρόμοια και ιδιαίτερα ικανοποιητικά τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Όλα τα τριαδικά μίγματα εμφανίζουν μία διφασική περιοχή, η οποία καλύπτει σχεδόν όλο το εύρος σύστασης του μίγματος· μόνο για μικρές περιεκτικότητες στο αλκάνιο λαμβάνεται μονοφασικό μίγμα. Τα δύο μοντέλα έχουν παρόμοια αποτελέσματα για μικρές συστάσεις αιθανόλης, ενώ στις υψηλότερες και κοντά στο κρίσιμο σημείο το μοντέλο COSMO-RS φαίνεται συνολικά να περιγράφει με μεγαλύτερη ακρίβεια αυτήν την περιοχή.

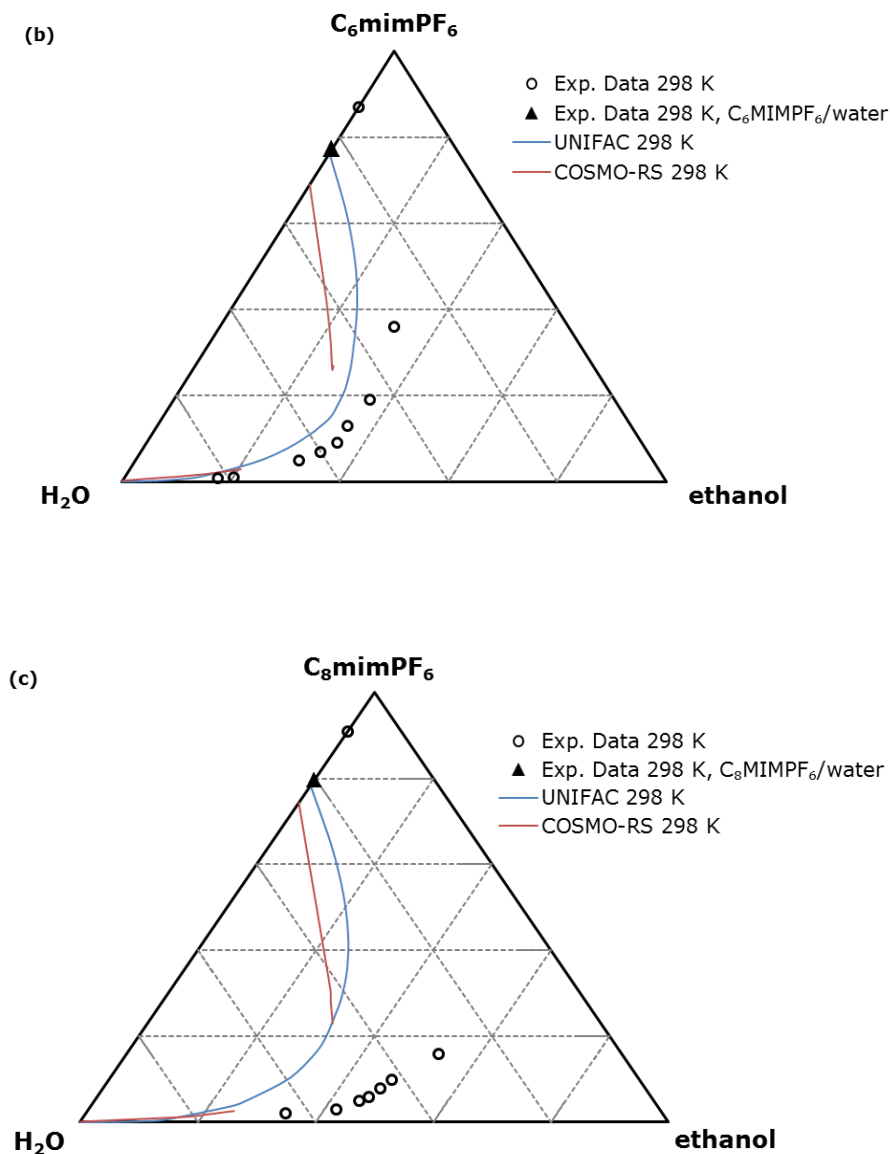




**Διάγραμμα 7-7.** Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων στους 298 K για τα μίγματα (a) εξάνιο / αιθανόλη /  $[C_6MIM][PF_6]$ , (b) εξάνιο / αιθανόλη /  $[C_8MIM][PF_6]$  και (c) επτάνιο / αιθανόλη /  $[C_8MIM][PF_6]$ . Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Pereiro και Rodríguez [47].

Στο Διάγραμμα 7-8 παρουσιάζονται τα τριαδικά διαγράμματα φάσεων της ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού των μιγμάτων αιθανόλης, νερού και ιοντικού υγρού: (a)  $[C_4MIM][PF_6]$  στους 298 K και 313 K, (b)  $[C_6MIM][PF_6]$  στους 298 K, (c)  $[C_8MIM][PF_6]$  στους 298 K. Το τριαδικό μίγμα αιθανόλη / νερό /  $[C_4MIM][PF_6]$  εμφανίζει δύο περιοχές διφασικής ισορροπίας, ενώ τα άλλα δύο μίγματα εμφανίζουν μία. Αυτό οφείλεται στην επέκταση της περιοχής πλήρους αναμιξιμότητας με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του αλκυλικού υποκαταστάτη του κατιόντος. Το μοντέλο COSMO-RS δεν προβλέπει διφασική περιοχή σε σύσταση μίγματος πλούσια σε αιθανόλη, αποτέλεσμα αναμενόμενο δεδομένου ότι δεν προβλέπει διαχωρισμό σε δύο φάσεις σε αυτές τις θερμοκρασίες για το δυαδικό μίγμα αιθανόλη /  $[C_4MIM][PF_6]$ . Για τα υπόλοιπα δύο τριαδικά μίγματα, η ποιοτική περιγραφή του μοντέλου είναι επιτυχή, ωστόσο υποεκτιμά σε όλες τις περιπτώσεις τη διφασική περιοχή. Το μοντέλο UNIFAC εμφανίζει σχετική υπεροχή στην περιγραφή των μιγμάτων αυτών τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά.

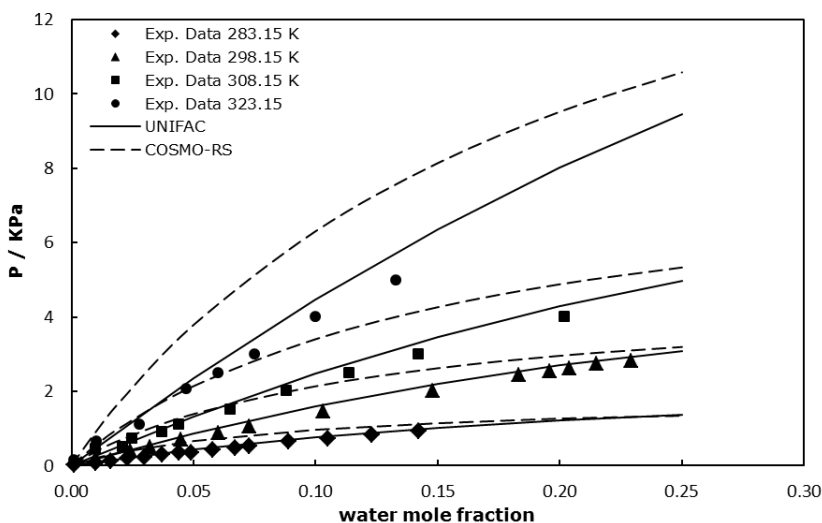




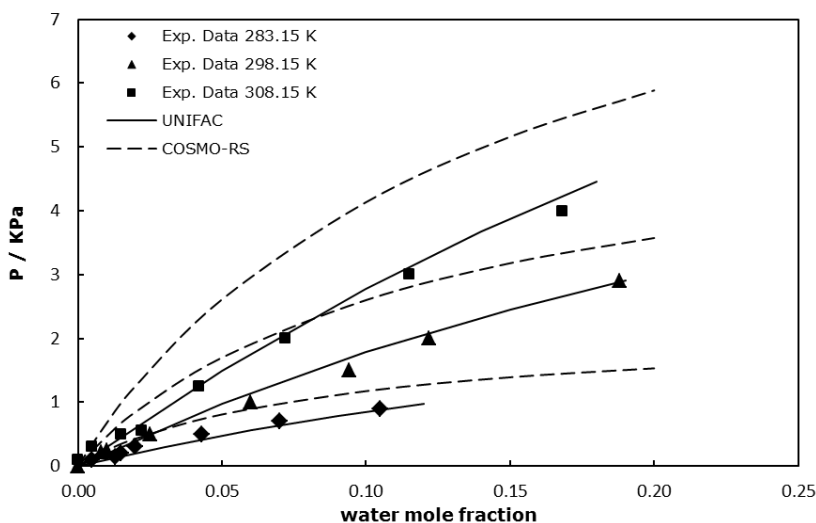
**Διάγραμμα 7-8.** Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων για τα μίγματα (a) νερό / αιθανόλη / [C<sub>4</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] στους 298 K και 313 K [49]· δυαδικό νερό / [C<sub>4</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] στους 298 K και 313 K [46], (b) νερό / αιθανόλη / [C<sub>6</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] στους 298 K [50]· δυαδικό νερό / [C<sub>6</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] στους 298 K [46] και (c) νερό / αιθανόλη / [C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] στους 298 K [50]· δυαδικό νερό / [C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] στους 298 K [46].

### 7.3.3 Ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού

Σε αυτήν την κατηγορία υπολογισμών τα μελετώμενα μίγματα είναι υδατικά διαλύματα των ιοντικών υγρών  $[C_4MIM][PF_6]$  και  $[C_8MIM][PF_6]$  σε διάφορες θερμοκρασίες (Διαγράμματα 7-9 και 7-10). Για τον υπολογισμό της τάσης ατμών του νερού χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Antoine, ενώ η τάση ατμών του ιοντικού υγρού θεωρήθηκε μηδέν. Η πρόβλεψη της ολικής πίεσης με το μοντέλο COSMO-RS εμφανίζει αύξηση των αποκλίσεων με την αύξηση της θερμοκρασίας και για τα δύο μίγματα και υπερεκτιμάται συστηματικά. Η υπερεκτίμηση είναι εντονότερη για το μίγμα νερό /  $[C_8MIM][PF_6]$ . Το μοντέλο UNIFAC εμφανίζει μικρή υπερεκτίμηση και μικρές αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα και σε αυτού του είδους των υπολογισμών έχει γενικά καλύτερη συμπεριφορά από το COSMO-RS.



**Διάγραμμα 7-9.** Διάγραμμα φάσεων P-x για το μίγμα νερό /  $[C_4MIM][PF_6]$  για τις θερμοκρασίες 283.15 K, 298.15 K, 308.15 K και 323.15 K. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Anthony και συνεργάτες [51].



**Διάγραμμα 7-10.** Διάγραμμα φάσεων P-x για το μίγμα νερό /  $[C_8MIM][PF_6]$  για τις θερμοκρασίες 283.15 K, 298.15 K, 308.15 K και 323.15 K. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Anthony και συνεργάτες [51].

## 7.4 Αξιολόγηση του μοντέλου COSMO-RS σε μίγματα αντιοξειδωτικών, ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών

Στην παρούσα ενότητα αξιολογείται η ακρίβεια του μοντέλου COSMO-RS στην πρόβλεψη της διαλυτότητας πέντε αντιοξειδωτικών παραγώγων του κινναμικού οξέος (βλ. § 1.3) σε διάφορα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά που διαφοροποιούνται ως προς το ανιόν και ως προς τον αλκυλικό υποκαταστάτη του κατιόντος (βλ. § 2.4), σε οργανικούς διαλύτες και σε μίγματα ιοντικών υγρών / οργανικών διαλυτών. Αναλυτικά τα μελετώμενα δυαδικά και τριαδικά μίγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7-2. Τα πειραματικά δεδομένα για τα μίγματα των οξέων προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή (Κεφάλαιο 5), ενώ των εστέρων ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία. Επίσης παρουσιάζεται η ανάλυση διαμορφώσεων και η επίδρασή τους στο θερμοδυναμικό αποτέλεσμα. Τέλος, αξιοποιείται η προνομιακή δυνατότητα του μοντέλου για βαθύτερη θεωρητική μελέτη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών και των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων στα διάφορα μίγματα.



**Πίνακας 7-2.** Μελετώμενα δυαδικά και τριαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών, ιοντικών υγρών, οργανικών διαλυτών.

<b>Διαλύτης ή Μίγμα διαλυτών</b>	<b>Αντιοξειδωτικό</b>
bmimPF <sub>6</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ π-κουμαρικό οξύ (pCA)</li> <li>✓ καφεϊκό οξύ (CA)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος (MFE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>
omimPF <sub>6</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ π-κουμαρικό οξύ (pCA)</li> <li>✓ καφεϊκό οξύ (CA)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος (MFE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>
bmimBF <sub>4</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ π-κουμαρικό οξύ (pCA)</li> <li>✓ καφεϊκό οξύ (CA)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος (MFE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>
omimBF <sub>4</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ π-κουμαρικό οξύ (pCA)</li> <li>✓ καφεϊκό οξύ (CA)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος (MFE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>
bmimTF <sub>2</sub> N	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ π-κουμαρικό οξύ (pCA)</li> <li>✓ καφεϊκό οξύ (CA)</li> </ul>
bmimTFO	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ π-κουμαρικό οξύ (pCA)</li> <li>✓ καφεϊκό οξύ (CA)</li> </ul>
c <sub>3</sub> omimPF <sub>6</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος (MFE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>
c <sub>2</sub> ohmimPF <sub>6</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος (MFE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>
c <sub>3</sub> omimBF <sub>4</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος (MFE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>
c <sub>2</sub> ohmimBF <sub>4</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>
bmimPF <sub>6</sub> / tert-butanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος (MpCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>

Διαλύτης ή Μίγμα διαλυτών	Αντιοξειδωτικό
bmimBF <sub>4</sub> / tert-butanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος (MrCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>
omimBF <sub>4</sub> / tert-butanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος (MrCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος (MrCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>
bmimBF <sub>4</sub> / ethyl acetate	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος (MrCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος (MrCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>
omimBF <sub>4</sub> / ethyl acetate	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος (MrCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος (MrCE)</li> <li>✓ μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος (MSE)</li> </ul>

#### 7.4.1 Ανάλυση διαμορφώσεων

Η ανάλυση διαμορφώσεων διεξάγεται για τα πέντε αντιοξειδωτικά παράγωγα του κινναμικού οξέος, το π-κουμαρικό οξύ (pCA), το καφεϊκό οξύ (CA), τον μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος (MrCE), το μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος (MFE) και το μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος (MSE). Το σύνολο των μελετώμενων ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών διατίθεται στη βάση δεδομένων.

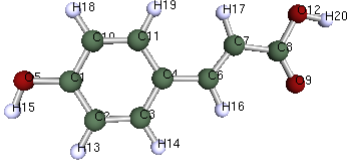
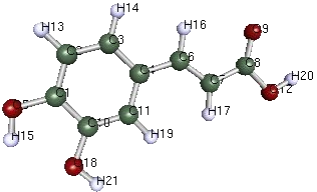
Η ανεύρεση των διαμορφώσεων ελάχιστης ενέργειας κάθε μορίου γίνεται με το πρόγραμμα HyperChem με χρήση της ημιεμπειρικής κβαντοχημικής μεθόδου PM3. Για κάθε μόριο ορίζονται οι διέδρες γωνίες του και λαμβάνονται τα αποτελέσματα, τα οποία περιλαμβάνουν την δομή κάθε διαμόρφωσης, την ενέργεια αυτής και την τιμή των διέδρων γωνιών της. Στο σημείο αυτό γίνεται μία αρχική αξιολόγηση όπου οι δομές που διαφέρουν ελάχιστα σε όλες τις παραπάνω παραμέτρους θεωρούνται όμοιες, λαμβάνεται μόνο μία από κάθε ομάδα, ενώ οι επαναλαμβανόμενες εξαιρούνται. Στη συνέχεια όλες οι λαμβανόμενες από την αξιολόγηση δομές αριστοποιούνται γεωμετρικά με τη μέθοδο DFT και το μοντέλο COSMO μέσω του προγράμματος Turbomole και λαμβάνονται νέες τιμές ως προς την ενέργεια και τις διέδρες γωνίες καθώς και η πυκνότητα φορτίου της κάθε διαμόρφωσης. Ακολουθως υπολογίζεται το  $\sigma$ -profile κάθε διαμόρφωσης με χρήση του προγράμματος COSMOTHERM. Στο σημείο αυτό επαναξιολογούνται οι διαμορφώσεις ως προς τα κάτωθι κριτήρια: (i) ενέργεια, (ii) διέδρες γωνίες και (iii)  $\sigma$ -profile.

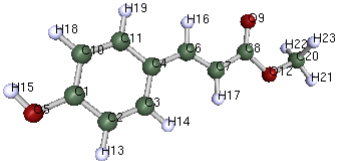
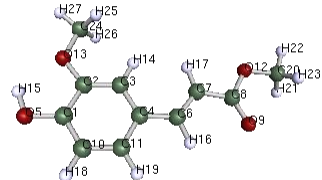
Όσες δομές έχουν παρόμοιες και τις τρεις παραπάνω παραμέτρους θεωρούνται ίδιες και οι επαναλαμβανόμενες εξαιρούνται. Επίσης, οι δομές κατηγοριοποιούνται ανά ενεργειακό επίπεδο και χαρακτηριστική θέση στο χώρο κάποιων ομάδων του μορίου που επιφέρουν αύξηση της ενέργειας σε σχέση με το προηγούμενο ενεργειακό επίπεδο. Για κάθε μία από τις λαμβανόμενες από την προηγούμενη αξιολόγηση διαμορφώσεις διεξάγεται υπολογισμός πρόβλεψης διαλυτότητας με το μοντέλο COSMO-RS σε δύο αντιπροσωπευτικά ιοντικά υγρά,

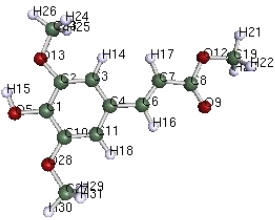
ένα υδρόφιλο (bmimBF<sub>4</sub>) και ένα υδρόφοβο (bmimPF<sub>6</sub>). Τα αποτελέσματα αυτού του υπολογισμού αποτελούν το τελευταίο κριτήριο επιλογής των διαμορφώσεων κάθε ένωσης. Οι δομές οι οποίες ανήκουν στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο, έχουν ίδιο προσανατολισμό των χαρακτηριστικών τους ομάδων και δίνουν ίδιο αποτέλεσμα διαλυτότητας και στους δύο επιλεχθέντες διαλύτες θεωρούνται όμοιες και οι επαναλαμβανόμενες εξαιρούνται.

Στον Πίνακα 7.3 παρουσιάζονται οι δομές ελάχιστης ενέργειας, και ο αριθμός των διαμορφώσεων πριν και μετά την αξιολόγηση σε κάθε υπολογιστικό στάδιο κάθε μορίου. Οι τελικές σταθερές διαμορφώσεις είναι τέσσερις (4) για το π-κουμαρικό οξύ, οκτώ (8) για το καφεϊκό οξύ, τέσσερις (4) για τον μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος, δώδεκα (12) για τον μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος και εννέα (9) για τον μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος.

**Πίνακας 7-3.** Δομή ελάχιστης ενέργειας, ορισμός διεδρων γωνιών και αριθμός διαμορφώσεων σε κάθε στάδιο αξιολόγησης για κάθε μόριο.

Μόριο	Δομή ελάχιστης ενέργειας	Διεδρες γωνίες ( <i>dih.</i> )	Αριθμός διαμορφώσεων από HyperChem-PM3 υπολογισμό		Αριθμός διαμορφώσεων από DFT/COSMO υπολογισμό		Αριθμός διαμορφώσεων από υπολογισμό διαλυτότητας	
			Αρχικός	Τελικός	Αρχικός	Τελικός	Αρχικός	Τελικός
<b>pCA</b>		Dih. 1: 15-5-1-10 Dih. 2: 11-4-6-7 Dih. 3: 6-7-8-12 Dih. 4: 7-8-12-20	36	22	14	4		
<b>CA</b>		Dih. 1: 2-1-5-15 Dih. 2: 11-10-18-21 Dih. 3: 3-4-6-7 Dih. 4: 6-7-8-12 Dih. 5: 7-8-12-20	108	49	27	8		

Μόριο	Δομή ελάχιστης ενέργειας	Διεδρες γωνίες ( <i>dih.</i> )	Αριθμός διαμορφώσεων από HyperChem- PM3 υπολογισμό		Αριθμός διαμορφώσεων από DFT/COSMO υπολογισμό		Αριθμός διαμορφώσεων από υπολογισμό διαλυτότητας	
			Αρχικός	Τελικός	Αρχικός	Τελικός	Αρχικός	Τελικός
<b>ΜρCE</b>		Dih. 1: 10-1-5-15 Dih. 2: 3-4-6-7 Dih. 3: 6-7-8-12 Dih. 4: 7-8-12-20 Dih. 5: 8-12-20-22	134	62		25		<b>4</b>
<b>ΜFE</b>		Dih. 1: 10-1-5-15 Dih. 2: 3-4-6-7 Dih. 3: 6-7-8-12 Dih. 4: 7-8-12-20 Dih. 5: 8-12-20-22 Dih. 6: 3-2-13-24 Dih. 7: 2-13-24-26	425	115		45		<b>12</b>

Μόριο	Δομή ελάχιστης ενέργειας	Διεδρες γωνίες ( <i>dih.</i> )	Αριθμός διαμορφώσεων από HyperChem- PM3 υπολογισμό		Αριθμός διαμορφώσεων από DFT/COSMO υπολογισμό		Αριθμός διαμορφώσεων από υπολογισμό διαλυτότητας	
			Αρχικός	Τελικός	Αρχικός	Τελικός	Αρχικός	Τελικός
MSE		Dih. 1: 10-1-5-10 Dih. 2: 3-4-6-7 Dih. 3: 6-7-8-12 Dih. 4: 7-8-12-19 Dih. 5: 8-12-19-21 Dih. 6: 3-2-13-23 Dih. 7: 2-13-23-25 Dih. 8: 11-10-28-27 Dih. 9: 10-28-27-30	790	235	67	9		

Παρατηρείται ότι ο αρχικός αριθμός διαμορφώσεων, όπως προκύπτει από τον αλγόριθμο εύρεσης διαμορφώσεων, είναι αρκετά μεγάλος και αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση των διέδρων γωνιών. Το σύνολο των ανωτέρω υπολογισμών για τον προσδιορισμό των τελικών διαμορφώσεων είναι το πλέον επίπονο υπολογιστικό βήμα στην εφαρμογή της μεθόδου COSMO-RS, τόσο από πλευράς μεγάλου υπολογιστικού χρόνου για κάθε προσομοίωση όσο και από πλευράς δυσκολίας αξιολόγησης ενός τέτοιου όγκου δομών με πολλαπλά κριτήρια.

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων προσφέρουν μία βαθύτερη γνώση των στερεοχημικών χαρακτηριστικών κάθε μορίου και της πιθανότητας απόληξης κάθε διαμόρφωσης βάσει του ενεργειακού επιπέδου στο οποίο βρίσκεται. Οι δομές του Πίνακα 7-3 αποτελούν τα ενεργειακά ελάχιστα όλων των μελετώμενων μορίων, έχουν δηλαδή τη μεγαλύτερη πιθανότητα να απαντηθούν με τη συγκεκριμένη στερεοχημεία στη φύση και στα διαλύματα. Όλες οι διαμορφώσεις αυτές εμφανίζουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά: i) εμφανίζουν επίπεδη γεωμετρία, πιθανότατα λόγω της σταθεροποιητικής επίδρασης των διάσπαρτων ηλεκτρονίων μεταξύ του βενζολικού δακτυλίου και των διπλών δεσμών C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> και C<sub>8</sub>-O<sub>9</sub> της ευθείας αλυσίδας, που ευνοείται όταν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ii) εμφανίζουν cis-προσανατολισμό στην ομάδα του καρβοξυλίου για τα οξέα και στην εστερομάδα για τους εστέρες, iii) εμφανίζουν trans-προσανατολισμό του οξυγόνου του καρβοξυλίου (O<sub>9</sub>) σε σχέση με το γειτονικό μόριο υδρογόνου (H<sub>17</sub>) και iii) για τα αντιοξειδωτικά με παραπάνω από έναν υποκαταστάτες στο δακτύλιο (OH και CH<sub>3</sub>O), αυτοί βρίσκονται σε σχετικό προσανατολισμό ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου (intra hydrogen bonding).

Μία αλλαγή ως προς τους ανωτέρω σχετικούς προσανατολισμούς, επιφέρει αύξηση στην ενέργεια κάθε μορίου και υπό κάποιες συγκεκριμένες γωνίες, τα μόρια σταθεροποιούνται σε ένα άλλο υψηλότερο αλλά σταθερό και πάλι ενεργειακό επίπεδο. Στους Πίνακες 7-4 έως 7-8 παρουσιάζονται οι δομές, η σχετική ενέργεια (ενέργεια διαμόρφωσης - ενέργεια διαμόρφωσης ελάχιστης ενέργειας) και ο σχετικός προσανατολισμός των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των σταθερών διαμορφώσεων των κινναμικών παραγώγων. Στην περίπτωση του π-κουμαρικού οξέος και του εστέρα του (Πίνακες 7-4 & 7-6) το αμέσως επόμενο ενεργειακό επίπεδο διαμορφώσεων (διαμόρφωση 2) διαφοροποιείται ως προς το σχετικό cis-προσανατολισμό του οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας (O<sub>9</sub>) και του γειτονικού υδρογόνου (H<sub>17</sub>). Τα επόμενα δύο ενεργειακά επίπεδα (διαμορφώσεις 3 και 4) χαρακτηρίζονται από trans-προσανατολισμό του καρβοξυλίου / εστερομάδας και trans και cis-προσανατολισμό του οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας (O<sub>9</sub>) και του γειτονικού υδρογόνου (H<sub>17</sub>), αντίστοιχα. Γενικά, μία αλλαγή στον προσανατολισμό του καρβοξυλίου ή της εστερομάδας από cis σε trans επιφέρει μεγαλύτερη αύξηση στην ενέργεια του μορίου από ότι η αλλαγή στον προσανατολισμό του οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας και του γειτονικού υδρογόνου από trans σε cis. Η παρατήρηση αυτή ισχύει για όλα τα κινναμικά παράγωγα.

