تهیه حلال اتکتیک عمیق جدید مبتنی بر تیمول و بررسی خواص فیزیکوشیمیایی آن

سولماز رفعتی[۱]، نوسیبه ابراهیمی[۲*]، رحمت صادقی[۳*].

۱- نویسنده اول: دانشجوی دکتری شیمی‌فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، rafatisollmaz@gmail.com

۲- نویسنده مسئول: استادیار شیمی‌فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، n.ebrhimi@uok.ac.ir

۳- نویسنده مسئول: استاد شیمی‌فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، rsadeghi@uok.ac.ir

واژگان کلیدی: حلال اتکتیک عمیق، دهنده پیوند هیدروژنی، گیرنده پیوند هیدروژنی، تیمول

۱- مقدمه

حلال‌ها در تسهیل فرآیندهای شیمیایی در صنایع مختلف نقش اساسی دارند. در سال ۲۰۲۰، بازار جهانی حلال‌های آلی معمولی ۴۳۸۴۵/۷میلیون دلار بود که پیش‌بینی‌ها حاکی از آن است که تا سال ۲۰۲۸ به ۶۷۸۳۷,۸ میلیون دلار خواهد رسید [۱]. توسعه فناوری‌های جدیدی که می‌توانند اثرات زیست‌محیطی فرآیندهای شیمیایی مختلف را کاهش دهند، برای رویارویی مناسب با مشکلات آلودگی کره‌ی زمین الزامی است. از این منظر، استفاده از حلال‌هایی که از اصول شیمی سبز پیروی می‌کنند می‌تواند حائز اهمیت باشد، چرا که حلال در اغلب کاربردهای شیمیایی، از فرآیندهای سنتز تا استخراج و پیش تغلیظ نقش اساسی دارد [۲]. اخیراً حلال‌های اتکتیک عمیق (DESs) موضوع مورد توجه پژوهشگران در توسعه‌ی حلال‌های سبز با قابلیت جایگزینی حلال‌های آلی فرار، مضر و سمی بوده است [۳]. DESها از دو یا چند جزء تشکیل شده‌اند که در اثر اختلاط محض و بدون انجام واکنش شیمیایی مایع می‌شوند. تشکیل DES به برهم‌کنش‌های واندروالسی مطلوب و به‌ویژه پیوند هیدروژنی بین اجزای مخلوط نسبت داده می‌شود. این برهم‌کنش‌های فیزیکی قوی با پایدار کردن پیکربندی مایع، موجب تشکیل فاز مایع در دمای اتاق می‌شوند؛ به‌طوریکه دمای ذوب مخلوط در مقایسه با دمای ذوب اجزای خالص به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌یابد. غیرفرار بودن، تهیه آسان و بدون استفاده از حلال و واکنش شیمیایی، ارزان بودن و تنظیم‌پذیری خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها از طریق انتخاب نوع و نسبت اجزای سازنده از جمله مزایای این حلال‌های نوظهور نسبت به حلال-های آلی و مایعات یونی است. DES ها با توجه به اجزای سازنده‌شان به دسته‌های مختلف تقسیم‌بندی می‌شوند، اجزای سازنده‌ی DESهای دسته اول تا چهارم به دلیل الزام وجود یک ترکیب یونی دامنه‌ی کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند. اخیراً دسته جدیدی از DESها بر اساس ترکیبات غیریونی پیشنهاد شده است (دسته پنجم DESها). با توجه به اینکه هر دو گونه‌ی تشکیل‌دهنده‌ی DESهای دسته‌ی پنجم ساختار مولکولی دارند، نسبت به چهار دسته اول دارای مزایای متعددی هستند و برای اهداف مختلف، بهتر از سایر DESها و حلال‌های آلی رایج عمل می‌کنند [۴].

۲- مواد و روش کار

۲-۱- مواد مورد استفاده

تیمول (خریداری شده از مرک) در ترکیب با استامید (خریداری شده از مرک) برای تولید حلال اتکتیک عمیق جدید به‌کار رفت.

