

مروری بر معرفی، خصوصیات و کاربردهای حلال‌های اوتکتیک عمیق

شهربانو سرائی و فاطمه موسوی بایگی

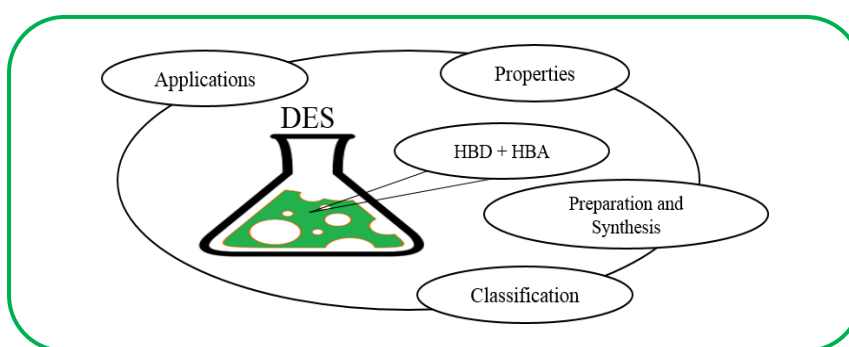
ایران، خراسان رضوی، مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی، کدپستی ۹۱۷۷۹۴۸۹۷۴

تاریخ پذیرش: ۳۰ دی، ۱۴۰۲

تاریخ دریافت: ۵ آذر، ۱۴۰۲

چکیده: با توجه به خصوصیات منحصر به فرد و کاربردهای گسترده، دسترسی به بینشی عمیق بر روی خصوصیات حلال‌های اوتکتیک عمیق (DES)، مکانیسم عمل و رفتار آن‌ها بیش از پیش احساس می‌شود. در این مطالعه، با در نظر گرفتن روش‌های مطالعاتی مختلف شامل رویکردهای تجربی و نظری شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کلاسیکی (MD) به بررسی میزان ضریب نفوذ (D) هر یک از اجزا و چگالی DES‌های مبتنی بر پذیرنده (HBA) و دهنده پیوند هیدروژنی (HBD) پرداخته می‌شود. با تمرکز بر مجموعه‌ای از مطالعات، اثرات ناشی از تغییر جزء HBD، دما، برهم‌کنش‌های مرتبط با تشکیل پیوند هیدروژنی (HB) و اثر حضور آب در مجاورت DES‌ها بر خصوصیات دینامیکی و چگالی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. عوامل مختلفی که مهم‌ترین آن‌ها عوامل ساختاری اجزای DES می‌باشد، می‌توانند بسیاری از خواص فیزیکوشیمیایی و انتقالی این حلال‌ها را دستخوش تغییر نمایند. در این راستا، عواملی چون دما، نسبت مولی اجزا و نحوه تشکیل HB میان HBD و HBA نقش مهمی در تعیین خواص حلال ایفا می‌کنند. DES‌ها به‌عنوان سیستم‌های اوتکتیک عمیق ایمن و سازگار با محیط زیست در زمینه‌های مختلفی چون بهداشت منابع آب، پزشکی و صنعت کاربرد گسترده‌ای دارند و مورد توجه محققان هستند. به‌طور عمده، خواص حاکم بر DES‌ها، کاربرد و نحوه عمل این حلال‌ها را در مواجهه با ترکیبات دیگر و فرایندهای مختلف کنترل می‌کنند. با توجه به حقیقت این امر و تأثیر به‌سزای خواص سیستم‌های اوتکتیک عمیق بر مکانیسم عمل آن‌ها، شناخت خصوصیات و جنبه‌های مختلف عملکرد این سیستم‌ها می‌تواند با چشم‌اندازهای مثبتی همراه باشد و در جهت ارتقای کاربرد این حلال‌ها گامی بزرگ برداشت.

کلید واژه: چگالی، حلال اوتکتیک عمیق، دسته‌بندی، ضریب نفوذ، کاربرد



۱- مقدمه

ذوب پایین‌تر از هر یک از اجزا به تنهایی هستند، تعریف می‌شوند. حلال‌های اوتکتیک عمیق (DES) عمدتاً از دو جزء دهنده پیوند هیدروژنی (HBD) و پذیرنده پیوند هیدروژنی (HBA) تشکیل شده‌اند. HBD می‌تواند ترکیباتی چون کربوکسیلیک اسیدها، ترکیبات آمیدی و همچنین الکل‌ها باشد؛

اصطلاح اوتکتیک در اصل از کلمه‌ی یونانی به معنای آسان ذوب می‌باشد [۱ و ۲]. سیستم‌های اوتکتیک به‌عنوان ترکیبی از دو یا چند جزء در نسبت‌های ترکیبی خاص که دارای نقطه‌ی

این دسته از حلال‌ها، چشم‌اندازهای امیدوارکننده‌ای در حوزه‌ی کاربرد حلال‌ها ایجاد خواهد شد.

۱-۱- خصوصیات حلال‌های اوتکتیک عمیق

DESها دارای خصوصیات فیزیکوشیمیایی منحصربه‌فرد می‌باشند (به شکل ۱ مراجعه کنید). از جمله‌ی این خصوصیات می‌توان به کم هزینه و آسان بودن روش سنتز و کاربرد [۱۰-۱۲]، پایین بودن نقطه‌ی ذوب [۱] به دلیل تغییر در قدرت پیوندهای هیدروژنی موجود در ساختار نسبت به اجزای خالص، حضور ترکیبات با فراریت کم در ساختار، پایداری ساختار در دمای بالا، سمیت کم، فشار بخار ناچیز، قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی [۱۳] و قابلیت بازیافت در فرایندهای مختلف مانند خالص‌سازی و استخراج اشاره کرد. علاوه بر موارد ذکر شده، به دلیل استفاده از اجزای متنوع در ساختار این دسته از حلال‌ها می‌توان توانایی تنظیم و قابلیت طراحی ساختار را به خصوصیات منحصربه‌فرد اضافه نمود؛ به‌واسطه‌ی این خصلت می‌توان با توجه به هدف و کاربرد مورد نظر DES خاص را تهیه و به کار برد.

۱-۲- تفاوت‌های عمده میان حلال‌های اوتکتیک عمیق و مایعات یونی

این دسته از حلال‌های سبز می‌توانند جایگزین‌های مناسب و امیدوارکننده برای حلال‌های آبی، آلی و مایع یونی (IL) در بسیاری از فرایندهای شیمیایی باشند [۱۴-۱۷]. DESها برخی خصوصیات، مانند گرانروی، چگالی، نقطه‌ی ذوب و کشش سطحی ارتباط بسیار نزدیکی با ILها دارند [۷]. در هر حال ILها به مطالعات سم‌شناسی دقیقی نیاز دارند و به لحاظ میزان سمیت، تجزیه‌پذیری زیستی و پایداری ساختاری در برابر رطوبت در زمینه‌های مختلف کاربردی و صنعتی با محدودیت‌هایی مواجه هستند. همچنین ILها نسبت به DESها، با هزینه‌های بالای سنتز همراه هستند که دلیل آن مواد اولیه‌ی گران و مراحل آماده‌سازی و خالص‌سازی طولانی است [۱۸]. برخی از محدودیت‌هایی که ILها با آن مواجه هستند در مقایسه با DESها به‌طور خلاصه در شکل ۱ گردآوری شده است.

حلال‌های اوتکتیک عمیق گاهی با مایعات یونی اشتباه گرفته می‌شوند و در برخی موارد بیان می‌شود که این دو نوع

براساس بررسی‌های صورت گرفته بر اجزای حلال، مشخص شده است، HBA می‌تواند شامل انواع نمک‌های آمونیوم چهارتایی باشد و نقش بسیار مهمی در تشکیل کمپلکس میان HBD و گونه‌ی آنیونی ایفا کند [۳-۶]. سایر ترکیبات مانند بتائین، لوریک اسید و یا دکانوئیک اسید نیز می‌توانند به‌عنوان HBA در حلال مورد استفاده قرار گیرند.

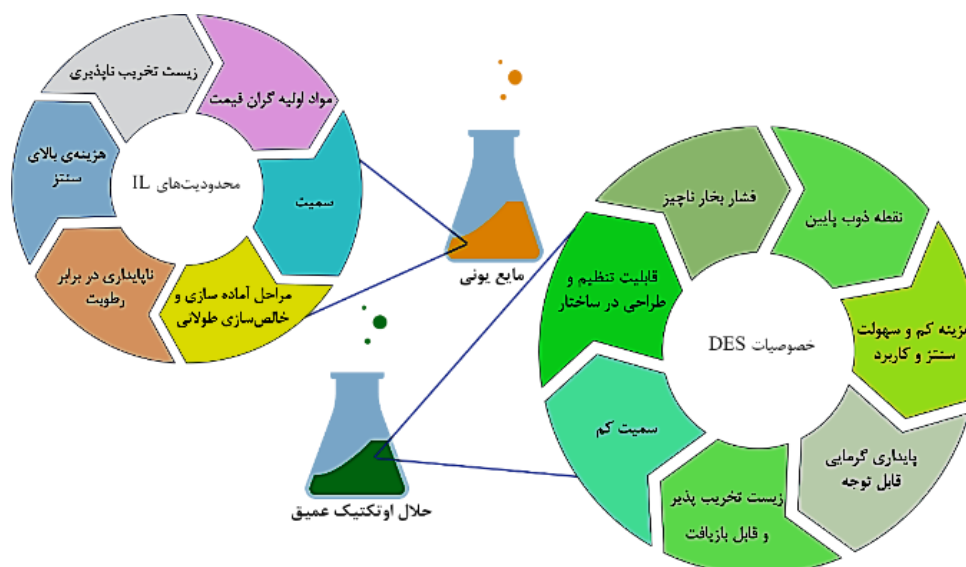
جزء HBD مانند یک عامل ارتباط‌دهنده با آنیون برهم‌کنش داشته و سبب کاهش ارتباط جفتی میان آنیون و کاتیون موجود در DES می‌شود [۷]. HBD می‌تواند هر یک از ترکیباتی چون آمینواسیدها (آلانین، سرین، پرولین و گلوتامیک اسید)، قندها (گلوکز، فروکتوز، زایلوز، ساکارز و لاکتوز)، الکل‌ها (زایلیتول، سوربیتول و اتیلن گلیکول)، آمیدها، آمین‌ها و یا کربوکسیلیک اسیدها باشد [۸ و ۹]. تعاملات و ارتباطات جفتی میان اجزای دهنده و پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی DES، کاهش نقطه‌ی ذوب در این دسته از حلال‌های سبز را قابل تفسیر می‌کند. تعاملات میان اجزای تشکیل‌دهنده در حلال‌های اوتکتیک عمیق از طریق برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی (HB) پیش می‌رود و در سیستم برقرار است [۷]. روند تشکیل شبکه‌ی پیوند هیدروژنی و تعاملات میان اجزای حلال به‌نوعی به‌کمک نقاط ذوب و اوتکتیک این حلال‌ها قابل پیش‌بینی است.

نقطه‌ی اوتکتیک در DESها بسیار حائز اهمیت است. زیرا به‌واسطه‌ی این خاصیت فیزیکی در رویکردهای مرتبط با بررسی نمودارهای فاز این گونه از سیستم‌ها، محدوده‌ی ترکیبی مجاز در دمای معین، با توجه به هدف و کاربرد مشخص از حلال تعیین می‌گردد. جزئیات ساختاری و حضور گروه‌های عاملی در ساختار پیش‌سازها می‌تواند خصوصیات چگونگی نفوذپذیری مولکولی و یا ضریب نفوذ (D)، انتقال جرم، انرژی حلال‌پوشی، چگالی و گرانروی حلال را تحت تأثیر قرار دهد. عملکرد مناسب این دسته از حلال‌ها مستلزم بینش و دانش عمیق، در رابطه با پیش‌سازها و یا اجزای تشکیل‌دهنده‌ی آن‌ها می‌باشد.