Για την περίπτωση του καφεϊκού οξέος (Πίνακας 7-5) προστίθεται το κριτήριο του σχετικού προσανατολισμού των δύο γειτονικών υδροξυλίων, το οποίο ανάγεται στη δυνατότητα ή μη σχηματισμού ενδομοριακού δεσμού υδρο-

γόνου (intra ή non-intra hydrogen bonding). Ως προς την επίδραση στην ενέργεια του προσανατολισμού του καρβοξυλίου και του σχετικού προσανατολισμού του οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας ( $O_9$ ) ως προς το γειτονικό υδρογόνο ( $H_{17}$ ) ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις με το *p*-κουαρικό οξύ. Από τα χαρακτηριστικά της διαμόρφωσης 3 παρατηρείται ότι δε σχηματίζεται ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου (non-intra προσανατολισμός) και συγκριτικά με τη δομή ελάχιστης ενέργειας ο σχετικός αυτός προσανατολισμός αυξάνει περισσότερο την ενέργεια από ότι ο *cis*-προσανατολισμός του οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας και του γειτονικού υδρογόνου (διαμόρφωση 2). Το αντίθετο συμβαίνει για τις δομές υψηλότερης ενέργειας που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό *trans* προσανατολισμό του καρβοξυλίου (διαμορφώσεις 5-8). Στην περίπτωση αυτή η αλλαγή του προσανατολισμού των γειτονικών υδροξυλίων σε θέση μη σχηματισμού δεσμού υδρογόνου (non-intra) επιφέρει μικρότερη αύξηση στην ενέργεια από ότι η αλλαγή του σχετικού προσανατολισμού του οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας ως προς το γειτονικό υδρογόνο από *trans* σε *cis*.

Οι διαμορφώσεις του μεθυλεστέρα του φερούλικού οξέος (Πίνακας 7-7) εμφανίζουν τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτές του καφεϊκού οξέος, μόνο που ο ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου σχηματίζεται μεταξύ του υδροξυλίου και της μεθόξυ ομάδας του δακτυλίου. Παρατηρείται ότι κάποιες δομές έχουν ίδια χαρακτηριστικά και ως προς τα τρία κριτήρια σχετικών προσανατολισμών (π.χ. διαμορφώσεις 1 & 2, 8 & 9), ωστόσο διαφέρουν οι ενέργειές τους γεγονός που οφείλεται σε μικρές διαφορές των τιμών των διέδρων γωνιών τους. Επίσης, ο συγκεκριμένος εστέρας εμφανίζει σταθερές διαμορφώσεις υψηλότερης ενέργειας όπου η δομή δεν είναι επίπεδη (διαμορφώσεις 10 & 11). Η διάταξη σε δεύτερο επίπεδο εντοπίζεται στον μεθόξυ υποκαταστάτη του δακτυλίου και μόνο για δομές που έχουν *cis*-προσανατολισμό της εστερομάδας και *trans* προσανατολισμό  $O_9$ - $H_{17}$ . Ο σχετικός αυτός προσανατολισμός ως προς το γειτονικό υδροξύλιο (non-planar) επιφέρει μεγαλύτερη αύξηση στην ενέργεια από ότι ο non-intra σχετικός προσανατολισμός. Ωστόσο, τη μεγαλύτερη αύξηση στην ενέργεια επιφέρει ο *trans*-προσανατολισμός της εστερομάδας σε συνδυασμό με non-intra προσανατολισμό των δύο υποκαταστατών του δακτυλίου (διαμόρφωση 12).

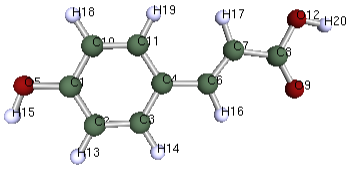
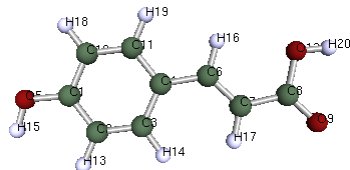
Ο σχετικός προσανατολισμός του δεύτερου μεθόξυ υποκαταστάτη στο μόριο του μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος αποτελεί ένα επιπλέον χαρακτηριστικό, ωστόσο για τις επίπεδες διαμορφώσεις, ο προσανατολισμός intra ή non-intra ως προς το υδροξύλιο είναι πάντα αντίθετος αλλά ισοδύναμος με τον προσανατολισμό του άλλου μεθόξυ υποκαταστάτη (Πίνακας 7-8). Σχηματίζεται, δηλαδή, πάντοτε ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου μεταξύ του υδροξυλίου και μίας εκ των δύο μεθόξυ ομάδων. Όμοια με τον εστέρα του φερούλικού οξέος, εμφανίζονται μη επίπεδες διαμορφώσεις (διαμορφώσεις 3-6, 8 & 9) ως προς τον ένα μεθόξυ υποκαταστάτη, όπου σε αυτές τις περιπτώσεις ο προσανατολισμός του δεύτερου είναι πάντοτε σε θέση σχηματισμού δεσμού υδρογόνου με το υδροξύλιο (intra). Το μεγαλύτερο ενεργειακό επίπεδο κατέχουν διαμορφώσεις όπου η διάταξη σε δύο επίπεδα συνδυάζεται με *trans* προσανατολισμό της εστερομάδας (διαμορφώσεις 8 & 9).

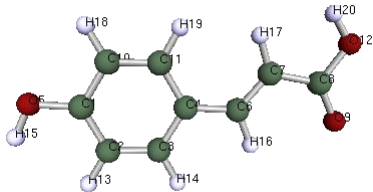
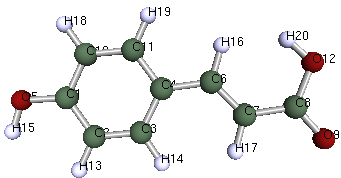
Αξιζει να σημειωθεί ότι τα λαμβανόμενα αποτελέσματα της μοριακής προσομοίωσης του καφεϊκού οξέος συμφωνούν με αυτά της *ab initio* μελέτης



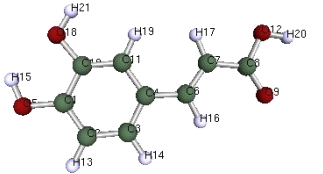
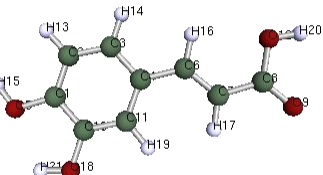
διαμορφώσεων των VanBesien and Marques [52], και τα αποτελέσματα του π-κουμαρικού οξέος συμφωνούν με την *ab initio* μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων του *trans*-π-κουμαρικού οξέος των Quan-Song Li και συνεργατών [53]. Κατά τη βιβλιογραφική έρευνα δεν βρέθηκαν σχετικές δημοσιεύσεις για τους τρεις εστέρες.

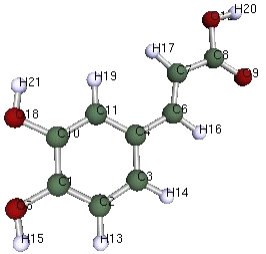
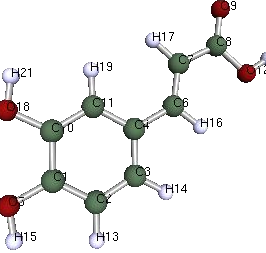
**Πίνακας 7-4.** Δομές, σχετική ενέργεια και σχετικός προσανατολισμός των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των σταθερών διαμορφώσεων του π-κουμαρικού οξέος.

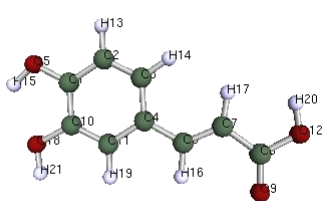
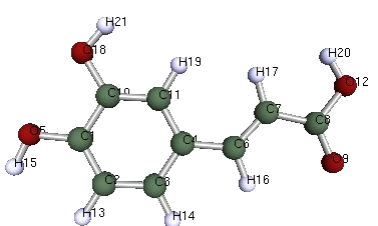
Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOH	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>
1	0.0		cis	trans
2	2.3		cis	cis

Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOH	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>
3	8.4		trans	trans
4	15.2		trans	cis

**Πίνακας 7-5.** Δομές, σχετική ενέργεια και σχετικός προσανατολισμός των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των σταθερών διαμορφώσεων του καφεϊκού οξέος.

Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOH	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός γειτονικών OH
1	0.0		cis	trans	intra
2	2.8		cis	cis	intra

Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOH	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός γειτονικών OH
3	5.1		cis	trans	non-intra
4	7.2		cis	cis	non-intra

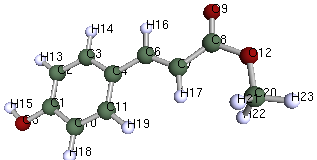
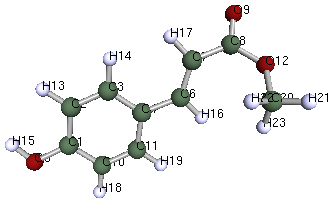
Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOH	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός γειτονικών OH
5	10.0		trans	trans	intra
6	13.7		trans	trans	non-intra

Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOH	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός γειτονικών OH
7	15.0		trans	cis	intra
8	20.1		trans	cis	non-intra

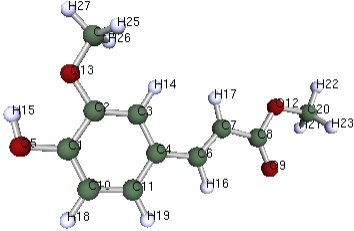
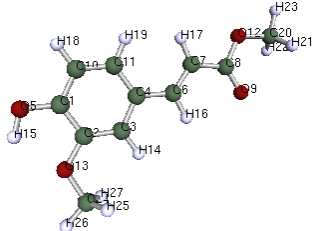
**Πίνακας 7-6.** Δομές, σχετική ενέργεια και σχετικός προσανατολισμός των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των σταθερών διαμορφώσεων του μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος.

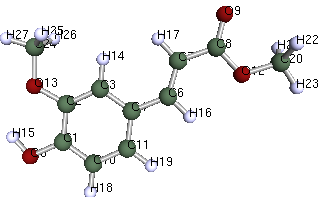
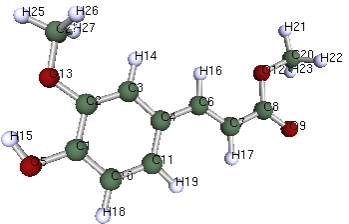
Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>
1	0.0		cis	trans
2	3.6		cis	cis

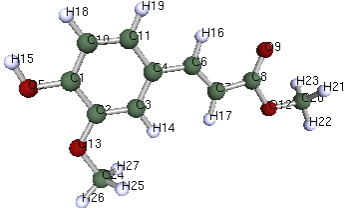
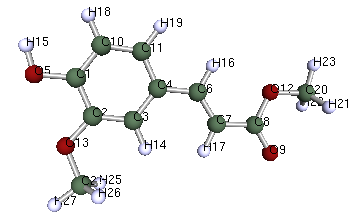


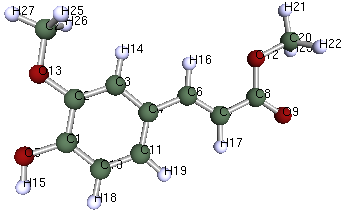
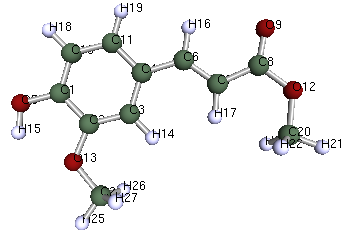
Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>
3	18.7		trans	trans
4	36.3		trans	cis

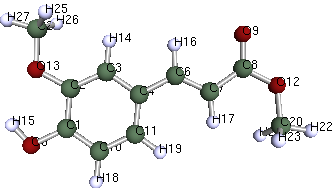
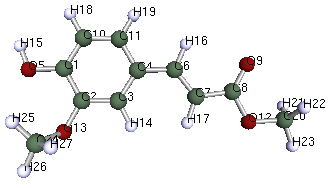
**Πίνακας 7-7.** Δομές, σχετική ενέργεια και σχετικός προσανατολισμός των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των σταθερών διαμορφώσεων του μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος.

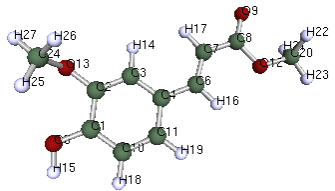
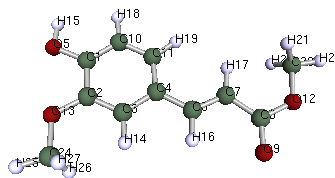
Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>
1	0.0		cis	trans	intra
2	2.0		cis	trans	intra

Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>
3	3.5		cis	cis	intra
4	5.5		cis	cis	intra

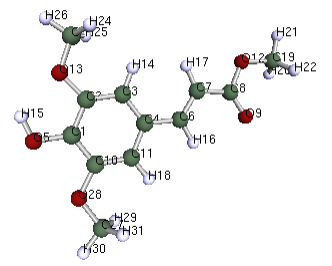
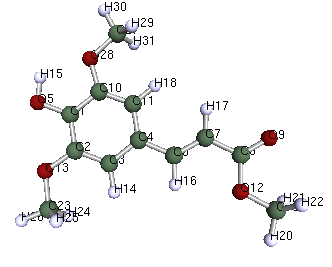
Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>
5	7.2		cis	trans	non-intra
6	10.6		cis	cis	non-intra

Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>
7	12.5		cis	cis	non-intra
8	18.6		trans	trans	intra

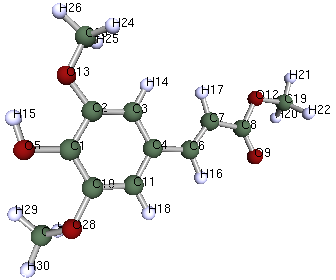
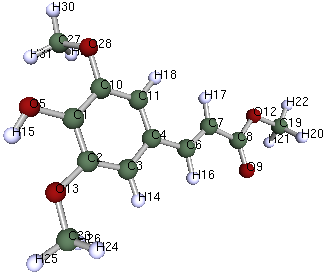
Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>
9	20.6		trans	trans	intra
10	21.2		cis	trans	non-planar

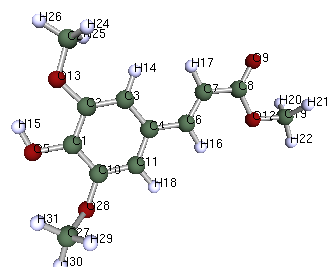
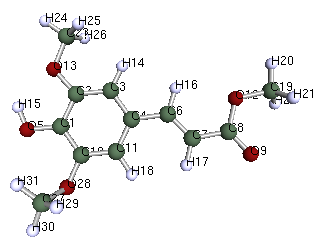
Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>
11	24.6		cis	trans	non-planar
12	27.8		trans	trans	non-intra

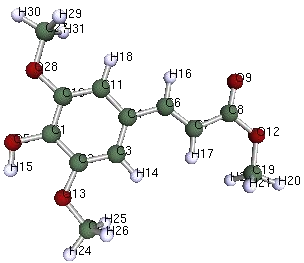
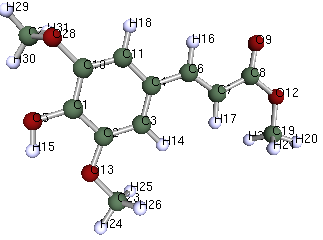
**Πίνακας 7-8.** Δομές, σχετική ενέργεια και σχετικός προσανατολισμός των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των σταθερών διαμορφώσεων του μεθυλεστέρη του σιναπικού οξέος.

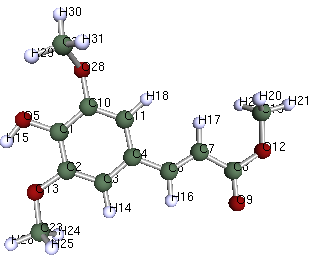
Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>28</sub> CH <sub>3</sub>
1	0.0		cis	trans	intra	non-intra
2	3.4		cis	cis	non-intra	intra



Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>28</sub> CH <sub>3</sub>
3	11.9		cis	trans	intra	non-planar
4	13.0		cis	trans	intra	non-planar

Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>28</sub> CH <sub>3</sub>
5	15.4		cis	cis	intra	non-planar
6	16.4		cis	cis	intra	non-planar

Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>28</sub> CH <sub>3</sub>
7	18.6		trans	trans	intra	non-intra
8	30.6		trans	trans	intra	non-planar

Διαμόρφωση	Σχετική ενέργεια [kJ/mole]	Δομή	Προσανατολισμός COOCH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>9</sub> -H <sub>17</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>	Προσανατολισμός O <sub>5</sub> H <sub>15</sub> -O <sub>28</sub> CH <sub>3</sub>
9	31.7		trans	trans	intra	non-planar

### 7.4.2 Επίδραση διαμορφώσεων στη διαλυτότητα

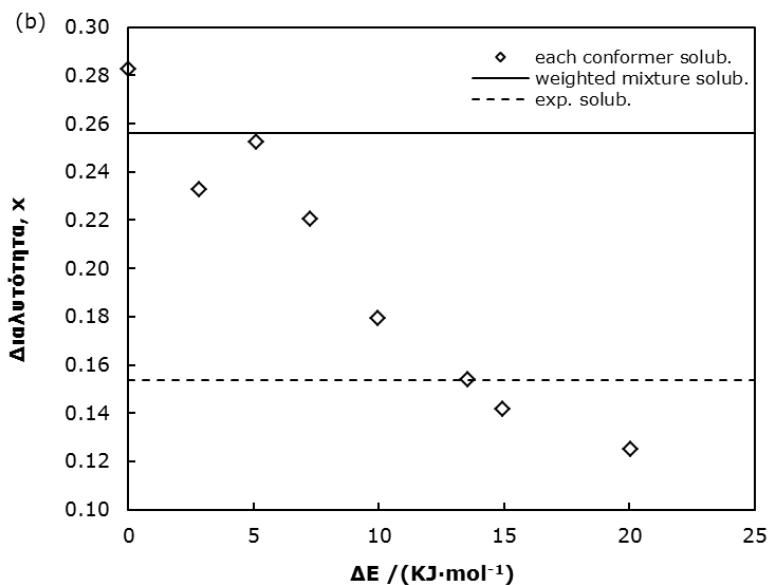
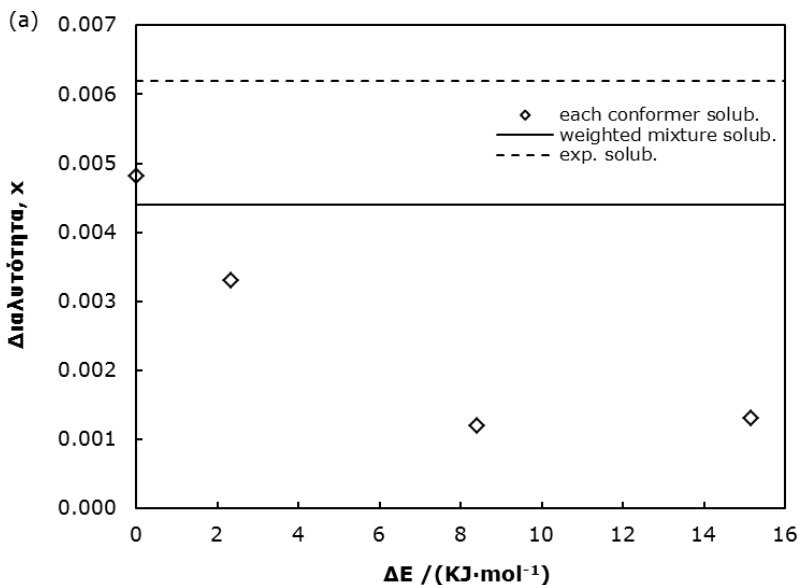
Στην προηγούμενη ενότητα παρουσιάστηκαν οι προσδιορισθείσες σταθερές διαμορφώσεις κάθε κινναμικού παραγώγου και αναλύθηκαν οι συγκριτικές διαφορές που παρουσιάζουν στην τρισδιάστατη δομή. Αυτές οι διαφορές αντανακλούν, επίσης, διαφορές στην κατανομή πυκνότητας φορτίου και διαφοροποιούν κατ'επέκταση το σύνολο των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με ένα διαλύτη. Προς τούτο μελετήθηκε η επίδραση των διαμορφώσεων κάθε αντιοξειδωτικού στην πρόβλεψη της διαλυτότητας.

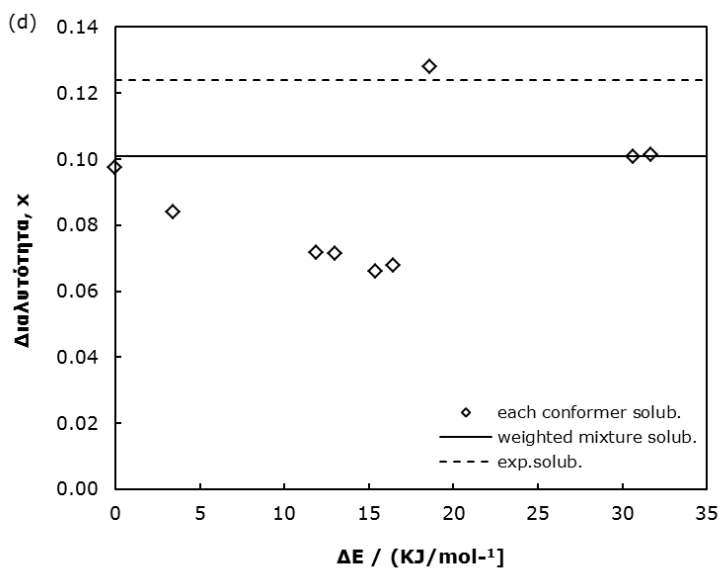
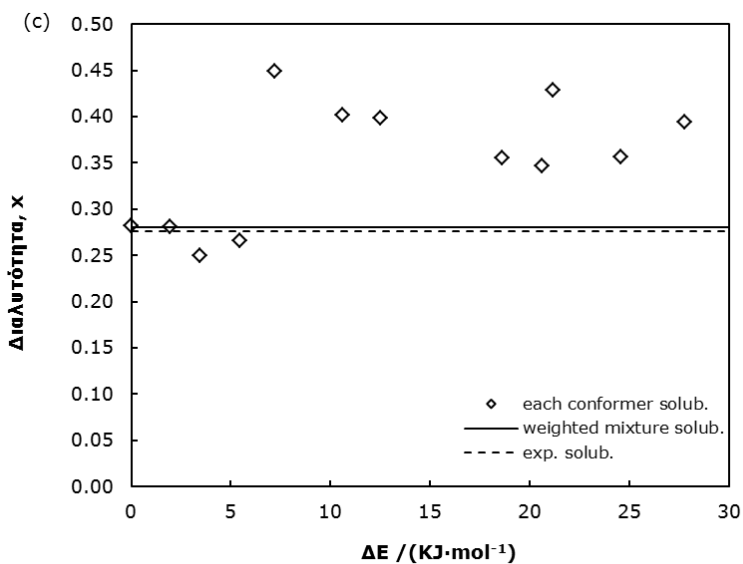
Στο Διάγραμμα 7-11 παρουσιάζονται τυπικά αποτελέσματα πρόβλεψης της διαλυτότητας, σε μοριακό κλάσμα, κάθε μίας πλήρως αριστοποιημένης διαμόρφωσης κινναμικών παραγώγων σε ένα υδρόφιλο ιοντικό υγρό ( $\text{bmimBF}_4$ ) και σε ένα υδρόφοβο ( $\text{bmimPF}_6$ ) ως συνάρτηση της σχετικής ενέργειας ( $\Delta E$ ), δηλαδή της διαφοράς της ενέργειας κάθε διαμόρφωσης από την ενέργεια της διαμόρφωσης ελάχιστης ενέργειας. Παρουσιάζονται, επίσης, τα αποτελέσματα πρόβλεψης διαλυτότητας του σταθμισμένου, βάσει της κατανομής Boltzmann, μίγματος όλων των σταθερών διαμορφώσεων κάθε κινναμικού παραγώγου καθώς και οι πειραματικές διαλυτότητες. Οι πειραματικές τιμές διαλυτότητας των οξέων προσδιορίστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή (βλ. Κεφάλαιο 5), ενώ για τους εστέρες ελήφθησαν από τους Panteli και Voutsas [54].

Παρατηρείται ότι οι προβλεπόμενες διαλυτότητες από τις διακριτές διαμορφώσεις ποικίλουν σημαντικά και εμφανίζουν έντονες διακυμάνσεις από το αποτέλεσμα πρόβλεψης με το σταθμισμένο μίγμα όλων των διαμορφώσεων. Η διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας δεν αντιστοιχεί απαραίτητως στο καλύτερο υπολογιστικό αποτέλεσμα. Στην περίπτωση του *p*-κουμαρικού οξέος και του μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος οι χαμηλότερης ενέργειας διαμορφώσεις οδηγούν σε τιμές διαλυτότητας πιο κοντά στην πειραματική, ενώ αντίθετα στην περίπτωση του καφεϊκού οξέος και του μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος υψηλότερης ενέργειας διαμορφώσεις δίνουν διαλυτότητες πλησιέστερες στις πειραματικές. Οι προβλεπόμενες τιμές διαλυτότητας από το μίγμα όλων των διαμορφώσεων είναι πάντα, ως αναμένετο από την εφαρμογή της εξίσωσης Boltzmann, πιο κοντά στις τιμές που προκύπτουν από τις χαμηλότερης ενέργειας διαμορφώσεις. Για κάθε κινναμικό παράγωγο η ποιοτική εικόνα είναι η ίδια και για τα δύο ιοντικά υγρά, χωρίς αυτό να ισχύει απαραίτητως για όλα τα ιοντικά υγρά. Επίσης τα αποτελέσματα είναι παρόμοια για την περίπτωση του μεθυλεστέρα του *p*-κουμαρικού οξέος.

