

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Александра Н. Димитријевић

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

докторска дисертација

Београд, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Aleksandra N. Dimitrijević

**EVALUATION OF N,N'-DIALKYL-
IMIDAZOLIUM IONIC-LIQUID-BASED
AQUEOUS BIPHASIC SYSTEMS AND
THEIR APPLICATION FOR ORGANIC
POLLUTANTS EXTRACTION**

doctoral dissertation

Belgrade, 2017

Ментори:

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

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

Чланови комисије:

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

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

3. др Биљана Шљукић-Паунковић, доцент
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

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

Датум одбране:

Ова докторска дисертација је урађена у Лабораторији за физику, Института за нуклеарне науке “Винча” под заједничким менторством **др Татјане Тртић-Петровић**, научног саветника у ИИН “Винча” која је предложила тему и руководила радом и **проф. др Љубише Игњатовића**, ванредног професора на Факултету за физичку хемију. Рад је урађен у оквиру истраживања на пројекту “Физика и хемија са јонским сноповима” (бр. пројекта III 45006) који финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

З а х в а л н и ц а

Најпре желим да упутим најискренију захвалност својој менторки, **др Татјани Тртић-Петровић**, за посвећеност, безрезервну помоћ и подршку у сваком аспекту током израде докторске дисертације. Хвала за огромно поверење и разумевање које ми указује од самог почетка истраживачког рада и што увек подржава моју иницијативност и предлоге чиме је највише допринела мом развоју као научника. Велико ми је задовољство и част што сам део њене истраживачке групе.

Најсрдачније захваљујем и ментору, **проф. др Љубиши Игњатовићу** на труду и смерницама како током докторских студија тако и на огромној помоћи и сугестијама при изради тезе. Најлепше хвала и **проф. др Биљани Шљукић-Паунковић** са Факултета за физичку хемију на свим драгоценим сугестијама и оцени тезе.

Посебну захвалност дугујем **проф. др Слободану Гацурићу** и његовој групи са Катедре за аналитичку хемију из Новог Сада на огромној помоћи и на пријатној сарадњи захваљујући којој је квалитет ове докторске дисертације подигнут на знатно виши ниво. Значајан део експерименталних података је резултат сарадње са новосадским колегама. Огромно хвала **др Милану Вранешу**, **Небојши Зецу**, **Александру Тому**, **др Сањи Доџић** и **Снежани Паповић** на сарадњи и на несебичној помоћи коју су ми увек пружали.

Посебно бих захвалила својој колегеници и куми **Ани Јоцић** на пажљивом ишчитавању дисертације и драгоценим сугестијама, као и на искреном пријатељству које траје од самог почетка студија. Такође, захваљујем колеги **Николи Здолшеку** на сталној подршци током истраживања. Хвала обома на дружењу, сјајном тимском раду и што чине да атмосфера на послу и у канцеларији буде пријатнија и лепша сваког дана.

Без подстицаја, пружене љубави и искрене подршке чланова моје породице никако не бих успела да приведем крају овако велики и захтеван посао. Речима ми је тешко да изразим немерљиву захвалност својим родитељима, **Новици** и **Радици**, за све што су икада учинили за мене, што су позитивно утицали на мој животни пут и чврсто веровали у мене. Највеће хвала желим да упутим деки и баки, **Велину** и **Љубици**, који су својим безграничним поносом и вером у мене и моја настојања чинили да се увек осећам посебно. Браћи, **Дејану** и **Милошу**, се од срца захваљујем за безрезервну подршку коју ми увек пружају у сваком смислу. Волим вас највише и вама посвећујем овај докторат!

Александра

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

Резиме

Развој сепарационих метода према принципима зелене хемије обухвата дизајн, развој и имплементацију енергетски ефикасних процеса који ће се одвијати под амбијеталним условима уз употребу нетоксичних хемикалија. Већина сепарационих процеса који се користе у данашње време се одигравају на вишим температурама и притисцима (економски неисплативи) уз употребу велике количине токсичних хемикалија (еколошки штетни).

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

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

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

Након комплетно окарактерисаних ДВС на бази N,N'-диалкил-имидазолијум ЈТ са различитом дужином бочних алкил ланаца са бромидним анјоном урађене су DFT калкулације и МД симулације у циљу бољег разумевања експериментално добијених резултата и интеракције између анјона и катјона ЈТ. Добијени резултати су показали да се компјутерске методе успешно могу користити за предвиђање и селекцију ЈТ за формирање бифазних система. Испитана је и способност наведених ДВС да истовремено екстрахују хидрофобна (боја Родамин Б) и хидрофилна (боја Конго црвена) једињења из водених раствора, одређивањем екстракционих параметара (кофицијент екстракције, К и ефикасност екстракције, ЕЕ). Измерене су густине свих бромидних ЈТ као и наведених бинарних смеша у опсегу температура од (293.15 до 313.15)К и у целом опсегу молских удела. На основу измерених вредности густина су израчунати различити волуметријски параметри.

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

У даљем раду су проучавани системи {ЈТ + K₃PO₄ + H₂O} са ЈТ код којих су бочни алкил ланци на N1 и N3 позицији имидазолског прстена исте дужине, а анјонски део чине бромид или дицијанамид. Одређена је поларност (Камлет-Тафтови параметри) ЈТ са симетричним алкил ланцима, како би се добила шира слика о могућим интеракцијама ЈТ. Такође је урађена екстракција боја (Оранж 2 и Ремазол брилијантно плава Р) и ЕЕ прелази 99% у свим испитиваним системима. Од нарочитог значаја са аспекта зелене хемије је да ДВС {[bbim][DCA] + K₃PO₄ + H₂O} има изузетну способност екстракције уз употребу мале количине ЈТ и неорганске соли, тако да вода чини преко 80% удела у ДВС.

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

Научна област: Физичка Хемија

Ужа научна област: Сепарациона хемија, Заштита животне средине

УДК број:

Evaluation of N,N'-dialkyl-imidazolium ionic-liquid-based aqueous biphasic systems and their application for organic pollutants extraction

Abstract

The development of the separation methods according to green chemistry principles includes design, development and implementation of cost and energy effective processes that carry out under ambient conditions without toxic solvents. The most separation processes are performed at very high temperatures and pressures (economically unprofitable) and with the use toxic and volatile organic compounds (ecological harmful).

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

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

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

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

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

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

Next, the systems {IL + K_3PO_4 + H_2O } with ILs with symmetrical alkyl side chains at N1 and N3 position on imidazolium ring were investigated. The Kamlet-Taft parameters of polarity were also determined for these ILs with the aim to obtain better insight into the molecular interactions of ILs. The extraction of different dyes was also performed (Orange 2 and Remazol Brilliant Blue R) and the obtained EE is greater than 99% for all systems. The most promising IL from green chemistry aspect is ATPS {[bbim][DCA] + K_3PO_4 + water} considering that it achieved extraordinary extraction results with the use a very small amount of IL and inorganic salt, so that contains more than 80% of water in the mixture.

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

Scientific Field: Physical Chemistry

Scientific discipline: Separation Chemistry, Environmental Science

UDK number:

Списак коришћених скраћеница

ДВС	двофазни водени систем (енг. Aqueous two-phase system, ATPS)
ЈТ	јонска течност (енг. ionic liquid, IL)
RTIL	јонске течности течне на собној температури (енг. Room-temperature ionic liquid)
TSIL	јонске течности за специфичну употребу (енг. Task-specific ionic liquid)
[bmim] ⁺	1-бутил-3-метил-имидазолијум катјон
[beim] ⁺	1-бутил-3-етил-имидазолијум катјон
[bbim] ⁺	1-бутил-3-бутил-имидазолијум катјон
[emim] ⁺	1-етил-3-метил-имидазолијум катјон
[ееим] ⁺	1-етил-3-етил-имидазолијум катјон
[DCA] ⁻	дицијанамид
ДЕНА	N,N-диетил-4-нитроанилин
4НА	4-нитроанилин
[BF ₄] ⁻	тетрафлуороборат
[PF ₆] ⁻	хексафлуорофосфат
[NTf ₂] ⁻	бис(трифлуорометил-сулфонил) имид
[TFS] ⁻	трифлуорометансулфонат (скр. трифлат)
[HSO ₄] ⁻	хидрогенсулфат
[Ac] ⁻	ацетат
[CF ₃ CO ₂] ⁻	трифлуороацетат
ОП	оранж 2
РБ	родамин Б
КЦ	конго црвена
РБПР	ремазол брилијантно плава Р
Имид	имидаклоприд
Ацет	ацетамиприд
Лин	линурон
Теб	тебуфенозид
Сим	симазин

Садржај

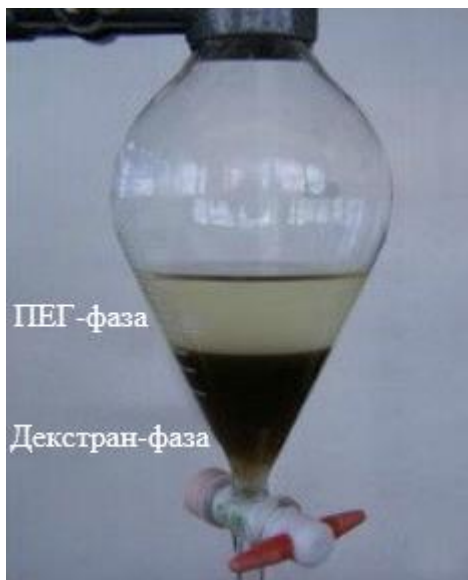
1. Увод	1
1.1. Двофазни водени системи	1
1.2. Јонске течности – опште особине и историјски преглед.....	2
1.3. Структура и физичко-хемијска својства ЈТ	4
1.4. Јонске течности на бази N,N'-диалкил-имидазолијум катјона.....	8
1.5. Поларност јонских течности	9
1.5.1. Солватохромни ефекти.....	11
1.5.2. Солватохромне боје као индикатори поларности.....	12
1.5.3. Емпиријске скале поларности	14
1.6. Примена јонских течности	17
1.7. Двофазни водени системи базирани на јонским течностима.....	20
1.7.1. Утицај соли на формирање бифазног система.....	21
1.7.2. Утицај јонске течности на формирање ДВС	23
1.7.3. Фазни дијаграми и везне линије.....	24
1.8. Екстракција и њени основни параметри	27
1.9. Органски загађивачи	28
1.9.1. Органске боје.....	29
1.9.2. Пестициди.....	32
1.10. Циљ рада.....	36
2. Експериментални део.....	37
2.1. Коришћене хемикалије и раствори.....	37
2.2. Процедуре и апаратуре	39
2.2.1. Синтеза јонских течности	39
2.2.2. Карактеризација синтетисаних јонских течности	40
2.3. Одређивање фазних дијаграма (бинодалне криве и везне линије).....	41
2.4. Екстракција испитиваних органских загађивача.....	42
2.5. Спектрофотометријско одређивање боја	42
2.6. Одређивање пестицида течном хроматографијом	43
2.7. Одређивање поларности јонских течности.....	44
2.8. Рачунарске симулације	44
3. Резултати и дискусија	46

3.1.	Одређивање течно-течне равнотеже ДВС на бази N,N'-диалкил-имидазолијумових ЈТ са различитим анјонима	46
3.2.	Испитивање низа јонских течности на бази N,N'-диалкил-имидазолијум бромида.....	53
3.2.1.	Одређивање волуметријских параметара синтетисаних ЈТ	54
3.2.2.	Карактеризација ДВС на бази 1-алкил-3-етил-имидазолијум бромида ...	58
3.2.3.	Рачунарске симулације интеракције ЈТ са молекулима воде	66
3.2.4.	Примена ДВС на бази новосинтетисаних ЈТ за екстракцију боја.....	68
3.3.	Симултана екстракција пестицида различитих поларности применом ДВС базираних на јонским течностима	71
3.3.1.	Одређивање течно-течне равнотеже ДВС	71
3.3.2.	Екстракција пестицида применом ДВС.....	74
3.3.3.	Рачунарске симулације екстракције пестицида	79
3.4.	Симетричне јонске течности - утицај на поларност, грађење ДВС и екстракцију изабраних боја	84
3.4.1.	Одређивање течно-течне равнотеже ДВС	84
3.4.2.	Примена ДВС новосинтетисаних ЈТ за екстракцију боја ОП и РБПР	88
3.4.3.	Поларност јонских течности.....	93
4.	Закључак	98
5.	Литература	104
6.	Прилози	115
	Прилог А- НМР идентификација синтетисаних ЈТ	115
	Прилог Б - ИР идентификација ЈТ	137
	Прилог В - Експерименталне вредности масених удела за ДВС базиране на јонским течностима	138
	Прилог Г- Одређивање волуметријских параметара N,N'-диалкил- имидазолијум бромида.....	143
	Биографија кандидата	146
	Библиографија.....	147
	Изјава о ауторству	149
	Изјава о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада	150
	Изјава о коришћењу	151

1. Увод

1.1. Двофазни водени системи

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



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

Двофазни водени системи на бази полимера поседују значајне предности у поређењу са класичним (вода – органски растварач) системима за екстракцију првенствено због неиспарљивих и биокомпатибилних полимера, као и фаза са високим процентом воде које представљају знатно бенигнију средину за сепарацију биолошки активних једињења. ДВС имају значајно нижи међуфазни напон ($0.0001 - 0.1 \text{ dyn cm}^{-1}$) у поређењу са класичним екстракционим системима ($1 - 20 \text{ dyn cm}^{-1}$). Последица ниског међуфазног напона је велика контактна површина између водених фаза чиме се значајно повећава ефикасност преноса масе. Такође, познато је да полимери стабилизују структуру протеина, ензима и других биоструктура, што позитивно утиче на њихову биолошку активност [5].

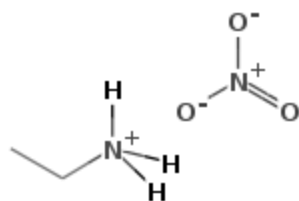
Албертсон је први увидео наведене предности и потенцијал ДВС за сепарацију различитих биолошких материјала, и од тада се ови системи проучавају и развијају константно преко педесет година, а број научних радова у овој области прелази неколико хиљада. ДВС су током неколико деценија постали моћно средство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

1.2. Јонске течности – опште особине и историјски преглед

Јонске течности су соли са значајно нижом температуром топљења (обично испод $100 \text{ }^\circ\text{C}$) од класичних неорганских соли [11, 12]. Истраживања, нарочито у области сепарационе хемије, су највише усмерена на ЈТ које су течне на собној температури (енг. Room-temperature ionic liquids, скр. RTIL). ЈТ се

састоје од великог, несиметричног органског катјона и органског или неорганског анјона. Комбинацијом различитих катјона и анјона теоријски је могуће добити 10^{18} ЈТ што их сврстава у најбројнију класу хемијских једињења [13, 14]. ЈТ су током последњих двадесет година постале предмет научног интересовања због низа предности у односу на класичне органске раствараче који су најчешће токсични, запаљиви и испарљиви, а присутни су у великом броју индустријских процеса. ЈТ карактеришу јединствена својства као што су занемарљив напон паре [15], незапаљивост [16], велика хемијска и термална стабилност [17], висока проводљивост [17,18], велики топлотни капацитет [19], мања токсичност [20] и подесива хемијска структура и физичке особине [21]. Разумевање унутрашње структуре ЈТ, као и интеракција ЈТ са водом и раствором на молекулском нивоу је веома битно за дизајнирање ЈТ са одговарајућим карактеристикама и за специфичну употребу (енг. Task-specific ionic liquids, скр. TSIL). Хемијска структура ЈТ одређује природу интрамолекулских и интермолекулских интеракција што је кључно за разумевање њихових физичко-хемијских својства, као и за њихову примену.

Прву ЈТ, етиламонијум нитрат (слика 2) са тачком топљења $12\text{ }^{\circ}\text{C}$, је синтетисао руско/немачки научник Волден (Walden) 1914. године [22]. Ово једињење није нашло примену у то време, међутим услед своје једноставне структуре и предвидљивог понашања данас се често користи у истраживањима интеракција бинарних смеша [23]. Било је потребно још две деценије да би научници схватили могућности и потенцијал ЈТ. Група научника предвођена Френком Харлијем (Frank Hurley) и Томом Виром (Tom Wier) је 1948. године синтетисала ЈТ тзв. прве генерације мешањем и лаганим загревањем праха алкилпиридинијум-хлорида са алуминијум-хлоридом [24]. Катјонски део ЈТ прве генерације састојао се углавном од деривата диалкилимидазолијума или алкилпиридинијума, а анјонски део од хлороалумината и других деривата халогена. Због електрохемијске стабилности ова генерација ЈТ је највећу пажњу привукла са аспекта електрохемије, а првенствено је испитивана за електродепозицију метала у неводеним растворима [24, 25]. Главни недостатак хлороалуминатних ЈТ је хемијска нестабилност, токсичност и хигроскопност због чега се примењују искључиво у атмосфери инертног гаса.



Слика 2. Хемијска структура првосинтетисане ЈТ- етиламонијум нитрата

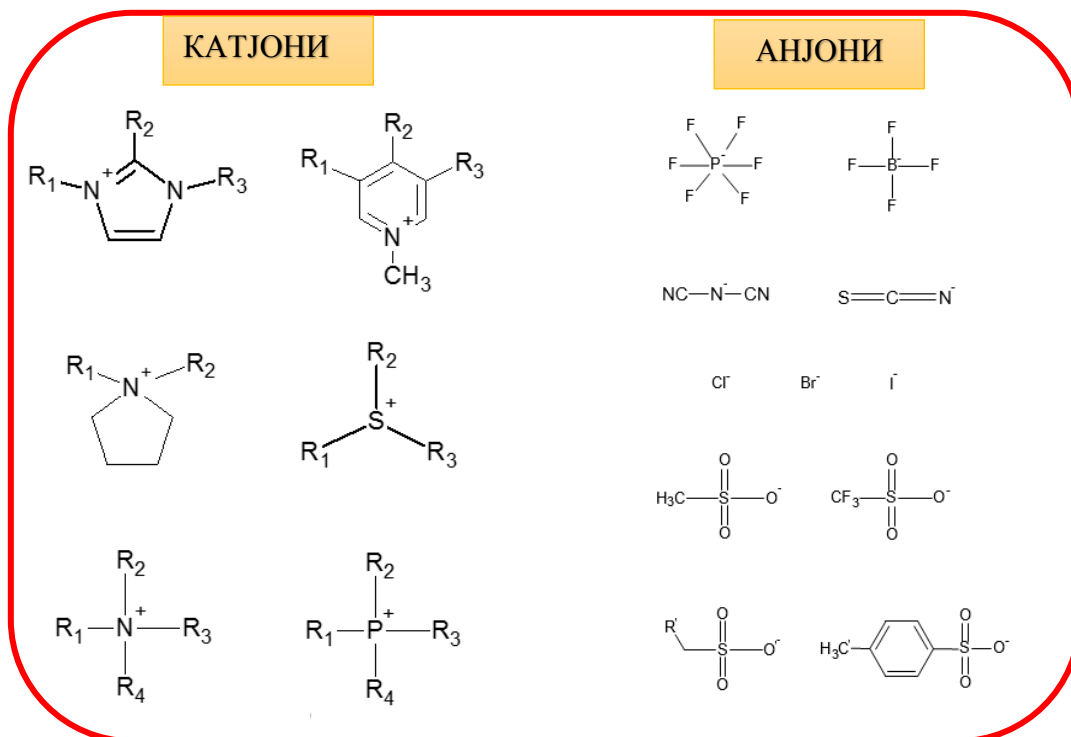
Због недостатака ЈТ прве генерације почетком деведесетих година 20. века започела су истраживања у циљу развоја тзв. друге генерације ЈТ како би се хлороалуминати заменили неким мање реактивним ањонима. Вилкс (Wilkes) и сарадници су 1992. године синтетисали прве алкилимидазолијум ЈТ стабилне у води и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

Циљ развоја треће генерације ЈТ је смањење њихове токсичности увођењем биодеградабилних и биолошки активних компоненти. Као ањони се користе шећери, аминокиселине, алкилсулфати и алкилфосфати, а као катјони биоактивна једињења као што је холин. Примена ЈТ треће генерације је проширена на истраживања у области медицине, фармације, фитофармације, итд.[28–30].

1.3. Структура и физичко-хемијска својства ЈТ

Јонске течности се састоје од великих органских катјона ниског степена симетрије. Катјонски део јонских течности обично чине органски хетеронуклеарни јони са позитивно наелектрисаним атомом азота, фосфора или сумпора (слика 3). До сада описане ЈТ, садрже супституисане *амонијум*, *фосфонијум*, *сулфонијум*, *имидазолијум*, *пиридијум*, *пирролидинијум*,

оксазолијум или пиразолијум катјоне. Анјони који улазе у састав јонских течности могу бити неоргански и органски и представљени су на слици 3. Најчешће испитиване ЈТ до сада су са 1,3-диалкил-имидазолијум катјоном, првенствено због лакоће подешавања њихових особина мењањем дужине бочних алкил ланаца током синтезе и комбиновањем са адекватним анјоном.



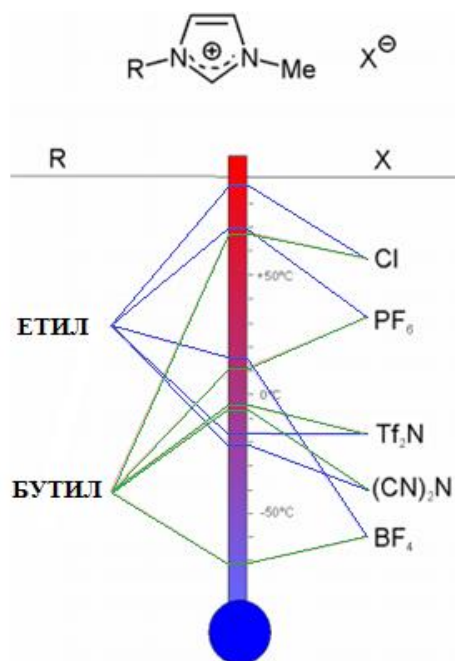
Слика 3. Најчешће структуре катјонског и анјонског дела јонске течности

Физичко-хемијска својства ЈТ зависе од природе њихових конституената односно од врсте катјона и анјона [31]. Резултати истраживања показују да су за хемијска својства и реактивност најчешће одговорни катјони, док су за физичке карактеристике одговорни анјони [32]. Варирање бочних низова на катјонима и могућност комбиновања са различитим анјонима пружају могућност синтезе ЈТ дизајниране структуре са одговарајућим карактеристикама. Мале структурне промене анјона и катјона омогућавају фина подешавања физичко-хемијских особина што је једна од најзначајнијих предности ЈТ као растварача и из тог разлога се још називају и дизајнираним растварачима.

Густина ЈТ зависи од величине прстена катјона, дужине алкил групе, симетрије јона и јачине интеракција између катјона и анјона, и креће се у интервалу између 1.0 до 2.3 g cm⁻³. Порастом величине катјона као и његове

симетрије расте густина ЈТ, док повећање дужине алкил ланца има супротан ефекат [32-35]. Са порастом величине ањона у ЈТ са истим катјоном, густина опада у низу $[Cl]^- > [BF_4]^- > [C_2SO_4]^- > [PF_6]^- > [Tf_2N]^-$.

Тачка топљења је једна од најбитнијих карактеристика ЈТ која их чини посебном класом соли. У директној је вези са јачином кристалне решетке која зависи од симетрије катјона и ањона, њихове интеракције и конформационе слободе [36-39]. Високи степен асиметричности и велика волуминозност јона (првенствено катјона) који чине ЈТ онемогућавају њихово густо паковање и образовање кристалне структуре. Према томе, мала симетрија катјона, слабе интермолекулске интеракције као и добра расподела наелектрисања имидазолијумовог катјона условљавају ниже вредности тачке топљења ЈТ (193.15 - 573.15 К) и течно агрегатно стање на собној температури [41]. На слици 4 је приказан утицај ањона ЈТ и дужине алкил ланца на N1 позицији имидазолијумовог прстена на тачку топљења ЈТ. Највише тачке топљења имају ЈТ са халогеним ањоном, док је она знатно нижа у случају већих ањона као што су $[BF_4]$ и $[PF_6]$. Такође ЈТ са дужим бочним алкил ланцем имају ниже тачке топљења у односу на ЈТ са краћим бочним алкил ланцем.



Слика 4. Тачке топљења изабраних јонских течности на бази имидазола

Експериментално одређивање вредности тачке топљења може да представља проблем пошто је већина ЈТ склона подхлађивању што отежава прецизно мерење. „Стакласти прелаз“ који се јавља на далеко нижим температурама од праве тачке топљења ЈТ доводи до грешака при мерењу овог параметра. Из тог разлога се за ЈТ код којих је немогуће или веома тешко прецизно утврдити тачку топљења одређује температура стакластог прелаза [42].

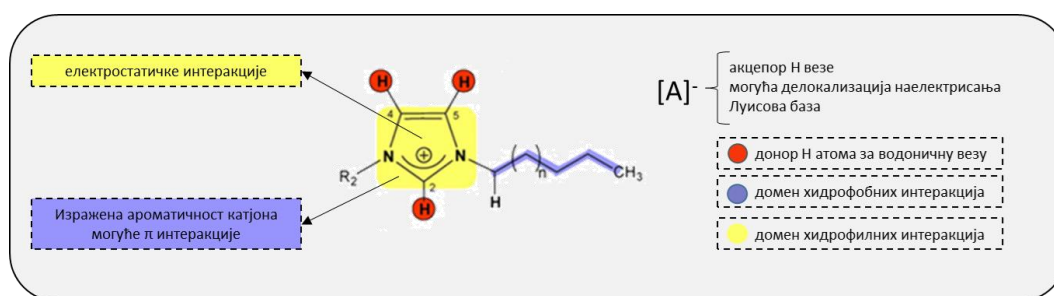
Вискозност. Јонске течности су карактеристичне и по својој вискозности, које на собној температури ($T = 298.15 \text{ K}$) имају вредности од 0.01 до $0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, што је много више у поређењу са водом ($0.89 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) и већином органских растварача. На вискозност утичу Ван дер Валсове интеракције и водоничне везе односно природа катјона и анјона ЈТ. За најчешће коришћене анјоне вискозност се смањује у низу: $[\text{I}]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{CF}_3\text{CO}_2]^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Такође, повећање дужине бочног алкил ланца катјона доводи до повећања вискозности ЈТ [43]. На вискозност у великој мери утиче и присуство нечистоћа као нпр. трагови воде који значајно смањују вискозност ЈТ [33]. Последице високих вискозности ЈТ су смањење брзине органских реакција, као и смањење брзине дифузије редокс врста у електрохемијским процесима у којима се ЈТ користе као електролити. У циљу смањења вискозности, бројна истраживања су усмерена ка испитивању смеша ЈТ са различитим растварачима у којима су вредности вискозности значајно смањене.

Електрична проводљивост. Транспортна својства ЈТ имају важну улогу у хемијским процесима као што су електрохемијски процеси и течна-течна екстракција [33, 43]. Обзиром на јонску структуру, очекивало би се да јонске течности поседују велику електричну проводљивост. Међутим, она је знатно нижа од проводљивости водених електролита, али је виша у односу на растворе соли у органским растварачима. Електрична проводљивост јонских течности опада са повећањем величине анјона и налази се у опсегу од $1 - 18 \text{ mS cm}^{-1}$ на собној температури (проводљивост 0.1 M KCl је 13 mS cm^{-1} на собној температури). Чак и на вишим температурама проводљивост је много нижа у односу на уобичајене водене растворе електролита. Додатком молекулских растварача у ЈТ побољшава се електрична проводљивост [45].

Растворљивост. Растворљивост јонских течности у води или у органским растварачима зависи од диелектричне константе растварача, али и од анјона који улази у састав јонске течности. Већина ЈТ се у потпуности меша са растварачима који имају диелектричну константу $\epsilon > 6$ [33]. Интеракције између два молекула растварача зависе од њихове поларности.

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

На основу хемијске структуре ЈТ на бази N,N'-диалкил-имидазолијум катјона (слика 5) види се да се катјон састоји од поларне главе (прстена) која представља домен хидрофилних интеракција и неполарног репа (бочни алкил ланци) чија је дужина битан фактор који одређује хидрофобни карактер ЈТ. Такође, јединствена својства имидазолијумових ЈТ су заснована на електронској структури ароматичног прстена (слика 5), која садржи делокализовани π -електронски облак између атома N1, C2 и N3, двоструку везу између C4 и C5 атома на супротној страни прстена, као и слабу делокализацију у централном региону имидазоловог прстена [46].



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

Атоми водоника везани за C2, C4 и C5 угљеникове атоме поседују идентично наелектрисање. Међутим, угљеников атом C2 услед индуктивног ефекта је парцијално позитивно наелектрисан чиме надокнађује мањак електрона из суседних C-N веза, док су C4 и C5 практично неутрални тј. немају парцијално наелектрисање. Резултат овакве структуре је већа киселост атома водоника на C2 позицији који се понаша као донос протона при грађењу водоничне везе, што је

експериментално потврђено и веома је значајно за разумевање својстава имидазолијумових ЈТ [46-48].

Код ЈТ са истим анјоном, а различитим супституентима на позицији N1 и N2 имидазолијум катјона, утврђено је да се са повећањем дужине алкил ланаца густина ЈТ смањује. Увођењем трећег алкил супституента у положају C2, редукује се јачина водоничне везе између катјона и анјона ЈТ што такође доводи до смањења густине ЈТ. За исти катјон, густина се повећава са повећањем молекулске масе анјона [50]. Електрична проводљивост је пропорционална величини наелектрисања јона ЈТ. Што су димензије катјона веће, ЈТ је вискознија, услед повећаних међумолекулских Ван дер Валсових интеракција. Већи и дужи алкил ланац на имидазоловом прстену смањује ротациону слободу кретања молекула, што доводи до веће вискозности и мање јонске проводљивости [51]. Више вредности електричне проводљивости јонских течности са незасићеним супституентима последица је њихове планарне структуре која омогућава релативно мање треће међу молекулима па је вискозност мања, а проводљивост већа [52].

1.5. Поларност јонских течности

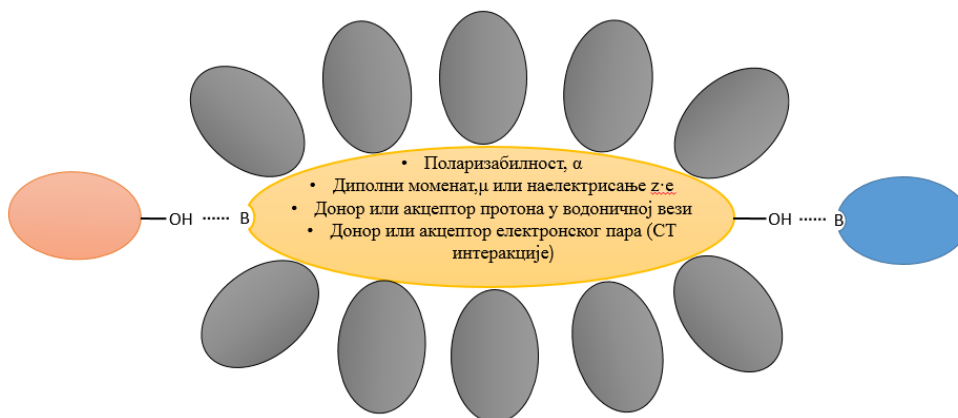
Појам поларности у хемији се обично користи да би се објаснио ефекат растварача на молекуле раствора у растворима. Међутим, питање је колико општеприхваћена дефиниција и упрошћен модел поларности могу да се примене када се типични молекулски растварач замени јонском течношћу као растварачем.

Поларност растварача се мери његовом способношћу да солватише молекуле или јоне раствора, односно поларност се дефинише као сума свих специфичних и неспецифичних интермолекулских интеракција између молекула раствора и растварача при чему се не узимају у обзир интеракције које доводе до хемијских промена раствора [53].

Уобичајено је да се због једноставности и лакшег разматрања интеракције између раствора и растварача на молекулском нивоу не узимају у обзир. Према *електростатичком моделу* полази се од претпоставке да су молекули раствора, сферног облика и да се налазе у растварачу кога карактеришу релативна пропустљивост, диполни моменат и индекс рефракције (макроскопски параметри

поларности). Међутим, овај приступ је веома поједностављен и занемарује чињеницу да растварач није без структуре, као и да његове честице могу интераговати како међусобно тако и са раствореном супстанцом. Ситуација се нарочито компликује код јонских течности које као растварачи могу интераговати са молекулима раствора на различите начине [54].

Солватација молекула раствора зависи и од његових физичкохемијских карактеристика јер поседује одређену поларизабилност, диполни моменат и наелектрисање, који су одговорни за неспецифичне растворак - растварач интеракције. Молекул раствора такође може бити протон донор или протон акцептор у водоничној вези, донор или акцептор електронског пара у координатно ковалентној вези или може интераговати преко трансфера наелектрисања. У високо уређеним растварачима као што је вода, могућа је и хидрофобна солватација. Интеракције растворак - растварач се могу поделити на неспецифичне и специфичне (слика 6).



Слика 6. Шематски приказ неспецифичних и специфичних интеракција између молекула раствора и растварача [53]

Неспецифичне интеракције су оне које не захтевају одређену геометрију ни стехиометрију молекула и у њих спадају: дипол - дипол, дипол (растворак) - индуковани дипол (растварач), индуковани дипол (растворак) - дипол (растварач), и дисперзионе интеракције. Термин специфичне интеракције карактеристичан је за асоцијацију молекула и формирање тзв. комплекса у добро дефинисаној стехиометрији и геометрији, у оквиру нормалних дужина веза и њихових углова.

У најважније специфичне интеракције спада грађење водоничне везе [53]. Међутим, приступ за одређивање поларности у коме би се узеле уобзир све специфичне и неспецифичне интеракције захтева превише компликоване методе и прорачуне, па би евентуално добијени теоријски изрази за квантитативно дефинисање поларности растварача преко класичних физичких величина били веома сложени и тешко употребљиви. Зато су уведене емпиријске скале за поларност растварача које су засноване на познатим и провереним реакцијама које зависе од растварача. Најчешће се користе солватохромне пробе или боје код којих се ефекат растварача одражава на њихов UV-VIS спектар што је веома практично као индикатор за праћење поларности растварача.

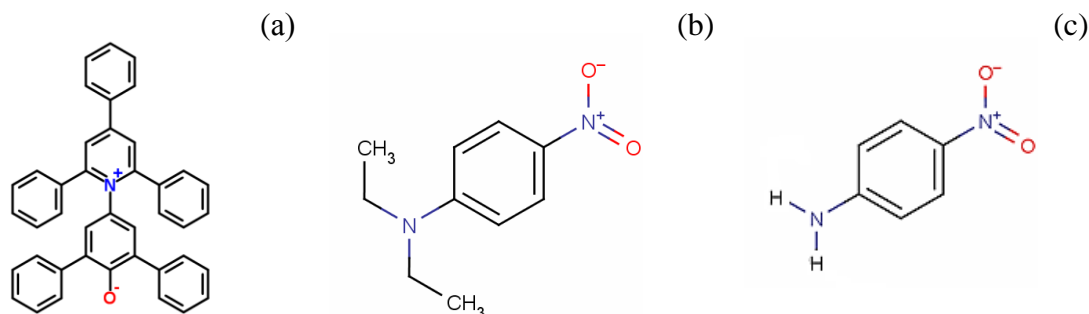
1.5.1. Солватохромни ефекти

Солватохромија је у општем смислу појам који дефинише утицај растварача на електронске апсорпционе и емисионе спектре молекула раствора. Солватохромни ефекат је последица различитих солватационих енергија електронских стања молекула између којих се електронски прелаз дешава, а манифестују се као промена положаја, интензитета и облика спектралних трака. С обзиром да су електронски нивои молекула раствора између којих се прелаз дешава (основни и побуђени) различите поларности, различито су подложни солватацији и стабилизацији. Нпр. поларније стање (већи диполни моменат) ће се стабилизovati у већој мери у поларнијем растварачу [54].

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

1.5.2. Солватохромне боје као индикатори поларности

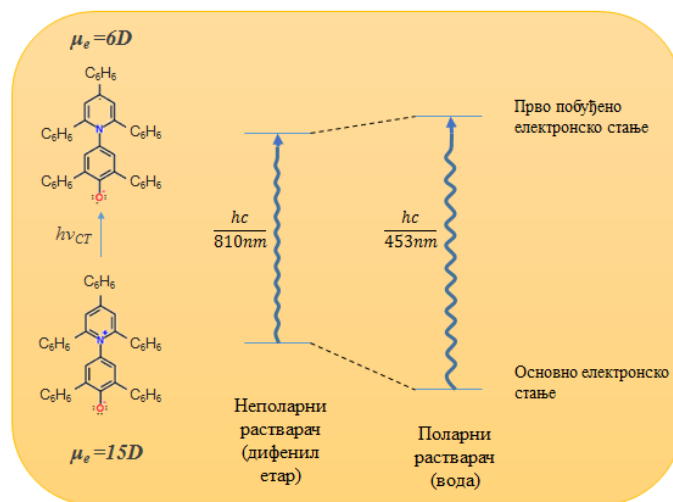
Солватохромне боје које се најчешће користе за одређивање поларности су: Рајхардова боја, N,N-диетил-4-нитроанилин, 4-нитроанилин (слика 7).



Слика 7. Молекулске структуре солватохромних боја: (a) Рајхардова боја, (b) N,N-диетил-4-нитроанилин и (c) 4-нитроанилин

Рајхардова боја позната и као бетаин 30 (2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридинијум-1-ил) фенолат) чија је структура приказана на слици 7a, има изражени негативни солватохромизам те је веома погодна за спектрофотометријско одређивање параметра поларности растварача. На основу електричних и структурних особина молекула бетаина 30, може се закључити : (a) да поседује велики перманентни диполни моменат ($\mu_D \sim 15D$) који је одговоран за дипол - дипол и дипол - индуковани дипол интеракције; (b) да има велики поларизабилни ароматични π електронски систем са 44 π електрона који индукује дисперзионе силе; (c) да кисеоник везан за прстен фенола може бити донор електронског пара (интерагује са молекулима растварача који могу примити електронски пар тзв. Луисове киселине) или акцептор протона (гради водоничну везу са протон донор растварачима). Позитивно наелектрисање на атому азота је делокализовано и стерски заклоњено тако да практично не може да има улогу акцептора електронског пара са растварачима донорима пара електрона [53]. Основно електронско стање бетаина 30 има значајно већи диполни моменат ($\mu_{os} \approx 15 D$) у односу на прво побуђено електронско стање ($\mu_{ps} \approx 6 D$) што значи да подлеже значајно већој стабилизацији са порастом поларности растварача у односу на побуђено стање које чак бива дестабилизовано (слика 8). Тако да у

серији растварача различите поларности долази до хипсохромног помераја траке интрамолекуларног електронтрансферског прелаза бетаина 30. С обзиром да енергија електрон-трансферског прелаза лежи у видљивој области спектра, ово омогућава примену Рајхардове боје за спектрофотометријско одређивање поларности растварача [52, 54].



Слика 8. Ефекат растварача на електронтрансферски прелаз бетаина 30 [53]

N,N-диетил-4-нитроанилин (ДЕНА) је органско једињење (слика 7(b)) које у структури има ароматични бензенев прстен који подлеже π - π^* електронским прелазима који су одговорни за неспецифичне интеракције, али не поседује ни једну протон донор групу [56]. На основу апсорпционог максимума ДЕНА (λ_{\max}) у испитиваном растварачу одређује се Камлет-Тафтов параметар π^* као мера диполарности/поларизабилности растварача.

4-нитроанилин (4НА) (слика 7(c)) је органско једињење структурно слично структури ДЕНА. Међутим, 4НА може интераговати са молекулима растварача преко амино групе на С1 позицији бензеновог прстена које имају улогу протон донора при грађењу водоничне везе. Услед те интеракције апсорпциони максимум подлеже батохромном померају што се примењује за одређивање протон-акцепторског својства растварача [57].

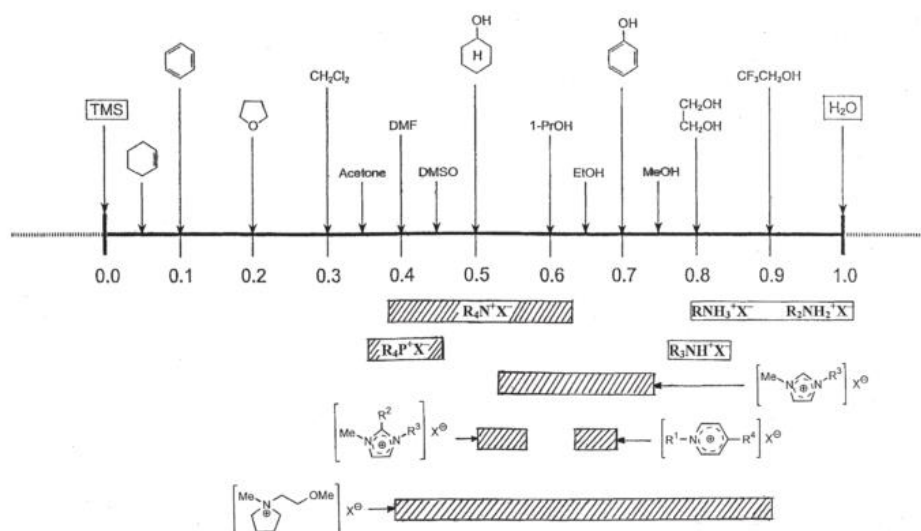
1.5.3. Емпиријске скале поларности

За квантитативно описивање поларности растварача користе се скале поларности као што су: Рајхардова скала, π^* скала, а заснивају се на померајима апсорпционих максимума одређених једињења у серији растварача различите поларности. Тзв. π^* скала се заснива на померајима апсорпционе траке $\pi \rightarrow \pi^*$ прелаза молекула нитроанизола у серији растварача различите поларности.

Рајхардова или $E_T(30)$ скала је заснована на померају траке интрамолекулског електронтрансферског прелаза бетаина 30 у низу растварача различите поларности. Вредности скале $E_T(30)$ представљају моларне енергије прелаза (у kcal/mol) бетаина 30 мерених у растварачима различите поларности на собној температури (25°C) и атмосферском притиску (1 bar) и дате су изразом:

$$E_T(30) = h c \tilde{\nu}_{\max} N_A = 28591 \lambda_{\max}^{-1} \quad (1)$$

где је $\tilde{\nu}$ таласни број, λ_{\max} таласна дужина електронског прелаза молекула бетаина 30, h , c и N_A су Планкова константа, брзина светлости и Авогадрова константа, редом. Вредности $E_T(30)$ скале су у опсегу од 30.7 kcal/mol за тетраметилсилан, TMS (најнеполарнији) до 63.1 kcal/mol за воду (најполарнији растварач).



Слика 9. Нормализована E_T^N скала поларности за одређена једињења [53]

Нормализовањем $E_T(30)$ скале добија се E_T^N скала (слика 9), према којој сви растварачи имају вредност од нуле (вредност E_T^N за TMS) до један (вредност E_T^N за

воду). E_T^N скала је битна и за посредно одређивање Камлет-Тафтовог α параметра [53].

Камлет-Тафтова скала је вишепараметарска скала поларности. Камлет Тафтовим параметрима растварача се мере појединачни доприноси одређених растварача у његовој укупној поларности: способност растварача да у водоничној вези делује као дозор протона мери се параметром α , способност да делује као акцептор протона параметром β , док се поларизабилност растварача дефинише величином параметра π^* [57-59]. Метод је базиран на овим параметрима и они се користе заједно у следећем облику линеране корелације солватохромних ефеката тзв. *солватохромне једанчине*:

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

где је A карактеристика реакције или процеса чија се зависност од растварача испитује, а A_0 је регресиона вредност испитиване величине у референтном растварачу нпр. циклохексану. Коефицијенти s , a и b показују меру утицаја одговарајућих параметара растварача и одређују се вишеструком линераном регресијом. Као функције ових параметара растварача може се, вишеструком линераном регресијом, одредити зависност константе равнотеже, положај максимума апсорпције у спектру или константе брзине хемијске реакције. Веза зависне и једне или више независних промењивих представља се математичким моделом и ако је он линеаран, реч је о линеарном моделу регресије. Коефицијенти (s , a и b) уз дате параметре одређују се методом најмањих квадрата. Једначина регресије омогућава предвиђање вредности зависно промењиве на основу вредности независно промењивих, што је карактеристика битна за практичну примену. Коефицијенти испред наведених солватохромних параметара, представљају меру њиховог утицаја, а количници a/s , b/s или a/b квантитативну меру релативног доприноса једног одређеног параметра у односу на други [58].

