

Mladi za napredek Maribora

33. srečanje

**DOLOČANJE PRIMERNOSTI RAZLIČNIH TOPIL ZA
SUPERKRITIČNO EKSTRAKCIJO ETILVANILINA Z
UPORABO KVANTNO KEMIJSKIH SIMULACIJ**

Raziskovalna naloga

Področje: Kemija in Kemijska Tehnologija

PROSTOR ZA NALEPKO

Avtor: VID RAVNIK
Mentor: URBAN BREN, ZDENKA KEUC
Šola: II. GIMNAZIJA MARIBOR

Februar, 2016

Mladi za napredek Maribora

33. srečanje

**DOLOČANJE PRIMERNOSTI RAZLIČNIH TOPIL ZA
SUPERKRITIČNO EKSTRAKCIJO ETILVANILINA Z
UPORABO KVANTNO KEMIJSKIH SIMULACIJ**

Raziskovalna naloga

Področje: Kemija in Kemijska Tehnologija

PROSTOR ZA NALEPKO



Februar, 2016

KAZALO VSEBINE

Kazalo Vsebine.....	III
Kazalo slik.....	IV
Kazalo preglednic.....	IV
Povzetek	V
Zahvala.....	VI
1 Uvod.....	1
1.1 Namen raziskave	1
1.2 Raziskovalno vprašanje.....	2
1.3 Raziskovalna metoda.....	2
2 Teoretično ozadje	3
2.1 Ekstrakcija s superkritičnimi tekočinami	3
2.2 Računalniška kvantna kemija.....	3
2.2.1 Kvantna mehanika.....	4
2.2.2 Aproksimacije Schrödingerjeve enačbe	4
2.3 Gaussian 09 program.....	6
2.4 Etilvanilin	7
2.5 Topila uporabljena v raziskavi	8
2.6 Začetne lege molekul topila okoli molekule etilvanilina.....	8
2.6.1 Različne orientacije molekul topil.....	10
3 Praktični del.....	11
3.1 Opis dela.....	11
4 Rezultati	13
5 Razprava.....	18
6 Zaključek.....	22
Družbena odgovornost	23
7 Bibliografija.....	24

KAZALO SLIK

GRAF 1- FAZNI DIAGRAM ZA CO ₂ (LEITNER, 2000)	3
SLIKA 2 – PRIMER VHODNE DATOTEKE ZA GAUSSIAN 09.....	6
SLIKA 3: <i>O-ETHYL VANILLIN</i> (MOLDEN PROGRAM).....	8
SLIKA 4: <i>P-ETHYL VANILLIN</i> (MOLDEN PROGRAM).....	8
SLIKE 5-11 ZAČETNE LEGE MOLEKUL TOPILA OKOLI MOLEKUL ETILVANILINA.....	9
SLIKE 12-25: RAZLIČNE ORIENTACIJE MOLEKUL TOPILA ZA VSAKO OD POZICIJ	10
SLIKE 26-39: NAJMOČNEJŠE INTERAKCIJE ZA VSA PREUČEVANA TOPILA Z ORTO IN PARA ETILVANILINOM.....	14

KAZALO PREGLEDNIC

PREGLEDNICA 1- PREUČEVANA TOPILA	8
PREGLEDNICA 2: ZAČETNE LEGE MOLEKUL TOPILA OKOLI MOLEKUL ETILVANILINA.....	9
PREGLEDNICA 3: RAZLIČNE ORIENTACIJE MOLEKUL TOPILA	10
PREGLEDNICA 4: TEMPERATURE IN TLAKI UPORABLJENI V TERMOKEMIJSKIH RAČUNIH (KRITIČNI POGOJI ZA VSAKO TOPILO).....	12
PREGLEDNICA 5 – NAJMOČNEJŠE INTERAKCIJE ZA VSA PREUČEVANA TOPILA Z <i>ORTO</i> IN <i>PARA</i> ETILVANILINOM	14
PREGLEDNICA 6: PRIMERJAVA NAJBOLJŠIH INTERAKCIJ S FREONI (z <i>orto</i> in <i>para</i> etilvanilinom) Z ALI BREZ SIMULIRANO DIELEKTRIČNE KONSTANTE.....	15
PREGLEDNICA 7: NAJMOČNEJŠE INTERAKCIJE NA VSAKEM VEZNEM MESTU, ZA VSA TOPILO BREZ FREONOV (z <i>orto</i> in <i>para</i> etilvanilinom).....	16
PREGLEDNICA 8: NAJMOČNEJŠE INTERAKCIJE NA VSAKEM VEZNEM MESTU, ZA VSE FREONE, z <i>orto</i> in <i>para</i> etilvanilinom	17
PREGLEDNICA 9: RAZLIKE V ENTALPIJI, GIBBSOVI PROSTI ENERGIJI TER ENTROPIJI MED KOMPLEKSOM ETILVANILINA IN TOPILO V POZICIJAH Z NAJMOČNEJŠO INTERAKCIJO MED CTP IN STP POGOJI	18

POVZETEK

Z računalniško kvantno kemijskimi simulacijami v programu Gaussian 09, smo želeli ugotoviti katera izmed naslednjih topil CO₂ (ogljikov dioksid), SF₆ (žveplov heksafluorid), C₃H₈, C₄H₁₀ (izobutan), CHF₃ (trifluorometan), C₂F₄H₂ (tetrafluoroetan) in C₃F₆H₂ (heksafluoropropan) so najbolj primerna za superkritično ekstrakcijo *orto* in *para* izomerov etilvanilina. Preučevana je bila moč interakcije med molekulo topila ter molekulo etilvanilina. S spremembo položaja topila okoli topljenca se privlačne sile med delci spreminjajo. Za vsako preučevano topilo je bila v položaju najmočnejših interakcij izvedena termokemijska analiza in sicer pri standardnih ter superkritičnih pogojih za to topilo.

Rezultati kažejo, da je najboljše topilo propan, z najmočnejšo privlačno silo ter veliko različnih energijsko ugodnih veznih mest. Najslabši topili sta SF₆ in izobutan. Rezultati pridobljeni za topnost s halogeniranimi alkani so vprašljivi in se ne ujemajo z eksperimentalnimi podatki iz literature. Topnost etilvanilina v CO₂ je manjša kot topnost s propanom, vendar večja kot z halogeniranimi alkani. Iz termokemijskih izračunov vidimo, da se z velikostjo molekule topila povečuje tudi sprememba entalpije; sprememba proste Gibbsove energije ostaja negativna, sprememba v entropiji pa se z različnimi topili ne spreminja veliko. Med obema položajtima izomeroma etilvanilina v termokemičnih izračunih ni večje razlike.

Število besed: 191

Ključne besede: etilvanilin, kvantno kemijske simulacije, topnost

ZAHVALA

Zahvaljujem se Univerzi v Mariboru ter mojemu mentorju za uvajanje v svet kvantno-kemijskih simulacij ter priložnost, ki sem jo dobil z opravljenem raziskovalnega dela na tem področju. Hvala za vse napotke in pomoč pri interpretaciji rezultatov.

Zahvaljujem se tudi moji šolski mentorici, za vso pomoč, brez katere bi bilo pisanje te naloge nepopisno težje.

1 UVOD

Izbrana tema je bila privlačna iz več zornih kotov; najprej, ker sem želel spoznati področje računalniških kvantno-kemijskih simulacij, ozadje tega dela in seveda, ker je to eno najhitreje razvijajočih se področij kemije, o katerem v srednji šoli ne slišimo prav veliko. Verjamem, da razumevanje kvantno-kemijskih modelov lahko vodi do boljšega razumevanja kemije in eksperimentatorjem lahko prihrani veliko časa ter sredstev. V tej raziskovalni nalogi bom računalniško simulacijo povezal z molekulo, ki je veliko prisotna v našem vsakdanjem življenju, vanilinom.

Vanilja (lat. *Vanilla planifolia*) je eden od najbolj popularnih okusov po celem svetu. Vanilin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) je glavna sestavina ekstrakta vaniljevih semen, odgovoren za značilen sladek okus in vonj. V manjših količinah je lahko prisoten tudi v drugih rastlinah (npr. *Pinacea*, *Orchidaceae*, *Amaryllidaceae*, *Lililaceae* in *Graminaceae*) (Strasburger s sodel., 1983). Ekstrakcija vanilina iz rastlin je drag postopek, v katerem je težko odstraniti vsa topila (Hagan s sodel., 1967). Zato je v našem življenju mnogo bolj pogosto sintetično vaniljevo sladilo, pridobljeno iz *eugenola* (Strasburger s sodel., 1983) ali kemijsko modificiran *etilvanilin*, ki ima močnejši vonj in okus (Fenaroli, Furia in Bellanca, 1975). Namen te raziskovalne naloge je ugotoviti, katero topilo bi bilo najboljše za superkritično ekstrakcijo etilvanilina.