Συμπεραίνεται ότι οι διαμορφώσεις έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στο υπολογιστικό αποτέλεσμα της μεθόδου COSMO-RS και το στάδιο της ανεύρεσης των σταθερών διαμορφώσεων κάθε συστατικού αποτελεί ένα κρίσιμο υπολογιστικό βήμα που απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν και οι Buggert και συνεργάτες [36] και Jork και συνεργάτες [55], οι οποίοι έχουν επίσης μελετήσει την επίδραση των διαμορφώσεων στην ακρίβεια του μοντέλου COSMO-RS. Τέλος, σημειώνεται ότι είναι εφικτό να προσδιοριστεί μία συγκεκριμένη διαμόρφωση η οποία αντιστοιχεί στο καλύτερο ποσοτικό αποτέλεσμα για κάθε μίγμα, αλλά μία τέτοια προσέγγιση δε συνάδει με το πλαίσιο και στόχο της γενικευμένης εφαρμογής του μοντέλου COSMO-RS. Ως εκ τούτου, όλα

τα τελικά αποτελέσματα πρόβλεψης της παρούσας διδακτορικής διατριβής προκύπτουν από υπολογισμούς με το σταθμισμένο μίγμα των διαμορφώσεων όλων των συστατικών.





**Διάγραμμα 7-11.** Σύγκριση προβλεπόμενης διαλυτότητας με το μοντέλο COSMO-RS κάθε διαμόρφωσης και του σταθμισμένου μίγματος όλων των διαμορφώσεων με τα πειραματικά δεδομένα για τα μίγματα (a) *p*-κουμαρικό οξύ/bmimPF<sub>6</sub>, (b) καφεϊκό οξύ/bmimBF<sub>4</sub>, (c) μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος/bmimBF<sub>4</sub> και (d) μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος/bmimPF<sub>6</sub> στους 303 K.

### 7.4.3 Περιγραφή καθαρών συστατικών με το μοντέλο COSMO-RS

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθοδολογίας COSMO-RS είναι ότι προσφέρει μία εύκολη και απτή εικόνα της κατανομής του φορτίου,  $\sigma$ , στη μοριακή επιφάνεια ενός μορίου μέσω του ιστογράμματος  $\sigma$ -profile (βλ. Εξίσωση 4.42). Ένα τέτοιο γράφημα δείχνει σε πόση επιφάνεια του μορίου απαντάται μία ορισμένη πυκνότητα φορτίου και άρα η αντίστοιχη ένταση πολικότητας. Συγκριτικά με τη μοριακή πολικότητα, το  $\sigma$  έχει αντίστροφα πρόσημα: τα αρνητικά φορτισμένα τμήματα ενός μορίου έχουν θετικές τιμές  $\sigma$  και βρίσκονται στο δεξί τμήμα του γραφήματος, ενώ τα θετικά φορτισμένα τμήματα ενός μορίου έχουν αρνητικές τιμές  $\sigma$  και βρίσκονται στο αριστερό τμήμα του γραφήματος. Γενικά η επιφάνεια του μορίου με τιμές  $\sigma$  που κυμαίνονται στο εύρος περίπου  $\pm 1 \times 10^{-2} \text{ e}/\text{\AA}^2$  (η ακριβής οριακή τιμή εξαρτάται από την τιμή του  $\sigma_{\text{hb}}$  κάθε παραμετροποίησης - βλ. Εξίσωση 4.39) θεωρείται ως μη πολική ή ασθενώς πολική και η υπόλοιπη επιφάνεια που έχει τιμές  $\sigma$  εκτός του ανωτέρω εύρους θεωρείται έντονα πολική και δυναμικά ικανή για σχηματισμό δεσμού υδρογόνου (δρώντας είτε ως δέκτης είτε ως δότης ανάλογα με το πρόσημο του  $\sigma$ ). Το μοντέλο COSMO-RS προσφέρει επίσης γραφική απεικόνιση του  $\sigma$ -potential ενός μορίου (βλ. Εξίσωση 4.44), το οποίο περιγράφει την έλξη ή άπωση του μορίου για αλληλεπίδραση με άλλα μόρια πολικότητας  $\sigma$ . Η ποιοτική ανάλυση των  $\sigma$ -profile και  $\sigma$ -potential των συστατικών ενός μίγματος προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για τα μόρια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την πρόβλεψη των πιθανών αλληλεπιδράσεων στην υγρή φάση και επομένως για κατάταξη διαλυτών: δυνατότητα εξαιρετικά χρήσιμη σε στάδιο προκαταρκτικού σχεδιασμού.

Στο Διάγραμμα 7-12 (α) παρουσιάζονται τα  $\sigma$ -profile τυπικών διαμορφώσεων του *n*-κουμαρικού και του καφεϊκού οξέος, μαζί με τις  $\sigma$ -επιφάνειες αυτών. Τα δύο οξέα εμφανίζουν παρόμοια κατανομή φορτίων εξαιτίας των παρόμοιων μοριακών δομών τους. Τα χρώματα των  $\sigma$ -επιφανειών υποδεικνύουν τον τύπο και την ένταση της πολικότητας. Η μεγαλύτερη επιφάνεια και των δύο οξέων είναι μη πολική ή ασθενώς πολική (πράσινη απόχρωση) εξαιτίας των εκτεθειμένων επιφανειών των ατόμων άνθρακα και απεικονίζεται με την υψηλότερη κορυφή του ιστογράμματος που εντοπίζεται στα  $0.3 \times 10^{-2} \text{ e}/\text{\AA}^2$ , η οποία είναι ασθενώς πολική λόγω του αρνητικά φορτισμένου *n*-νέφους (κίτρινη απόχρωση). Η κορυφή που εντοπίζεται στα  $-0.7 \times 10^{-2} \text{ e}/\text{\AA}^2$  ορίζει μία ασθενώς πολική επιφάνεια προερχόμενη από τα υδρογόνα του φαινολικού δακτυλίου και της ανθρακικής αλυσίδας (γαλάζια απόχρωση). Τέλος, τα δύο οξέα έχουν ένα ισχυρά πολικό επιφανειακό τμήμα που μπορεί να δράσει ως δέκτης δεσμού υδρογόνου, οφείλεται στα *sp*<sup>2</sup> και *sp*<sup>3</sup> οξυγόνα και περιγράφεται από την κορυφή στα  $1.2 \times 10^{-2} \text{ e}/\text{\AA}^2$  (κόκκινη απόχρωση) καθώς επίσης μία ακόμα πολικότερη επιφάνεια που μπορεί να δράσει ως δότης δεσμού υδρογόνου προκύπτουσα από τα πολικά υδρογόνα των υδροξυλίων στα  $-1.8 \times 10^{-2} \text{ e}/\text{\AA}^2$  (βαθύ μπλε απόχρωση).

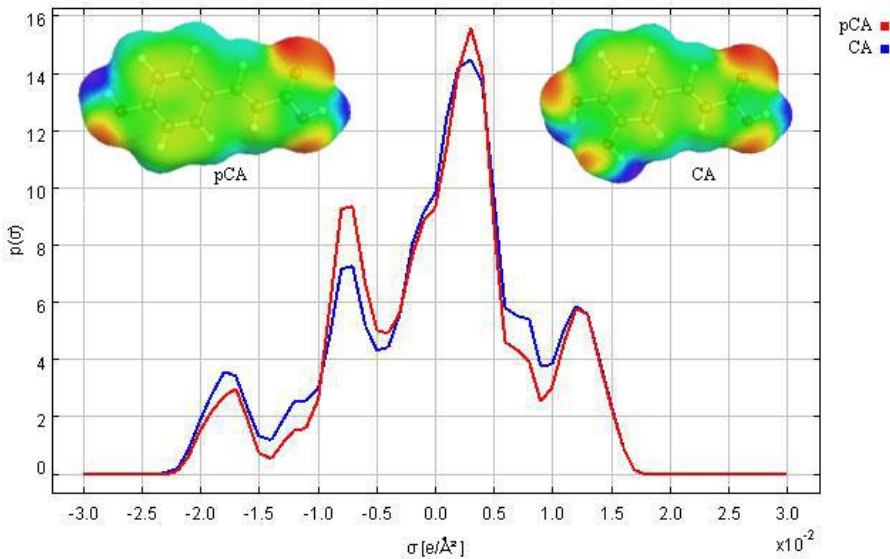
Συγκρίνοντας τα δύο οξέα, το καφεϊκό οξύ έχει μία ηλεκτραρνητικότερη πολική επιφάνεια λόγω του επιπρόσθετου ατόμου οξυγόνου και μία ηλεκτροθετικότερη από τη συνεισφορά του αντίστοιχου υδρογόνου. Εξαιτίας του επιπρόσθετου υποκαταστάτη στο φαινολικό δακτύλιο, η ασθενώς πολική



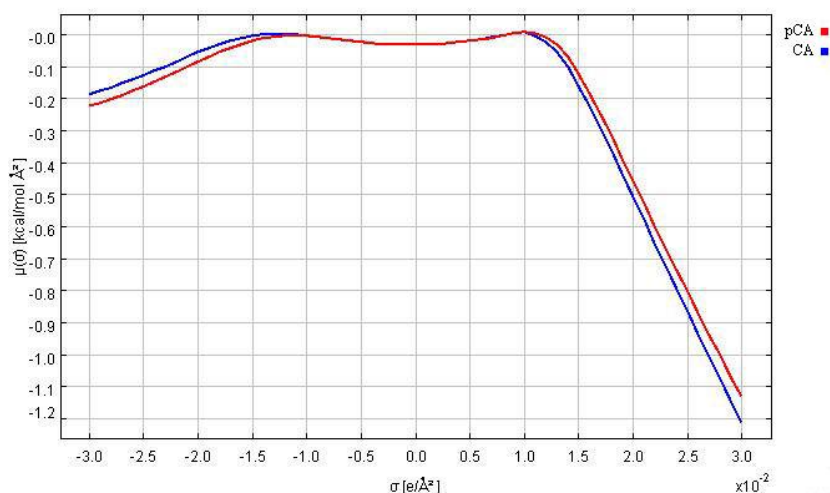
επιφάνεια λόγω των υδρογόνων είναι μικρότερη.

Οι καμπύλες  $\sigma$ -potential των δύο οξέων (Διάγραμμα 7-12 (b)) είναι σχεδόν γραμμικές στο εύρος χαμηλής πολικότητας ( $-1 < \sigma < 1$ )  $\times 10^{-2} \text{ e}/\text{\AA}^2$ ) και λαμβάνουν τιμές  $\sigma$ -potential κοντά στο μηδέν και ελαφρώς αρνητικές, εξαιτίας των ασθενώς πολικών επιφανειακών τμημάτων των μορίων, γεγονός που υποδεικνύει διαθεσιμότητα για αλληλεπίδραση με μη πολικούς ή ελαφρώς πολικούς διαλύτες. Αρνητικές τιμές  $\sigma$ -potential λαμβάνονται για υψηλότερες τιμές πυκνότητας φορτίου και στην περιοχή ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου, που οφείλονται στην επιπλέον ελεύθερη ενέργεια που αποκτάται από το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Τα μόρια των οξέων, δηλαδή, έχουν ελκτικές τάσεις για αλληλεπίδραση με διαλύτες που έχουν υψηλότερες τιμές  $\sigma$ , θετικές ή αρνητικές, που έχουν δηλαδή διαθεσιμότητα για ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου. Η κλίση των καμπυλών είναι μεγαλύτερη στην περιοχή θετικών τιμών  $\sigma$ , από όπου συμπεραίνεται ότι τα οξέα εμφανίζουν μεγαλύτερη έλξη για μόρια δέκτες δεσμών υδρογόνου. Στην περιοχή  $\sigma < -1.2 \times 10^{-2} \text{ e}/\text{\AA}^2$  το *p*-κουμαρικό οξύ εμφανίζει ελαφρώς μεγαλύτερη έλξη για μόρια δότες δεσμού υδρογόνου, αφού η καμπύλη του αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές  $\sigma$ -potential, ενώ αντίθετα το καφεϊκό οξύ έλκεται περισσότερο από μόρια δέκτες δεσμού υδρογόνου στην περιοχή  $\sigma > 1 \times 10^{-2} \text{ e}/\text{\AA}^2$ .

(a)



(b)

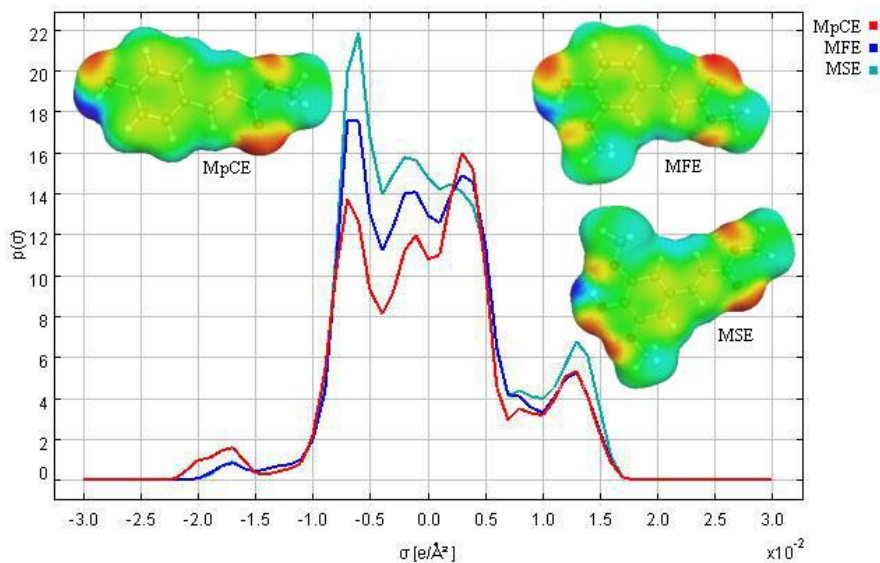


**Διάγραμμα 7-12.**  $\sigma$ -profile (a) και  $\sigma$ -potential (b) *p*-κουμαρικού (pCA) και καφεϊκού (CA) οξέος.

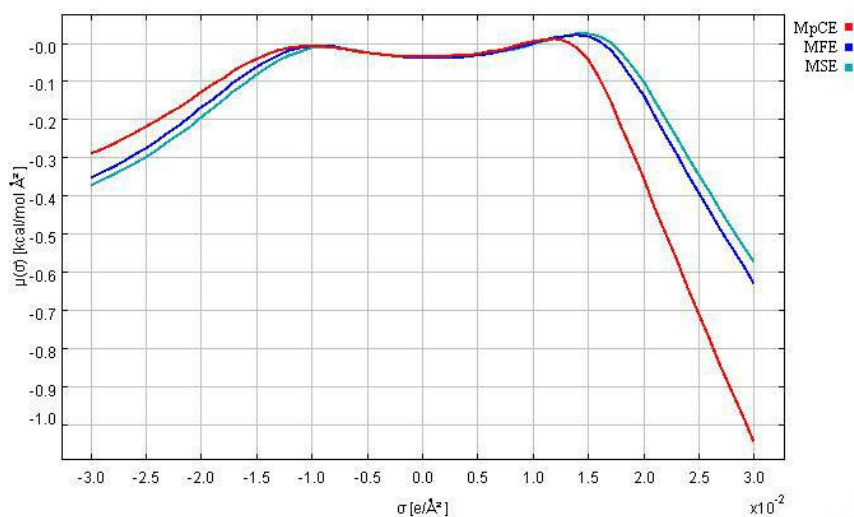
Όσον αφορά στους εστέρες, το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειάς τους είναι μη πολικό ή ασθενώς πολικό ( $-1 < \sigma < +1$ )  $\times 10^{-2}$   $e/\text{\AA}^2$  και οφείλεται στο φαινολικό δακτύλιο, στην αλκυλική αλυσίδα και στις μέθυλο-ομάδες (Διάγραμμα 7-13 (a)). Με την αύξηση του αριθμού των μεθόξυ-υποκαταστατών του φαινολικού δακτυλίου αυξάνεται η πιθανότητα εύρεσης επιφάνειας με κατανομή του φορτίου στην περιοχή χαμηλής πολικότητας. Ο μεθυλεστέρας του *p*-κουμαρικού οξέος (MpCE) εμφανίζει υψηλότερη κορυφή στην περιοχή αρνητικών τιμών φορτίου  $\sigma$  από τους άλλους δύο εστέρες, γεγονός που δηλώνει υψηλότερη πιθανότητα για σχηματισμό δεσμού υδρογόνου, εξαιτίας του ισχυρά πολικού υδρογόνου του ελεύθερου υδροξυλίου. Αντίθετα, οι μεθυλεστέρες του φερουλικού οξέος (MFE) και του σιναπικού οξέος (MSE) έχουν μικρότερη πιθανότητα εξαιτίας της παρεμπόδισης του υδροξυλίου από την αλληλεπίδρασή του με τις γειτονικές μεθόξυ ομάδες. Λόγω του ισχυρά πολικού υδρογόνου του MpCE, εμφανίζει ισχυρότερη έλξη για αλληλεπίδραση με δέκτες δεσμού υδρογόνου, ενώ ο εστέρας MSE εμφανίζει την ισχυρότερη έλξη για αλληλεπίδραση με δότες δεσμού υδρογόνου (Διάγραμμα 7-13 (b)).

Από τη σύγκριση των  $\sigma$ -profiles και  $\sigma$ -potentials των οξέων και των εστέρων συμπεραίνεται ότι οι εστέρες είναι λιγότερο πολικοί από τα οξέα, εμφανίζουν μεγαλύτερη έλξη για δότες και μικρότερη για δέκτες δεσμών υδρογόνου.

(a)



(b)

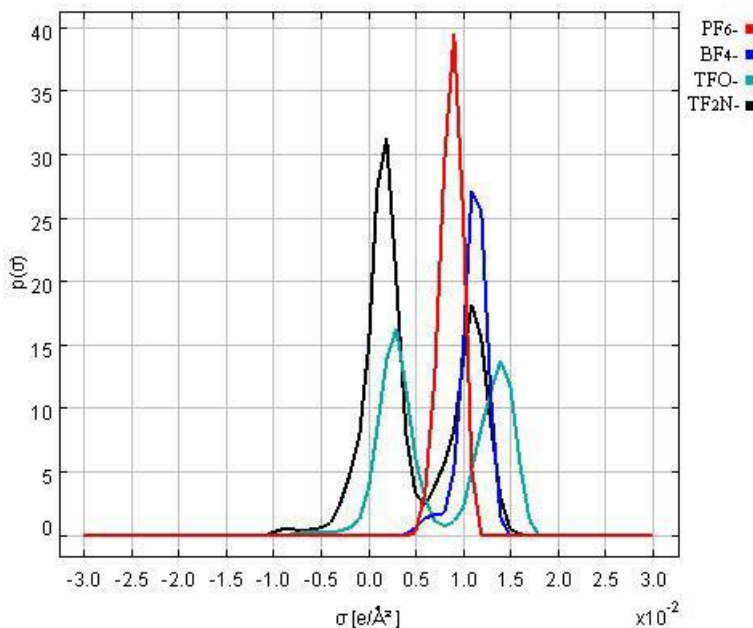


**Διάγραμμα 7-13.**  $\sigma$ -profile (a) και  $\sigma$ -potential (b) μεθυλεστέρα π-κουμαρικού οξέος (MpCE), μεθυλεστέρα φεουλικού οξέος (MFE) και μεθυλεστέρα σιναπικού οξέος (MSE).

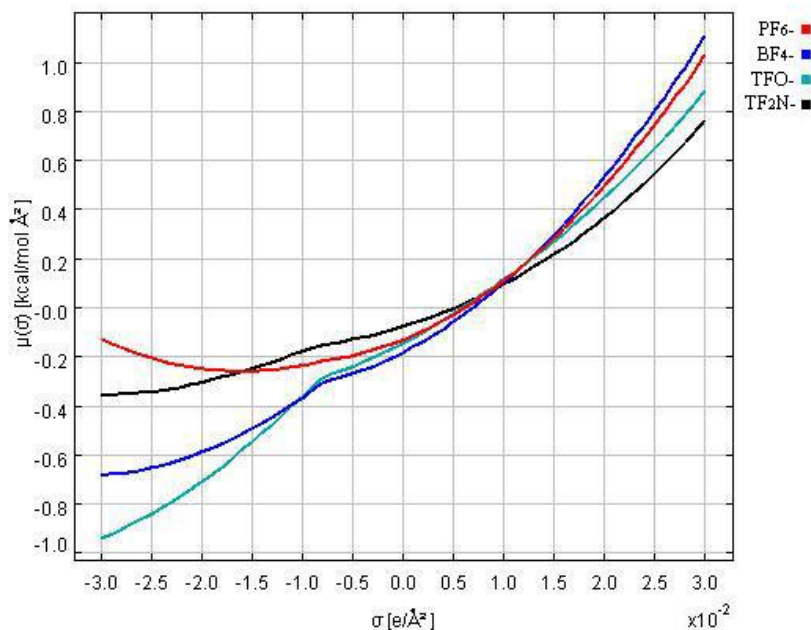
Τα  $\sigma$ -profiles των πέντε μελετώμενων ανιόντων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7-14 (α). Όλα τα ανιόντα εμφανίζουν κορυφές για τιμές φορτίου στο όριο ή μεγαλύτερες από το  $\sigma_{hb}$ , εξαιτίας του εγγενούς αρνητικού τους φορτίου. Από τη σύγκριση των καμπυλών, μπορεί να εξαχθεί μία σειρά πολικότητας. Λαμβάνοντας υπόψη ότι όσο πιο ασθενής είναι η πολικότητα ενός συστατικού τόσο στενότερη είναι η κορυφή του, το ανιόν  $PF_6^-$  είναι το λιγότερο πολικό ανιόν, αποδίδοντας μία στενή κορυφή στα  $0.8 \times 10^{-2} e/\text{\AA}^2$ . Ακολουθεί το ανιόν  $TF_2N^-$  που εμφανίζει μία πολική και δυναμικά ικανή για συμμετοχή σε δεσμούς υδρογόνου επιφάνεια στην ίδια περιοχή φορτίου όπως το ανιόν  $BF_4^-$ , ωστόσο είναι λιγότερο πολικό από το  $BF_4^-$  αφού το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειάς του είναι μη πολικό, όπως υποδεικνύει η κορυφή του στα  $0.2 \times 10^{-2} e/\text{\AA}^2$ . Τέλος το ανιόν  $TFO^-$  είναι το πολικότερο ανιόν, με τη μεγαλύτερη τάση για ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου, καθώς η καμπύλη του  $\sigma$ -profile είναι αρκετά ευρεία και εκτείνεται πέρα από την οριακή τιμή ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου, μέχρι τα  $1.8 \times 10^{-2} e/\text{\AA}^2$ .

Τα παραπάνω προκύπτουν επίσης από την ανάλυση του γραφήματος  $\sigma$ -potential των ανιόντων (Διάγραμμα 7-14 (b)), όπου αρνητικές τιμές χημικού δυναμικού εμφανίζονται στην περιοχή αρνητικών τιμών φορτίου  $\sigma$ , υποδεικνύοντας έλξη για μόρια δότες δεσμών υδρογόνου. Το ανιόν  $TFO^-$  ως πολικότερο, έχει τις χαμηλότερες τιμές  $\sigma$ -potential σε αυτή την περιοχή, ακολουθεί το  $BF_4^-$ , μετά το  $TF_2N^-$  και τέλος το  $PF_6^-$ . Επίσης, όλα τα ανιόντα παρουσιάζουν καμπύλη  $\sigma$ -potential σχεδόν παραβολική με θετικές τιμές στην περιοχή θετικών φορτίων, υποδεικνύοντας απωστικές αλληλεπιδράσεις με μόρια δέκτες δεσμών υδρογόνου.

(a)



(b)



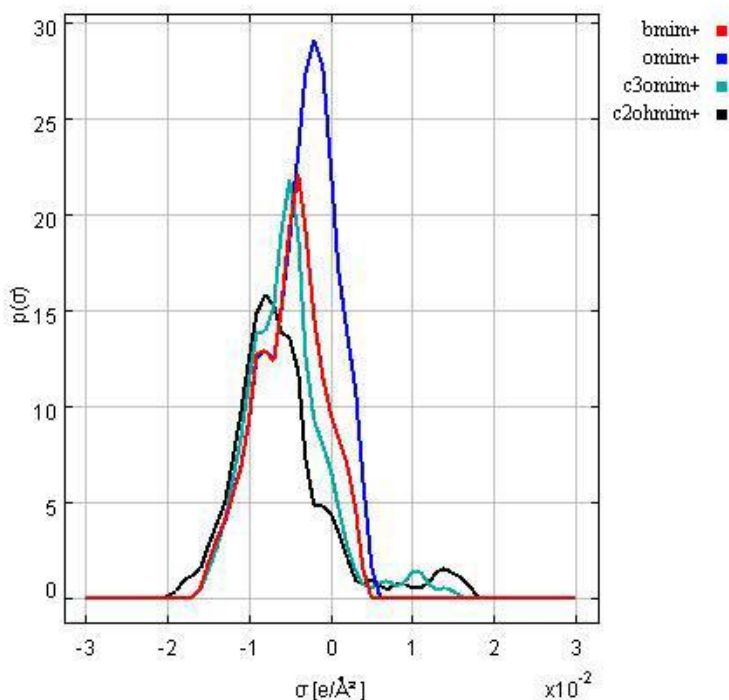
**Διάγραμμα 7-14.**  $\sigma$ -profile (a) και  $\sigma$ -potential (b) ανιόντων  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{TFO}^-$  και  $\text{TF}_2\text{N}^-$ .