Параметар π^* је мера поларности и поларизабилности растварача, и функција његовог диполног момента μ . Вредности му се крећу од 0 за циклохексан до 1 за диметилсулфоксид. Литературни подаци π^* скале за око 200 молекулских растварача дати су као усредњене експериментално одређене π^* вредности уз помоћ 45 солватохромних боја [59]. Овакав експериментални

приступ је врло непрактичан, а нарочито у случају када се ради о новој класи веома бројних једињења као што су јонске течности. Зато је у новијим истраживањима пракса да се π^* скала поларности растварача процени употребом једне адекватне солватохромне боје. На тај начин се избегавају велика одступања која потичу од различите природе основних и побуђених електронских стања многобројних проба као и дуготрајни експериментални рад [57,61]. Утицај поларизабилности различитих растварача на апсопрциони максимум спектра N,N-диетил-4-нитроанилина (ДЕНА) се најчешће користи за мерење π^* вредности. Параметар π^* се израчунава на основу једначине [62]:

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

где је $\tilde{\nu}_{\text{ДЕНА}}$ таласни број максималне апсорпције ДЕНА у килокајзерима кК ($1 \text{ кК} = 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Битно је напоменути да π^* није фундаментална величина неког растварача већ служи да укаже на релативни интезитет диполарности/поларизабилности растварача [57].

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

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

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

донор протона при грађењу водоничне везе. Параметар β базиран на једињењима N,N'-диетил-4-нитроанилин и 4-нитроанилин се израчунава применом једначине [62]:

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

За одређивање β параметра битно је да постоји добра корелација спектра пробних једињења у растварачима који нису акцептори протона, али да постоји значајна разлика спектра у растварачима који могу да приме протон.

1.6. Примена јонских течности

Јонске течности су због својих јединствених особина нашле веома широку примену у различитим областима као што су хемијска синтеза и катализа, у електрохемији, у биохемији и биотехнологији, у сепарационим процесима, у аналитичкој хемији, као алтернативни и дизајнирани растварачи, у синтези нових материјала, медицине, нанотехнологији, заштити животне средине, конзервацији и чишћењу уметничких дела [11-14, 62]. На слици 10 су шематски приказане најважније области примене јонских течности.

Значајна примена ЈТ је у аналитичкој хемији: у течно-течној екстракцији и екстракцији на чврстој фази (као методе припреме узорка), у гасној и течној хроматографији, електрофорези и другим аналитичким техникама [64]. Тако, имидазолијумове ЈТ налазе све већу примену у хроматографским методама, као замена за традиционалне органске раствараче, услед могућности повећања ретенционе моћи колоне, бољег раздвајања пикова и веће селективности. Због високе вискозности и термичке стабилности, ЈТ се све чешће примењују као нове врсте стационарних фаза у гасној хроматографији [64, 65]. Са друге стране, мешањем са погодним органским растварачима се смањује вискозност јонских течности и омогућава њихова примена као мобилних фаза у течној хроматографији [64-69].

Употреба ЈТ као катализатора, ко-растварача или екстрахујућих агенаса је последњих година нашла примену у процесу производње биодизела управо због



Слика 10. Шематски приказ примене јонских течности

својих особина повољних по животну околинду [71]. Неколико студија указале су на јонске течности као погодне медијуме за апсорпцију CO_2 . Наиме јонске течности могу бити дизајниране тако да поседују бољу термичку стабилност, да су течне у широком опсегу температура чиме се смањује ефекат губитка апсорпције и деградације [72]. Широк електрохемијски и температурни опсег чине ЈТ атрактивним за истраживања у циљу њихове примене у батеријама и горивним ћелијама [72-74]. Могу се користити као електролит уместо воде у метал-ваздух батеријама и истраживања показују да на тај начин продужавају њено трајање, а са друге стране због широког електрохемијског опсега (око 6 V) дају и већу енергетску густину.

Такође, у новије време ЈТ се успешно примењују и у фармацији јер синтезом ЈТ са катјоном или анјоном као фармаколошки активном супстанцом у потпуности се елиминише проблем њихове слабе растворљивости у води, спречава могућност грађења полиморфних облика и омогућава се постизање много већих концентрација активних компоненти у односу на чврсте формулације [29, 75].

ЈТ се користе као “зелени” растварачи и као замена за испарљиве, токсичне и запаљиве органске раствараче у многим индустријским и лабораторијским процесима [63]. Применом ових једињења може се смањити штетан утицај на животну средину, због њихове биодеградабилности, док њихова незапаљивост осигурава безбедност процеса [64]. Посебно се ЈТ треће генерације сматрају зеленим растварачима и у будућности се очекује да ће у великом обиму заменити испарљиве и запаљиве органске раствараче у сепарационим процесима, а нарочито у течно-течној екстракцији. Правилном селекцијом и комбинацијом катјона и анјона, могуће је подешавати селективност ЈТ и постићи успешну екстракцију како неполарних тако и поларних једињења. Избором адекватне ЈТ може се постићи висока ефикасност екстракције селектованог једињења и може се значајно смањити количина растварача. ЈТ се често могу успешно рециклирати што доводи до смањења трошкова процеса. Посебно треба нагласити да синтезе јонских течности неспадају у захтевне процесе и обично не подразумевају посебне апарате и методологију.

У зависности од своје структуре и физичкохемијских особина ЈТ се могу бити хидрофобне и хидрофилне. Јонске течности са имидазолијумовим катјоном које имају изражени хидрофобни карактер се обично састоје од великих анјона са флуором у својој структури (тетрафлуороборат $[\text{BF}_4]^-$, хексафлуорофосфат $[\text{PF}_6]^-$, бис(трифлуорометил-сулфонил) имид $[\text{NTf}_2]^-$, трифлуорометансулфонат $[\text{TfO}]^-$ итд) и нерастворне су у води. Хидрофобне ЈТ су успешно примењене за течно-течну екстракцију различитих једињења као нпр. метала [78], аминокиселина [79], пестицида [80] итд. Међутим, постоје негативни аспекти њихове употребе: ЈТ које садрже флуор су токсичне и нестабилне у води јер лако граде флуороводоник, [81] висока цена због компликованијих синтеза, број могућих комбинација катјона и анјона који дају хидрофобне ЈТ је значајно мањи у поређењу са хидрофилним, што их не сврстава у групу “дизајнираних” растварача. Са друге стране хидрофилне ЈТ поседују способност да граде двофазне водене системе најчешће у комбинацији са неорганским или органским солима, али и са аминокиселининами, шећерима, полимерима итд. Наиме, додаток неорганске соли у водени раствор ЈТ узрокује раздвајање течних фаза и формирање ДВС.

Према томе, добро познавање и разумевање физичко-хемијских карактеристика ЈТ је неопходно при разматрању њихове примене. Свеобухватни захтеви за увођење принципа зелене хемије који подразумевају коришћење нетоксичних, биоразградивих растварача допринели су дизајнирању, синтези, проучавању и примени нови јонских течности, јер управо оне испуњавају те услове. Применом ЈТ може се смањити штетан утицај на животну средину, због њихове нетоксичности и биодеградибилности, док њихова незапаљивост осигурава безбедност процеса.

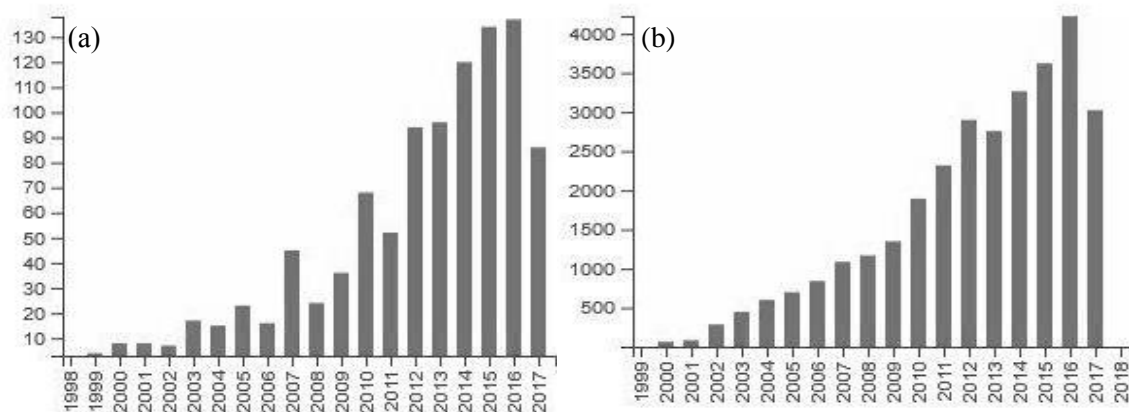
1.7. Двофазни водени системи базирани на јонским течностима

У последњих двадесетак година, направљен је значајан помак у развоју ДВС са циљем да се замени употреба испарљивих, токсичних и запаљивих органских једињења у екстракцији. Роџерс и сарадници [82] су први пут 2003. године показали да се мешањем воденог раствора хидрофилне ЈТ ($[bmim][Cl]$) и концентрованог раствора неорганске соли (K_3PO_4) може индуковати формирање бифазног воденог система. У већини система горња фаза је богата јонском течношћу, док се у доњој фази налази претежно неорганска со, при чему је битно нагласити да су обе фазе водени раствори [82].

Након 2003. године ДВС са ЈТ су интензивно почели да се изучавају а највише 1-алкил-3-метил-имидазолијум ЈТ у комбинацији са анијонима као што су халогениди (бромиди, хлориди, флуориди), сулфати, тетрафлуороборат и трифлат. Истраживања су показала да је потенцијал ДВС са имидазолијумовим ЈТ за примену у сепарационим процесима при екстракцији великог броја једињења огroman [10, 63, 81, 82]. Бифазни водени системи базирани на јонским течностима представљају знатно погоднију алтернативу традиционалним полимер/полимер ДВС пре свега зато што је могуће дизајнирати структуру и на тај начин подесити карактеристике ЈТ комбинацијом анијона и катјона.

ДВС са ЈТ се могу формирати у комбинацији са бројним неорганским и органским солима, аминокиселинама, угљеним хидратима и полимерима [10, 83]. Највећи број досадашњих истраживања усмерен је на карактеризацију ДВС односно одређивање течно-течне равнотеже чиме се добија увид у састав система при коме долази до раздвајања фаза. Такође је испитиван утицај различитих

фактора на формирање ДВС као што су природа катјона и анјона ЈТ, дужина бочних алкил ланаца, температура и рН фаза, као и утицај соли и других једињења која доводе до раздвајања фаза [10]. На слици 11. је приказан пораст броја публикација везаних за ДВС током протеклих двадесетак година. У последње време се све више тежи фундаменталном приступу проучавања механизма који доводи до раздвајања фаза у ДВС и на тај начин се могу олакшати подешавања поларности и селективност ДВС.



Слика 11. Број публикација (a) и број цитата (b) везани за двофазне водене системе базиране на јонским течностима према бази подата ISI Web of Knowledge преузети у септембру 2017. године

1.7.1. Утицај соли на формирање бифазног система

При растварању јонске течности у води долази до хидратације јона тј. катјон и анјон ЈТ бивају окружени молекулима воде. Када се воденом раствору ЈТ дода неорганска со започиње надметање јона два раствора (ЈТ и соли) за интеракцију са молекулима воде, односно јони неорганске соли преузимају молекуле воде од ЈТ. При томе се смањује хидратација ЈТ, а самим тим и њена растворљивост. Као резултат издвајају се две фазе: фаза богата ЈТ (ЈТ-фаза) и фаза богата неорганском соли (со-фаза) [86].

Ефекат.isoлвања је директно повезан са снагом хидратације јона неорганских соли. Тако да је настанак две водене фазе пре свега условљен интеракцијом јона неорганске соли са водом и формирањем хидратационог комплекса, што је и узрок дехидратације јона јонске течности. Неоргански јони

својим електростатичким пољем утичу на поларне молекуле воде који их окружују стварајући око њих хидратациони омотач (сферу). Јони мањег радијуса и већег наелектрисања односно јони који имају већу густину наелектрисања јаче привлаче молекуле воде. То доводи до промене у структури и начину повезивања молекула воде у окружењу јона у односу на чисту воду. Уколико додати јон јаче привлачи молекуле воде него што би то чинио други молекул воде у чистој води, односно ако је растојање између центара наелектрисања неког јона и атома кисеоника у молекулу воде краће него што је растојање између атома кисеоника у молекулу воде (у одсуству јона) онда за те јоне кажемо да су космоетропни односно да повећавају степен повезивања молекула воде у свом окружењу. Ова особина се не односи на јачину водоничних веза тако да неће доћи до драматичне промене у структури воде по додатку јона. Молекули воде не прелазе велика растојања да би ушли у хидратациону сферу јона већ долази само до благе дисторзије водоничне мреже у околини јона. Са друге стране, уколико додати јони повећавају растојање између центара наелектрисања у односу на чисту воду ти јони се називају хаотропи односно они гурају молекуле воде од себе и чине воду мање уређеном. Ефекат исољавања у случају хидрофилних јонских течности је уско повезан са Гибсовом слободном енергијом хидратације односно моларном ентропијом хидратације јона, па је формирање двофазних водених система ентропијски вођен процес [86–89].

Способност неорганских соли да индукују појаву две фазе у воденим растворима јонских течности се може проценити на основу бинодалних крива односно фазних дијаграма за ДВС {ЈТ + неорганска со + вода} (слика 12). Утицај соли на формирање двофазних водених система прати Хофмаистерову серију, а јони су ранжирани на основу Гибсове слободне енергије хидратације јона. Космотропне соли, као на пример K_3PO_4 , K_2HPO_4 , K_2CO_3 , KOH , имају велику негативну вредност Гибсове енергије хидратације, ΔG_{hyd} , услед уређене хидратационе сфере која окружује јон. Најизраженији космоетропни карактер има K_3PO_4 ($\Delta G_{hyd}(PO_4^{3-}) = -663 \text{ kcal/mol}$) што резултује тиме да је бинодала у овом случају најближа координатним осама односно да је област у којој егзистирају две фазе највећа. Такође је потребно мање соли да би се наградио двофазни водени систем. Космотропни карактер анјона неорганских соли има доминантан утицај на

формирање двофазних водених система, док катјон нема значајнији утицај на ефекат исољавања.

1.7.2. Утицај јонске течности на формирање ДВС

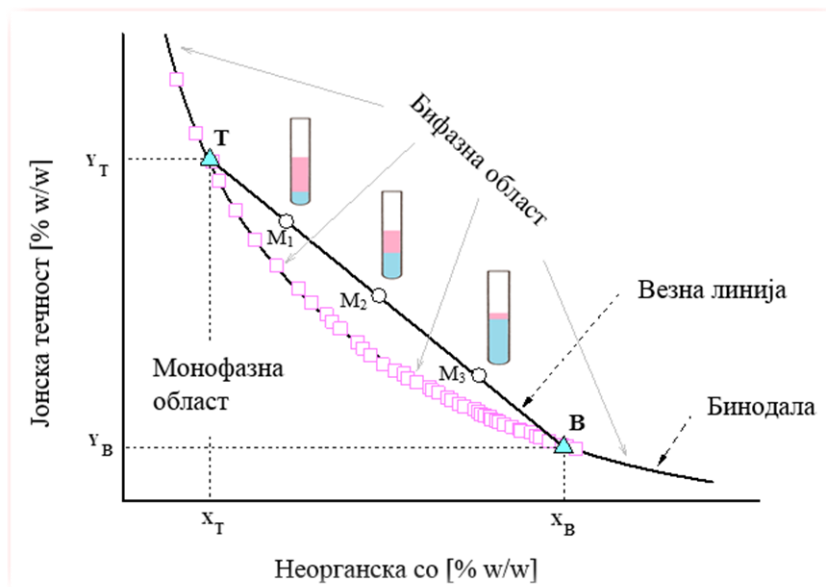
Јонске течности су више хаотропног карактера, њихова тачка топљења је снижена као последица слабих интермолекулских интеракција и ниске симетрије јона чија су наелектрисања јако делокализована. Дакле, ове соли односно њихови јони слабије стабилизују молекуле воде и бивају лако исољене космоотропним солима. Код хаотропних соли вредност ΔG_{hyd} је мања или чак позитивна [90].

Формирање ДВС значајно зависи од физикохемијских особина ЈТ односно од њеног анјонског и катјонског дела. Немају све хидрофилне ЈТ способност да награде ДВС у комбинацији са неорганским солима. Утицај анјонског дела ЈТ на формирање ДВС је израженији зато што је наелектрисање анјона дифузионе природе, односно мање је локализовано у односу на катјоне, па су анјони поларибилнији. Утицај анјона ЈТ на формирање ДВС је повезан са способношћу анјона да награди водоничну везу са молекулом воде. Тако да што је афинитет према води слабији, односно што је мање изражена способност анјона да се понаша као протон акцептор у водоничној вези, то ће ЈТ лакше бити исољена. Поређењем утицаја најчешће испитиваних анјона на способност ЈТ да награди две фазе у комбинацији са одређеном соли утврђено је да опада у низу: $[\text{TFS}] > [\text{DCA}] > [\text{HSO}_4] > [\text{CF}_3\text{CO}_2] > [\text{Br}] > [\text{Cl}] > [\text{Ac}] > [\text{CH}_3\text{SO}_3]$ [88].

Утицај катјона ЈТ на формирање ДВС зависи пре свега од природе катјона. Кватерне фосфонијум и амонијум ЈТ имају већу способност да индукују ДВС с обзиром да су четири алкил ланца везана за атом фосфора односно азота и знатно доприносе повећању хидрофобности. Када се пореде циклични катјони на бази азота утврђено је да ЈТ са шесточланим прстеном (као што су пиридинијум и пиперидинијум) боље награђују ДВС у поређењу са мањим петочланим имидазолијумовим или пиролидинијумовим прстеном. Такође, дужине бочних алифатичних ланаца и њихове међусобне позиције утичу на хидрофобност ЈТ (тзв. позициони изомеризам) [91,92].

1.7.3. Фазни дијаграми и везне линије

За примену ДВС за екстракцију веома важно је познавање фазне равнотеже испитиваних система. Неопходне количине компонената фаза за формирање ДВС се одређују из равнотежних података. Фазни дијаграм течно-течне равнотеже је карактеристичан и јединствен за одређени двокомпонентни бифазни водени систем при датим условима (температура, рН и концентрације соли). На слици 12 приказана је илустрација фазног дијаграма у ортогоналној пројекцији. Фазни дијаграм се састоји из (1) бинодале која представља границу између монофазне (област испод криве) и двофазне (област изнад криве) области и (2) везне линије којом су спојене две тачке на бинодали чије су координате процентуални састави компонената у горњој и доњој фази [9]. На основу фазног дијаграма могу се добити подаци о потребној концентрацији компонената за формирање две фазе, саставу горње и доње фазе и односу запремина фаза. Дуж везне линије се налазе



Слика 12. Илустрација фазног дијаграма: \square - експериментално одређени састави ДВС, Т и В пресеци бинодалне криве и везне линије; \triangle , састав горње (X_T , Y_T) и доње (X_B , Y_B) фазе

потенцијални бифазни системи који имају различит укупни састав смеше (координате M_1 , M_2 , M_3) и однос запремина горње и доње фазе (V_{JT}/V_{CO}), али се састав фаза који је представљен пресеком везне линије са бинодалом (тачке Т и В)

не мења што је илустровано на слици 12. Међутим променом састава смеше од M_1 до M_3 долази до смањења запремине/тежине фазе богатије компонентом 1 (ЈТ-фазе у случају који је приказан на слици 12) а повећава се запремина/тежина фазе богате компонентом 2 (со-фазе). Везна линија се одређује применом правила полуге из односа између масе компонената фаза и укупног састава смеше.

Експериментално одређене минималне концентрације соли при којима долази до замућења раствора (граница фаза) се фитују на основу емпиријске тропараметарске једначине коју је развио Мерчук (Merchuk) са сарадницима [93]:

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

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

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

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

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

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

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

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

Решење система једначина даје процентни састав раствора горње и доње фазе [10]. Дужина везне линије, ДВЛ (eng. Tie Line Length) и њен нагиб, S су такође корисни параметри за увид у релативну расподелу јонске течности и неорганске соли између две водене фазе у равнотежи. Дужина везне линије се добија решавањем следећег израза:

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

ДВЛ се изражава у истим јединицама као и концентрација соли и важан је параметар за оптимизовање услова екстракције. Израз за нагиб везне линије је дат једначином:

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

Дужина везне линије се од бифазне области ка бинодали постепено смањује и при ДВЛ=0, састави фаза постају једнаки $(X_{JT}, Y_S) = (X_{JT}, Y_S)$. Везне линије за одређени систем су у теорији паралелне, што у практичном аспекту олакшава конструкцију везне линије за било који састав смеше на основу експериментално одређеног нагиба за линију у једној тачки. Међутим, у пракси је често потребно одредити зависност између експериментално мерених величина, а затим и корелације између експериментално одређених величина. Доследност експерименталних података за течно-течну равнотежу се може проверити применом развијених двопараметарских корелативних метода, Отмер-Тобијасове (Othmer-Tobias) (једначина 14) и Банкрофтове (Bancroft-ове) корелације (једначина 15), које су описане за бифазни систем толуен/ацеталдехид [94] и ДВС {PEG + неорганска со}, по наведеном реду [95]

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

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

где су Z_S и Z_{JT} масени удели воде у фази богатој соли и фази богатој ЈТ, редом, а n , k_1 , k_2 и r су параметри на основу којих се фитују експериментално добијени подаци. Логаритмовањем експоненцијалних једначина 9 и 10 и цртањем зависности $\log[(1-Y_{JT})/Y_{JT}] = f(\log[(1-X_S)/X_S])$ и $\log(Z_S/X_S) = f(\log(Z_{JT}/Y_{JT}))$ се проблем преводи у одређивање параметара линеарне регресије. Вредности израчунатих коефицијената корелације и стандардних девијација показују са којом тачношћу примењени модели описују саставе везних линија у ДВС [10, 94–98].

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

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

односно њеним пресеком са бинодалом.

1.8. Екстракција и њени основни параметри

Течно-течна екстракција (енгл. LLE - liquid-liquid extraction) је хемијска сепарациона метода у којој се две немешљиве или делимично мешљиве течности доводе у контакт при чему се једна или више компоненти из исте фазе раздвајају на основу различитих растворљивости у различитим фазама. Течно-течна екстракција спада међу најчешће коришћене сепарационе технике у лабораторијским условима, и чини око 20% сепарационих метода у индустрији. Основни механизам преноса компоненти из једне у другу фазу је дифузија (физички процес). Са друге стране, термодинамичка равнотежа која се постиже приликом екстракције зависи од хемијских карактеристика како растворене супстанце тако и растварача. На економичност процеса екстракције највише утичу изабрани растварачи као и методе које се користе за регенерисање растварача и пречишћавање рафината. Главни циљ и изазов у области развоја и примена екстракционих метода је замена органских растварача тзв. зеленим растварачима високе селективности која доприноси побољшању ефикасности сепарације и дизајну еколошки прихватљивог процеса. Основни параметри који описују успешност екстракције су: коефицијент расподеле, сепарациони фактор, селективност и ефикасност екстракције.

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

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

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

Сепарациони фактор за одвајање две компоненте (а и б) из полазног раствора (α) дефинише се као однос коефицијента расподеле ових компоненти при равнотежним условима расподеле:

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

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

Селективност ($S_{a,b}$) растварача при раздвајању две компоненте (а и б) дефинише се као однос њихових концентрација у екстрагенту при равнотежним условима:

$$S_{a,b} = \frac{C_a}{C_b} \quad (19)$$

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

$$E = \frac{n_r}{n_p} = \frac{K}{\left[K + \frac{V_{CO}}{V_{JT}} \right]} \quad (20)$$

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

1.9. Органски загађивачи

Велики број различитих једињења, од једноставних неорганских до комплексних органских, загађују животну околинду. Постоји велики број органских загађивача који у водене токове и друге делове природе доспевају

најчешће из индустријских вода или са пољопривредних површина. У овом поглављу биће описане карактеристике органских загађивача (боја и пестицида) који су испитивани у овој дисертацији.

1.9.1. Органске боје

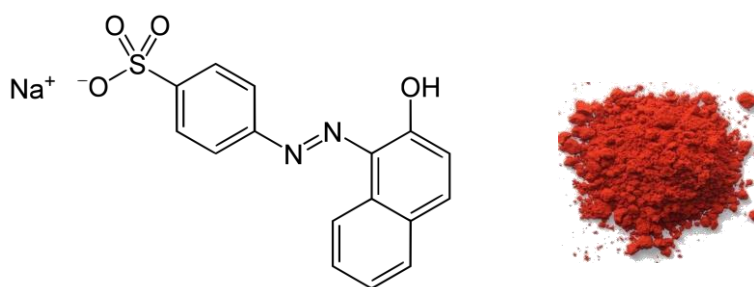
Боја се може дефинисати као обојено органско једињење које има афинитет према супстрату на који се примењује (тканина, кожа, папир, полимер). Молекули боје апсорбују и рефлектују светлост на одређеним таласним дужинама у видљивом делу електромагнетног спектра и људском оку дају осећај обојености. [101]

Све до 1856. године коришћене су боје природног порекла, изоловане углавном поступком екстракције из биљака, инсеката, минерала и шкољки [102]. Енглески хемичар Вилијам Перкин (William Perkin) је 1856. године успео да синтетише прву вештачку боју, мувеин. За свега неколико година од тада примену природних боја је у потпуности потиснула примена синтетичких боја. [103] Данас синтетичке боје представљају велику групу органских једињења које се примењују у различитим индустријским областима као што су текстилна и кожарска индустрија, производња папира, прехранбена технологија, фармацевтска индустрија, пољопривреда, итд. Процењује се да је производња синтетичких боја у 2008. години износила преко $7 \cdot 10^5$ тона, тако да синтетичке боје спадају у водеће загађујуће материје животне средине [104]. У водене токове се директно испушта око 2% боје која се производи, а још око 10% боје се испусти приликом процеса бојења текстила [105]. Отпуштање обојених ефлуената у животну средину је непожељно, не само због боје него и зато што су многе боје веома токсичне, канцерогене и мутагене [106]. Боје поседују велику стабилност на утицај сунчеве светлости, отпорне су на дејство микроба и при излагању повишеним температурама, што их чини тешко разградивим и проблематичним за уклањање приликом пречишћавања отпадних вода а због стабилности могу опстати у води деценијама [107]. Присуство ових загађујућих материја у води чак и у врло малим количинама може утицати неповољно на екосистем и здравље људи. Боје штетно делују на биљке јер смањују пренос сунчеве светлости кроз

воду и тиме ометају процес фотосинтезе. Испуштање боје у већем обиму у речне водотокове може уништити флору и фауну.

У структуру боја улазе хромофора, ауксохрома и антиауксохрома. То су функционалне групе које органским једињењима дају бојена својства. Боје се најчешће класификују према њиховим хромофорним групама а најважније су- азо (-N=N), карбонил (-C=O), метин (-CH=) и нитро (-NO₂). Боје према хемијској структури деле на нитро, азо, трифенилметанске, индигоидне и антрахинонске боје. Највећу примену у индустрији су нашле синтетичке азо боје због исплативости и постојаности. У овој дисертацији су коришћене следеће боје: оранж 2, рамазол брилијант плава, родамин Б и конго црвена.

Оранж 2 (ОИ) је натријумова со 4-(2-хидрокси-1-нафтолазо) бензенсулфонске киселине, једна од најраспрострањенијих и највише испитиваних азо боја првенствено због своје једноставније структуре (слика 13) у односу на друге структурно знатно сложеније индустријске азо боје које су у широкој употреби. Садржи једну азо групу (-N=N-) која је везана за ароматичне бензенове прстене. Растворна је у води, највише се користи у текстилној индустрији, али и за бојење папира, коже и козметичких производа.

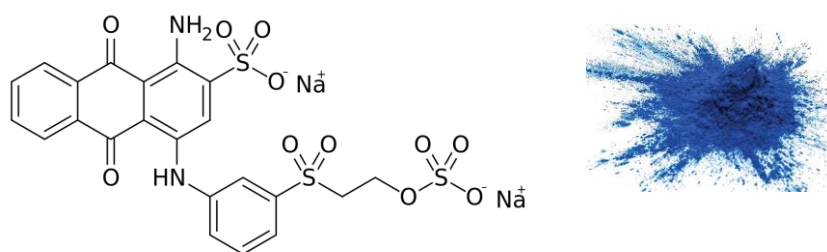


Слика 13. Молекулска структура боје Оранж 2

Већина боја које као и Оранж 2 припадају азо групи захтевају велику пажњу у смислу загађења животне средине јер су веома токсичне и тешко разградиве у природи. Такође, подложне су биоакумулацији а због својих канцерогених и мутагених својства представљају претњу здрављу људи и очувању животне средине [108].

Ремазол брилијант плава Р (РББР) је изабрана као представник реактивних боја из класе антрахинона (слика 14), које карактерише висока

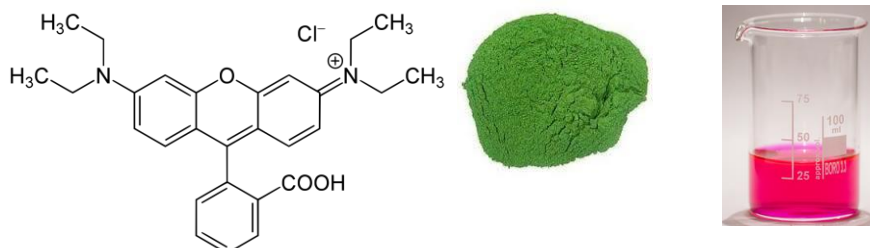
хемијска стабилност и резистентност на бројне хемијске и физичке утицаје који делују у животној средини где се ове боје могу наћи као загађивачи. Антрахинон је у основи безбојно полициклично ароматично једињење које садржи две карбонилне групе на положајима 9 и 10. Комерцијалне антрахинонске боје се добијају увођењем јаких електрон донорских група. Максимум апсорпције РББР је у видљивој области на таласној дужини 592 nm и потиче од $n \rightarrow \pi^*$ прелаза у хромофори [109].



Слика 14. Молекулска структура боје Ремазол брилијант плава Р

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

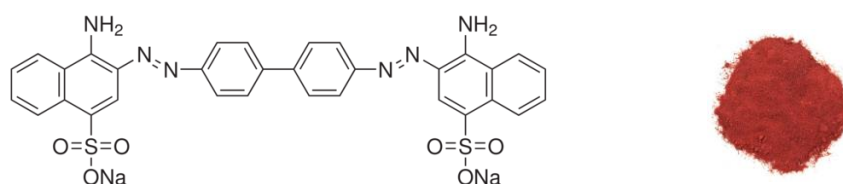
Родамин Б (РБ) (слика 15) је флуоросцентна боја чији је максимум апсорпције на 540 nm, а максимум флуоресцентне емисије на 568 nm у етанолу као растварачу [110]. Ефикасност флуоросценције РБ односно квантни принос је висок [111], емисија значајно зависи од температуре али не и од рН вредности раствора [112]. Због ових карактеристика РБ је нашао примену у биотехнологији



Слика 15. Молекулска структура родамина Б

као реагенс у флуоресцентној микроскопији, проточној цитометрији, флуоресцентној корелационој спектроскопији и ЕЛИСА тесту. Користи се и као биомаркер за праћење водених организама и ситне дивљачи. Токсичност овог једињења је доказана на лабораторијским животињама [113]. Током последње деценије концентрација ове боје у воденим токовима значајно расте.

Конго црвена (КЦ) боја представља натријумову со бензидиндиазо-бис-1-нафтиламин-4-сулфонске киселине (слика 16). КЦ садржи две хромофорне азо групе и киселу сулфонску групу повезану са бензеновим прстеном што је сврстава у групу киселих диазо боја. КЦ је прах црвено-смеђе боје, добро растворан у води са максимумом апсорпције између 497 и 500 nm.



Слика 16. Молекулска структура Конго црвене боје

Отпадне воде које су загађене овом бојом потичу од бројних индустрија као што су текстилна, кожна, индустрија папира, гуме и пластике. КЦ се још користи и у биохемији и хистологији за бојење микроскопских препарата и као рН индикатор [114].

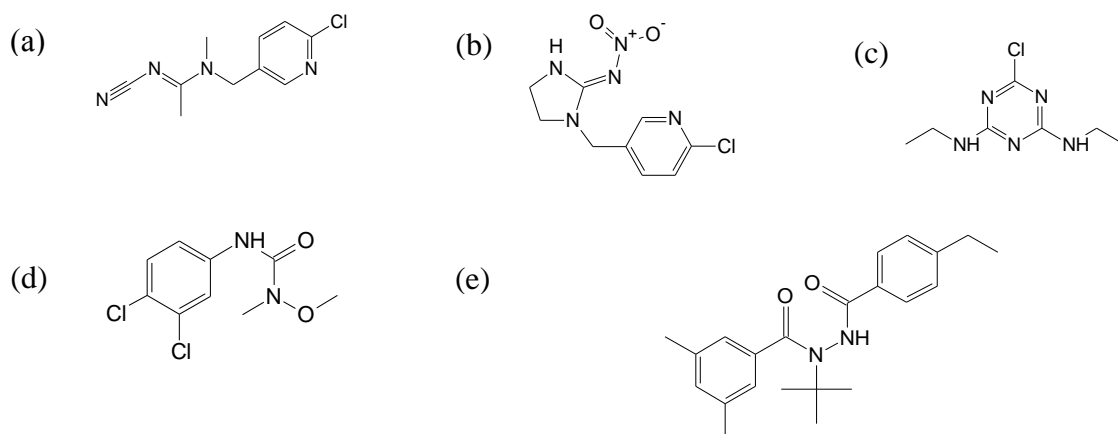
1.9.2. Пестициди

Сматра се да је први познати пестицид био сумпор који коришћен у старој Грчкој за фумигацију 1000 године п.н.е. Да би се спречило ширење штеточина све до 15. века су коришћене углавном токсичне хемикалије као што је арсен, жива и олово. У 19. веку су почела да се користе два нова природна пестицида, ротенон и пиретрум, који су добијени екстракцијом из биљака. У том периоду почиње интензивније систематско изучавање примене хемикалија за заштиту биља, док модерна ера синтетских органских пестицида почиње око 1930. године. Употреба пестицида се вишеструко увећала од средине 20. века, процењује се да је годишња потрошња око 2.5 милиона тона пестицида [115].

Пестициди су хетерогена и бројна група једињења који се употребљавају за контролу штеточина и болести биљака, за искорењивање корова, редуkcију или превенцију оштећења проузрокованих штеточинама и микроорганизмима као и за контролу паразита и преносника болести опасних по човека и животиње [116]. Пестициди представљају веома значајну компоненту у модерној пољопривредној индустрији и урбаном животу [117]. И поред употребе пестицида, услед дејства штетних организама скоро једна трећина светских засада годишње буде уништена. Иако употреба пестицида значајно утиче на ефикасност пољопривредне производње, мање од 0.1% употребљене количине пестицида долази до циљних организама, док се више од 99.9% изгуби у животној средини [118]. Значајно повећана концентрација пестицида у отпадним водама довела је до повећане бригае за здравље људи, услед њихове високе токсичности, биоакумулације, канцерогености, мутагености и ендокринодисрупторског ефекта [119].

Пестициди се могу класификовати према хемијској структури, намени тј. према групи живих организама које сузбијају, према начину и карактеру деловања, према токсичности, канцерогености, мутагености, перзистентности, припадности хемијској групи једињења и механизму деловања. [116]. Основна подела пестицида извршена је према њиховој намени на [116,117]: акарициде - за сузбијање штетних гриња, алгициде - за уништавање алги, арборициде – за уништавање дрвећа и жбуња, авициде - за сузбијање птица, бактерициде - за сузбијање бактеријских обољења, фумиганте - за сузбијање инсеката и других организама, фунгициде - за сузбијање гљивичних обољења, хербициде - за уништавање корова, инсектициде – за сузбијање инсеката, ларвициде - за сузбијање ларви инсеката или гриња, молусциде – за сузбијање пужева и пужева голаћа, нематоциде - за сузбијање опасних црва (нематода), овициде – за уништавање јаја опасних инсеката и гриња, педикулициде - за уништавање свих врста ваши, писцициде - за контролу риба, предицидеи - за уништавање предатора (најчешће којота), родентициде - за сузбијање глодара, и термитициде - за уништавање термита. Ова подела је условна јер многи пестициди имају ширу намену и могу да делују на више узрочника нпр. на инсекте и гриње (инсектоакарициди) или на гљивице и на гриње (акарофунгициди).

Пестициди се по хемијској структури деле на органске и неорганске. Органски пестициди су доста бројнији и чине их карбамати, органофосфати, триазини, бензимидазоли, неоникотиноиди, диалкилхидразини, фенолурее, метилурее и други. Карбамати и органофосфати су најчешће коришћени инсектициди. У овој дисертацији испитивани су следећи пестициди: ацетамиприд, имидаклоприд, симазин, линурон и тебуфенозид (слика 17).



Слика 17. Молекулске структуре испитиваних пестицида: (a) ацетамиприд, (b) имидаклоприд, (c) симазин, (d) линурон и (e) тебуфенозид

Симазин припада групи триазина. Ово је група хербицида за сузбијање широколисног корова и травнатог корова у кукурузу, памуку, шећерној трсци, соји и др. Апсорбују се кореном и инхибирају фотосинтезу при чему долази до заустављања раста биљке.

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

Линурон спада у групу фенилуреа који се користе као средства за заштиту биљака. Линурон, је један од најчешће коришћених хербицида из групе уреа. Време полураспада линурона у земљишту је од 38 до 67 дана, а у подземним водама може да се задржи у милиграмским концентрацијама, више дана и недеља у зависности од температуре и рН.

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

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

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

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

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

1.10. Циљ рада

Циљ овог рада је да се дизајнирају, синтетишу и проуче нове ЈТ на бази 1-алкил-3-алкил-имидазолијума тако да омогуће испитивање утицаја ЈТ тј катјона и ањона на формирање бифазних водених система, као и на екстракцију изабраних органских загађивача. У овом раду биће испитани ДВС на бази 1-етил-3-алкил-имидазолијум ЈТ, за разлику од литературних података који описују формирање и примену ДВС на бази 1-метил-3-алкил имидазолијум ЈТ. Такође ће бити примењене ДФТ анализе и компјутерске симулације за детаљнију карактеризацију интеракција између ЈТ и воде које утичу на формирање ДВС.

Системи ће бити примењени и за екстракцију боја и пестицида који су изабрани као представници значајних органских загађивача. Изабрана једињења поседују различите коефицијенте расподеле у систему октанол-вода (од хидрофилних до хидрофобних) који омогућавају сагледавање шире слике примене ЈТ.

Такође применом рачунарских симулација биће анализирани интеракције испитиваних ЈТ и пестицида на основу чега се може објаснити механизам екстракције.

2. Експериментални део

2.1. Коришћене хемикалије и раствори

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



Слика 18. Аналитичка вага Sartorius CP224S

Табела 1. Хемикалије које су коришћене у експерименталном раду

Назив хемикалије	Произвођач	Чистоћа
<i>Синтеза јонских течности</i>		
Етил-ацетат	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
ацетон	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
1-етилимидазол	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
1-бромоетил	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
1-бромобутил	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
1-бромохексил	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
1-бромооктил	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
1-бутил-3-етил-имидазолијум хлорид	Iolitec (Немачка)	≥ 0.99
1-бутил-3-метил-имидазолијум хлорид	Iolitec (Немачка)	≥ 0.99
Натријум-салицилат	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
<i>Одређивање фазних дијаграма</i>		
Калијум-фосфат,	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
Калијум-карбонат,	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
Калијум хидроген фосфат	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
1-бутил-3-метил-имидазолијум трифлуорометансулфонат	Iolitec (Немачка)	≥ 0.99
1-бутил-3-метил-имидазолијум дицијанамид	Iolitec (Немачка)	≥ 0.98
1-бутил-3-метил-имидазолијум бромид	Iolitec (Немачка)	≥ 0.99
1-етил-3-метил-имидазолијум бромид	Iolitec (Немачка)	≥ 0.99
1-бутил-1-метил-пиролидинијум дицијанамид	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.99
<i>Екстракција</i>		
Оранж 2	Acros Organics (САД)	≥ 0.99
Ремазол брилијант плава Р	Acros Organics (САД)	≥ 0.99
Родамин	Acros Organics (САД)	≥ 0.99
Конго црвена	Acros Organics (САД)	≥ 0.99
Симазин	Галеника Фитофармација а.д. Србија	≥ 0.99
Ацетамиприд	Галеника Фитофармација а.д. Србија	≥ 0.99
Имидаклоприд	Галеника Фитофармација а.д. Србија	≥ 0.99
Тебуфенозид	Галеника Фитофармација а.д. Србија	≥ 0.99
Линурон	Галеника Фитофармација а.д. Србија	≥ 0.99
<i>Одређивање поларности</i>		
Рајхардова боја	Sigma Aldrich (САД)	≥ 0.90
N,N-диетил-4-нитроанилин	Fluorochem (УК)	≥ 0.97
4-нитроанилин	Kemika (Хрватска)	≥ 0.97

2.2. Процедуре и апаратуре

2.2.1. Синтеза јонских течности

1-бутил-3-метил-имидазолијум салицилат и 1-бутил-3-етил-имидазолијум салицилат јонске течности су синтетисане мешањем еквимоларних количина 1-бутил-3-метил-имидазолијум хлорида [bmim][Cl], односно 1-бутил-3-етил-имидазолијум хлорида [beim][Cl] и натријум салицилата. Реагенси су најпре растворени у ацетону а затим су мешани у балону уз рефлукс 12 сати. Настали талог (натријум хлорид) је одвојен филтрацијом, ацетон је уклоњен загревањем на 343.15 K под сниженим притиском. Након што је постигнута константна маса, ЈТ су додатно сушене наредних 72h.

1-етил-3-алкил-имидазолијум бромид јонске течности су синтетисане на два начина: класичном синтезом на ниској температури и микроталасно-стимулисаном методом.

Класична синтеза. Еквимоларне количине 1-етилимидазола и 1-бромоалкана (1-бромоетил, 1-бромобутил, 1-бромохексил и 1-бромооктил) су помешане и константно мешане у атмосфери азота на ниској температури (ледено купатило) у току 72h. Добијена ЈТ је пречишћена течно-течном екстракцијом помоћу етил-ацетата. Затим је етил-ацетат уклоњен упаравањем под сниженим притиском 45 минута на 343.15 K и сушење ЈТ је настављено наредних 72 h.

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

1-алкил-3-алкил-имидазолијум дицијанамидне јонске течности су синтетисане мешањем еквимоларних количина бромидних ЈТ ([eeim][Br],

[beim][Br] и [bbim][Br]) и натријум-дицијанамида који су претходно растворени у ацетону. Талог (натријум-бромид) је уклоњен филтрацијом док је ацетон елиминисан упаравањем добијене смеше на 343 К под сниженим притиском.

2.2.2. Карактеризација синтетисаних јонских течности

Садржај воде у синтетисаним ЈТ је одређен потенциометријском титрацијом по Карл-Фишеру. Структуре синтетисаних јонских течности одређене су помоћу NMR и IR спектроскопије. NMR спектри су снимљени у D₂O на температури 298.15 К на Bruker Advance III 400 MHz спектрометру (Bruker Corporation, САД) (слика 19(a)). За снимање IR спектра коришћен је Thermo-Nicolet Nexus 670 спектрофотометар (Thermo Fisher Scientific, САД) (слика 19(b)) опремљен са пригушеним-тотално рефлесијским додатком. Јонске течности су снимане помоћу ZnSe кристала.

Густина јонских течности одређена је помоћу аутоматског дензиметра Rudolph Research Analytical DDM 2911 (слика 20). Овај уређај мери густину са тачношћу од $\pm 0.01\%$ и то са порастом температуре од 0.05 К.



(a)



(b)

Слика 19. (a) Bruker Advance III 400 MHz NMR спектрометар и
(b) Thermo-Nicolet Nexus 670 IR спектрометар

Апарат је калибрисан помоћу ваздуха и бидестиловане воде на 293.15 К без присуства влаге, на атмосферском притиску по инструкцијама произвођача. Узорци се уносе у дензиметар мануелно, ињектовањем уз помоћ гумираног

шприца запремине 2 cm^3 . Температура се контролише аутоматски са прецизношћу од $\pm 0.02 \text{ K}$.