۲- ۲- روش تهیه مخلوط‌های DES

نسبت‌های مولی مختلف از تیمول و استامید با استفاده از ترازوی دیجیتال مدل CP24S ساخت شرکت Satorius آلمان تهیه و در ویال‌های شیشه‌ای ریخته شد. با هم‌زدن مداوم و حرارت ملایم، پس از ۳۰ دقیقه، مایع شفاف و همگن به‌دست آمد.

۲-۳- روش انجام DSC

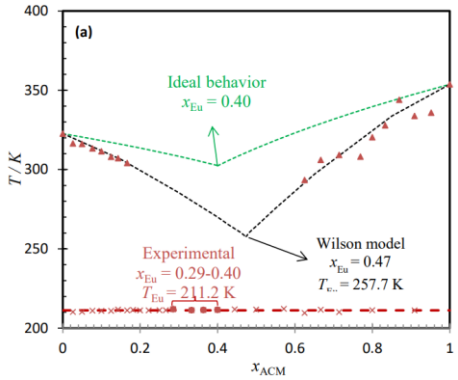
۱۰ الی ۳۰ میلی‌گرم از هر نمونه در بوته‌های آلومینیومی مخصوص دستگاه DSC 204 F1 ریخته شد و با دادن برنامه دمایی مشخص آنالیز هر نمونه انجام شد.

۲-۴- اندازه‌گیری خواص فیزیکوشیمیایی

دانسیتومتر مدل ۵۰۰۰DSA ساخت شرکت Anton Paar برای اندازه‌گیری چگالی و سرعت صوت، ویسکومتر استوالد برای اندازه‌گیری گرانروی و رفرکتومتر آزمایشگاهی Abbemat Anton Paar برای تعیین ضریب شکست در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس، برای نسبت مولی ۱:۲ از مخلوط تیمول: استامید، اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

تیمول در ترکیب با استامید در نسبت‌های مولی مختلف مخلوط پایداری را تشکیل داد که در دمای اتاق مایع بود. تشکیل پیوند هیدروژنی قوی بین دوگونه (تیمول و استامید) موجب کاهش شدید دمای ذوب مخلوط نسبت به اجزای سازنده شد. درشکل ۱ نمودار فاز جامد-مایع به‌دست آمده با استفاده از DSC و انحراف منفی رفتار تعادل فاز جامد-مایع مخلوط تیمول : استامید از حالت ایده‌ال نشان داده شده است.



شکل ۱ : نمودار فاز جامد-مایع تیمول: استامید

۴- نتیجه‌گیری

مخلوط تیمول : استامید کاهش دمای ذوب شدیدی را نسبت به اجزای خالص نشان داد که گویای برهمکنش مطلوب بین تیمول و استامید است. بررسی‌ها نشان داد که تیمول نقش دهنده و استامید نقش پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی را دارد. چگالی، سرعت صوت، ویسکوزیته و ضریب شکست DES تهیه شده با افزایش دما کاهش می‌یابد. DES تهیه شده نسبت به آب چگالی کمتر ولی گرانروی بیشتری دارد.

منابع و مراجع

[1] A.T.N. Fajar, T. Hanada, A.D. Hartono, M. Goto, Estimating the phase diagrams of deep eutectic solvents within an extensive chemical space, Commun. Chem. 7 (2024) 27.
[2] E. Picciolini, G. Pastore, T. Del Giacco, G. Ciancaleoni, M. Tiecco, R. Germani, aquo-DESs: Water-based binary natural deep eutectic solvents, J. Mol. Liq. 383 (2023) 122057.
[3] K.A. Omar, R. Sadeghi, Database of Deep Eutectic Solvents and their Physical Properties: A Review, J. Mol. Liq. (2023) 121899.
[4] W. Zaidi, A. Boisset, J. Jacquemin, L. Timperman, M. Anouti, Deep eutectic solvents based on N-methylacetamide and a lithium salt as electrolytes at elevated temperature for activated carbon-based supercapacitors, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 4033–4042.