Τα γραφήματα  $\sigma$ -profiles και  $\sigma$ -potentials των κατιόντων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7-15. Ένα μικρό μέρος των κορυφών των κατιόντων  $\text{hmi}^+$  και  $\text{omi}^+$  εκτείνεται πέρα από τη θετική οριακή τιμή δεσμού υδρογόνου  $\sigma_{\text{hb}}$ , υποδεικνύοντας ότι ένα τμήμα της επιφάνειας των ιόντων μπορεί να δράσει ως δότης δεσμού υδρογόνου και αποδίδεται στα θετικά φορτία του φαινολικού δακτυλίου. Οι καμπύλες των δύο κατιόντων είναι παρόμοιες, με τη μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα του  $\text{omi}^+$  να οδηγεί σε υψηλότερη κορυφή στην περιοχή μηδενικού φορτίου, σε μεγαλύτερη δηλαδή μη πολική επιφάνεια. Οι καμπύλες  $\sigma$ -potential των δύο κατιόντων υποδεικνύουν μείωση της έλξης για μόρια δέκτες δεσμού υδρογόνου όσο ο αριθμός ατόμων άνθρακα αυξάνεται. Το κατιόν  $\text{c}_3\text{omi}^+$  είναι πολικότερο από τα δύο προηγούμενα, καθώς η καμπύλη του  $\sigma$ -profile εκτείνεται στην περιοχή φορτίων δέκτη δεσμών υδρογόνου, ενώ το κατιόν  $\text{c}_2\text{ohmi}^+$  είναι το πολικότερο, αφού εμφανίζει ελκτικές αλληλεπιδράσεις τόσο με μόρια δότες όσο και με μόρια δέκτες δεσμού υδρογόνου.

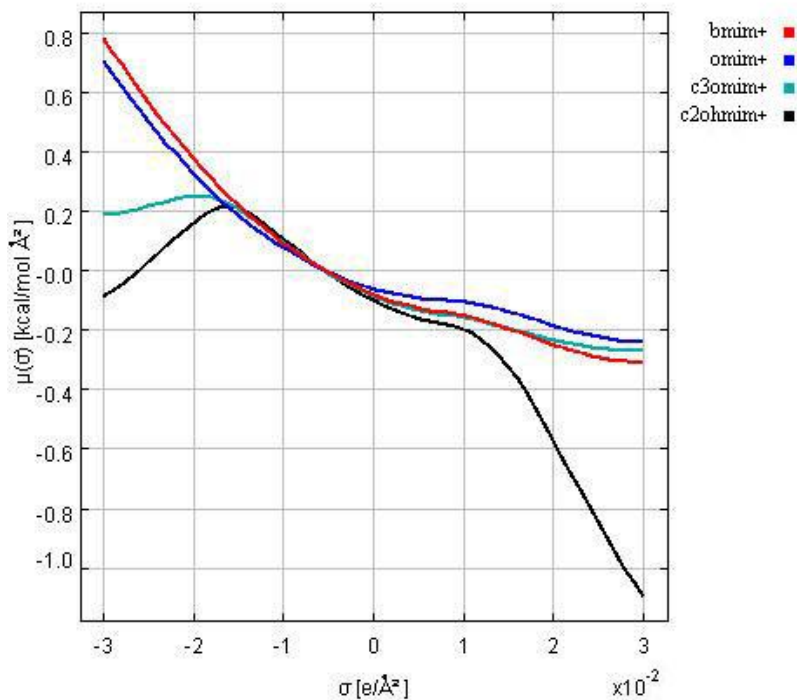
Τέλος, τα γραφήματα  $\sigma$ -profiles και  $\sigma$ -potentials των μελετώμενων οργανικών διαλυτών του εξανίου, της τριτοταγούς βουτανόλης, της τριτοταγούς πεντανόλης και του οξικού αιθυλεστέρα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7-16. Το άπολο εξάνιο εμφανίζει μία στενή κορυφή στην άπολη περιοχή τιμών φορτίου  $\sigma$  του  $\sigma$ -profile και μία παραβολή τύπου Gauss στο ιστόγραμμα των  $\sigma$ -potentials. Αντίθετα, οι πολικές αλκοόλες μπορούν να δράσουν είτε ως δότες είτε ως δέκτες δεσμών υδρογόνου, όπως προκύπτει από την επέκταση των  $\sigma$ -profile

καμπυλών τους μέχρι τα  $\pm 2 \times 10^{-2} \text{ e}/\text{\AA}^2$ . Όντας ενώσεις της ίδιας ομόλογης σειράς, εμφανίζουν παρόμοιες καμπύλες  $\sigma$ -profile, ενώ από τα  $\sigma$ -potential παρατηρείται ότι η τριτοταγής βουτανόλη παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη έλξη για μόρια δότες δεσμού υδρογόνου από ότι η τριτοταγής πεντανόλη. Ο οξικός αιθυλεστέρας εμφανίζει ελκτικές αλληλεπιδράσεις με μόρια δότες δεσμών υδρογόνου που αποδίδεται στο οξυγόνο του καρβονυλίου αλλά, φυσικά, ασθενέστερες από των αλκοολών και απωστικές σε μόρια δέκτες δεσμών υδρογόνου.

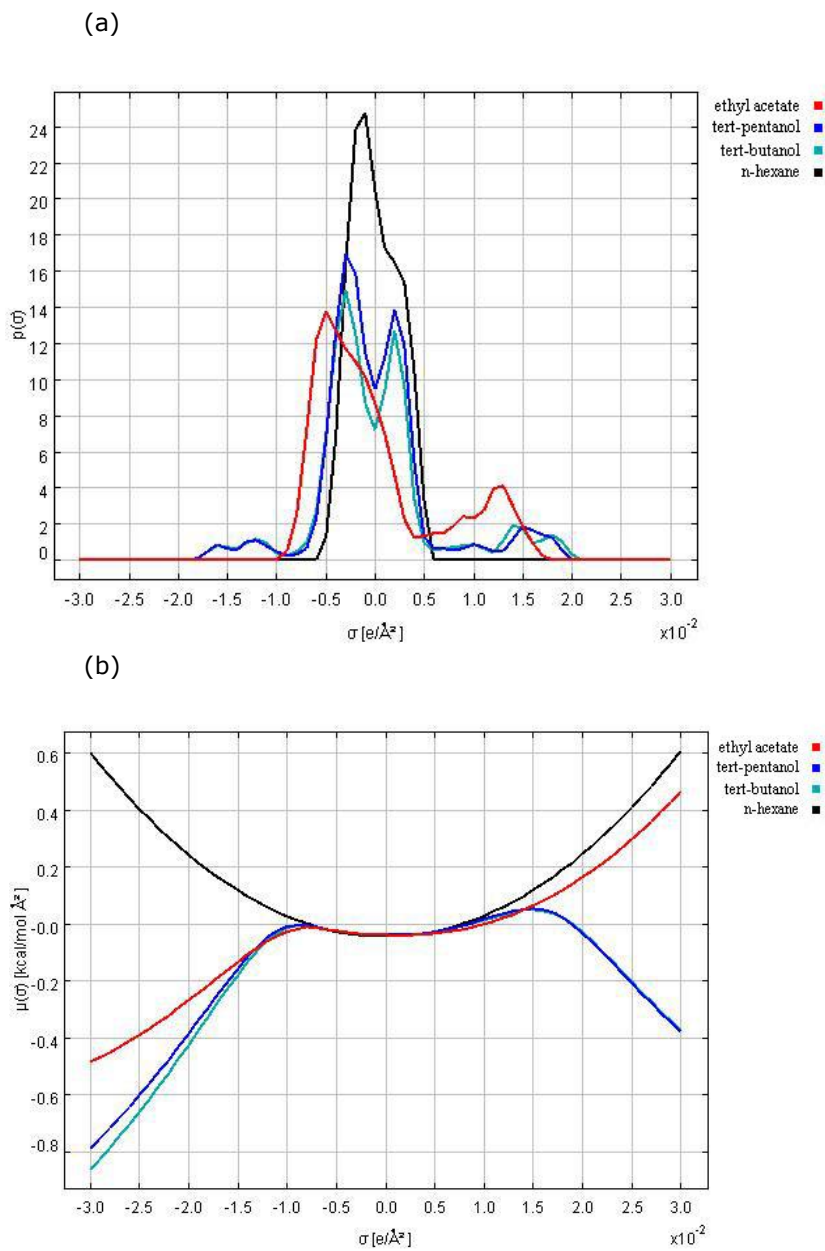
(a)



(b)



**Διάγραμμα 7-15.**  $\sigma$ -profile (a) και  $\sigma$ -potential (b) κατιόντων  $\text{bmim}^+$ ,  $\text{omim}^+$ ,  $\text{c}_3\text{omim}^+$  και  $\text{c}_2\text{ohmim}^+$ .



**Διάγραμμα 7-16.**  $\sigma$ -profile (a) και  $\sigma$ -potential (b) οργανικών διαλυτών, εξαίου (hexane), τριτοπαγούς βουτανόλης (tert-butanol), τριτοπαγούς πεντανόλης (tert-pentanol) και οξικού αιθυλεστέρα (ethyl acetate).



## 7.4.4 Πρόβλεψη διαλυτότητας με το μοντέλο COSMO-RS

### 7.4.4.1 Δυαδικά μίγματα οξέων και ιοντικών υγρών

Στα Διαγράμματα 7-17 και 7-18 παρουσιάζονται οι πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες των δύο αντιοξειδωτικών οξέων στα ιοντικά υγρά συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ στον Πίνακα 7-9 παρουσιάζονται οι διαφορές σε λογαριθμικές μονάδες μοριακού κλάσματος. Οι μέσες απόλυτες αποκλίσεις (AAD) είναι 0.21 και 0.67 λογαριθμικές μονάδες για το π-κουμαρικό και το καφεϊκό οξύ, αντίστοιχα, ενώ οι αποκλίσεις μέσης τετραγωνικής ρίζας (RMSD) είναι 0.13 και 0.34 λογαριθμικές μονάδες. Όλες οι αποκλίσεις για το π-κουμαρικό οξύ είναι μικρότερες από 0.5 λογαριθμικές μονάδες, διαφορά αποδεκτή για ένα μοντέλο πρόβλεψης και για κατάταξη διαλυτών, ενώ για το καφεϊκό οξύ οι διαφορές είναι μεγαλύτερες, ειδικά για τα μίγματα με τα ιοντικά υγρά που βασίζονται στα  $\text{TF}_2\text{N}^-$  και  $\text{TFO}^-$  ανιόντα.

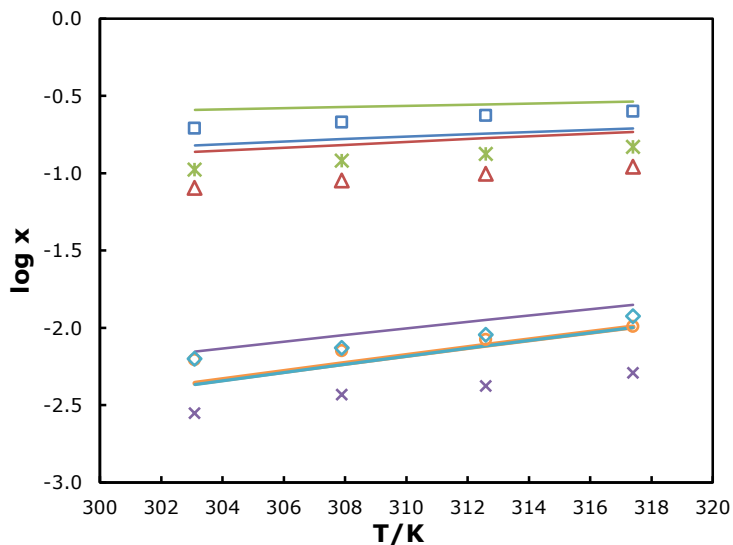
Οι διαλυτότητες του π-κουμαρικού οξέος στα ιοντικά υγρά  $\text{bmimPF}_6$ ,  $\text{omimPF}_6$  και  $\text{bmimBF}_4$  υποεκτιμώνται, ενώ στα ιοντικά υγρά  $\text{omimBF}_4$ ,  $\text{bmimTF}_2\text{N}$  και  $\text{bmimTFO}$  υπερεκτιμώνται. Στην περίπτωση του καφεϊκού οξέος οι διαλυτότητες υπερεκτιμώνται συστηματικά. Το μοντέλο προβλέπει σωστά τις παρόμοιες διαλυτότητες των δύο οξέων στα ιοντικά υγρά  $\text{bmimPF}_6$  και  $\text{omimPF}_6$ . Επίσης, προβλέπει με επιτυχία τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της διαλυτότητας σε όλα τα μίγματα.

**Πίνακας 7-9.** Διαφορές σε λογαριθμικές μονάδες μοριακού κλάσματος ( $\log x_{\text{pred}} - \log x_{\text{exp}}$ ) για τα δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών οξέων και ιοντικών υγρών (IY).

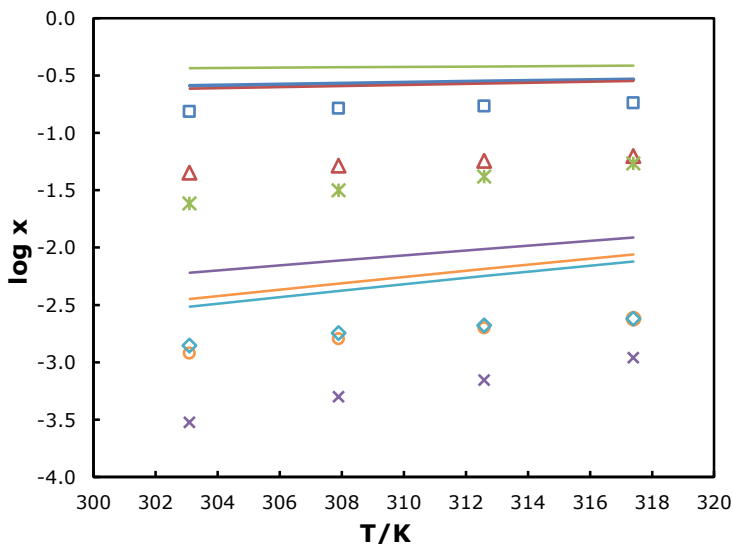
Οξύ T/K	pCA				CA			
	303.1	307.9	312.6	317.4	303.1	307.9	312.6	317.4
IY								
$\text{bmimPF}_6$	-0.15	-0.08	-0.04	0.00	0.47	0.48	0.51	0.56
$\text{omimPF}_6$	-0.17	-0.11	-0.07	-0.07	0.34	0.37	0.43	0.50
$\text{bmimBF}_4$	-0.11	-0.11	-0.12	-0.11	0.22	0.22	0.22	0.20
$\text{omimBF}_4$	0.23	0.23	0.23	0.22	0.73	0.69	0.68	0.66
$\text{bmimTF}_2\text{N}$	0.40	0.38	0.43	0.44	1.30	1.19	1.14	1.05
$\text{bmimTFO}$	0.39	0.35	0.32	0.29	1.18	1.07	0.96	0.85
AAD <sup>a</sup>	0.21				0.67			
RMSD <sup>b</sup>	0.13				0.34			

$$^a \text{AAD} = \sum (|\log x_{\text{pred}} - \log x_{\text{exp}}| / n)$$

$$^b \text{RMSD} = \left[ \frac{1}{n} \sum (|\log x_{\text{pred}} - \log x_{\text{exp}}| - \text{AAD}^2) \right]^{1/2}$$



**Διάγραμμα 7-17.** Πειραματικές διαλυτότητες *p*-κουμαρικού οξέος σε:  $\square$   $\text{bmimBF}_4$ ,  $\triangle$   $\text{omimBF}_4$ ,  $\times$   $\text{bmimTFO}$ ,  $\circ$   $\text{bmimPF}_6$ ,  $\diamond$   $\text{omimPF}_6$ ,  $\times$   $\text{bmimTF}_2\text{N}$ . Οι προβλέψεις με το μοντέλο COSMO-RS παρουσιάζονται με τις αντίστοιχου χρώματος γραμμές.



**Διάγραμμα 7-18.** Πειραματικές διαλυτότητες καφεϊκού οξέος σε:  $\square$   $\text{bmimBF}_4$ ,  $\triangle$   $\text{omimBF}_4$ ,  $\times$   $\text{bmimTFO}$ ,  $\circ$   $\text{bmimPF}_6$ ,  $\diamond$   $\text{omimPF}_6$ ,  $\times$   $\text{bmimTF}_2\text{N}$ . Οι προβλέψεις με το μοντέλο COSMO-RS παρουσιάζονται με τις αντίστοιχου χρώματος γραμμές.

Η ποιοτική συμπεριφορά του μοντέλου είναι ιδιαίτερα σημαντική για ανάγκες κατάταξης και επιλογής διαλυτών. Τα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι οι διαλυτότητες των οξέων ακολουθούν τη σειρά:

pCA:  $\text{bmimBF}_4 > \text{bmimTFO} > \text{omimBF}_4 > \text{omimPF}_6 > \text{bmimPF}_6 > \text{bmimTF}_2\text{N}$

CA:  $\text{bmimBF}_4 > \text{omimBF}_4 > \text{bmimTFO} > \text{omimPF}_6 > \text{bmimPF}_6 > \text{bmimTF}_2\text{N}$

Αντίθετα, το μοντέλο COSMO-RS προβλέπει την ίδια σειρά διαλυτών και για τα δύο οξέα:

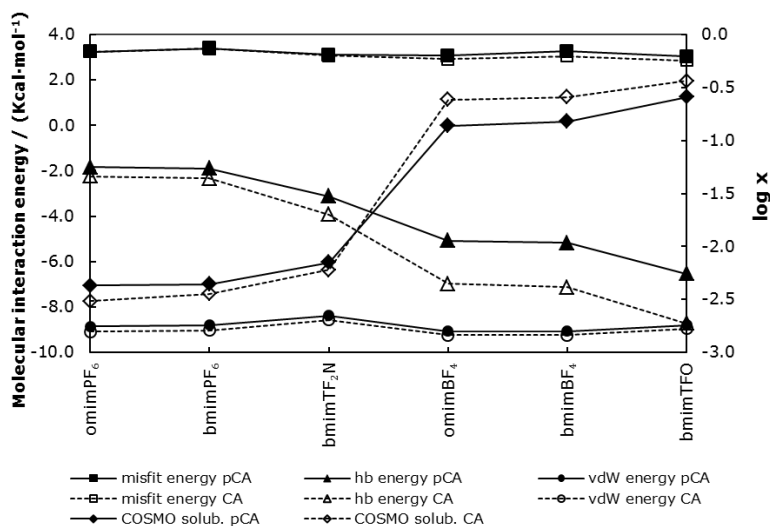
$\text{bmimTFO} > \text{bmimBF}_4 > \text{omimBF}_4 > \text{bmimTF}_2\text{N} > \text{bmimPF}_6 > \text{omimPF}_6$

Όσον αφορά στην πειραματικά παρατηρούμενη επίδραση του ανιόντος στη διαλυτότητα, το ανιόν  $\text{BF}_4^-$  οδηγεί στις μεγαλύτερες διαλυτότητες, ακολουθεί το ανιόν  $\text{TFO}^-$ , μετά το  $\text{PF}_6^-$  ενώ το ανιόν  $\text{TF}_2\text{N}^-$  οδηγεί στις μικρότερες διαλυτότητες. Η συμπεριφορά αυτή συσχετίζεται με τη σειρά πολικότητας των εν λόγω ανιόντων, που εξάγεται βάσει πειραματικών δεδομένων που συλλέχθηκαν από τη διεθνή βιβλιογραφία και συζητήθηκαν στο κεφάλαιο των πειραματικών μετρήσεων (Κεφάλαιο 5, §5.2.6), από όπου προκύπτει ότι το ανιόν  $\text{BF}_4^-$  είναι ελαφρώς πολικότερο από το  $\text{TFO}^-$  και έχει μεγαλύτερη τάση για σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, ενώ το  $\text{TF}_2\text{N}^-$  είναι λιγότερο πολικό από το  $\text{PF}_6^-$ . Αντίθετα, το μοντέλο COSMO-RS προβλέπει τις υψηλότερες διαλυτότητες στο ιοντικό υγρό με ανιόν  $\text{TFO}^-$  και τις μικρότερες στο ιοντικό υγρό με ανιόν  $\text{PF}_6^-$ , αποτέλεσμα που αναμένεται και δικαιολογείται βάσει της ανάλυσης των  $\sigma$ -profile και  $\sigma$ -potential των ανιόντων που παρουσιάστηκε στην ενότητα 7.4.3 του παρόντος κεφαλαίου (Διάγραμμα 7-14). Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι το μοντέλο COSMO-RS φαίνεται να υπερεκτιμά την πολικότητα και την ισχύ σχηματισμού δεσμών υδρογόνου των ανιόντων  $\text{TFO}^-$  και  $\text{TF}_2\text{N}^-$ .

Όσον αφορά στην επίδραση του αλκυλικού υποκαταστάτη του κατιόντος στη διαλυτότητα, το μοντέλο προβλέπει συστηματική μείωση της διαλυτότητας με την αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας, το οποίο είναι ακριβές στην περίπτωση των υδρόφιλων ιοντικών υγρών με ανιόν  $\text{BF}_4^-$  αλλά αντίθετο για τα υδρόφοβα ιοντικά υγρά με  $\text{PF}_6^-$  ανιόν.

Η υπολογιστική μέθοδος COSMO-RS ενσωματώνει τις κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις στα μελετώμενα μίγματα τις ηλεκτροστατικές (misfit), τους δεσμούς υδρογόνου (hb) και τις van der Waals (vdW), οι οποίες συνοψίζουν επαρκώς τις πολλαπλές αλληλεπιδράσεις του φαινομένου της επιδιαλύτωσης. Στο Διάγραμμα 7-19 παρουσιάζονται οι τρεις ενεργειακές συνεισφορές στην ολική ενέργεια αλληλεπίδρασης για τα δυαδικά μίγματα των δύο οξέων και των έξι ιοντικών υγρών μαζί με τις προβλέψεις διαλυτότητας στους 303.1 K. Παρατηρείται ότι η ενέργεια δεσμών υδρογόνου είναι η κυρίαρχη ενεργειακή αλληλεπίδραση σε όλα τα μίγματα. Οι ενέργειες misfit και van der Waals διαφοροποιούνται ελάχιστα μεταξύ των διαφόρων ιοντικών υγρών για το π-κουμαρικό οξύ λαμβάνουν περίπου την τιμή των 3.2 και -8.8 kcal/mol, αντίστοιχα, ενώ για το καφεϊκό οξύ είναι 3.1 και -9.0 kcal/mol. Αντίθετα, η ενέργεια δεσμών υδρογόνου διαφοροποιείται σημαντικά, από -1.8 μέχρι -6.5 kcal/mol για το π-κουμαρικό οξύ και από -2.2 μέχρι -8.7 kcal/mol για το καφεϊκό οξύ.

Συνεπώς, η σειρά διαλυτών καθορίζεται από τη σχετική ενέργεια που αποκτάται εξαιτίας των σχηματιζόμενων δεσμών υδρογόνου. Η αύξηση δηλαδή στη διαλυτότητα παρουσιάζει έντονη εξάρτηση από την απόλυτη αύξηση της ενέργειας δεσμών υδρογόνου. Επίσης, η ενεργειακή αλληλεπίδραση δεσμών υδρογόνου είναι εντονότερη στα μίγματα του καφεϊκού οξέος από ότι στα μίγματα του π-κουμαρικού οξέος, ειδικά στα μίγματα με ιοντικά υγρά αποτελούμενα από τα ανιόντα  $\text{BF}_4^-$  και  $\text{TFO}^-$ , που είναι ισχυρότεροι δέκτες δεσμών υδρογόνου.



**Διάγραμμα 7-19.** Συνεισφορά ενεργειών misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals στα δυαδικά μίγματα των αντιοξειδωτικών οξέων και των ιοντικών υγρών στους 303.1 K.

Ωστόσο, οι παραπάνω ενεργειακές συνεισφορές αποτελούν τις ολικές, μεταξύ τόσο ομοίων όσο και ανομοίων μορίων. Για να προσδιοριστεί η επίδραση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ανομοίων μορίων στη διαλυτότητα των οξέων στα ιοντικά υγρά, δηλαδή η επίδραση των αλληλεπιδράσεων αποκλειστικά μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη, υπολογίστηκαν οι περισσειες ενθαλπίας,  $H_m^E$ , ισομοριακών μιγμάτων. Αυτές αντιστοιχούν στο αλγεβρικό άθροισμα των τριών όρων συνεισφοράς που σχετίζονται με τους τρεις τύπους ενεργειακής αλληλεπίδρασης (misfit, hb, vdW) και υπολογίζονται ως ακολούθως [56]:

$$H_m^E = H_m^E(\text{misfit}) + H_m^E(\text{hb}) + H_m^E(\text{vdW}) \quad (7.1)$$

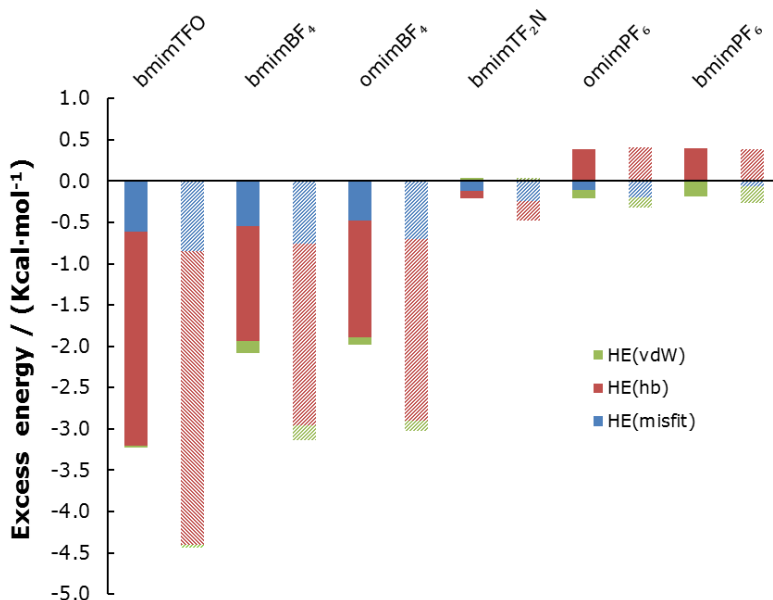
Κάθε όρος της εξίσωσης (7.1) είναι το αποτέλεσμα της συνεισφοράς κάθε συστατικού,  $i$

$$H_m^E(\text{interaction}) = \sum_i x_i [H_i^E(\text{interaction})] \quad (7.2)$$

$$H_i^E(\text{interaction}) = H_{i,\text{mixture}}^E(\text{interaction}) - H_{i,\text{pure}}^E(\text{interaction}) \quad (7.3)$$

Στο Διάγραμμα 7-20 παρουσιάζεται η συνεισφορά κάθε όρου περίσσειας ενθαλπίας στην ολική περίσσεια ενθαλπία του εκάστοτε μίγματος. Γενικά η διαλυτότητα ελέγχεται από τα ανιόντα και συγκεκριμένα από τους σχηματιζόμενους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ανιόντων και των διαλυμένων ουσιών. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης misfit διαδραματίζει δευτερεύοντα ρόλο, ενώ η ενέργεια van der Waals παρουσιάζει αμελητέα συνεισφορά. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιοντικών υγρών και του εκάστοτε οξέος είναι ισχυρότερες από ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομοίων μορίων οξύ-οξύ, ιοντικό υγρό-ιοντικό υγρό στα μίγματα που συντίθενται από τα υδρόφιλα ανιόντα  $\text{BF}_4^-$  και  $\text{TFO}^-$ , υποδεικνύοντας αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult, δηλαδή συντελεστές ενεργότητας μικρότερους της μονάδας. Αυτό προκύπτει από τις αρνητικές τιμές της περίσσειας ενθαλπίας για τα εν λόγω μίγματα. Αντίθετα, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ομοίων μορίων είναι μεγαλύτερες από αυτές μεταξύ ανομοίων μορίων στα μίγματα που συντίθενται από τα υδρόφοβα ανιόντα  $\text{PF}_6^-$  και  $\text{TF}_2\text{N}^-$ , που υποδεικνύει θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult, δηλαδή συντελεστές ενεργότητας μεγαλύτερους της μονάδας. Οι προβλεπόμενοι συντελεστές ενεργότητας με το μοντέλο COSMO-RS βρίσκονται σε ποιοτική συμφωνία με τους πειραματικούς.