Слика 20. Дензиметар Rudolph Research Analytical DDM 2911

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

Фазни дијаграми течно-течне равнотеже односно бинодалне криве за све испитиване системе {JT + со + вода} су одређене применом визуелне методе титрације до тачке замућења (eng. cloud-point titration method) на собној температури ($296 \pm 1 \text{ K}$) и атмосферском притиску (0.1 MPa). У одмерену масу воденог раствора јонске течности одређене концентрације ($\sim 60\%$) додаван је, кап по кап, водени раствор неорганске соли ($\sim 50\%$) до појаве замућења, добијена смеша је интензивно промешана на вортексу (Reax Top, Heidolph, Germany) после сваког додавања раствора соли 30 секунди при брзини од 2500 rpm , а затим је измерена маса добијеног раствора. Затим се у замућени раствор додаје вода кап по кап уз мућкање док се не разбистри (монофазна област) и поново се измери маса раствора. Овај поступак се понавља све док се не добије довољно тачака да се формира крива односно док удео JT у систему не падне на око 10% . На основу измерених маса израчунати су масени удели након сваког корака за све компоненте смеше. За фитовање експериментално добијених тачака коришћена је једначина 6, коју је предложио Мерчук. Помоћу програма OriginPro 8 нацртане су бинодалне криве и одређени су регресиони параметри једначине 6.

За одређивање везних линија, у епрувети запремине 2 mL направљене су тернарне смеше познатог састава чије координате леже у области немешљивости

на одговарајућем фазном дијаграму (област изнад бинодале). Смеша је енергично мешана око 2 минута на вортексу и остављена да се фазе уравнотеже у периоду од 24 сата. Након тога, фазе су пажљиво раздвојене и измерене су им масе. Везне линије су одређене гравиметријском методом решавањем система од четири једначине са четири непознате (једначине 7-10) употребом програма MathCad 15.

2.4. Екстракција испитиваних органских загађивача

За екстракцију анализата (изабрани органски загађивачи) прво је одређен састав трокомпонентне смеше који се налази у бифазној области фазног дијаграма. Затим је припремљена смеша тако што су у епрувети запремине 2 mL одмерене одговарајуће масе ЈТ и воденог раствора неорганске соли а затим је додат водени раствор анализата познате концентрације. Систем је измешан помоћу вортекса и остављен око 2 сата да се фазе раздвоје. Смеша је центрифугирана 5 минута на 1000 обртаја/мин, након чега је од сваке фазе узето по 100 μ L и разблажено до одређене запремине, а затим је узорак аналитички анализиран.

2.5. Спектрофотометријско одређивање боја

Квантитативна анализа испитиваних боја је вршена мерењем апсорбанције раствора употребом UV-VIS спектрофотометра Shimadzu UV 2600 (слика 21) помоћу кварцних кивета. Апсорбанција је читавана на одговарајућим таласним дужинама на којима је интензитет апсорпције боја максималан, табела 2.

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

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



Слика 21. UV-VIS спектрофотометар Shimadzu UV 2600

2.6. Одређивање пестицида течном хроматографијом

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



Слика 22. HPLC уређај Agilent Technologies 1100

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

пестицида примењено је градијентно елуирање, а мобилна фаза се састојала од метанола (А) и ултрачисте воде (Б) чији је проток био $0.7 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Градијентни програм је започињао са 43% А и 57% Б (6 минута), након чега је промењен састав 70% А и 30% Б који је одржаван до 20. минута, а затим враћен на почетни састав. Контрола хроматографског поступка и обрада података је рађена помоћу интегрисаног Agilent-овог Chemstation софтвера.

2.7. Одређивање поларности јонских течности

Пре одређивања параметара поларности ЈТ су сушене на 50°C под сниженим притиском 48 h. Затим је одмерено 0.3 mL ЈТ у стаклени балон, додато 30 mg одговарајуће солватохромне боје и 0.3 mL дихлорметана после чега је смеша добро промешана. Растварач је упараван на 50°C под условима сниженог притиска око 4 h а затим је узорак остављен да се охлади до собне температуре. Апсорбације добијених узорака су мерене на UV-VIS спектрофотометру Shimadzu UV 2600 у кварцним киветама на 25°C .

2.8. Рачунарске симулације

Симулације у оквирима DFT теорије су спроведене употребом софтверског програма Jaguar 9.0. у оквиру програмског пакета Schrödinger Material Suite 2015-2 [120]. У циљу добијања равнотежних структура са минималном енергијом, јонске течности су првобитно геометријски оптимизоване, употребом 6-31G(d) базиса функција са стандардним параметрима за конвергенцију код Jaguar ревизије. Након сваке геометријске оптимизације уследила је вибрациона анализа са стандардним параметрима да би се утврдило да ли се геометријском оптимизацијом добило равнотежно стање. Конкретно, у сврхе потврђивања успешности симулација, рачунати су IR спектри коришћењем 6-31+G(d,p) базиса, при чему су структуре без негативних вибрација узимане у даље разматрање. На овако припремљеним структурама су вршени DFT прорачуни, коришћењем B3LYP-D3 корелационих функционала, са корекцијом дисперзије и већ поменутиим базисом функција [121–123].

За испитивање водених раствора јонских течности, симулације на основу молекулске динамике су урађене употребом програма Desmond. У симулацијску кутију са променљивим границама постављен је један јонски пар, претходно геометријски оптимизоване јонске течности и 3000 молекула воде употребом Disordered System Builder опције. Вода је третирана коришћењем SPC модела, а “cut-off” радијус је подешен на 10 Å [124]. Укупно време симулације је трајало 15 ns, при чему је равнотежно стање успостављано у првих 5 ns. Температура је постављена на 296.15K, а притисак на 101.325 Pa. За овај вид симулације употребљено је поље сила специјализовано за симулације течних система (OPLS 2005), док су услови контролисани употребом NPT програма [125]. Добијени резултати су анализирани употребом MS MD Trajectory Analysis програма и из добијених трајекторија рачунате су радијалне функције расподеле.

3. Резултати и дискусија

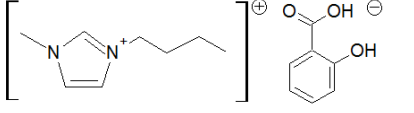
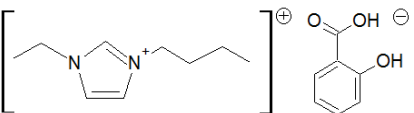
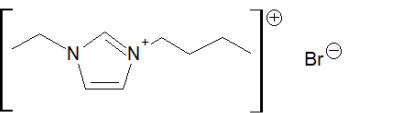
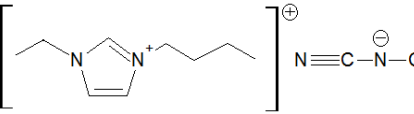
У овом раду испитиван је утицај N,N' -диалкил-имидазолијум јонских течности на формирање водених бифазних система и примена ових система за екстракцију изабраних органских загађивача. Резултати су приказани у четири поглавља. У првом делу приказани су резултати утицаја катјона и анјона N,N' -диалкил-имидазолијум комерцијалних и синтетисаних јонских течности на формирање ДВС [126]. У другом делу синтетисане су јонске течности на бази 1-алкил-3-етил-имидазолијум бромида и испитан је њихов утицај на формирање бифазних система. Такође применом рачунарске симулације потврђен је утицај катјона на формирање ДВС. На крају је испитана и екстракција боја у овим системима [127]. У трећем делу приказани су резултати истовремене екстракције пестицида различите поларности у ДВС са синтетисаним и комерцијалним ЈТ. Применом рачунарске симулације објашњена је екстракција пестицида са ЈТ [128]. У четвртном делу синтетисане су јонске течности са симетричним односно алкил-супституентима са истим бројем метил група, затим је одређена њихова поларност и испитан утицај на грађење ДВС и на екстракцију изабраних боја.

3.1. Одређивање течно-течне равнотеже ДВС на бази N,N' -диалкил-имидазолијумових ЈТ са различитим анјонима

У циљу испитивања утицаја анјонског дела ЈТ на грађење ДВС коришћене су следеће синтетисане ЈТ: 1-бутил-3-етил-имидазолијум бромид, 1-бутил-3-етил-имидазолијум дицијанамид и 1-бутил-3-етил-имидазолијум салицилат. Од комерцијалних ЈТ употребљене су: [bmim][Br], [bmim][DCA], [bmim][TFS]. За испитивање утицаја алкил групе на N_3 позицији имидазолијумовог прстена синтетисана је 1-бутил-3-метил-имидазолијум салицилат ЈТ. У табели 3 приказане су хемијске структуре и скраћенице синтетисаних ЈТ, као и садржај воде. Хемијске структуре синтетисаних ЈТ су потврђене NMR спектроскопијом, а спектри су приказани у Прилогу А (слике А1 – А4, табеле А1 – А4).

Равнотежни дијаграми за течно-течне трокомпонентне системе {ЈТ + неорганска со + вода} су одређени експериментално применом методе титрације до тачке замућења на температури 296 К и атмосферском притиску 0.1 МПа. При

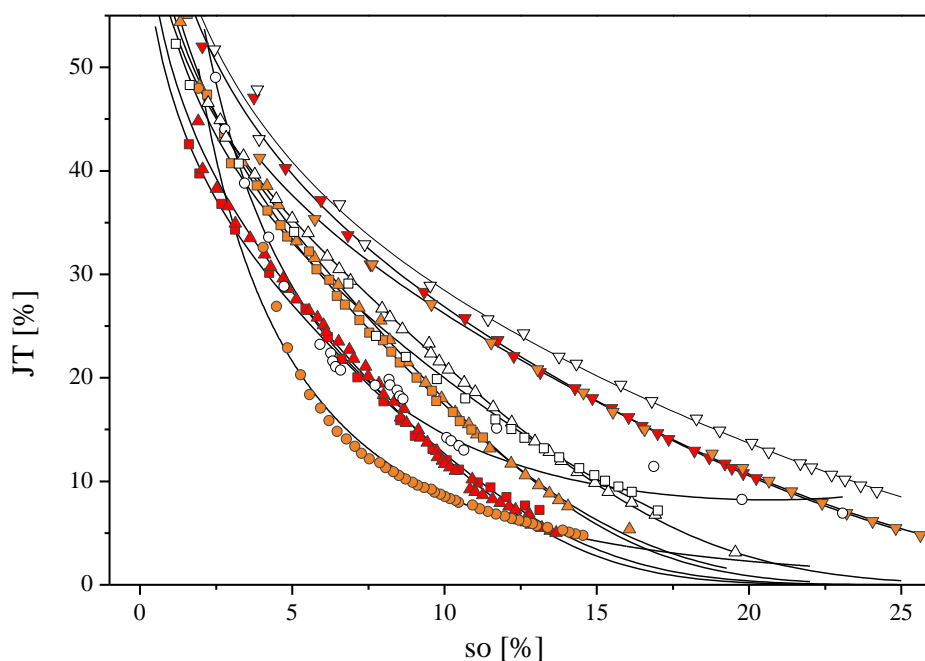
Табела 3. Називи и хемијске структуре испитиваних ЈТ

Назив ЈТ	Скраћеница	Структура	Садржај воде*
1-бутил-3-метил-имидазолијум салицилат	[bmim][SAL]		240
1-бутил-3-етил-имидазолијум салицилат	[beim][SAL]		225
1-бутил-3-етил-имидазолијум бромид	[beim][Br]		115
1-бутил-3-етил-имидазолијум дицијанамид	[beim][DCA]		98

*[mg dm⁻³]

томе су употребљене синтетисане ЈТ (табела 3) и комерцијално доступне ЈТ ([bmim][Br], [bmim][DCA], [bmim][TFS]). Као исољавајући агенси су коришћене фосфатне соли: K₂HPO₄ и K₃PO₄. Фазни дијаграми ДВС на бази испитиваних ЈТ и фосфатних соли приказани су на слици 23. На основу фазних дијаграма добија се увид у област мешљивости/немешљивости фаза у зависности од састава смеше (масеног удела ЈТ и неорганске соли). Што је крива растворљивости ближа координатним осама односно што је двофазна област шира то је потребна мања количина неорганске соли да исоли одређену количину ЈТ. Експериментални подаци масених удела компонената смеше, који представљају минималну концентрацију ЈТ и неорганске соли у воденом раствору потребне да би се наградио бифазни систем, дати су у Прилогу В (табеле В1 и В2).

Добијени експериментални подаци за бинодалну криву су фитовани на основу Мерчукове једначине (једначина 6) и обрађени помоћу регресионе анализе методом најмањих квадрата чиме су добијени параметри једначине А, В и С (табела 4). На основу израчунатих стандардних девијација и регресионих параметара, може се закључити да су експериментално добијене бинодалне криве успешно фитоване применом једначине 6.



Слика 23. Фазни дијаграм система {JT + неорганска со +H₂O} на температури 296 К и атмосферском притиску 0.1 МПа. Легенда: ● - [bmim][TFS] / K₃PO₄; ○ - [bmim][TFS] / K₂HPO₄; ▲ - [bmim][SAL] / K₃PO₄; △ - [bmim][SAL] / K₂HPO₄; ▲ - [beim][SAL] / K₃PO₄; ■ - [beim][DCA] / K₃PO₄; ■ - [bmim][DCA] / K₃PO₄; □ - [bmim][DCA] / K₂HPO₄; ▼ - [beim][Br] / K₃PO₄; ▽ - [beim][Br] / K₂HPO₄; ▼ - [bmim][Br] / K₃PO₄.

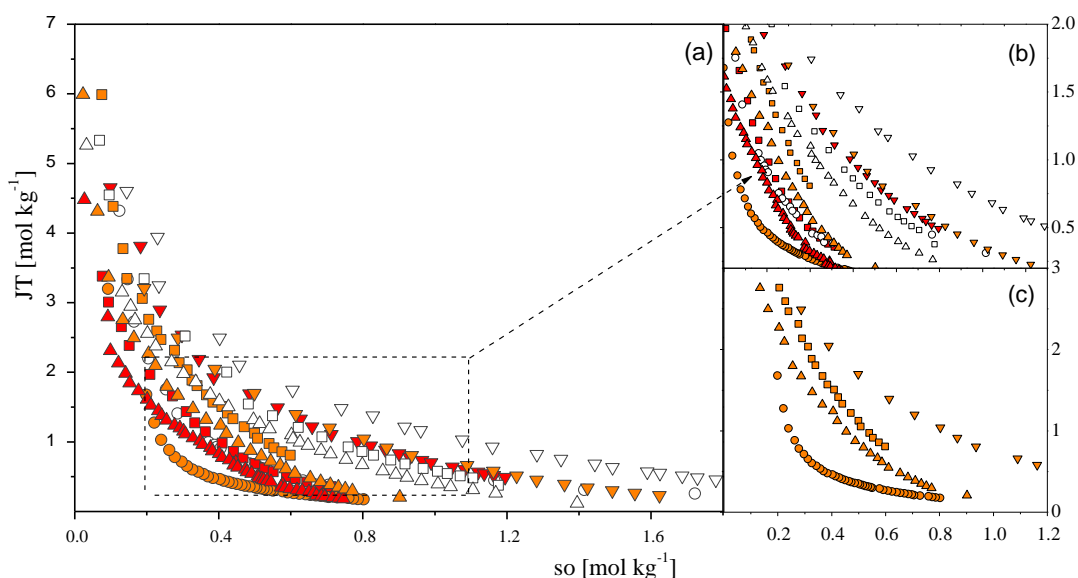
У циљу поређења утицаја JT на способност формирања ДВС, на слици 24 су дати фазни дијаграми за испитиване JT и неорганске соли у јединицама молалитета (mol/kg) како би се узеле у обзир разлике које постоје између молекулских маса JT и неорганске соли. Са дијаграма се јасно уочава да врста неорганске соли битно утиче на ширину бифазне области дијаграма. Способност неорганске соли да исоли JT и индукује две фазе зависи пре свега од њеног анјона.

Фосфатни PO₄³⁻ анјон због велике густине наелектрисања има генерално најизраженији космоетропни карактер односно јако интерагује са молекулима воде који се налазе у хидратационом омотачу око јона. Поређењем испитиваних система види се да је двофазна област већа у случају K₃PO₄ у поређењу са K₂HPO₄ за исту JT ([bmim][TFS]/K₃PO₄ > [bmim][TFS]/K₂HPO₄; [bmim][SAL]/K₃PO₄ > [bmim][SAL]/K₂HPO₄; [bmim][Br]/K₃PO₄ > [bmim][Br]/K₂HPO₄) тј. потребна је знатно мања количина K₃PO₄ да награди ДВС са неком JT у односу на K₂HPO₄.

Табела 4. Параметри једначине 6 на основу које су фитовани експериментално добијени подаци фазних дијаграма за испитиване системе {JT + неорганска со + вода}, стандардна грешка (σ) и коефицијент корелације (R^2)

JT	$A \pm \sigma$	$B \pm \sigma$	$C \pm \sigma$	R^2
{JT + K ₃ PO ₄ + H ₂ O}				
[bmim][SAL]	80,65±0,89	-0,360±0,007	(3,65±0.12) ¹⁰ ⁻⁴	0,9988
[beim][SAL]	76,32±1,20	-0,415±0,009	(5,06±0.18) 10 ⁻⁴	0,997
[bmim][Br]	79,13±1,14	-0,329±0,006	(6,64±0.16) 10 ⁻⁵	0,9996
[beim][Br]	89,18±2,46	-0,358±0,012	(6,66±0.6) 10 ⁻⁵	0,9962
[bmim][DCA]	88,31±1,73	-0,418±0,012	(3,05±0.29) 10 ⁻⁴	0,9956
[beim][DCA]	72,42±2,07	-0,416±0,017	(4,27±0.29) 10 ⁻⁴	0,9973
{JT + K ₂ HPO ₄ + H ₂ O}				
[bmim][TFS]	76,28±0,40	-0,331±0,003	(2,31±0.35) 10 ⁻⁵	0,9997
[bmim][SAL]	80,10±1,77	-0,386±0,013	(1,68±0.13) 10 ⁻⁴	0,9970
[bmim][DCA]	172,68±8,26	-0,804±0,023	(-6,92±0.14) 10 ⁻⁴	0,9865
[beim][Br]	91,01±2,76	-0,356±0,013	(3,80±0.44) 10 ⁻⁵	0,9962

Значајан утицај на формирање ДВС има структура JT односно природа катјона и анјона JT. Дужине бочних алкил ланаца на N1 и N3 позицији имидазолијумовог прстена утичу на хидрофобност JT а самим тим и на лакоћу њиховог исољавања од стране неорганске соли. Са слике 24 се види да је [beim]⁺ катјон хидрофобнији од [bmim]⁺ па самим тим лакше награди бифазни систем ([beim][SAL] > [bmim][SAL], ([beim][DCA] > [bmim][DCA], ([beim][Br] > [bmim][Br]). Наиме са повећањем дужине алкил ланца слабе интеракције између катјона и анјона JT и то првенствено водонична веза. Такође, на слици 24 се види да је најмања разлика између кривих растворљивости [beim][Br] и [bmim][Br]. Разлог лежи у томе што је допринос водоничних веза између катјона и анјона код бромидних JT знатно мањи него у случају код [DCA] и [SAL] јонских течности, па је и утицај дужине алкил ланца мањи.



Слика 24. (а) Фазни дијаграми система {JT + неорганска со +H₂O} у јединицама молалитета на температури 296 К и атмосферском притиску 0.1 МПа, (b) увећани приказ, (c) утицај анјона на грађење ДВС. Легенда: ● - [bmim][TFS] / K₃PO₄; ○ - [bmim][TFS] / K₂HPO₄; ▲ - [bmim][SAL] / K₃PO₄; △ - [bmim][SAL] / K₂HPO₄; ▲ - [beim][SAL] / K₃PO₄; ■ - [beim][DCA] / K₃PO₄; ■ - [bmim][DCA] / K₃PO₄; □ - [bmim][DCA] / K₂HPO₄; ▼ - [beim][Br] / K₃PO₄; ▽ - [beim][Br] / K₂HPO₄; ▼ - [bmim][Br] / K₃PO₄.

Утицај анјона JT на способност формирања ДВС приказан је на слици 24(c) са које се види да способност JT да награди ДВС опада у низу [TFS]⁻ > [SAL]⁻ > [DCA]⁻ > [Br]⁻. Јачина интеракција између молекула воде и JT одређена је хидрофобношћу / хидрофилношћу JT односно првенствено зависи од афинитета анјона да награди водоничну везу са водом. Способност анјона да прими или донира протон при грађењу Н-везе се може проценити на основу α (киселост Н-везе) и β (базност Н-везе) параметара који се одређују помоћу солватохромних проба. Литературне вредности за α и β параметре за испитиване анјоне (осим за салицилат) су приказани у табели 5 [129].

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

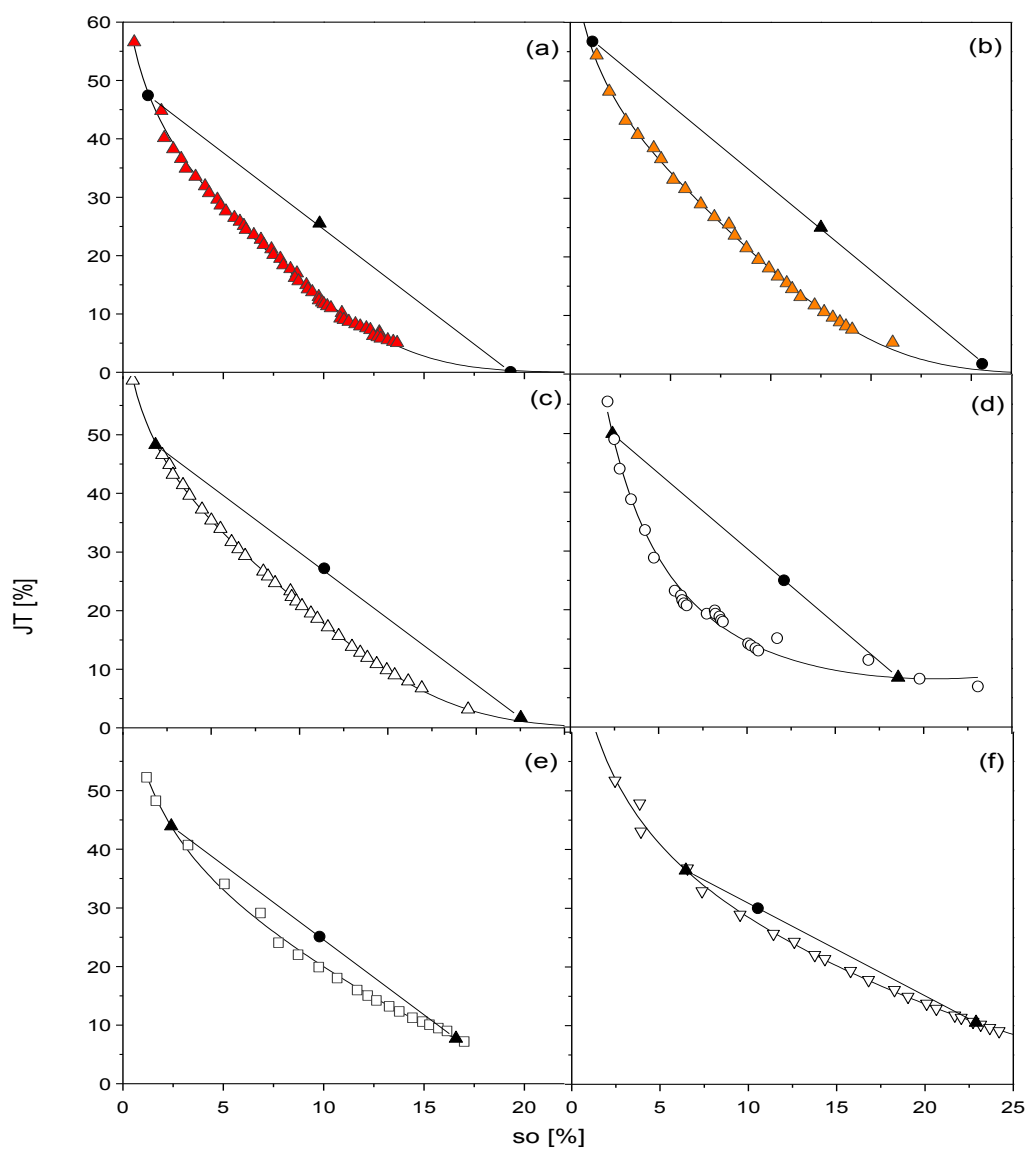
Анјон JT	α^*	β^*
[Br] ⁻	0.36	0.87
[DCA] ⁻	0.44	0.64
[TFS] ⁻	0.50	0.57

*[129]

Након одређивања кривих растворљивости ДВС базираних на испитиваним ЈТ одређене су и везне линије за дате системе. Систем од четири једначине са четири непознате (једначине 7-10) је решен применом програма MathCad 15, а добијена решења представљају саставе горње и доње фазе (пресеци везне линије и бинодалне криве). Везне линије као и њихове дужине су значајне при одређивању релативне расподеле ЈТ и неорганске соли у воденим фазама у равнотежи, што је веома битно при предвиђању оптималних услова екстракције. Сви резултати везних линија за испитиване ДВС су сумирани у табели 6 а графички приказани на слици 25. На основу везних линија и састава ЈТ-фазе и со-фазе, може се закључити да је везна линија дужа за ЈТ и соли које боље граде ДВС нпр. {[beim][SAL] + K₃PO₄ + H₂O}, такође у овим системама у ЈТ-фази има веома мало соли, а у со-фази има веома мало ЈТ, што је значајно за примену ДВС за екстракцију.

Табела 6. Експерименталне вредности масених удела у полазној смеши, ЈТ-фази и со-фази за систем {ЈТ(Y) + неорганска со(X) + H₂O} на температури 296 К и атмосферском притиску, као и дужине везних линија (ДВЛ) и њихов нагиб (S)

ЈТ	Укупна смеша		ЈТ-фаза		Со-фаза		100 ДВЛ	Нагиб
	100 X	100 Y	100 X	100 Y	100 X	100 Y		
	{ЈТ + K ₃ PO ₄ + H ₂ O}							
[bmim][SAL]	12.50	25.00	1.11	56.73	20.55	1.75	58.71	-2.96
[beim][SAL]	9.80	25.50	1.25	47.45	19.32	0.08	?	-2.51
	{ЈТ + K ₂ HPO ₄ + H ₂ O}							
[bmim][SAL]	11.40	27.20	1.11	49.81	22.53	1.71	52.96	-2.34
[bmim][DCA]	9.80	25.10	7.72	43.94	16.60	2.41	38.90	-2.55
[bmim][TFS]	12.10	25.00	8.42	49.96	18.56	2.38	44.58	-2.57
[beim][Br]	10.54	30.00	10.51	36.43	22.89	6.46	30.69	-1.50



Слика 25. Фазни дијаграми за систем {JT + неорганска со + H₂O} на T = 296 K и атмосферском притиску, састави JT-фазе и со-фазе на експериментално одређеним везним линијама (▲) и састав смеше ДВС (●) за: (a) [beim][SAL]/ K₃PO₄, (b) [bmim][SAL]/ K₃PO₄, (c) [bmim][SAL]/ K₂HPO₄, (d) [bmim][TFS]/ K₂HPO₄, (e) [bmim][DCA]/ K₂HPO₄, (f) [beim][Br]/ K₂HPO₄

3.2. Испитивање низа јонских течности на бази N,N'-диалкил-имидазолијум бромида

У оквиру истраживања у овом раду је синтетисано шест ЈТ на бази N,N'-диалкил-имидазолијум бромида чије хемијске стуктуре су приказане у табели 7. Ове ЈТ су синтетисане применом две методе: класичном синтезом на ниској температури у току 72 h и микроталасно-стимулисаним синтезом под дејством микроталасног зрачења (снаге 240W) на температури од 353.15 K у току 7 минута. Време зрачења је повећавано за 2 минута, а температура реакционе смеше за 10 °C за сваку додатну метил групу у алкил ланцу јонске течности. Након пречишћавања и сушења, NMR и IR спектроскопијом су потврђене структуре и одређен масени удео ($\omega \geq 0.98$) синтетисаних ЈТ. NMR спектри су дати у прилогу заједно са асигнацијом (слике A1, A5 – A9, табеле A1, A5 – A9), а IR спектри за [eeim][Br], [beim][Br], [heim][Br] и [oeim][Br] су приказани у Прилогу Б (слика Б1). Из датих спектра се види да нема разлике у чистоћи јонских течности синтетисаних класичним и микроталасно-стимулисаним методом.

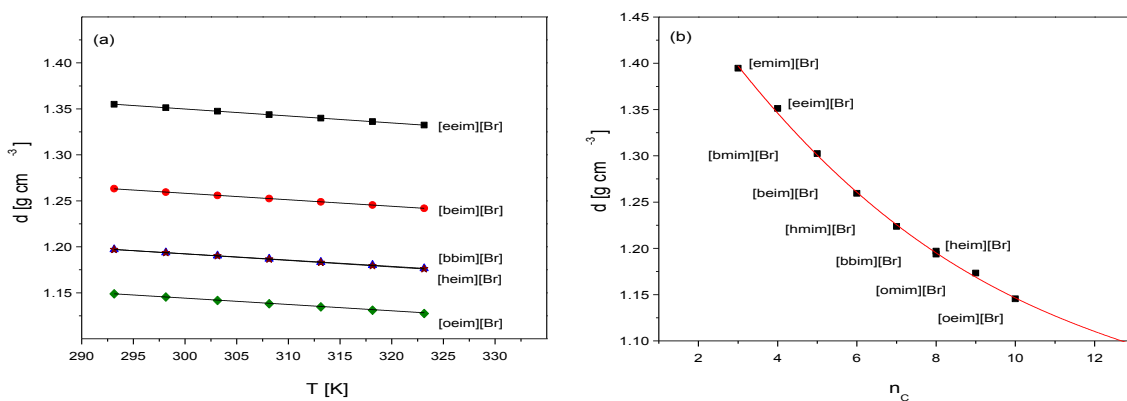
Табела 7. Називи и хемијске структуре испитиваних ЈТ

Назив ЈТ	Скраћеница	Хемијска формула	Садржај воде*
1,3-диетил-имидазолијум бромид	[eeim][Br]		128
1-бутил-3-етил-имидазолијум бромид	[beim][Br]		115
1-хексил-3-етил-имидазолијум бромид	[heim][Br]		89
1-октил-3-етил-имидазолијум бромид	[oeim][Br]		55
1-додецил-3-етил-имидазолијум бромид	[deim][Br]		-
1,3-дибутил-имидазолијум бромид	[bbim][Br]		-

*[mg·dm⁻³]

3.2.1. Одређивање волуметријских параметара синтетисаних ЈТ

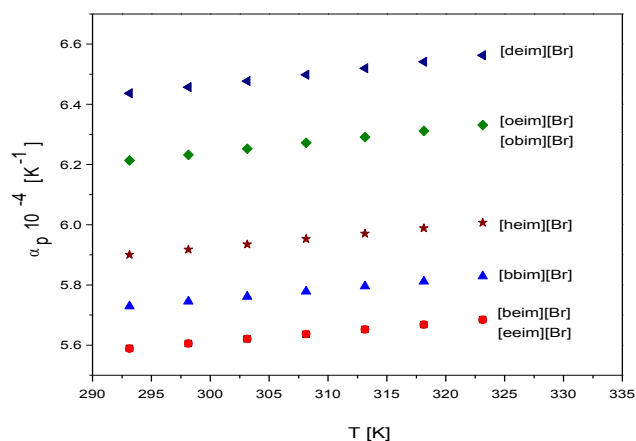
Гуштине испитиваних ЈТ и бинарних смеша су мерене у функцији температуре у опсегу од 293.15 до 323.15 К (слика 26(a)). Гуштине (d) за све испитиване ЈТ опадају са повећањем температуре и са повећањем дужине алкил ланца. Експерименталне вредности густина фитоване су линеарном једначином датом у Прилогу Г (једначина Г1) а њени параметри заједно са стандардном девијацијама, σ , дати су у табели Г1.



Слика 26. Експерименталне вредности густина ЈТ у функцији од (a) температуре и (b) укупног броја С атома у бочним алким ланцима на 298.15 К

На слици 26(b) је приказана зависност густина испитиваних ЈТ у функцији од укупног броја С атома у бочним алкил ланцима. Поред испитиваних ЈТ на графику су приказани литературни подаци за 1-метил-3-алкил-имидазолијум бромид ЈТ: [emim][Br], [bmim][Br] [130], [hmim][Br] [131] и [omim][Br] [132]. Може се уочити да промена густина зависи од укупног броја метил група на N атомима имидазоловог катјона тако што се смањују од $1.39460 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ за ЈТ са 3 метил групе [emim][Br] до $1.14424 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ за 10 метил група [oeim][Br].

На основу измерених вредности густина израчунати су и термички коефицијенти ширења бромидних ЈТ, α_p на основу једначине Г2 (Прилог Г), и графички представљени на слици 27.

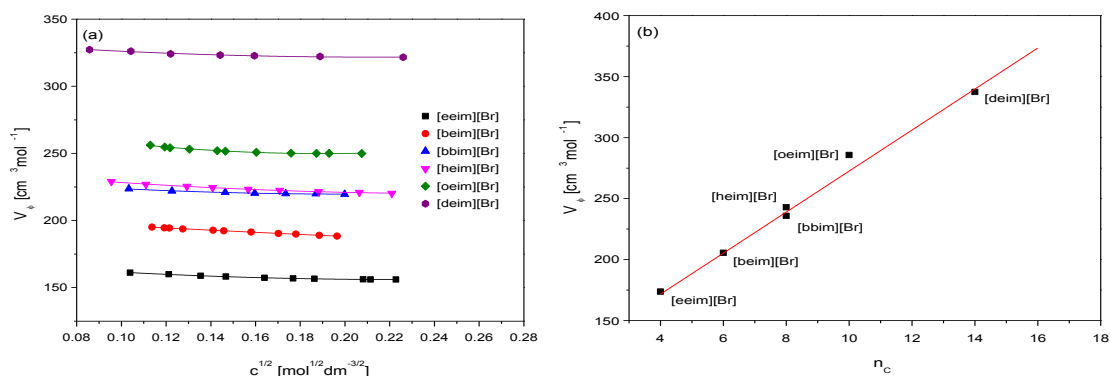


Слика 27. Израчунате вредности термичког коефицијента ширења за чисте бромидне ЈТ на различитим температурама и притиску од 0.1 МПа

Са слике 27 се уочава да вредности α_p расту са повећањем броја С атома од $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ у случају [eeim][Br] до $6.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ у случају [deim][Br]. Међутим, за разлику од густина, α_p не зависи само од укупног броја С атома већ и од броја метил група дужег низа односно од облика и симетричности катјона.

Из експерименталних података за густину бинарних смеша ЈТ + H₂O у температурном интервалу од 293.15 до 308.15 К при различитим молалитетима ЈТ израчунате су привидне моларне запремине, V_ϕ (једначина Г6) као и парцијалне моларне запремине ЈТ и воде V_2 и V_1 (једначине Г7 и Г8 дате у Прилогу Г) да би се добиле детаљније информације о јон-јон и јон-H₂O интеракцијама за испитиване системе.

Привидне моларне запремине испитиваних ЈТ благо опадају са порастом њихове концентрације у раствору (слика 28(a)). Вредности V_ϕ су последица утицаја састава и температуре на интеракције у систему. У испитиваној смеси долази до формирања водоничних веза између молекула растварача, јављају се јон-јон интеракције између катјона и анјона ЈТ и јон-дипол интеракције између ЈТ и воде. Са слике 28(a) се може уочити и да вредности V_ϕ расту са повећањем броја метил група у бочном низу ЈТ, нпр. вредности V_ϕ [heim][Br] су врло сличне вредностима за систем [bbim][Br] пошто обе ЈТ имају исти број метил група у бочним ланцима имидазолског катјона.



Слика 28. (а) Зависности привидне моларне запремине система од вредности корена концентрације ЈТ, (б) зависност привидне моларне запремине при бесконачном разблажењу чистих ЈТ од укупног броја С атома, n_c у алкил ланцима ЈТ на 298.15 К и притиску од 0.1 МПа.

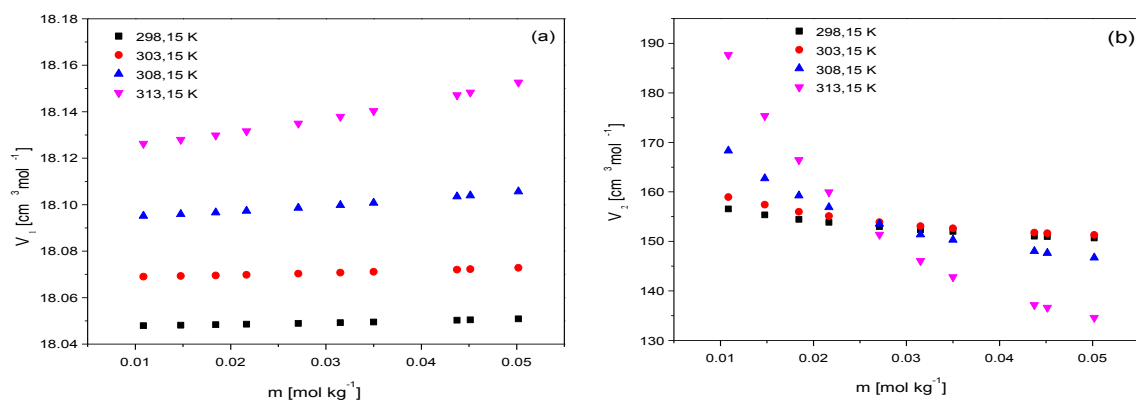
Добијене вредности привидних моларних запремина испитиваних система фитоване су у зависности од концентрације ЈТ, Розенфелд-Мајеровом (*Rosenfeld-Mayer*) једначином [131, 132]:

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

где је V_ϕ^0 одсечак зависности $V_\phi = f(\sqrt{c})$ односно привидна моларна запремина при бесконачном разблажењу, а S_V и B_V су емпиријски коефицијенти. V_ϕ^0 се може дефинисати као промена запремине раствора при додатку једног мола растворка у бесконачно велику запремину растварача. Она даје информације о интеракцијама између растворка и растварача, пошто при бесконачном разблажењу нестају интеракције између растворене супстанце. Из табеле Г3 (Прилог Г) се види да вредности V_ϕ^0 за испитивани систем расту са порастом температуре. То се може објаснити чињеницом да додатком ЈТ долази до слабљења интеракција међу молекулима растварача, које су мање стабилне на вишим температурама, што се осликава кроз пораст V_ϕ^0 . На слици 28(b) је представљена зависност привидне моларне запремине при бесконачном разблажењу од укупног броја С атома у бочним алкил низовима ЈТ. Може се уочити практично линеарна зависност V_ϕ^0 од броја метил група у бочном низу.

Из израчунатих вредности за привидне моларне запремине на одређеним температурама могу се израчунати и парцијалне моларне запремине растварача и

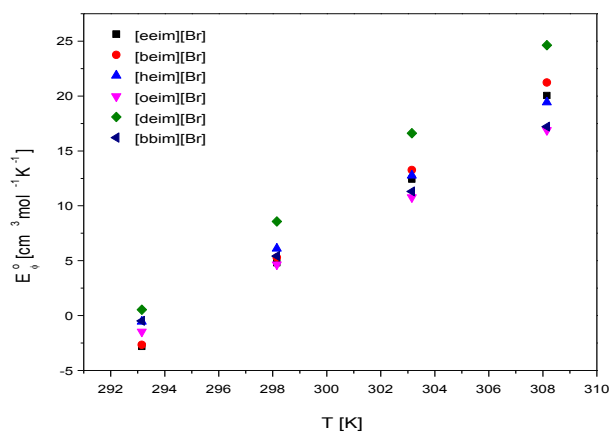
јонских течности. На сликама 29(a) и 29(b) су дате парцијалне моларне запремине бинарних смеша [ееim][Br] + H₂O.



Слика 29. Зависност парцијалних моларних запремина (a) воде и (b) ЈТ за систем [ееim][Br] + H₂O од температуре при притиску од 0.1 МПа.

Уочавају се мале промене вредности парцијалних моларних запремина воде са концентрацијом ЈТ што указује на мали утицај растварача на волуметријска својства. Вредности парцијалне моларне запремине ЈТ опадају са повећањем концентрације [ееim][Br], слика 29(b), што указује на “structure-making” својства ЈТ. На истој слици се може видети да постоје две области, једна за молалитете мање од $\approx 0,025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ у којој V_2 расте са температуром, и друга за молалитете веће од дате вредности у којој V_2 опада са температуром. Овакво понашање исказују сви испитивани бинарни системи.

Вредности граничних привидних моларних експанзибилности, E_{ϕ}° , израчунати су на основу једначине дате у Прилогу Г (једначина Г10) при температурама $T = (293.15 \text{ до } 313.15) \text{ K}$ а резултати су представљени у табели Г4. Са дијаграма (слика 30) се види да вредности E_{ϕ}° расту са температуром у свим испитиваним системима што значи да загревањем молекули растварача напуштају хидратациону сферу јона и повећавају запремину система више него што се повећава запремина чистих растварача. Ово понашање је карактеристика солватације и контракције растварача око јона.



Слика 30. Зависности граничне привидне моларне експанзибилности од температуре за различите бинарне системе JT + H₂O на 0.1 МПа

3.2.2. Карактеризација ДВС на бази 1-алкил-3-етил-имидазолијум бромида

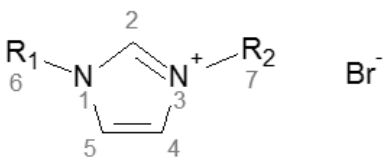
Фазни дијаграми. У циљу испитивања утицаја алкил низа на позицији N1 имидазолијумовог прстена, одређени су равнотежни дијаграми за бифазни трокомпонентни систем {JT + K₃PO₄ + H₂O} на бази следећих JT: [eeim][Br], [beim][Br], [heim][Br] и [oeim][Br]; [deim][Br] није укључен у серију испитиваних ДВС с обзиром да није растворан у води па самим тим не може наградити ДВС. Резултати који су добијени методом титрације до тачке замућења дати су у Прилогу В (табела В3). Добијени експериментални подаци за бинодалну криву су фитовани на основу Мерчукове једначине (једначина 6). Израчунати параметри једначине А, В и С за испитиване JT заједно са стандардним девијацијама и регресионим коефицијентима су дати у табели 8. На основу израчунатих стандардних девијација и регресионих параметара, може се закључити да су експериментални подаци успешно фитовани применом једначине 6. Фазни дијаграми ДВС на бази 1-алкил-3-етил-имидазолијум бромида и K₃PO₄ (неорганска со која поседује најизраженији ефекат исољавања у Хофмаистеровом низу) су приказани на слици 31. Испитиване JT имају различиту дужину бочног алкил ланца на N1 позицији прстена и етил групу на месту N3 (табела 9). Што је крива растворљивости ближа координатним осама, то је JT хидрофобнија односно њени јони имају мању густину наелектрисања па самим тим и већу способност да награде бифазни водени систем.