در این مقاله تلاش بر آن است که با در نظر گرفتن ترکیبی از رویکردهای نظری و تجربی برای مطالعه‌ی سیستم‌های اوتکتیک عمیق، به بررسی برخی خواص دینامیکی و فیزیکوشیمیایی این حلال‌های سبز پرداخته شود. در ادامه با ارائه‌ی یکسری از اطلاعات اثرگذار بر ویژگی‌ها و خواص DESها و مروری بر مطالعات انجام شده برای تعیین برخی خصوصیات

که دارای منشأ طبیعی می‌باشند و با یکدیگر متفاوت هستند [۹]؛ ماهیت ترکیبات اولیه و سازنده‌ی هر یک از حلال‌ها و روش‌های مورد استفاده برای تشکیل این حلال‌ها، دو دلیل ذکر شده توسط ایشان می‌باشد.

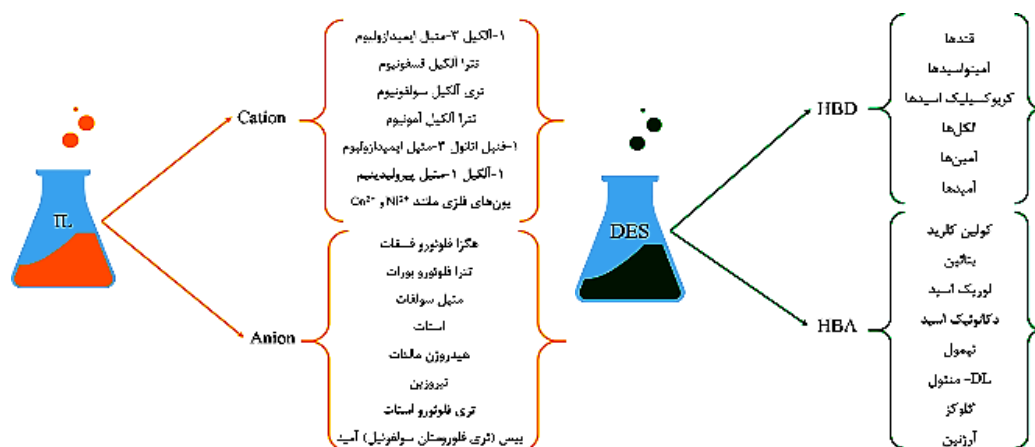
حلال می‌توانند در فرایندهای مختلف جایگزین یکدیگر باشند [۹ و ۱۹]. براساس مطالعات صورت گرفته بر جنبه‌های کلی DES‌ها توسط لومبا و همکاران، دو دلیل عمده ارائه کردند تا نشان دهند DES‌ها رقبای IL‌ها از آن جهت به‌شمار می‌روند



شکل ۱: ویژگی‌های DES و برخی محدودیت‌های IL

DES‌ها براساس ماهیت و ارتباطات میان HBA و HBD در ساختار خود برهم‌کنش‌های HB قوی را نشان می‌دهند [۹]. شکل ۲ نمایشی از اجزای تشکیل‌دهنده‌ی DES‌ها و IL‌ها همراه با لیستی کوتاه از ترکیباتی است که می‌توانند در تشکیل هر یک از حلال‌ها مورد استفاده قرار گیرند [۹ و ۲۰].

علاوه بر موارد ذکر شده در هر دو نوع حلال، ماهیت اجزای تشکیل‌دهنده‌ی IL و DES رفتار این دسته از حلال‌ها را تعیین می‌کند. بنابراین به‌دلیل تفاوت در ماهیت اجزای تشکیل‌دهنده، دو حلال می‌توانند رفتار برهم‌کنشی متفاوتی داشته باشند. برای مثال، IL‌ها تحت تأثیر تعاملات یونی هستند در حالی که



شکل ۲: اجزای تشکیل‌دهنده‌ی IL و DES و مثال‌هایی از ترکیبات مورد استفاده در ساختار هر یک

کم هزینه و ایمن است و به تولید کمترین محصولات جانبی منجر می‌شود، به همین دلیل نیز کمترین خطر را برای محیط زیست به همراه دارد. مواد اولیه برای تهیه‌ی DES ارزان هستند و به‌طور گسترده در دسترس می‌باشند [۱]. از دیگر نکات مثبت در رابطه با سنتز و تهیه‌ی DES این است که آماده‌سازی نیاز به مراحل خالص‌سازی خاص ندارد و اغلب روش‌ها ساده بوده و بدون نیاز به حلال‌های آلی و فرار صورت می‌پذیرند.

۴-۱- کاربرد حلال‌های اوتکتیک عمیق

با توجه به این‌که DES می‌تواند طیف وسیعی از ترکیبات را در ساختار خود شامل شوند، در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از کاربردهای مورد توجه و مهم این حلال‌ها حذف ریزآلاینده‌های ناشی از ترکیبات دارویی از دسته‌ی آنتی‌بیوتیک‌ها در منابع آبی است. علاوه بر آن، DES‌ها در حوزه‌ی پزشکی، داروسازی و درمان بسیار خوش درخشیده‌اند [۱، ۳۰-۳۲].

ترکیبات دارویی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها در حلال‌های آبی حلالیت بسیار ناچیزی دارند، این امر موجب می‌شود تا بازدهی درمانی دارو در بدن فرد بیمار کاهش یابد. DES‌ها به‌عنوان سیستم‌های تحویل دارو مورد استفاده قرار می‌گیرند و در حل چالش‌های مرتبط با حلالیت ترکیبات دارویی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها در حلال‌های معمول مانند آب، به‌خوبی عمل می‌کنند. از آمیختن DES‌ها با برخی ترکیبات دارویی، حلال‌هایی با خصوصیات درمانی حاصل می‌شوند. همچنین برخی از DES‌ها به تنهایی می‌توانند در غالب یک عامل ضدباکتری، ضدویروس و یا حتی ضدسرطان فعالیت داشته و نقش سازنده‌ای در حوزه‌ی درمان ایفا کنند و در درمان بسیاری از بیماری‌ها مورد استفاده قرار گیرند [۱].

از دیگر کاربردهای این دسته از حلال‌های سبز می‌توان به استفاده از آن‌ها در فرایندهای خالص‌سازی، جداسازی و استخراج بسیاری از ضایعات شیمیایی که سالانه در جهان تولید می‌شوند و میزان این ضایعات هم‌چنان در حال افزایش است، اشاره نمود [۳۳]. ضایعات و زباله‌های خطرناک به‌طور عمده هنگام تولید فراورده‌های نفتی و همچنین تولید مواد مورد استفاده در کشاورزی مانند سموم دفع آفات و کودها وارد محیط زیست می‌شوند. محصولات پرکاربرد و معمول مانند لوازم آرایشی، باتری‌ها، ترکیبات پاک‌کننده، داروها و رنگ‌ها از جمله

هر یک از انواع DES‌ها با توجه به ترکیبات اولیه در ساختار و خصوصیات فیزیکوشیمیایی، با یکدیگر متفاوت هستند و این عوامل سبب شده هر یک در زمینه‌های خاصی از علوم مورد استفاده قرار گیرند. در ادامه به شرح انواع و کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف پرداخته می‌شود.

۳-۱- روش‌های تهیه و سنتز حلال‌های اوتکتیک عمیق

سنتز و تهیه DES‌ها به روش‌های مختلفی امکان‌پذیر است که از جمله‌ی این روش‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱. روش گرمایش [۴، ۲۱ و ۲۲] متداول‌ترین روش برای سنتز DES‌ها به‌شمار می‌رود [۱، ۲۳ و ۲۴]. در این روش مواد اولیه‌ی DES تا دمای ۶۰ الی ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده می‌شوند و طی هم‌زدن مداوم با هم‌زن مغناطیسی، اجزا با یکدیگر مخلوط شده و مایع همگن حاصل می‌گردد. این روش برای DES‌های حاوی جزء HBD کربوکسیلیک اسید و HBA کولین کلرید (ChCl) مناسب نمی‌باشد؛ زیرا در طی فرایند تهیه، ترکیب استری به‌عنوان محصول جانبی از برهم‌کنش میان جزء اسیدی و HBA به‌دست می‌آید.

۲. روش آسیاب تا حد زیادی در تهیه‌ی DES‌ها برای اهداف دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴] و مبتنی بر مخلوط کردن دو جزء از حلال مورد نظر می‌باشد و سپس اجزا در یک هاون در دمای اتاق تا تشکیل مایع همگن، کوبیده و آسیاب می‌شوند [۱، ۵ و ۱۴].

۳. در روش تبخیر اجزا در آب حل شده سپس توسط یک تبخیرکننده در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد تبخیر می‌شوند و مایع باقی‌مانده را با ترکیب ژل سیلیکا در خشک‌کن قرار می‌دهند تا به جرم ثابت برسد [۲۵].

۴. در روش خشک کردن انجمادی [۲۵-۲۷] مقادیر معینی از هر جزء در یک لوله‌ی مخروطی وزن می‌شوند. سپس مخلوط حاصل در آب حل شده و سانتیفریوژ می‌شود. مخلوط به‌دست آمده به‌وسیله‌ی خشک‌کن انجمادی، به‌مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۰- درجه سانتی‌گراد خنک می‌شود. آب موجود در مخلوط پس از ۱۸ ساعت لیوفیلیزاسیون جدا می‌شود.

به‌طور کلی، آماده‌سازی DES‌ها بسته به ترکیبات اولیه در مدت زمان کوتاه بین ۳۰ دقیقه تا ۶ ساعت طول می‌کشد [۱، ۲۸ و ۲۹]. این امر نشان‌دهنده‌ی آسان و سریع بودن روش‌های سنتز و تهیه‌ی DES‌ها نسبت به IL‌ها می‌باشد. سنتز DES‌ها

واکنش در مقایسه با محیط‌های آبی و یا حلال‌های آلی مناسب‌تر است [۴۴ و ۴۵].

علاوه بر این که DESها به‌عنوان جایگزین‌های سبزتر نسبت به ILها، در زمینه‌ی زیست کاتالیست‌ها، سنجش‌های زیستی و واکنش‌های آنزیمی مورد توجه هستند [۹، ۴۶ و ۴۷]، این حلال‌ها به‌عنوان جایگزینی برای امولسیون‌ها در فرایند تبلور، جداسازی و خالص‌سازی مخلوط‌های گوناگون [۴۳ و ۴۸] و هم‌چنین در صنعت داروسازی به‌عنوان ترکیبات کمکی برای افزایش حلالیت ترکیبات دارویی آب‌گریز [۳۱-۴۹] و یا به‌عنوان سیستم‌های تحویل دارو به ویژه از طریق پوست مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴۳ و ۴۸]. همه‌ی این موارد نشان‌دهنده‌ی کاربرد گسترده‌ی DESها در حوزه‌ی درمان، دارویی و پزشکی می‌باشد. حضور این حلال‌ها باعث ایجاد تحولات عظیم در زمینه‌های مختلف علمی شده است.

۱-۵- طبقه‌بندی حلال‌های اوتکتیک عمیق

DESها با توجه به اجزای سازنده، دارای خواص منحصر به فرد بوده و در زمینه‌های مختلف، با توجه به هدف و کاربرد مورد نظر، مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌طور کلی DESها به چهار گروه اصلی حلال اوتکتیک عمیق مشتق شده (DESD)، حلال اوتکتیک عمیق درمانی (THEDES)، حلال اوتکتیک عمیق مبتنی بر پلیمر و حلال اوتکتیک عمیق طبیعی (NADES) تقسیم‌بندی می‌شوند.