1.1 NAMEN RAZISKAVE

Namen te raziskave je z uporabo kvantno kemijskih računov določiti katero topilo je najbolj primerno za superkritično ekstrakcijo dveh položajnih izomerov etilvanilina (*orto* in *para*). Preučevana topila bodo: CO₂, SF₆, propan, izobutan, trifluoro metan, 1,1,1,2-tetrafluor etan in 1,1,1,3,3,3- heksafluoro propan. V vsaki kombinaciji topila bo preučevana moč interakcije med molekulo topila ter molekulo etilvanilina. S spremembo položaja topila okoli topljenca pričakujemo, da se bodo privlačne sile med delcema spreminjale. Za vsako preučevano topilo bo v položaju najmočnejših interakcij izvedena termokemijska analiza in sicer pri standardnih ter superkritičnih pogojih za to topilo.

1.2 RAZISKOVALNO VPRAŠANJE

Kako se moč interakcije med molekulo etilvanilina (*orto* ali *para*) in molekulo topila (CO_2 , SF_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , CHF_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ in $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$) spreminja:

1. z uporabo različnih topil (CO_2 , SF_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , CHF_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$).
2. zaradi položajne izomerije topljenca - *para* ali *orto* etilvanilin.
3. z različnimi pozicijami in orientacijami molekule topila glede na molekulo etilvanilina.

Zanimalo me je tudi, ali sprememba temperature in tlaka, nad kritično točko, vpliva na spremembo entalpije, entropije in Gibbsove proste energije sistema.

1.3 RAZISKOVALNA METODA

Raziskava je bila izvedena z Gaussian 09 programsko opremo za računalniško kvantno kemijo. Računi so bili izvedeni na VRANA računalniški gruči (Kemijski Institut v Ljubljani) (Hodošček, 2011).

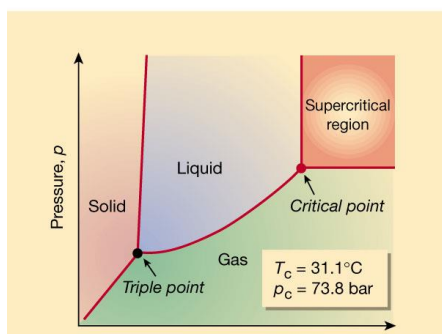
Topnost etilvanilinov je bila preučevana tako, da smo v različnih pozicijah simulirali interakcijo med eno molekulo etilvanilina ter eno molekulo topila. Kvantno mehanska geometrijska optimizacija sistema je bila opravljena z namenom najti lokalni energijski minimum okoli začetne pozicije. Energija kompleksa topljenec-topilo je bila primerjana z energijami čistega topila in čistega topljenca. Za nepolarna topila je bila sprememba dielektrične konstante, zaradi visokih tlakov in temperatur, v realnih ekstrakcijah zanemarjena. Vsi izračuni so bili izvedeni za sistem v vakuumu, brez upoštevanja učinka ostalih molekul topila, ki bi lahko bil prisotne v realnih ekstrakcijah. Za vsa polarna topila, v tej raziskavi so to bili halogenirani alkani, je bila izvedena dodaten račun, z katero smo izračunali energijo že prej optimiziranih struktur z dielektričnimi konstantami, ki so bile najdene v literaturi. Računi so bili izvedeni z modelom polarizabilnega kontinuuma (PCM), ki simulira prisotnost topila.

2 TEORETIČNO OZADJE

2.1 EKSTRAKCIJA S SUPERKRITIČNIMI TEKOČINAMI

Ekstrakcija z superkritičnimi tekočinami (SFE ang. *Supercritical fluid extraction*) uporablja superkritične tekočine kot topilo za ločevanje ene komponente od druge (McHugh and Krukonis, 1994). Za razumevanje superkritične ekstrakcije moramo najprej razumeti pojem superkritične tekočine. Superkritična tekočina (SCF, ang. *Supercritical fluid*) je katerakoli snov, ki je segreta nad svojo kritično temperaturo (T_c) in stisnjena nad svoj kritični tlak (p_c), kjer različne plinaste in kapljevinske faze ne obstajajo (Perrut, n.d.).

Graf 1 prikazuje fazni diagram za CO_2 , eno najbolj pogosto uporabljenih snovi za superkritično ekstrakcijo. CO_2 je v superkritičnem stanju, ko je nad svojo kritično temperaturo, T_c , ($31,3^\circ\text{C}$) in svojim kritičnim tlakom, p_c , ($73,8 \text{ bar}$) (rdeče obarvano področje na grafu).



GRAF 2- FAZNI DIAGRAM ZA CO_2 (LEITNER, 2000)

Superkritične tekočine imajo veliko nenavadnih lastnosti: kažejo transportne lastnosti podobne plinom, kot sta viskoznost in difuzivnost, vendar imajo gostote, značilne za kapljevine. Tako gostota kot topna moč superkritičnih tekočin sta zelo občutljivi na spremembe v tlaku in temperaturi, blizu kritične točke. Zato lahko lastnosti SCF-jev prilagajamo, da ustrezajo potrebam ekstrakcije (McHugh and Krukonis, 1994).

2.2 RAČUNALNIŠKA KVANTNA KEMIJA

V znanem Feynmanovem govoru (1982) z naslovom "*Simulating physics with computers*" je znanstvenik trdil, da izvajanje simulacij kvantno mehanskih sistemov zahteva, ne samo izjemno veliko sredstev, ki eksponentno rastejo z velikostjo sistema, ampak tudi, da klasični računalniki preprosto ne morejo izračunati/preračunati vseh potrebnih kvantno-verjetnostnih informacij. Danes, dobrih 30 let kasneje, vemo, da to je mogoče. Računalniška kemija je razvila ustrezne matematične aproksimacije in računalniško programsko opremo. Kvantna računalniška kemija

zato danes predstavlja le eno izmed področij dela, ki se ukvarja z aproksimacijami v kvantni mehaniki (QM ang. *Quantum mechanics*). Metode dela so t.i. *ab initio* (od začetka) in ne potrebujejo eksperimentalnih podatkov, ampak izhajajo iz principov QM (Brglez Mojzer, 2015).

2.2.1 KVANTNA MEHANIKA

V svetu subatomskih delcev (elektroni, nevtroni, protoni itd.) enačbe klasične Newtonove mehanike ne veljajo več. Ti delci imajo dvojno naravo, torej se vedejo kot delci in kot valovanje (znameniti eksperiment z dvojno režo, Freiburger, 2012). Zakon gibanja je v kvantni mehaniki drugačen kot v klasični mehaniki. Namesto drugega Newtonovega zakona imamo časovno odvisno Schrödingerjevo enačbo,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

ki nam določa časovne spremembe valovne funkcije. Časovna Schrödingerjeva enačba je parcialna diferencialna enačba s konstantnimi koeficienti. Rešitve iščemo v obliki ločljivih spremenljivk $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$, kjer je $\psi(\vec{r})$ krajevni del valovne funkcije in $\phi(t)$ časovni del (Freiburger, 2012).

Kvantna mehanika se ukvarja predvsem z reševanjem Schrödingerjeve enačbe (SE) za molekularne sisteme. Enačba je analitično rešljiva samo za preproste sisteme, na primer vodikov atom. Zato splošna oblika SE zgleda kot (Brglez Mojzer, 2015):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{1}$$

Kjer:

- \hat{H} je Hamiltonov operator
- Ψ je valovna funkcija ki opisuje kvantno stanje sistema ,
- E je celotna energija sistema.

2.2.2 APROKSIMACIJE SCHRÖDINGERJEVE ENAČBE

Ker SE analitično ni rešljiva, v kemiji uporabljamo aproksimacije. Ena najbolj uporabljenih aproksimacij je Born-Oppenheimerjeva aproksimacija, ki temelji na dejstvu, da so elektroni v atomih veliko lažji in manjši od jeder, zato lahko njihovo gibanje ločimo. Za elektrone je jedro bolj ali manj stacionarno, in za jedro se elektroni hipoma prilagodijo njegovemu gibanju.

Posledica tega je cepitev SE v dva dela; prvi, ki predstavlja gibanje elektronov, in drugi, ki prestavlja gibanje jeder (Brglez Mojzer, 2015).

Vrednost energij elektronov definira površino potencialne energije (PES, ang. *potential energy surface*). Topologija¹ tega nam lahko veliko pove o mehanizmu in hitrosti reakcije, rešitev SE za jedra, pa vodi do informacij o rotacijskih in vibracijskih spektrih molekule (Brglez Mojzer, 2015).

Druga aproksimacija vključuje valovne funkcije za več elektronov. Če predpostavimo, da imamo za $2n$ elektronov v molekuli set n molekularnih orbital ψ_i ($i=1,2,\dots,n$), lahko ustrezno valovno funkcijo za več elektronov zapišemo kot (Pople, 1998):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[(\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)(\psi_2\alpha)(\psi_2\beta) \dots (\psi_n\alpha)(\psi_n\beta)] \quad (2)$$

Kjer sta α in β spinski funkciji in je ψ_i razumljena kot ortonormalna. Taka valovna funkcija je po navadi opisana ko Slaterjeva determinanta (Pople, 1998).