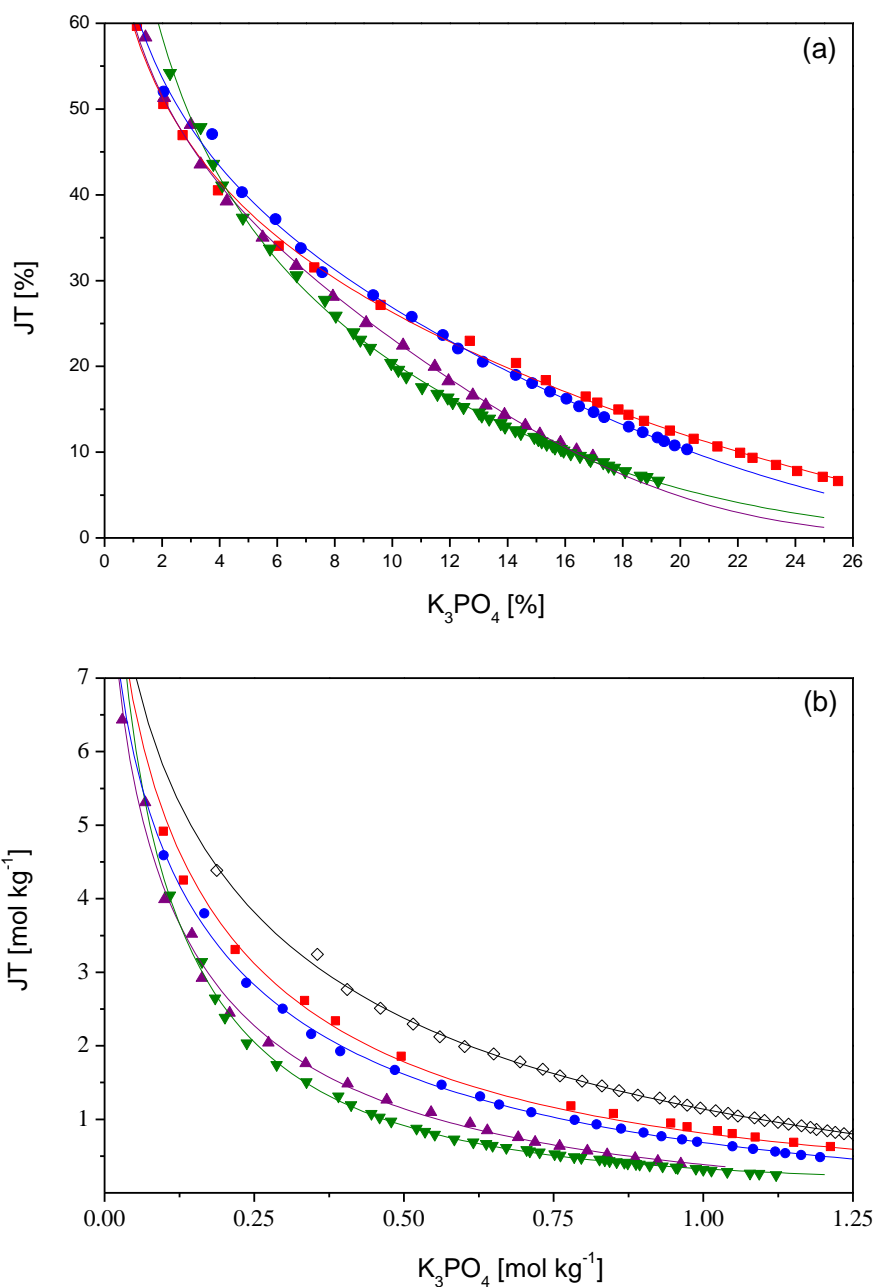
Табела 8. Параметри једначине 6 на основу које су фитовани експериментално добијени подаци фазног дијаграма за ДВС {JT + K₃PO₄ + H₂O}, стандардне грешке (σ) и коефицијент корелације (R^2)

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

Дужина бочних алкил ланаца има значајан утицај на физичкохемијске особине JT као што су густина, вискозност, површински напон, тачка топљења и термална стабилност. Са повећањем дужине бочног алкил ланца на N1 позицији имидазолијума расте хидрофобност катјона JT (а самим тим и JT) при чему опада афинитет према води односно молекули воде су слабије везани у хидратационом омотачу што олакшава индуковање две водене фазе. Наиме, што је дужи N1 алкил ланац то је већа слободна запремина JT и мањи површински напон JT [135]. Последица тога је слабљење кулонових и поларних интеракција између катјона и анјона JT док истовремено расту дисперзивне интеракције. До смањења површинског напона долази превасходно због дисперзије наелектрисања јона што за последицу има редукцију јачине водоничне везе између анјона и катјона односно долази до слабљења интеракције између јонског пара [136]. Услед тога расте хидрофобност JT у низу: [meim][Br] < [eeim][Br] < [beim][Br] < [heim][Br] < [oeim][Br].

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

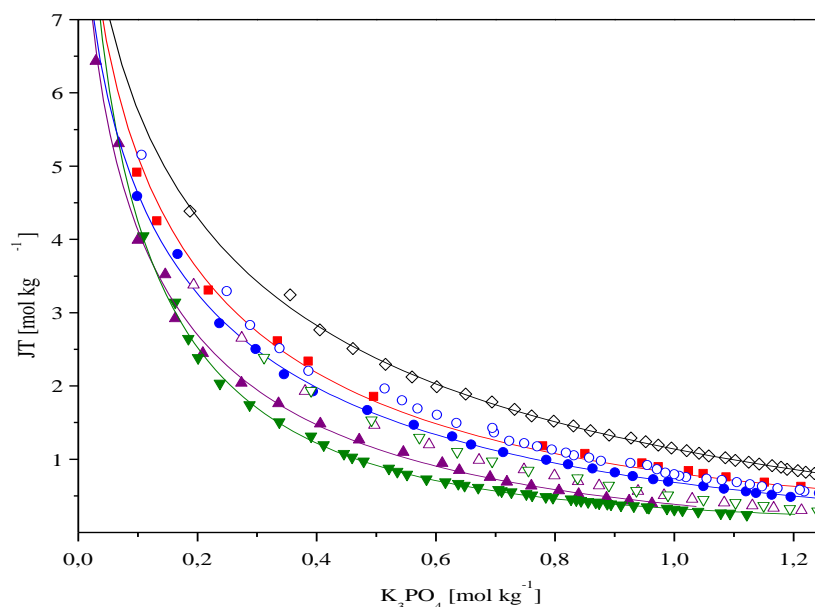
Јонска течност	Бочне алкил групе	
	R1	R2
	-CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -CH ₃	-CH ₃ или -CH ₂ -CH ₃



Слика 31. Фазни дијаграм система {JT + K₃PO₄ + H₂O} на T = 296 K и атмосферском притиску (p = 0.1 MPa): ▼ - [oeim][Br]; ▲ - [heim][Br]; ● - [beim][Br]; ■ [eeim][Br] ◇ - [meim][Br]

На слици 32 приказан је утицај алкил групе (метил или етил) на N3 положају имидазолијум бромидних JT на формирање ДВС. Ако се концентрација K₃PO₄ фиксира на 0.4 mol/kg, минималне концентрације JT (mol/kg) потребне да награде две фазе расту у низу: 1.21 [oeim][Br] < 1.48 [heim][Br] < 1.93 [omim][Br] ≈ [hmim][Br] < 1.97 [beim][Br] < 2.15 [eeim][Br] ≈ [bmim][Br] < 2.8 [emim][Br]. Може се приметити да је способност [eeim][Br] да награди бифазни водени систем

једнака као и за [bmim][Br], што имплицира на позитиван утицај етил групе при грађењу двофазног система. Наиме, алкил групе као електрон донорски супституенти утичу на повећање електронске густине имидазолског прстена при чему је ефекат израженији у случају етил групе на N3 позицији у поређењу са метил супституентом. Као последица тога се смањује киселост водониковог атома на C2 позицији односно опада његова способност да буде донор при грађењу водоничне везе са анионом JT или са молекулима воде. Такође, повећање запремине N3 алкил супституента и одређене конформације етил групе могу довести до стерског заклањања позитивног наелектрисања на имидазолијумовом прстену што за последицу такође има слабљење интеракција са анионом JT и молекулима воде односно лакше формирање ДВС.



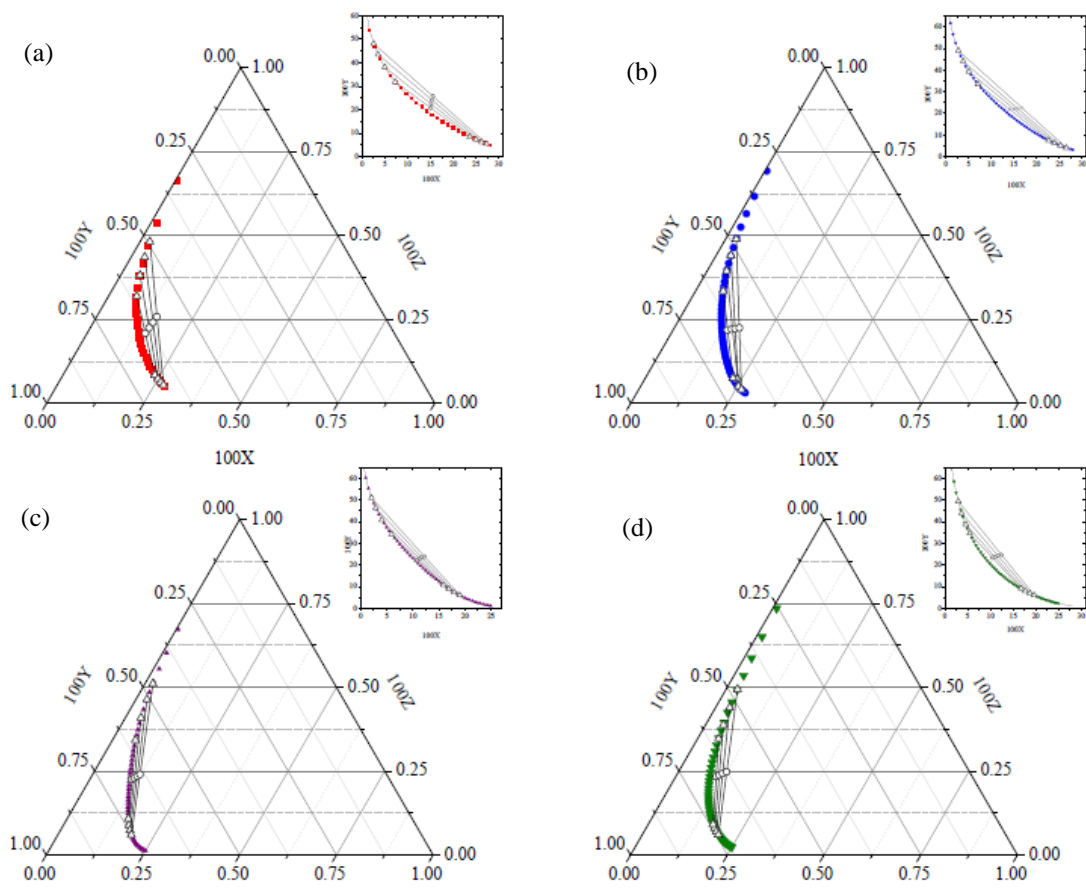
Слика 32. Ефекат алкил групе на N3 положају имидазолијум бромидних JT на грађење ДВС {JT + K₃PO₄ + H₂O} на T = 296 K и атмосферском притиску (p = 0.1 MPa): ■, [eeim][Br]; ●, [beim][Br]; ○, [bmim][Br] [88]; ▲, [heim][Br]; △, [hmim][Br] [137]; ▼, [oeim][Br]; ▽, [omim][Br] [137] и ◇, [meim][Br] [88]

Везне линије. Након испитивања и анализирања бинодала за испитивани низ 1-алкил-3-етил-имидазолијум бромидних JT одређене су везне линије за све ДВС. Поступак за одређивање везних линија је описан у поглављу (1.7.3. и 2.2.3). У табели 10 су дате вредности укупних састава смеша које су одабране тако да њихове координате на равнотежном дијаграму леже у бифазној области, а на

слици 33 су приказане течно-течне равнотеже у виду трокомпонентних дијаграма на којима је изражен и масени удео воде у ДВС са експериментално одређеним везним линијама. Везне линије као и њихове дужине су значајне при одређивању релативне расподеле ЈТ и неорганске соли у воденим фазама у равнотежи, што је веома битно при предвиђању оптималних услова екстракције. Што је дужа везна линија у једном ДВС, ЈТ-фаза ће бити углавном састављена од ЈТ и воде са малом количином соли, а со-фаза од соли и воде са малом количином ЈТ. Експериментални услови за екстракцију применом ДВС се бирају тако да у со-фази има минимално ЈТ.

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

Полазна смеша		ЈТ-фаза		со-фаза		100TLL	S
100Y	100X	100Y	100X	100Y	100X		
$\{[ceim][Br] + K_3PO_4 + H_2O\}$							
20.85	15.00	31.9	7.27	8.47	23.66	28.59	-1.43
22.44	15.17	38.14	4.97	7.27	25.02	36.81	-1.54
24.11	15.36	43.57	3.49	6.30	26.22	43.65	-1.64
25.77	15.55	48.12	2.55	5.46	27.35	49.34	-1.72
$\{[beim][Br] + K_3PO_4 + H_2O\}$							
21.78	14.06	33.42	7.13	7.48	22.65	30.23	-1.67
22.03	14.99	39.36	5.1	6.21	23.93	38.12	-1.76
22.22	15.83	44.03	3.84	5.04	25.26	44.49	-1.82
22.46	16.83	48.92	2.79	4.07	26.52	50.74	-1.89
$\{[heim][Br] + K_3PO_4 + H_2O\}$							
22.50	10.91	34.21	5.95	10.77	15.87	25.45	-2.36
22.90	11.32	40.91	4.07	8.97	16.95	34.44	-2.48
23.45	11.76	46.37	2.88	7.4	17.98	41.79	-2.58
23.97	12.26	51.06	2.08	6.01	19.02	48.13	-2.66
$\{[oeim][Br] + K_3PO_4 + H_2O\}$							
23.37	10.47	34.64	5.45	9.13	16.79	27.92	-2.25
23.74	11.01	38.79	4.58	8.04	17.72	33.44	-2.34
24.30	11.67	43.91	3.69	6.98	18.71	39.87	-2.46
24.75	12.46	49.4	2.93	6.04	19.68	46.48	-2.59



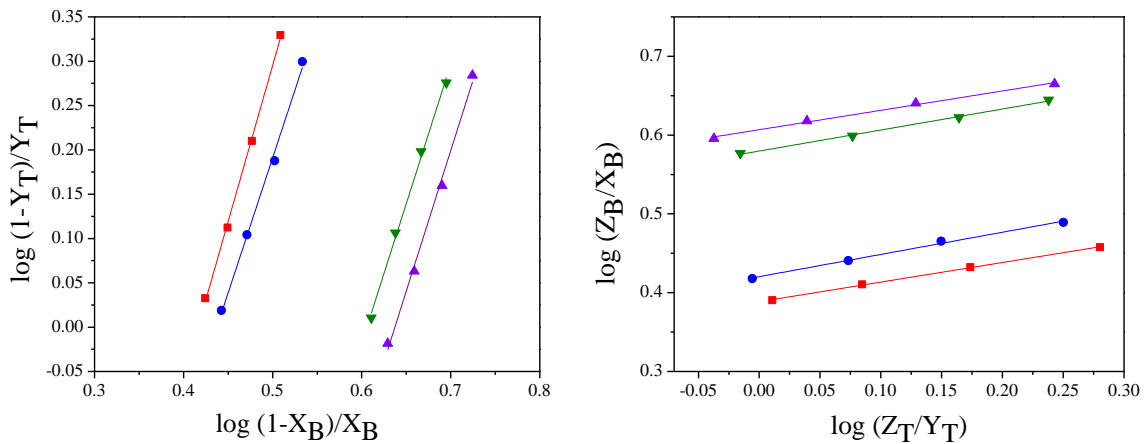
Слика 33. Трокомпонентни фазни дијаграми за систем $\{JT + K_3PO_4 + H_2O\}$ на $T = 296$ К и атмосферском притиску: (a) [oeim][Br]; (b) [heim][Br]; (c) [beim][Br]; (d) [eeim][Br].

Након одређивања везних линија извршена је корелација експерименталних резултата помоћу Отмер-Тобијасове и Банкрофтове једначине (једначине 9 и 10) да би се утврдила поузданост састава везних линија. Испитана је доследност експерименталних резултата како би се потврдила подобност математичког модела за добијање везних линија чиме се знатно олакшава њихово одређивање без примене компликованих аналитичких метода. У табели 11 су дати регресиони параметри једначина 9 и 10 (n , k_1 , k_2 и r), коефицијенти корелације и стандардне девијације. Линеарна зависност функција $\log[(1-Y_{JT})/Y_{JT}] = f(\log[(1-X_S)/X_S])$ и $\log(Z_S/X_S) = f(\log(Z_{JT}/Y_{JT}))$, слика 34, као и вредности коефицијената корелације блиски јединици указују да обе емпиријске једначине (Отмер-Тобијасова и Банкрофтова) корелишу експерименталне резултате са великом поузданошћу.

Табела 11. Параметри (k_1 , n , k_2 и r) Отмер-Тобијасовог и Банкрофтовог израза за трокомпонентни систем $\{JT + K_3PO_4 + H_2O\}$ на 298К и одговарајуће стандардне девијације и коефицијенати корелације

Отмер-Тобијасова једначина					
JT	k_1	N	sd_1	sd_2	R_1^2
[eeim][Br]	0.0341	3.5250	0.21	0.05	0.9983
[beim][Br]	0.0464	3.0496	0.34	0.09	0.9946
[heim][Br]	0.0095	3.1762	0.41	0.08	0.9936
[oeim][Br]	0.0124	3.1482	0.30	0.06	0.9955
Банкрофтова једначина					
JT	k_2	r	sd_1	sd_2	R_2^2
[eeim][Br]	2.4467	0.2487	0.05	0.31	0.9985
[beim][Br]	2.6325	0.2817	0.09	0.53	0.9941
[heim][Br]	4.0443	0.2458	0.07	0.76	0.9924
[oeim][Br]	3.7999	0.2666	0.06	0.48	0.9958

sd_1 and sd_2 ($j=1$ за JT или 2 за неорганку со) су стандардне девијације масених удела JT у JT-фази и K_3PO_4 у со-фази, редом, које су израчунате на основу једначине $sd = [\sum_{i=1}^N (100w_{i,j,cal}^{JT} - 100w_{i,j,exp}^{JT})^2 + (100w_{i,j,cal}^S - 100w_{i,j,exp}^S)^2 / 2N]^{0.5}$ где је N број везних линија а $w_{i,j}$ је масени удео (експериментално добијени или израчунати) компоненте j у одређеној фази за i –ту везну линију



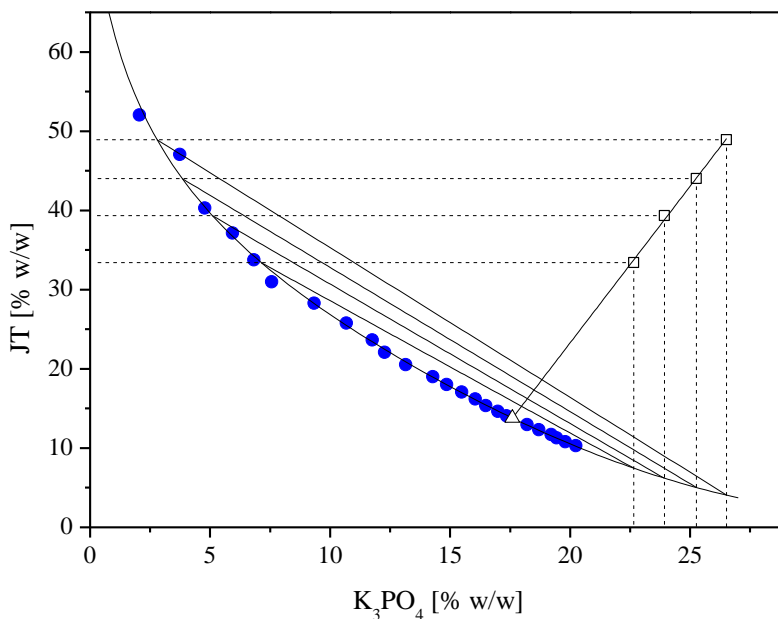
Слика 34. Отмер-Тобијасова (а) и Банкрофтова корелација (b) везних линија за трокомпонентне ДВС $\{JT + K_3PO_4 + H_2O\}$ на $T = 296$ К и атмосферском притиску ($p = 0.1$ Мра): ■, [eeim][Br]; ●, [beim][Br]; ▲, [heim][Br]; ▼, [oeim][Br]

Критична тачка одређеног ДВС одговара координатама у којој су састави JT-фазе и со-фазе идентични. При критичном саставу везна линија конвергира у тачку, а систем је веома близу монофазне области. Екстраполацијом састава везних линија, као што је приказано на слици 35, одређене су координате

критичне тачке за трокомпонентни ДВС {[beim][Br] + K₃PO₄ + H₂O}. Одређен је нагиб, f и одсечак, g линеарне једначине 11, за све испитиване ДВС а резултати су приказани у табели 12.

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

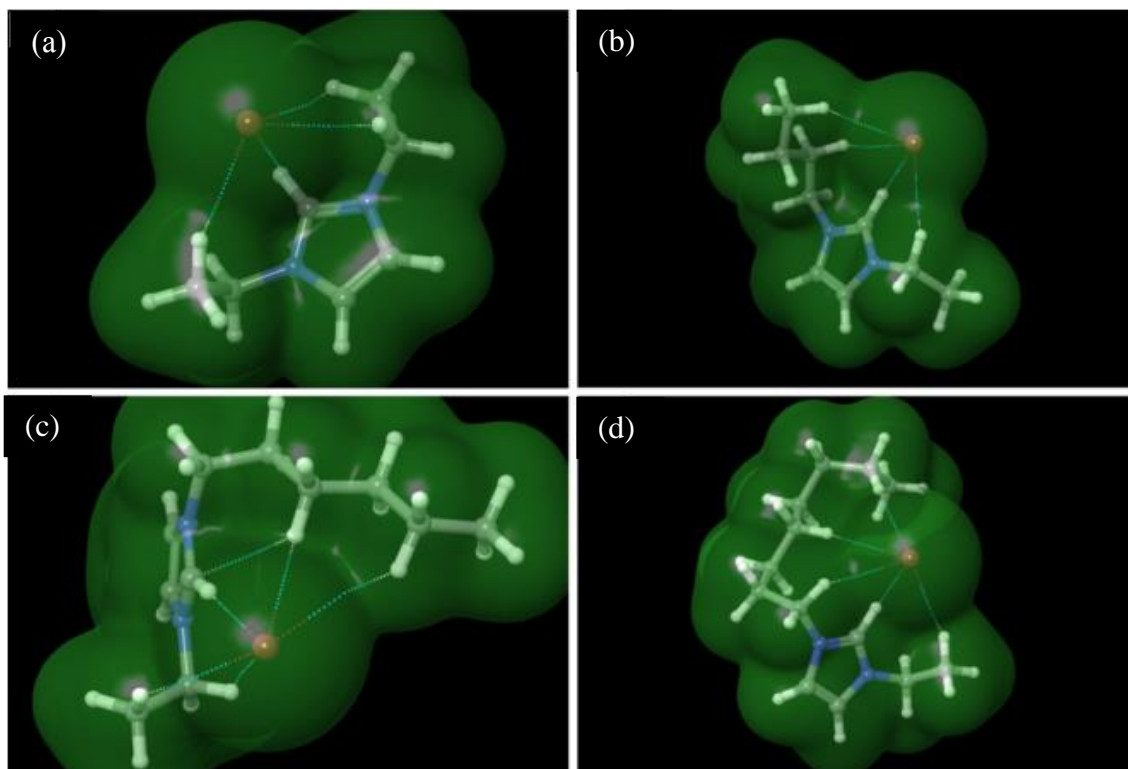
JT	f	G	R ²	Критична тачка	
				100 X	100 Y
[eeim][Br]	-72.3797	4.4132	0.9987	19.33	12.94
[beim][Br]	-55.7860	3.9536	0.9951	17.60	13.79
[heim][Br]	-50.2087	5.3478	0.9923	12.61	17.20
[oeim][Br]	-51.5626	5.1165	0.9960	12.95	14.70



Слика 35. Бинаodalна крива, везне линије и критична тачка за {[beim][Br] + K₃PO₄ + H₂O} на 296 K

3.2.3. Рачунарске симулације интеракције ЈТ са молекулима воде

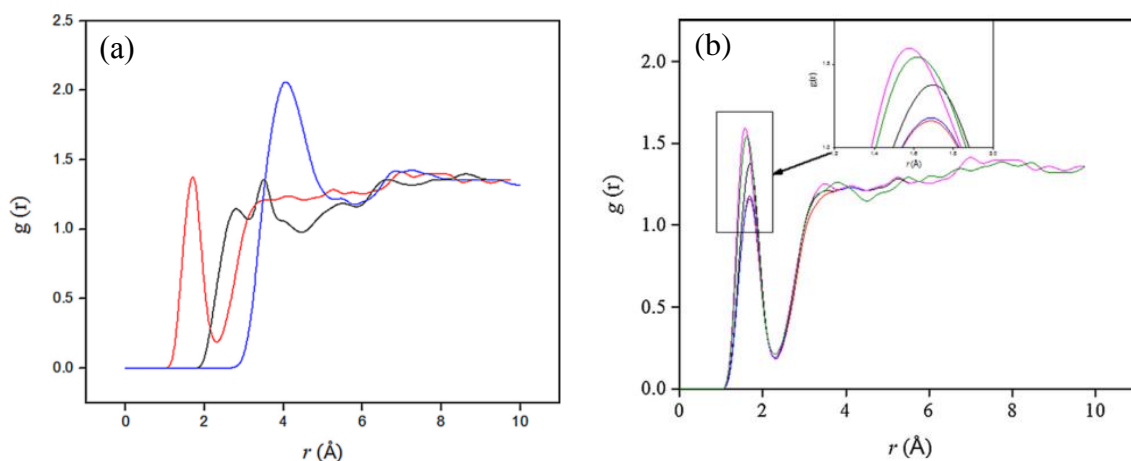
У циљу бољег разумевања експериментално добијених резултата и интеракције између анјона и катјона јонске течности урађене су DFT калкулације и МД симулације. На основу оптимизованих структура (слика 36) израчунат је број нековалентних интеракција и вредности енергија веза између пестицида и ЈТ. Веома значајно је показати да се компјутерске методе успешно могу користити за



Слика 36. Оптимизоване структуре (a) [eeim][Br] (b) [beim][Br] (c) [heim][Br] (d) [oeim][Br]

предвиђање и селекцију јонских течности са најизраженијом способношћу да индукује бифазни систем. Како би се испитао утицај катјона јонске течности на уређење поларних молекула воде у окружењу израчуната је радијална функција расподеле (РФР) молекула H_2O у близини појединачних атома. На слици 37(a) је приказана РФР молекула воде око атома C2, H2 и N3 имидазолијумовог прстена у случају [beim][Br]. На основу РФР се може закључити да су молекули воде најближи водониковом атому H2 са растојањем од 1.7 Å што је у складу са претпоставком о киселости водониковог атома на позицији C2 односно да је H2

бољи дозор при образовању водоничне везе са кисеониковим атомом из воде у односу на остале водоникове атоме на катјону.



Слика 37. Израчуната радијална функција расподеле молекула воде (а) око атома С2 (црна), Н2 (црвена) и Н3 (плава) имидазолијумовог катјона за [beim][Br] и (б) око атома Н2 на имидазолијумовом катјону за [eeim][Br]-ружичаста, [beim][Br]-црна, [heim][Br]-плава, [oeim][Br]-црвена линија и [bmim][Br]-зелена линија.

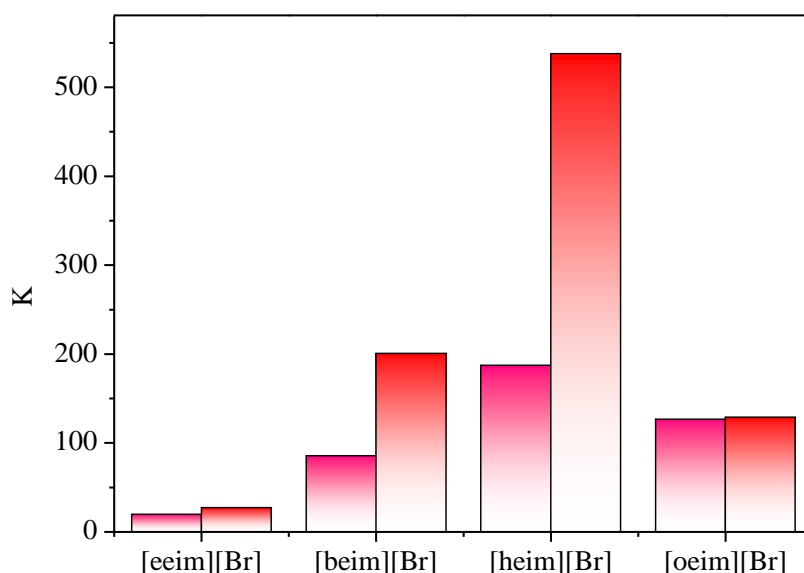
Такође, анализиран је утицај имидазолијумовог катјона на космодропна односно “structure making/breaking” својства која се односе на промене у структури и начину повезивања молекула воде у окружењу. Радијална расподела молекула воде око Н2 атома у низу синтетисаних јонских течности са различитом дужином алкил ланца је приказана на слици 37(б). Растојање молекула воде од Н2 атома опада у низу: [eeim][Br] \approx [bmim][Br] > [beim][Br] > [heim][Br] > [oeim][Br]. Што је алкил низ дужи солватација Н2 атома је све слабија односно радијална функција има нижу вредност, а молекули воде су на све већем растојању. Молекули воде су најближи Н2 атому за [eeim][Br] што указује да је катјон у овом случају најбоље солватисан. Овај закључак је у складу са експериментално одређеним равнотежним фазним дијаграмима, када је показано да [eeim][Br] најслабије индукује бифазни водени систем са калијум-фосфатом. С обзиром да катјон [eeim]⁺ најјаче веже молекуле воде у односу на остале катјоне јонских течности у низу то ће “salting-in” ефекат бити најизраженији. Са повећањем дужине алкил ланца на имидазолијумовом прстену смањује се ентропија растварања система, а самим тим опада растворљивост јонске течности у води тј.

солватација катјона је све слабија па се лакше исољава уз помоћ “salting-out” агенса.

3.2.4. Примена ДВС на бази новосинтетисаних ЈТ за екстракцију боја

Загађење вода индустријским бојама представља један од великих еколошких проблема. Уобичајене сепарационе методе попут течно-течне екстракције са органским растварачима или мембранске екстракције нису погодне јер често захтевају велике количине растварача. Бифазни водени системи представљају зелену алтернативу класичним сепарационим процесима јер се у великој мери састоје од воде и две слабо испарљиве компоненте. За испитивање екстракционих способности бифазних водених система базираних на новосинтетисаним 1-алкил-3-етил-имидазолијум бромидним ЈТ изабране су боје Родамин Б и Конго црвена. Такође, јако је битно разумети сам механизам екстракције и процесе који су доминантни при успостављању равнотеже током сепарационог процеса.

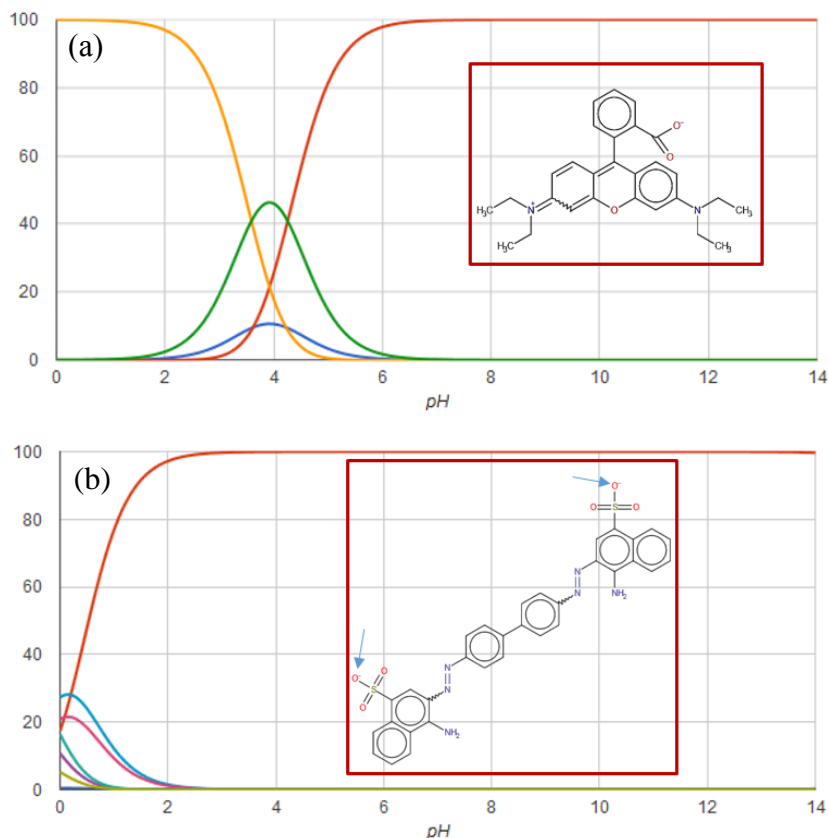
Одабрани су оптимални услови екстракције односно састави тернарних система чије су координате у немешљивој области дијаграма (24% ЈТ и 10% K_3PO_4). Након постизања термодинамичке равнотеже фазе су одвојене, а квантитативни састав боја у свакој фази анализиран је спектрофотометријски. Израчунати су коефицијенти расподеле боја и графички приказани на слици 38. Расподела боја између фаза зависи од структуре јонске течности, избора неорганске соли, рН вредности, састава бифазног воденог система и структуре саме боје. Експериментални услови за све испитиване ДВС су били константи (састав ДВС, рН ~13, време екстракције) што је омогућило да се испита утицај катјона ЈТ и особина изабраних боја на њихову екстракцију. На основу коефицијента расподеле чије вредности су у опсегу од 19 до 537 (слика 38) јасно је да молекули обе боје прелазе у ЈТ-фазу, али коефицијент расподеле КЦ је значајно већи у свим ДВС осим у ДВС на бази [oem][Br]. РБ се у рН области испитиваних бифазних система (рН ~13) налази у неутралном облику односно као цвитер јон што је приказано на дијаграму расподеле киселинско-базних парова на слици 39.



Слика 38. Коефицијенти расподеле екстракције боја у ДВС са 1-алкил-3-етил-имидазолијум бромидним ЈТ: (ружичаста) родамин Б и (црвена) конго црвена

Ако се узме у обзир киселинска константа молекула КЦ ($\log K = 0.45$) односно дијаграм расподеле, слика 39, види се да је КЦ у ДВС системима (pH 13) у облику двоструко негативно наелектрисаног јона. Према томе, Кулонове интеракције између молекула КЦ и ЈТ имају важну улогу при расподели боје између две фазе. На основу логаритамских вредности коефицијената расподеле за РБ (2.81) и КЦ (-2.22) у систему октанол/вода може се закључити да је РБ изразито хидрофобан, а КЦ хидрофилан молекул. Међусобним поређењем коефицијената расподеле родамина и конго црвене за одређени ДВС систем види се да су вредности K много веће у случају КЦ, управо из разлога што је КЦ наелектрисанији и хидрофилнији молекул па јаче интерагује са молекулима ЈТ.

На слици 38 се такође види да вредности K расту са повећањем дужине бочног алкил ланца, и достижу максимум у случају [heim][Br]. Утицај алкил ланца на екстракцију КЦ прати низ: [heim][Br] > [beim][Br] > [oeim][Br] > [eeim][Br], док је у случају РБ [heim][Br] > [oeim][Br] > [beim][Br] > [eeim][Br]. Са повећањем дужине алкил ланца на N1 позицији имидазолијумовог прстена се повећава величина тј. слободна запремина молекула ЈТ. Ово повећање има за последицу дисперзију наелектрисуња локализованог на катјону услед чега се смањује



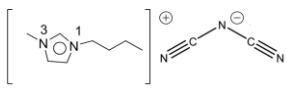
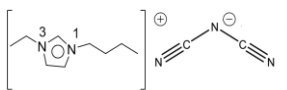
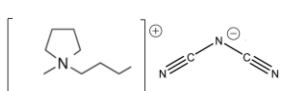
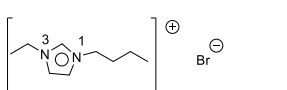
Слика 39. Дијаграм расподеле киселинско-базних парова (а) Родамина Б и (б) Конго црвене боје у зависности од рН

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

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

У овом делу докторске дисертације приказани су резултати екстракције пестицида различите поларности применом ДВС базираних на синтетисаним и комерцијалним ЈТ које су приказане у табели 13. ЈТ су тако изабране да омогућавају испитивање утицаја различитих катјона и анјона на екстракцију пестицида.

Табела 13. Називи, хемијске структуре, чистоћа (ω - масена фракција ЈТ) и садржај воде испитиваних ЈТ

ЈТ	Скраћеница	Хемијска структура	ω	Садржај воде*
1-бутил-3-метил-имидазолијум дицијанамид	[bmim][DCA]		> 0.98 ^a	189
1-бутил-3-етил-имидазолијум дицијанамид	[beim][DCA]		> 0.96 ^b	98
1-бутил-1-метил-пиролидинијум дицијанамид	[bmpyr][DCA]		> 0.99 ^a	145
1-бутил-3-метил-имидазолијум бромид	[beim][Br]		> 0.99 ^b	89

*[mg·dm⁻³]

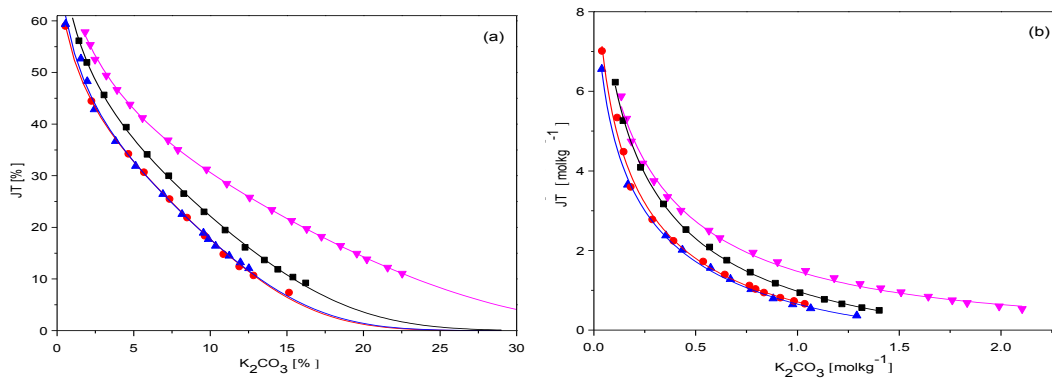
3.3.1. Одређивање течно-течне равнотеже ДВС

У циљу одређивања услова екстракције одређени су фазни дијаграми за ДВС {ЈТ + K₂CO₃ + H₂O} користећи “cloud-point” методу на температури 296.15 К и атмосферском притиску 0.1 МПа, која је детаљно описана у поглављу 2.2.3. Експериментално добијени масени удели ЈТ и K₂CO₃ дати су на слици 40(a) и у Прилогу В (табела В2). Резултати су фитовани помоћу Мерчукове једначине (једначина б), а регресиони параметри једначине су дати у табели 14. Коефицијент корелације већи од 0.9949 и ниске вредности стандардних девијација показују да су експериментално добијене бинодалне криве успешно фитоване применом Мерчукове једначине.

Табела 14. Параметри једначине 6 на основу које су фитовани експериментално добијени подаци фазног дијаграма за систем {JT + K₂CO₃ + H₂O}, стандардна грешка (σ) и коефицијент корелације (R^2)

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

На слици 40(a) приказани су фазни дијаграми испитиваних ДВС {JT + K₂CO₃ + H₂O} тј. експериментално одређене границе растворљивости. Што је бинодала ближа ординати односно што је област немешљивости већа то је потребна мања количина космотропне соли да би се формирао ДВС. На основу окарактерисане термодинамичке равнотеже може се закључити да способност јонских течности за грађење бифазних система прати следећи низ: [beim][DCA] > [bmpyr][DCA] > [bmim][DCA] > [beim][Br].



Слика 40. Фазни дијаграми система {JT + неорганска со + вода} на T = 296 K и атмосферском притиску (p = 0.1 MPa) (a) у процентним уделитема и (b) јединицама молалитета: ▲ [beim][DCA], ● [bmpyr][DCA], ■ [bmim][DCA], ▼ [beim][Br].

Са слике 40(b) се може уочити значајан утицај анјона JT на формирање ДВС. Јонске течности са дицијанамидним анјоном су знатно хидрофобније у односу на оне са бромидним анјоном, па према томе бивају лакше изољене односно двофазни регион им је много шири, у конкретном случају је [beim][DCA] >> [beim][Br]. Наиме, водоничне везе између имидазолијумовог катјона и дицијанамида су много јаче него у случају кад је анјон бромид. Последица тога је

да су катјон-анјон интеракције много јаче код [beim][DCA] па је из тог разлога солватација односно интеракција са молекулима воде знатно слабија.

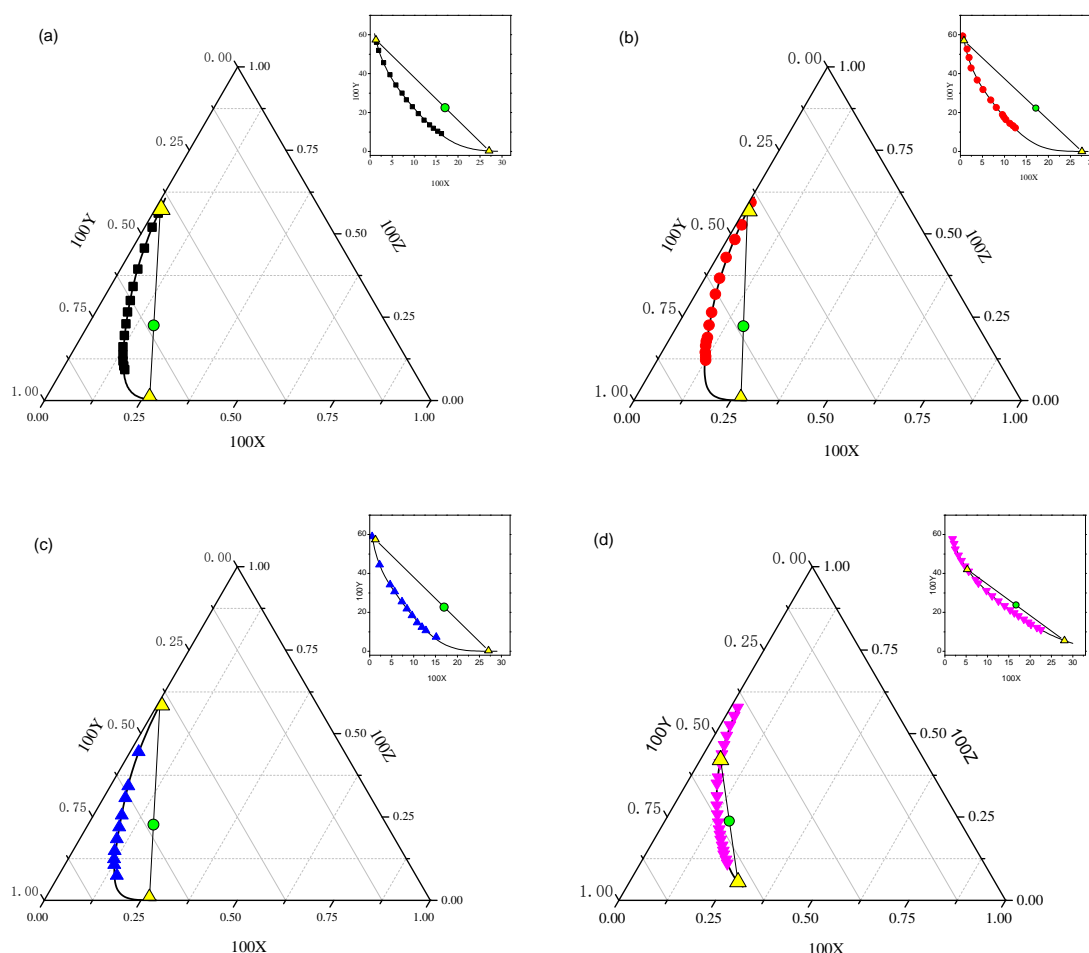
Такође, са слике 40 се види да су криве растворљивости за [bmim][DCA] и [bmpyr][DCA] јако близу међусобно. “Salting-in” ефекат при грађењу ДВС зависи и од катјона ЈТ односно од *дужине и структуре бочних алкил ланаца* и од *величине језгра*. Ове две ЈТ имају исти анјон, а петочлани прстенови који улазе у састав катјонског дела су супституисани истим алкил групама. Веома мала разлика у способности да награде ДВС са калијум-карбонатом је у вези са сличном моларном запремином катјонског дела јонских течности односно [bmim]⁺ и [bmpyr]⁺. Међутим, може се уочити да је бинодала имидазолијумске ЈТ померена благо улево односно да има незнатно ширу бифазну област од [bmpyr][DCA], што се објашњава већим ентропијским доприносом услед стерног ефекта односно положаја алкил група.

Табела 15. Експерименталне вредности масених удела у полазној смеши, ЈТ-фази и со-фази за систем {ЈТ + K₂CO₃ + H₂O} на температури 296 К и атмосферском притиску, као и дужине везних линија (ДВЛ) и њихов нагиб (S).