برای طبقه‌بندی DESها، مبنای دیگری نیز وجود دارد. از جمله‌ی این طبقه‌بندی‌ها می‌توان به دسته‌بندی براساس نوع ترکیب HBD و یا HBA اشاره کرد. حلال‌های اوتکتیک عمیق نوع I دارای جزء HBA حاوی کاتیون آمونیوم چهارتایی با کلرید فلزی (به عنوان مثال با جزء فلزی، Zn، Ga، Al، Fe و Sn) می‌باشند [۱۲]. حلال‌های اوتکتیک عمیق نوع II ترکیبی از نمک آمونیوم چهارتایی با هالیدهای فلزی هیدراته (فلزاتی مانند Cr، Co، Cu، Fe و Ni) هستند [۱۲]. حلال‌های اوتکتیک عمیق نوع III اغلب در ساختار خود کاتیون کولین به‌عنوان نمک آمونیومی چهارتایی (کاتیون) را دارند. HBD در آن‌ها می‌تواند ترکیباتی چون اوره، گلیسرول، اتیلن گلیکول، مالونیک اسید (Mal) باشد [۱۲]. حلال‌های اوتکتیک عمیق نوع IV از ترکیب HBD و HBA که اغلب حاوی کاتیون و کلرید فلزی (به‌طور عمده فلزات واسطه) هستند، حاصل

موادی هستند که سبب تولید ضایعات در محیط پیرامون بشر می‌شوند [۳۳]. حذف این ترکیبات به کمک DESها، با توجه به مزایای کاربرد و خصوصیات فیزیکوشیمیایی ویژه‌ی این حلال‌ها نسبت به سایر حلال‌های شناخته شده‌ی آلی و یا ILها، با کمترین هزینه و میزان سمیت، روشی منطقی و سازگار (ایمن) با محیط زیست در نظر گرفته شود.

تا کنون روش‌های جدیدی برای جذب و حذف انواع ترکیب آلی فرار (VOC) از جو مطرح شده است. VOCها، مولکول‌های آلی کوچک با فشار بخار بالا هستند و باعث آلودگی هوا می‌شوند [۳۴]. فناوری‌های مبتنی بر اکسندادهای گرمایی، جداسازهای زیستی و هواکش‌های مکانیکی از جمله روش‌های موفق در حذف VOCها می‌باشند [۳۴-۳۷]. برخی از فناوری‌ها در حذف VOCها با مشکلاتی همراه هستند. از جمله‌ی این مشکلات می‌توان به تولید محصولات جانبی مضر که به نوبه‌ی خود می‌تواند سبب ایجاد مشکلات زیست تخریب‌پذیری شود، اشاره نمود [۳۸، ۳۹ و ۳۹].

حذف VOCها به کمک حلال‌های آبی و ILها از دیگر روش‌های ساده و در عین حال مؤثر به‌شمار می‌رود [۴۰] که با محدودیت‌های مختلفی مواجه است. از جمله محدودیت‌ها در زمینه‌ی حذف VOC به کمک حلال‌های آبی و ILها می‌توان به این موارد اشاره کرد که از حلال‌های آبی تنها برای جذب VOCهای قطبی می‌توان استفاده نمود و هم‌چنین به کار بردن ILها به دلیل سنتز گران، طاقت فرسا و هم‌چنین سرطان‌زا بودن برخی از این مایعات خیلی مقرون به صرفه و ایمن نمی‌باشد [۴۱، ۴۲ و ۴۳]. بنابراین DESها با قابلیت طراحی و تنظیم ساختاری و مهم‌تر از آن، فشار بخار ناچیز می‌توانند با قدرت انحلال قابل توجه در حذف و یا جذب طیف وسیعی از VOCها ایفای نقش نمایند و به‌عنوان جایگزینی با قابلیت دسترسی آسان، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست در مقایسه با حلال‌های ذکر شده در زمینه‌ی کاهش آلودگی هوا مطرح باشند.

موارد استفاده و کاربرد DESها بسیار گسترده است. این حلال‌ها می‌توانند به‌عنوان سوبسترا یا بستر برای انجام واکنش‌های آنزیمی مورد استفاده قرار گیرند [۴۳]. اولین پژوهش‌های صورت گرفته بر مخلوط‌های اوتکتیک عمیق توسط گیل و همکاران نشان داد، آنزیم‌ها در حضور مخلوط‌های اوتکتیک عمیق قادر به حفظ فعالیت خود بوده و شرایط انجام

زیست محیطی، ایمن و سازگار هستند و می‌توانند در حوزه‌های کاربردی و زمینه‌های مختلف علوم و صنعت بیشتر مورد توجه قرار گیرند. پس آگاهی و کسب بینش در ارتباط با خواص دینامیکی و فیزیکوشیمیایی این حلال‌ها که می‌تواند کاربردها را تحت تأثیر قرار دهد، رویکردی مهم و جالب است.

۲- مروری بر پژوهش‌های انجام شده در راستای معرفی و بررسی خصوصیات DES‌ها

تعداد بسیاری مقاله و سند مرتبط با تحقیقات صورت گرفته برای ایجاد رویکردی مقایسه‌ای با موضوع پژوهش پیش‌رو مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است و مشخص شده DES‌ها توانایی قابل قبولی در زمینه‌های مختلف بهداشتی، پزشکی و صنعت دارند. هدف تعیین شده در پژوهش حاضر، مطالعه‌ی خواص دینامیکی و فیزیکوشیمیایی DES‌ها و همچنین عوامل اثرگذار بر این خواص است؛ در این راستا بررسی جامعی بر پیشینه‌ی تحقیقات صورت گرفته جهت معرفی و شناخت خصوصیات DES‌ها و تحلیلی از رفتار این حلال‌ها ارائه می‌گردد.

حلال‌های اوتکتیک عمیق برای اولین بار توسط ابوت و همکارانش در سال ۲۰۰۱ معرفی شدند [۷۱]. نقطه‌ی ذوب حلال‌های حاوی جزء HBA مبتنی بر نمک‌های آمونیوم چهارتایی و کلریدهای فلزی به‌صورت MCl_2 ($M = Zn, Sn$) در مقایسه با پیش‌سازها کاهش قابل توجه نشان می‌دهد [۷۱]. در طی این پژوهش با رویکرد تجربی و تمرکز بر رفتار DES‌های مبتنی بر اسید، کاربرد این حلال‌ها در حوزه‌ی صنعت مورد توجه قرار گرفته است. معرفی اولیه‌ی این حلال‌های سبز درست زمانی صورت گرفت که IL‌ها نواقصی در رابطه با میزان سمیت و پایداری ساختاری در برابر رطوبت و تجزیه‌پذیری زیستی در حوزه‌های کاربرد و صنعت از خود نشان دادند. این دانشمندان اظهار داشتند DES‌ها را باید زیر مجموعه‌ی IL‌ها معرفی نمود. معرفی کامل اصطلاح DES به عنوان دسته‌ی جدیدی از حلال‌های سبز براساس سیستم‌های اوتکتیک و جایگزین بالقوه برای IL‌ها، در سال ۲۰۰۳ انجام شد [۷۲]. خصوصیات منحصربه‌فرد DES مبتنی بر کولین کلرید و اوره با تمرکز بر میزان کاهش نقطه‌ی ذوب و ارتباط این خاصیت فیزیکی با برهم‌کنش HBD-آنیون در این حلال‌ها، توسط محققین مورد توجه بوده است [۷۲]. انرژی شبکه‌ی HBD به برهم‌کنش

می‌شوند [۵، ۱۲ و ۵۳]. حلال‌های سبز مورد مطالعه (نوع I الی IV) از جمله DES‌هایی هستند که فراریت و میزان سمیت کمی دارند و بسیار سازگار با محیط زیست می‌باشند [۵۴]. حلال‌های اوتکتیک عمیق نوع V، DES‌های غیریونی و دسته‌ی جدیدی از حلال‌های سبز به‌شمار می‌روند که اغلب آب‌گریز بوده و کاهش شدید نقطه‌ی ذوب را نسبت به سایر DES‌ها نشان می‌دهند. DES‌های نوع V دارای گرانش پایین هستند و به‌عنوان محیط‌های امیدوارکننده در نقش حلال و استخراج ترکیبات آلی و فلزی معرفی می‌شوند؛ همچنین قابلیت جای دادن ترکیبات مشتق زیستی در بطن خود را دارند [۵۵-۵۹]. حلال اوتکتیک عمیق غیریونی تیمول: منتول با نسبت مولی (۱: ۱) نمونه‌ای از این حلال‌ها می‌باشد که نقطه‌ی ذوب کمتر از ۲۱۳- درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد [۵۵، ۵۶ و ۶۰]. از منظر حلالیت در آب، DES‌ها به دو گروه تقسیم می‌شوند [۶۱]:

۱. DES‌هایی که به‌راحتی با آب قابل اختلاط هستند و تحت عنوان DES‌های آب‌دوست معرفی می‌شوند.
۲. DES‌های آب‌گریز که به‌دلیل غیرقابل اختلاط بودن این حلال‌ها با آب در جداسازی محصولات کم محلول و نامحلول در آب بسیار مورد توجه هستند [۶۲-۶۴]. تیمول، منتول، نمک‌های آمونیومی چهارتایی آب‌گریز، کربوکسیلیک اسیدها و الکل‌ها با زنجیره‌ی کربنی بلند از جمله پیش‌سازهای معمول و رایج در تهیه‌ی DES‌های آب‌گریز می‌باشند [۶۵-۶۷].

DES‌های آب‌گریز را می‌توان براساس ماهیت یونی HBA به DES‌های آب‌گریز یونی و غیریونی طبقه‌بندی کرد [۶۸ و ۶۹]. نمک‌های آمونیوم چهارتایی در دسته DES‌های آب‌گریز یونی قرار می‌گیرند و معمولاً با الکل‌های دارای زنجیره‌های بلند، الکل‌های چرب، اسیدهای اشباع و اسیدهای غیراشباع ترکیب می‌شوند تا DES‌های آب‌گریز یونی را تشکیل دهند. لازم به ذکر است در نوع غیریونی این حلال‌ها، تمایز HBA و HBD از یکدیگر دشوار است. به‌طور کلی، ترکیبات مبتنی بر ترپنئوئید مانند DL-منتول، L-منتول و تیمول که با کربوکسیلیک اسیدها ترکیب می‌شوند، می‌توانند برای سنتز DES‌های آب-گریز غیریونی به‌کار گرفته شوند [۷۰].