Το γεγονός ότι το μοντέλο υπερεκτιμά συστηματικά τις διαλυτότητες του καφεϊκού οξέος στο σύνολο των ιοντικών υγρών καθώς και ότι προβλέπει λανθασμένα μεγαλύτερες διαλυτότητες του καφεϊκού οξέος στα ιοντικά υγρά με ανιόντα  $\text{BF}_4^-$  και  $\text{TFO}^-$  από του π-κουμαρικού οξέος, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το COSMO-RS υπερεκτιμά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του καφεϊκού οξέος και των ιοντικών υγρών, ειδικά τους δεσμούς υδρογόνου όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 7-20. Επίσης, τα αποτελέσματα των περισσειών ενεργειών βρίσκονται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα που ήδη αναφέρθηκαν ως προς την υπερεκτίμηση της ικανότητας για συμμετοχή σε δεσμούς υδρογόνου των ανιόντων  $\text{TFO}^-$  και  $\text{TF}_2\text{N}^-$  συγκριτικά με τα ανιόντα  $\text{BF}_4^-$  και  $\text{PF}_6^-$  αντίστοιχα, αφού η ενέργεια  $H^E(\text{hb})$  είναι μεγαλύτερη στο ιοντικό υγρό  $\text{bmimTFO}$  από ότι στο  $\text{bmimBF}_4$  και μεγαλύτερη στο  $\text{bmimTF}_2\text{N}$  από ότι στο  $\text{bmimPF}_6$ . Τέλος, όσο μεγαλύτερη είναι η αλκυλική αλυσίδα του υποκαταστάτη στο ιμιδαζολικό κατιόν τόσο λιγότερο ευνοείται η διεργασία της ανάμιξης, καθώς οδηγεί σε αύξηση της περίσσειας ενέργειας misfit.



**Διάγραμμα 7-20.** Συνεισφορά περίσσειας ενέργειας (misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals) στην ολική περίσσεια ενθαλπία κάθε δυαδικού μίγματος των δύο οξέων (συνεχείς ράβδοι: π-κουμαρικό οξύ, ράβδοι με σχέδιο: καφεϊκό οξύ) με τα ιοντικά υγρά στους 303.1 K.

#### 7.4.4.2 Δυαδικά μίγματα εστέρων και ιοντικών υγρών

Στα Διαγράμματα 7-21 έως 7-23 παρουσιάζονται οι πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες των τριών αντιοξειδωτικών εστέρων στα ιοντικά υγρά συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ στον Πίνακα 7-10 παρουσιάζονται οι διαφορές σε λογαριθμικές μονάδες μοριακού κλάσματος. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τους Panteli και Voutsas [54]. Οι μέσες απόλυτες αποκλίσεις (AAD) για τον μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος (MrCE), για τον μεθυλεστέρα του φερουλικού οξέος (MFE) και για τον μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος (MSE) είναι 0.28, 0.24, και 0.35 λογαριθμικές μονάδες, αντίστοιχα, ενώ οι αποκλίσεις μέσης τετραγωνικής ρίζας (RMSD) είναι 0.18, 0.18 και 0.35 λογαριθμικές μονάδες. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι αποκλίσεις είναι μικρότερες από 0.5 λογαριθμικές μονάδες· είναι μεγαλύτερες μόνο στα μίγματα με το πολικότερο ιοντικό υγρό που βασίζεται στο κατιόν c2ohmim<sup>+</sup>.

Το μοντέλο COSMO-RS προβλέπει γενικά τη σειρά διαλυτών ιδιαίτερα ικανοποιητικά.

#### MrCE

##### Πειραματική

omimBF<sub>4</sub> > bmimBF<sub>4</sub> > omimPF<sub>6</sub> > c<sub>3</sub>omimBF<sub>4</sub> > bmimPF<sub>6</sub> > c<sub>2</sub>ohmimBF<sub>4</sub> > c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub> > c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub>

**COSMO-RS**

omimBF<sub>4</sub> > bmimBF<sub>4</sub> > c<sub>3</sub>omimBF<sub>4</sub> > omimPF<sub>6</sub> > c<sub>2</sub>ohmimBF<sub>4</sub> > bmimPF<sub>6</sub> > c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub> > c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub>

**MFE**

*Πειραματική*

omimBF<sub>4</sub> > omimPF<sub>6</sub> > bmimBF<sub>4</sub> > bmimPF<sub>6</sub> > c<sub>3</sub>omimBF<sub>4</sub> > c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub> > c<sub>2</sub>ohmimBF<sub>4</sub> > c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub>

**COSMO-RS**

omimBF<sub>4</sub> > omimPF<sub>6</sub> > bmimBF<sub>4</sub> > bmimPF<sub>6</sub> > c<sub>3</sub>omimBF<sub>4</sub> > c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub> > c<sub>2</sub>ohmimBF<sub>4</sub> > c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub>

**MSE**

*Πειραματική*

omimBF<sub>4</sub> > bmimBF<sub>4</sub> > omimPF<sub>6</sub> > bmimPF<sub>6</sub> > c<sub>3</sub>omimBF<sub>4</sub> > c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub> > c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub> > c<sub>2</sub>ohmimBF<sub>4</sub>

**COSMO-RS**

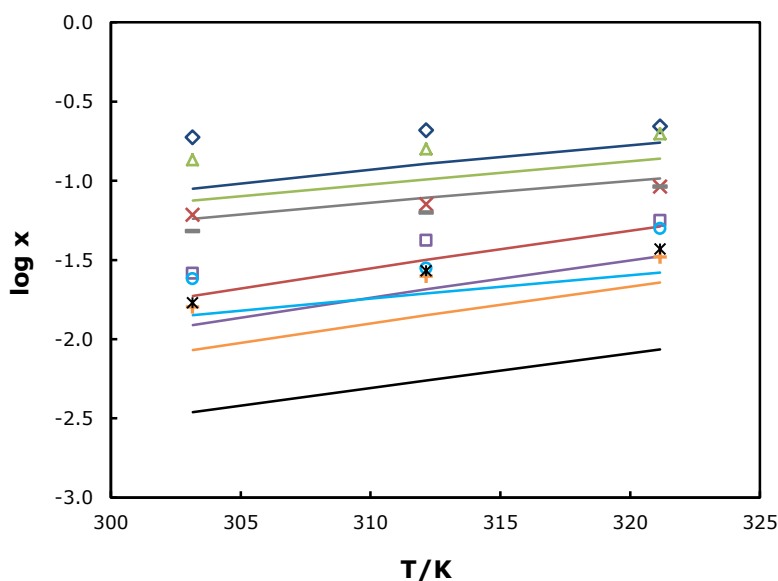
omimPF<sub>6</sub> > omimBF<sub>4</sub> > bmimPF<sub>6</sub> > bmimBF<sub>4</sub> > c<sub>3</sub>omimBF<sub>4</sub> > c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub> > c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub> > c<sub>2</sub>ohmimBF<sub>4</sub>

**Πίνακας 7-10.** Διαφορές σε λογαριθμικές μονάδες μοριακού κλάσματος ( $\log x_{\text{pred}} - \log x_{\text{exp}}$ ) για τα δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών εστέρων και ιοντικών υγρών (IY).

Εστέρας T/K IY	MpCE			MFE			MSE		
	303.2	312.2	321.2	303.2	312.2	321.2	303.2	312.2	321.2
omimBF <sub>4</sub>	-0.32	-0.21	-0.10	0.12	0.21	0.19	-0.11	0.04	0.09
omimPF <sub>6</sub>	-0.51	-0.35	-0.25	0.17	0.23	0.21	0.08	0.14	0.19
bmimBF <sub>4</sub>	-0.26	-0.19	-0.16	0.01	0.12	0.22	-0.25	-0.14	-0.04
bmimPF <sub>6</sub>	-0.33	-0.31	-0.22	0.10	0.26	0.26	-0.09	-0.04	0.11
c <sub>3</sub> omimBF <sub>4</sub>	0.08	0.09	0.05	-0.08	-0.11	-0.17	-0.29	-0.24	-0.21
c <sub>3</sub> omimPF <sub>6</sub>	-0.27	-0.25	-0.16	-0.16	-0.26	-0.23	-0.31	-0.25	-0.18
c <sub>2</sub> ohmimBF <sub>4</sub>	-0.23	-0.16	-0.28	-0.68	-0.60	-0.74	-1.05	-1.00	-1.02
c <sub>2</sub> ohmimPF <sub>6</sub>	-0.69	-0.69	-0.63	-0.13	-0.22	-0.24	-0.89	-0.90	-0.83
AAD		0.28			0.24			0.35	
RMSD		0.18			0.18			0.35	

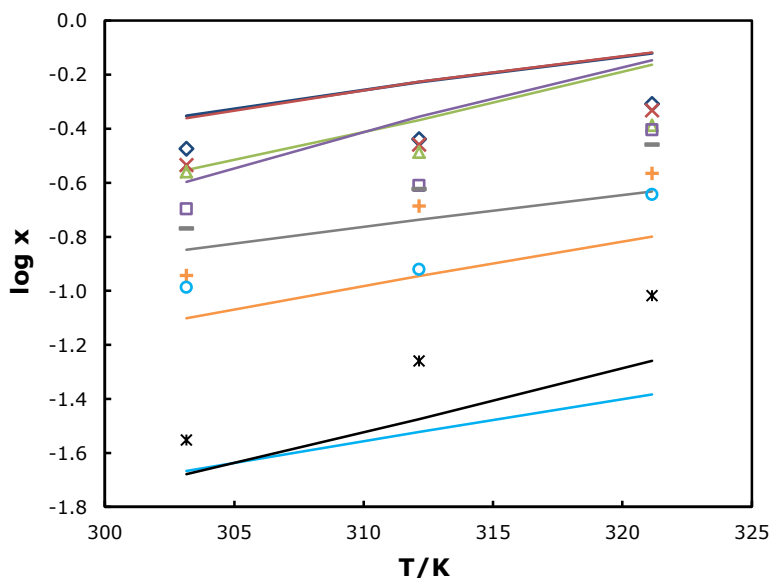
Το μοντέλο προβλέπει με επιτυχία την επίδραση του κατιόντος σε μειούμενη διαλυτότητα: omim<sup>+</sup> > bmim<sup>+</sup> > c<sub>3</sub>omim<sup>+</sup> > c<sub>2</sub>ohmim<sup>+</sup> για τους τρεις εστέρες και τα δύο ανιόντα, εκτός από τον εστέρα MpCE, όπου το πείραμα υποδεικνύει αντίστροφη σειρά μεταξύ των ιοντικών υγρών c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub> και c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub>. Όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 7.13 (§ 7.4.3), οι εστέρες είναι λιποφιλικές ενώσεις εμφανίζοντας, συνεπώς, συγγένεια με τις αλκυλικές ομάδες εξαιτίας των ισχυρών δυνάμεων διασποράς. Η διαλυτότητα των εστέρων, εν γένει, μειώνεται με την αύξηση της πολικότητας των κατιόντων, φαινόμενο που προβλέπει επιτυχώς το μοντέλο COSMO-RS και αναδείχθηκε, επίσης, από την ανάλυση των σ-profile των κατιόντων (βλ. § 7.4.3). Επιπρόσθετα, τα πολικότερα κατιόντα είναι πιθανό να ενισχύουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις όπως δεσμούς υδρογόνου μεταξύ κατιόντος-ανιόντος που ανταγωνίζονται τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ εστέρα-κατιόντος.

Όσον αφορά στην επίδραση του ανιόντος στη διαλυτότητα, το ανιόν  $\text{BF}_4^-$  που είναι ισχυρότερος δέκτης δεσμών υδρογόνου εμφανίζει ελκτικές αλληλεπιδράσεις με τα άτομα δότες δεσμών υδρογόνου των εστέρων, αναδεικνύοντάς το καλύτερη επιλογή συγκριτικά με το ανιόν  $\text{PF}_6^-$ . Αυτό ισχύει για όλα τα μίγματα με εξαίρεση τον πιο λιποφιλικό εστέρα MSE με τα ιοντικά υγρά με κατιόν  $\text{c}_2\text{ohmim}^+$ , όπου το πείραμα υποδεικνύει ότι το ανιόν  $\text{PF}_6^-$  οδηγεί σε μεγαλύτερη διαλυτότητα από το  $\text{BF}_4^-$ , συμπεριφορά που προβλέπεται σωστά από το μοντέλο. Αντίθετα, το μοντέλο προβλέπει αντίστροφη σειρά διαλυτών μεταξύ των δύο αυτών ανιόντων όταν συνδυάζονται με τα κατιόντα  $\text{bmim}^+$  και  $\text{omim}^+$  για την περίπτωση του εστέρα MSE.

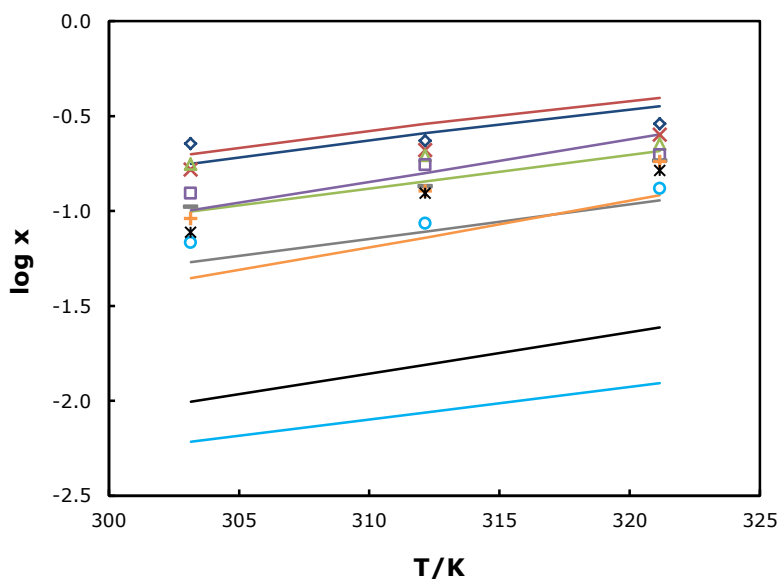


**Διάγραμμα 7-21.** Πειραματικές διαλυτότητες μεθυλεστέρα π-κουμαρικού οξέος σε:  $\diamond$   $\text{omimBF}_4$ ,  $\times$   $\text{omimPF}_6$ ,  $\triangle$   $\text{bmimBF}_4$ ,  $\square$   $\text{bmimPF}_6$ ,  $-$   $\text{c}_3\text{omimBF}_4$ ,  $+$   $\text{c}_3\text{omimPF}_6$ ,  $\circ$   $\text{c}_2\text{ohmimBF}_4$ ,  $\times$   $\text{c}_2\text{ohmimPF}_6$ . Οι προβλέψεις με το μοντέλο COSMO-RS παρουσιάζονται με τις αντίστοιχου χρώματος γραμμές.





**Διάγραμμα 7-22.** Πειραματικές διαλυτότητες μεθυλεστέρα φερουλικού οξέος σε:  $\diamond$  omimBF<sub>4</sub>,  $\times$  omimPF<sub>6</sub>,  $\triangle$  bmimBF<sub>4</sub>,  $\square$  bmimPF<sub>6</sub>,  $-$  c<sub>3</sub>omimBF<sub>4</sub>,  $+$  c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub>,  $\circ$  c<sub>2</sub>ohmimBF<sub>4</sub>,  $\ast$  c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub>. Οι προβλέψεις με το μοντέλο COSMO-RS παρουσιάζονται με τις αντίστοιχου χρώματος γραμμές.



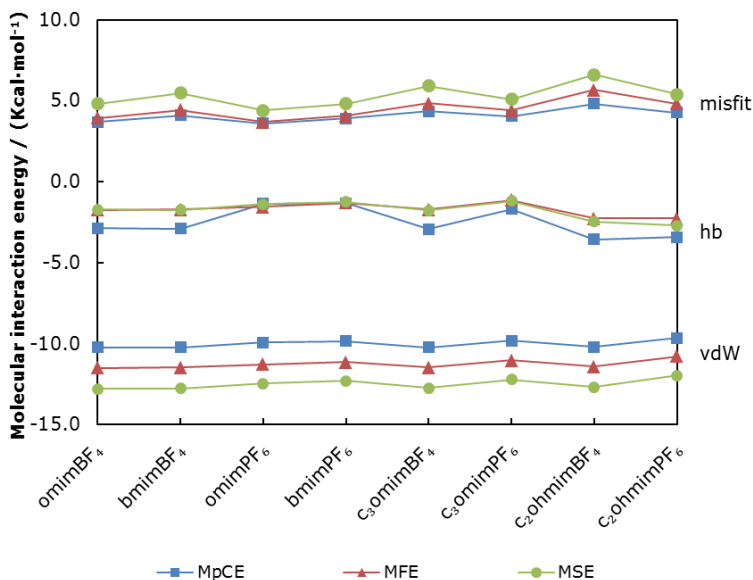
**Διάγραμμα 7-23.** Πειραματικές διαλυτότητες μεθυλεστέρα σιναπικού οξέος σε:  $\diamond$  omimBF<sub>4</sub>,  $\times$  omimPF<sub>6</sub>,  $\triangle$  bmimBF<sub>4</sub>,  $\square$  bmimPF<sub>6</sub>,  $-$  c<sub>3</sub>omimBF<sub>4</sub>,  $+$  c<sub>3</sub>omimPF<sub>6</sub>,  $\circ$  c<sub>2</sub>ohmimBF<sub>4</sub>,  $\ast$  c<sub>2</sub>ohmimPF<sub>6</sub>. Οι προβλέψεις με το μοντέλο COSMO-RS παρουσιάζονται με τις αντίστοιχου χρώματος γραμμές.

Οι τρεις όροι ενεργειακής συνεισφοράς στην ολική ενέργεια και στην περίσσεια ενθαλπία ισομοριακών δυαδικών μιγμάτων εστέρα-ιοντικού υγρού παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 7-24 και 7-25. Από το Διάγραμμα 7-24 φαίνεται ότι με την αύξηση των μεθόξυ-ομάδων ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις διασποράς, ενώ αντίθετα δεν ευνοούνται οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις misfit. Η σειρά διαλυτών στην περίπτωση των εστέρων, εν γένει, και αντίθετα από τα οξέα, δεν καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου, αλλά από τις αλληλεπιδράσεις misfit και van der Waals. Η μείωση, δηλαδή, της ενέργειας αλληλεπίδρασης misfit και van der Waals οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας.

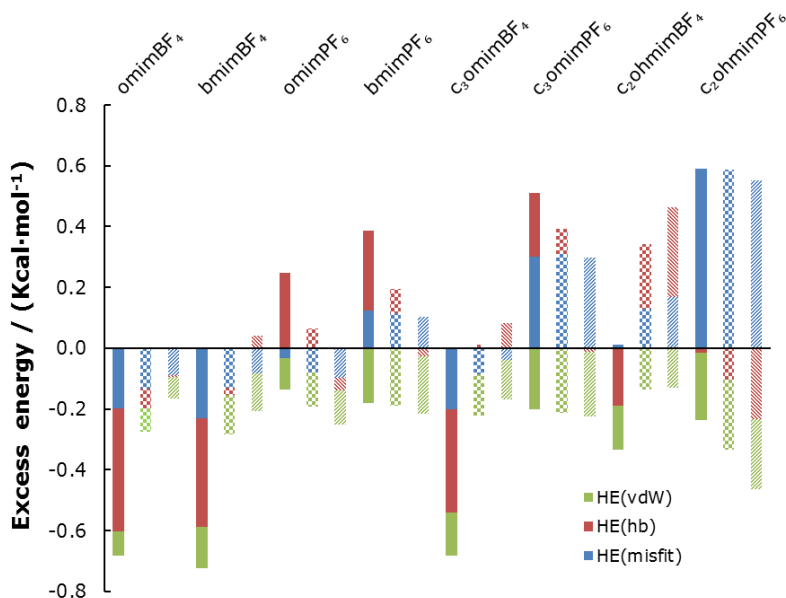
Η ενέργεια δεσμών υδρογόνου στα μίγματα των εστέρων MFE και MSE είναι παρόμοιας έντασης, είναι περίπου  $-1.7$  kcal/mol για το MFE και  $-1.8$  για το MSE και διαφέρει αμυδρά μεταξύ των διαφόρων ιοντικών υγρών, όντας μεγαλύτερη στα μίγματα με ιοντικά υγρά που συντίθενται από το περισσότερο πολικό κατιόν  $c_2ohmim^+$ . Αντίθετα, στα μίγματα του εστέρα M<sub>p</sub>CE, οι ενέργειες δεσμών υδρογόνου είναι γενικά μεγαλύτερες, αφού ο εν λόγω εστέρας εμφανίζει εντονότερη έλξη για μόρια δέκτες δεσμών υδρογόνου (βλ. Διάγραμμα 7.13, § 7.4.3) και λαμβάνουν τις μεγαλύτερες τιμές για τα μίγματα των ιοντικών υγρών με  $BF_4^-$  και  $c_2ohmim^+$  ιόντα. Παρόλο που οι εστέρες MFE και MSE διαθέτουν επίσης ένα πολικό υδρογόνο από την ομάδα του υδροξυλίου, αναπτύσσουν ασθενέστερους δεσμούς εξαιτίας της παρεμπόδισης από τις γειτονικές μεθόξυ-ομάδες.

Οι ενεργειακές αλληλεπιδράσεις misfit παρουσιάζουν την εντονότερη διακύμανση μεταξύ των ιοντικών υγρών για όλους τους εστέρες. Παρατηρείται ότι η προσθήκη μίας επιπλέον μεθόξυ-ομάδας (MFE) κοστίζει λιγότερο στην ενέργεια misfit από ότι η προσθήκη της δεύτερης (MSE). Από την άλλη πλευρά, κάθε μεθόξυ-ομάδα επιφέρει σχεδόν την ίδια απόκτηση ενέργειας από πλευράς δυνάμεων διασποράς.

Μία λεπτομερέστερη ανάλυση του τύπου και της έντασης των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ανομοίων μορίων, προσφέρει βαθύτερη κατανόηση των ευνοϊκών ή μη αλληλεπιδράσεων στο κάθε μίγμα. Από το Διάγραμμα 7-25 προκύπτει ότι οι αλληλεπιδράσεις διασποράς (vdW) μεταξύ των εστέρων και των ιοντικών υγρών είναι πάντοτε ελκτικές. Οι αλληλεπιδράσεις misfit είναι απωστικές στα μίγματα με  $PF_6^-$  ιοντικά υγρά, εκτός από το  $omimPF_6$  και ελκτικές στα μίγματα με  $BF_4^-$  ιοντικά υγρά, εκτός από το  $c_2ohmimBF_4$ . Τέλος, οι αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου είναι εντονότερες στα μίγματα του εστέρα M<sub>p</sub>CE από ότι στα μίγματα των εστέρων MFE και MSE, λόγω της μεγαλύτερης έλξης του εστέρα αυτού για μόρια δέκτες δεσμών υδρογόνου και ευνοούνται σε όλα τα μίγματα με ιοντικά υγρά που βασίζονται στο  $BF_4^-$  ανιόν και στο ιοντικό υγρό  $c_2ohmimPF_6$ .



**Διάγραμμα 7-24.** Συνεισφορά ενεργειών misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals στα δυαδικά μίγματα των αντιοξειδωτικών εστέρων και των ιοντικών υγρών στους 303.1 K.



**Διάγραμμα 7-25.** Συνεισφορά περίσσειας ενέργειας (misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals) στην ολική περίσσεια ενθαλπία κάθε δυαδικού μίγματος των τριών εστέρων (συνεχείς ράβδοι: μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος, ράβδοι με σχέδιο σκάκι: μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος, ράβδοι με σχέδιο γραμμές: μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος) με τα ιοντικά υγρά στους 303.1 K.