Полазна смеша		ЈТ-фаза		K ₂ CO ₃ -фаза		100ДВЛ	S
100Y	100X	100Y	100X	100Y	100X		
		{[bmim][DCA] + K ₂ CO ₃ + H ₂ O}					
17.08	22.48	1.30	57.45	27.08	0.29	62.71	-2.22
		{[beim][DCA] + K ₂ CO ₃ + H ₂ O}					
16.99	22.66	0.561	58.76	27.22	0.02	60.01	-2.32
		{[bmpyr][DCA] + K ₂ CO ₃ + H ₂ O}					
17.16	22.29	0.831	57.04	27.62	0.02	62.99	-2.13
		{[beim][Br] + K ₂ CO ₃ + H ₂ O}					
16.69	23.76	5.267	42.09	28.06	5.50	43.10	-1.61

Познавање термодинамичке фазне течно-течне равнотеже као њених параметара (дужине, нагиба и пресека везних линија са бинодалом) је неопходно при избору и пројектовању екстракционог процеса како би се дефинисали адекватни процесни услови у реалном случају. У табели 15 су сумирани резултати који се односе на везне линије, а на слици 41 су дати трокомпоненти дијаграми ДВС система испитиваних јонских течности. Из приказаних везних линија се може закључити да при истом саставу смеше, формиране ДВС на бази

[beim][DCA] има најчистије фазе тј. у ЈТ-фази се налази готово сва ЈТ и веома мала количина соли, а у со-фази заостаје само 0.02% ЈТ.



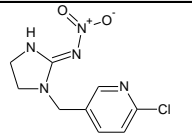
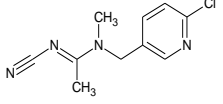
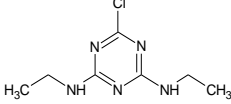
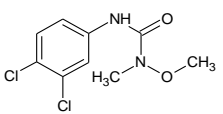
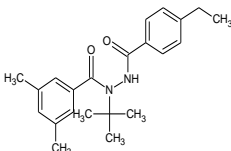
Слика 41. Трокомпонентни фазни дијаграми за систем {ЈТ + $K_2CO_3 + H_2O$ } на $T = 296$ К и атмосферском притиску, експериментално одређене везне линије са саставима горње и доње фазе (Δ) и састав ДВС на којем је рађена екстракција пестицида (\odot): \blacktriangle [beim][DCA], \bullet [bmpyrr][DCA], \blacksquare [bmim][DCA], \blacktriangledown [beim][Br].

3.3.2. Екстракција пестицида применом ДВС

Помоћу окарактерисаних бифазних водених система на бази јонских течности ([beim][DCA], [bmpyrr][DCA], [bmim][DCA], [beim][Br]) и калијум-карбоната испитана је екстракција пет пестицида који припадају различитим хемијским класама и чије се поларности разликују. Хемијске структуре, киселинско базне константе (pK_a) и коефицијенти расподеле у систему октанол/вода $\log K_{o/w}$ (на рН вредностима 6 и 11) за испитиване пестициде су дати

у табели 16(a). Дате физичкохемијске константе су израчунате употребом програма ACD/Labs PhysChem Suite v. 12. Пестициди се на основу вредности $\log K_{o/w}$ могу поделити у три групе: поларни са $\log K_{o/w} < 1$ (имидаклоприд); средње поларни, $1 < \log K_{o/w} < 2$ (ацетамиприд) и неполарни пестициди код којих је $\log P_{o/w} > 2$ (симазин, линурон и тебуфенозид).

Табела 16(a). Хемијске структуре, киселинско базне константе (pK_a) и коефицијенти расподеле пестицида у систему октанол/вода $\log K_{o/w}$

Пестицид Скраћеница	Хемијска класа	Структура	pK_a	$\log K_{ow}$
Имидаклоприд Имид	неоникотиноид		11.2	0.46
Ацетамиприд Ацет	неоникотиноид		0.7	1.55
Симазин Сим	триазин		1.62	2.28
Линурон Лин	фенилуреа		12.13	3.12/ 3.09
Тебуфенозид Теб	диацилхидразин		10.89	4.38/ 3.97

Табела 16(b). Коефицијенти расподеле пестицида у испитиваним ДВС са ЈТ ($\log K_{JT}$)

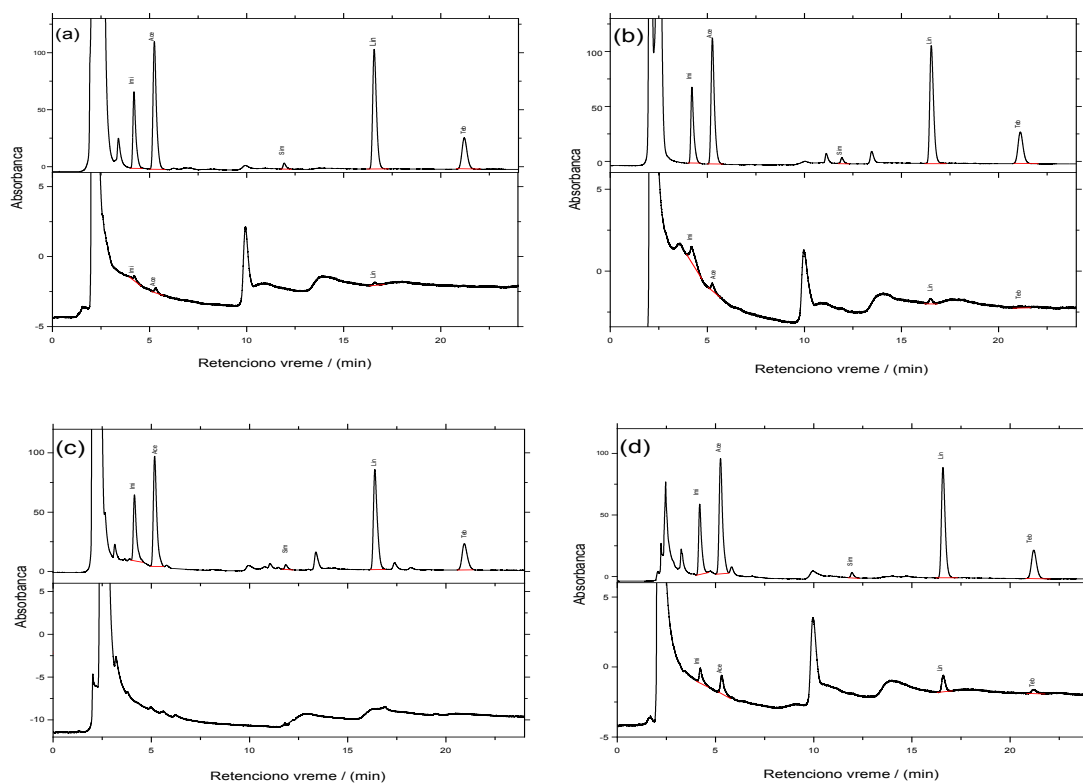
Пестицид	$\log K_{JT}$					
	[bmim] [DCA]	[beim] [DCA]	[bmpyr] [DCA]	[beim] [Br]	¹ [hmim] [NTf ₂]	[hmim] [NTf ₂]+K ₂ CO ₃
Имид	2.36	∞	2.84	1.65	1.58	1.55
Ацет	2.54	∞	2.55	1.79	1.60	1.56
Сим	2.85	∞	2.86	1.81	–	2.05
Лин	3.07	∞	3.15	1.88	3.25	3.08
Теб	∞	∞	∞	2.63	4.60	∞

¹[78]

На основу фазних дијаграма (слика 40) одабрани су адекватни састави ДВС за екстракцију пестицида. Под тиме се подразумева исти састав за све испитиване системе чије су координате на дијаграму у немешљивој области, што је веома битно за поређење екстракционих потенцијала различитих ДВС. Направљена је серија бифазних трокомпонентних система састава (координата обележена зеленим кружићем на слици 40): 22% ЈТ, 17% калијум-карбоната и 61% воденог раствора пестицида концентрације 33.3 mg/L (осим у случају симазина где је концентрација 10 mg/L). Након што је термодинамичка равнотежа постигнута (након 2h) фазе су раздвојене, а квантитативни састав пестицида у ЈТ-фази и со-фази је одређен течноом хроматографијом (слика 42).

Коефицијенти расподеле испитиваних пестицида у различитим ДВС су приказани графички на слици 43(a) и дати су у табели 16(b). Када је вредност коефицијента расподеле престављена симболом ∞ значи да је концентрација у доњој (K_2CO_3 -фази) испод лимита детекције хроматографског уређаја. Са слике се уочава да су највеће вредности K добијене за ДВС који је базиран на [beim][DCA] и да четири од пет пестицида се потпуно екстрахују у ЈТ-фазу. Високе вредности коефицијента расподеле (> 200) су добијене и за бифазне системе са [bmim][DCA] и [bmprut][DCA]. У случају бифазног система [beim][Br]/ K_2CO_3 добијене су ниже вредности за K за све пестициде (осим тебуфенозида) што се може објаснити релативном расподелом јонске течности између фаза. Наиме, када се обрати пажња на везну линију (нагиб и пресек са бинодалом) за ДВС са [beim][Br] која пролази кроз тачку чије су координате одабране за екстракцију пестицида, уочавамо да доња фаза садржи око 5% јонске течности.

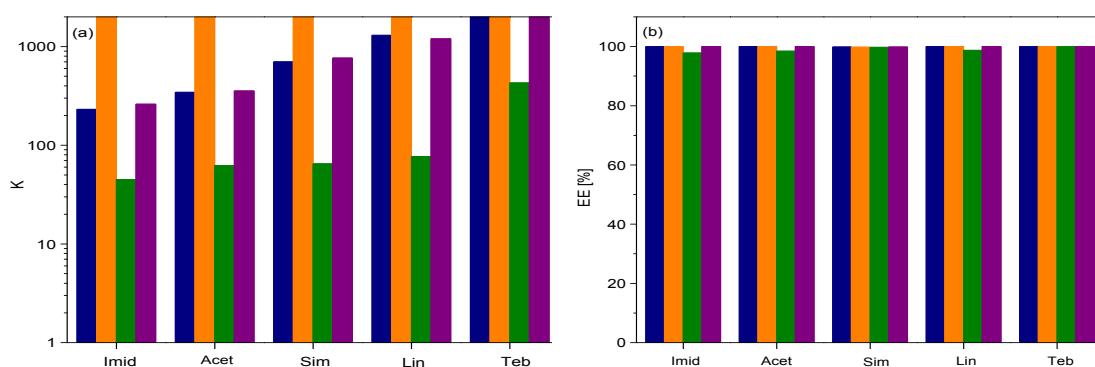
На слици 43(b) су представљене ефикасности екстракције пестицида E , израчунате на основу једначине 14. Са слике се види да је потпуна екстракција ($E = 100\%$) постигнута у свим испитиваним ДВС и за све пестициде у случају када је коефицијент екстракције већи од 100, односно само у ДВС на бази [beim][Br] је степен екстракције око 98% за све испитиване пестициде осим за Теб за који је $E = 100\%$. С обзиром да [beim][Br] најслабије гради ДВС, испитан је утицај повећања масеног удела неорганске соли на коефицијент расподеле пестицида (слика 44). Јасно се уочава да са повећањем концентрације соли вредност K значајно расте.



Слика 42. Хроматограми ЈТ-фазе (горњи) и со-фазе (доњи) после екстракције испитиваних пестицида у ДВС са следећим ЈТ: (а) [bmim][DCA]; (б) [bmpyr][DCA]; (с) [beim][DCA] and (д) [beim][Br].

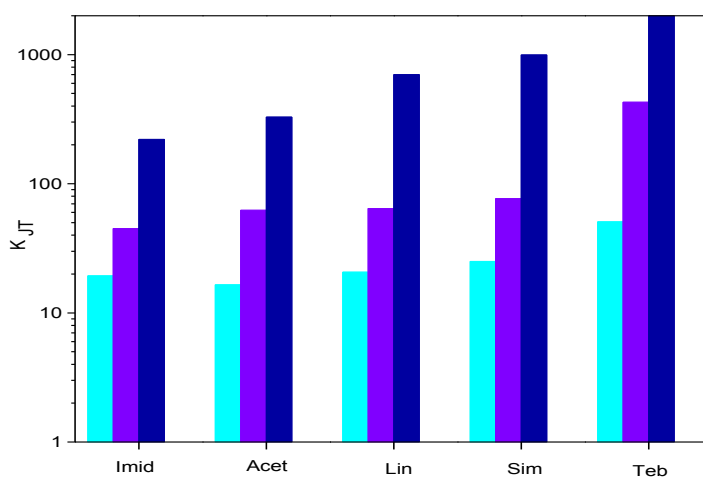
Наиме са порастом концентрације K_2CO_3 расте дужина везне линије за ДВС, а истовремено опада масени удео ЈТ у со-фази. Последица тога је да значајно мање пестицида заостаје у доњој фази па се самим тим коефицијент расподеле повећава. Међутим и када је укупни масени удео неорганске соли у ДВС [beim][Br]/ K_2CO_3 једнак 21% коефицијент расподеле је и даље значајно мањи у поређењу са ДВС базираним на [beim][DCA] са масеним уделом карбоната од 17%.

Поређењем коефицијената расподеле пестицида за испитиване ДВС ($\log K_{JT}$) и за систем октанол/вода ($\log K_{o/w}$) уочава се сличан тренд повећања њихових вредности са порастом хидрофобности пестицида. Такође, поређене су вредности $\log K_{JT}$ испитиваних пестицида добијених применом ДВС и применом двофазног система базираног на хидрофобној [hmim][NTf2] ЈТ (табела 16(б)) [78]. Јасно је да поларни (Имид и Ацет) и умерено поларни (Сим) пестициди имају значајно већи коефицијент расподеле у испитиваним ДВС него у двофазном ЈТ-вода екстракционом систему.



Слика 43. Коэффициент расподеле (а) и степен екстракције пестицида (б): (плава) [bmim][DCA], (наранџаста) [beim][DCA], (маслинасто зелена) [beim][Br] и (љубичаста) [bmpyr][DCA] на температури 296 К

Неполарни пестициди (Лин и Теб) имају сличну расподелу и у ДВС и у двофазном систему. У циљу да се испита утицај соли на екстракцију пестицида у двофазном систему на бази хидрофобне ЈТ ([hmim][NTf2]), у екстракциони систем је додата иста количина соли као за ДВС (17% K_2CO_3). Добијени резултати (табела 16(b)) су показали да додатак соли у овај екстракциони систем нема утицаја на екстракцију испитиваних пестицида.



Слика 44. Коэффициент расподеле екстракције испитиваних пестицида за ДВС {22% [beim][Br] + K_2CO_3 + H_2O }. Легенда: (светло плава) 14% K_2CO_3 , (љубичаста) 17% K_2CO_3 и (тамно плава) 21% K_2CO_3 .

Може се закључити да се применом ДВС на бази [beim][DCA]/ K_2CO_3 постиже потпуна екстракција пестицида различите поларности (од веома хидрофилних до веома хидрофобних) у једном кораку. Према томе, ови системи поседују изузетан

потенцијал за примену у области заштите животне средине за успешно, брзо и једноставно уклањање пестицида из реалних узорака као нпр. за пречишћавање индустријских отпадних вода.

3.3.3. Рачунарске симулације екстракције пестицида

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

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

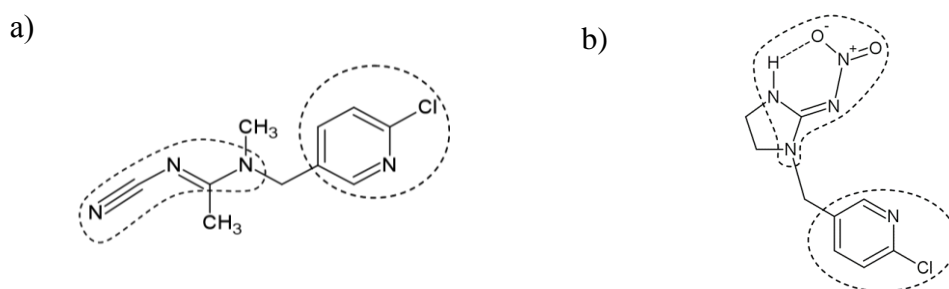
	$E_{\text{вез}}$ (kJ·mol ⁻¹)				
	[bmim][DCA]	[beim][DCA]	[bmpyr][DCA]	[beim][Br]	[hmim][NTf ₂]
Имид	-50.61	-85.36	-46.23	-28.33	-51.35
Ацет	-57.04	-129.66	-52.04	-29.59	-55.23
Број нековалентних интеракција					
Имид	9	10	20	14	15
Ацет	8	13	10	14	14

У циљу објашњења утицаја етил групе на $\log K_{\text{JT}}$, као и значајно ниже вредност $\log K_{\text{JT}}$ (табела 16(b)) за структурно сличну ЈТ, [bmim][DCA], која садржи бочни ланац краћи само за једну $-\text{CH}_2$ групу, оптимизоване структуре пестицида су подвргнуте додатном испитивању, при чему су на основу квантно-механичких модела израчунате хидрофилне површине молекула пестицида пре и након остваривања интеракција са испитиваном јонском течношћу (Табела 18). Ефикасност екстракције неког молекула из водене средине зависи од тога колико се ефикасно ЈТ може везати за хидрофилне центре и властитим јонима замени молекуле воде. Наиме, оба молекула испитиваних пестицида (Имид и Ацет) имају

у структури π -супституисану хлоропиридилну групу која је преко C-атома на бененовом прстену повезана са остатком молекула. Поменути атом угљеника је sp^3 хибридизован и онемогућава потпуну делокализацију π -електрона кроз цео молекул, односно раздваја делове молекула са делокализованим системима (слика 45). Код имидаклоприда је бензенски C-атом преко имидазоловог прстена и имино групе повезан са изразито поларном $-NO_2$ групом, док је код ацетамиприда преко amino и имино групе повезан са $-C\equiv N$ групом. Нитрилна (Ацет) и нитро група (Имид) представљају најхидрофилније делове пестицида, док други центар хидрофилности код оба молекула представљају C1 и N атом из хлоропиридил групе.

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

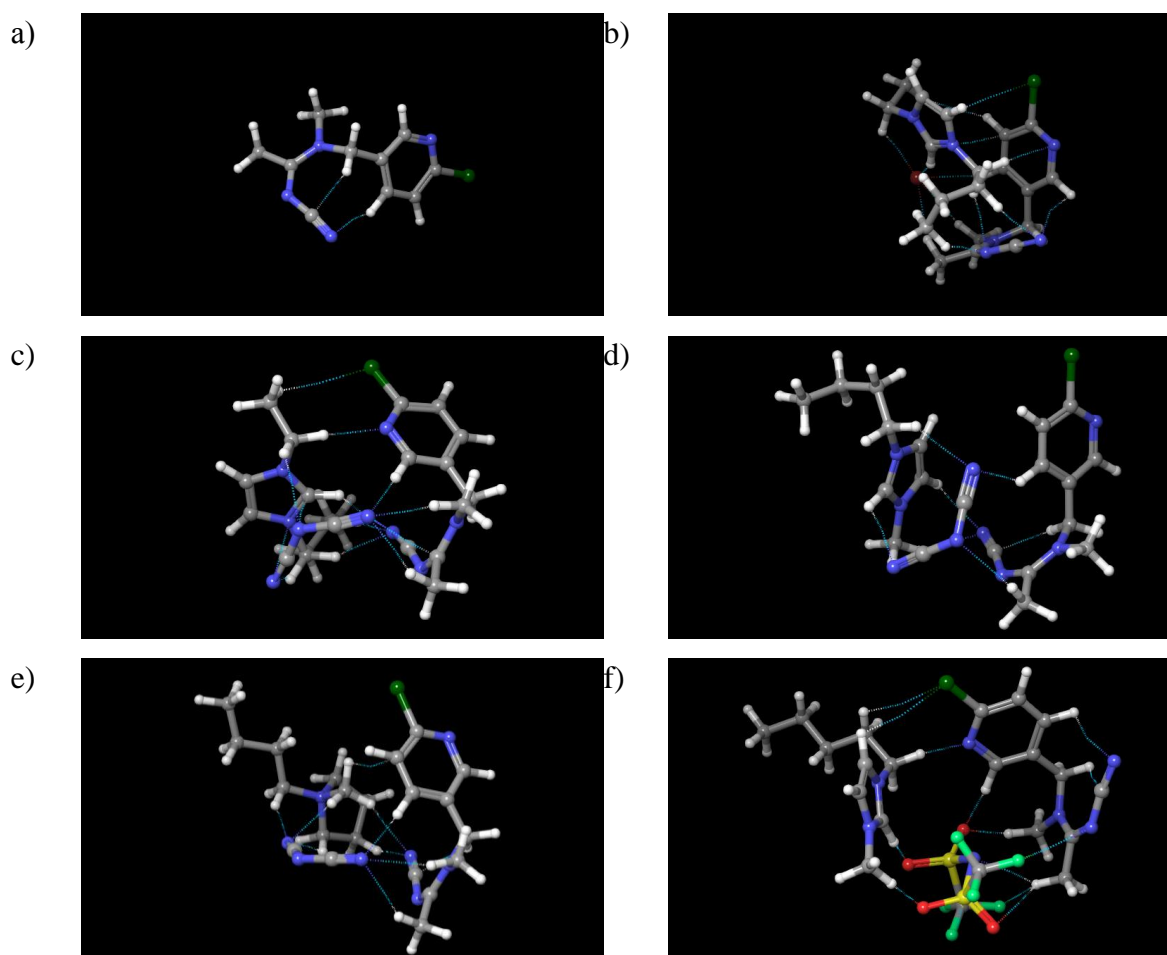
Пестицид	без ЈТ	[bmim][DCA]	[beim][DCA]	[beim][Br]
Имид	6.20	1.71	0	8.95
Ацет	7.55	1.28	0	7.48



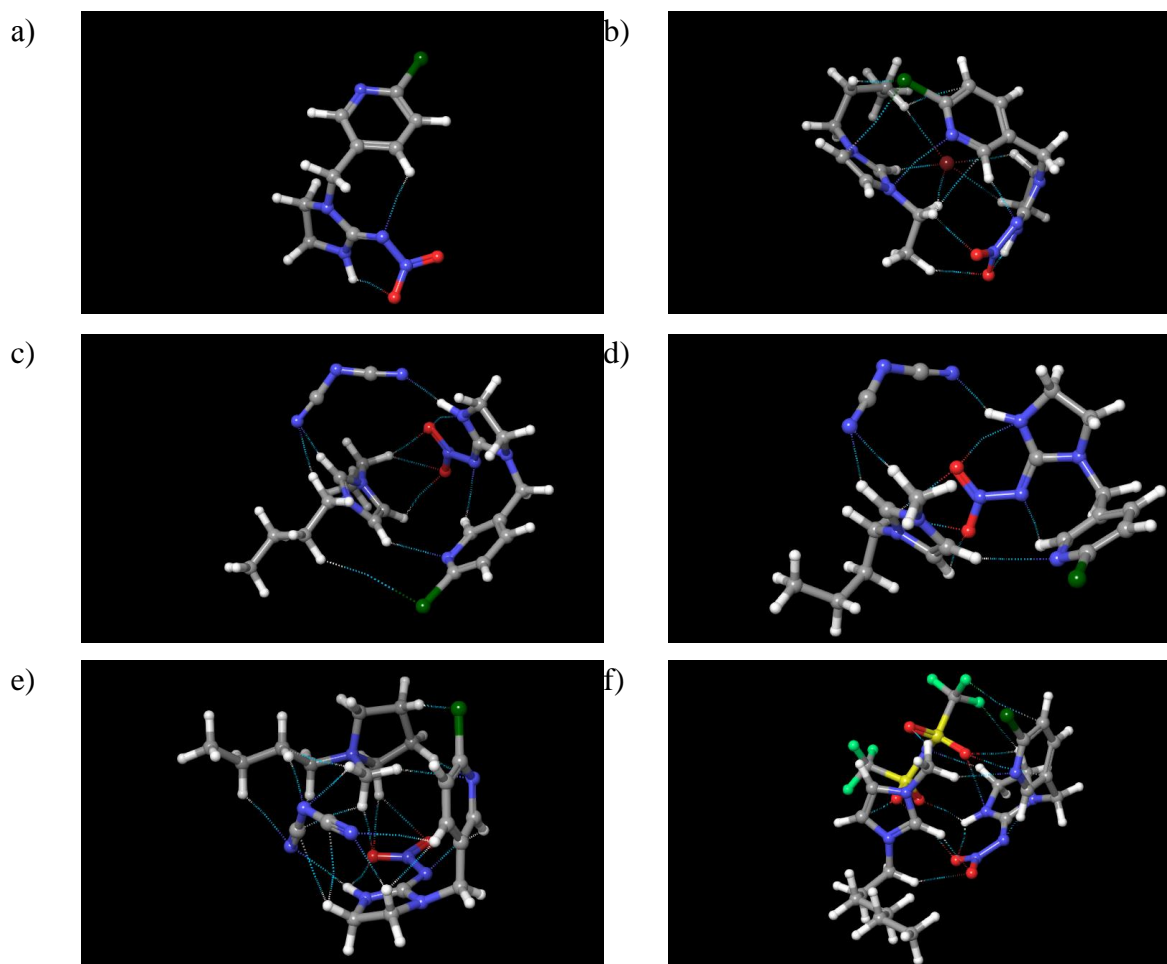
Слика 45. Шематски приказ хидрофилних делова молекула пестицида: а) ацетамиприд; б) имидаклоприд

Нековалентне интеракције Ацет и Имид са испитиваним ЈТ приказане су на сликама 46 и 47, редом. Са слика 46(b), 46(c) и 47(b), 47(c) се јасно види да етил група из $[beim]^+$ катјона остварује нековалентне интеракције са нитрилном групом из Ацет и са нитро групом из Имид, али и са N и Cl атомима из хлоропиридилних група оба молекула. Насупрот томе катјон $[bmim]^+$ слике 46(d) и 47(d) не остварује ни једну нековалентну интеракцију са N и Cl атомима у случају Ацет, и само једну са N атомом у случају Имид. Управо ове интеракције хидрофобних алкил низова са хлоропиридилном групом смањују њену хидрофилност и омогућавају веће екстракционе способности $[beim]^+$ у односу на

[bmim]⁺. У табели 18 су дати израчунати проценти хидрофилне површине молекула пестицида који потичу од присуства хлоропиридил групе, пре и после везивања ЈТ за пестициде и из којих се може закључити да након везивања [beim][DCA] проценат хидрофилне површине хлоропиридил групе пада на 0, док у случају [bmim][DCA] око 1% хидрофилне површине остаје.



Слика 46. Приказ нековалентних интеракција ацетамиприда а) Ацет; б) [beim][Br]+Ацет; в) [beim][DCA]+Ацет; д) [bmim][DCA]+Ацет; е) [bmpyr][DCA]+Ацет; ф) [hmim][NTf₂]+Ацет



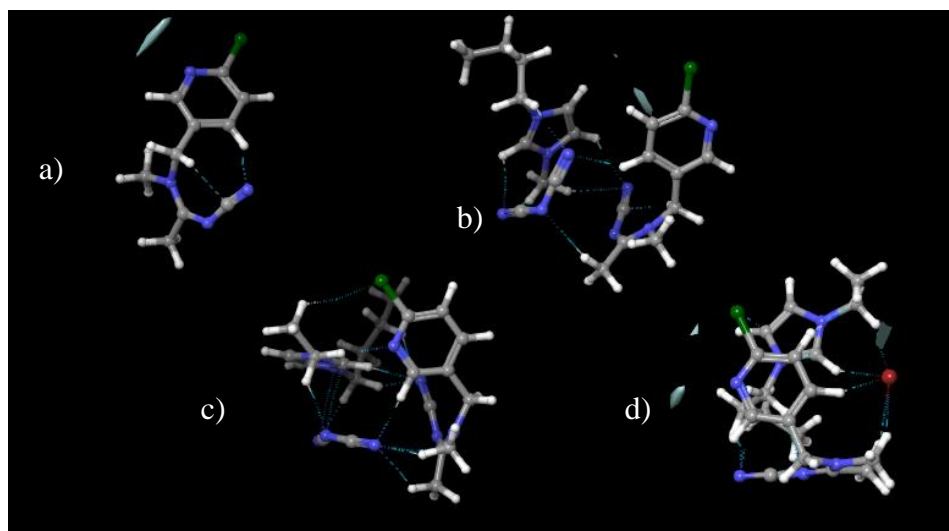
Слика 47. Приказ нековалентних интеракција имидаклоприда а) Имид; б) [beim][Br] + Имид; в) [beim][DCA] + Имид; д) [bmim][DCA] + Имид; е) [bmpyr][DCA] + Имид; ф) [hmim][NTf₂] + Имид

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

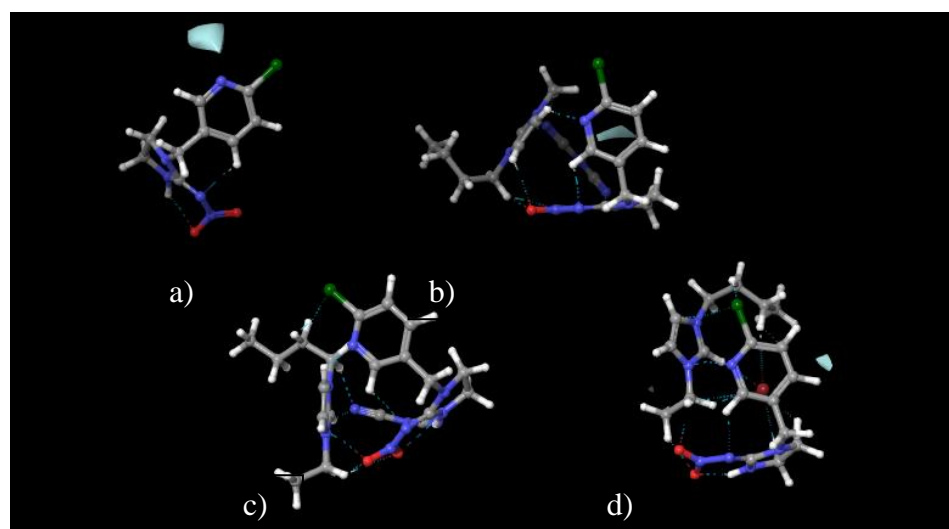
Пестицид	[bmim][DCA]	[beim][DCA]	[beim][Br]
Имид	72.42	100	-44.35
Ацет	83.05	100	0.93

Међутим, уколико се DCA ањон замени са Br⁻ ефикасност екстракције значајно опада иако [beim⁺] катјон у случају оба пестицида образује нековалентне интеракције са Cl и N атомима из хлоропиридил група (слика 48 и 49). Међутим, из табеле 19 се види да се проценат хидрофилне површине која потиче од хлоропиридил групе након везивања [beim][Br] незнатно смањује у случају Ацет или чак повећава код Имид, у односу на слободне пестициде што резултује нижом

вредношћу $\log K_{JT}$. Исто тако супституција DCA са Br јоном вишеструко умањује и вредности енергија веза, табела 17. Према томе, на ефикасност екстракције хидрофилних молекула из воде симбиотички утичу и катјон и анјон JT и вредности параметра које се могу добити ДФТ калкулацијама, попут енергије везе и процентуалног смањења хидрофилне површине које могу бити путоказ за избор JT у сврху екстракције.



Слика 48. Приказ хидрофобних површина: а) Ацет; б) [bmim][DCA] + Ацет; с) [beim][DCA] + Ацет; д) [beim][Br] + Ацет



Слика 49. Приказ хидрофилних површина: а) Ими; б) [bmim][DCA] + Ими; с) [beim][DCA] + Ими; д) [beim][Br] + Ими

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

Циљ наредних истраживања је био да се испита утицај симетричних алкил ланаца на N1 и N3 позицији имидазоловог прстена на грађење ДВС и екстракцију изабраних боја. Називи и хемијска структура коришћених ЈТ су приказани у табели 20. Поступци синтезе дицијанамидних и бромидних ЈТ су описани у поглављу 2.2.1., а структура је потврђена НМР спектроскопијом чији су спектри дати у Прилогу А (слике А5, А9-А11).

Табела 20. Називи и хемијске структуре испитиваних ЈТ

ЈТ	Скраћеница	Хемијска структура
1-етил-3-етил-имидазолијум дицијанамид	[eeim][DCA]	
1-бутил-3-бутил-имидазолијум дицијанамид	[bbim][DCA]	
1-етил-3-етил-имидазолијум бромид	[eeim][Br]	
1-бутил-3-бутил-имидазолијум бромид	[bbim][Br]	

3.4.1. Одређивање течно-течне равнотеже ДВС

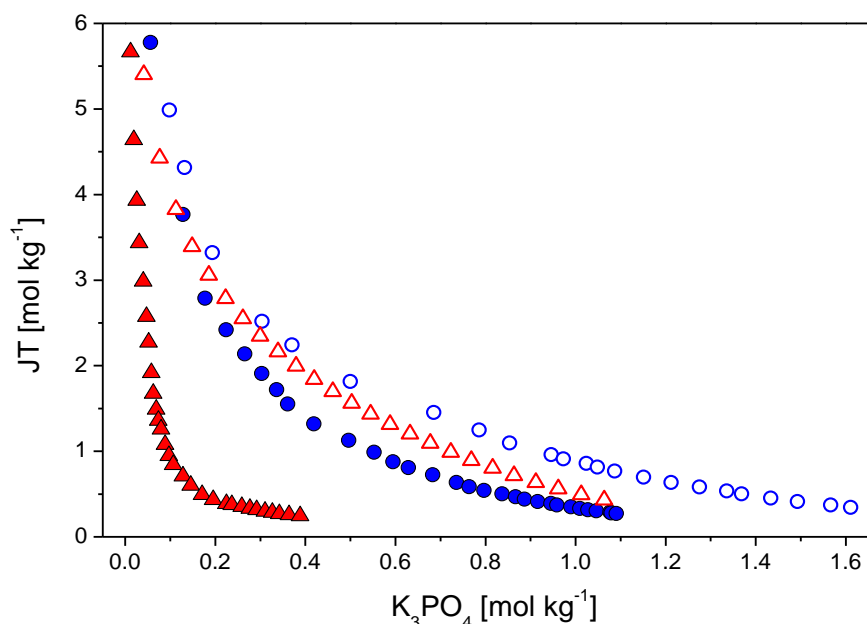
Одређене су бинодалне криве за ДВС {ЈТ + K₃PO₄ + H₂O} на бази 1,3-диалкил-имидазолијум ЈТ чији бочни алкил ланци имају једнак број метиленских група на N1 и N3 позицији на имидазолијумовом прстену. Фазни дијаграми су одређени методом титрације до тачке замућења на температури 296 К и атмосферском притиску 0.1 МПа. Експериментално одређени масени удели трокомпонентне смеше дати су у Прилогу В, табела В3. Подаци су фитовани на основу Мерчукове једначине (једначина 6), а вредности параметра једначине А, В и С за испитиване јонске течности су дате у табели 21. Високи коефицијенти корелације ($R^2 \geq 0.09971$) и мале стандардне грешке за све испитиване ДВС

показују да Мерчукова једначина одговарајућа за фитовање експерименталних података.

Табела 21. Параметри једначине 6 на основу које су фитовани експериментално добијени подаци фазних дијаграма за систем {JT + K₃PO₄ + H₂O}, стандардне грешке (σ) и коефицијент корелације (R^2).

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

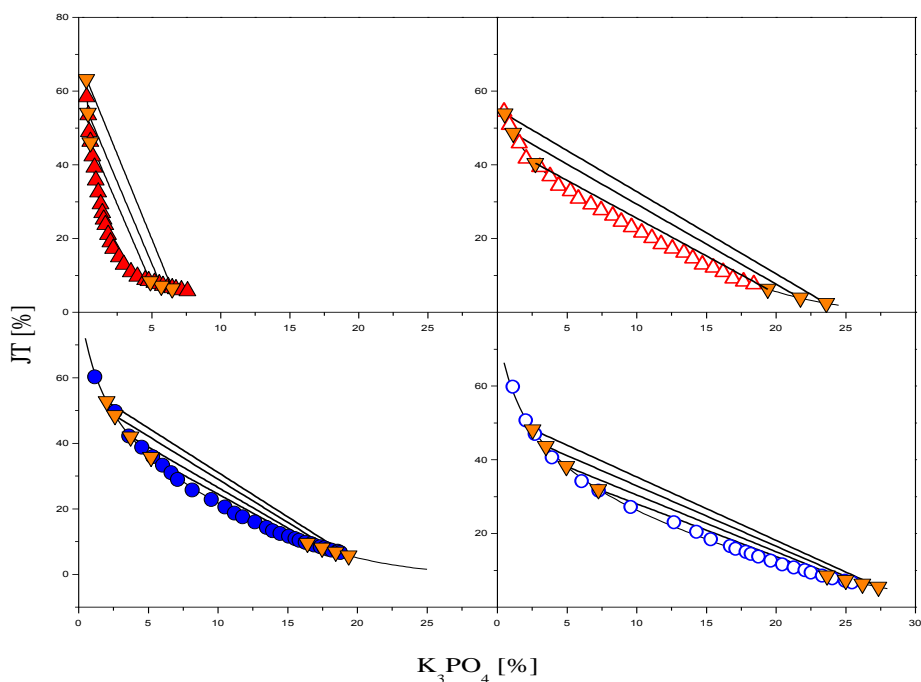
На слици 50 су приказане криве растворљивости система {JT + K₃PO₄ + H₂O}. Способност јонских течности да индукују ДВС са K₃PO₄ опада у низу: [bbim][DCA] > [bbim][Br] > [eeim][DCA] > [eeim][Br]. На слици 50 се уочава да ДВС на бази [bbim][DCA]/ K₃PO₄ поседује највећу бифазну област, бинодала је веома близу координатних оса дијаграма што значи да [bbim][DCA] изузетно лако бива изољена фосфатима. Наиме, само око 1.55% K₃PO₄ је потребно да би се наградио бифазни систем са 25% [bbim][DCA] и ~73% воде. Када се овај резултат упореди са досадашњим истраживањима ДВС базираних на JT, може се закључити да је способност [bbim][DCA] да формира двофазни систем највећа у поређењу са свим осталим имидазолијумовим JT односно потребно је најмање неорганске соли да би се наградиле две фазе [10, 87]. Са аспекта дизајнирања и оптимизације процеса екстракције за примену ДВС са JT за третман токсичних хемикалија из отпадних вода то је веома битан фактор. Састав ДВС {[bbim][DCA] + K₃PO₄ + H₂O} се може подесити тако да вода чини преко 80% масеног удела смеше што је са аспекта зелене хемије и употребе нешкодљивих растварача при дизајну иновативних одрживих процеса сепарације високе ефикасности од великог значаја за решавање проблема загађености.



Слика 50. Фазни дијаграм система $\{JT + K_3PO_4 + H_2O\}$ на $T = 296\text{ K}$ и атмосферском притиску ($p = 0.1\text{ MPa}$): \blacktriangle $[bbim][DCA]$, \bullet $[bbim][Br]$, \triangle $[eeim][DCA]$, \circ $[eeim][Br]$.

Такође, са слике 50 се уочава да је утицај и катјона и ањона JT на грађење ДВС веома изражен. Наиме, поређењем бинодала види се да је разлика између JT са $[bbim]^+$ катјоном значајније већа од разлике између $[eeim]^+$. Као што је већ објашњено у поглављу 3.1., JT са $[DCA]^-$ ањоном су знатно хидрофобније у односу на оне са $[Br]^-$ због јачих водоничних веза које остварују са катјоном па према томе бивају генерално лакше исољене. Слабијој солватацији $[bbim][DCA]$ такође доприноси и број метиленских група у бочним алкил ланцима односно две бутил-групе везане за азотове атоме на положајима N-1 и N-3 у имидазолу прстену. Дакле, хидрофобност $[bbim][DCA]$ је услед алкил група битно повећана, али је она растворна у води за разлику од $[heim][DCA]$ која има једнак број метиленских група али је нерастворна у води.

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



Слика 51. Фазни дијаграми ДВС {JT + K₃PO₄ + H₂O} са експериментално одређеним везним линијама и ▼, саставима горње и доње фазе; ▲ [bbim][DCA], ● [bbim][Br], △ [eeim][DCA], ○ [eeim][Br].

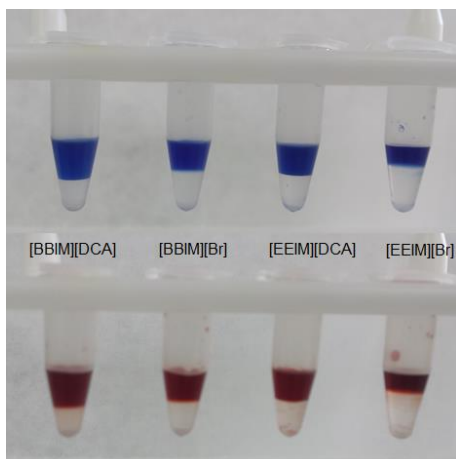
На слици 51 су приказани дијаграми ДВС на којима је концентрација конститuentата, JT и неорганске соли, дата у масеним процентима. На дијаграмима су представљене и везне линије система, а резултати процентних састава горње (JT-фазе) и доње (K₃PO₄-фазе) су сумирани у табели 22, заједно са дужинама везних линија и укупним саставима ДВС смеша. На основу нагиба везних линија датих у табели 22, види се да су они за један ДВС систем за различите саставе укупних смеша прилично блиских вредности, па се генерално може сматрати да су везне линије паралелне.

Табела 22. Експерименталне вредности масених удела у полазној смеши, ЈТ-фази и K_3PO_4 -фази за систем $\{JT(Y) + K_3PO_4(X) + H_2O\}$ на температури 296 К и атмосферском притиску, као и дужине везних линија (ДВЛ) и њихов нагиб (S)

Полазна смеша		ЈТ-фаза		K_3PO_4 -фаза		100ДВЛ	S
100Y	100X	100Y	100X	100Y	100X		
{[bbim][DCA] + K_3PO_4 + H_2O}							
20.85	15.00	63.17	0.26	6.34	6.50	57.17	-8.69
22.44	15.17	53.99	0.40	7.13	5.70	47.16	-8.85
24.11	15.36	46.02	0.57	8.26	4.92	38.01	-9.18
{[bbim][Br] + K_3PO_4 + H_2O}							
22.49	10.85	35.68	5.2	9.53	16.43	28.46	-2.33
23.16	11.37	41.96	3.74	8.02	17.48	36.62	-2.47
23.96	11.91	48.45	2.61	6.76	18.46	44.60	-2.63
24.79	12.33	52.71	2.02	5.69	19.38	50.12	-2.71
{[eeim][DCA] + K_3PO_4 + H_2O}							
29.31	11.55	53.84	0.53	2.43	23.61	74.74	-2.05
26.41	11.33	48.54	1.14	3.87	21.77	65.14	-2.17
23.32	11.00	40.33	2.73	6.3	19.41	45.99	-2.23
{[eeim][Br] + K_3PO_4 + H_2O}							
20.85	15.00	31.9	7.27	8.47	23.66	28.59	-1.43
22.44	15.17	38.14	4.97	7.27	25.02	36.81	-1.54
24.11	15.36	43.57	3.49	6.30	26.22	43.65	-1.64
25.77	15.55	48.12	2.55	5.46	27.35	49.34	-1.72

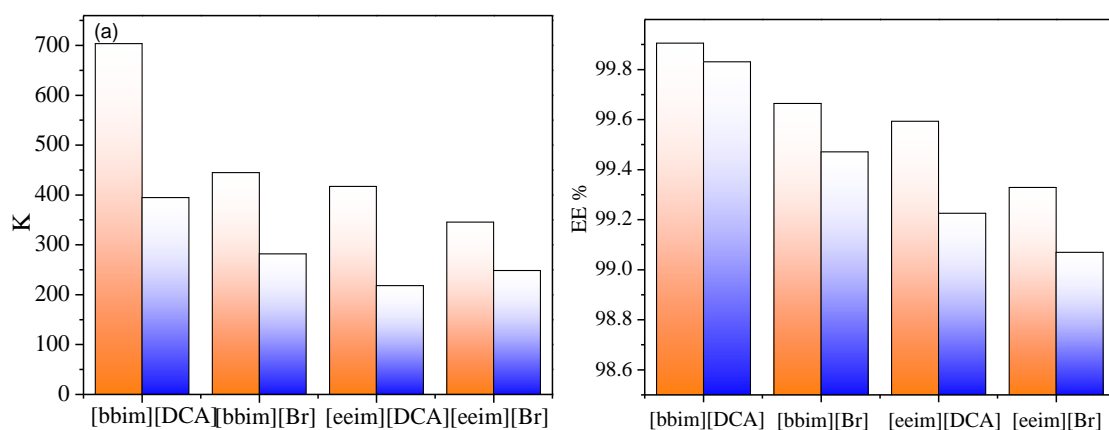
3.4.2. Примена ДВС на бази новосинтетисаних ЈТ за екстракцију боја ОП и РБПР

Након одређивања фазних дијаграма ДВС на бази ЈТ ([bbim][DCA] [bbim][Br] [eeim][DCA] и [eeim][Br]) и K_3PO_4 одређени су услови за екстракцију изабраних боја оранж 2 (ОП) и рамазол брилијант плава Р (РБПР). Направљена је серија бифазних система састава 30% ЈТ, 10% K_3PO_4 и 60% воденог раствора боје (концентрације 1000 mg/L) који су приказани на слици 52. Након постизања термодинамичке равнотеже (после ~ 2h), систем је центрифугиран и фазе су пажљиво одвојене. Концентрација боја у обе фазе је одређена спектрофотометријски и израчунати су екстракциони параметри (К и ЕЕ). На слици 53(а) и 53(б) су графички представљене вредности коефицијената расподеле и ефикасности екстракције.