در این پژوهش، تمرکز اصلی بر مرور و ارزیابی خواص دینامیکی و چگالی مجموعه‌ای از DES‌ها می‌باشد. این حلال‌های سبز به‌واسطه‌ی دارا بودن خواص ویژه، به لحاظ

DES قرار نمی‌گیرد. مطالعات انجام شده توسط علیزاده و همکاران [۷۳] علاوه بر بخش بررسی مرتبط با حلال خالص، دارای بخشی مجزا در رابطه با ارزیابی اثر ترکیب و HB می‌باشد و سامانه‌ی مورد مطالعه شامل حلال (HBA: HBD) در کنار آب با نسبت (۱:۲) است. بررسی وضعیت توسعه‌ی HB میان اجزای سامانه‌های مورد مطالعه و نتایج حاصل از آن نشان می‌دهد آب برای ارتباط با آنیون رقابت می‌کند. در حضور آب، انتقالات بار از آنیون و کولین به مولکول‌های آب صورت می‌گیرد. نتایج مرتبط با پژوهش صورت گرفته بر این موضوع تأکید داشته است که ترکیب جادویی در DES وجود ندارد و تنها خصوصیات ساختاری و شبکه‌ی HB می‌توانند کاهش نقطه‌ی ذوب به‌عنوان خصوصیت بارز DES‌ها را توضیح دهند. در ادامه پژوهش‌ها در راستای ترکیب DES‌ها و نوع مخلوط حاصل از اجزای تشکیل‌دهنده‌ی آن‌ها، پژوهشی توسط ژانگ و همکاران انجام شده است [۷۴] که در طی آن به بررسی چگالی، گرانی، تغییرات غلظت، تأثیر حضور آب و نسبت‌های مولی مختلف از حلال مبتنی بر کولین کلرید: اوره پرداخته شده است. اثرات هر یک از اجزای تشکیل‌دهنده‌ی حلال بر توسعه‌ی شبکه‌ی HB و خصوصیات فیزیکوشیمیایی آن مورد مطالعه و توجه قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان می‌دهند DES یک حلال یکنواخت و همگن از ترکیبات با نسبت‌های مولی مختلف است. برخی خواص و ویژگی‌های متمایز DES‌ها به نوع پیش‌سازها، وضعیت تشکیل و توسعه‌ی HB که ناشی از انتقالات بار میان اجزا می‌باشد، مرتبط است. بنابراین جنبه‌های ساختاری هر یک از اجزا و شبکه‌ی HB ایجاد شده در این سامانه‌های اوتکتیک از جمله موارد مهم در راستای شناخت DES‌ها به‌شمار می‌روند. این موارد مهم توسط چیب و همکاران مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند [۶۸]. آن‌ها جنبه‌های ساختاری هر یک از اجزای DES‌های رلین (اوره: ChCl)، اتالین (اتیلن گلیکول: ChCl) و همچنین توسعه‌ی شبکه‌ی HB که اثرات مرتبط با ساختار هر یک از پیش‌سازها را تعیین می‌کند، مورد توجه قرار دادند. نتایج نشان می‌دهد ارتباطات جفتی میان HBD-کولین، HBD-کلرید و کولین-کلرید در هر دو DES از طریق ایجاد ساختارهای حلقه‌ای ۵ و ۶ عضوی از طریق تعامل HBD به-عنوان لیگاند با کلرید در سامانه‌ها برقرار است. از طرف دیگر، انتقال بار از ChCl به HBD از طریق HB و برهم‌کنش‌های

HBD-آنیون و کاهش نقطه‌ی ذوب مشاهده شده ناشی از تأثیرات HBD در حلال مورد مطالعه به انتروپی اختلاط ارتباط داده شده است.

نگاه عمیق‌تر به معرفی این دسته از حلال‌های سبز، تعاملات بین ذره‌ای و خواص فیزیکوشیمیایی در مطالعه‌ی انجام شده توسط جهان‌بخش بناب و همکاران قابل توجه است [۱۳]. آنان به بررسی خواص ترمودینامیکی و دینامیکی حلال مبتنی بر ChCl و فنیل پروپیونیک اسید به‌کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کلاسیکی (MD) پرداختند. اثر دماهای مختلف (۲۹۳، ۳۲۱ و ۴۰۰ کلوین) در فشار ۰/۱ مگاپاسکال، بر خصوصیات و بررسی‌ها در زمینه‌ی انتقالات فازی از دیگر موضوعات مورد توجه در پژوهش ایشان است. تجزیه و تحلیل‌های مرتبط با روند تشکیل و توسعه‌ی شبکه‌ی HB میان HBA و HBD از جمله مباحث مهم در بررسی انواع خواص فیزیکوشیمیایی از جمله چگالی و هم‌چنین خصوصیات دینامیکی مانند ضریب نفوذ (D) می‌باشد. نتایج مرتبط با این مطالعه نشان می‌دهد در دمای اوتکتیک، دامنه‌ی تغییرات ضرایب نفوذ گونه‌های حلال کم و با افزایش دما گسترده می‌شود.

در راستای شناسایی دقیق اجزا، نوع عملکرد و نقش گونه‌های تشکیل‌دهنده‌ی DES‌ها نیز پژوهش‌های مختلفی انجام شده است. برای نمونه، علیزاده و همکاران [۷۳] به تحلیل ساختار میکروسکوپی و اجزای این دسته از حلال‌ها با نسبت‌های مولی مختلف اجزا به‌صورت دو یا چند جزئی و هم-چنین اهمیت حضور آب در سیستم‌های مبتنی بر ChCl و اتیلن گلیکول با دو نسبت (۱:۱) و (۱:۲) به‌کمک شبیه‌سازی‌های کوانتومی مبتنی بر روش‌های آغازین پرداخته‌اند. هدف آنان درک نقش ترکیب کولین کلرید و اتیلن گلیکول در حلال است. هم‌چنین از تابع توزیع شعاعی (RDF) برای تجزیه و تحلیل تعاملات و شبکه‌ی HB میان اجزای حلال استفاده شده و به‌دنبال آن تحلیل بار جزئی اتمی در کنار تجزیه و تحلیل ساختاری صورت گرفته است. انتقالات بار میان اجزا و آب از دیگر نکات مورد مطالعه در پژوهش مذکور است. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد ساختار هر یک از اجزای تشکیل‌دهنده‌ی حلال توسط شبکه‌های HB و جزء HBD کنترل می‌شود. تجزیه و تحلیل توزیع بار بین اجزای DES نیز این مورد را تأیید کرده است؛ انتقال بار بین کاتیون، آنیون و جزء HBD قابل توجه بوده و تحت تأثیر تغییرات ترکیب در

الکترواستاتیک انجام می‌شود.

مطالعات سم‌شناسی در کنار برخی خصوصیات مهم و شاخص DES‌ها از جمله گرانیروی، چگالی، قطبیت و میزان نفوذپذیری مولکولی از موضوعات مطرح در زمینه‌ی شناخت DES‌ها می‌باشد و از آن‌جا که این خصوصیات بر کاربرد و رفتار DES‌ها اثرگذار است، بسیاری از تحقیقات در راستای تعیین این خواص انجام شده‌اند؛ در ادامه به ذکر برخی از مطالعات صورت گرفته در این حوزه پرداخته می‌شود.

از موضوعات مهم در راستای بررسی خصوصیات DES و اثرات اجزای تشکیل‌دهنده‌ی این حلال‌ها، میزان سمیت می‌باشد. به دلیل منشأ طبیعی اکثر ترکیبات مورد استفاده در سنتز DES‌ها، این حلال‌ها غیرسمی بوده یا میزان سمیت بسیار کمی داشته و بی‌ضرر در نظر گرفته می‌شوند [۶۸ و ۷۵]. مشخصات سمیت DES‌ها به نوع اجزای تشکیل‌دهنده، تعامل و اثر هم‌افزایی که در مواجهه با ترکیب دیگر دارند و همچنین pH و نسبت مولی اجزای DES بستگی دارد [۶۸، ۷۵ و ۷۶]. در واقع، برهم‌کنش و تعاملات میان اجزای تشکیل‌دهنده‌ی حلال مانند اثرات هم‌افزا میان اجزای HBD و HBA می‌تواند بسیاری از خصوصیات فیزیکوشیمیایی منحصربه‌فرد این حلال‌های سبز را حین تشکیل، تحت تأثیر قرار دهد و حلال را دچار تغییر نماید. حال آن‌چه در میزان سمیت حلال‌های سبز مورد مطالعه نقش محوری دارد جزء HBA می‌باشد و به واسطه‌ی شناخت کامل از جزء مورد نظر و تدابیری در ارتباط با به‌کارگیری آن در حلال، می‌توان سمیت DES را کنترل نمود [۷۵ و ۱].

براساس پژوهش‌های صورت گرفته توسط هایان و همکاران بر روی DES‌های بر پایه‌ی فسفونیوم میزان سمیت DES‌ها به ترکیب، گرانیروی و غلظت این حلال‌ها وابسته است [۶۸، ۷۷ و ۷۸]. عامل دیگری که می‌تواند در کاهش میزان سمیت DES‌ها نقش مفید و مؤثری ایفا نماید، حضور آب می‌باشد. افزودن مقادیر کنترل شده از این ترکیب به DES‌ها علاوه بر کنترل گرانیروی، می‌تواند میزان سمیت این دسته از حلال‌ها را کاهش دهد [۷ و ۷۹].

طول زنجیره‌ی کربنی در ساختار جزء اسیدی DES و هم‌چنین pH مرتبط با این جزء می‌تواند بر میزان سمیت حلال اثرگذار باشد. شناسایی اثرات ناشی از این عوامل ساختاری بر میزان سمیت DES‌ها به‌واسطه‌ی پژوهشی که توسط ژائو و

همکاران انجام شده، صورت گرفته است [۸۰]. آن‌ها سمیت DES مبتنی بر کولین کلرید با اسیدهای آلی مختلف را بر روی یک سری از باکتری‌ها مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها نشان دادند این حلال‌ها سمیت فوق‌العاده پایین داشته و زیست تخریب‌پذیر می‌باشند.

در زمینه‌ی مطالعات انجام شده با تمرکز بر میزان سمیت DES‌ها، می‌توان به پژوهش انجام شده توسط رادوشویچ و همکاران اشاره نمود [۸۱]. آن‌ها میزان سمیت سه حلال DES مبتنی بر کولین کلرید و جزء HBD شامل گلوکز، گلیسرول (Gly) و اگزالیک اسید (OA) را بر روی نمونه‌های سلولی انسانی، گیاهی و جانوری تهیه شده در آزمایشگاه ارزیابی کردند. نتایج حاصل از پژوهش مذکور بر این موضوع اشاره دارد که کولین کلرید: گلوکز و ChCl: Gly دارای میزان سمیت کم بوده در حالی که DES حاوی ChCl: OA در نمونه‌های سلولی جانوری و انسان دارای میزان سمیت متوسط است و در ارتباط با نمونه‌ی سلول گیاهی هر سه DES غیرسمی بودند.

در راستای پژوهش رادوشویچ و همکارانش برای توضیحات تکمیلی در ارتباط با میزان سمیت که تحت تأثیر پیش‌سازهای DES می‌باشد، می‌توان به مطالعات ماتئوس و همکاران اشاره نمود [۸۲]. پژوهش آن‌ها بر روی سمیت DES‌ها نسبت به میکروارگانیسم‌ها تمرکز دارد و به معرفی کلی DES‌ها و روش‌های مورد استفاده برای ارزیابی سمیت میکروبی این حلال‌ها می‌پردازد. نتایج نشان داده است DES‌های مبتنی بر ChCl و اسیدهای آلی مختلف به‌عنوان HBD، سمیت کمی بیشتر از DES مبتنی بر ChCl و آمین‌ها، آمینواسیدها، الکل‌ها و قندها به‌عنوان HBD در ارتباط با میکروارگانیسم‌ها دارند. علت این امر چنین عنوان می‌شود که DES‌های مبتنی بر ChCl و آمین‌ها، آمینواسیدها، الکل‌ها و قندها منابع کربن یا نیتروژن برای باکتری‌ها بوده و باعث تسریع رشد این میکروارگانیسم‌ها می‌شوند. اما در صورت حضور HBD مبتنی بر اسیدهای آلی، pH محیط توسط DES تغییر کرده و در نهایت خواص متابولیکی مختل و رشد باکتری مهار می‌شود.