Če molekularne orbitale ψ_i spreminjamo, z namenom minimizacije energije, ki jo lahko izračunamo ko pričakovano vrednost (v QM zapisano kot $\langle X \rangle$) celotnega Hamiltonskega operatorja \hat{H} (Pople, 1998),

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3)$$

je potem je energija dobro definirana in predstavlja zgornjo vrednost celotne Schrödingerjeve energije in celotne valovne enačbe (1). To vodi do seta diferencialnih enačb za ψ_i , ki jih je prvič odkril Fock. Ta metoda je znana kot Hartree-Fock teorija, ker je Hartree delal prve aplikacije na atome (Pople, 1998).

2.2.2.1 PREDSTAVITVE MOLEKULSKIH ORBITAL – BAZNI SETI

Najbolj pogost pristop v predstavitev molekularnih orbital je, da vsako orbitalo aproksimiramo kot linearno kombinacijo funkcij imenovanih bazne funkcije. Individualne bazne funkcije so večinoma sestavljene iz Gaussianskih (po tem je dobil program Gaussian svoje ime) funkcijah

¹ **Topologija** je disciplina čiste matematike, ki se ukvarja le s tistimi značilnostmi množice X , ki ohranjajo vsako obrnljivo, v obe smeri zvezno transformacijo X -a. Takim značilnostim rečemo *topološke značilnosti*. Če se dve množici lahko na tak način preslikata druga v drugo, sta homeomorfni, in sta s stališča topologije enaki (Vencelj, 1998).

($e^{-\alpha(r^2)}$) različnih širin (določeno z α). Set baznih funkcij se imenuje bazni set (Brglez Mojzer, 2015).

Bazni set uporabljen v tej raziskavi je 6-31G(d) (Hehre, Ditchfield and Pople, 1972).

2.3 GAUSSIAN 09 PROGRAM

Program Gaussian 09 je bil lociran na VRANA oddaljeni računalniški gruči, ki uporablja operacijski sistem Linux. Emulator Linuxovega terminala, imenovan MobaXterm, je bil uporabljen za komunikacijo z gručo Windows operacijskega sistema. Na ta način smo se lahko na daljavo povezali na računalniško gručo centralnega računalnika, ter tam nalagali in prenašali datoteke. Z njim smo zaganjali pa tudi Gaussianove račune. Sledi primer vhodne datoteke za Gaussian 09 program:

```
1 %nprocshared=16
2 %mem=5gb
3 %chk=o-et_van_co2(coh)_opt
4 #P HF/6-31G(d) nosymm opt(ModRedundant)
5
6 o-ethylvanillin co2(coh) opt
7
8 0 1
9 C 0.052315 -0.039992 0.123594
10 C 0.237217 -0.016506 1.481720
11 C 1.526169 -0.002642 2.030628
12 C 2.644922 -0.010829 1.191994
13 C 2.450850 -0.040920 -0.197999
14 C 1.172667 -0.054151 -0.707788
15 C 1.678858 0.025939 3.485548
16 O 2.730546 0.036641 4.063267
17 O 3.897539 0.007513 1.641351
18 O 3.515125 -0.000987 -1.037282
19 C 4.225482 -1.214543 -1.219673
20 C 5.392330 -0.929573 -2.141787
21 H 0.750687 0.034350 4.058172
22 H 3.558300 -1.955159 -1.652737
23 H 4.570846 -1.583593 -0.262548
24 H 5.041626 -0.551254 -3.095311
25 H 5.960999 -1.837514 -2.317731
26 H 6.049181 -0.189967 -1.699616
27 H -0.934455 -0.046306 -0.299959
28 H -0.610055 -0.005744 2.145207
29 H 3.906450 0.039563 2.598282
30 H 1.060785 -0.062399 -1.776841
31 C 4.533424 0.188441 6.330987
32 O 3.700549 0.307102 7.119335
33 O 5.397437 0.073856 5.561961
34
35
```

SLIKA 2 – PRIMER VHODNE DATOTEKE ZA GAUSSIAN 09

Legenda:

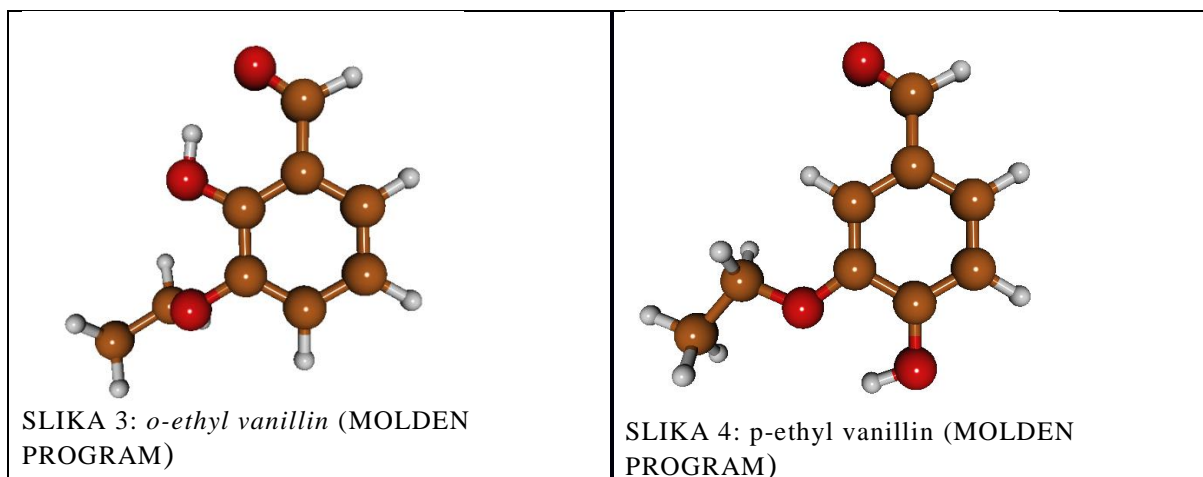
- Skrajno levi stolpec v modri barvi so številke vrstic, funkcija urejevalnika besedila. Niso del vhodne datoteke,
- Vrstice ki se začinjajo z »%« so Link 0 komande, osnovna navodila, ki kontrolirajo operacije Gaussianu,
 - Prva vrstica pove Gaussianu koliko računalniških procesorjev lahko uporabi.
 - Druga mu pove, kolike prostora na disku lahko uporabi.
 - Tretja določa ime »checkpoint« datoteke.
- Četrta vrstica, ki se začinja z #P je »potek«. Določa metodo, bazni set in katere operacije mora Gaussian opraviti. V tem primeru je metoda Hartree-Fock (HF), bazni set 6-31(d), in program bo opravil geometrijsko optimizacijo (opt), ne da bi uporabljal simetrijo v kalkulacijah (nosymm)
- Peta vrstica je prazna (obvezno).
- Šesta vrstica je naslovna sekcija. Tukaj raziskovalec lahko napiše kaj je računano; Gaussian te vrstico ne upošteva.
- Sedma vrstica je spet prazna vrstica.
- V osmi vrstice sta navedena naboj in multipliciteta² spina sistema,
- Za tem je navedena geometrija molekule kot Kartezične koordinate ali kot z-matrika. Vrednosti v vhodni datoteki morajo biti za dolžine Å (Angstrom, 10⁻¹⁰ m), za kote v stopinjah, za tlak v atmosferah (atm), za temperaturo v Kelvinih. Geometrija molekule je bila pridobljena z programom Avogadro, v katerem je bila molekula skonstruirana, in potem geometrija izvožena v datoteko s tekstom.
- Vhodna datoteka se mora končati z dvema praznima vrsticama (Gaussian.com, 2013)

2.4 ETILVANILIN

V tej raziskavi sta bila uporabljena dve izomeri etilvanilina, *p*-etilvanilin in *o*-etilvanilin. Etilvanilini imajo na benzenov obroč vezano karbonilne (-CHO) skupino, hidroksi (-OH) skupino in etoksi (-OCH₂CH₃) skupino.³ Izomeri se razlikujeta v položaju hidroksidne skupine; pri *p*-etilvanilinu je v *para* položaju glede na karbonilno skupino, pri *o*-etilvanilinu pa v *orto* položaju. Etoksi skupina je pri obeh izomerah v *meta* poziciji (slika 3 in 4).

² Multipliciteta je enaka številu možnih orientacij spina (Clayden s sodel., 2001).

³ Metilvanilini imajo metoksi skupino namesto etoksi.



Opomba: V zgornji sliki in v preostalih slikah v tej raziskovalni nalogi, so *ogljikovi* atomi prikazani z rjavo-oranžno barvo, *kisikovi* atomi z rdečo barvo, *vodikovi* atomi z belo, *fluorovi* atomi z rumeno, *žveplov* atomi pa z malce drugačnim odtenkom rumene.