Слика 52. Фотографија екстракција боја применом ДВС на бази ЈТ

Расподеле молекула боје између фаза у ДВС, као што је поменуто, зависи од много фактора. У конкретном случају разматран је утицај структуре ЈТ и боја, док су остали параметри држани константним (рН, неорганска со и састав ДВС). У свим ДВС системима обе боје теже ка горњој ЈТ-фази, што се може закључити на основу веома високих вредности K (слика 53). Са графика на слици 53(а) се види да коефицијенти расподеле боја при датом саставу ДВС опадају у низу $[bbim][DCA] > [bbim][Br] > [eeim][DCA] > [eeim][Br]$. Највише вредности K за ОП и РБПР (703.5 и 394.4, редом) су добијене применом ДВС са $[bbim][DCA]$, а најниже у ДВС са $[eeim][Br]$ (345.3 и 248.2, редом). Веома висока ефикасност екстракције ($> 99\%$) је постигнута у свим испитиваним системима, али највиши ЕЕ је добијен применом ДВС са $[bbim][DCA]$, слика 53(б). Такође, приказани резултати показују да се ОП боја боље екстрахује у поређењу са РБПР у свим испитиваним ДВС.



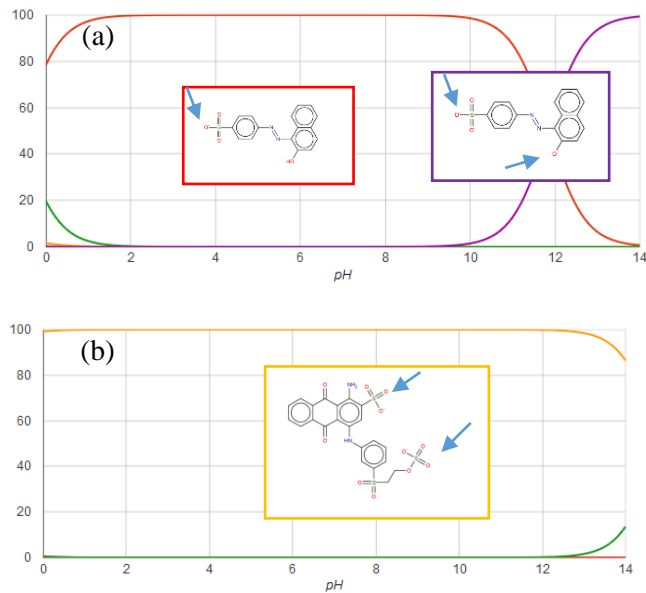
Слика 53. (а) Коэффициент расподеле и (б) ефикасност екстракције изабраних боја у ДВС са јонским течностима. Легенда: наранџаста - ОИ; плава - РБИР

У циљу испитивања утицаја структуре боја на екстракцију, одређене су киселинске константе и коефицијенти расподеле у систему октанол/вода (табела 23). На основу дијаграма расподеле киселинско-базних парова (chemicalize.com) (слика 54) види се да се обе боје на рН вредностима већим од 12 (рН испитиваних ДВС је 13) налазе у негативно наелектрисаном облику. Из тога се може закључити да су кулонове интеракције доминантне и да играју битну улогу при расподели боја између фаза. Из табеле 23 и ниских вредности коефицијента расподеле у систему октанол/вода на рН ≈ 13 , може се закључити да су обе боје хидрофилне, али РБИР има већу склоност ка воденој фази, односно хидрофилнија је од ОИ.

Табела 23. Израчунате вредности киселинских константи (pK_a), коефицијенти расподеле у систему октанол-вода $\log K_{ow}$, број донора (НВД) и акцептора (НВА) у водоничној вези за испитиване боје ОИ и РБИР

Једињење	pK_{a1}/pK_{a2}	$\log K_{ow}$	[bbim] [DCA]	[bbim] [Br]	[eeim] [DCA]	[eeim] [Br]
ОИ	-0.56	≈ -1.5	2.85	2.65	2.62	2.54
РБИР	-2.69	-2.95	2.60	2.45	2.34	2.39

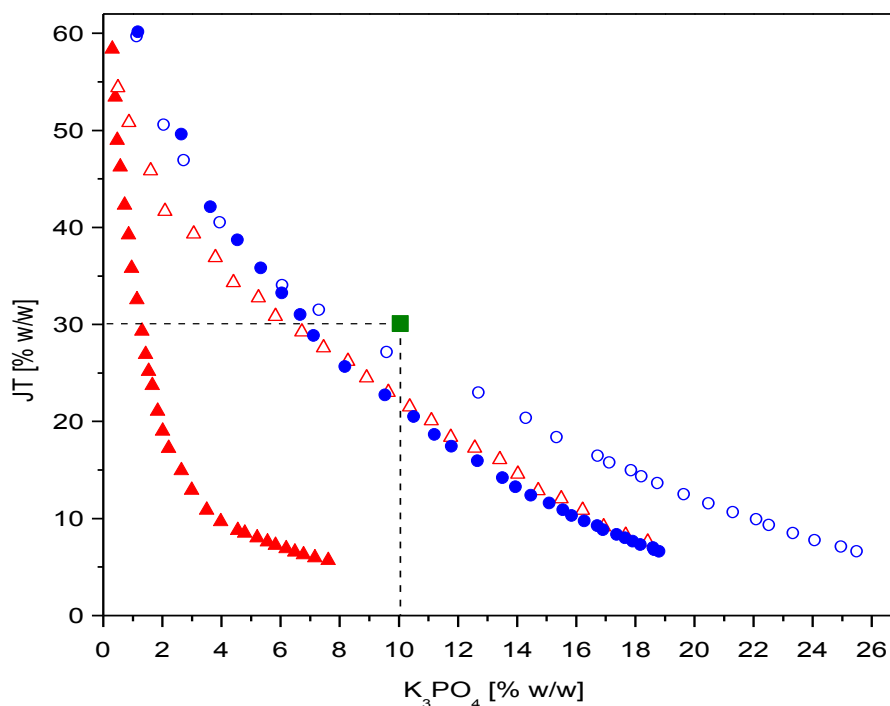
Међутим, с обзиром да су испитиване боје наелектрисане у радној рН области, хидрофилност/хидрофобност није доминантна карактеристика од које зависи њихова расподела између фаза. Управо из тог разлога, коефицијент екстракције није максималан код ДВС са [eeim][Br], која је најхидрофилнија међу испитиваним ЈТ.



Слика 54. Дијаграми расподеле киселинско-базних парова (а) ОИ и (б) РБПР боја у зависности од рН

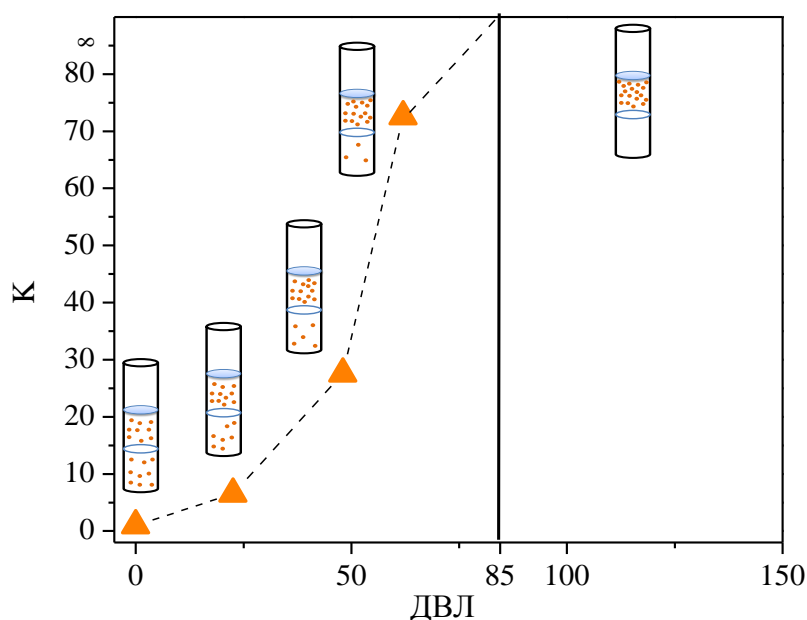
Треба поменути и да састав ДВС значајно утиче на расподелу боја преко ефекта исољавања од стране неорганске соли. Наиме, координате састава ДВС који је изабран за поређење екстракционих параметара се на фазном дијаграму у случају [bbim][DCA] налазе “дубоко” у бифазном региону где је исољавање значајно јаче (слика 55). Са друге стране, код [eeim][Br] тачка изабраног састава ДВС за екстракцију је много ближе бинодали па је ефекат исољавања слабије изражен. Зато су максимални коефицијенти расподеле боја добијени у ДВС са најхидрофобнијом ЈТ [bbim][DCA].

Са аспекта оптимизације процеса екстракције веома је значајна детаљна карактеризација фазних дијаграма која обухвата одређивање нагиба и дужина везних линија (S и ДВЛ) (табела 22 и слика 51). То је нарочито битно за потенцијално практичне примене ДВС као нпр. у индустријским процесима за третман отпадних вода. Из тог разлога испитан је зависност коефицијента екстракције ОИ од дужине везне линије за ДВС {[bbim][DCA] + K₃PO₄ + H₂O} која



Слика 55. Фазни дијаграми ДВС {JT + K₃PO₄ + H₂O} на T = 296 K и атмосферском притиску (p = 0.1 MPa): ▲ [bbim][DCA], ● [bbim][Br], △ [eem][DCA], ○ [eem][Br] са приказаним саставом смеше ДВС на којој је рађена екстракција

је приказана на слици 56. ДВЛ је једнака нули када је састав горње и доње фазе ДВС једнак (критична тачка ДВС) и у том случају K има вредност 1. Са повећањем ДВЛ коефицијент расподеле расте све док не достигне максималну вредност односно док концентрација боје у доњој фази не падне испод детекционог лимита спектрофотометра. Тада се узима да је K бесконачно (∞) и да је ефикасност екстракције максимална. У случају испитиваног ДВС вредност K достиже горњу границу при ДВЛ = 85. Овај податак је значајан при планирању услова екстракције и подешавању ДВС са најадекватнијим саставом, како би се постигла максимална ефикасност сепарационог процеса уз минималну употребу конститuentата ДВС, JT и неорганске соли.



Слика 56. Промена К са ДВЛ у бифазном систему {[bbim][DCA] + K₃PO₄ + H₂O}

3.4.3. Поларност јонских течности

Поларност испитиваних јонских течности односно Камлет-Тафтови параметри поларности су одређени помоћу сета солватохромних боја (Рајхардове боје, 4-нитроанилина и N,N-диетил-4-нитроанилина). Сви спектри су снимани на температури 25°C и атмосферском притиску. Израчунате вредности Камлет-Тафтових параметара према поступку описаном у поглављу 1.5.3., су приказане у табели 24.

Параметар π^* је одређен спектрофотометријским мерењем помераја апсорпционих максимума у спектру ДЕНА у ЈТ и израчунат на основу једначине 3. Као мера поларизабилности растварача π^* параметар потиче од π - π^* електронског прелаза ДЕНА, чија су стања (основно и побуђено) у различитој мери стабилизована у зависности од величине интеракције између ДЕНА и растварача. Показано је да имидазолијумове ЈТ генерално имају веће π^* вредности у односу на ЈТ са пиридијумовим, пиролидинијумовим и фосфонијум групама [57]. Разлог томе је већа поларизабилност имидазолијумовог прстена услед присуства великог перманентног дипола и делокализованог система. Што се тиче анјона ЈТ, на π^* параметар утиче пре свега његова величина и базност [57].

Анализом π^* параметара датих у табели 24 уочава се да су вредности за ЈТ значајно веће у односу на молекулске раствараче пре свега због јонског карактера ЈТ.

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

Јонска течност	Et(30)	π^*	α	β	Реф.
[bbim][DCA]	-	1.03	0.56	0.63	-
[eeim][DCA]	-	1.05	0.64	0.65	-
[bbim][Br]	-	1.08	0.54	0.79	-
[eeim][Br]	-	1.11	0.63	0.81	-
[C ₄ C ₁ im][BF ₄]	-	1.04	0.77	0.39	[138]
[C ₄ C ₁ C ₁ im][BF ₄]	-	1.08	0.39	0.36	[57]
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂]	-	0.90	0.72	0.24	[139]
[C ₄ C ₁ C ₁ im][NTf ₂]	-	1.02	0.26	0.38	[57]
вода	1.00	1.33	1.12	0.14	
метанол	0.76	0.73	1.05	0.61	[140]
ацетон	0.35	0.70	0.2	0.54	
дихлорометан	0.31	0.79	0.04	-0.01	
хексан	0.009	-0.12	0.07	0.04	[141]

Међусобним поређењем π^* вредности низа имидазолијумових ЈТ уочава се да је разлика веома мала (вредности варирају за око 10%) јер највећи утицај на овај параметар има поларизабилност имидазолијумовог прстена. Повећањем дужине бочних алкил ланаца на катјону ЈТ незнатно се редукује вредност π^* параметара што је у сагласности са досадашњим истраживањима.

α параметар се односи на способност растварача да донира протон при грађењу водоничне везе са раствором. Његове вредности су израчунате на основу једначине 4 у којој фигуришу Рајхардова E_T скала (која укључује ефекте поларизабилности и способности растварача да донира протон) и π^* параметар чији се ефекта у једначини одузима (односно ефекат поларизабилности). Из тог разлога постоје неслагања у литератури око употребе овог параметра код дефинисања поларности јонских течности [57]. Наиме, док је E_T скала јединствена за било који растварач, π^* параметар зависи од избора солватохромне пробе што значајно утиче на вредност α параметра. Дакле, приликом коришћења Камлет-

Тафтових скале, а нарочито π^* и α параметара врло је битан избор растворка преко чијих апсорпционох трака пратимо утицај растварача.

Способност јонске течности да донира протон у водоничној вези са растварачем примарно зависи од природе катјона ЈТ док анјон има секундарни утицај [57]. α параметри јонских течности чији катјони садрже хидроксилну групу имају значајно више вредности у поређењу са ЈТ без -ОН групе. Из табеле 24 се уочава да испитивани низ ЈТ има веће α вредности у односу на молекулске раствараче као што су ацетон, дихлорометан и хексан, али мање када се пореде са водом и метанолом. Заменом најкиселијег водониковог атома који се налази на С2 позицији имидазолијумовог прстена метил групом вредност α параметра опада што се јасно види поређењем $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$ и $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ катјона ЈТ.

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

β параметром се описује способност растварача да донира електрон при грађену водоничне везе са протоном растворка односно представља **базност водоничне везе**. β скала се добија поређењем помераја апсорпционих максимума две солватохромне пробе у испитиваном растварачу. Пробе се бирају тако да структурно буду веома сличне али да једна има способност да донира електрон у водоничниј вези, а друга не. Врло је битно да је добра корелација њихових спектра у аprotичним растварачима, као и да постоје адекватне разлике у померајима апсорпционих максимума проба у протичним и аprotичним растварачима. На β вредности значајно утичу и најмање нечистоће које су присутне у ЈТ, а које могу да заостану у току синтезе, а нарочито алкиламини који повећавају β , Li^+ смањује β и Cl^- услед чијег присуства β расте [57]. У овом раду је коришћен пар боја 4-нитроанилин / N,N-диетил-4-нитроанилин који је најзаступљенији у истраживањима што са практичног аспекта веома повољно због поређења добијених резултата са литературним. Вредности β скале су израчунати на основу једначине 5 и резултат је нормализован тако да је $\beta = 1$ за хексаметил-

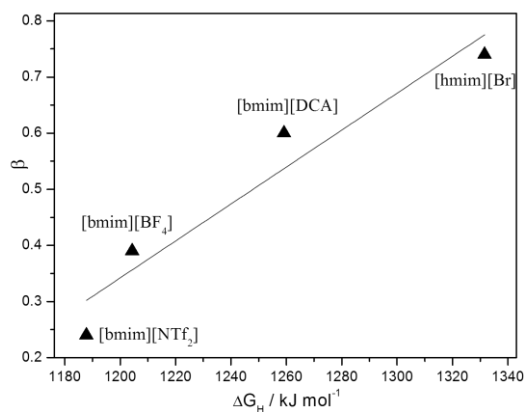
фосфор-триамид. У табели 24. су приказане β вредности за низ испитиваних ЈТ као за одређене комерцијално доступне ЈТ.

На основу израчунатих вредности β параметра може се закључити да на њега много већи утицај има анјон ЈТ него катјон. Нађена је веза између β параметра и промене слободне Гибсове енергије депротоновања коњугованих киселина анјона ЈТ (ΔG_H) у гасној фази (ΔG_H) [142]. У табели 25 су дате литературне вредности тих енергија које су израчунате на основу *ab-initio* прорачуна који се базира на теорији функционала густине (DFT прорачун) [143,144].

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

Коњуговане базе	ΔG_H [kJ/mol]	Реф.
[Br]	1331.57	[145]
[DCA]	1259.15	[144]
[BF ₄]	1204.31	[143]
[NTf ₂]	1187.8	[143]

Зависност β параметра од ΔG_H коњугованих киселина анјона ЈТ је приказана на слици 57 и јасно се уочава да базност водоничне везе код ЈТ расте са порастом афинитета анјона ЈТ према протону односно обрнуто пропорционала киселости коњугованих киселина анјона ЈТ. Веза између ове две величине нам омогућава да предвидимо вредност β параметра ЈТ израчунавањем ΔG_H на основу чега можемо синтетисати ЈТ са тачно одређеном базношћу водоничне везе.



Слика 57. Зависност β параметра од ΔG_H коњугованих киселина анјона ЈТ

Одређивањем Камлет-Тафтових параметара, нарочито α и β вредности, може да се предвиди понашање ЈТ при грађењу ДВС са неорганским солима. На основу β параметра може се извести закључак о интеракцији анјона ЈТ са молекулима воде односно колико јако анјон веже воду у хидратационој сфери. Што је његова вредност мања то је ЈТ хидрофобнија односно слабије веже молекуле воде па бива лакше исољена од стране неорганске соли тј. има већу способност да награди ДВС. На основу добијених података за поларност испитиваних ЈТ приказаних у табели 24 види се да је β вредност нижа у случају $[\text{DCA}]^-$ анјона у односу на $[\text{Br}]^-$. Ови резултати су у потпуној сагласности са експериментално одређеним фазним дијаграмима на слици 50, са којих се лако уочава да су дицијанамидне ЈТ са истим катјоном знатно ефикасније при индуковању ДВС од бромидних.

У случају испитиваних ЈТ, утицај α параметра тј. способности катјона ЈТ да донира протон при грађењу водоничне везе није значајно изражен. Вредност α за $[\text{eeim}]^+$ ЈТ је нешто виша у односу на $[\text{bbim}]^+$ ЈТ, па самим тим $[\text{eeim}]^+$ катјон бива боље хидратисан. Генерално вредност α параметра за имидазолијумове ЈТ значајно опада када се Н атом на С2 позицији замени неком метил групом, а расте када се уведе хидроксилна група у састав катјона.

4. Закључак

Двофазни водени системи на бази јонских течности имају огроман потенцијал за примену у сепарационој хемији за екстракцију различитих органских једињења, биолошки активних једињења, метала, итд. Међутим, због великог броја ЈТ односно могућих ДВС на бази ЈТ, потребан је систематичан приступ како би се искористиле све предности ових система. У овој докторској дисертацији испитани су ДВС на бази новосинтетисаних и комерцијално доступних N,N'-диалкил-имидазолијум ЈТ са аспекта грађења ДВС и њихове примене за екстракцију органских загађивача (боја и пестицида) који имају потенцијал да се користе у процесима пречишћавања воде, али и са фундаменталног аспекта је објашњена интеракција између ЈТ и воде при грађењу ЈТ, као и ЈТ и пестицида при екстракцији.

У првом делу рада су испитани ДВС на бази синтетисаних ЈТ ([bmim][SAL], [beim][SAL], [beim][Br] и [bmim][DCA]) и комерцијалних ЈТ ([bmim][Br], [bmim][DCA], [bmim][TFS]) и утврђено је:

- ✓ да дужине бочних алкил ланаца на N1 и N3 позицији имидазолијумовог прстена утичу на хидрофобност ЈТ, а самим тим и на лакоћу њиховог исољавања од стране неорганске соли ([beim][SAL] > [bmim][SAL], ([beim][DCA] > [bmim][DCA], ([beim][Br] > [bmim][Br]). Наиме са повећањем дужине алкил ланца слабе интеракције, првенствено водонична веза, између катјона и анјона ЈТ.
- ✓ утицај анјона ЈТ на способност формирања опада у низу [TFA]⁻ > [SAL]⁻ > [DCA]⁻ > [Br]⁻. Јачина интеракција између молекула воде и ЈТ одређена је хидрофобношћу / хидрофилношћу ЈТ, односно првенствено зависи од афинитета анјона да награди водоничну везу са водом. Што је мањи афинитет анјона да веже водоников јон, већа је способност ЈТ да формира ДВС.
- ✓ да способност неорганских соли K₃PO₄ и K₂HPO₄ да исоли ЈТ и индукује формирање две фазе зависи од њеног анјона. PO₄³⁻ анјон због велике густине наелектрисања има најизраженији космоетропни карактер тј. јако интерагује са молекулима воде који се налазе у хидратационом

омотачу око јона и зато има највећу способност да индукује формирање ДВС.

У другом делу резултата синтетисане су јонске течности на бази N,N'-диалкил-имидазолијум бромида ([eeim][Br], [beim][Br], [heim][Br], [oeim][Br]), измерене су њихове густине, одређени волуметријски параметри и окарактерисани су фазни дијаграми у комбинацији са K₃PO₄. Компјутерске симулације су урађене ради бољег разумевања процеса формирања ДВС који су примењени за екстракцију органских боја. На основу приказаних резултата се може закључити:

- ✓ да је добијена иста чистоћа и принос ЈТ на бази N,N'-диалкилимидазолијум бромида применом класичне синтезе на ниској температури, 72 h и микроталасне синтезе озрачивањем на 240 W и грејањем на 353.15 K – 430 K, 7 - 15 min. Тако да је са аспекта зелене хемије погоднија микроталасна синтеза јер је знатно краћа.
- ✓ да густина ЈТ зависи од укупног броја метил група на N атомима имидазоловог катјона и смањују се од 1.39460 g·cm⁻³ за ЈТ са 3 метил групе [emim][Br] до 1.05599 g·cm⁻³ случају [C₄C₁₂Im][Br] са 10 метил група.
- ✓ да је систематски испитан утицај дужине бочног алкил ланца на N1 позицији имидазоловог прстена и етил група на N3 позицији. Утврђено је да хидрофобност ЈТ расте у низу [meim] [Br] < [eeim][Br] < [beim][Br] < [heim][Br] < [oeim] [Br], а афинитет према води у датом низу ЈТ опада што олакшава индуковање две водене фазе.
- ✓ да су одређење дужине и нагиби везних линије. На основу корелација експерименталних резултата помоћу Отмер-Тобијасове и Банкрофтове једначине утврђена је поузданост састава везних линија чиме је потврђена подобност математичког модела за добијање везних линија чиме се знатно олакшава њихово одређивање без примене компликованих експерименталних аналитичких метода.
- ✓ да су урађене DFT калкулације и МД симулације у циљу бољег разумевања експериментално добијених резултата и интеракције између ањона и катјона ЈТ. Анализиран је утицај имидазолијумовог катјона на космоетропна односно “structure making/breaking” својства која се односе на

промене у структури и начину повезивања молекула воде у окружењу. Одређена је радијална расподела молекула воде око H_2 атома у низу синтетисаних јонских течности са различитом дужином алкил ланца. Показано је да што је алкил низ дужи солватација H_2 атома је све слабија односно радијална функција има нижу вредност, а молекули воде су на све већем растојању. Молекули воде су најближи H_2 атому за [eeim][Br] што указује да је катјон у овом случају најбоље солватисан. Овај закључак је у складу са експериментално одређеним равнотежним фазним дијаграмима. Ови резултати показују да се компјутерске методе успешно могу користити за предвиђање и селекцију јонских течности са најизраженијом способношћу да индукује бифазни систем.

✓ да су испитивани ДВС на крају примењени за екстракцију две индустријске боје различитих поларности: Родамин Б (хидрофобно једињење) и Конго црвена (хидрофилно једињење). Утврђено је да су коефицијенти расподеле за Конго ред боју у испитиваним ДВС знатно већи у поређењу са ситемом октанол-вода, што указује да катјон-анјон интеракције доминирају у овој екстракцији. У случају Родамина Б, добијене су ниже вредности коефицијента расподеле него у систему октанол вода, што указује да су хидрофобне интеракције кључне за екстракцију ове боје.

У трећем делу су приказани резултати истовремене екстракције пестицида различите поларности применом ДВС на бази следећих ЈТ: [beim][DCA], [beim][Br], [bmim][DCA] и [bmpyr][DCA]), при чему је утврђено:

✓ да способност испитиваних ЈТ да формирају ДВС {ЈТ + K_2CO_3 + H_2O } опада у низу: [beim][DCA] > [bmpyr][DCA] > [bmim][DCA] > [beim][Br]. Такође је показано да су ЈТ са дицијанамидним анјоном знатно хидрофобније у односу на оне са бромидним анјоном, па према томе бивају лакше исољене тј. лакше формирају ДВС.

✓ да су на основу одређених параметара термодинамичке равнотеже испитиваних система (дужине везних линија и нагиби), одређени услови за екстракцију пестицида тако да за све системе буде исти састав ЈТ и неорганске соли и укупна запремина. На основу резултата екстракције у

ДВС на бази [beim][DCA] четири од пет пестицида се потпуно екстрахују у ЈТ-фазу. Високе вредности коефицијената расподеле (> 200) су добијене и за бифазне системе са [bmim][DCA] и [bmprtt][DCA]. Такође је утврђено поређењем добијених резултата са резултатима двофазне течностно-течне екстракције са хидрофобним ЈТ, да су добијени значајно већи коефицијенти расподеле за поларне и средње поларне пестициде применом ДВС. Према томе, може се закључити да ови системи поседују изузетан потенцијал за симултану екстракцију пестицида различите поларности што је веома значајно за успешно, брзо и једноставно уклањање пестицида из реалних узорака као нпр. за пречишћавање индустријских отпадних вода.

✓ да примена ДФТ калкулације омогућава боље разумевање механизма екстракције пестицида применом ДВС са ЈТ. На основу оптимизованих структура и израчунатог броја нековалентних интеракција (НКИ) које се образују између молекула пестицида и јонских течности, као и енергија веза, закључено је да [beim][DCA] остварује најснажније интеракције са имидаклопридом и ацетамипридом, што је један од разлога за њихову ефикасну екстракцију из водене средине. Такође, објашњен је утицај етил групе на N3 – позицију у имидазоловом прстену на екстракцију пестицида на основу израчунатих хидрофилних површина молекула пестицида пре и након остваривања интеракција са испитиваном ЈТ. Утврђено је да ефикасност екстракције неког молекула из водене средине зависи од тога колико се ефикасно ЈТ може везати за хидрофилне центре и властитим јонима замени молекуле воде. Показано је да етил група из [beim]⁺ катјона остварује нековалентне интеракције са нитрилном групом из Ацет и са нитро групом из Имид, али и са N и Cl атомима из хлоропиридилних група оба молекула. ДФТ калкулације су објасниле интеракције између ЈТ и пестицида као и механизме екстракције.

У четвром делу приказани су резултати утицаја симетричних алкил ланаца на положајима N1 и N3 на имидазолијумовом прстену на поларност ЈТ, грађење ДВС и екстракцију боја. Синтетисане су следеће ЈТ: [eeim][Br], [eeim][DCA], [bbim][Br] и [bbim][DCA] и утврђено је:

- ✓ да способност испитиваних ЈТ да награде ДВС {ЈТ + K_3PO_4 + H_2O } опада у следећем низу $[bbim][DCA] > [bbim][Br] > [eeim][DCA] > [eeim][Br]$.
- ✓ да је за 25% $[bbim][DCA]$ потребно само 1.55% K_3PO_4 да би се наградио бифазни систем са ~73% воде. Састав ДВС $\{[bbim][DCA] / K_3PO_4\}$ се може подесити тако да вода чини преко 80% масеног удела смеше што је са аспекта зелене хемије од великог значаја. Поређењем са подацима у литератури овај ДВС садржи највећу количину воде, а најмању количину неорганске соли и представља до сада најбољи ДВС на бази ЈТ.
- ✓ да коефицијенти расподеле боја (Ремазол брилијант плава Р, и Оранж 2) у ДВС на бази испитиваних ЈТ опадају у низу: $[bbim][DCA] > [bbim][Br] > [eeim][DCA] > [eeim][Br]$. Обе боје на рН вредностима већим од 12 налазе у негативно наелектрисаном облику, па се може закључити да су кулонове интеракције доминантне и да играју битну улогу при расподели боја између фаза, а да хидрофилност/хидрофобност у случају ОП и РБПР није доминантна карактеристика од које зависи расподела боја између фаза. Из тог разлога, коефицијент екстракције није максималан код ДВС са $[eeim][Br]$, која је најхидрофилнија од свих испитиваних ЈТ.
- ✓ на основу параметара поларности испитиваних ЈТ (α , β и π^*) да су π^* вредности параметара значајно веће у односу на молекулске раствараче пре свега услед јонског карактера ЈТ док је разлика у низу ЈТ веома мала (вредности варирају за око 10%) с обзиром да највећи утицај на овај параметар има поларизабилност имидазолијумовог прстена. Испитивани низ ЈТ има веће α вредности у односу на молекулске раствараче као што су ацетон, дихлорометан и хексан али мање када се пореде са водом и метанолом. Показано је да се утицај анјона ЈТ испољава преко јачине водоничне везе коју остварује са катјоном ЈТ. На вредност β параметра већи утицај има анјон ЈТ док је утицај катјона секундаран. β параметар код ЈТ расте са порастом афинитета анјона ЈТ према протону односно обрнуто пропорционално киселости коњугованих киселина анјона ЈТ. Веза између ове две величине нам омогућава да предвидимо вредност β параметра ЈТ

израчунавањем ΔG_H на основу чега се може синтетисати ЈТ са тачно одређеном базношћу водоничне везе.

Резултати приказани у овој докторској дисертацији су показали да је експерименталним и теоријским приступом могуће дизајнирати јонске течности за специфичне примене као што је екстракција органских загађивача различите поларности.

5. Литература

- [1] P.A. Albertsson, Partition of Proteins in Liquid Polymer–Polymer Two-Phase Systems, *Nature* 182(4637) (1958) 709.
- [2] N.J. Bridges, K.E. Gutowski, R.D. Rogers, Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt&salt ABS), *Green Chem.* 9(2) (2007) 177.
- [3] P.A. Albertsson, Partition of cell particles and macromolecules : separation and purification of biomolecules, cell organelles, membranes, and cells in aqueous polymer two-phase systems and their use in biochemical analysis and biotechnology, Wiley, 1986.
- [4] V. Yazbik, M. Ansorge-Schumacher, Fast and efficient purification of chloroperoxidase from *C. fumago*, *Process Biochem.* 45(2) (2010) 279.
- [5] R. Hatti-Kaul, Aqueous two-phase systems, *Mol. Biotechnol.* 19(3) (2001) 269.
- [6] H. Walter, Partitioning in aqueous two - phase system : theory, methods, uses and applications to biotechnology, Elsevier Science, 1985.
- [7] H. Walter, G. Johansson, Aqueous two-phase systems, Academic Press, 1994.
- [8] B.Y. Zaslavsky, Aqueous two-phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications, M. Dekker, 1995.
- [9] R. Hatti-Kaul, Aqueous Two-Phase Systems, Vol. 11, Humana Press, New Jersey, 2000.
- [10] M.G. Freire, A.F.M. Cláudio, J.M.M. Araújo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* 41(14) (2012) 4966.
- [11] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.* 99(8) (1999) 2071.
- [12] N. V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37(1) (2008) 123.
- [13] J.D. Holbrey, Ionic Liquids, *Clean Technol. Environ. Policy* 1(4) (1999) 223.
- [14] M. Koel, Ionic Liquids in Chemical Analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 35(3) (2005) 177.
- [15] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature* 439(7078) (2006) 831.
- [16] R. Pauliukaite, A.P. Doherty, K.D. Murnaghan, C.M.A. Brett, Characterisation and application of carbon film electrodes in room temperature ionic liquid media, *J. Electroanal. Chem.* 616(1) (2008) 14.

- [17] R. Ge, C. Hardacre, P. Nancarrow, D.W. Rooney, Thermal conductivities of ionic liquids over the temperature range from 293 K to 353 K, *J. Chem. Eng. Data* 52(5) (2007) 1819.
- [18] O. Zech, A. Stoppa, R. Buchner, W. Kunz, The conductivity of imidazolium-based ionic liquids from (248 to 468) K. B. variation of the anion, *J. Chem. Eng. Data* 55(5) (2010) 1774.
- [19] C.P. Fredlake, J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 49(4) (2004) 954.
- [20] T.P. Thuy Pham, C.W. Cho, Y.S. Yun, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review, *Water Res.* (2010) 352.
- [21] G.A. Baker, S.N. Baker, S. Pandey, F. V. Bright, N. Sarkar, A.N. Cartwright, F. V. Bright, R.D. Rogers, An analytical view of ionic liquids, *Analyst* 130(6) (2005) 800.
- [22] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bull. l'Academie Imp. Des Sci. St.-Petersbg.* 8 (1914) 405.
- [23] R. Zarrougui, M. Dhahbi, D. Lemordant, Volumetric Properties of Ethylammonium Nitrate + γ -Butyrolactone Binary Systems: Solvation Phenomena from Density and Raman Spectroscopy, *J. Solution Chem.* 39(10) (2010) 1531.
- [24] F.H. Hurley, T.P. Wier, Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts, *J. Electrochem. Soc.* 98(5) (1951) 203.
- [25] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis, *Inorg. Chem.* 21(3) (1982) 1263.
- [26] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, A. V. Fratini, W.W. Adams, J.S. Wilkes, J.A. Zora, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 213(13) (1992) 965.
- [27] J.S. Wilkes, J. Fuller, W.K. Kuhn, M.J. Lysaught, P.C. Trulove, E.H. Ward, R.L. Vaughn, J.S. Wilkes, J.L. Williams, A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, *Green Chem.* 4(2) (2002) 73.
- [28] D. Mondal, M. Sharma, M. V Quental, A.P.M. Tavares, K. Prasad, M.G. Freire, Suitability of bio-based ionic liquids for the extraction and purification of IgG antibodies, *Green Chem.* (2016).
- [29] C.P. Song, R.N. Ramanan, R. Vijayaraghavan, D.R. Macfarlane, E.S. Chan, C.W. Ooi, Green, Aqueous Two-Phase Systems Based on Cholinium Aminoate Ionic Liquids with Tunable Hydrophobicity and Charge Density, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3(12) (2015) 3291.
- [30] M. Petkovic, J.L. Ferguson, H.Q.N. Gunaratne, R. Ferreira, M.C. Leitão, K.R.

- Seddon, L.P.N. Rebelo, C.S. Pereira, Novel biocompatible cholinium-based ionic liquids—toxicity and biodegradability, *Green Chem.* 12(4) (2010) 643.
- [31] Y. Yoshimura, T. Takekiyo, Y. Imai, H. Abe, High Pressure Phase Behavior of Two Imidazolium-Based Ionic Liquids, [bmim][BF₄] and [bmim][PF₆], *Ionic Liquids - Classes and Properties*, InTech, 2011, pp. 171–86.
- [32] S. Dzyuba, R. 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(2) (2002) 161.
- [33] K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem* 72(12) (2000) 2275.
- [34] C. Shen, X.M. Li, Y.Z. Lu, C.X. Li, Effect of ionic liquid 1-methylimidazolium chloride on the vapour liquid equilibrium of water, methanol, ethanol, and {water plus ethanol} mixture, *J. Chem. Thermodyn.* 43(11) (2011) 1748.
- [35] C.E. Paul, V. Gotor-Fernández, I. Lavandera, J. Montejo-Bernardo, S. García-Granda, V. Gotor, C.A.M. Afonso, C.M.M. Duarte, E. García-Verdugo, V. Gotor-Fernández, Chemoenzymatic preparation of optically active 3-(1H-imidazol-1-yl)cyclohexanol-based ionic liquids: application in organocatalysis and toxicity studies, *RSC Adv.* 2(16) (2012) 6455.
- [36] K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids, *Clean Solvents*, ACS Symp. Ser. 819 (2002) 34.
- [37] L.V.N.R. Ganapatibhotla, J. Zheng, D. Roy, S. Krishnan, PEGylated Imidazolium Ionic Liquid Electrolytes: Thermophysical and Electrochemical Properties, *Chem. Mater.* 22(23) (2010) 6347.
- [38] J. Fuller, R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties, *J. Electrochem. Soc.* 144(11) (1997) 3881.
- [39] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. variation of alkyl chain length in imidazolium cation, *J. Phys. Chem. B* 109(13) (2005) 6103.
- [40] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species, *J. Phys. Chem. B* 108(42) (2004) 16593.
- [41] G. Singh, A. Kumar, Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes, *Indian J. Chem.* 47 (2008) 495.
- [42] J. Mun, H. Sim, *Handbook of ionic liquids : properties, applications, and hazards*,

Nova Science Publishers, 2012.

- [43] M. Vraneš, N. Zec, A. Tot, S. Papović, S. Dožić, S. Gadžurić, Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide+propylene carbonate binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 68 (2014) 98.
- [44] A. Berthod, S. Carda-Broch, Use of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in countercurrent chromatography, *Anal. Bioanal. Chem.* 380(1) (2004) 168.
- [45] Y. Jin, J. Zhang, J. Song, Z. Zhang, S. Fang, L. Yang, S.I. Hirano, Functionalized ionic liquids based on quaternary ammonium cations with two ether groups as new electrolytes for Li/LiFePO₄ secondary battery, *J. Power Sources* 254 (2014) 137.
- [46] P.A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, Characterising the electronic structure of ionic liquids: An examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair, *Chem. - A Eur. J.* 12(26) (2006) 6762.
- [47] A. Aggarwal, N.L. Lancaster, A.R. Sethi, T. Welton, The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids, *Green Chem* 4 (2002) 517.
- [48] V. Znamenskiy, M.N. Kobrak, Molecular Dynamics Study of Polarity in Room-Temperature Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 108(3) (2004) 1072.
- [49] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, A.M.S. Silva, M.N.B.F. Santos, I.M. Marrucho, P.N. Rebelo, J.K. Shah, E.J. Maginn, ¹H NMR and Molecular Dynamics Evidence for an Unexpected Interaction on the Origin of Salting-In / Salting-Out Phenomena, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 2004.
- [50] 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_nmim][Tf₂N] hydrophobic ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 112(6) (2008) 1604.
- [51] C.P. Fredlake, J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 49(4) (2004) 954.
- [52] W.H. Awad, J.W. Gilman, M. Nyden, R.H. Harris, T.E. Sutto, J. Callahan, P.C. Trulove, H.C. DeLong, D.M. Fox, Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites, *Thermochim. Acta* 409(1) (2004) 3.
- [53] C. Reichardt, Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes, *Green Chem.* 7(5) (2005) 339.
- [54] J. Dmitrić-Marković, Praktični aspekti odabranih poglavlja molekulske spektrohemijske, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2008.