خواص رئولوژیکی از جمله گرانیروی یکی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی شاخص برای DES‌ها به‌شمار می‌رود. معمولاً DES‌ها گرانیروی نسبتاً بالایی (معمولاً بیشتر از ۱۰۰ mPa.s) در دمای اتاق از خود نشان می‌دهند که ناشی از تشکیل شبکه‌ی HB گسترده بین HBA و HBD است و می‌تواند کاربرد این

ساختار جزء اسیدی HBD در حلال‌ها بیان می‌کند DES حاوی دو گروه کربوکسیلیکی نسبت به DESهای حاوی گروه‌های کتونی و الکلی، قطبیت بیشتری دارند و این موضوع بر اثرگذاری پیش‌سازها بر خصوصیات حلال‌ها تأکید دارد. علاوه بر این گونه‌های یونی موجود در مخلوط نیز قطبیت DES را تعیین و کنترل می‌کنند و به دنبال آن افزایش زنجیره‌ی آلیفاتیک موجود در ساختار اسید آلی، قطبیت را با کاهش مواجه می‌سازد [۸۸].

پژوهش آشیش و همکاران نیز در ارتباط با تعیین قطبیت سامانه‌های اوتکتیک عمیق رلین، اتالین، مالین (ChCl:Mal) و گلیسیرین (ChCl:Gly) با استفاده از روش‌های تجربی طیف‌سنجی می‌باشد. با توجه به مقایسه و ارزیابی‌های صورت گرفته مشخص شد حضور گروه‌های الکلی در ساختار HBD حلال‌های اتالین و گلیسیرین، میزان قطبیت این حلال‌ها را افزایش می‌دهد. تمرکز بر اثر گروه‌های عاملی موجود در ساختار HBD بر میزان قطبیت حلال، اساس این پژوهش را شکل می‌دهد.

هدایت گرمایی به‌عنوان خصوصیت فیزیکی که میزان توانایی یک جزء یا یک ماده را در انتقال گرما با میزان سرعتی (به‌عنوان نمونه سرعت صوت) که این انتقال صورت می‌گیرد محک زده و توصیف می‌کند از جمله خصوصیات مهم و کاربردی در حوزه‌ی علوم به‌شمار می‌رود. این ویژگی با توجه به اهمیتی که در زمینه‌های مختلف مهندسی و صنعت دارد می‌تواند در ارتباط با DESها بسیار مورد توجه قرار گیرد [۸۹]. برای استفاده از هر سیالی در حوزه‌های مختلف کاربردی به‌عنوان عامل نگه‌دارنده و یا ذخیره‌کننده‌ی گرما، داشتن اطلاعاتی در مورد هدایت گرمایی آن سیال ضروری است. تشکیل DES از پیش‌سازهای آن یک فرایند گرماگیر است. در طی این فرایند اجزای تشکیل‌دهنده از حالت جامد (منظم) به حالت مایع (بی‌نظم) تغییر حالت می‌دهند و این امر منجر به ایجاد تغییرات انتروپی قابل توجه می‌شود [۸۳]. ویژگی‌های مهم و اصلی که DES را در حوزه علم مواد جذاب می‌کند، تطبیق‌پذیری، پایداری شیمیایی و گرمایی آن‌ها است [۹۰].

الهی و همکاران گزارش کردند [۹۱] با افزایش و تقویت خواص گرمایی نانوسیال نفت سفید-Al₂O₃، می‌توان از آن به‌عنوان یک عامل خنک‌کننده و کاهنده در موتور موشک نیمه‌برودی استفاده نمود. با توجه به اهمیت و ویژگی‌های

حلال‌ها را در زمینه‌های مختلف علوم و صنایع تحت تأثیر قرار دهد [۶۸]. گرانیروی بالا در نهایت منجر به تحرک و جابجایی کمتر گونه‌های آزاد در حلال می‌گردد [۸۳]. بنابراین مطالعه‌ی این خاصیت نیز می‌تواند در راستای شناخت DESها و اثری که بر تحرک و نفوذ گونه‌های تشکیل‌دهنده‌ی حلال در مواجهه با ترکیبات دیگر دارد، اطلاعات ارزشمندی در اختیار قرار دهد. در راستای مطالعات مرتبط با خصلت گرانیروی می‌توان به مطالعه‌ی چونیان و همکاران اشاره نمود [۸۴]. در این پژوهش که مجموعه‌ای از نتایج نظری و تجربی در رابطه با ILها و DESها در حضور آب مبنا قرار داده شده است؛ پژوهشگران با انجام مطالعات مکانیکی، مدل‌سازی ترمودینامیکی و آزمایش‌های پیشرفته، شش سیستم حاوی IL/DES-H₂O را ارزیابی کردند و نشان دادند گرانیروی DES به ساختار HBA و دما وابسته است. گرانیروی بیشتر با افزایش طول زنجیره‌ی ساختار تتراآلکیل آمونیوم به‌عنوان کاتیون و همچنین کاهش آن در صورت شاخه‌دار بودن زنجیره‌ی آلکیلی، از جمله نتایج مهم هستند. با افزایش دما، گرانیروی کاهش می‌یابد. این پژوهشگران بر اساس ارتباط گرانیروی DES با دما، در صورت استفاده از این حلال‌ها در زمینه‌ی استخراج، دماهای بالا را با در نظر گرفتن جنبه‌های عملیاتی پیشنهاد می‌دهند.

قطبیت نیز یکی دیگر از خواص مهم DESها و مورد توجه پژوهشگران می‌باشد که تحت تأثیر ترکیب و اجزای سازنده‌ی DES می‌باشد و در زمینه‌ی شناخت و کاربردهای مرتبط با حلال‌ها بسیار مهم به‌شمار می‌رود. در راستای تعیین میزان قطبیت این دسته از حلال‌ها که به‌صورت توانایی و ظرفیت حلال برای انحلال گونه‌های قطبی یا غیرقطبی معرفی می‌شود، می‌توان به پژوهش‌هایی که توسط فلوریندو و همکاران [۸۵] و [۸۶] و همچنین آشیش و همکاران [۸۷] انجام شده، اشاره نمود. فلوریندو و همکاران میزان قطبیت تعدادی از DESها حاوی HBA آب‌دوست (مانند ChCl) و یک HBD آبریز (تترابوتیل آمونیوم کلرید یا DL-منتول)، که با کربوکسیلیک اسیدهایی مانند لوولینیک اسید (Lev)، گلیکولیک اسید (GIA) و Mal ترکیب شده‌اند با استفاده از ارزیابی‌های سولواتوکرومیک و جذب UV-vis به‌دست آورده و مقایسه کردند. براساس مقایسه‌های صورت گرفته، میزان قطبیت DESهای مبتنی بر HBA آب‌دوست با جزء اسیدی Mal بیشتر از دو DES مبتنی بر ChCl:Lev و ChCl:GIA است. نتایج آن‌ها با تمرکز بر

بوده، نشان داده است هدایت گرمایی DES ها با دما رابطه‌ی عکس دارد، همچنین دما با عواملی مانند تعداد و حرکت آزاد الکترون‌ها و چگالی DES ها در ارتباط است. افزایش دما باعث کاهش چگالی در DES می‌شود. کاهش چگالی، افزایش فاصله‌ی مولکولی را در پی دارد. نتیجه‌ی دیگر بررسی این پژوهشگران این است که میزان هدایت گرمایی در DES براساس نوع یون‌های ساختاری قابل تغییر و تعیین است. حضور یون‌هایی مانند Na^+ ، K^+ و Cl^- موجب افزایش هدایت گرمایی حلال می‌گردد [۹۶]. بر همین اساس ایشان به‌عنوان نتیجه‌ی اجمالی بیان نمودند حلال‌های حاوی نسبت مولی بیشتر از $ChCl$ در مقایسه با سایر DES ها، با مقادیر بیشتر و پایدارتری از هدایت گرمایی همراه هستند. حضور آب در DES نیز جزء اثرگذار بر مقدار هدایت گرمایی این دسته از حلال‌ها عنوان شده است تا آن‌جا که حضور این جزء در حلال‌های حاوی گلیسرول و اتیلن گلیکول با افزایش دما منجر به هدایت گرمایی ناپایدار می‌شود.

در راستای ارزیابی‌های دقیق‌تر در ارتباط با DES های مبتنی بر $ChCl$ بر میزان انتقال و هدایت گرمایی آن‌ها، پژوهشی توسط ابراهیم و همکاران انجام شده است [۹۷]. محدوده‌ی دمایی مورد مطالعه در تحقیق مذکور ۲۹۵ الی ۳۶۳ کلوین در فشار اتمسفر است. نتایج حاصل از کار ایشان نشان داد هدایت گرمایی DES های مبتنی بر کولین کلرید شامل فروکتولین (D-فروکتوز: $ChCl$)، گلوکولین (D-گلوکز: $ChCl$)، تگالین (تری‌اتیلن گلیکول: $ChCl$)، اتالین، گلیسلین، مالین و رلین مشابه IL ها است. پژوهشگران اذعان داشتند هدایت گرمایی به‌میزان قابل توجهی مرتبط و وابسته به ساختار مولکولی اجزای DES بوده و با افزایش دما اندکی کاهش می‌یابد. از نتایج این مطالعات مشخص شد هدایت گرمایی DES های مبتنی بر $ChCl$ منتخب، کمتر از میانگین وزنی اجزای خالص مربوطه است. دلیل این امر به برهم‌کنش‌های قوی میان اجزای تشکیل‌دهنده‌ی حلال نسبت داده شده است. میزان هدایت گرمایی برای این دسته از حلال‌ها در محدوده‌ی دمای مورد مطالعه از ۰/۱۹۸ تا ۰/۲۵۰ وات بر متر بر کلوین متغیر است [۹۷]. نتایج نشان می‌دهند DES های مذکور پتانسیل قابل توجهی برای استفاده به‌عنوان سیالات انتقال‌دهنده‌ی گرما دارند.

با در نظر گرفتن ویژگی‌های منحصربه‌فرد DES ها مانند

منحصربه‌فرد DES ها در فرایندهای انتقال گرما در حوزه‌های صنعتی و کاربردی مانند پژوهش الهی و همکارانش [۹۱]، این خصوصیت مورد توجه گوتام و همکاران قرار گرفته است [۸۹]. ایشان هدایت گرمایی سه DES شامل اوره و کولین کلرید، اوره و N,N-دی‌اتیل‌اتانول آمونیوم کلرید و تیواوره و کولین کلرید در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۳۴۳ کلوین و فشار اتمسفر را مورد مطالعه قرار داده‌اند. نتایج حاصل از مطالعات این پژوهشگران نشان می‌دهد با افزایش دما، هدایت گرمایی حلال‌ها اندکی کاهش یافته و سپس به‌صورت خطی در محدوده دمای مورد بررسی تغییر می‌کند. هدایت گرمایی حلال سبز اول و دوم قابل توجه بوده و نسبت به برخی IL ها نیز بیشتر است [۹۲-۹۵]. در میان سه DES مورد مطالعه، سومین DES کمترین مقدار هدایت گرمایی را نسبت به دو DES دیگر نشان داد. ایشان علت این امر را حضور گوگرد با تأکید بر نقش زنجیره‌ی آلکیلی در HBD حلال عنوان نمودند و ریشه‌ی این عوامل را کاهش چگالی HB در حلال مذکور دانستند. نتیجه‌ای مهم که نقش پررنگ اجزای تشکیل‌دهنده‌ی DES و اثرات ناشی از آن‌ها را در تعیین خصوصیات این دسته از حلال‌ها مانند هدایت گرمایی، بیش از پیش آشکار می‌سازد.