2.5 TOPILA UPORABLJENA V RAZISKAVI

V tej raziskavi so bila uporabljena naslednja topila:

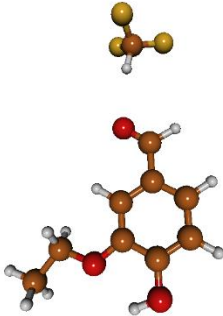
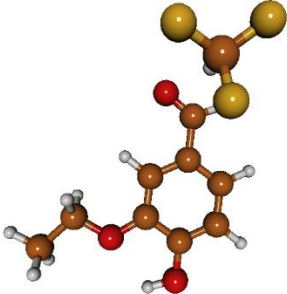
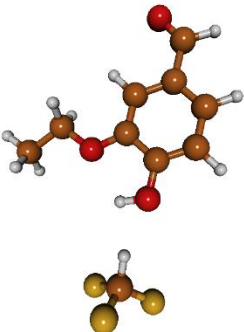
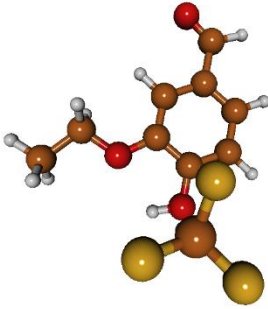
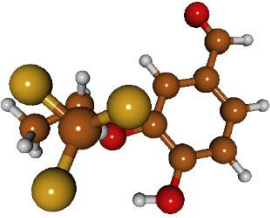
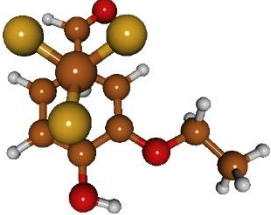
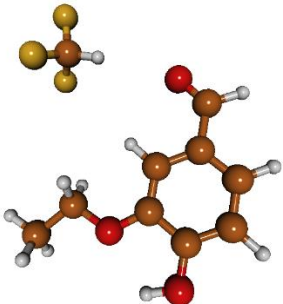
PREGLEDNICA 1- PREUČEVANA TOPILA

Skupina	Celotno ime	Molekulska formula	Polarnost
Anorganska topila	Ogljikov dioksid	CO ₂	nepolarno
	Žveplov heksafluorid	SF ₆	nepolarno
Alkani	Propan	C ₃ H ₈	nepolarno
	2-metilpropan (isobutane)	C ₄ H ₁₀	nepolarno
Halogenirani alkani (freoni)	Trifluoro metan	CHF ₃	polarno
	1,1,1,2-tetrafluoro etan	C ₂ H ₂ F ₄	polarno
	1,1,1,3,3,3-heksafluoro propan	C ₃ H ₂ F ₆	polarno

2.6 ZAČETNE LEGE MOLEKUL TOPILA OKOLI MOLEKULE ETILVANILINA

Za vsako od izomer etilvanilina je bilo izbranih šest ali sedem (6 za *orto*, 7 za *para*) začetnih pozicij molekul topila okoli molekule etilvanilina: lege so bile izbrane glede na moč interakcije med njimi. Lege so zapisane v Preglednici 2.

PREGLENICA 2: ZAČETNE LEGE MOLEKUL TOPILA OKOLI MOLEKUL ETILVANILINA

Lega	Vzorčna slika	Lega	Vzorčna slika
1: V ravnini, pri CHO skupini		2: Nad CHO skupino	
3: V ravnini, pri OH skupini		4: Nad OH skupino	
5: Nad etoksi skupino		6: Nad benzenovim obročem	
7: V ravnini ob strani CHO skupine			

Vse zgornje slike vključujejo *p*-etilvanilin in CHF₃. Te je lege so bile izračunane z vsemi preostalimi topili in tudi z *o*-etilvanilinom. Lega 7, v ravnini ob strani CHO skupine, je bila izračunana samo z *para* izomerom, ker ima *orto* izomer na tem mestu OH skupino (glej slike 3,4)

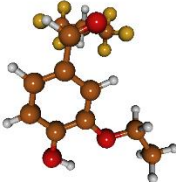
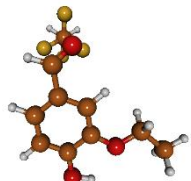
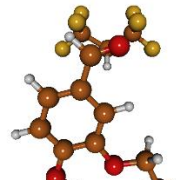
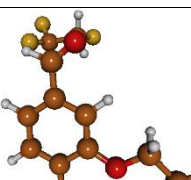
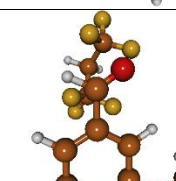
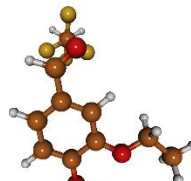
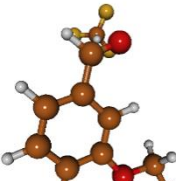
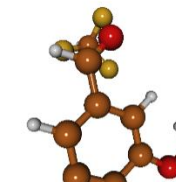
Lege smo izbrali na osnovi elektronske gostote etilvanilina. Tam, kjer ima molekula etilvanilina visoko elektronsko gostoto lahko privlači dele spojin z nizko elektronsko gostoto (npr. vodikov

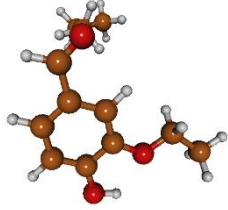
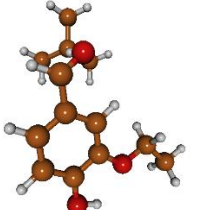
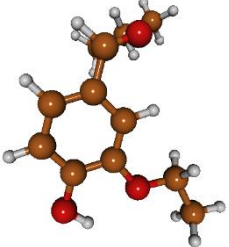
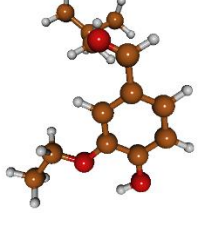
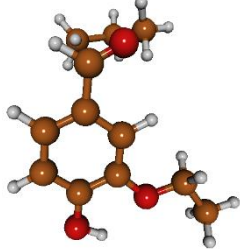
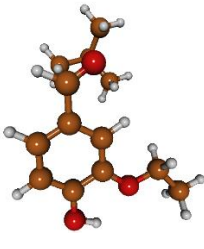
atome v topilih). Zaradi tega so vse izbrane lege okoli kisikovih atomov na etilvanilinu, ali pa okoli π elektronskega oblaka na benzenovem obroču.

2.6.1 RAZLIČNE ORIENTACIJE MOLEKUL TOPIL

Ker ima večina topil asimetrično obliko, smo upoštevali različne orientacije molekul topil v določeni poziciji, z namenom najti tisto z najnižjo energijo. Le pri simetričnih molekulah SF_6 (oktaeder) in CO_2 (linearna) je bila upoštevana samo ena orientacija. Za vsa ostala topila so orientacije navedene v Preglednici 3:

PREGLEDNICA 3: RAZLIČNE ORIENTACIJE MOLEKUL TOPILA

Topilo	Orientacija	Vzorčna slika	Topilo	Orientacije	Vzorčna slika
1,1,1,3,3,3-heksafluoro propan	Z $(2\text{CF}_3)\text{CH}_2$ spredaj		1,1,1,2-tetrafluoroetan	Z CH_2F spredaj	
	Postrani			Postrani	
	S fluorom iz dveh CF_3 spredaj			Z CHF_3 spredaj	
Trifluoro metan	Z vodikom spredaj				
	S fluorom spredaj				

Propan	s CH_3 spredaj		2-metil propan (izobutan)	Z $(3CH_3)CH$ spredaj	
	Z $(2CH_3)CH_2$ spredaj			Z CH_3 spredaj	
	Z vodikom iz dveh CH_3 spredaj			Z vodikom od treh CH_3 spredaj	

(Nadaljevanje preglednice 3)

3 PRAKTIČNI DEL

3.1 OPIS DELA

S pomočjo Avogadro programske opreme smo najprej skonstruirali molekule *p* in *o*-etilvanilina, jih z Gaussianom optimizirani, in energijo optimiziranih molekul izračunali. Enako je bilo storjeno za vsa topila. Optimalne lege so bile uporabljene za sestavo kompleksov topil okoli obeh izomerov etilvanilina. Na vsakem od teh kompleksov je bila s pomočjo Gaussiana izvedena geometrijska optimizacija, ter izračunana energija optimalnega stanja (energijski minimum). Moč interakcije je bila izračuna z naslednjo enačbo:

$$E_{interakcije} = E_{topljenec+topilo} - (E_{topljenec} + E_{topilo}) \quad (4)$$

Simulacije za nopolarna topila so bila izvedena v vakuumu, ker so njihove dielektrične konstante blizu 1, in se ne spremenijo veliko s povečano temperaturo in tlakom. Za polarna topila je bil izveden dodaten račun na najbolj optimalnih orientacijah in legah, saj se njihove dielektrične konstante bistveno spremenijo pri superkritičnih pogojih. Izračun je upošteval model polarizabilnega kontinuuma (PCM). Dielektrične konstante so bile najdene v literaturi, ali ekstrapolirane.