- [55] C. Reichardt, T. Welton, Subject Index, 2014.
- [56] D. Borissov, F.U. Renner, Zn-Mg-Al Alloy Electrodeposition From Ionic Liquids, Wiley-VCH, 2008.
- [57] M.A. Ab Rani, A. Brant, L. Crowhurst, A. Dolan, M. Lui, N.H. Hassan, J.P. Hallett, P.A. Hunt, H. Niedermeyer, J.M. Perez-Arlandis, M. Schrems, T. Welton, R. Wilding, Understanding the polarity of ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13(37) (2011) 16831.
- [58] 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, π , α , and β , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation, *J. Org. Chem.* 48(17) (1983) 2877.
- [59] M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft, The solvatochromic comparison method. 6. The π^* scale of solvent polarities, *J. Am. Chem. Soc.* 99(18) (1977) 6027.
- [60] M.H. Abraham, P.L. Grellier, M.J. Kamlet, R.M. Doherty, R.W. Taft, J.L. Abboud, The Use of Scales of Hydrogen-Bond Acidity and Basicity in Organic Chemistry, *Rev. Port. Quim.* 31 (1989) 85.
- [61] A.F.M. Cláudio, L. Swift, J.P. Hallett, T. Welton, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, Extended scale for the hydrogen-bond basicity of ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16(14) (2014) 6593.
- [62] J.M. Lee, S. Ruckes, J.M. Prausnitz, Solvent polarities and Kamlet-Taft parameters for ionic liquids containing a pyridinium cation, *J. Phys. Chem. B* 112(5) (2008) 1473.
- [63] R.D. Rogers, K.R. Seddon, Ionic Liquids-Solvents of the Future?, *Science* (80). 302(5646) (2003) 792.
- [64] S. Pandey, Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts, *Anal. Chim. Acta* (2006) 38.
- [65] J.L. Anderson, D.W. Armstrong, High-stability ionic liquids. A new class of stationary phases for gas chromatography, *Anal. Chem.* 75(18) (2003) 4851.
- [66] D.W. Armstrong, L. He, Y.S. Liu, Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography, *Anal. Chem.* 71(17) (1999) 3873.
- [67] R. Kaliszán, M.P. Marszall, M.J. Markuszewski, T. Bączek, J. Pernak, Suppression of deleterious effects of free silanols in liquid chromatography by imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids, *J. Chromatogr. A* 1030(1–2) (2004) 263.
- [68] C.F. Poole, Applications of ionic liquids in extraction, chromatography, and electrophoresis., *Adv. Chromatogr.* 45 (2007) 89.
- [69] B. Buszewski, S. Kowalska, P. Stepnowski, Influence of stationary phase

- properties on the separation of ionic liquid cations by RP-HPLC., *J. Sep. Sci.* 29(8) (2006) 1116.
- [70] H. Qiu, S. Jiang, X. Liu, N-Methylimidazolium anion-exchange stationary phase for high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1103(2) (2006) 265.
- [71] H. Zhao, C. Zhang, T.D. Crittle, Choline-based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 85–86 (2013) 243.
- [72] M. Ramdin, T.W. de Loos, T.J.H. Vlught, State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51(24) (2012) 8149.
- [73] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J.S. Gnanaraj, H.J. Kim, Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: A review, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 247.
- [74] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 162 (2006) 1379.
- [75] Y. Kobayashi, Y. Mita, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, N. Terada, Comparative Study of Lithium Secondary Batteries Using Nonvolatile Safety Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 154(7) (2007) A677.
- [76] W.L. Hough, M. Smiglak, H. Rodríguez, R.P. Swatloski, S.K. Spear, D.T. Daly, J. Pernak, J.E. Grisel, R.D. Carliss, M.D. Soutullo, J.H. Davis, R.D. Rogers, The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients, *New J. Chem.* 31(8) (2007) 1429.
- [77] R. Ferraz, L.C. Branco, C. Prudêncio, J.P. Noronha, Ž. Petrovski, Ionic Liquids as Active Pharmaceutical Ingredients, *ChemMedChem* 6(6) (2011) 975.
- [78] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, J.H. Davis Jr., R.D. Rogers, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions, *Chem. Commun.* (1) (2001) 135.
- [79] L.I.N. Tomé, V.R. Catambas, A.R.R. Teles, M.G. Freire, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, Tryptophan extraction using hydrophobic ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.* 72(2) (2010) 167.
- [80] T. Trtić-Petrović, A. Dimitrijević, Vortex-assisted ionic liquid based liquid-liquid microextraction of selected pesticides from a manufacturing wastewater sample, *Open Chem.* 12(1) (2014) 98.
- [81] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. A* 114(11) (2010) 3744.
- [82] K.E. Gutowski, G.A. Broker, H.D. Willauer, J.G. Huddleston, R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: Aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring

- salts for recycle, metathesis, and separations, *J. Am. Chem. Soc.* 125(22) (2003) 6632.
- [83] S. Raja, V.R. Murty, V. Thivaharan, V. Rajasekar, V. Ramesh, Aqueous Two Phase Systems for the Recovery of Biomolecules – A Review, *Sci. Technol.* 1(1) (2012) 7.
- [84] M. Iqbal, Y. Tao, S. Xie, Y. Zhu, D. Chen, X. Wang, L. Huang, D. Peng, A. Sattar, M.A.B. Shabbir, H.I. Hussain, S. Ahmed, Z. Yuan, Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications, *Biol. Proced. Online* 18(1) (2016) 18.
- [85] M.G.Freire, *Ionic-Liquid- Based Aqueous Biphasic Systems*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016.
- [86] J.R. Trindade, Z.P. Visak, M. Blesic, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, Salting-out effects in aqueous ionic liquid solutions: Cloud-point temperature shifts, *J. Phys. Chem. B* 111(18) (2007) 4737.
- [87] C.M.S.S. Neves, S.P.M. Ventura, M.G. Freire, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, Evaluation of cation influence on the formation and extraction capability of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems, *J. Phys. Chem. B* 113(15) (2009) 5194.
- [88] S.P.M. Ventura, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, I.M. Marrucho, J. Oliveira, J.A.P. Coutinho, Evaluation of anion influence on the formation and extraction capacity of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems, *J. Phys. Chem. B* 113(27) (2009) 9304.
- [89] A.M. Fernandes, M.A.A. Rocha, M.G. Freire, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, L.M.N.B.F. Santos, Evaluation of cation-anion interaction strength in ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 115(14) (2011) 4033.
- [90] S. Shahriari, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Role of the Hofmeister Series in the Formation of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems, *J. Phys. Chem. B* 116(24) (2012) 7252.
- [91] A.F.M. Cláudio, A.M. Ferreira, S. Shahriari, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Critical assessment of the formation of ionic-liquid-based aqueous two-phase systems in acidic media, *J. Phys. Chem. B* 115(38) (2011) 11145.
- [92] A. Müller, A. Górak, Extraction of 1,3-propanediol from aqueous solutions using different ionic liquid-based aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 97 (2012) 130.
- [93] J.C. Merchuk, B.A. Andrews, J.A. Asenjo, Aqueous two-phase systems for protein separation, *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* 711(1–2) (1998) 285.
- [94] D.F. Othmer, P.E. Tobias, Liquid -Liquid Extraction Data -Toluene and Acetaldehyde Systems, *Ind. Eng. Chem.* 34(6) (1942) 690.
- [95] M.T. Zafarani-Moattar, A.A. Hamidi, Liquid-liquid equilibria of aqueous two-

- phase poly(ethylene glycol)-potassium citrate system, *J. Chem. Eng. Data* 48(2) (2003) 262.
- [96] Y. Chen, Y. Meng, S. Zhang, Y. Zhang, X. Liu, J. Yang, Liquid–Liquid Equilibria of Aqueous Biphasic Systems Composed of 1-Butyl-3-methyl Imidazolium Tetrafluoroborate + Sucrose/Maltose + Water, *J. Chem. Eng. Data* 55(9) (2010) 3612.
- [97] Y. Chen, S. Zhang, Phase Behavior of (1-Alkyl-3-methyl Imidazolium Tetrafluoroborate + 6-(Hydroxymethyl)oxane-2,3,4,5-tetrol + Water), *J. Chem. Eng. Data* 55(1) (2010) 278.
- [98] Y. Deng, T. Long, D. Zhang, J. Chen, S. Gan, Phase Diagram of [Amim]Cl + Salt Aqueous Biphasic Systems and Its Application for [Amim]Cl Recovery [†], *J. Chem. Eng. Data* 54(9) (2009) 2470.
- [99] J. Han, Y. Wang, Y. Li, C. Yu, Y. Yan, Equilibrium Phase Behavior of Aqueous Two-Phase Systems Containing 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Ammonium Tartrate at Different Temperatures: Experimental Determination and Correlation, *J. Chem. Eng. Data* 56(9) (2011) 3679.
- [100] J. Han, R. Pan, X. Xie, Y. Wang, Y. Yan, G. Yin, W. Guan, Liquid–Liquid Equilibria of Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate + Sodium and Ammonium Citrate Aqueous Two-Phase Systems at (298.15, 308.15, and 323.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 55(9) (2010) 3749.
- [101] R. Christie, *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007.
- [102] E. Gurr, *Synthetic dyes in biology, medicine and chemistry*, Academic P, 1971.
- [103] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P. Vats, U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 35(3) (2005) 219.
- [104] R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42(1) (2011) 138.
- [105] P. Cooper, *Society of Dyers and Colourists., Colour in dyehouse effluent*, Society of Dyers and Colourists, 1995.
- [106] J.H. Weisburger, Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health, *Mutat. Res.* 506–507 (2002) 9.
- [107] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ. Int.* 30(7) (2004) 953.
- [108] N. Puvaneswari, J. Muthukrishnan, P. Gunasekaran, Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes, *Indian J. Exp. Biol.* (2006) 618.
- [109] M.B. Pasti, D.L. Crawford, Relationships between the abilities of streptomycetes

- to decolorize three anthron-type dyes and to degrade lignocellulose, *Can. J. Microbiol.* 37(12) (1991) 902.
- [110] M.J. Snare, F.E. Treloar, K.P. Ghiggino, P.J. Thistlethwaite, The photophysics of rhodamine B, *J. Photochem.* 18(4) (1982) 335.
- [111] R.F. Kubin, A.N. Fletcher, Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes, *J. Lumin.* 27(4) (1982) 455.
- [112] D. Ross, M. Gaitan, L.E. Locascio, Temperature measurement in microfluidic systems using a temperature-dependent fluorescent dye, *Anal. Chem.* 73(17) (2001) 4117.
- [113] Chemwatch, Section 1 - Rhodamine B, Vol. 1, 2010.
- [114] Z.L. Yaneva, N. V Georgieva, Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials - Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review, *Int. Rev. Chem. Eng.* 4(2) (2012).
- [115] P.C. Anderson, *Prehistory of Agriculture: New Experimental and Ethnographic Approaches*, (1999).
- [116] G. Gruzdyev, *Chemical protection of plants*, Firebird Pubns, 1983.
- [117] G.W. Ware, *Fundamentals of pesticides: a self-instruction guide*, Fresno, CA (USA) Thomson Pub., 1991.
- [118] D. Pimentel, Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics, *J. Agric. Environ. Ethics* 8(1) (1995) 17.
- [119] E. Eriksson, A. Baun, P.S. Mikkelsen, A. Ledin, Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup, *Desalination* 215(1–3) (2007) 187.
- [120] A.D. Bochevarov, E. Harder, T.F. Hughes, J.R. Greenwood, D.A. Braden, D.M. Philipp, D. Rinaldo, M.D. Halls, J. Zhang, R.A. Friesner, Jaguar: A high-performance quantum chemistry software program with strengths in life and materials sciences, *Int. J. Quantum Chem.* 113(18) (2013) 2110.
- [121] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98(7) (1993) 5648.
- [122] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132(15) (2010).
- [123] S. Grimme, *Density functional theory with London dispersion corrections*, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 1(2) (2011) 211.
- [124] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, J. Hermans, Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration, *Intermol. Forces* (1981) 331.
- [125] J.L. Banks, H.S. Beard, Y. Cao, A.E. Cho, W. Damm, R. Farid, A.K. Felts, T.A. Halgren, D.T. Mainz, J.R. Maple, R. Murphy, D.M. Philipp, M.P. Repasky, L.Y.

- Zhang, B.J. Berne, R.A. Friesner, E. Gallicchio, R.M. Levy, Integrated Modeling Program, Applied Chemical Theory (IMPACT), *J. Comput. Chem.* (2005) 1752.
- [126] A. Dimitrijević, T. Trtić-Petrović, M. Vraneš, S. Papović, A. Tot, S. Dožić, S. Gadžuric, Liquid-Liquid Equilibria in Aqueous 1-Alkyl-3-methylimidazolium- and 1-Butyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 61(1) (2016) 549.
- [127] A. Dimitrijević, N. Zec, N. Zdolšek, S. Dožić, A. Tot, S. Gadžuric, M. Vraneš, T. Trtić-Petrović, Aqueous biphasic system formation using 1-alkyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquids as new extractants, *J. Ind. Eng. Chem.* 40 (2016) 152.
- [128] A. Dimitrijević, L. Ignjatović, A. Tot, M. Vraneš, N. Zec, S. Gadžuric, T. Trtić-Petrović, Simultaneous extraction of pesticides of different polarity applying aqueous biphasic systems based on ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 243 (2017) 646.
- [129] R. Lungwitz, M. Friedrich, W. Linert, S. Spange, J.-P. Kintzinger, W. Linert, M. Pierini, G. Siani, M. Wilk, New aspects on the hydrogen bond donor (HBD) strength of 1-butyl-3-methylimidazolium room temperature ionic liquids, *New J. Chem.* 32(9) (2008) 1493.
- [130] W. Li, D. Sun, T. Zhang, Y. Huang, L. Zhang, Z. Zhang, Phase Equilibrium Study of Binary and Ternary Mixtures of Ionic Liquids + Acetone + Methanol, *J. Chem. Eng. Data* 59(12) (2014) 3975.
- [131] H. Shekaari, M.T. Zafarani-Moattar, N. Jabbarvand Behrooz, Volumetric, acoustic, and refractometric properties of (thiophene + hexane/cyclohexane) solutions in the presence of some imidazolium based ionic liquids at $T = 298.15$ K, *J. Chem. Thermodyn.* 86 (2015) 188.
- [132] N. V. Sastry, N.M. Vaghela, P.M. Macwan, Densities, excess molar and partial molar volumes for water+1-butyl- or, 1-hexyl- or, 1-octyl-3-methylimidazolium halide room temperature ionic liquids at $T=(298.15$ and $308.15)$ K, *J. Mol. Liq.* 180 (2013) 12.
- [133] N.C. Dey, J. Bhuyan, I. Haque, Partial Molar Volumes and Partial Molar Adiabatic Compressibilities of Fe(III) Tetrafluoroborate Complexes with DMSO, Pyridine, and Pyridine Derivatives, *J. Solution Chem.* 32(6) (2003) 547.
- [134] O. Redlich, D.M. Meyer, The Molal Volumes of Electrolytes, *Chem. Rev.* 64(3) (1964) 221.
- [135] A.F.M. Cláudio, M.G. Freire, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, J.A.P. Coutinho, Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 75(1) (2010) 39.
- [136] P.J. Carvalho, M.G. Freire, I.M. Marrucho, A.J. Queimada, J.A.P. Coutinho, Surface Tensions for the 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 53(6) (2008) 1346.

- [137] Y. Pei, J. Wang, L. Liu, K. Wu, Y. Zhao, Liquid–liquid equilibria of aqueous biphasic systems containing selected imidazolium ionic liquids and salts, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 2026.
- [138] A. Jeličić, N. Garcia, H.G. Lohmannsroben, S. Beuermann, Prediction of the ionic liquid influence on propagation rate coefficients in methyl methacrylate radical polymerizations based on Kamlet-Taft solvatochromic parameters, *Macromolecules* 42(22) (2009) 8801.
- [139] S. Coleman, R. Byrne, S. Minkovska, D. Diamond, Thermal reversion of spirooxazine in ionic liquids containing the [NTf₂]⁻ anion., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11(27) (2009) 5608.
- [140] I. Persson, Solvation and complex formation in strongly solvating solvents, *Pure Appl Chem* 58(8) (1986) 1.
- [141] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [142] L. Crowhurst, P.R. Mawdsley, J.M. Perez-Arlandis, P.A. Salter, T. Welton, Solvent–solute interactions in ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5(13) (2003) 2790.
- [143] I.A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, M. Mishima, Gas-phase acidities of some neutral Bronsted superacids: A DFT and ab initio study, *J. Am. Chem. Soc.* 122(21) (2000) 5114.
- [144] C.M. Nichols, Z.C. Wang, Z. Yang, W.C. Lineberger, V.M. Bierbaum, Experimental and Theoretical Studies of the Reactivity and Thermochemistry of Dicyanamide: N(CN)₂⁻, *J. Phys. Chem. A* 120(7) (2016) 992.
- [145] I.A. Koppel, R.W. Taft, F. Anvia, S.Z. Zhu, L.Q. Hu, K. Sen Sung, D.D. DesMarteau, L.M. Yagupolskii, Y.L. Yagupolskii, N. V. Ignat'ev, N. V. Kondratenko, A.Y. Volkonskii, V.M. Vlasov, R. Notario, P.C. Maria, The Gas-Phase Acidities of Very Strong Neutral Brønsted Acids, *J. Am. Chem. Soc.* 116(7) (1994) 3047.

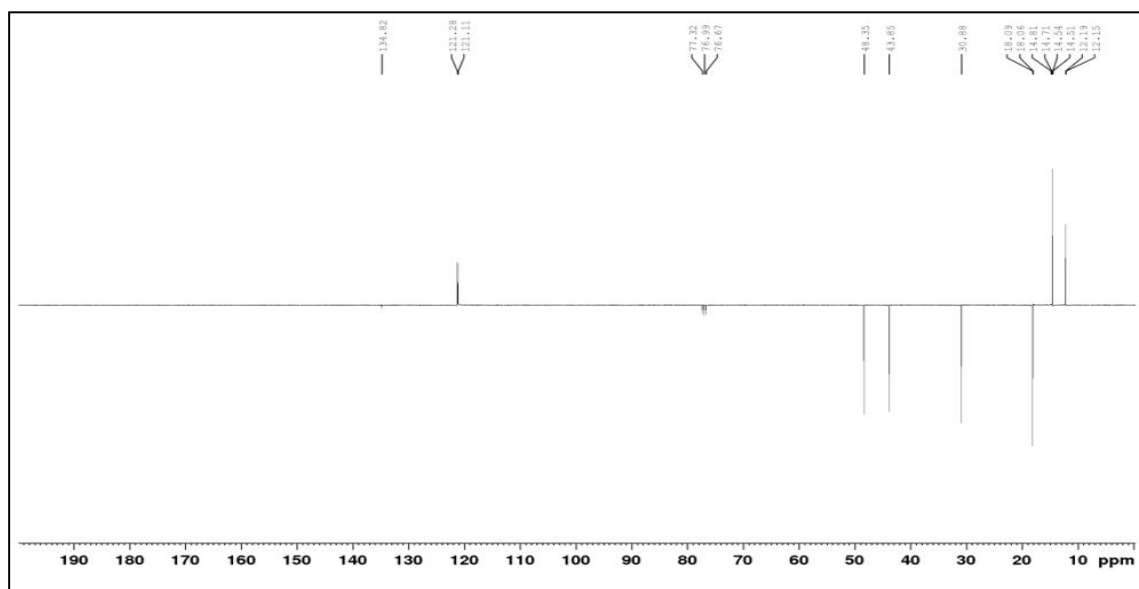
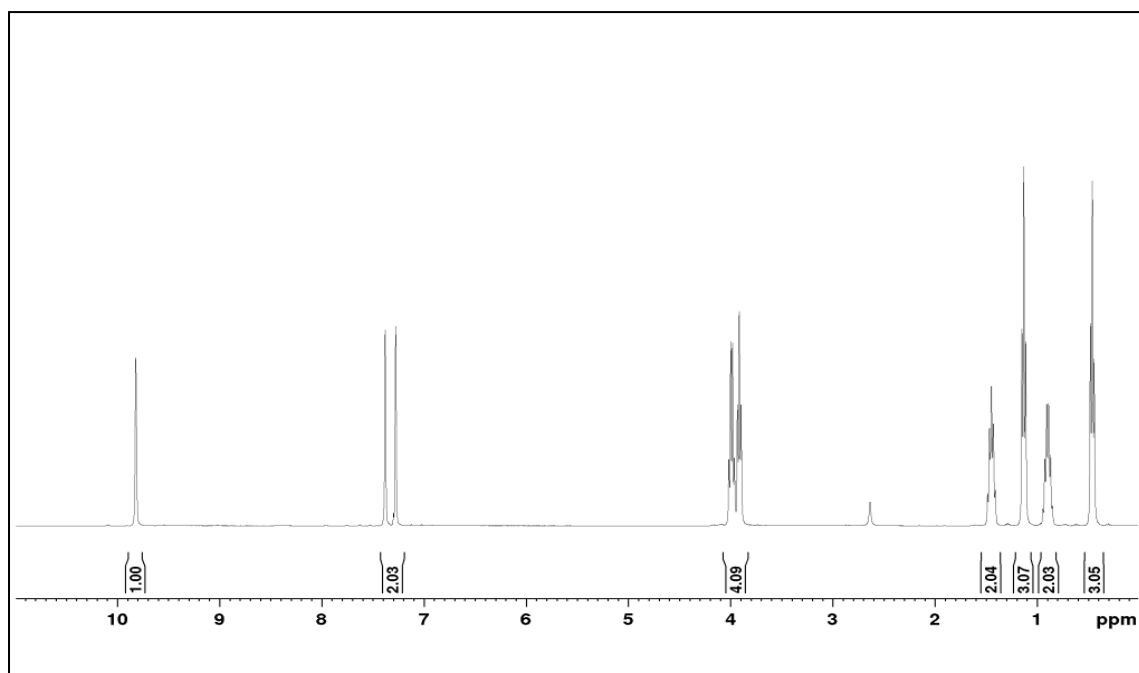
6. Прилози

Прилог А- НМР идентификација синтетисаних ЈТ

Претпостављена структура јонских течности потврђена је снимањем ^1H и ^{13}C NMR спектра (мала количина узорка је растворена пре снимања у D_2O). Добијени спектри су приказани на сликама, а урађена је и асигнација пикова са асигнираним вредностима приказаним у табели за сваку синтетисану јонску течност. Хемијска померања, односно δ скала, су изражена у ppm вредностима у односу на тетраметилсилан као унутрашњи стандард.

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

[beim][Br]- 1-бутил-3-етил-имидазолијум бромид

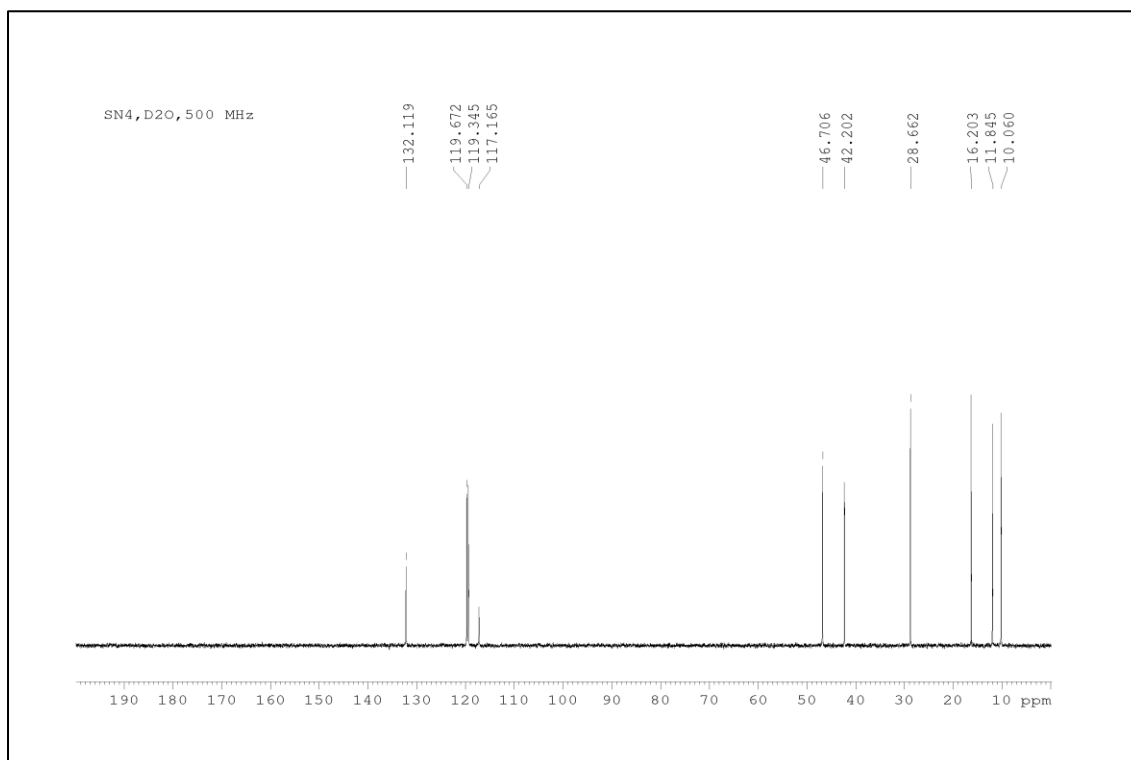
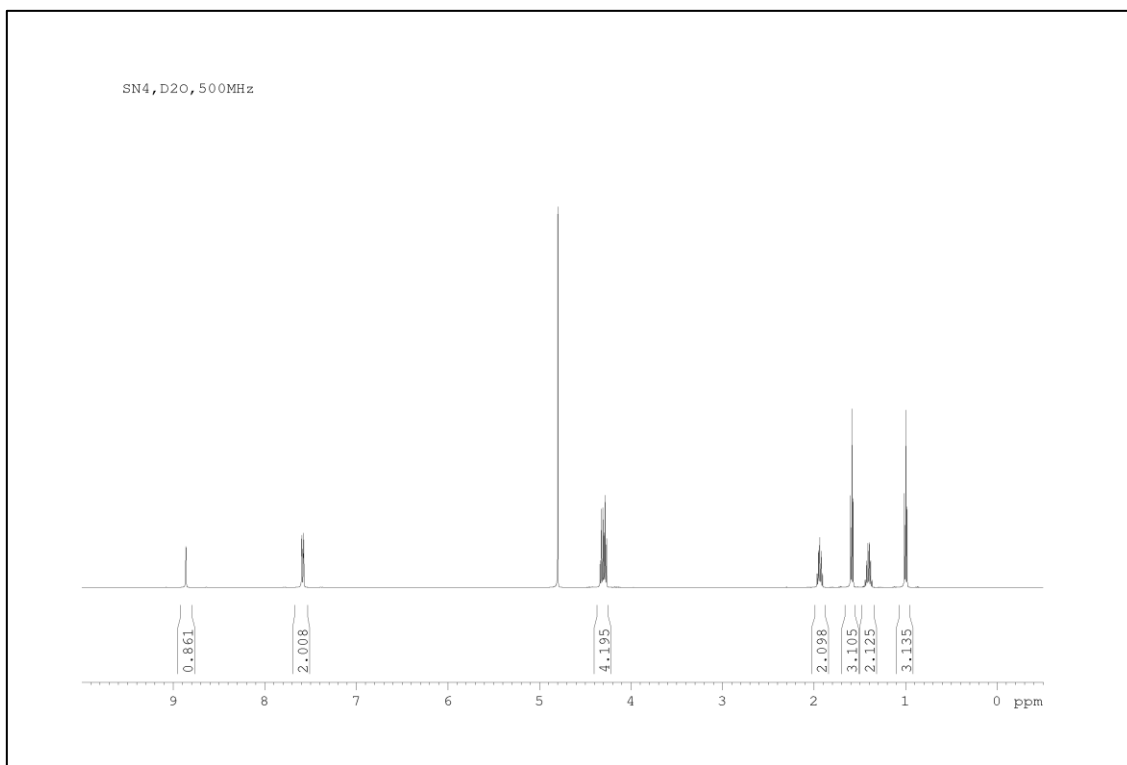


Слика А1. ¹H NMR и ¹³C NMR спектар јонске течности [beim][Br]

Табела А1. Асигнација пикова [beim][Br]

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

[beim][DCA]- 1-бутил-3-етил-имидазолијум дицијанамид

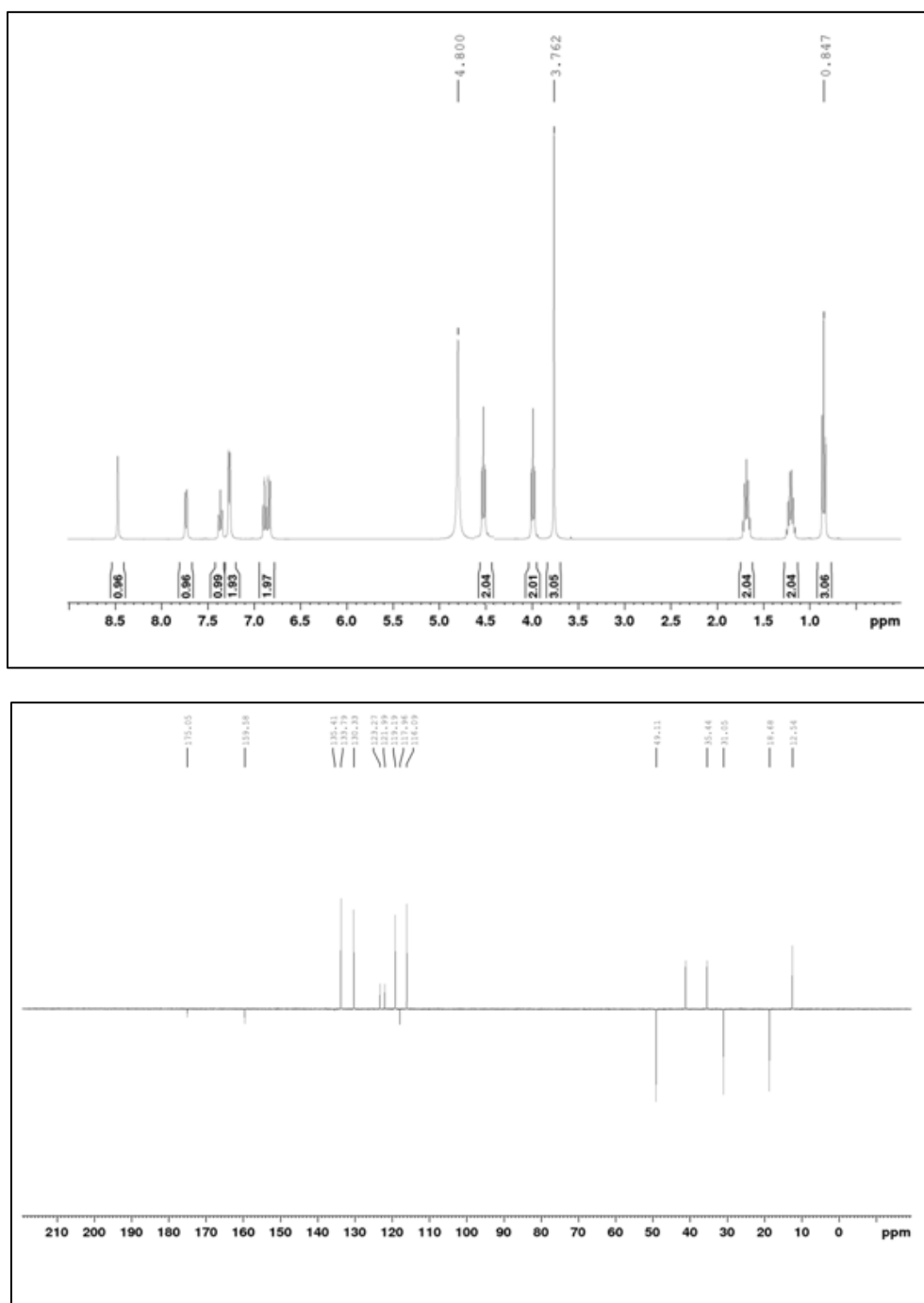


Слика А2. ^1H NMR и ^{13}C NMR спектар јонске течности [beim][DCA]

Табела А2. Асигнација пикова [beim][DCA]

^1H NMR, растварач D_2O	^{13}C NMR
1.00, t, 3H, $J= 7.3$ Hz, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	10.06 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
1.41, m, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	11.84 (NCH ₂ CH ₃),
1.59, t, 3H, $J= 7.3$ Hz, NCH ₂ CH ₃ ,	16.20 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
1.94, m, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	28.66 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
4.28, t, 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	42.20 (NCH ₂ CH ₃),
4.32, q, 2H, NCH ₂ CH ₃ ,	46.71 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
7.58 и 7.60, 2xt, 2H, $J= 1.8$ Hz, H-5 и H-4,	117.16 (CN),
8.86, bs, 1H, H-2.	119.34 и 119.67 (C-5 и C-4) 132.12 (C-2)

[beim][SAL]- 1-бутил-3-етил-имидазолијум салицилат

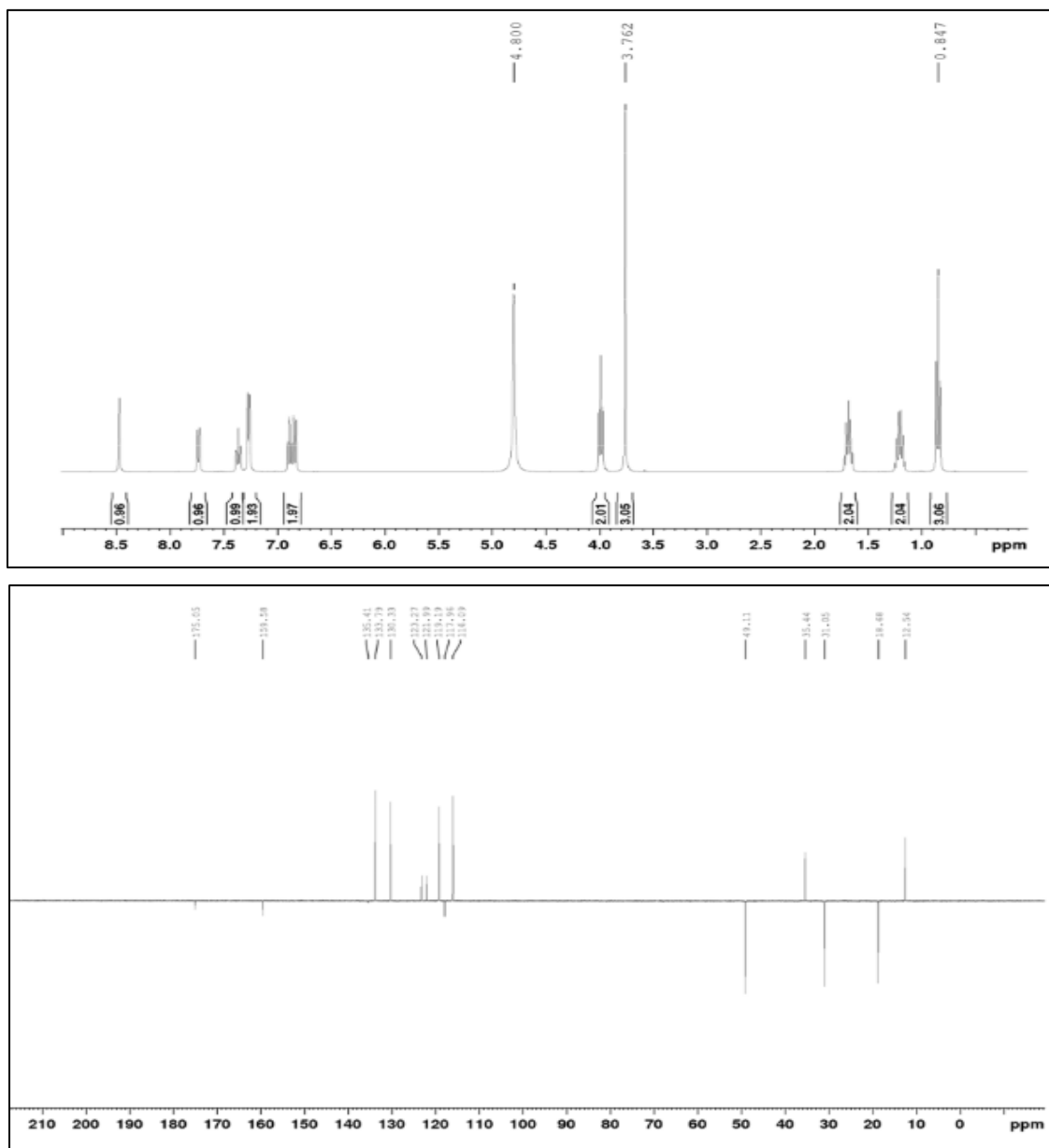


Слика А3. ¹H NMR и ¹³C NMR спектар јонске течности [beim][SAL]

Табела А3. Асигнација пикова [beim][SAL]

¹ H NMR, растварач D ₂ O	¹³ C NMR
0.85, <i>t</i> , 3H, <i>J</i> = 7.4 Hz, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ;	12.54, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ;
1.20, <i>m</i> , 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ;	18.68, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ;
1.68, <i>m</i> , 2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ;	31.05, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ;
3.76, <i>s</i> , 3H, NCH ₂ CH ₃ ;	35.44, NCH ₂ CH ₃ ;
3.97, <i>t</i> , 2H, <i>J</i> = 7.2 Hz, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ;	41.16, NCH ₂ CH ₃ ;
4.55, <i>s</i> , 2H, NCH ₂ CH ₃ ;	49.11, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ;
6.83, <i>d</i> , 1H, <i>J</i> _{3',4'} = 8.2 Hz, H-3';	116.09, C-3';
6.89, <i>t</i> , 1H, <i>J</i> = 7.5 Hz, H-5';	117.96, C-1';
7.27 и 7.36, 2xs, 2H, H-4 и H-5;	119.19, C-5';
7.36, <i>m</i> , 1H, H-4';	121.99 и 123.27, C-5 и C-4;
7.74, <i>dd</i> , 1H, <i>J</i> _{4',6'} = 1.3 Hz, <i>J</i> _{5',6'} = 7.8 Hz;	130.33, C-6';
8.47, <i>s</i> , 1H, H-2.	133.79, C-4';
	135.41, C-2;
	159.58, C-2';
	175.05, C=O.

[b_{tm}][SAL]- 1-бутил-3-метил-имидазолијум салицилат

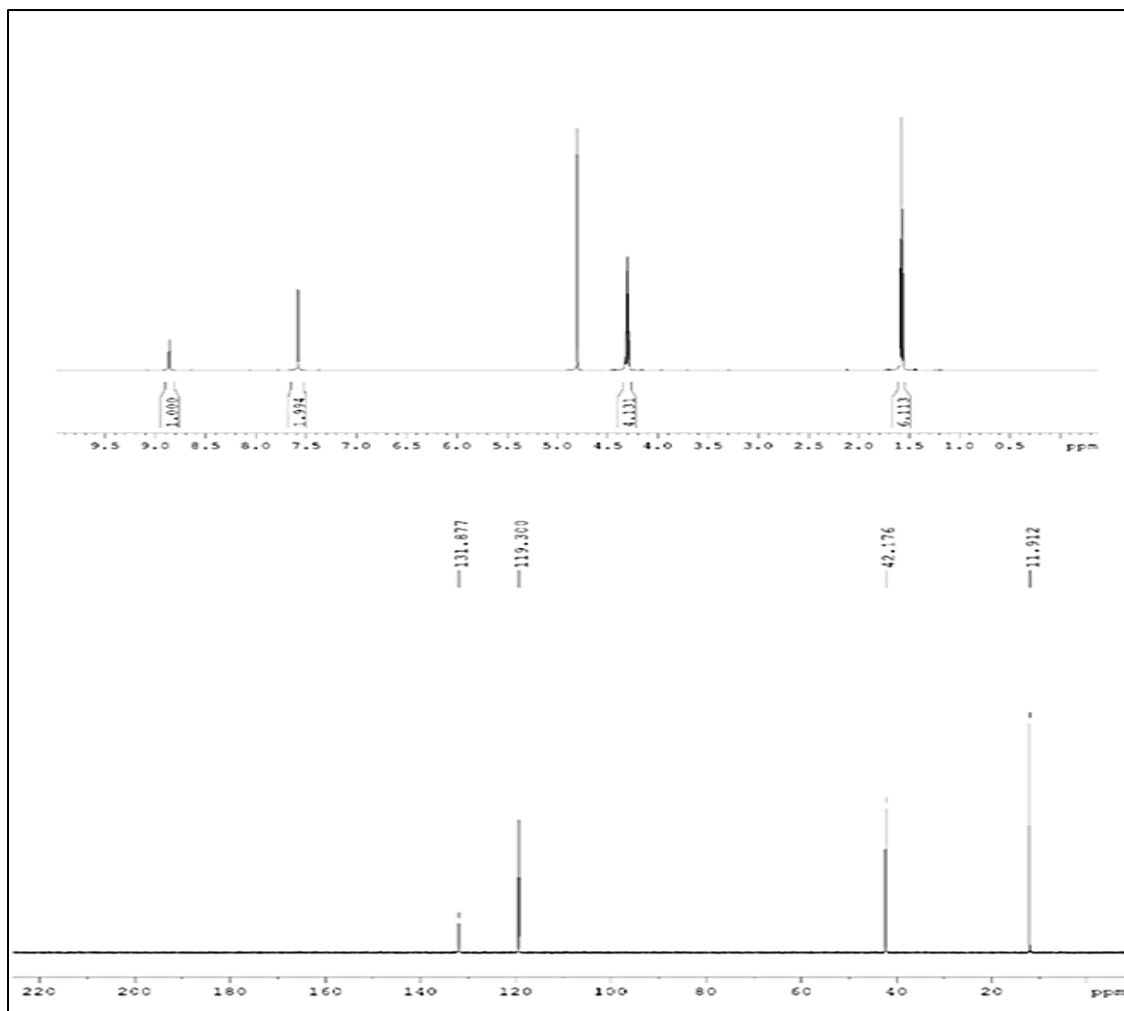


Слика А4. ¹H NMR и ¹³C NMR спектар јонске течности [b_{tm}][SAL]

Табела А4. Асигнација пикова [bmim][SAL]

^1H NMR, растварач D_2O	^{13}C NMR
0.85, <i>t</i> , 3H, $J = 7.4$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	12.54 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
1.20, <i>m</i> , 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	18.68 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
1.68, <i>m</i> , 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	31.05 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
3.76, <i>s</i> , 3H, NCH_3	35.44 (NCH_3)
3.97, <i>t</i> , 2H, $J = 7.2$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	49.11 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
6.83, <i>d</i> , 1H, $J_{3',4'} = 8.2$ Hz, H-3'	117.96 (C-1')
6.89, <i>t</i> , 1H, $J = 7.5$ Hz, H-5'	119.19 (C-5')
7.27 и 7.36, 2 _{xs} , 2H, H-4 и H-5	121.99 и 123.27 (C-5 и C-4)
7.36, <i>m</i> , 1H, H-4'	130.33 (C-6')
7.74, <i>dd</i> , 1H, $J_{4',6'} = 1.3$ Hz, $J_{5',6'} = 7.8$ Hz	133.79 (C-4')
8.47, <i>s</i> , 1H, H-2)	135.41 (C-2)
	159.58 (C-2') и 175.05 (C=O)

[eeim][Br]- 1-етил-3-етил-имидазолијум бромид

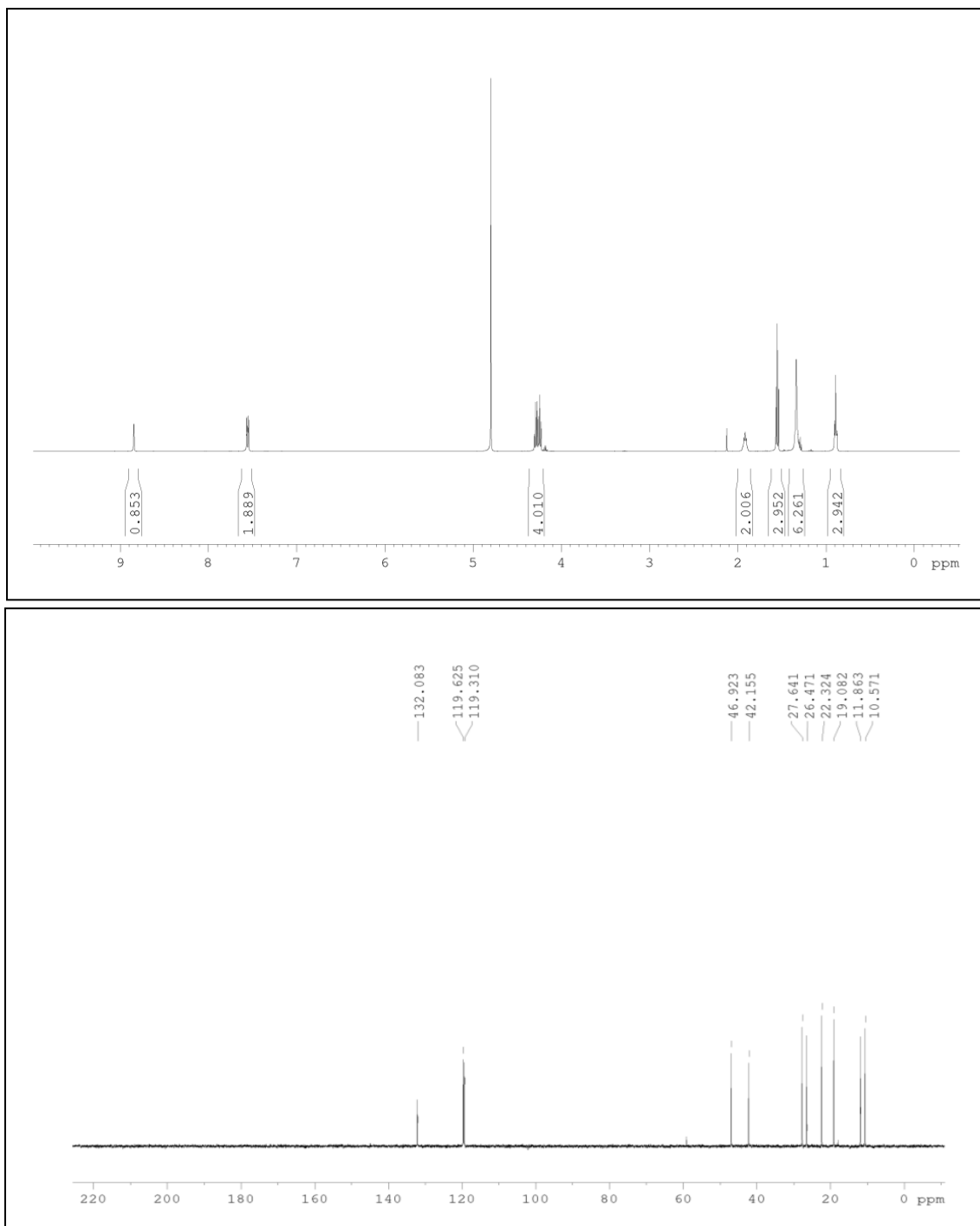


Слика А5. ^1H NMR и ^{13}C NMR спектар јонске течности [eeim][Br]

Табела А5. Асигнација пикова [eeim][Br]

^1H NMR, растварач D_2O	^{13}C NMR
1.57, t, 3H, $J = 7.0$ Hz, NCH_2CH_3	11.91 (NCH_2CH_3)
4.3, q, 2H, $J = 7.0$ Hz, NCH_2CH_3	42.18 (NCH_2CH_3)
7.57 и 7.58, 2xs, 2H, H-5 и H-4	119.30 (C-5 и C-4)
8.86, s, 1H, H-2	131.88 (C-2)