### 7.4.4.3 Δυσδικά μίγματα κινναμικών παραγώγων και οργανικών διαλυτών

Στον Πίνακα 7-11 παρουσιάζονται οι διαφορές σε λογαριθμικές μονάδες μοριακού κλάσματος των προβλεπόμενων και πειραματικών τιμών διαλυτότητας των δύο αντιοξειδωτικών οξέων σε δύο οργανικούς διαλύτες, την τριτοταγή πεντανόλη (t-pentanol) και του οξικού αιθυλεστέρα (ethyl acetate). Τα πειραματικά δεδομένα προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή (βλ. Κεφάλαιο 5). Στην περίπτωση της τριτοταγούς πεντανόλης, τα αποτελέσματα πρόβλεψης με το μοντέλο COSMO-RS βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, ειδικά για το π-κουμαρικό οξύ. Αντίθετα, το μοντέλο υπερεκτιμά σημαντικά τις διαλυτότητες των δύο οξέων στον οξικό αιθυλεστέρα και προβλέπει, σε αντίθεση με το πείραμα, ότι ο οξικός αιθυλεστέρας αποτελεί καλύτερο διαλύτη για τα δύο οξέα από την τριτοταγή πεντανόλη.

Από τους τρεις όρους συνεισφοράς περίσσειας ενέργειας που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7-26, προκύπτει ότι οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των οξέων και της τριτοταγούς πεντανόλης είναι οι δεσμοί υδρογόνου. Ωστόσο, το μοντέλο προβλέπει επίσης ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου και μεταξύ των οξέων και του οξικού αιθυλεστέρα, από όπου προκύπτουν οι πολύ υψηλότερες διαλυτότητες των οξέων στο διαλύτη αυτό.

Για την περίπτωση των μιγμάτων εστέρων και οργανικών διαλυτών, οι προβλέψεις διαλυτότητας με το μοντέλο COSMO-RS συμφωνούν γενικά με τα πειραματικά δεδομένα [57] (Πίνακας 7-12) και το μοντέλο προβλέπει τη σειρά διαλυτών ικανοποιητικά:

#### **MrCE**

##### *Πειραματική*

t-pentanol > t-butanol > ethyl acetate > n-hexane

##### *COSMO-RS*

ethyl acetate  $\cong$  t-butanol > t-pentanol > n-hexane

#### **MFE**

##### *Πειραματική*

ethyl acetate > t-pentanol > t-butanol > n-hexane

##### *COSMO-RS*

ethyl acetate > t-butanol > t-pentanol > n-hexane

#### **MSE**

##### *Πειραματική*

ethyl acetate > t-pentanol > t-butanol > n-hexane

##### *COSMO-RS*

ethyl acetate > t-butanol > t-pentanol > n-hexane

Το πείραμα υποδεικνύει ότι ο οξικός αιθυλεστέρας είναι ο καλύτερος διαλύτης για τους εστέρες MFE και MSE, ενώ οι δύο αλκοόλες είναι καλύτεροι διαλύτες για τον εστέρα MrCE. Οι Panteli και συνεργάτες [57] αποδίδουν το αποτέλεσμα αυτό στο σχηματισμό δεσμού υδρογόνου μεταξύ του ελεύθερου υδροξυλίου του εστέρα MrCE και του υδροξυλίου των αλκοολών.

**Πίνακας 7-11.** Διαφορές σε λογαριθμικές μονάδες μοριακού κλάσματος ( $\log x_{\text{pred}} - \log x_{\text{exp}}$ ) για τα δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών οξέων και οργανικών διαλυτών των προβλέψεων με το μοντέλο COSMO-RS και με το μοντέλο UNIFAC.

Οξύ	pCA				CA			
T/K	303.1	307.9	312.6	317.4	303.1	307.9	312.6	317.4
Διαλύτης								
<b>COSMO-RS</b>								
t-pentanol	0.07	0.06	0.06	0.06	0.81	0.73	0.66	0.62
ethyl acetate	0.82	0.79	0.79	0.77	1.91	1.87	1.81	1.78
<b>UNIFAC</b>								
t-pentanol	0.12	0.10	0.09	0.07	0.68	0.62	0.56	0.54
ethyl acetate	0.58	0.58	0.59	0.59	1.73	1.71	1.66	1.65

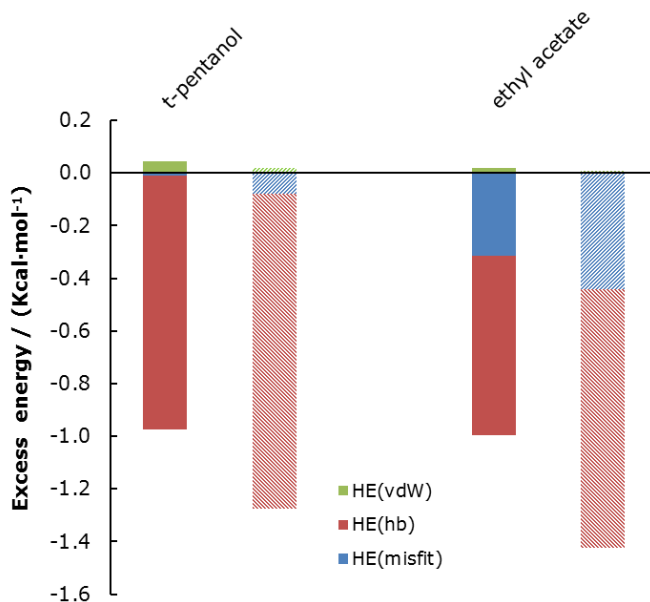
Ωστόσο, για τον εστέρα MFE και ακόμα περισσότερο για τον MSE, ο σχηματισμός ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων και των μεθόξυ-ομάδων των αρωματικών τους δακτυλίων παρεμποδίζει την αλληλεπίδραση των εστέρων αυτών και των αλκοολών και μειώνει κατ' επέκταση τη διαλυτική ικανότητα των δύο αλκοολών έναντι του οξικού αιθυλεστέρα. Από τους τρεις όρους συνεισφοράς περίσσειας ενέργειας που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7-27, προκύπτει ότι το μοντέλο COSMO-RS προβλέπει σωστά τη μείωση της ενέργειας δεσμών υδρογόνου με την προσθήκη μεθόξυ-ομάδων στον αρωματικό δακτύλιο των εστέρων. Ωστόσο, όπως και στην περίπτωση των οξέων, το μοντέλο φαίνεται να υπερεκτιμά τις αλληλεπιδράσεις δεσμού υδρογόνου μεταξύ των εστέρων και του οξικού αιθυλεστέρα, αφού προβλέπει αυτόν ως καλύτερο διαλύτη ακόμα και για τον εστέρα MrCE.

Σχετικά με τις δύο αλκοόλες το μοντέλο COSMO-RS προβλέπει ισχυρότερους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των εστέρων και της τριτοταγούς βουτανόλης έναντι της τριτοταγούς πεντανόλης και ως αποτέλεσμα προβλέπει αντίθετη σειρά διαλυτότητας μεταξύ των δύο αλκοολών συγκριτικά με το πείραμα. Η λανθασμένη πρόβλεψη αυτή ήταν αναμενόμενη από την ανάλυση των  $\sigma$ -profiles και  $\sigma$ -potentials των οργανικών διαλυτών (βλ. § 7.4.3), όπου η κατανομή φορτίου των δύο αλκοολών δείχνει αυξημένη έλξη της τριτοταγούς βουτανόλης για μόρια δότες δεσμών υδρογόνου έναντι της τριτοταγούς πεντανόλης.

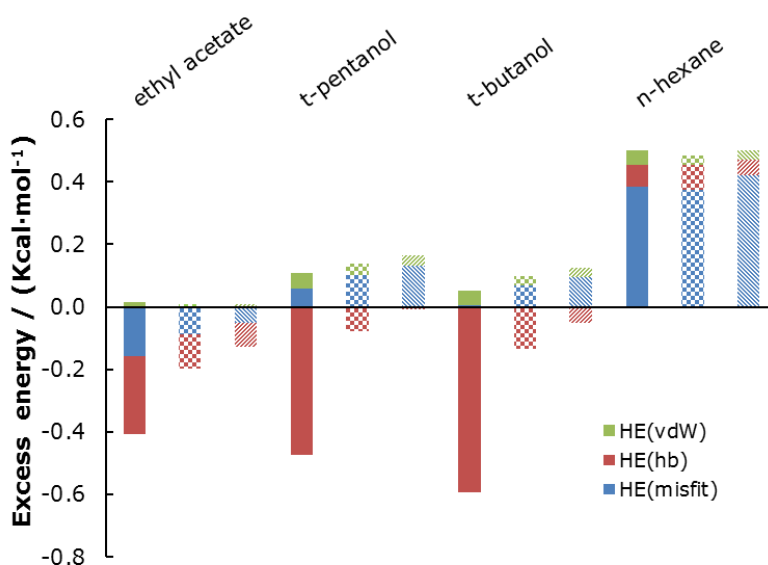
Ενώ για τα δυαδικά μίγματα των κινναμικών παραγώγων με τα ιοντικά υγρά το μοντέλο UNIFAC δε μπορεί να εφαρμοστεί λόγω έλλειψης πολλών παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων των μελετώμενων ενώσεων, στην περίπτωση των δυαδικών μιγμάτων με οργανικούς διαλύτες είναι εφαρμόσιμο. Έτσι, εφαρμόστηκε και το μοντέλο UNIFAC (βλ. § 6.3 για τα οξέα) για λόγους σύγκρισης και τα αποτελέσματα υπό μορφή αποκλίσεων παρουσιάζονται στους Πίνακες 7-11 και 7-12. Παρατηρείται ότι η απόδοση των δύο μοντέλων είναι παρεμφερής και ισοδύναμη: το μοντέλο UNIFAC έχει ελαφρώς καλύτερη απόδοση στα μίγματα των οξέων, ενώ στα μίγματα των εστέρων το μοντέλο COSMO-RS δίνει συνολικά καλύτερα αποτελέσματα.

**Πίνακας 7-12.** Διαφορές σε λογαριθμικές μονάδες μοριακού κλάσματος ( $\log x_{pred} - \log x_{exp}$ ) για τα δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών εστέρων και οργανικών διαλυτών των προβλέψεων με το μοντέλο COSMO-RS και με το μοντέλο UNIFAC.

Εστέρας Διαλύτης	T/K	MpCE					MFE					MSE				
		303.2	307.2	312.2	317.2	321.2	303.2	307.2	312.2	317.2	321.2	303.2	307.2	312.2	317.2	321.2
<b>COSMO-RS</b>																
ethyl acetate		0.10	0.11	0.12	0.14	0.16	0.29	0.28	0.28	0.30	0.30	0.20	0.22	0.22	0.26	0.28
t-pentanol		-0.21	-0.19	-0.22	-0.21	-0.23	0.17	0.18	0.20	0.25	0.27	0.48	0.46	0.30	0.26	0.17
t-butanol		0.04	0.02	0.02	0.02	-0.02	0.28	0.29	0.29	0.29	0.30	0.72	0.71	0.47	0.42	0.38
n-hexane		0.29	0.26	0.31	0.37	0.34	0.98	0.85	0.97	1.03	1.19	0.72	0.74	0.79	0.78	0.87
AAD		0.17					0.45					0.47				
RMSD		0.11					0.33					0.22				
<b>UNIFAC</b>																
ethyl acetate		0.11	0.12	0.13	0.15	0.17	0.31	0.30	0.29	0.31	0.31	0.30	0.30	0.29	0.32	0.33
t-pentanol		-0.37	-0.35	-0.37	-0.36	-0.37	0.09	0.11	0.14	0.21	0.25	0.27	0.24	0.06	0.01	-0.08
t-butanol		-0.29	-0.30	-0.28	-0.26	-0.29	0.22	0.23	0.25	0.26	0.29	0.49	0.48	0.24	0.20	0.18
n-hexane		0.90	0.81	0.79	0.79	0.70	-0.34	-0.51	-0.45	-0.47	-0.44	2.19	2.14	2.13	2.05	2.09
AAD		0.40					0.29					0.72				
RMSD		0.32					0.20					0.85				



**Διάγραμμα 7-26.** Συνεισφορά περίσσειας ενέργειας (misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals) στην ολική περίσσεια ενθαλπία κάθε δυαδικού μίγματος των δύο οξέων (συνεχείς ράβδοι: π-κουμαρικό οξύ, ράβδοι με σχέδιο: καφεϊκό οξύ) με τους οργανικούς διαλύτες στους 303.1 K.

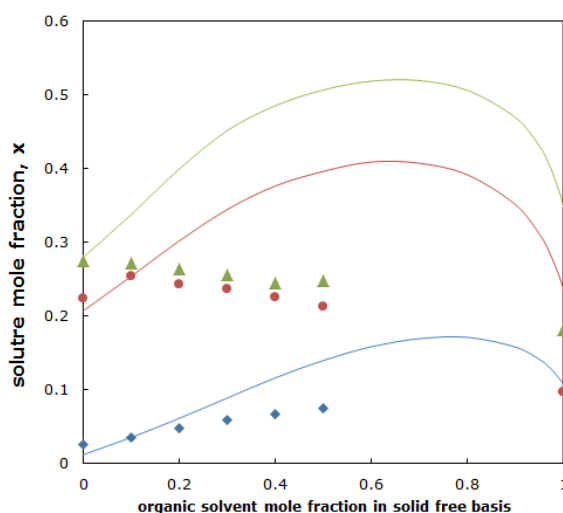


**Διάγραμμα 7-27.** Συνεισφορά περίσσειας ενέργειας (misfit, δεσμών υδρογόνου και van der Waals) στην ολική περίσσεια ενθαλπία κάθε δυαδικού μίγματος των τριών εστέρων (συνεχείς ράβδοι: μεθυλεστέρας του π-κουμαρικού οξέος, ράβδοι με σχέδιο σκάκι: μεθυλεστέρας του φερουλικού οξέος, ράβδοι με σχέδιο γραμμές: μεθυλεστέρας του σιναπικού οξέος) με τους οργανικούς διαλύτες στους 303.1 K.

#### 7.4.4.4 Τριαδικά μίγματα εστέρων και μίγματος διαλυτών ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών

Το μοντέλο COSMO-RS παρέχει τη δυνατότητα πρόβλεψης της διαλυτότητας στερεών σε δυαδικό μίγμα διαλυτών. Τέτοιου είδους υπολογισμοί διεξήχθησαν για μίγματα αποτελούμενα από έναν εστέρα, ένα ιοντικό υγρό και έναν οργανικό διαλύτη (βλ. Πίνακα 7-2) και συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα [58]. Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7-28. Έχουν επιλεγεί τρεις διαφορετικές κατηγορίες μιγμάτων: (α) η περίπτωση που πειραματικά παρατηρείται προσθετική συμπεριφορά, δηλαδή η καμπύλη διαλυτότητας της διαλυμένης ουσίας ως συνάρτηση του μοριακού κλάσματος του οργανικού διαλύτη στο μίγμα οργανικός διαλύτης / ιοντικό υγρό, σε σταθερή θερμοκρασία, είναι μία ευθεία γραμμή, (MFE στο μίγμα  $\text{bmimBF}_4$  / τριτοταγής βουτανόλη), (β) η περίπτωση που πειραματικά παρατηρείται θετική απόκλιση από την προσθετική (MrCE στο μίγμα  $\text{bmimPF}_6$  / τριτοταγής βουτανόλη) και (γ) η περίπτωση που πειραματικά παρατηρείται θετική συνεργιστική επίδραση, δηλαδή, η καμπύλη διαλυτότητας εμφανίζει μέγιστο (MSE στο μίγμα  $\text{bmimBF}_4$  / τριτοταγής βουτανόλη).

Παρατηρείται ότι το μοντέλο COSMO-RS υπερεκτιμά την επίδραση του οργανικού διαλύτη στο μίγμα, προβλέποντας πάντα μία θετική συνεργιστική επίδραση, που οφείλεται σε ένα βαθμό στην υπερεκτίμηση της διαλυτότητας των κινναμικών εστέρων στον οργανικό διαλύτη. Η ίδια ποιοτική συμπεριφορά του μοντέλου λαμβάνεται και για τα υπόλοιπα τριαδικά μίγματα, τα διαγράμματα των οποίων παρατίθενται στο Παράρτημα Γ.



**Διάγραμμα 7-28.** Διαλυτότητα: ◆ μεθυλεστέρα του *p*-κουμαρικού οξέος στο  $\text{bmimPF}_6$  / *tert*-butanol δυαδικό μίγμα διαλυτών στους 303.2 K, ▲ μεθυλεστέρα του φερούλικού οξέος στο  $\text{bmimBF}_4$  / *tert*-butanol δυαδικό μίγμα διαλυτών στους 303.2 K, και ● μεθυλεστέρα του σιναιπικού οξέος στο  $\text{bmimBF}_4$  / *tert*-butanol δυαδικό μίγμα διαλυτών στους 321.2 K.



## Βιβλιογραφία

- [1] M. Diedenhofen, A. Klamt, COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures—A review, *Fluid Phase Equilib*, 294 (2010) 31-38.
- [2] P. Reddy, M. Aslam Siddiqi, B. Atakan, M. Diedenhofen, D. Ramjugernath, Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid PEG-5 cocomonium methylsulfate at T=(313.15, 323.15, 333.15, and 343.15) K: Experimental results and COSMO-RS predictions, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 58 (2013) 322-329.
- [3] T. Banerjee, A. Khanna, Infinite dilution activity coefficients for trihexyltetradecyl phosphonium ionic liquids: Measurements and COSMO-RS prediction, *J Chem Eng Data*, 51 (2006) 2170-2177.
- [4] M. Diedenhofen, F. Eckert, A. Klamt, Prediction of infinite dilution activity coefficients of organic compounds in ionic liquids using COSMO-RS, *J Chem Eng Data*, 48 (2003) 475-479.
- [5] T. Zhou, L. Chen, Y. Ye, L. Chen, Z. Qi, H. Freund, K. Sundmacher, An Overview of Mutual Solubility of Ionic Liquids and Water Predicted by COSMO-RS, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 6256-6264.
- [6] K. Machanová, J. Jacquemin, Z. Wagner, M. Bendová, Mutual Solubilities of Ammonium-Based Ionic Liquids with Water and with Water/Methanol Mixture, *Procedia Engineering*, 42 (2012) 1229-1241.
- [7] M.G. Freire, S.P.M. Ventura, L.M.N.B.F. Santos, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of water and ionic liquids binary systems, *Fluid Phase Equilib*, 268 (2008) 74-84.
- [8] M.G. Freire, P.J. Carvalho, R.L. Gardas, L.M.N.B.F. Santos, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, Solubility of Water in Tetradecyl-trihexylphosphonium-Based Ionic Liquids, *J Chem Eng Data*, 53 (2008) 2378-2382.
- [9] M.G. Freire, P.J. Carvalho, R.L. Gardas, I.M. Marrucho, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, Mutual solubilities of water and the [C(n)mim][Tf(2)N] hydrophobic ionic liquids, *J Phys Chem B*, 112 (2008) 1604-1610.
- [10] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, P.J. Carvalho, R.L. Gardas, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, Mutual Solubilities of water and hydrophobic ionic liquids, *J Phys Chem B*, 111 (2007) 13082-13089.
- [11] A.R. Ferreira, M.G. Freire, J.C. Ribeiro, F.M. Lopes, J.G. Crespo, J.A.P. Coutinho, Overview of the Liquid-Liquid Equilibria of Ternary Systems Composed of Ionic Liquid and Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons, and Their Modeling by COSMO-RS, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 3483-3507.
- [12] R. Anantharaj, T. Banerjee, Liquid-liquid equilibria for quaternary

- systems of imidazolium based ionic liquid & thiophene & pyridine & iso-octane at 298.15 K: Experiments and quantum chemical predictions, *Fluid Phase Equilibr*, 312 (2011) 20-30.
- [13] T. Banerjee, K.K. Verma, A. Khanna, Liquid-liquid equilibrium for ionic liquid systems using COSMO-RS: Effect of cation and anion dissociation, *Aiche J*, 54 (2008) 1874-1885.
- [14] K. Sahandzhieva, D. Tuma, S. Breyer, A.P.S. Kamps, G. Maurer, Liquid-liquid equilibrium in mixtures of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and an alkanol, *J Chem Eng Data*, 51 (2006) 1516-1525.
- [15] U. Domańska, A. Pobudkowska, F. Eckert, (Liquid+liquid) phase equilibria of 1-alkyl-3-methylimidazolium methylsulfate with alcohols, or ethers, or ketones, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38 (2006) 685-695.
- [16] M. Fallanza, M. González-Miquel, E. Ruiz, A. Ortiz, D. Gorri, J. Palomar, I. Ortiz, Screening of RTILs for propane/propylene separation using COSMO-RS methodology, *Chem Eng J*, 220 (2013) 284-293.
- [17] J. Li, X. Yang, K. Chen, Y. Zheng, C. Peng, H. Liu, Sifting Ionic Liquids as Additives for Separation of Acetonitrile and Water Azeotropic Mixture Using the COSMO-RS Method, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 9376-9385.
- [18] V.K. Verma, T. Banerjee, Ionic liquids as entrainers for water+ethanol, water+2-propanol, and water+THF systems: A quantum chemical approach, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42 (2010) 909-919.
- [19] Z. Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid, Selection of entrainers in the 1-hexene/n-hexane system with a limited solubility, *Fluid Phase Equilibr*, 260 (2007) 29-35.
- [20] M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of alcohols+ionic liquids, *Fluid Phase Equilibr*, 255 (2007) 167-178.
- [21] Z. Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid, Separation of 1-hexene and n-hexane with ionic liquids, *Fluid Phase Equilibr*, 241 (2006) 290-299.
- [22] T. Banerjee, M.K. Singh, A. Khanna, Prediction of binary VLE for imidazolium based ionic liquid systems using COSMO-RS, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 3207-3219.
- [23] R. Kato, J. Gmehling, Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and  $\gamma_\infty$  data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37 (2005) 603-619.
- [24] N.R. Verma, G. Gopal, R. Anantharaj, T. Banerjee, (Solid + liquid) equilibria predictions of ionic liquid containing systems using COSMO-RS, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 48 (2012) 246-253.
- [25] Z. Guo, B.-M. Lue, K. Thomasen, A.S. Meyer, X. Xu, Predictions of flavonoid solubility in ionic liquids by COSMO-RS: experimental verification, structural elucidation, and solvation characterization, *Green*

- Chemistry, 9 (2007) 1362.
- [26] M. Gonzalez-Miquel, J. Palomar, F. Rodriguez, Selection of Ionic Liquids for Enhancing the Gas Solubility of Volatile Organic Compounds, *The Journal of Physical Chemistry B*, 117 (2013) 296-306.
- [27] M. Anouti, Y.R. Dougassa, C. Tessier, L. El Ouatani, J. Jacquemin, Low pressure carbon dioxide solubility in pure electrolyte solvents for lithium-ion batteries as a function of temperature. Measurement and prediction, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 50 (2012) 71-79.
- [28] K.Z. Sumon, A. Henni, Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture using COSMO-RS: Effect of structure, properties and molecular interactions on solubility and selectivity, *Fluid Phase Equilib*, 310 (2011) 39-55.
- [29] Y.S. Sistla, A. Khanna, Validation and Prediction of the Temperature-Dependent Henry's Constant for CO<sub>2</sub>-Ionic Liquid Systems Using the Conductor-like Screening Model for Realistic Solvation (COSMO-RS), *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (2011) 4045-4060.
- [30] J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, A. Polo, F. Rodriguez, Understanding the Physical Absorption of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids Using the COSMO-RS Method, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 3452-3463.
- [31] N. Ab Manan, C. Hardacre, J. Jacquemin, D.W. Rooney, T.G.A. Youngs, Evaluation of Gas Solubility Prediction in Ionic Liquids using COSMOthermX, *J Chem Eng Data*, 54 (2009) 2005-2022.
- [32] J. Palomar, V.R. Ferro, J.S. Torrecilla, F. Rodríguez, Density and Molar Volume Predictions Using COSMO-RS for Ionic Liquids. An Approach to Solvent Design, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 6041-6048.
- [33] E.I. Alevizou, G.D. Pappa, E.C. Voutsas, Prediction of phase equilibrium in mixtures containing ionic liquids using UNIFAC, *Fluid Phase Equilib*, 284 (2009) 99-105.
- [34] B. Zeuner, G.M. Kontogeorgis, A. Riisager, A.S. Meyer, Thermodynamically based solvent design for enzymatic saccharide acylation with hydroxycinnamic acids in non-conventional media, *New biotechnology*, 29 (2012) 255-270.
- [35] B.-M. Lue, Z. Guo, X. Xu, Effect of room temperature ionic liquid structure on the enzymatic acylation of flavonoids, *Process Biochemistry*, 45 (2010) 1375-1382.
- [36] M. Buggert, C. Cadena, L. Mokrushina, I. Smirnova, E.J. Maginn, W. Arlt, COSMO-RS Calculations of Partition Coefficients: Different Tools for Conformation Search, *Chemical Engineering & Technology*, 32 (2009) 977-986.
- [37] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys Rev A*, 38 (1988) 3098-3100.
- [38] J.P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys Rev B*, 33 (1986) 8822-8824.
- [39] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, *The Journal of*

- Chemical Physics, 100 (1994) 5829-5835.
- [40] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials, *Theor Chem Acc*, 97 (1997) 119-124.
- [41] TURBOMOLE Program Package for Ab initio Electronic Structure Calculations V6.2, Leverkusen, Germany, 2010.
- [42] F. Eckert, COSMOtherm Version C2.1 Release 01.11, COSMOlogic GmbH & Co.KG, Leverkusen, Germany, 2010.
- [43] U. Domanska, A. Marciniak, Solubility of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in hydrocarbons, *J Chem Eng Data*, 48 (2003) 451-456.
- [44] T.M. Letcher, B. Soko, P. Reddy, N. Deenadayalu, Determination of activity coefficients at infinite dilution of solutes in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography at the temperatures 298.15 K and 323.15 K, *J Chem Eng Data*, 48 (2003) 1587-1590.
- [45] C.T. Wu, K.N. Marsh, A.V. Deev, J.A. Boxall, Liquid-liquid equilibria of room-temperature ionic liquids and butan-1-ol, *J Chem Eng Data*, 48 (2003) 486-491.
- [46] M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, A.M. Fernandes, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems, *Fluid Phase Equilib*, 261 (2007) 449-454.
- [47] A.B. Pereiro, A. Rodríguez, A study on the liquid-liquid equilibria of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with ethanol and alkanes, *Fluid Phase Equilib*, 270 (2008) 23-29.
- [48] J. Zhao, C.-C. Dong, C.-X. Li, H. Meng, Z.-H. Wang, Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilib*, 242 (2006) 147-153.
- [49] V. Najdanovic-Visak, J.M.S.S. Esperanca, L.P.N. Rebelo, M.N. da Ponte, H.J.R. Guedes, K.R. Seddon, H.C. de Sousa, J. Szydlowski, Pressure, isotope, and water co-solvent effects in liquid-liquid equilibria of (ionic liquid plus alcohol) systems, *J Phys Chem B*, 107 (2003) 12797-12807.
- [50] R.P. Swatloski, A.E. Visser, W.M. Reichert, G.A. Broker, L.M. Farina, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, On the solubilization of water with ethanol in hydrophobic hexafluorophosphate ionic liquids, *Green Chemistry*, 4 (2002) 81-87.
- [51] J.L. Anthony, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water, *J Phys Chem B*, 105 (2001) 10942-10949.
- [52] E. VanBesien, Ab initio conformational study of caffeic acid, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 625 (2003) 265-275.
- [53] Q.-S. Li, W.-H. Fang, Ab initio study on the structures and properties of trans-p-coumaric acid in low-lying electronic states, *Chemical Physics*, 313 (2005) 71-75.
- [54] E.K. Panteli, E.K. Voutsas, Solubilities of Cinnamic Acid Esters in Ionic

- Liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 812-818.
- [55] C. Jork, C. Kristen, D. Pieraccini, A. Stark, C. Chiappe, Y.A. Beste, W. Arlt, Tailor-made ionic liquids, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37 (2005) 537-558.
- [56] A. Navas, J. Ortega, R. Vreekamp, E. Marrero, J. Palomar, Experimental Thermodynamic Properties of 1-Butyl-2-methylpyridinium Tetrafluoroborate [b2mpy][BF<sub>4</sub>] with Water and with Alkan-1-ol and Their Interpretation with the COSMO-RS Methodology, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 2678-2690.
- [57] E. Panteli, P. Saratsioti, H. Stamatis, E. Voutsas, Solubilities of Cinnamic Acid Esters in Organic Solvents, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (2009) 745-749.
- [58] E. Panteli, E. Voutsas, Solubilities of cinnamic acid esters in binary mixtures of ionic liquids and organic solvents, *Fluid Phase Equilib*, 295 (2010) 208-214.



## Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα

Η πειραματική μελέτη της παρούσας διατριβής επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό της διαλυτότητας δύο αντιοξειδωτικών οξέων παραγώγων του κινναμικού οξέος του π-κουμαρικού και του καφεϊκού οξέος σε έξι ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά και δύο οργανικούς διαλύτες στο θερμοκρασιακό εύρος (303-318) Κ. Οι εν λόγω μετρήσεις ανακοινώνονται για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων υπέδειξαν ότι τα ιοντικά υγρά που βασίζονται στα υδρόφιλα ανιόντα  $\text{BF}_4^-$  και  $\text{TFO}^-$  αποτελούν καλύτερους διαλύτες από τους δύο οργανικούς, οι οποίοι με τη σειρά τους είναι καλύτεροι διαλύτες από τα βασιζόμενα στα υδρόφοβα ανιόντα  $\text{PF}_6^-$  και  $\text{TF}_2\text{N}^-$  ιοντικά υγρά. Αποδεικνύεται, λοιπόν, ότι με την κατάλληλη επιλογή κατιόντος και ανιόντος μπορεί να σχεδιαστεί ένα ιοντικό υγρό με υψηλότερη διαλυτική ικανότητα έναντι των κλασικών οργανικών διαλυτών.

Επίσης, παρατηρείται ότι το π-κουμαρικό οξύ είναι περισσότερο διαλυτό από το καφεϊκό σε όλους τους διαλύτες, γεγονός που αποδίδεται εν μέρει στην υψηλότερη θερμοκρασία και ενθαλπία τήξης του καφεϊκού οξέος. Επιπρόσθετα, μπορεί να αποδοθεί στην ανάπτυξη ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των δύο γειτονικών υδροξυλίων των μορίων του καφεϊκού οξέος, οι οποίοι παρεμποδίζουν την ανάπτυξη διαμοριακών δυνάμεων με τα μόρια του διαλύτη και κατά συνέπεια μειώνεται η διαλυτότητα του καφεϊκού οξέος στον εκάστοτε διαλύτη.

Για τα ιοντικά υγρά με το ίδιο  $\text{bmim}^+$  κατιόν, η σειρά των ανιόντων σε μειούμενη διαλυτότητα είναι:  $\text{BF}_4^- > \text{TFO}^- > \text{PF}_6^- > \text{TF}_2\text{N}^-$ . Δεδομένου ότι τα δύο αντιοξειδωτικά είναι πολικές ενώσεις, η διαλυτότητά τους αναμένεται να είναι μεγαλύτερη στα πολικότερα ιοντικά υγρά. Από μελέτη βιβλιογραφικών δεδομένων πολικότητας και ικανότητας ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου των μελετώμενων ιοντικών υγρών συνάγεται το συμπέρασμα ότι η σειρά διαλυτότητας που προέκυψε βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τη σχετική τους πολικότητα, υδροφιλικότητα και βασικότητα δεσμών υδρογόνου.

Επίσης, προσδιορίστηκαν πειραματικά οι θερμοκρασίες και ενθαλπίες τήξης του π-κουμαρικού και του καφεϊκού οξέος με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Αυτό κρίθηκε αναγκαίο διότι τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα ήταν ασυνεπή τόσο ως προς τις αναφερόμενες τιμές όσο και ως προς την εφικτότητα ή μη πειραματικού προσδιορισμού λόγω αποσύνθεσης των μορίων. Για το λόγο αυτό, διεξήχθη επίσης θερμοσταθμική ανάλυση των δύο οξέων που υπέδειξε αποσύνθεση σε δύο στάδια, αρχικά αμέσως μετά την έναρξη της τήξης και ακολούθως μετά το πέρας αυτής.

Για τη θεωρητική μελέτη του φαινομένου της διαλυτοποίησης χρησιμο-

ποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα για τον υπολογισμό των προτύπων ιδιοτήτων διαλυτοποίησης κάθε μίγματος, δηλαδή της ενθαλπίας, της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και της εντροπίας. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η διεργασία της διάλυσης των δύο οξέων σε όλους τους μελετώμενους διαλύτες δεν είναι αυθόρμητη, καθότι πάντα ενδόθερμη. Ωστόσο ευνοείται εντροπικά σε όλες τις περιπτώσεις.

Διεξήχθη θερμοδυναμική μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα συντελεστού ενεργότητας NRTL, UNIQUAC και UNIFAC. Τα δύο πρώτα μοντέλα εφαρμόστηκαν για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων στερεού-υγρού των δυαδικών μιγμάτων των δύο αντιοξειδωτικών οξέων, του π-κουμαρικού και του καφεϊκού οξέος με ιοντικά υγρά και οργανικούς διαλύτες. Τα αποτελέσματα της περιγραφής συνολικά είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά, καθώς τα μέσα σφάλματα είναι μικρότερα από 5% στα περισσότερα συστήματα. Τα δύο μοντέλα έχουν παρόμοια συμπεριφορά, με το μοντέλο UNIQUAC να δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα. Από τη μελέτη της απόδοσης των δύο αυτών σχετικά απλών μοντέλων, που δε λαμβάνουν υπόψιν τους στοχευμένα και με ξεχωριστούς όρους τις δυνάμεις φορτίου και δεσμών υδρογόνου που επικρατούν στα μελετώμενα μίγματα, αλλά αντιμετωπίζουν την επίδραση των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων συνολικά μέσω του υπολειμματικού όρου, συμπεραίνεται ότι αποτελούν αξιόπιστα μοντέλα για θερμοδυναμική μοντελοποίηση μιγμάτων που περιέχουν ιοντικά υγρά.

Όσον αφορά στο μοντέλο UNIFAC, εφαρμόστηκε μόνο στα δυαδικά μίγματα αντιοξειδωτικών οξέων και οργανικών διαλυτών εξαιτίας της έλλειψης όλων των απαιτούμενων παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων UNIFAC των αντιοξειδωτικών και ιοντικών υγρών. Τα αποτελέσματα συνολικά δεν ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά.

Επιπρόσθετα, εφαρμόστηκε το κβαντοχημικό μοντέλο COSMO-RS σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων αποτελούμενα από ιοντικά υγρά, οργανικούς διαλύτες και φυσικά αντιοξειδωτικά. Για μία αρχική αξιολόγηση του μοντέλου COSMO-RS, αυτό εφαρμόστηκε σε μίγματα ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών για τα οποία έχει επεκταθεί και εφαρμοστεί το μοντέλο UNIFAC. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και τα δυο μοντέλα αποτελούν αξιόπιστα εργαλεία ποιοτικής πρόβλεψης δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων ιοντικών υγρών, αλκανίων, κυκλοαλκανίων, αλκοολών και νερού και μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ασφάλεια για λόγους κατάταξης διαλυτών. Για υπολογισμούς συντελεστών ενεργότητας άπειρης αραιώσης τα ποσοτικά αποτελέσματα με το μοντέλο COSMO-RS είναι καλύτερα από αυτά του μοντέλου UNIFAC, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας φαίνεται να αυξάνει τις αποκλίσεις του μοντέλου COSMO-RS. Για τους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού και υγρού-ατμού ενώ και τα δύο μοντέλα αποδίδουν σωστά την επίδραση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας των οργανικών διαλυτών και του υποκαταστάτη του κατιόντος, ποσοτικά το μοντέλο UNIFAC παρουσιάζει υπεροχή έναντι του COSMO-RS. Στα μίγματα με πολικούς διαλύτες το μοντέλο COSMO-RS υπερεκτιμά συστηματικά την ιδανικότητα, γεγονός που ενδεχομένως οφείλεται στην υπερεκτίμηση των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου.

Η απόδοση του μοντέλου COSMO-RS αξιολογήθηκε επίσης στην πρόβλεψη



της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων αντιοξειδωτικών, ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών. Η ανάλυση διαμορφώσεων και η γεωμετρική αριστοποίηση υπέδειξε ότι οι δομές ελάχιστης ενέργειας του συνόλου των μελετώμενων αντιοξειδωτικών εμφανίζουν επίπεδη γεωμετρία, έχουν *cis*-προσανατολισμό στην ομάδα του καρβοξυλίου για τα οξέα και στην εστερομάδα για τους εστέρες, εμφανίζουν *trans*-προσανατολισμό του οξυγόνου του καρβοξυλίου σε σχέση με το γειτονικό μόριο υδρογόνου και για τα αντιοξειδωτικά με παραπάνω από έναν υποκαταστάτες στο δακτύλιο (OH και CH<sub>3</sub>O), αυτοί βρίσκονται σε σχετικό προσανατολισμό ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου. Το επόμενο ενεργειακό επίπεδο αποτελείται από δομές με *cis*-προσανατολισμό του οξυγόνου του καρβοξυλίου (O<sub>9</sub>) σε σχέση με το γειτονικό μόριο υδρογόνου (H<sub>17</sub>), ενώ δομές ακόμα υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου παρουσιάζουν *trans*-προσανατολισμό στην ομάδα του καρβοξυλίου για τα οξέα και στην εστερομάδα για τους εστέρες και σχετικό προσανατολισμό μη ανάπτυξης δεσμού υδρογόνου των υποκαταστατών του βενζολικού δακτυλίου.

Μελετήθηκε, επίσης, η επίδραση των σταθερών διαμορφώσεων κάθε αντιοξειδωτικού στο τελικό υπολογιστικό αποτέλεσμα στη διαλυτότητά τους σε δύο χαρακτηριστικά ιοντικά υγρά, ένα υδρόφιλο (bmimBF<sub>4</sub>) και ένα υδρόφοβο (bmimPF<sub>6</sub>). Παρατηρήθηκε ότι οι προβλεπόμενες διαλυτότητες από τις διακριτές διαμορφώσεις ποικίλουν σημαντικά και εμφανίζουν έντονες διακυμάνσεις ως προς το αποτέλεσμα πρόβλεψης με το σταθμισμένο μίγμα όλων των διαμορφώσεων. Η διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας δεν αντιστοιχεί απαραίτητως στο καλύτερο υπολογιστικό αποτέλεσμα και για κάθε κινναμικό παράγωγο η ποιοτική εικόνα είναι η ίδια και για τα δύο ιοντικά υγρά. Συμπεραίνεται ότι οι διαμορφώσεις έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στο υπολογιστικό αποτέλεσμα της μεθόδου COSMO-RS και το στάδιο της ανεύρεσης των σταθερών διαμορφώσεων κάθε συστατικού αποτελεί ένα κρίσιμο υπολογιστικό βήμα που απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή.

Από την ανάλυση των  $\sigma$ -profile και  $\sigma$ -potential των μελετώμενων ενώσεων προέκυψε ότι το καφεϊκό οξύ έχει μία ηλεκτραρνητικότερη πολική επιφάνεια από το *p*-κουμαρικό λόγω του επιπρόσθετου ατόμου οξυγόνου και μία ηλεκτροθετικότερη από τη συνεισφορά του αντίστοιχου υδρογόνου, ενώ και τα δύο οξέα εμφανίζουν μεγαλύτερη έλξη για μόρια δέκτες δεσμών υδρογόνου. Αντίθετα, οι εστέρες εμφανίζουν μεγαλύτερη έλξη για δότες δεσμών υδρογόνου. Μεταξύ των εστέρων ο μεθυλεστέρας του *p*-κουμαρικού οξέος εμφανίζει ισχυρότερη έλξη για αλληλεπίδραση με δέκτες δεσμού υδρογόνου, εξαιτίας του ισχυρά πολικού υδρογόνου του ελεύθερου υδροξυλίου.

Όσον αφορά στα ανιόντα των ιοντικών υγρών, το COSMO-RS προβλέπει ότι όλα εμφανίζουν έλξη για μόρια δότες δεσμών υδρογόνου, το ανιόν TFO<sup>-</sup> είναι το πολικότερο, με τη μεγαλύτερη τάση για ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου, ενώ το PF<sub>6</sub><sup>-</sup> είναι το λιγότερο πολικό ανιόν. Από τη μελέτη των κατιόντων προκύπτει ότι όσο ο αριθμός ατόμων άνθρακα του υποκαταστάτη αυξάνεται, τόσο μειώνεται η έλξη για μόρια δέκτες δεσμού υδρογόνου, ενώ το κατιόν c<sub>2</sub>ohmim<sup>+</sup> είναι το πολικότερο, αφού εμφανίζει έντονες ελκτικές αλληλεπιδράσεις τόσο με μόρια δότες όσο και με μόρια δέκτες δεσμού υδρογόνου.

Τα αποτελέσματα πρόβλεψης της διαλυτότητας των αντιοξειδωτικών στα ιοντικά υγρά είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά για την περίπτωση των εστέρων, ενώ

για τα πολικότερα μόρια των οξέων προκύπτουν αποκλίσεις τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές. Ενώ το μοντέλο προβλέπει σωστά τη σειρά διαλυτών μεταξύ των ιοντικών υγρών που βασίζονται στα ανιόντα  $\text{BF}_4^-$  και  $\text{PF}_6^-$ , υπερεκτιμά τη σχετική διαλυτότητα στα βασιζόμενα στα ανιόντα  $\text{TFO}^-$  και  $\text{TF}_2\text{N}^-$  ιοντικά υγρά, ως αποτέλεσμα της υπερεκτίμησης της πολικότητας και της δυνατότητας σχηματισμού δεσμών υδρογόνου των εν λόγω ανιόντων. Όσον αφορά στην επίδραση του αλκυλικού υποκαταστάτη του κατιόντος στη διαλυτότητα των οξέων, το μοντέλο προβλέπει συστηματική μείωση της διαλυτότητας με την αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας, το οποίο είναι ακριβές στην περίπτωση των υδρόφιλων ιοντικών υγρών με ανιόν  $\text{BF}_4^-$  αλλά αντίθετο για τα υδρόφοβα ιοντικά υγρά με  $\text{PF}_6^-$  ανιόν. Αντίθετα, το μοντέλο προβλέπει γενικά επιτυχώς την επίδραση του κατιόντος σε μειούμενη διαλυτότητα των εστέρων:  $\text{omim}^+ > \text{bmim}^+ > \text{c}_3\text{omim}^+ > \text{c}_2\text{ohmim}^+$ . Στην περίπτωση των οργανικών διαλυτών, τα αποτελέσματα πρόβλεψης για τα οξέα είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά για την τριτοταγή πεντανόλη, ενώ το μοντέλο υπερεκτιμά σημαντικά τη διαλυτότητα στον οξικό αιθυλεστέρα, προβλέποντας αυτόν ως καλύτερο διαλύτη. Για τους εστέρες η προβλεπόμενη κατάταξη διαλυτών είναι γενικά ικανοποιητική.

Από την ποσοτικοποίηση των τριών τύπων ενεργειακών αλληλεπιδράσεων σε κάθε μίγμα (misfit, δεσμοί υδρογόνου, van der Waals) προκύπτει ότι στα δυαδικά μίγματα των οξέων η ενέργεια δεσμών υδρογόνου είναι η κυρίαρχη ενεργειακή αλληλεπίδραση και η σειρά διαλυτών καθορίζεται από τη σχετική ενέργεια που αποκτάται εξαιτίας των σχηματιζόμενων δεσμών υδρογόνου. Αντίθετα, στα δυαδικά μίγματα των εστέρων η σειρά διαλυτών καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις misfit και van der Waals και η διαλυτότητα αυξάνεται με τη μείωση των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων αυτών.

Για τα δυαδικά μίγματα των αντιοξειδωτικών με τους οργανικούς διαλύτες όπου εφαρμόζεται και το μοντέλο UNIFAC, τα συγκριτικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η απόδοση των δύο μοντέλων είναι παρόμοια. Το μοντέλο UNIFAC έχει ελαφρώς καλύτερη απόδοση στα μίγματα των οξέων, ενώ το COSMO-RS είναι ελαφρώς καλύτερο στα μίγματα των εστέρων.

Τέλος, για την περίπτωση των τριαδικών μιγμάτων, το μοντέλο προβλέπει συστηματικά μία θετική συνεργιστική επίδραση, υπερεκτιμά την επίδραση του οργανικού διαλύτη στη διαλυτότητα, εξαιτίας κυρίως της υπερεκτίμησης της διαλυτότητας των εστέρων στους οργανικούς διαλύτες.

Συμπερασματικά, το μοντέλο COSMO-RS αποτελεί μια πρωτοποριακή θερμοδυναμική προσέγγιση για την πρόβλεψη συντελεστών ενεργότητας υγρών μιγμάτων, με μόνη απαίτηση για την εφαρμογή του τη γνώση της δομής των μορίων. Από τη συνολική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου COSMO-RS που εξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, συμπεραίνεται ότι αν και σε ορισμένες περιπτώσεις οι ποσοτικές αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα είναι σημαντικές, η ποιοτική περιγραφή στις περισσότερες περιπτώσεις είναι σωστή, υποδεικνύοντας ότι το μοντέλο COSMO-RS είναι ένα κατάλληλο μοντέλο για a priori κατάταξη διαλυτών. Ωστόσο, η ποιότητα του μοντέλου μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω. Από τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, αλλά και από άλλες μελέτες που έχουν δημοσιευτεί στη διεθνή βιβλιογραφία, φαίνεται ότι ο όρος των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων

(misfit) καθώς και ο όρος για τις αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου απαιτούν αναπροσαρμογή. Δεδομένου ότι το μοντέλο COSMO-RS δίνει τη δυνατότητα πλήρους διαχωρισμού των διαφορετικών ενεργειακών αλληλεπιδράσεων, η βελτίωση αυτού μπορεί να επιτευχθεί με χρήση φασματοσκοπικών πειραματικών δεδομένων ή δεδομένων μοριακής προσομοίωσης, που ποσοτικοποιούν τις διαφορετικές ενεργειακές αλληλεπιδράσεις.



**ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ  
ΤΗΡΜΟΜΙΧΕΡ COMFORT ΚΑΙ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗΣ  
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ**



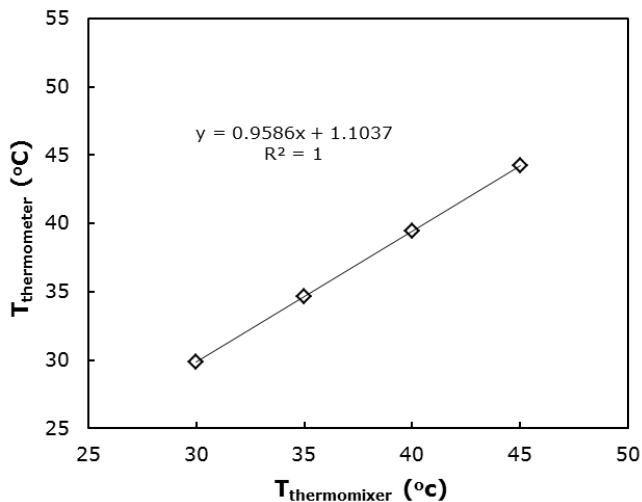
Η ένδειξη θερμοκρασίας της συσκευής Thermomixer comfort αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μίας πλάκας, επάνω στην οποία είναι τοποθετημένη η βάση των φιαλιδίων safe-lock erppendorf. Λόγω των απωλειών μεταφοράς θερμότητας, η θερμοκρασία του πειράματος, η θερμοκρασία δηλαδή των διαλυμάτων εντός των safe-lock erppendorfs, θα διαφέρει από την ένδειξη της συσκευής.

Για τον προσδιορισμό της εκάστοτε πραγματικής θερμοκρασίας πειράματος πληρώθηκε ένα safe-lock erppendorf με νερό και τοποθετήθηκε εντός του ένα πρότυπο θερμόμετρο (βαθμονομημένο με τη συσκευή βαθμονόμησης θερμοστοιχείων της Isocal 6 VenusPlus 2140). Στη συνέχεια τοποθετήθηκε το erppendorf με το θερμόμετρο στη βάση της συσκευής, ορίστηκαν διαδοχικά οι τέσσερις επιθυμητές πειραματικές θερμοκρασίες (30, 35, 40 και 45) °C και καταγράφηκαν οι αντίστοιχες ενδείξεις του θερμομέτρου, που αντιστοιχούν στην πραγματική θερμοκρασία πειράματος (Πίνακας Α-1). Τέλος, από συσχέτιση των δεδομένων του Πίνακα Α-1 (Διάγραμμα Α-1) προσδιορίστηκε η ακόλουθη εξίσωση υπολογισμού της πραγματικής θερμοκρασίας πειράματος, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί με ασφάλεια για θερμοκρασίες εντός του εύρους (30-45) °C:

$$T_{\text{πειράματος}} = 0.9586 \cdot T_{\text{thermomixer}} + 1.1037 \quad (\text{A-1})$$

**Πίνακας Α - 1.** Θερμοκρασία συσκευής και αντίστοιχη θερμοκρασία θερμομέτρου.

Ένδειξη θερμοκρασίας συσκευής ( $T_{\text{thermomixer}}$ °C)	Πραγματική Θερμοκρασία πειράματος ( $T_{\text{thermometer}}$ °C) $\pm 0.1$ °C
30	29.9
35	34.7
40	39.4
45	44.2



**Διάγραμμα Α- 1.** Συσχέτιση θερμοκρασίας συσκευής thermomixer comfort και πραγματικής θερμοκρασίας πειράματος.





**ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΕΣ ΦΕΡΟΥΛΙΚΟΥ & ΣΙΝΑΠΙΚΟΥ  
ΟΞΕΟΣ ΣΤΑ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ**



Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται οι προσδιορισθείσες τιμές διαλυτότητας του φερουλικού και του σιναπικού οξέος στα μελετώμενα ιοντικά υγρά (Πίνακες Β-1 & Β-2). Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή του Κεφαλαίου 5, τα συγκεκριμένα συστήματα παρουσίασαν μεγάλες δυσκολίες, με βασικότερη τη μη επίτευξη ισορροπίας ακόμα και μετά το πέρας χρονικού διαστήματος μηνός. Επιπλέον, το χρώμα των μιγμάτων από λευκό ή υποκίτρινο που ήταν αρχικά (απόχρωση ιοντικού υγρού) μεταβαλλόταν σε πορτοκαλί, καφέ και μαύρο. Η αλλαγή στο χρώμα υποδεικνύει κάποια μεταβολή-αλλοίωση των μιγμάτων, όπως οξειδωση. Ταυτόχρονα με τη μεταβολή του χρώματος, τα μίγματα γίνονταν ολοένα και περισσότερο ιξώδη όπου στο τέλος η μορφή έμοιαζε με ζελέ.

Τα παραπάνω φαινόμενα καθιστούσαν αδύνατο τον οπτικό προσδιορισμό περίσσειας ποσότητας στερεού, αλλά και όταν φαινόταν κάποιοι κόκκοι, ήταν ιδιαίτερα δύσκολος ο διαχωρισμός με φυγοκέντρηση για τη λήψη υγρού δείγματος, εξαιτίας του υψηλού ιξώδους. Η ασταθής συμπεριφορά αυτή των μιγμάτων μειώνει την αξιοπιστία των πειραμάτων και μετρήσεων. Στους Πίνακες Β-1 και Β-2 παρουσιάζονται οι διαλυτότητες που προσδιορίστηκαν και πληρούν τα κριτήρια της επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας.

**Πίνακας Β - 1.** Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα,  $x$ , του φερουλικού (FA) και του σιναπικού οξέος (SA) στα μελετώμενα ιοντικά υγρά, στους 303.1 K και πίεση  $p=1$  bar.

Ιοντικό υγρό	Διαλυτότητα, $x$	
	FA	SA
bmimPF <sub>6</sub>	0.016	0.009
omimPF <sub>6</sub>	0.014	0.010
bmimBF <sub>4</sub>	0.19	0.12
omimBF <sub>4</sub>	0.12	0.051
bmimTF <sub>2</sub> N	0.002	0.0044
bmimTFO	0.17	0.015

**Πίνακας Β - 2.** Τιμές διαλυτότητας σε γραμμομοριακό κλάσμα,  $x$ , του σιναπικού οξέος (SA) στα μελετώμενα ιοντικά υγρά, στους 307.9 K και πίεση  $p=1$  bar.