Uporabljene vrednosti dielektričnih konstant (ϵ) za freone so bile:

$$\epsilon_{\text{trifluorometan}} = 13 \text{ (Reuter; Rosenzweig in Franck, 1989)}$$

$$\epsilon_{\text{tetrafluoro etan}} = 11 \text{ (Abbott, Eardley in Tooth, 1999)}$$

$$\epsilon_{\text{heksafluoro propan}} \approx 10 \text{ (Ekstrapolirano)}$$

Vrednosti dielektrične konstante za heksafluoropropan v dostopni literaturi ni bilo mogoče najti; zato smo na podlagi dielektričnih konstant drugih dveh freonov, sklepali, da je okoli 10.

Podobni računi z PCM modelom so bili izvedeni tudi na molekulah topil in na obeh izomerih etilvanilina. Moč interakcije je bila spet izračunana z enačbo 4 in novimi vrednostmi energij.

Na mestih, kjer je bila ugotovljena najboljša interakcija za vsako topilo in oba izomera etilvanilina, je bila izvedena termokemijska analiza pri standardnih (STP angl. *Standard temperature and pressure*) in kritičnih (CTP angl. *critical temperature and pressure*) pogojih. STP : temperatura =298.15 K in tlak 1 atm.

CTP: le-ti so se spreminjali od topola do topila: temperatura in tlak uporabljena sta bila za 10K in 10 atm nad kritično točko posameznega topila.

PREGLEDNICA 4: TEMPERATURE IN TLAKI UPORABLJENI V TERMOKEMIJSKIH RAČUNIH (KRITIČNI POGOJI ZA VSAKO TOPILO)

Topilo	T_{c+10} (K)	p_{c+10} (atm)
CO ₂	314,25 (Lide, 2007)	82,83 (Lide, 2007)
SF ₆	328,65 (O'Neil, 2001)	47,10 (Dean, 1987)
Propan	379,96 (O'Neil, 2001)	52,01 (O'Neil, 2001)
izobutan	417,84 (Riddick, s sodel., 1985)	45,82 (Riddick, s sodel., 1985)
CHF ₃	308,85 (Budavari, 1996)	57,53 (Budavari, 1996)
Tetrafluoro etan	384,25 (Tillner-Roth in Baehr, 1994)	50,07 (Tillner-Roth in Baehr, 1994)
Heksafluoro propan	422,38 (Zhang, Sato in Watanabe, 1995)	43,67 (Zhang, Sato in Watanabe, 1995)

Program Gaussian je izračunal entalpije (H) in Gibbsove proste energije (G) sistemov; entropija sistema (S) je izračunana po naslednji enačbi: $S = \frac{H-G}{T}$ (5)

Za vsa topila in oba izomera etilvanilina je bila termokemijska analiza narejena pri STP in CTP pogojih ter obeh izomerih. Razlika med entalpijami med STP in CTP je bila izračunana po naslednji enačbi:

$$\Delta H = \left(H_{(\text{kompleks topljenec} + \text{topilo,CTP})} - (H_{\text{topljenec,CTP}} + H_{\text{topilo,CTP}}) \right) - \left(H_{(\text{kompleks topljenec} + \text{topilo,STP})} - (H_{\text{topljenec,STP}} + H_{\text{topilo,STP}}) \right) \quad (6)$$

Sledila je primerjava rezultatov med CTP in STP pogoji in izračun spremembe entropije ter (ΔS) ter Gibbsove proste energije (ΔG) po enaki enačbi.

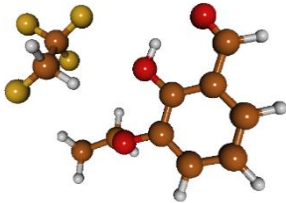
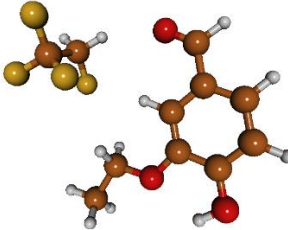
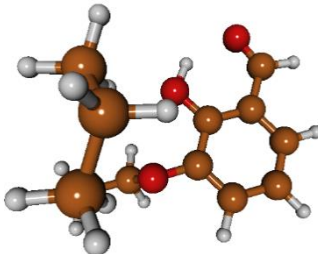
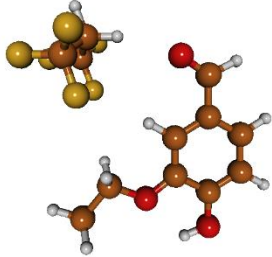
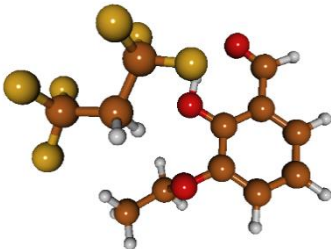
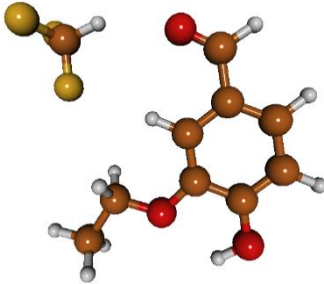
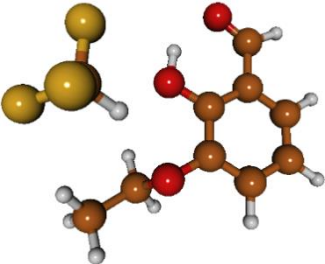
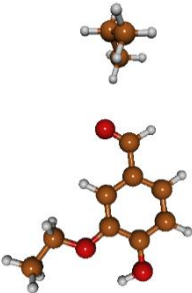
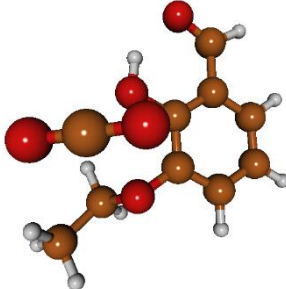
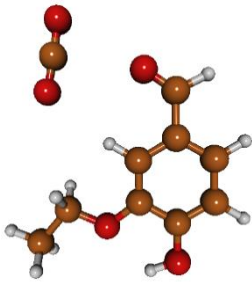
4 REZULTATI

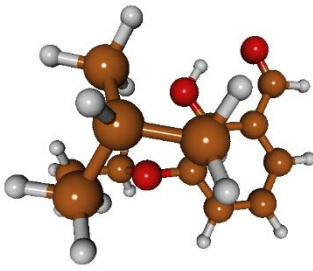
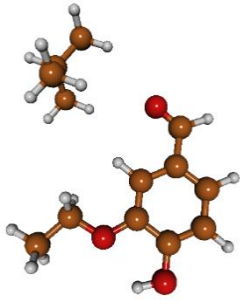
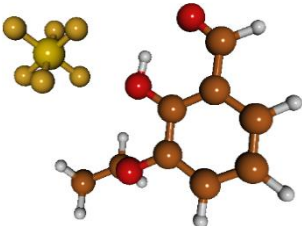
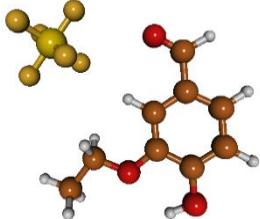
Večina preučevanih topil je imela najboljšo interakcijo z *o*-etilvanilinom, ko je le ta bil postavljen nad ravnino, **med** hidroksi in etoksi skupino. Izjema je SF₆, ki je imel najmočnejšo interakcijo z *o*-etilvanilinom v ravnini »**nad**« hidroksi skupino.

p-etilvanilin je kazal najmočnejše interakcije s topili, ko so molekule topil bile postavljene v ravnino, poleg karbonilne skupine (pozicija 7, glej Preglednico 1). Le propan se je obnašal drugače, njegova najmočnejša interakcija je bila v ravnini pred karbonilno skupino (pozicija 1).

V Preglednici 5 so zbrani rezultati najmočnejših interakcij obeh izomer etilvanilina ter topil.

PREGLEDNICA 5 – NAJMOČNEJŠE INTERAKCIJE ZA VSA PREUČEVANA TOPILA Z *ORTO* IN *PARA* ETILVANILINOM

<i>o</i>-etilvanilin			<i>p</i>-etilvanilin		
Topilo	Moč interakcije (kcal/mol)	Slika optimalne geometrije	Topilo	Moč interakcije (kcal/mol)	Slika optimalne geometrije
Tetrafluoro etan	-4,38		Tetrafluoro etan	-5,43	
Propan	-4,33		Heksafluoro propan	-5,34	
Heksafluoro propan	-4,27		Trifluoro metan	-5,09	
Trifluoro metan	-4,20		Propan	-4,27	
Ogljikov dioksid	-3,41		Ogljikov dioksid	-3,35	

Izobutan	-1,09		Izobutan	-1,09	
Žveplov heksafluorid	-0,827		Žveplov heksafluorid	-1,05	

(Nadaljevana preglednice 5)

Poleg računov, ki so vključevali kompleks etilvanilin-freon z modelom polarizabilnega kontinuuma (PCM), so bili izvedeni tudi računi, ki so bili opravljeni samo na molekulah etilvanilina ter samo molekulah freonov. Izračunane energije za vsakega od njih so bile višje kot energije v vakuumu. Razlika med energijami samo etilvanilinov je bila nekoliko večja kot razlika med energijami kompleksov. Razlika med energijami samo topil je bila manjša, zato je bila moč interakcije občutno nižja.