[heim][Br]- 1-хексил-3-етил-имидазолијум бромид

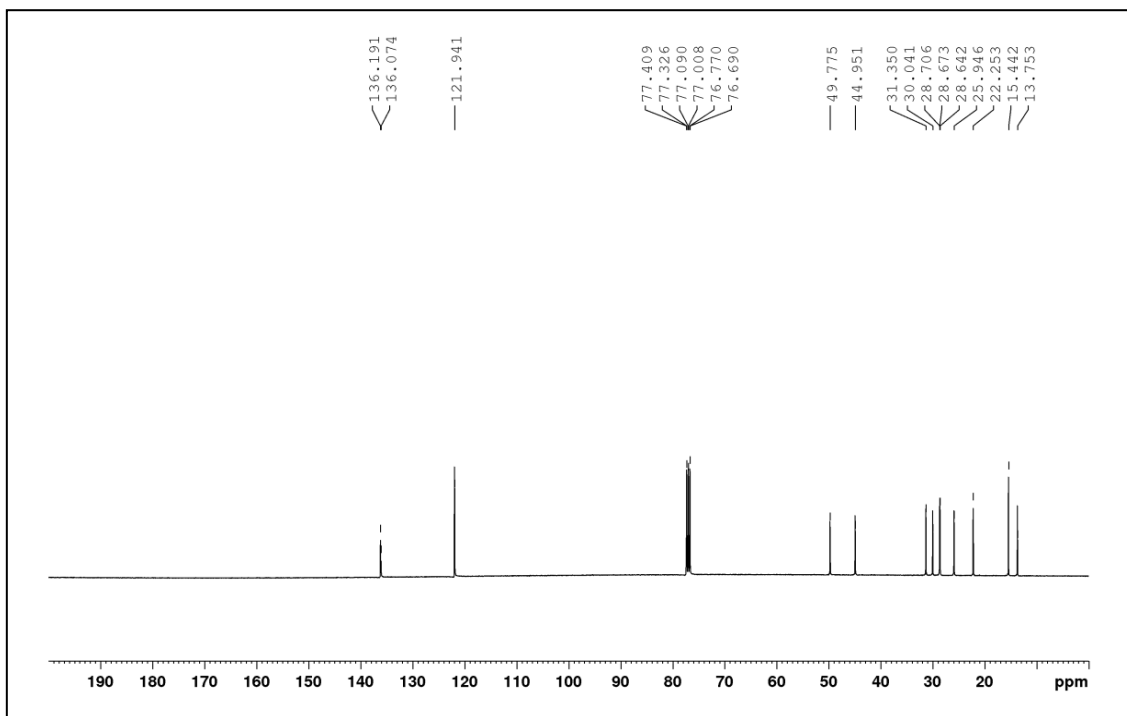
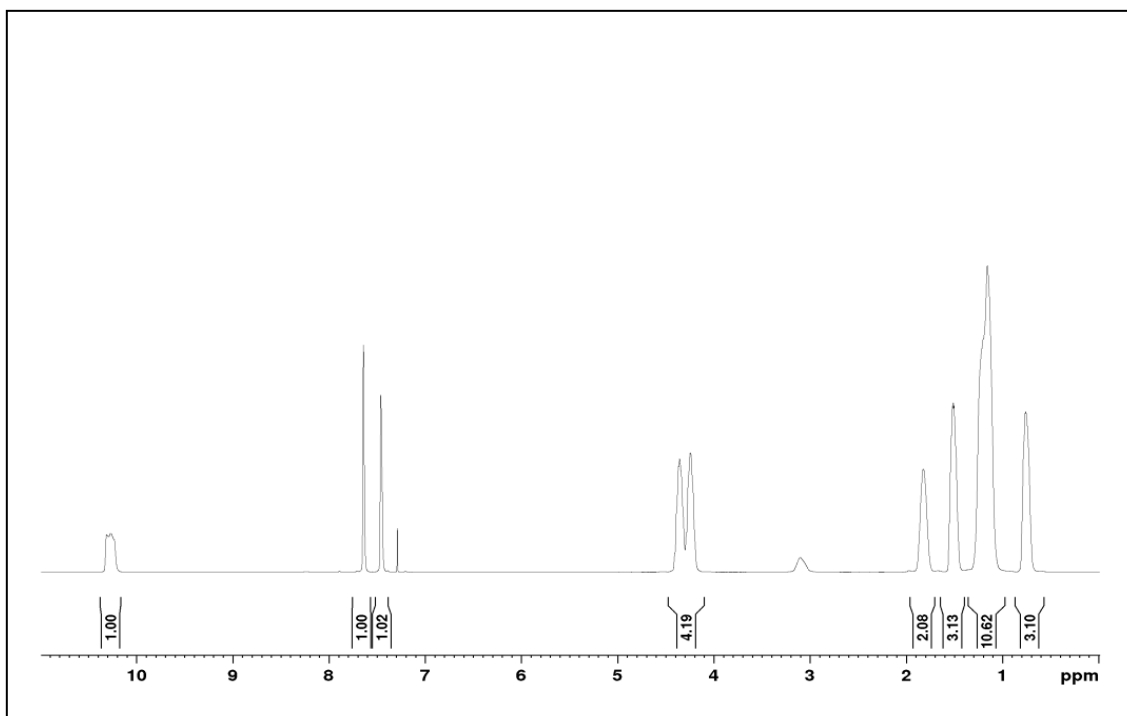


Слика А6. ^1H NMR и ^{13}C NMR спектар јонске течности [heim][Br]

Табела А6. Асигнација пикова [heim][Br]

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

[oeim][Br]- 1-октил-3-етил-имидазолијум бромид

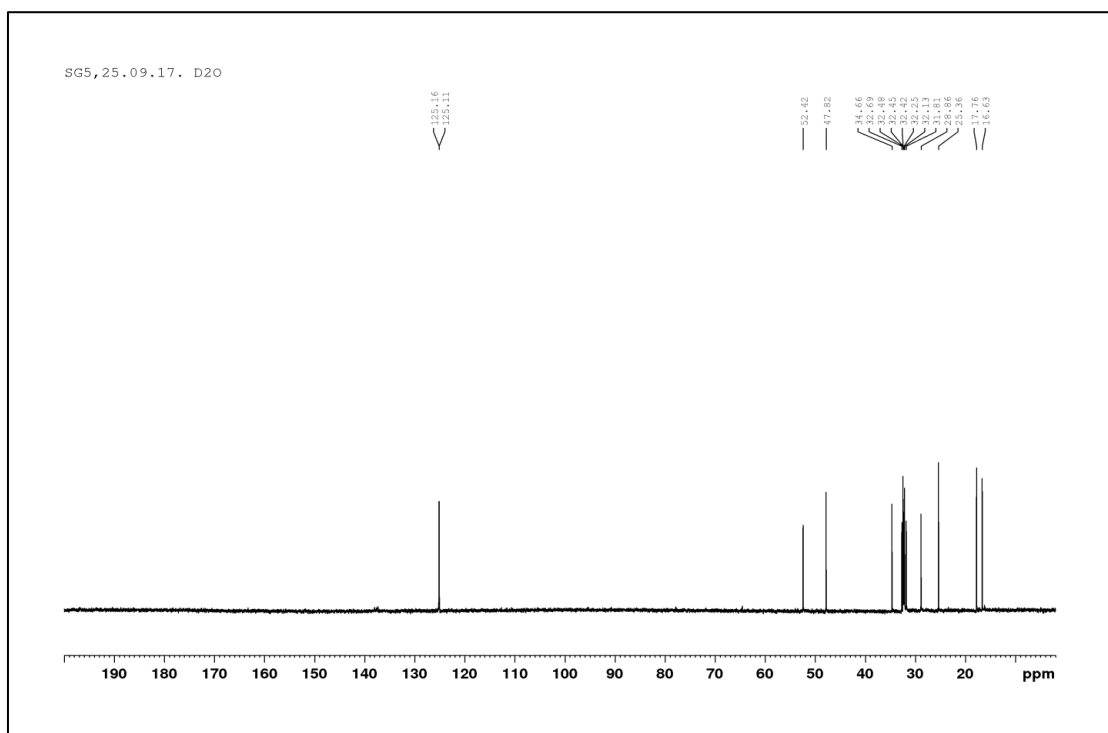
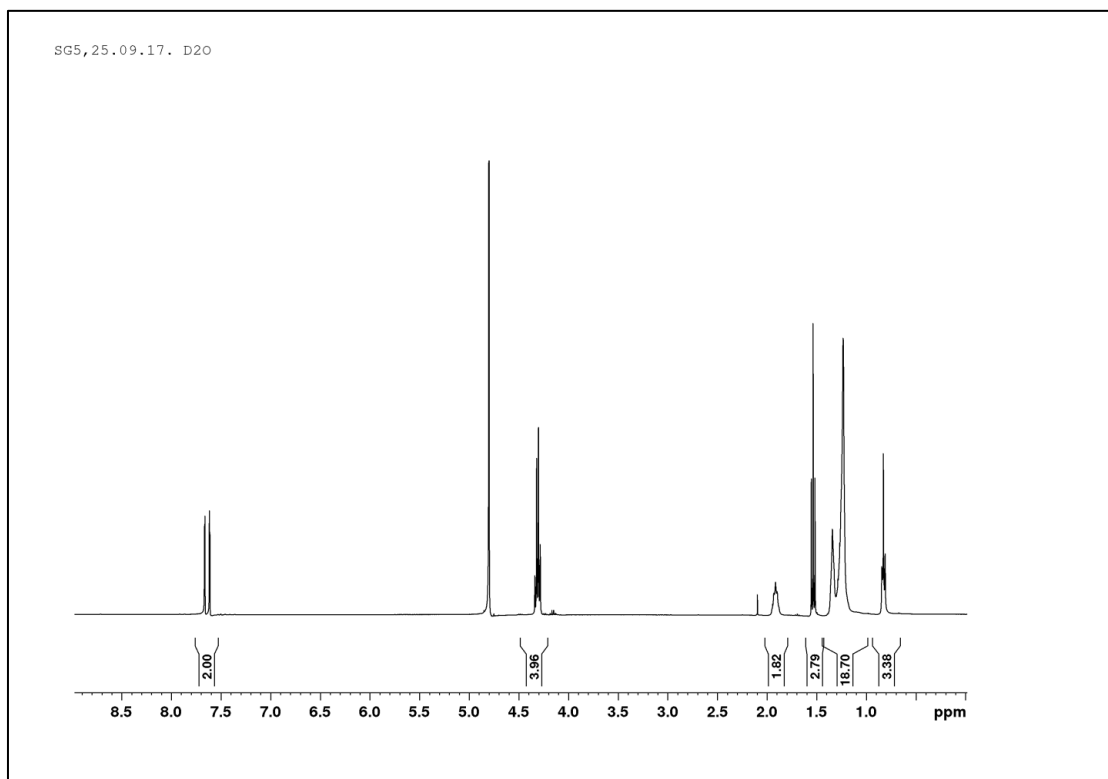


Слика А7. ^1H NMR и ^{13}C NMR спектар јонске течности [oeim][Br]

Табела А7. Асигнација пикова [oeim][Br]

¹ H NMR, растварач D ₂ O	¹³ C NMR
0.73, bs, 3H, N(CH ₂) ₇ CH ₃	13.75N(CH ₂) ₇ CH ₃ , 15.44 (NCH ₂ CH ₃)
1.13, m, 10H, 5xCH ₂	22.25, 25.95, 28.64, 28.71, 30.04, 31.35 (NCH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃)
1.50, bs, 3H, NCH ₂ CH ₃	44.95 (NCH ₂ CH ₃)
1.80, bs, 2H, NCH ₂ CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	49.77 (NCH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃)
4.22, bs, 2H, NCH ₂ CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	121.94 (C-5 и C-4)
4.34, bs, 2H, NCH ₂ CH ₃	136.19 (C-2)
7.44 и 7.62, 2s, 2H, H-5 и H-4	
10.25, s, 1H, H-2	

[deim][Br]- 1-додецил-3-етил-имидазолијум бромид

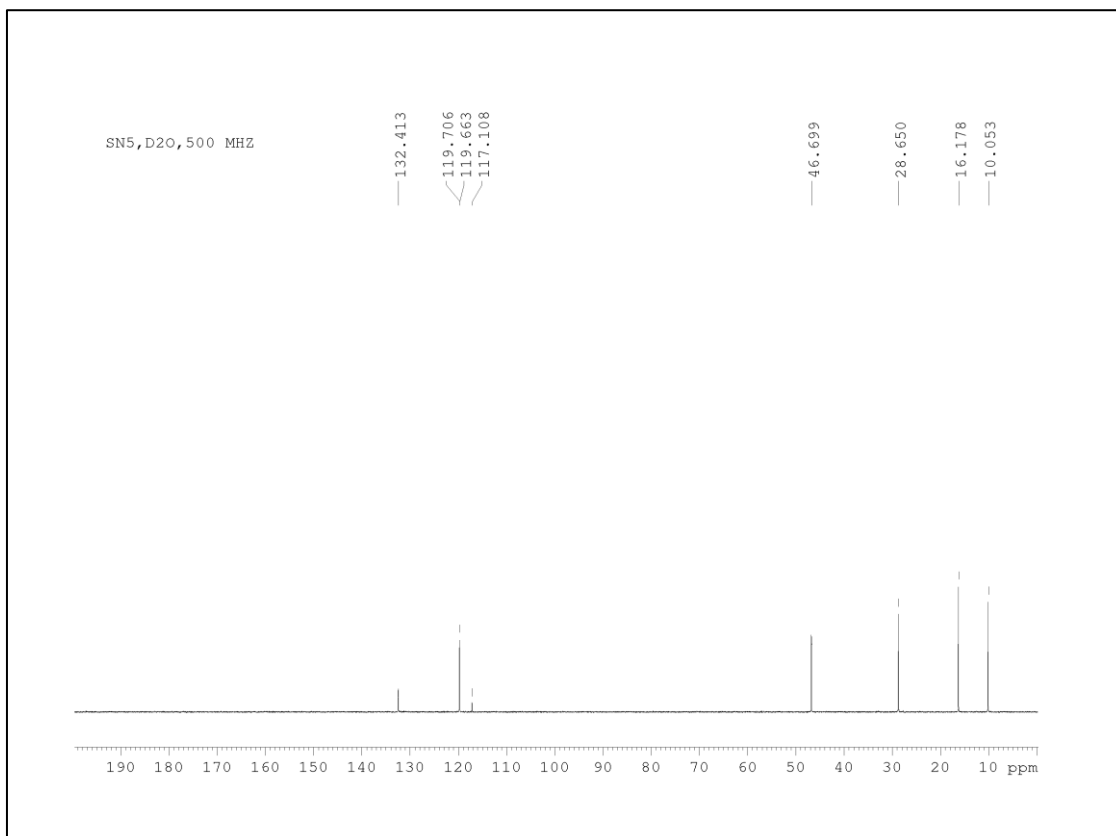
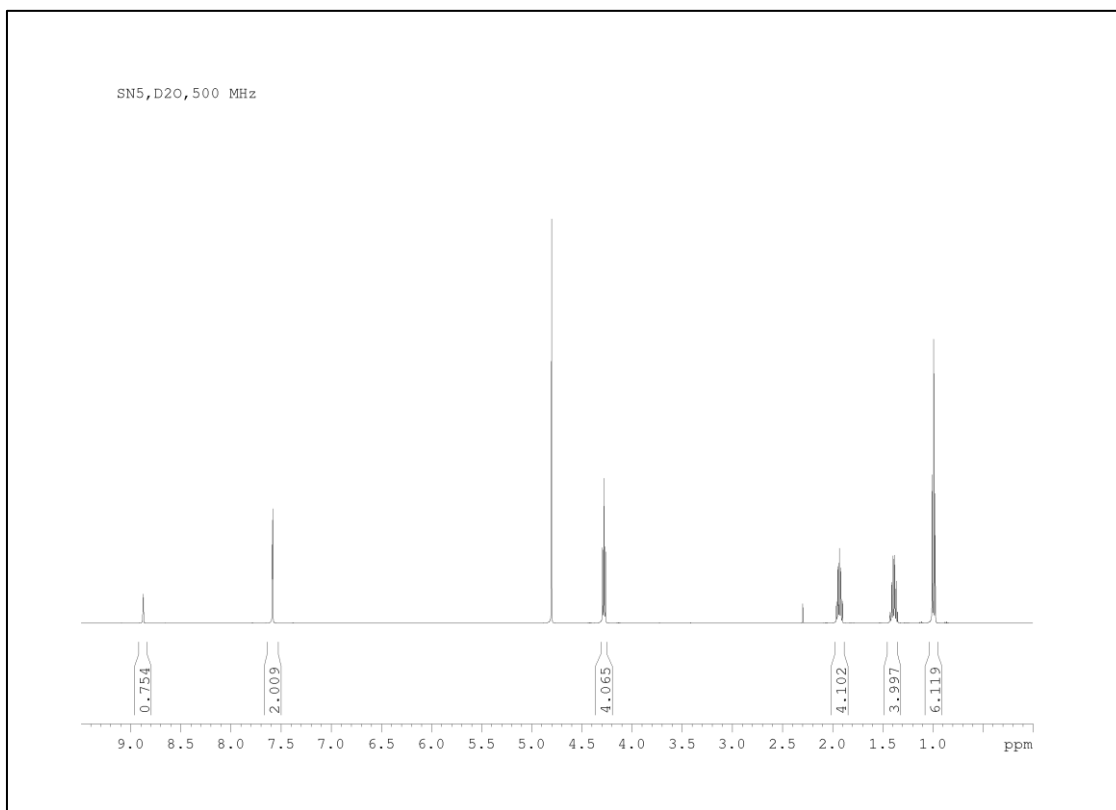


Слика А8. ^1H NMR и ^{13}C NMR спектар јонске течности [deim][DCA]

Табела А8. Асигнација пикова [deim][Br]

¹ H NMR, растварач D ₂ O	¹³ C NMR
0.83, t, 3H, <i>J</i> = 7.0 Hz, C ₁₁ H ₂₂ CH ₃ ,	16.63 (C ₁₁ H ₂₂ CH ₃),
1.14-1.38, m, 18H, 9CH ₂ ,	17.76 (CH ₂ CH ₃),
1.53, t, 3H, <i>J</i> = 7.4 Hz, NCH ₂ CH ₃ ,	25.36, 28.86, 31.81, 32.13, 32.25, 32.42, 32.45, 32.48, 32.69, 34.66 (10CH ₂),
1.91, m, 2H, NCH ₂ CH ₂ C ₁₀ H ₂₁ ,	47.82 i 52.42 (2NCH ₂),
4.27-4.34, m, 4H, NCH ₂ CH ₃ и NCH ₂ C ₁₁ H ₂₃ ,	125.11 i 125.16 (C-5 и C-4),
7.61 i 7.66, 2xs, 2H, H-5 и H-4	137.68 (t, <i>J</i> _{2,D} =32Hz, C-2).

[bim][Br]- 1-бутил-3-бутил-имидазолијум бромид

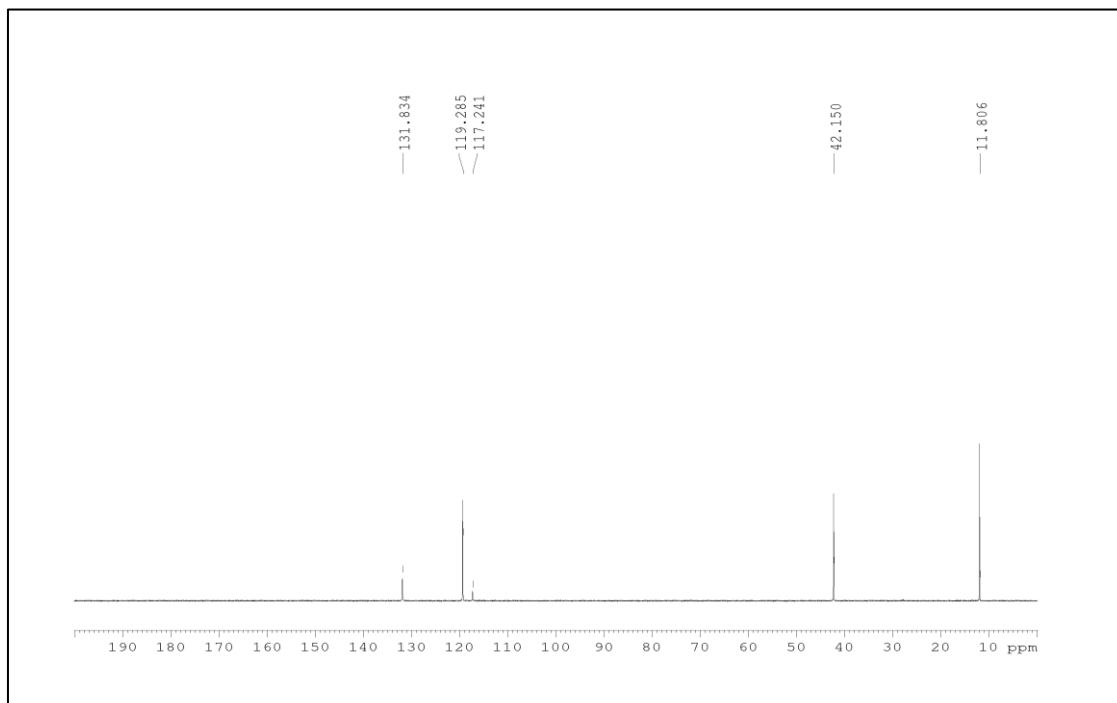
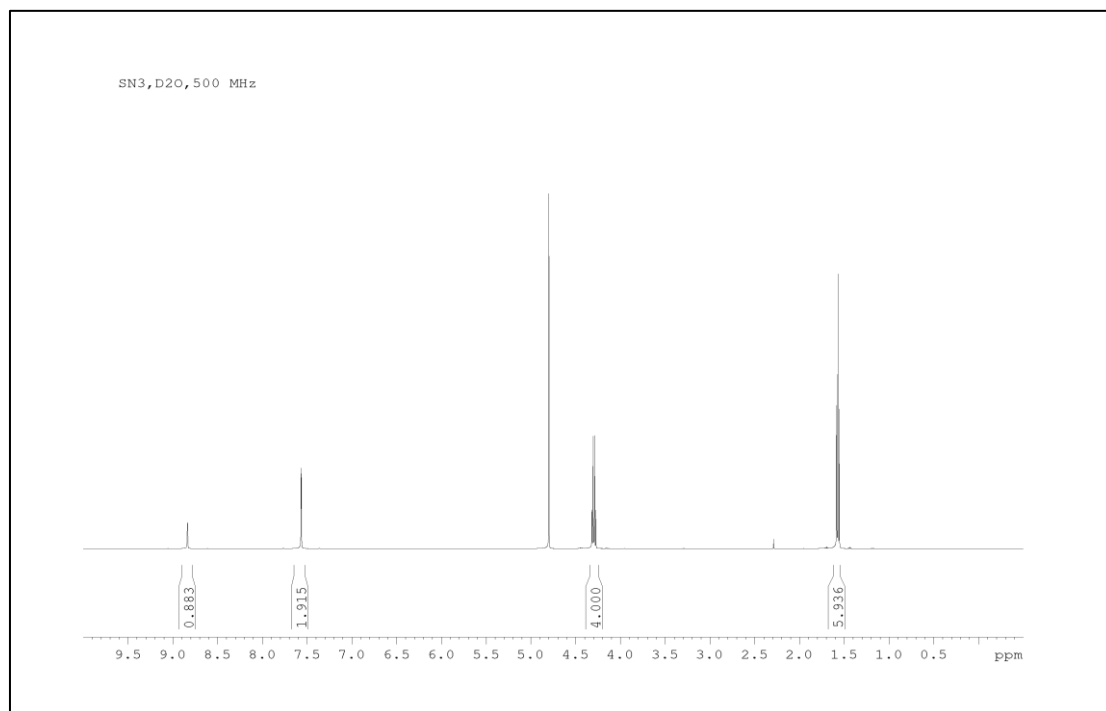


Слика А9. ^1H NMR и ^{13}C NMR спектар јонске течности [bim][Br]

Табела А9. Асигнација пикова [bbim][Br]

¹ H NMR, растварач D ₂ O	¹³ C NMR
1.02, t, 6H, <i>J</i> = 7.2 Hz, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	13.03 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
1.42, m, 4H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	18.99 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
1.98, m, 4H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	31.54 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
4.37, t, 4H, N CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	49.49 (N CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
7.71, s, 2H, H-5 i H-4,	122.59 (C-5 i C-4)
9.07, s, 1H, H-2.	135.28 (C-2)

[bbim][DCA]- 1-бутил-3-бутил-имидазолијум дицијанамид

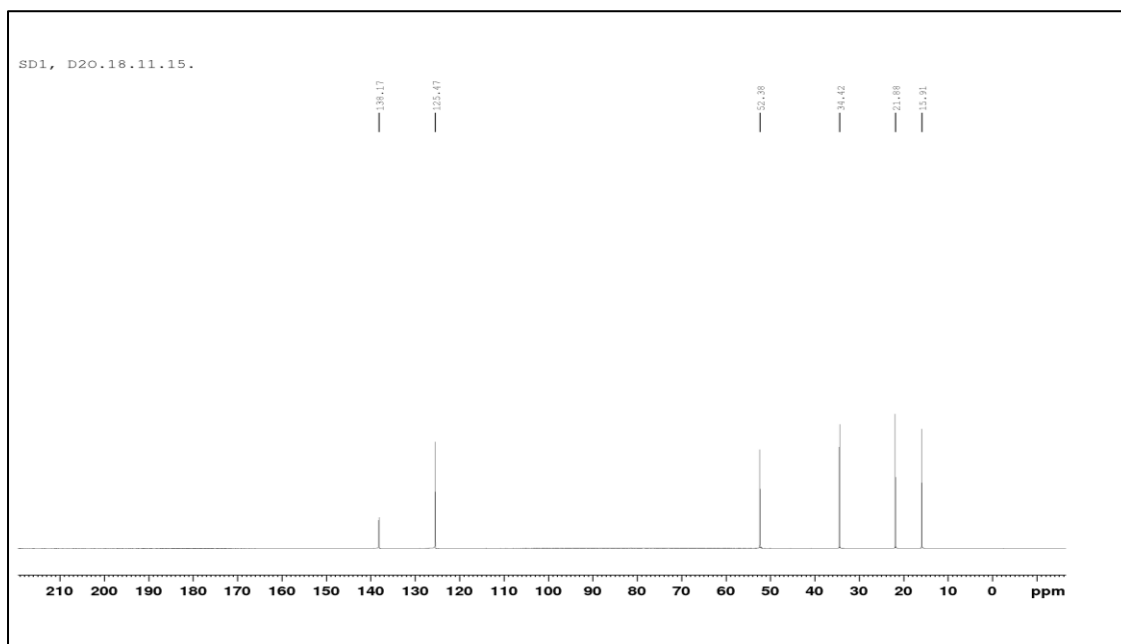
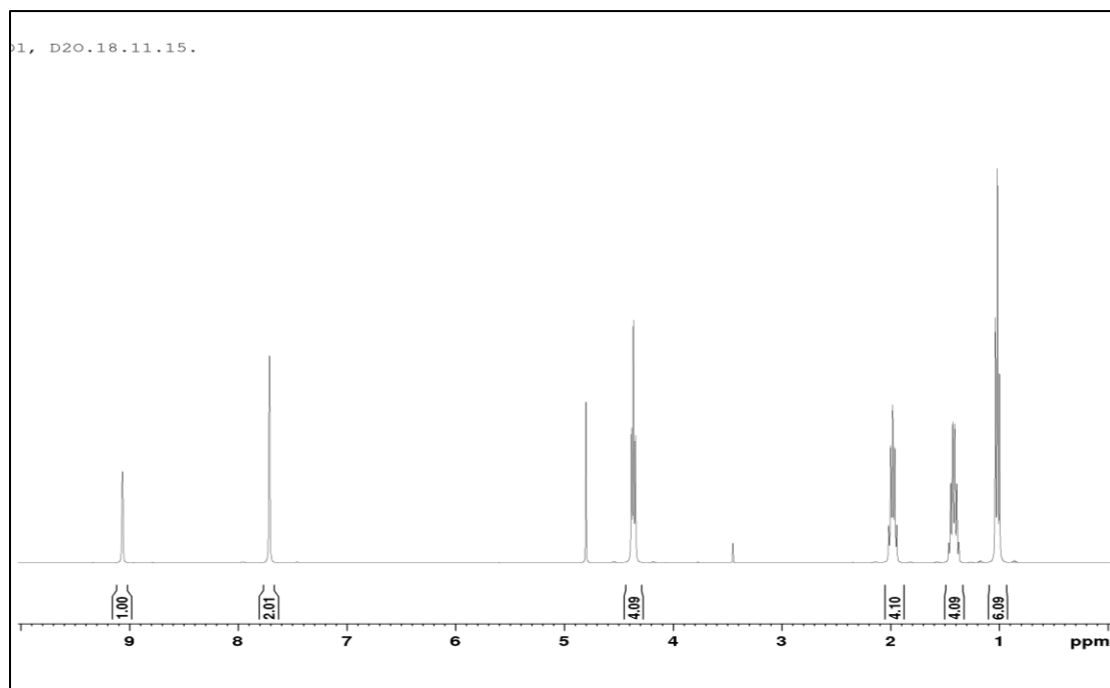


Слика А10. ^1H NMR и ^{13}C NMR спектар јонске течности [bbim][DCA]

Табела A10. Асигнација пикова [bbim][DCA]

¹ H NMR, растварач D ₂ O	¹³ C NMR
0.99, t, 6H, <i>J</i> = 7.3 Hz, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	10.53 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
1.39, m, 4H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	16.18 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
1.93, m, 4H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	28.65 (NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
4.28, t, 2H, <i>J</i> = 7.0 Hz, N CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ,	46.70 (N CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),
7.58 i 7.59, 2xs, 2H, H-5 i H-4,	117.11 (CN),
8.87, bs, 1H, H-2.	119.66 i 119.71 (C-5 i C-4)
	132.41 (C-2).

[eem][DCA]- 1-етил-3-етил-имидазолијум дицијанамид



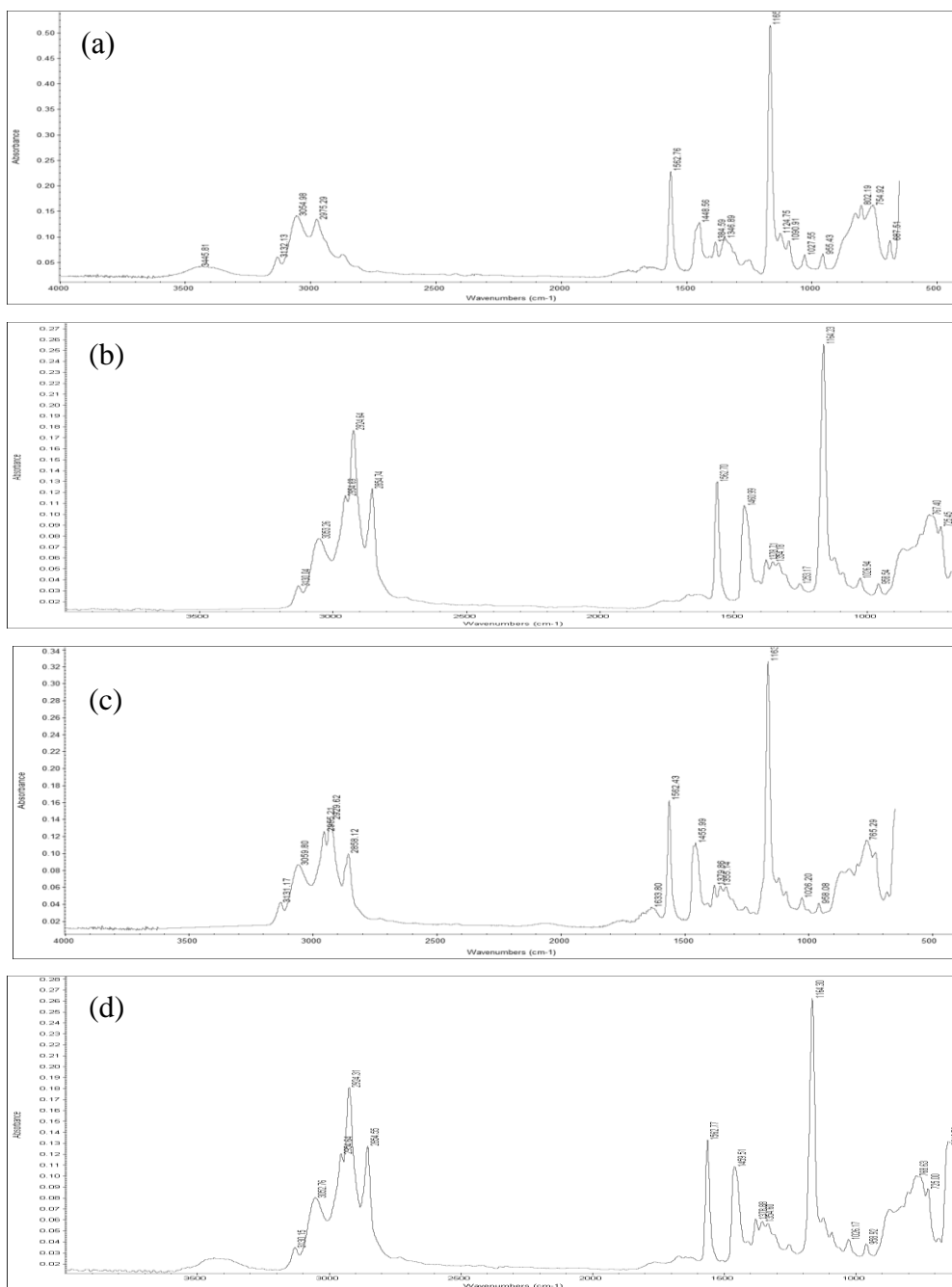
Слика А11. ^1H NMR и ^{13}C NMR спектар јонске течности [eem][DCA]

Табела A11. Асигнација пикова [eeim][DCA]

¹ H NMR, растварач D ₂ O	¹³ C NMR
1.57, t, 3H, <i>J</i> = 7.3 Hz, NCH ₂ C H ₃ ,	11.81 (NCH ₂ CH ₃),
4.30, q, 2H, <i>J</i> = 7.3 Hz, N C H ₂ CH ₃ ,	42.15 (NCH ₂ CH ₃),
7.56 i 7.57, 2xt, 2H, <i>J</i> = 1.8 Hz, H-5 i H-4,	117.24 (CN),
8.84, bs, 1H, H-2.	119.28 (C-5 i C-4), 131.83 (C-2).

Прилог Б - IR идентификација ЈТ

На слици од Б1 су представљени IR спектри синтетисаих бромидних јонских течности. Спектри су снимани у опсегу од 500 до 4000 cm^{-1} .



Слика Б1. FTIR спектри бромидних ЈТ а) [eim][Br], б) [beim][Br], с) [heim][Br], д) [oeim][Br].

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

Табела В1. Експерименталне вредности масених удела за систем {ЈТ (Y) + K₃PO₄ (X) + вода} на температури 296 К и притиску 0.1 МПа

[bmim][SAL]		[beim][SAL]		[bmim][Br]		[beim][Br]	
100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X
62.35	0.49	56.55	0.56	41.25	3.93	52.02	2.05
54.38	1.32	44.8	1.92	35.33	5.74	47.06	3.74
48.2	1.95	40.15	2.06	30.95	7.63	40.28	4.78
43.25	2.76	38.25	2.52	27.12	9.57	37.15	5.94
40.83	3.36	36.58	2.9	23.39	11.53	33.77	6.83
38.55	4.17	34.91	3.13	20.82	13.06	30.96	7.57
36.7	4.54	33.51	3.62	18.57	14.56	28.29	9.34
33.18	5.14	31.9	4.1	16.7	15.53	25.77	10.68
31.57	5.73	30.7	4.3	15.01	16.57	23.65	11.75
28.98	6.51	29.61	4.71	12.66	18.79	22.09	12.28
26.78	7.19	28.59	4.87	11.29	19.79	20.54	13.14
25.54	7.92	27.58	5.13	10.05	20.66	18.99	14.29
23.64	8.2	26.48	5.56	9.03	21.4	18.03	14.85
21.49	8.79	25.83	5.83	7.89	22.4	17.07	15.48
19.49	9.38	25.09	6.03	6.93	23.21	16.21	16.04
18.05	9.91	24.44	6.13	6.14	24.06	15.34	16.49
16.65	10.35	23.52	6.52	5.48	24.82	14.65	17
15.52	10.8	22.72	6.88	4.79	25.63	14.07	17.36
14.52	11.07	21.83	7.01			12.96	18.21
13.17	11.49	21.09	7.41			12.31	18.7
11.72	12.19	20.14	7.5			11.7	19.21
10.58	12.66	19.46	7.84			11.28	19.44
9.63	13.1	18.34	8			10.78	19.81
8.84	13.45	17.7	8.35			10.3	20.24
8.17	13.76	16.98	8.67				
7.58	14.06	16.17	8.57				
5.37	16.08	15.62	8.76				
		14.95	9.14				
		14.23	9.22				
		13.73	9.44				
		12.91	9.76				
		12.34	9.77				
		11.99	9.93				
		11.68	10.01				
		11.34	10.19				
		11.01	10.36				
		10.18	10.91				
		9.24	10.84				
		8.97	11.01				
		8.67	11.25				
		8.26	11.58				
		7.89	11.83				
		7.57	12.13				
		7.27	12.33				

6.88	12.77
6.64	12.8
6.25	12.48
6.03	12.69
5.81	12.85
5.52	13.2
5.23	13.47
5.02	13.67

Табела В2. Експерименталне вредности масених удела за систем {ЈТ(Y) + неорганска со (X) + вода} на температури 296 К и притиску 0.1 МПа

[bmim][DCA]		[beim][DCA]		[bmim][SAL]		[bmim][TFS]		[bmim][DCA]	
K ₃ PO ₄				K ₂ HPO ₄					
100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X
61.22	0.69	42.55	1.61	59.26	0.56	55.46	2.11	52.26	1.18
55.14	1.57	39.73	1.95	46.56	2.24	49.03	2.49	48.28	1.64
47.36	2.21	36.8	2.68	44.89	2.64	44.01	2.79	40.7	3.25
43.67	2.76	34.32	3.12	43.2	2.83	38.81	3.44	34.08	5.07
40.71	2.99	30.14	4.24	41.42	3.4	33.57	4.23	29.1	6.85
38.57	3.84	26.66	5.44	39.64	3.77	28.85	4.74	24.05	7.75
36.16	4.19	23.92	6.17	37.28	4.48	23.21	5.91	22.01	8.73
34.74	4.62	21.81	6.61	35.39	5	22.37	6.26	19.87	9.76
33.63	4.84	20.05	7.15	33.98	5.53	21.62	6.33	18.02	10.68
32.2	5.55	17.72	8	31.71	6.15	21.08	6.43	15.98	11.68
30.49	5.8	15.88	8.55	30.5	6.54	20.73	6.59	15.03	12.2
29.46	6.22	14.39	9.03	29.37	6.92	19.28	7.72	14.2	12.63
27.91	6.47	13.11	9.61	26.69	7.95	19.84	8.18	13.19	13.26
27.05	6.73	12.03	10.07	25.85	8.21	19.31	8.21	12.31	13.77
25.58	7.21	11.13	10.47	24.7	8.61	18.79	8.44	11.25	14.43
24.36	7.54	9.88	11.1	23.31	9.49	18.23	8.53	10.6	14.92
23.61	7.98	9.39	11.51	22.36	9.55	17.95	8.64	10.06	15.27
22.51	8.26	8.46	12.04	21.58	9.82	14.21	10.07	9.48	15.71
21.47	8.53	7.64	12.65	20.8	10.13	13.9	10.22	8.98	16.15
20	9.09	7.24	13.12	19.54	10.65	13.43	10.48	7.18	17.01
18.73	9.59			18.63	11.01	13.01	10.64		
17.76	9.73			17.16	11.6	15.14	11.71		
16.67	10.28			15.69	12.21	11.42	16.87		
15.81	10.51			13.86	12.97	8.23	19.77		
14.99	10.89			12.85	13.44	6.92	23.08		
14.22	11.27			11.97	13.84				
				10.9	14.36				
				9.85	14.94				
				8.97	15.38				
				7.94	16.15				
				6.76	16.92				
				3.14	19.55				

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

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

Табела В4. Експерименталне вредности масених удела за систем {JT (Y) + K₂CO₃ (X) + вода} на температури 296 К и притиску p = 0.1 МПа

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

Табела В5. Експерименталне вредности масених удела за систем {ЈТ (Y) + K₃PO₄ (X) + вода} на температури 296 К и притиску p = 0.1 МПа

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

Прилог Г- Одређивање волуметријских параметара N,N'-диалкил-имидазолијум бромида

Густине ЈТ. Експерименталне вредности густина су фитоване једначином:

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

Табела Г1. Коефицијенти линеарног фита густина испитиваних јонских течности и молекулских растварача у функцији температуре

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

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

$$\alpha_p = \frac{1}{V^o} \left(\frac{\partial V^o}{\partial T} \right)_p \quad (\Gamma 2)$$

Табела Г2. Вредности термичког коефицијента ширења за чисте ЈТ на различитим температурама и притиску од 0.1 МПа.

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

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

$$V_{\phi} = \frac{V - n_1 \cdot V_1^0}{n_2} \quad (\Gamma 3)$$

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

$$V_1^0 = \frac{M_1}{d_0} \quad (\Gamma 4)$$

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

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

$$V_{\phi} = V - V_1 \quad (\Gamma 5)$$

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

$$V_{\phi} = \frac{(d_2 - d)}{m_1 d d_2} + \frac{M_1}{d} \quad (\Gamma 6)$$

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

Табела Г3. Параметри Редлих-Розенфелд-Мејерове једначине водених раствора ЈТ у температурном опсегу (293.15 до 308.15) К

ЈТ + H ₂ O	293.15	298.15	303.15	308.15
	V _φ ^o [cm ³ · mol ⁻¹]			
[eeim]Br	165.48	173.75	211.95	296.40
[beim]Br	195.17	204.28	219.43	335.60
[heim]Br	222.62	242.91	280.47	367.35
[oeim]Br	271.65	285.66	315.15	353.90
[deim]Br	318.53	336.87	406.47	505.15
[bbim]Br	232.21	235.79	290.73	353.27

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

$$V_2 = \frac{\sqrt{m}}{2} \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial \sqrt{m}} \right)_{T,P,n_1} + V_\phi \quad (\Gamma 7)$$

$$V_1 = \frac{M_1}{d^0} - \frac{M_1 m^{\frac{3}{2}}}{2000} \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial \sqrt{m}} \right)_{T,P,n_2} \quad (\Gamma 8)$$

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

$$V_\phi^0 = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (\Gamma 9)$$

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

$$E_\phi^0 = \left(\frac{\partial V_\phi^0}{\partial T} \right)_P = a_0 + 2a_2 T \quad (\Gamma 10)$$

Табела Г4. Вредности граничне привидне моларне експанзибилности, E_ϕ^0 , за системе ЈТ + H₂O у опсегу температура (293.15 to 308.15) К

ЈТ + H ₂ O	T / K			
	293.15	298.15	303.15	308.15
	E _ϕ ⁰ [cm ³ ·mol ⁻¹]			
[eeim]Br	-2.810	4.809	12.427	20.046
[beim]Br	-2.668	5.297	13.262	21.227
[heim]Br	-0.553	6.106	12.765	19.424
[oeim]Br	-1.472	4.652	10.776	16.900
[deim]Br	0.538	8.572	16.606	24.640
[bbim]Br	-0.482	5.414	11.310	17.206

Биографија кандидата

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

У току свог досадашњег рада, Александра је објавила 5 радова у међународно признатим часописима (4 M21 и 1 M23 категорије), а 3 рада су везана за докторат, и имала 5 саопштења на међународним скуповима.

Библиографија

Врхунски међународни часопис (M21)

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

Саопштење са међународног скупаштампано у целини (M33)

1. Tatjana Trtić-Petrović, Aleksandra Dimitrijević, Ionic liquid based liquid-liquid microextraction for sample preparation before HPLC analysis of pesticides, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection with international participation, Višac 21-24. maj 2013., Book of Abstracts: 172-173.
2. Aleksandra Dimitrijević, Tatjana Trtić-Petrović, Phase diagrams of the selected aqueous two-phase systems based on ionic liquids, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 22-26. septembra 2014, Proceedings 109-112.
3. Aleksandra Dimitrijević, Nebojša Zec, Nikola Zdolšek, Sanja Dožić, Slobodan Gadžurić, Tatjana Trtić-Petrović, The salting-out effect and impact of temperature on phase diagrams of aqueous biphasic systems based on novel synthesized dicyanamide ionic liquids, 53rd Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac, 10-11.jun 2016., Book of Abstracts 34-37.

Саопштење са међународног скупаштампано у изводу (M34)

1. A. Dimitirjević, S. Dožić, M. Vranes, N.Zec, T. Trtić-Petrović, Synthesis of N,N'-dialkil-imidazolium bromide ionic liquids and application for building aqueous biphasic systems, C OST CM 1206 meeting and worksop Advances on green technologies, 19-20 April, 2016, Poznan, Poland, Proceedings, p.22.

Саопштење са националног скупаштампано у целини (M63)

1. A.Dimitrijević, N. Zec, N. Zdolšek, A. Tot, M. Vraneš, T. Trtić-Petrović, S. Gadžurić, Ekstrakcije odabranih polutanata iz vode primenom jonskih tečnosti, Konferencija Otpadne vode, komunalni i čvrsti otpad i opasan otpad, 5-7. April 2017, Vršac, Zbornik radova: 36-41.

Изјава о ауторству

Потписани-а Александра Димитријевић

број индекса 301/12

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александра Димитријевић

Број индекса 301/12

Студијски програм _____

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

Ментор проф. др Љубиша Игњатовић, ванредни професор
др Татјана Тртић-Петровић, научни саветник

Потписани/а _____

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

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

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

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

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

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

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

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

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