با توجه به این که DES ها به دسته‌ای از حلال‌های رایج در حوزه‌های مختلف کاربردی تبدیل شده‌اند، کسب بینشی دقیق و کامل در زمینه‌ی خواص فیزیکوشیمیایی این حلال‌ها ضروری است [۹۶]. این ضرورت در راستای تعیین و بررسی خاصیت هدایت گرمایی مورد توجه البیاتی نور و همکاران قرار گرفته است [۹۶]. ایشان مطالعات تکمیلی خود را بر ارزیابی و مطالعه‌ی خاصیتی از ۳۹ حلال به‌طور تجربی در محدوده دمایی ۲۵ الی ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده‌اند، که تا آن زمان گزارش نشده است. آگاهی از جنبه‌های مختلف هدایت و رسانایی گرمایی DES ها از دیدگاه این پژوهشگران یک رویکرد مهم، برای به‌دست آوردن ضرایب انتقال گرمایی سیالات به‌شمار می‌رود. این ضرایب برای کاربردهای انتقال گرما به واسطه‌ی سیال و طراحی تجهیزات ضروری عنوان شده است [۹۶]. در پژوهش مذکور اساس انتخاب DES های بررسی شده، وضعیت فاز مایع در دمای اتاق و رایج بودن آن‌ها عنوان شده و هدایت گرمایی به‌عنوان تابعی از دما و ترکیب، مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج کلی این پژوهش که هدف اصلی آن توسط محققان، پوشش فقدان داده‌های اولیه و کلی از هدایت گرمایی DES ها

کولین کلرید و چندین کربوکسیلیک اسید، Lev، گلوتریک اسید (Glu)، OA، Mal، و GlA به عنوان HBD در محدوده‌ی دمایی ۲۹۳/۱۵-۳۵۳ کولین مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از این پژوهش دلالت بر این موضوع دارد که DESها چگالی مشابه اما گرانشی بسیار کمتری نسبت به ILها دارند و این امر موجب شده تا در DESها عملیات انتقال جرم آسان‌تر صورت پذیرد. طول زنجیره‌های آلکیلی و نسبت مولی در HBD از جمله عوامل مهم در تغییر چگالی با دما عنوان شده است. داده‌های به دست آمده از بررسی‌های تجربی نشان داده است، حلال‌های حاوی Glu و Lev دارای مقادیر چگالی کمتر نسبت به DESهای دیگر هستند. نکته‌ی قابل تأمل در زمینه‌ی بررسی تغییر چگالی با دما در حلال‌های مورد بررسی، اثرگذار بودن عوامل ذکر شده در ارتباط با جزء HBD است. تغییر چگالی DESها تحت تأثیر ساختار و نسبت جزء HBD به ترتیب $\text{ChCl:Lev} < \text{ChCl:Glu} < \text{ChCl:GlA} < \text{ChCl:Mal} < \text{ChCl:OA}$ گزارش شده است.

کوبی و همکارانش به بررسی و تعیین دسته‌ای از خصوصیات DESهای حاوی HBA مشترک کولین کلرید با اسیدهای مختلف به عنوان HBD شامل p-تولون سولفونیک اسید (PTSA)، تری‌کلرواستیک اسید (TCA)، مونوکلرواستیک اسید (MCA) و پروپیونیک اسید (PA) با نسبت مولی HBD به HBA (۱:۲) پرداخته‌اند [۱۰۱]. طی مطالعات به روش تجربی در دمای ۲۸۸/۱۵-۳۳۸/۱۵ کولین در فشار ۱ atm، اثرات ساختاری جزء HBD بر خواص حلال‌ها از جمله چگالی تعیین شد. براساس بررسی‌های ایشان برای تعیین چگالی حلال‌ها، با افزایش دما چگالی به صورت خطی کاهش یافت. علاوه بر آن روند تغییر چگالی نیز با جرم مولکولی DESها سازگار بوده و DESها با جرم مولکولی نسبی بزرگ، چگالی بیشتری داشتند.

پژوهش تجربی ابراهیم و همکاران [۱۰۲] که تمرکز مطالعاتی ایشان بر تعیین خواص فیزیکوشیمیایی از جمله تعیین چگالی پنج DES دارای جزء HBD مشترک اتیلن گلیکول با N,N-دی‌اتانول آمونیوم کلرید (DAC)، بنزین تری-فنیل فسفونیوم کلرید (BTPC)، متیل تری‌فنیل فسفونیوم برومید (MTPB) و تترا-ن-بوتیل آمونیوم برمید (TBAB) به عنوان HBA بوده، نشان داده است که ساختار شیمیایی HBA تأثیر به سزایی بر خصوصیات DESها دارد و از

پایداری و ایمنی می‌توان به پیشرفت‌های مختلف در حوزه‌ی شیمی امیدوار بود. DESها نقشی محوری در ایجاد و توسعه‌ی فناوری‌های جدید دارند [۹۸]. موضوع کاربرد این سیالات برای عملیات انتقال گرما یکی از جنبه‌های بسیار مهم است. برای این هدف مهم، به کسب اطلاعاتی کامل در راستای خواص گرمایی مانند هدایت گرمایی و هم‌چنین استنباط روابط ساختار-ویژگی که امکان طراحی معکوس سیالات را مطابق با الزامات فناوری فراهم می‌کند، نیاز است [۹۸].

چگالی از دیگر خصوصیات مهم فیزیکوشیمیایی DESها می‌باشد. عوامل مختلفی این خاصیت را در DES کنترل می‌کنند. بررسی‌های انجام شده توسط تریسی و همکاران [۹۹] نشان می‌دهد چگالی DESها بیشتر از آب می‌باشد. در مطالعه‌ی مروری به پژوهشی که تانگ و همکاران انجام دادند، اشاره شده و این موضوع مورد استناد قرار گرفته است [۱۰۰]. تانگ و همکاران بیان می‌دارند اکثر DESهای انتخابی و گردآوری شده در بررسی، دارای چگالی بیشتری (معادل ۱ الی ۱/۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب) نسبت به آب در ۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشند. این در حالی است که چگالی DESهای مبتنی بر نمک‌های فلزی مورد بررسی در پژوهش تانگ و همکاران در محدوده‌ی ۱/۳ الی ۱/۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. بررسی‌های صورت گرفته در راستای چگالی در پژوهش فلوریندو و همکاران نیز بر DESهای آب‌گریز نشان می‌دهد [۴]. روند چگالی مشاهده شده در این دسته از حلال‌ها متفاوت‌تر از DESهای مبتنی بر نمک‌های فلزی است. DESهای آب‌گریز چگالی کمتری نسبت به آب دارند.

براساس پژوهش مروری تریسی و همکارانش [۹۹] به مجموعه‌ای از پژوهش‌هایی که در راستای تعیین چگالی اثرگذار هستند اشاره شده است؛ یکی از این عوامل مهم دما می‌باشد. وابستگی چگالی DESها به دما، که به صورت خطی با افزایش دما، چگالی کاهش می‌یابد، در مجموعه‌ای از پژوهش‌های فلوریندو در سال ۲۰۱۴ [۴]، کوبی در سال ۲۰۱۷ [۱۰۱] و ابراهیم در سال ۲۰۱۹ [۱۰۲] مشهود است.

در راستای پژوهشی که برای تعیین گرانشی، چگالی و تأثیر حضور آب بر سامانه‌های اوتکتیک عمیق انجام شده و به روش‌های تهیه DES نیز تمرکز داشته و این دسته از حلال‌ها را با ILها مقایسه نموده است، می‌توان به مطالعه‌ی فلوریندو و همکاران اشاره کرد [۴]. ایشان DESهای مبتنی بر HBA

رلین با نسبت مولی (۲:۱) با استفاده از روش‌های تجربی و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداختند [۱۰۴]. نتایج حاصل از بررسی نمودارهای میانگین مربع جابجایی (MSD) برحسب زمان شبیه‌سازی در این تحقیقات نشان داد، اوره به‌عنوان جزء HBD در حلال دارای ضریب نفوذ بیشتر نسبت به کولین است؛ نتایج تأیید کردند جرم مولی و اندازه‌ی مولکولی اجزا بر انتقال و جابجایی گونه‌ها در DES اثرگذار است. به عبارت دیگر کاتیون با ابعاد ساختاری بزرگ‌تر و جرم مولی بیشتر در حرکت و نفوذ نسبت به HBD کوچک‌تر با محدودیت‌های بیشتری مواجه است.

محاسبات مرتبط با ضریب نفوذ DES‌ها نیز مورد توجه مرادی و همکاران قرار گرفته است [۱۰۵]. آن‌ها در مطالعات خود به بررسی و تحقیق خواص مختلف از جمله چگالی، خواص ساختاری، گرانی و ضریب نفوذ مجموعه‌ای از DES‌های حاوی کولین کلرید و اتیلن گلیکول با نسبت‌های مولی (۲:۱) و (۳:۱) پرداختند. روش و رویکردهای بررسی در این مطالعه ترکیبی از شبیه‌سازی‌های MD و روش‌های تجربی در محدوده دمایی ۲۹۸/۱۵ الی ۳۱۸/۱۵ کلین است. نتایج حاصل از مطالعات صورت گرفته به این ترتیب است که با تغییر نسبت مولی اجزای DES چگالی مرتبط با هر یک از DES‌های مورد مطالعه به‌صورت خطی با افزایش دما کاهش یافته اما شیب نمودار چگالی برحسب دما برای DES حاوی کولین کلرید: اتیلن گلیکول با نسبت (۲:۱) کمتر از حلال با نسبت مولی (۳:۱) می‌باشد. مقادیر D محاسبه شده نیز با تغییر نسبت مولی در حلال روند مشابهی نشان می‌دهد و جزء HBD در هر دو DES نسبت به آنیون و کاتیون بیشترین ضریب نفوذ را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. اما در هر حال تحرک DES مبتنی بر کولین کلرید: اتیلن گلیکول با نسبت (۲:۱) کمتر است. این مشاهده با نتایج گرانی حاصل تطابق دارد و به وجود شبکه‌ی HB قوی‌تر میان اجزا در حلال با نسبت مولی (۲:۱) ارتباط داده شده است.

۳- مروری تکمیلی بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه‌ی بررسی عملکرد سامانه‌ی اوتکتیک عمیق در حضور آب

میان حلال‌ها، اتیلن گلیکول: MTPB بیشترین تغییر چگالی با دما را نشان می‌دهد.

قابل ذکر است در ارتباط با بررسی و ارزیابی چگالی DES‌ها در پژوهش پیش‌رو جهت مقایسه‌ی داده‌های حاصل از بررسی‌های صورت گرفته بر حلال‌های مورد نظر در بخش ۶ اطلاعاتی ارائه می‌گردد. این داده‌ها شامل گزارشی از مطالعات انجام شده برای تعیین و ارزیابی چگالی DES‌ها می‌باشد. استفاده از مجموعه سوابق پژوهشی جهت ارزیابی خواص DES‌ها در این پژوهش، نقطه‌ی عطف بررسی چگالی سامانه‌های اوتکتیک عمیق در مطالعه‌ی پیش‌رو به‌شمار می‌رود. خصوصیت انتقالی مرتبط با هر یک از پیش‌سازهای DES نیز تحت عنوان ضریب نفوذ از جمله خصوصیات دینامیکی مهم برای این دسته از حلال‌ها می‌باشد. در واقع به‌واسطه‌ی این خصوصیت از اجزا، نحوه‌ی عملکرد DES‌ها در زمینه‌های مختلف کاربردی از جمله استخراج، جداسازی و حلالیت ترکیبات مختلف مانند گونه‌های دارویی تعیین می‌شود. به دلیل اهمیت این خصوصیت، پژوهش‌های زیادی در راستای تعیین D صورت گرفته است که در این جا به چند مورد اشاره خواهد شد. در بخش ۵، به‌صورت تکمیلی سوابق پژوهشی مطالعه شده در رابطه با بررسی خصوصیت انتقالی DES‌ها ارائه می‌گردد و با تمرکز بر رویکردی مقایسه‌ای و عوامل اثرگذار بر D این حلال‌ها، توضیحات تکمیلی شرح داده می‌شود.