PREGLEDNICA 6: PRIMERJAVA NAJBOLJŠIH INTERAKCIJ S FREONI (z *orto* in *para* etilvanilinom) Z ALI BREZ SIMULIRANO DIELEKTRIČNE KONSTANTE

	Moč interakcije (kcal/mol)			
	<i>o</i> - etilvanilin		<i>p</i> - etilvanilin	
Topilo	$\epsilon=0$	$\epsilon=\max$	$\epsilon=0$	$\epsilon=\max$
Tetrafluoroetan	-4,38	-2,53	-5,43	-2,54
Heksafluoropropan	-4,27	-2,46	-5,34	-2,32
Trifluorometan	-4,20	-2,42	-5,09	-2,15

Ker topnost ni odvisna samo od najboljše interakcije, ampak tudi od vseh možnih vezavnih mest, so vse najmočnejše interakcije na vseh pozicijah navedene v preglednici 7. Zdi se kot da nekateri podatki manjkajo; gre za interakcije, ki so bile energetsko izrazito neugodne.

PREGLEDNICA 7: NAJMOČNEJŠE INTERACKIJE NA VSAKEM VEZNEM MESTU, ZA VSA TOPILA BREZ FREONOV (z orto in para etilvanilinom)

	<i>o</i>-etilvanilin		<i>p</i>-etilvanilin	
Topilo	Pozicija	Moč interakcije (kcal/mol)	Pozicija	Moč interakcije (kcal/mol)
CO ₂	Med hidroksi in etoksi skupinama (4,5)	-3,41	V ravnini, ob strani CHO skupine (7)	-3,35
	V ravnini pred CHO skupino (1)	-2,98	V ravnini pred CHO skupino (1)	-3,25
	V ravnini pri OH skupini(3)	-2,07	Med hidroksi in etoksi skupinama (4,5)	-2,81
			V ravnini pri OH skupini (3)	-2,50
SF ₆	V ravnini pri OH skupini (3)	-0,83	V ravnini, ob strani CHO skupine (7)	-1,05
	V ravnini pred CHO skupino (1)	-0,82	Med hidroksi in etoksi skupinama(4,5)	-1,02
	Med hidroksi in etoksi skupinama (4,5)	-0,80	V ravnini pred CHO skupino(1)	-0,88
			V ravnini pri OH skupini(3)	-0,71
Propan	Med hidroksi in etoksi skupinama (4,5), z vodikom od dveh CH₃ spredaj	-4,33	V ravnini pred CHO skupino(1), pravokotno na ravnino, z vodikom od dveh CH ₃ spredaj	-4,27
	Nad ravnino, med OH in CHO skupino	-4,14	V ravnini, ob strani CHO skupine (7), pravokotno na ravnino, z vodikom od dveh CH ₃ spredaj	-4,25
	V ravnini pred CHO skupino (1), pravokotno na ravnino, z H od dveh CH ₃ spredaj	-4,14	Med hidroksi in etoksi skupinama (4,5), bližje OH skupini, postrani, z enim vodikom od vsakega od C atomov spredaj	-4,07
	Nad benzenovim obročem (6)	-3,76	Nad benzenovim obročem (6)	-3,79
	V ravnini pri OH skupini (3), z CH ₃ spredaj	-3,43	V ravnini pri OH skupini (3), z enim H od CH ₃ in dvema vodikoma od CH ₂ malo bolj zadaj	-3,72
Izobutan	Nad etoksi skupino, en CH ₃ proti OH (5,4), z vodikom od treh CH ₃ naprej	-1,09	V ravnini, ob strani CHO skupine (7), z vodikom od treh CH ₃ spredaj	-1,09
	V ravnini ob strani CHO skupine(1), z vodikom od treh CH ₃ naprej	-0,85	V ravnini pred CHO skupino (1), z vodikom od treh CH ₃ spredaj	-0,99
			Nad OH , en CH ₃ proti etoksi (4,5), z vodikom od treh CH ₃ spredaj	-0,91

PREGLEDNICA 8: NAJMOČNEJŠE INTERACKIJE NA VSAKEM VEZNEM MESTU, ZA VSE FREONE, z *orto* in *para* etilvanilinom

	<i>o</i> -etilvanilin		<i>p</i> -etilvanilin			
		Moč interakcije (kcal/mol)			Moč interakcije (kcal/mol)	
Topilo	Lega	$\epsilon=0$	$\epsilon=\max$	Lega	$\epsilon=0$	$\epsilon=\max$
Trifluoro metan	Z H med hidroksi in etoksi skupinama(4,5), CF ₃ bližje OH	-4,20	-2,42	V ravnini, ob strani COH skupine(7)	-5,09	-2,15
	V ravnini ob strani CHO skupine(1), H proti O(CH), F proti H(CO)	-3,79	-1,77	V ravnini pred CHO skupino(1), H proti O(CH), F proti H(CO)	-4,30	-1,97
				Med hidroksi in etoksi skupinama(4,5)	-3,00	-1,49
Heksafluoro Propan	Med hidroksi in etoksi skupinama(4,5), postrani	-4,27	-2,46	V ravnini, ob strani CHO skupine(7), postrani, pravokotno na ravnino	-5,34	-2,32
	V ravnini ob strani CHO skupine(1), postrani, pravokotno na ravnino	-4,15	-1,96	V ravnini pri OH skupini(3), postrani, pravokotno na ravnino	-3,23	-1,41
	Nad benzenovim obročem (6)	-2,09	-0,75	Med hidroksi in etoksi skupinama(4,5), postrani, bližje OH skupini	-3,12	-1,56
	V ravnini, z F od dveh CF ₃ spredaj, pravokotno na ravnino, proti H on benzenovem obroču in H(CO)	-1,73	-1,34	Nad benzenovim obročem (6), postrani	-1,93	0,69
Tetrafluoro etan	Med hidroksi in etoksi skupinama (4,5), CH ₂ F malo nad ravnino, CF ₃ malo pod ravnino, postrani,	-4,38	-2,53	Ob strani CHO skupine (7), CH ₂ F v ravnini, pravokotno na ravnino	-5,43	-2,54
	Med hidroksi in etoksi skupinama (4,5), nad ravnino, postrani	-3,79	-1,86	V ravnini pred CHO skupino (1), postrani	-3,84	-1,54
	V ravnini pred COH skupino (1), postrani	-3,66	-1,71	Z CH ₂ F nad OH , nagnjeno proti CHO	-3,62	-2,21
				V ravnini pri OH skupini (3), postrani	-2,90	-1,15

Rezultati termokemijske analize pri STP in CTP pogojih so predstavljeni v Preglednici 9.

Razlike med STP in CTP so bile izračunane po enačbi 6.

PREGLEDNICA 9: RAZLIKE V ENTALPIJI, GIBBSOVI PROSTI ENERGIJI TER ENTROPIJI MED KOMPLEKSOM ETILVANILINA IN TOPILA V POZICIJAH Z NAJMOČNEJŠO INTERAKCIJO MED CTP IN STP POGOJI

		ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔS (kcal/mol)
<i>o</i> -etilvanilin	CO ₂	0,06	-2,40	8,99
	Trifluorometan	0,04	-2,21	8,20
	SF ₆	0,12	-2,09	8,05
	Tetrafluoroetan	0,33	-0,31	8,76
	Propan	0,48	-1,56	9,27
	Heksafluoropropan	0,48	0,40	8,87
	Izobutan	0,54	-0,79	9,13
<i>p</i> -etilvanilin	CO ₂	0,05	-2,42	8,94
	Trifluorometan	0,04	-2,23	8,20
	SF ₆	0,12	-2,12	8,05
	Tetrafluoroetan	0,33	-0,53	8,76
	Propan	0,48	-1,92	9,27
	Heksafluoropropan	0,48	0,18	8,86
	Izobutan	0,46	-1,10	8,92

5 RAZPRAVA

Na osnovi izračunov lahko sklepamo naslednje:

1. Najmočnejše interakcije:

- Do najmočnejših interakcije med večino topil in *p*-etilvanilinom je prišlo ob karbonilni skupini (lega 7).
- Do najmočnejše interakcije med večino topil in *o*-etilvanilinom je prišlo med hidroksi in etoksi skupino (med lego 4 in 5).

2. Pozicije:

- Začetna pozicija nad CHO skupino (2) je skoraj vedno končala v ravnini ob ali pred CHO skupino (1 ali 7)

- b. Začetna pozicija nad benzenovim obročem (6) je večinoma končala v eni od drugih pozicij; s propanom in tetrafluoro etanom je ostala bolj ali manj v začetnem položaju.
- c. Začetne pozicije nad hidroksi in nad etoksi skupinama (4 in 5) sta večinoma končala v enaki poziciji nekje med njima.
- d. Začetna pozicija v ravnini pri OH skupini (3) je dostikrat končala nad ravnino med OH in etoksi skupinama (4,5).
- e. Začetne pozicije v ravnini pred in ob CHO skupini (1,7) sta večinoma ostali na začetnem mestu.