Ιοντικό υγρό	Διαλυτότητα, $x$
	SA
omimPF <sub>6</sub>	0.015
bmimBF <sub>4</sub>	0.13
omimBF <sub>4</sub>	0.053
bmimTF <sub>2</sub> N	0.0045
bmimTFO	0.025

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σειρά διαλυτότητας των ιοντικών υγρών για τα δύο οξέα.

**Φερουλικό οξύ:**

bmimBF<sub>4</sub> > bmimTFO > omimBF<sub>4</sub> > bmimPF<sub>6</sub> > omimPF<sub>6</sub> > bmimTF<sub>2</sub>N

**Σιναπικό οξύ:**

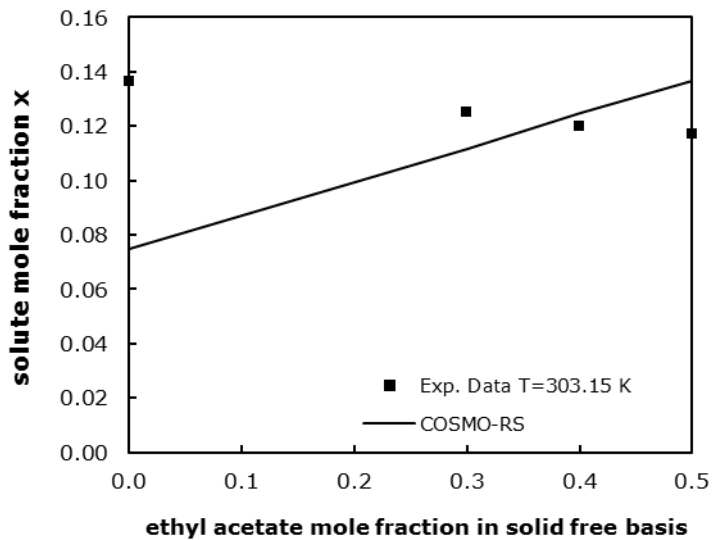
$\text{bmimBF}_4 > \text{omimBF}_4 > \text{bmimTFO} > \text{omimPF}_6 > \text{bmimPF}_6 > \text{bmimTF}_2\text{N}$

Παρατηρείται ότι η σειρά διαλυτών του σιναπικού οξέος είναι η ίδια με αυτή του καφεϊκού, ενώ η σειρά του φερουλικού είναι ίδια με του π-κουμαρικού, με μόνη διαφορά τη σχετική σειρά μεταξύ των ιοντικών υγρών  $\text{bmimPF}_6$  και  $\text{omimPF}_6$ . Γενικά επιβεβαιώνεται ότι στην περίπτωση των οξέων παραγώγων του κινναμικού οξέος το ιοντικό υγρό  $\text{bmimBF}_4$  αποτελεί τον καλύτερο διαλύτη.

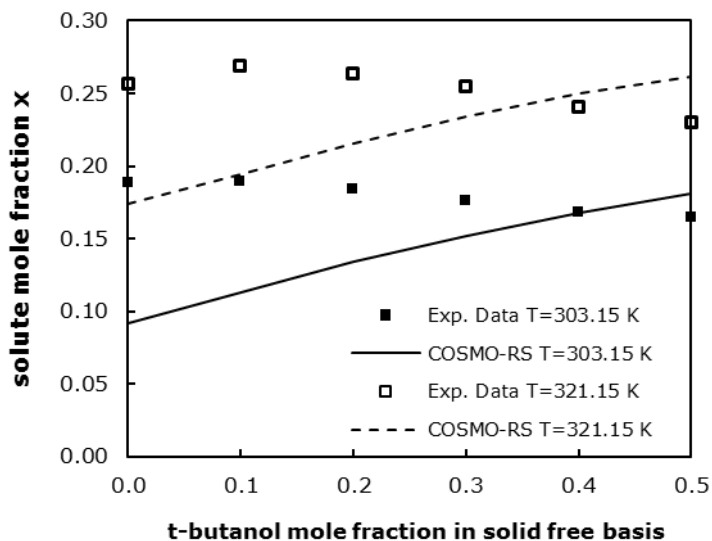
**ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ  
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΣΕ ΔΥΑΔΙΚΑ  
ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ & ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ  
ΔΙΑΛΥΤΩΝ**



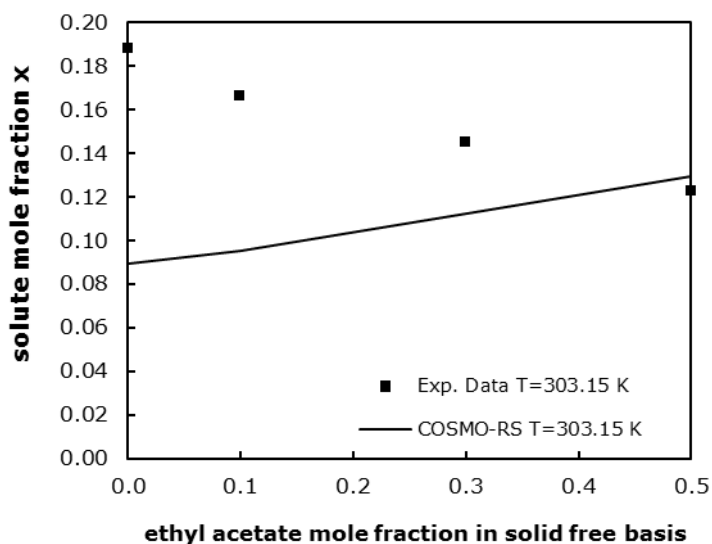
Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πρόβλεψης με το μοντέλο COSMO-RS των διαλυτοτήτων των εστέρων στα διάφορα δυαδικά μίγματα διαλυτών ιοντικών υγρών και οργανικών διαλυτών. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 7.4.4.4, το μοντέλο COSMO-RS υπερεκτιμά συστηματικά την επίδραση του οργανικού διαλύτη στο μίγμα, προβλέποντας πάντα μία θετική συνεργιστική επίδραση, που οφείλεται σε ένα βαθμό στην υπερεκτίμηση της διαλυτότητας των κινναμικών εστέρων στον οργανικό διαλύτη. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται υπό μορφή διαγραμμάτων διαλυτότητας συναρτήσει της σύστασης του εκάστοτε οργανικού διαλύτη στο μίγμα των διαλυτών (solid free basis).



**Διάγραμμα Γ- 1.** Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μοριακό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{bmimBF}_4$ /οξικού αιθυλεστέρα.

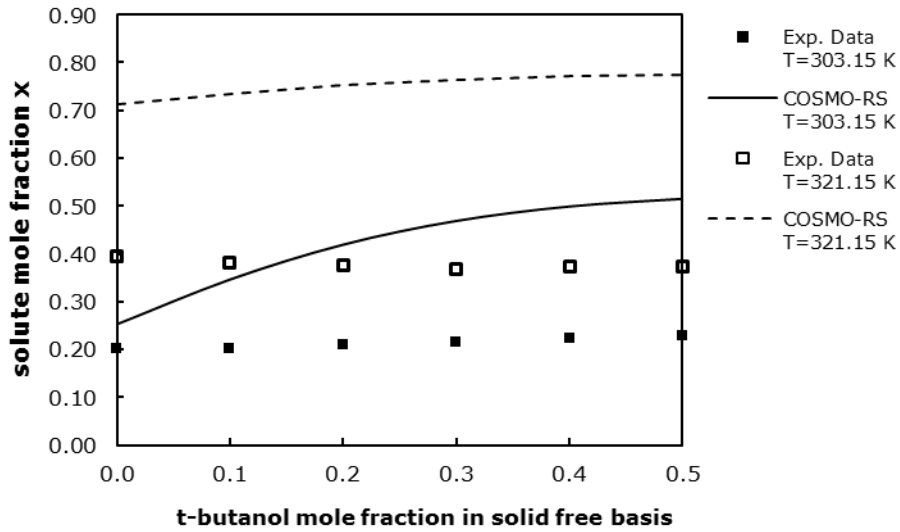


**Διάγραμμα Γ- 2.** Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μοριακό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{omimBF}_4$ /τριτοταγούς βουτανόλης.

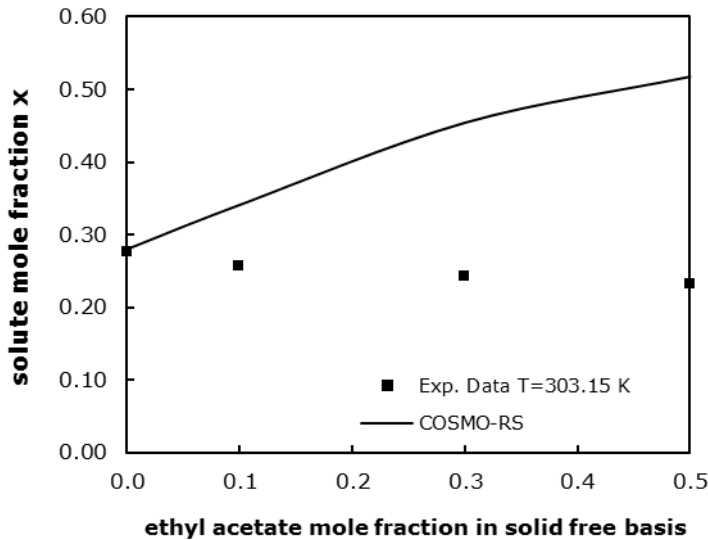


**Διάγραμμα Γ- 3.** Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μοριακό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του π-κουμαρικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{omimBF}_4$ /οξικού αιθυλεστέρα.

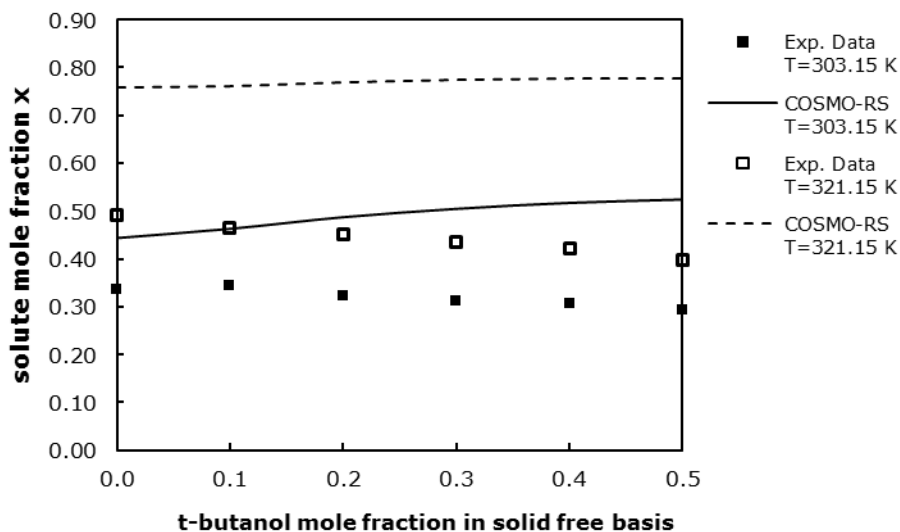




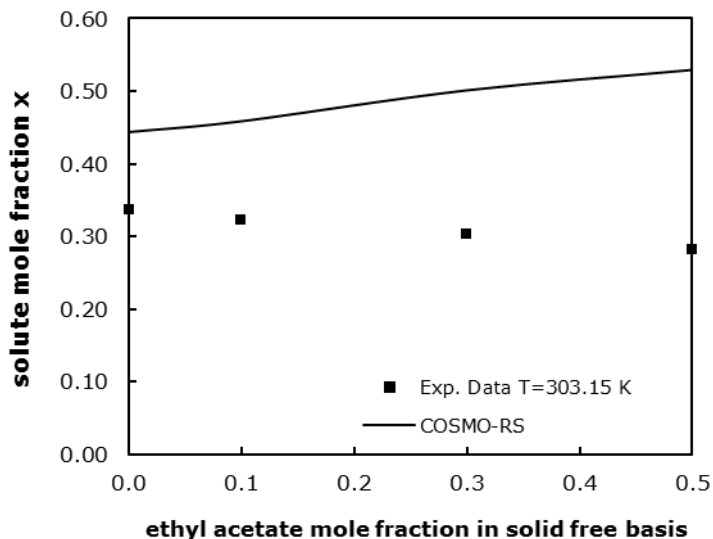
**Διάγραμμα Γ- 4.** Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μοριακό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του φερούλικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{bmimPF}_6$ /τριτοπαγούς βουτανόλης.



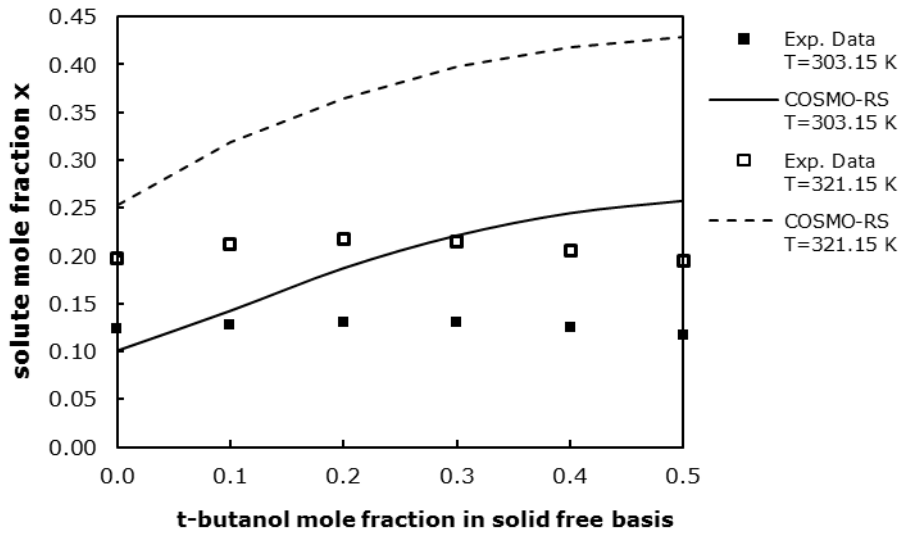
**Διάγραμμα Γ- 5.** Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μοριακό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του φερούλικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{bmimBF}_4$ /οξικού αιθυλεστέρα.



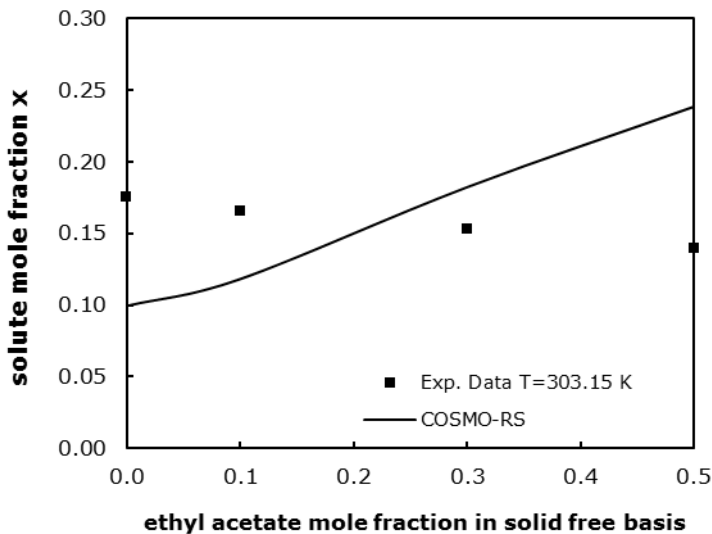
**Διάγραμμα Γ- 6.** Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μοριακό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του φερούλικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών οπιμBF<sub>4</sub>/τριτοταγούς βουτανόλης.



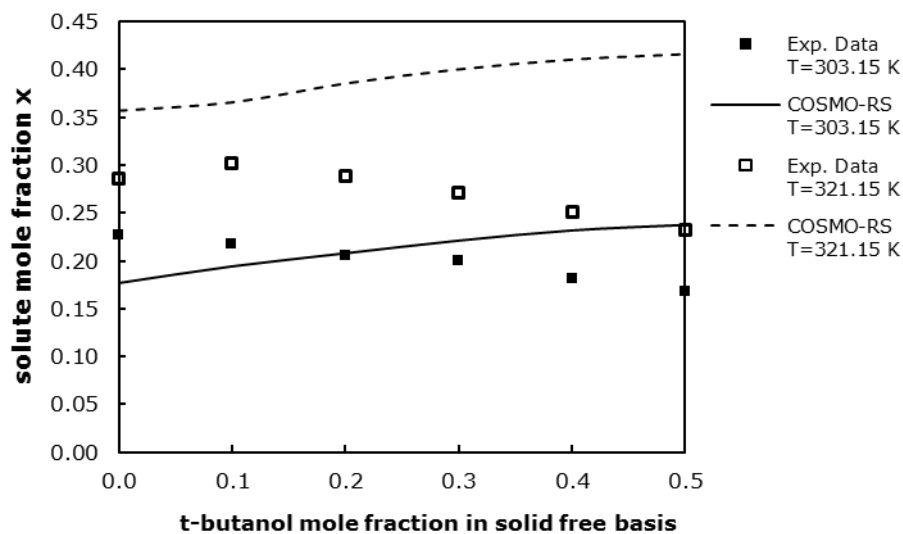
**Διάγραμμα Γ- 7.** Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μοριακό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του φερούλικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών οπιμBF<sub>4</sub>/οξικού αιθυλεστέρα.



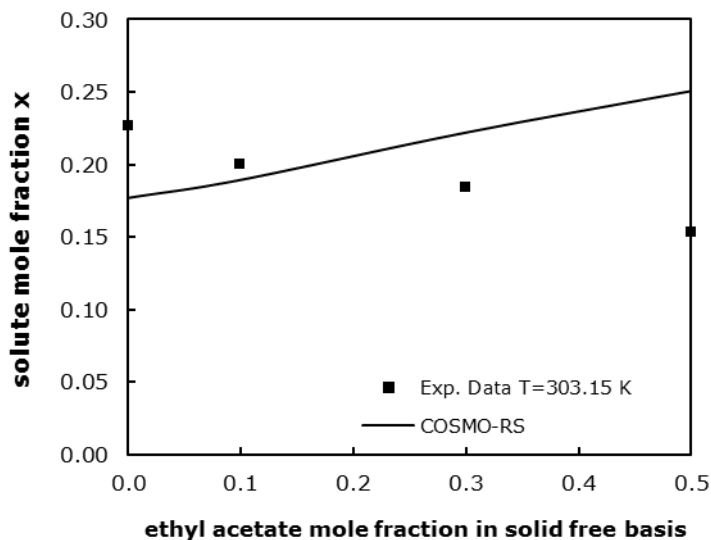
**Διάγραμμα Γ- 8.** Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μοριακό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{bimPF}_6$ /τριτοπαγούς βουτανόλης.



**Διάγραμμα Γ- 9.** Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μοριακό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{bimBF}_4$ /οξικού αιθυλεστέρα.



**Διάγραμμα Γ-10.** Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μοριακό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{omimBF}_4$ /τριτοταγούς βουτανόλης.



**Διάγραμμα Γ-11.** Πειραματικές και προβλεπόμενες με το μοντέλο COSMO-RS διαλυτότητες σε μοριακό κλάσμα,  $x$ , του μεθυλεστέρα του σιναπικού οξέος στο δυαδικό μίγμα διαλυτών  $\text{omimBF}_4$ /οξικού αιθυλεστέρα.

**ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ – ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ**



---

## Δημοσίευση Ι

Journal: Fluid Phase Equilibria

Volume: 284

Year: 2009

Pages: 99-105

Title: Prediction of phase equilibrium in mixtures containing ionic liquids using UNIFAC

Authors: Efthimia I. Alevizou, Georgia D. Pappa, Epaminondas C. Voutsas

### **Abstract**

The UNIFAC model is extended to mixtures of ionic liquids consisting of the imidazolium cation and the hexafluorophosphate anion with alkanes, cycloalkanes, alcohols and water. Two new main groups, the imidazolium and the hexafluorophosphate groups, are introduced in UNIFAC. The required group interaction parameters between these groups and the existing UNIFAC main groups, CH<sub>2</sub>, OH and H<sub>2</sub>O, are determined by fitting binary liquid-liquid equilibrium and infinite dilution activity coefficient experimental data. The predictive capability of the extended UNIFAC model is examined against experimental data for vapour-liquid equilibrium, liquid-liquid equilibrium and activity coefficients at infinite dilution of binary and ternary systems containing 1-alkyl-3-alkyl-imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids, alkanes, cycloalkanes, alcohols and water. The results indicate that UNIFAC is a reliable model for phase equilibrium predictions in mixtures containing this type of ionic liquids.

## Δημοσίευση II

Journal: The Journal of Chemical Thermodynamics

Volume: 62

Year: 2013

Pages: 69-78

Title: Solubilities of p-coumaric and caffeic acid in Ionic Liquids and Organic Solvents

Authors: Efthimia I. Alevizou, Epaminondas C. Voutsas

### **Abstract**

The solubilities of two cinnamic acid derivatives, namely p-coumaric acid and caffeic acid, in six 1-alkyl-3-methyl imidazolium based ionic liquids composed of the  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{TFO}^-$  and  $\text{TF}_2\text{N}^-$  anions, and in two organic solvents, t-pentanol and ethyl acetate, have been measured at the temperature range of about (303 to 317) K. The p-coumaric acid was found to be more soluble than caffeic acid in all studied solvents. Higher solubilities of both acids were observed in the ionic liquids composed of the  $\text{BF}_4^-$ , and  $\text{TFO}^-$  anions. The increase of the alkyl chain length on the cation invokes a decrease in solubility in the case of hydrophilic ionic liquids composed of  $\text{BF}_4^-$  anion, while in the case of hydrophobic ones composed of  $\text{PF}_6^-$  anion an increase in the solubility is observed. Between the two organic solvents t-pentanol is better solvent than ethyl acetate for both acids. Moreover, using the van't Hoff equations the apparent Gibbs energy, enthalpy, and entropy of solution were calculated. Finally, successful correlation of the experimental data was achieved with the UNIQUAC and the NRTL activity coefficient models, while poor predictions of the solubility of the two acids in the organic solvents were obtained with two UNIFAC models.



## Δημοσίευση III

Journal: Fluid Phase Equilibria

Volume: 369

Year: 2014

Pages: 55-67

Title: Evaluation of COSMO-RS model in binary and ternary mixtures of natural antioxidants, ionic liquids and organic solvents

Authors: Efthimia I. Alevizou, Epaminondas C. Voutsas

### **Abstract**

Cinnamic acid derivatives are natural antioxidants with increasing interest and application trend by the food, pharmaceutical and cosmetics industries, which create a wide research area for the design of physical and chemical processes where these compounds are involved. Solvent selection is a very important design parameter for optimization efficiency of such processes. Ionic liquids constitute a group of solvents that can serve as alternative to the commonly used volatile organic solvents. Solubilities of cinnamic acid derivatives in imidazolium based ionic liquids, in organic solvents and in binary solvent mixtures composed of an ionic liquid and an organic solvent have been experimentally determined recently in our laboratory, but their limited number is inadequate for design purposes. The time-consuming experiments combined with the huge number of diverse ionic liquids, make the existence of thermodynamic predictive models of paramount importance. CONductor-like Screening MOdel for Real Solvents (COSMO-RS) is a unique tool with quantum chemical background that enables solubility predictions and is unrestricted to nature of substances or availability of experimental data.

The aim of this work is to evaluate the accuracy of the COSMO-RS model in solubility predictions of cinnamic acid derivatives in ionic liquids, organic solvents and in binary solvents composed of an ionic liquid and an organic solvent. The privileged capability of the model for quantification of the three types of molecular interactions (misfit, hydrogen bonding and van der Waals) along with the corresponding excess enthalpies have been utilized for the analysis of the governing energy interactions that determine solubility. Even though in some cases COSMO-RS predictions show significant deviations from the experimental data, in most cases they are qualitatively consistent with them, indicating that COSMO-RS is a suitable model for a priori solvent screening. Finally, the UNIFAC model has been applied for the case of solubilities in organic solvents just for comparison purposes.

## **ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΑ & ΔΙΕΘΝΗ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ**

### **7<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής**

3-5 Ιουνίου, 2009, Πάτρα, Ελλάδα (*προφορική παρουσίαση*)

Ε.Ι. Αλεβιζου, Γ. Παππά, Ε. Βουτσάς.

*Επέκταση του μοντέλου UNIFAC στην πρόρρηση ισορροπίας φάσεων μιγμάτων με ιοντικά υγρά.*

### **CHISA 2010 – 19<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering, 7<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering ECCE-7**

August 28<sup>th</sup> – September 1<sup>st</sup>, 2010, Prague, Czech Republic (*poster presentation*)

Efthimia Alevizou, Epaminondas Voutsas.

*Solubility of Cinnamic Acid Derivatives in Ionic Liquids: Experimental measurements and Thermodynamic Modeling.*

### **25<sup>th</sup> European Symposium on Applied Thermodynamics**

June 24<sup>th</sup> – 27<sup>th</sup>, 2011, St. Petersburg, Russia (*oral presentation*).

Efthimia Alevizou, Epaminondas Voutsas.

*Solubility of Cinnamic Acid Derivatives in Ionic Liquids: Experimental measurements and Thermodynamic Modeling.*

### **19<sup>th</sup> European Conference on Thermophysical Properties**

August 28<sup>th</sup> – September 1<sup>st</sup>, 2011, Thessaloniki, Greece (*poster presentation*).

Efthimia Alevizou, Epaminondas Voutsas.

*Measurements and Modeling of Antioxidants' Solubility in Ionic Liquids.*

### **26<sup>th</sup> European Symposium on Applied Thermodynamics**

October 7<sup>th</sup> – 10<sup>th</sup>, 2012, Potsdam, Germany (*poster presentation*)

Efthimia Alevizou, Kostis Magoulas, Epaminondas Voutsas.

*Phase Equilibrium Predictions in Ionic Liquids Mixtures with UNIFAC and COSMO-RS.*