در زمینه‌ی بررسی خصوصیت انتقالی می‌توان به تحقیقات ساشا و همکاران اشاره نمود [۱۰۳]. پژوهشگران به کمک روش‌های نظری و تجربی به بررسی و ارزیابی خواص مختلف DES‌های مبتنی بر ChCl و گونه‌های HBD شامل Mal، اتیلن گلیکول و Gly با نسبت مولی (۲:۱) پرداخته‌اند [۱۰۳]. تمرکز این تحقیقات علاوه بر چگالی، خواص ساختاری و وضعیت شبکه‌ی HB در این حلال‌ها، به ضریب نفوذ بوده است. نتایج حاصل از آن با توجه به ویژگی‌های ساختاری هر سه حلال و حضور گروه‌های عاملی خاص در هر یک از HBD، حاکی از آن است که DES دارای محتوای (۲:۱) ChCl و Mal نسبت به دو حلال دیگر دارای مقدار D یک الی دو واحد کمتر از مقادیر D دو حلال دیگر حاضر در پژوهش مذکور است.

در مطالعه‌ی دیگری که در رابطه با بررسی سه DES پاراگراف قبل توضیح داده شد، ساشا و همکاران به بررسی چگالی، ظرفیت گرمایی، ضرایب انبساط حجمی و انتشار DES

رلین با نسبت مولی (۱:۲) صورت گرفته، اشاره نمود [۱۱۰]. نتایج حاصل از آزمایشات تجربی و اندازه‌گیری برخی خواص مانند نقطه‌ی انجماد و فعالیت آب در تحقیقات ایشان نشان داده است از میان مخلوط‌های آب و DES، مخلوط (۱:۶) آب : کولین کلرید: اوره (۱:۲) (به عبارت دیگر ۰/۶۷ آب، ۰/۱۱ کولین کلرید و ۰/۲۲ اوره)، خود یک DES است. اختلاط آب با DES در این مخلوط به نحوی است که محققان آن را به‌صورت یک مخلوط دوتایی معرفی کردند، اما با توجه به محاسبات، بررسی خواص فیزیکی و مطالعات پراش نوترنی که برهم‌کنش‌های قوی آب با اجزای DES را تأیید کرده است، پژوهشگران اذعان داشتند بهتر است این مخلوط به‌عنوان یک DES سه‌عضوی با نسبت (۲:۱:۶) حاوی آب، کولین کلرید و اوره در نظر گرفته شود. بنابراین بر اساس نتایج محققان فوق، آب با مقادیر کنترل‌شده می‌تواند به‌عنوان یک عامل تصحیح‌کننده و سازگار با اجزای DES در تهیه و اصلاح خواص حلال نقش به‌سزایی داشته باشد.

عامل رطوبت و آب به‌میزان قابل توجهی بر خواص فیزیکی DESها تأثیر می‌گذارد و حضور آب در کنار DESهای آب-دوست با قابلیت امتزاج‌پذیری بالا در منابع آبی تا حدودی برهم‌کنش میان HBD و HBA را مختل می‌کند و کاربرد آن‌ها را در محیط‌های قطبی محدود می‌سازد. این نتایج را می‌توان در پژوهش‌های مرتبط با کاری که توسط دوامنا در سال ۲۰۱۹ و هم‌چنین مطالعاتی که توسط بارانی‌پور و همکاران در سال ۲۰۲۳ انجام شده، مشاهده نمود [۱۱۱ و ۱۱۲]. همین امر سبب شده اغلب DESهای مبتنی بر اسیدهای چرب منتخب بالقوه برای حذف آلاینده‌ها از آب در پژوهش بارانی‌پور و همکاران معرفی شوند [۱۱۲]. آن‌ها پایداری ساختاری DESهای مبتنی بر کولین کلرید و اسیدهای چرب را در نسبت‌های مختلف آب با استفاده از شبیه‌سازی MD مورد بررسی قرار دادند. براساس بررسی‌های موجود در پژوهش مذکور، از جمله خواص ساختاری و دینامیکی، برهم‌کنش بین آنیون کلرید و گروه هیدروکسیل کاتیون (با نقش اساسی که در تشکیل حلال دارد)، عامل انتقال HBA به فاز آب معرفی شده است. در سامانه‌های اوتکتیک عمیق حاوی ۷۰ درصد از جزء اسیدی، آنیون‌ها تمایل بیشتری به تشکیل HBهای قوی نشان دادند و این امر معمولاً باعث می‌شود مخلوط بسیار پایدار در حضور آب ایجاد گردد.

در سال ۲۰۲۱ تحقیقی توسط گوتیرز و همکاران در راستای مطالعه‌ی اثر آب بر رفتار NADES مبتنی بر کولین کلرید و لاکتیک اسید با استفاده از شبیه‌سازی MD انجام شد [۱۰۶]. این پژوهش بر مبنای این‌که خواص ترموفیزیکی DESها تا حد زیادی تحت تأثیر محتوای آب و دما قرار دارد، صورت گرفته است. شبیه‌سازی فرایند محصورسازی آب در حلال، تجزیه و تحلیل ساختار، انرژی، خواص دینامیکی و طول عمر HB مورد ارزیابی قرار گرفته است. تجزیه و تحلیل مرتبط با عوامل ساختاری، انرژی برهم‌کنش در این دسته از حلال‌های سبز به-همراه آب نشان می‌دهد چگونه می‌توان آب را در قفس‌های ساختاری DES محصور نمود و خصوصیات هم‌افزا و هم‌سوی آب را با تغییرات جزئی در خواص حلال حفظ کرد.

براساس نتایج حاصل از مطالعه‌ی اثر آب بر رفتار NADES مبتنی بر کولین کلرید و لاکتیک اسید، گوتیرز و همکاران [۱۰۶]، اذعان داشتند در محتوای کم آب، مونومرهای آب محصور شده در حفره‌های ساختاری DES از طریق HB با حلال برهم‌کنش داشته و در این حالت ارتباطات جفتی در خصوصیات ساختاری DES اختلال ایجاد نمی‌کند، اما در ارتباط با خواص دینامیکی، تحرک مولکولی را افزایش و طول عمر پیوندهای هیدروژنی را کاهش می‌دهد. در مقابل، مقادیر بیشتر آب بر خواص توده‌ی DES اثرگذار بوده و با تغییرات ساختاری حلال همراه است. امکان تنظیم دقیق خواص هدفمند با افزودن مقادیر کنترل‌شده‌ی آب، کاهش خواص نامناسب DES مانند گرانی زیاد [۱۰۶-۱۰۸]، کنترل نقطه‌ی ذوب [۸۴، ۱۰۶ و ۱۰۹] و امکان افزایش کاربرد این حلال‌ها در مقیاس صنعتی در صورت حضور آب، از موضوعات اصلی در پژوهش مذکور است.

حضور آب در سامانه‌های مبتنی بر حلال‌های اوتکتیک عمیق که دارای انواع خواص ساختاری، فیزیکوشیمیایی، دینامیکی و الکتروشیمیایی هستند و به‌عنوان بستر در بسیاری از واکنش‌ها و فرایندها کاربرد دارند، موضوع مهمی به‌شمار می‌رود؛ زیرا عمده‌تأ حضور آب اجتناب‌ناپذیر است. بنابراین با درک درست از نحوه‌ی تعامل حلال‌ها با یکدیگر و تغییرات حاصل از حضور آب بر DESها، می‌توان تنظیم خواص و طراحی ساختاری این دسته از حلال‌ها را مدیریت نمود. در ارتباط با موضوع بیان شده می‌توان به پژوهش تجربی توسط اسمیت و همکاران که بر سامانه‌های حاوی مخلوط‌هایی از آب و DES

۴- مقدمه‌ای کوتاه از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کلاسیکی

شبیه‌سازی MD به‌عنوان روش استاندارد جهت مدل‌سازی مواد در مقیاس مولکولی و یا اتمی با استفاده از معادلات حرکت نیوتن و توابع انرژی پتانسیل در زمان مشخص، انجام می‌شود. تغییرات فیزیکی ساختار و عملکرد اجزای موجود در سیستم در طول زمان به‌صورت محاسباتی توصیف می‌شود. شبیه‌سازی‌های MD، اطلاعات زمانی - فضایی را به‌صورت پیکربندی‌های اتمی سه‌بعدی و مسیرهای حرکت اتمی تولید می‌کنند. می‌توان از این اطلاعات برای دستیابی به بینش‌های علمی عمیق‌تر درباره‌ی سیستم فیزیکی مورد مطالعه استفاده نمود [۱۱۳].

در زمینه‌ی بررسی‌های مرتبط با سیستم‌های حاوی حلال مانند DESها، شبیه‌سازی‌های MD به‌عنوان یک ابزار قدرتمند برای ارزیابی این دسته از سیستم‌ها شناخته می‌شود و می‌توان با انجام محاسبات بدون این که نیاز به انجام آزمایشات گران‌قیمت در آزمایشگاه‌ها باشد به بررسی رفتار سیستم‌ها از دیدگاه مولکولی پرداخت و در ارتباط با خواص آن‌ها اظهار نظر کرد. این رویکرد نظری، برهم‌کنش‌های میان ذرات تشکیل دهنده‌ی موجود در سیستم‌های اوتکتیک عمیق را به‌واسطه‌ی مفاهیم آماری و ریاضی مورد بررسی قرار داده و به پیش‌بینی دقیق خصوصیات سطح و توده‌ی ماده می‌پردازد.

بررسی و توصیف رفتار و ویژگی‌های مرتبط با سیستم‌های پیچیده مانند سیستم‌های حاوی حلال که به‌طور تحلیلی امکان‌پذیر نیست، به‌واسطه‌ی اطلاعات حاصل از محاسبات با محدودیت‌های کمتر صورت می‌گیرد. در این راستا، شبیه‌سازی MD به‌کمک روش‌های عددی، در رفع محدودیت مرتبط با بررسی و توصیف رفتار، خواص ساختاری، دینامیکی و هم‌چنین بسیاری از خصوصیات سیستم‌های پیچیده نقش پررنگی ایفا می‌کند.

در شبیه‌سازی MD یک سیستم، تعداد قابل توجهی از برهم‌کنش‌ها میان ذرات تشکیل‌دهنده‌ی سیستم برقرار است. بنابراین برای دنبال نمودن دینامیک سیستم با وجود تعداد قابل توجهی از برهم‌کنش‌ها و تعیین خصوصیات از دیدگاه مولکولی، لازم است معادله‌های حرکت نیوتنی با در نظر گرفتن مجموعه‌ای از گام‌های زمانی استاندارد حل شوند. این معادله‌ها با استفاده از روش‌های عددی مانند الگوریتم اختلاف متناهی،

موقعیت و سرعت جدید هر ذره را طی زمان شبیه‌سازی پیش‌بینی می‌کنند.

انرژی پتانسیل هر ذره، مهم‌ترین پارامتر در بررسی‌های MD برای ارزیابی رفتار ماکروسکوپی سیستم به‌کمک یک مدل میکروسکوپی است که در برگیرنده‌ی برهم‌کنش‌های مکانیکی بین اتمی است و از مجموع انرژی‌های درون مولکولی و بین مولکولی حاصل می‌شود. عبارت ریاضی توصیف‌کننده‌ای که مقادیر انرژی مرتبط با انواع برهم‌کنش‌ها در یک سیستم متشکل از مولکول‌ها و در واقع مجموعه‌ای از پتانسیل‌های درون و بین مولکولی ذرات را در سیستم ارائه می‌دهد، میدان نیرو نامیده می‌شود. در شبیه‌سازی‌های MD، پتانسیل کلاسیکی فقط به مکان هسته‌ها وابسته است و الکترون‌ها در آن نقشی ندارند [۱۱۴]. یکی از محدودیت‌ها در حوزه‌ی کاربرد MD، بررسی سیستم‌های حاوی تعداد زیادی از ذرات، این است که در این روش محاسباتی امکان تعیین خواص الکترونی و مغناطیسی وجود ندارد [۷].