3. Orientacije:

- a. Za propan je bila optimalna orientacija z vodikom od dveh CH_3 skupin naprej, velikokrat pravokotno na ravnino.
- b. Za izobutan. je bila optimalna orientacija z vodikom od treh CH_3 skupin spredaj.
- c. Za trifluorometan, tetrafluoroetan in heksafluoropropan, je bila optimalna orientacija z vodikovi atomi obrnjeni proti kisikovemu atomu na topljencu, in fluorovimi atomi obrnjenimi proti vodikovemu atom na topljencu.

4. Termokemija:

- a. Razlika v ΔH med CTP in STP je v vseh primerih pozitivna; tem večja je molekula topila, tem večja je ΔH .
- b. Razlika v ΔG med CTP in STP je v vseh primerih, razen pri heksafluoropropanu, negativna,
- c. Razlika v ΔS med CTP in STP je v vseh primerih pozitivna in zelo primerljiva.

Rezultati računov kažejo, da je najboljša topila za superkritično ekstrakcijo etilvanilina propan, saj ima močne interakcije (okoli, -4,3 kcal/mol) s topljencem in veliko število (možnih) vezavnih mest (5 z obema izomeroma).

Topnost etilvanilinov bo verjetno najmanjša z žveplovim heksafluoridom in izobutanom, ker so njune interakcije z etilvanilinom zelo šibke v primerjavi z ostalimi topili (okoli -1 kcal/mol). Izobutan bo verjetno slabše topilo kot SF_6 za *p*-etilvanilin, saj je moč interakcij skoraj identična (-1,09 in -1,05 kcal/mol), vendar SF_6 ima več možnih vezavnih mest. *o*-etilvanilin bo najverjetneje bolj topen v izobutanu kot v SF_6 , ker je interakcija občutno močnejša (-1,09 in -0,83 kcal/mol), vendar ima SF_6 tudi z tem izomerom več možnih vezavnih mest.

Zanimiv rezultat lahko opazimo, če primerjamo propan in izobutan. Iz dobljenih rezultatov vidimo, da je propan najboljše topilo, izobutan pa med slabšimi. To bi lahko bila posledica tega, da je izobutan večji, in zaradi tega morda bolj sterično oviran. Da bi preverili to hipotezo je potrebno izračune preveriti še z drugimi alkani.

Za freone, kot topila, je težje reči, katero je najboljše. Oba izomera etilvanilina sta najbrž manj topna z njimi kot s propanom, vendar bolj topna kot z izobutanom ali SF₆. Problem pri ugotavljanju topnosti s freoni je, da so razlike v izračunih moči interakcij z ali brez dielektrične konstante zelo velike (cca. 2,5 kcal/mol). Če vzamemo vrednosti z zanemarjenim vplivom ostalih molekul topila, je moč interakcije s freoni največja izmed vseh topil⁴. Če pa upoštevamo dielektrično konstanto, se moč interakcije bistveno zniža, tako, da imata oba, propan in CO₂ močnejše interakcije.

Z upoštevanjem dielektrične konstante tudi razlike med *orto* in *para* izomeroma ni več; brez dielektrične konstante je za *para* izomer razlika okoli 1 kcal/mol (za najboljšo interakcijo), z upoštevanjem dielektrične konstante pa je razlika zanemarljiva ali malo v korist *orto* izomeru.

Med freoni, so razlike v moči interakcij majhne. Tetrafluoroetan ima najmočnejše interakcije, trifluorometan pa najšibkejše. Še posebej majhne so razlike med tetrafluoroetanom in heksafluoropropanom. Oba imata podobno število veznih mest, zato ne moremo zaključiti kateri od njiju je boljše topilo. Ker ima trifluorometanom manj veznih mest in šibkejše interakcije, je najverjetneje slabše topilo kot prej omenjeni.

Primerjati freone s CO₂ je še težje, saj je težko natančno določiti kako močne so interakcije s freoni v resnici. V skladu z temi rezultati bi predpostavil, da sta etilvanilina bolj topna v CO₂ kot v freonih, ker ima CO₂ več veznih mest, in ker moč interakcije na različnih veznih mestih pri CO₂ pada počasneje kot pri freonih.

Po Knez s sodel. (2007) je bilo eksperimentalno določeno, da je *p*-etilvanilin boljše topen s CO₂ kot z CHF₃. *Orto* izomera ima bolj ali manj enako topnost v obeh topilih. Knez navaja, da je topnost z *orto* izomere z CHF₃ za dva reda velikosti večja kot s *para* izomero. Za tetrafluoroetan je bilo ugotovljeno, da je topnost z CO₂ večja z obema izomeroma, in da je *para* izomera bolj topna. Za heksafluoropropan je bilo ugotovljeno, da sta oba izomera v njem bolj topna kot z CO₂, in da je *para* izomer bolj topen (Knez, Škerget in Uzunalić, 2007).

⁴ Za propan ugotavljamo, da moč interakcij ne zaostaja bistveno za freoni. Med vsemi topili pa ima največ veznih mest, zato smo ga predlagali kot najboljše topilo.

Če primerjamo te ugotovitve z rezultati moje raziskave, opazimo nekaj razlik. V rezultatih te raziskave bistvena razlika v topnosti obeh izomerov z CHF₃, najdena v prej omenjeni raziskavi ni vidna. Neskladje je tudi ugotovitev, da je heksafluoropropan za obe izomeri etilvanilina boljše topilo kot tetrafluoroetan. Naši podatki kažejo, da je topnost skoraj enaka.

Do neskladij v rezultatih je morda prišlo zaradi metod, ki so bile uporabljene v izračunih; v našem primeru je bila uporabljena Hartree-Fock metoda in 6-31G(d) bazni set, ki sta relativno enostavna in hitra za izračun rezultatov. Slabost te metode je, da zanemari elektronsko korelacijo, dejstvo, da obstajajo med elektroni v atomu odbojne sile (Stinard, 2015). Uporaba bolj kompleksnih metod in baznih setov, zahteva več znanja in več časa. Drug razlog za neskladja v rezultatih je lahko dejstvo, da nismo upoštevali vseh možnih vezavnih mest in vseh možnih interakcij med molekulami.

Analiza optimalnih orientacije topil pokaže, da je pri obeh alkanih najbolj ugodna orientacija tista, kjer je vodik z več kot eno metilnih skupinah obrnjen proti elektronegativnemu elementu (kisiku). To si lahko razlagamo z veliko elektronsko gostoto na kisiku. Ta orientacija je morda bolj ugodna od ostalih dveh (glej Preglednico 3) ki sta bili upoštevani, saj je edina, pri kateri ni nobenega ogljikovega atoma obrnjenega direktno proti kisiku⁵.

Optimalna orientacija za freone je bila, ko so bili vodikovimi atomi obrnjenimi proti kisikovim na molekuli topljenca, ter s fluorovimi proti vodikovim na molekuli topljenca.

Če primerjamo *orto* in *para* etilvanilin, lahko ugotovimo, da ima že od začetka *para* etilvanilin več veznih mest. Pozicija 7 (ob strani CHO) zaradi pozicije OH skupine na *orto* položaju *orto* etilvanilina ni ugodna. Poleg tega, *para* izomer ima etoksi skupino obrnjeno vzdolž ravnine, je v celoti celotno simetričen v ravnini benzenovega obroča, medtem, ko ima *orto* izomer etoksi skupino obrnjeno navzdol in ni v ravnini (glej Slike 3,4). To pomeni, da ker je *para* izomer v ravnini simetričen, vezno mesto nad ravnino, med OH in etoksi skupinama (3,4) lahko štejemo dvakrat (pod in nad ravnino). Medtem ko pri *orto* izomeru tega ne moremo storiti, saj je pod ravnino etilni del etoksi skupine, zato je to mesto neugodno za večino topil.

Na osnovi rezultatov meritev lahko zaključimo, da je *p*-etilvanilin z vsemi topili bolj topen kot *o*-etilvanilin. Saj ima več veznih mest, razlike v moči interakcij pa so ali v korist *para* izomeru, ali pa je razlika zelo majhna.

⁵ Ogljikovi atomi so bolj elektronegativni kot vodikovi, zato ima večjo elektronsko gostoto, in se zaradi tega nekoliko odbija z kisikom

Termokemijski izračuni razlik med CTP in STP pogoji med obema izomeroma ne pokažejo večjih razlik. Vidimo, da so spremembe v entalpiji med CTP in STP pozitivne. Opazimo trend -večja kot je molekula topila, višja je vrednost razlike v entalpiji. To pomeni, da je potrebno dovajati več energije, da jih spravimo do CTP. To je lahko posledica gibanje molekul, ki je odvisno od velikosti in orientacije molekul v prostoru.

Sprememba v Gibbsovi prosti energiji je v večini primerov manjša od nič (spontane reakcije). Izjema je le heksafluoropropan, ki ima z obema izomeroma ΔG večji od nič. Zaključimo lahko, da se oba izomera etilvanilina s heksafluoropropanom slabše topita pri CTP. Tudi tetrafluoroetan ima vrednost ΔG blizu 0 (vendar še vedno negativno).

Podobno kot pri entalpijah, lahko tudi pri razliki v Gibbsovi prosti energiji opazimo da imajo večja topila bolj pozitivna vrednost ΔG . Vrednosti ΔG pa so pri freonih še višje kot pri ostalih topilih. Na tej osnovi bi lahko sklepali, da freoni niso najboljša topila za etilvanilin. Iz termokemijskih izračunov lahko zaključimo, da je da je tetrafluoroetan boljše topilo za obe izomeri etilvanilina, saj ima nižjo ΔG , ter lahko bolj zagotovo trdimo, da je CO₂ boljše topilo kot freoni.

Za v spremembah v entropiji ni večjih razlik; vse vrednosti so pozitivne, kar pomeni, da je sistem v CTP manj urejen. Spremembe med različnimi topili so verjetno tako majhne zato, ker je bilo preučevano vedno isto število molekul (2), zato entropija ne more biti različna.

6 ZAKLJUČEK

Namen te raziskave je bil ugotoviti katero od preučevanih topil je najboljše za superkritično ekstrakcijo dveh izomerov etilvanilina, *orto* in *para* etilvanilina. Raziskava je bila izvedena z pomočjo Gaussian 09 programskega paketa, s kvantno kemijskimi izračuni. Raziskovali smo moč interakcij med etilvanilinom in molekulami topila ter število veznih mest, ki jih ima izbrano topilo. V zadnjem delu smo za najboljše kombinacije izvedli še termokemijsko analizo pri standardnih in superkritičnih pogojih.

Rezultati kažejo, da je najboljše topilo za obe izomeri etilvanilina propan; ima najmočnejšo privlačno silo ter veliko različnih veznih mest. Najslabši topili sta SF₆ in izobutan, saj je njuna interakcija s topljencem šibka.

Rezultati za topnost s halogeniranimi alkani so vprašljivi in se ne ujemajo z eksperimentalnimi podatki iz literature.

Topnost etilvanilina s CO₂ je manjša kot topnost s propanom, vendar večja kot s halogeniranimi alkani. Iz termokemijskih izračunov vidimo, da se z velikostjo topila povečuje tudi sprememba entalpije med kompleksom pod kritičnimi pogoji in kompleksom v standardnih pogojih. Sprememba proste Gibbsove energije ostaja negativna, vendar z naraščanjem velikosti topil postaja vedno bolj pozitivna, še posebej pri halogeniranih alkanih.

Sprememba v entropiji se z različnimi topili ne spreminja veliko, kar je predvsem posledica majhnega števila molekul, ki so bile vključene v opazovani sistem. Med obema položajnama izomeroma etilvanilina v termokemijskih izračunih ni večje razlike. Iz rezultatov termokemije lahko zaključimo, da freoni niso najbolj primerni topila za etilvanilin.

Za potrditev dobljenih rezultatov, bi morali izračune ponoviti še z drugimi metodami in baznimi seti, ter upoštevati dodatne lege pri halogeniranih alkanih.

Glede na vse, menim, da je bila raziskava uspešna. V teku te raziskave sem se naučil veliko novega, zato to zagotovo ni bila moja zadnja raziskava na tem področju.

DRUŽBENA ODGOVORNOST

Računalniške simulacije, ki so danes na voljo, so velikokrat izjemno dober približek realnih sistemov. Vendar z njimi (neposredno) ne trošimo materialov in lahko veliko prihranimo pri času, ki ga eksperimentator porabi za raziskavo, saj se lahko za praktičen odločimo šele v primeru, ko vsi izračuni pokažejo, da je to smiselno. Zato menim, da je to področje kemije tisto, ki resnično veliko prispeva k bolj racionalni uporabi naravnih virov ter premišljenemu načrtovanju dela. V tem kontekstu je zagotovo družbeno odgovorno.

7 BIBLIOGRAFIJA

- Abbott, A. P.; Eardley, C. A.; Tooth, R. Relative Permittivity Measurements of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC 134a), Pentafluoroethane (HFC 125), and Difluoromethane (HFC 32). *J. Chem. Eng. Data* 1999, 44 (1), 112–115. p. 113
- Brglez Mojzer, E. (2015). Računalniške Simulacije Direktne Alkilacije DNK z Akrilonitrilom.
- Budavari, S. (ed.). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 1996., p. 707
- Clayden, J.; Greeves, N., Warren, S., Wothers, P., (2001). *Organic Chemistry*. United States: Oxford University Press. ISBN 0-19-850346-6.
- Dean, J.A. *Handbook of Organic Chemistry*. New York, NY: McGraw-Hill Book Co., 1987., p. 588
- Fenaroli, G., Furia, T. and Bellanca, N. (1975). *CRC Fenaroli's handbook of flavor ingredients*. Volume 2. Cleveland: CRC Press. p. 196
- Feynman R. P., “Simulating physics with computers,” *International journal of theoretical physics*, vol. 21, no. 6, pp. 467–488, 1982.
- Freiberger, M. (2012). *Schrödinger's equation — what does it mean?*. [online] Plus.maths.org. Available at: <https://plus.maths.org/content/schrodingers-equation-what-does-it-mean> [Accessed 30 Jan. 2016].
- Freiberger, M. (2012). *Schrödinger's equation — what is it?*. [online] Plus.maths.org. Available at: <https://plus.maths.org/content/schrodinger-1> [Accessed 30 Jan. 2016].
- Gaussian.com, (2013). *Input Overview*. [online] Available at: http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/m_input.htm [Accessed 4 Feb. 2016].
- Hagan, E.C., Hansen, W.H., Fitzhugh, O.G., Jenner, P.M., Jones, W.I., Taylor, J.M., Long, E.L., Nelson, A.A. & brouwer, J.B. (1967). Food flavourings and compounds of related structure. II. Subacute and chronic toxicity. *Fd Cosmet.Toxicol.*, 5, 141-157.
- Hehre, W., Ditchfield, R. and Pople, J. (1972). Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5), p.2257.
- Hodošček, M. (2011). VRANA project description. [online] Cmm.ki.si. Available at: <http://www.cmm.ki.si/vrana/> [Accessed 4 Feb. 2016].
- Kamat, S. V.; Iwaskewycz, B.; Beckman, E. J.; Russell, A. J. Biocatalytic synthesis of acrylates in supercritical fluids: tuning enzyme activity by changing pressure. *P. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1993, 90 (7), 2940–2944. p 2941
- Knez, Ž., Škerget, M. and Uzunalić, A. (2007). Phase equilibria of vanillins in compressed gases. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(2), pp.237-248.

- Leitner, W. (2000). Green chemistry: Designed to dissolve. *Nature*, 405(6783), pp.129-130.
- Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics 88TH Edition 2007-2008. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL 2007, p. 6-44
- McHugh, M. and Krukonis, V. (1994). *Supercritical fluid extraction*. Boston: Butterworth-Heinemann.
- O'Neil, M.J. (ed.). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 13th Edition, Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2001., p. 1600
- Perrut, M. (n.d.). What is a Supercritical Fluid ?.
- Pople, J. (1998). *Nobel Lecture: Quantum Chemical Models*. [online] Available at: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/pople-lecture.pdf [Accessed 30 Jan. 2016].
- Reuter, K.; Rosenzweig, S.; Franck, E. U. The static dielectric constant of CH₃F and CHF₃ to 468 K and 2000 bar. *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* 1989, 156 (1), 294–302. p 299-300
- Riddick, J.A., W.B. Bunger, Sakano T.K. *Techniques of Chemistry* 4th ed., Volume II. Organic Solvents. New York, NY: John Wiley and Sons., 1985., p. 80
- Standard, J. (2015). *Electron Correlation and Molecular Orbital Methods*. [online] Available at: <http://chemistry.illinoisstate.edu/standard/che38037/handouts/380.37corrmethods.pdf> [Accessed 4 Feb. 2016].
- Strasburger, F E., Noll, H. Schenck, A.F.W. Schimper (Eds.) "Lehrbuch der Botanik", 32. Edit., p. 902, G. Fischer Verlag (1983)
- Tillner-Roth, R. and Baehr, H. (1994). An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) for Temperatures from 170 K to 455 K and Pressures up to 70 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23(5), p.659.
- Vencelj, M. Mala šola topologije (1998). *Presek. Letnik* 25, št. 1. Str. 1-6.
- Zhang, H., Sato, H. and Watanabe, K. (1995). Vapor Pressure Measurements of 1,1,1,2,3,3-Hexafluoropropane from 300 to 410 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 40(6), pp.1281-1284.