برای مقایسه‌ی نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌ها با نتایج و مشاهدات تجربی، به انتخاب انسامل در شبیه‌سازی‌های MD اقدام می‌شود. با انتخاب انسامل که در واقع مجموعه‌ای از کپی و یا نسخه‌های مجازی ترمودینامیکی یا ماکروسکوپی یک سیستم است [۱۱۵]، همانند انجام پژوهش‌های تجربی، شرایط معینی بر ساختار اتمی سیستم مورد مطالعه اعمال می‌گردد. ارائه توضیحات روشن و عمیق در رابطه با خواص میکروسکوپی که برای سیستم‌های حاوی مجموعه‌ای از ذرات غیرقابل رؤیت است و مطالعه بر روی فرایندهایی که انجام آن‌ها در آزمایشگاه به‌دلیل شرایط حاکم بر فرایند (مانند دما و فشار بالا) غیرممکن به‌نظر می‌رسد [۱۱۶] از جمله کاربردهای روش MD در حوزه‌های مختلف علوم می‌باشد.

۵- بررسی و ارزیابی خصوصیت دینامیکی ضریب نفوذ

یکی از پارامترهای مهم برای توصیف رفتار دینامیکی اجزای تشکیل‌دهنده در سامانه‌های شبیه‌سازی شده، D است. با توجه به میزان جابجایی و تحرک اجزا در سیستم نسبت به زمان، MSD تعیین می‌شود. از این خصوصیت می‌توان مقدار دقیق پارامتر دینامیکی D را محاسبه کرد. به‌دلیل نقش حیاتی ضریب نفوذ در انتقال مولکول‌ها، می‌توان از آن در تعیین خواص

زنجیره‌ی ساختاری در HBD تا حدی این کاهش را ایجاد می‌کند. این روند کاهشی با افزایش طول زنجیره از حد مشخصی به بعد نتیجه‌ی عکس را به همراه دارد که احتمالاً به دلیل جهت‌گیری‌های ساختاری خاص HBD بر اثر افزایش طول زنجیره می‌باشد.

جهت‌گیری‌های ساختاری در جزء HBD سبب فراهم نمودن تعاملات میان گونه‌ها و اثر بر تحرک آن‌ها می‌شود. این نتایج با مقایسه‌ی مراجع [۱۰۳، ۱۱۹ و ۱۲۰] در جدول ۱ تطابق دارد.

حضور آب در سامانه‌ی حاوی DES از جمله موارد اثرگذار بر ضریب نفوذ می‌باشد. حضور این جزء باعث ایجاد تغییرات خاصی در خواص ترموفیزیکی و برهم‌کنش‌های بین مولکولی DES می‌گردد [۱۲]. برای کسب بینشی عمیق در رابطه با تغییرات ناشی از حضور آب در سامانه‌های حاوی DES، باید به تجزیه و تحلیل تغییر تعداد HBها پرداخت. افزایش آب به سیستم منجر به کاهش تعاملات میان اجزای DES می‌گردد. مولکول‌های آب به علت قطبیت بالا مورد توجه و ترجیح HBD برای تشکیل هر چه بیشتر HB در سیستم می‌باشند. در واقع با وارد شدن آب به سیستم، پیوندهای هیدروژنی بین اجزای سیستم DES شکسته می‌شود و HBهای جدید به جای HBهای پیشین بین اجزا و آب شروع به تشکیل شدن می‌کنند [۱۲ و ۱۲۱]. حضور هر چه بیشتر آب در سیستم منجر به افزایش تعداد HB میان آب و اجزا در DES شده و تعاملات قوی را ایجاد می‌کند و سبب کاهش تحرک و ضریب نفوذ گونه‌ها می‌گردد. از طرفی با افزایش کنترل شده‌ی مقادیری از آب به این سیستم‌ها و کنترل تعداد HB ایجاد شده و تعاملات حاصل می‌توان بر ضریب نفوذ گونه‌ها در سیستم اشراف داشت و خواص انتقالی سیستم را بهبود بخشید. با افزودن مقادیر کم آب و یا تضعیف HB میان اجزای موجود در سیستم حاوی DES و آب، قدرت برهم‌کنش‌ها تا حدودی کاهش و تحرک افزایش می‌یابد؛ در نهایت ضریب نفوذ دارای مقادیر بیشتر خواهد بود. این نتایج در مراجع [۱۲ و ۱۲۰] موجود در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

در راستای مبحث عوامل اثرگذار بر مقدار ضریب نفوذ و تحت تأثیر قرار گرفتن خواص انتقالی سیستم و رفتار دینامیکی آن، نسبت مولی و به‌طور محسوس‌تر میزان HBD می‌تواند مبحث جالب توجه‌ی باشد. با افزایش مقادیر HBD در DES

ترمودینامیکی حلال‌ها نیز بهره جست [۱۱۷]. هم‌چنین بررسی خواص انتقالی مانند ضرایب نفوذ مولکول‌ها می‌تواند اطلاعات مفیدی در مورد میزان تحرک مایعات ارائه دهد. زیرا تفاوت‌های محسوس و خاصی بین ضرایب نفوذ HBD و HBA موجود در DESها وجود دارد [۱۰۴].

عوامل مختلفی بر ضریب نفوذ گونه‌های موجود در سیستم‌های مورد مطالعه اثرگذار است. از جمله این عوامل می‌توان به دما، تعداد HB، انواع برهم‌کنش‌ها، طول زنجیره‌ی ساختار HBD در حلال، اثر فضایی و افزودن آب و هم‌چنین نسبت مولی گونه‌های موجود در سیستم اشاره کرد. با افزایش دما، مهاجرت مولکول‌ها و گونه‌های موجود در سامانه آسان می‌شود. این عامل سبب کاهش وابستگی حرکت مولکول‌ها به یکدیگر می‌شود. این روند رو به رشد مهاجرت ممکن است منجر به افزایش ضریب نفوذ مولکول‌ها شود [۱۱۷]. هم‌چنین افزایش ضریب نفوذ با افزایش دما به این نکته اشاره دارد که با وجود HBهای قوی میان گونه‌ها در DESهای مورد مطالعه، حرکات آن‌ها در هم تنیده نمی‌شود [۱۰۴ و ۱۱۷]؛ این به آن معناست که حرکات و رفتار دینامیکی گونه‌ها در گرو هم نبوده و یک جزء می‌تواند در اثر افزایش دما تحرک بیشتری نسبت به جزء دیگر داشته باشد. نتیجه‌ی این اثر و افزایش آن بر ضریب نفوذ گونه‌های موجود در DES در مراجع مختلف [۱۰۴، ۱۱۷، ۱۱۹ و ۱۲۰] و جدول ۱ کاملاً مشهود و قابل درک است.

حضور HBها و برهم‌کنش‌هایی که میان اجزا وجود دارد می‌تواند بر شیب نمودار MSD برحسب زمان اثرگذار باشد. هر چه تعاملات و HB قوی‌تری میان اجزا برقرار باشد، تحرک گونه‌ها در سیستم محدود شده و این امر با کاهش ضریب نفوذ قابل مشاهده خواهد بود. حضور گروه‌های عاملی مانند گروه هیدروکسیل می‌تواند بر تعداد پیوندهای هیدروژنی برقرار در سیستم تأثیرگذار باشد و هم‌چنین میزان قطبیت یک گونه نیز می‌تواند در این راستا اثراتی بر میزان و تعداد HB داشته باشد [۱۲۰].

ویژگی‌های ساختاری در جزء HBD یکی از عوامل مهم تغییر مقادیر ضریب نفوذ در سیستم می‌باشد. ویژگی ساختاری می‌تواند شامل طول زنجیره در جزء HBD یا آرایش و پیکربندی آن باشد. با افزایش طول زنجیره در HBD که می‌تواند بر ضریب نفوذ جزء HBA نیز اثرگذار باشد، مقدار D کاهش می‌یابد. اما این مطلب باید بیان شود که افزایش طول

شده است.

۶- بررسی و مقایسه‌ی نتایج چگالی سیستم‌های حاوی DES

یکی از مهم‌ترین خصوصیات فیزیکی در رابطه با DESها چگالی است [۱۸ و ۱۲۲]. براساس داده‌های حاصل از چگالی می‌توان ضریب انبساط گرمایی، حجم مولی، انتروپی مولی استاندارد و انرژی شبکه را براساس نظریه‌ی گلاسر به‌دست آورد [۱۲۲ و ۱۲۳]. این خصوصیات با قدرت برهم‌کنش بین یون‌ها ارتباط دارند.

میزان تحرک سیستم در برقراری برهم‌کنش و ارتباطات جفتی افزایش یافته و ضریب نفوذ نیز تحت تأثیر حضور فعال HBD دست‌خوش تغییر می‌شود. این نتیجه با آن‌چه در مرجع [۱۰۵] مشاهده می‌شود، مطابقت دارد. ویژگی‌های انتقالی و رفتار دینامیکی هر جزء در بررسی حرکت میکروسکوپی حلال مهم و ضروری است. این موضوع به کمک محاسبات ضریب نفوذ اجزا در حلال‌ها مرتفع می‌شود.

برای گزارش مجموعه‌ای کامل‌تر در ارتباط با برخی نتایج حاصل از محاسبات ضریب نفوذ در پژوهش دیگران که به دو صورت تجربی و محاسباتی بر سیستم‌های حاوی DESهای مختلف مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته، جدول ۱ گردآوری

جدول ۱: مقادیر ضریب نفوذ برحسب $m^2.s^{-1}$ به‌دست آمده از دیگر پژوهش‌ها به دو روش تجربی و محاسباتی برای DESها با اجزای سازنده متفاوت در دما و نسبت اجزای مشخص

سیستم	گونه	ضریب نفوذ (D)	دما (K)	نسبت اجزا	مرجع
DES + Nitenpyram + Water	DL- menthol	0.729×10^{-9} (م)	۲۹۸/۱۵	۱:۱	[۱۲۴]
	Octanoic acid	0.646×10^{-9}			
	Nitenpyram	0.568×10^{-9}			
	Water	1.088×10^{-9}			
DES + Water	DL-menthol	1.791×10^{-8} (م)	۲۹۸/۱۵	۱:۱	[۱۲۴]
	Acetic acid	1.338×10^{-8}			
	Water	1.692×10^{-8}			
DES + Water	DL-menthol	1.575×10^{-8} (م)	۲۹۸/۱۵	۱:۱	[۱۲۴]
	Octanoic acid	1.450×10^{-8}			
	Water	3.089×10^{-8}			
DES	Choline	2.0×10^{-12}	۳۲۱	۱:۲	[۱۲۵]
	Chloride	2.4×10^{-12}			
	Phenyl propionic acid	1.9×10^{-11}			
DES	Choline	3.58×10^{-11} (م)	۲۹۸/۱۵	۱:۲	[۱۰۵]
	Chloride	5.14×10^{-11}			
	Ethylene glycol	8.97×10^{-11}			
DES	Choline	2.62×10^{-11} (ت)	۲۹۸/۱۵	۱:۲	[۱۰۵]
	Chloride	گزارش نشده			
	Ethylene glycol	4.77×10^{-11}			
DES	Choline	7.86×10^{-11} (م)	۲۹۸/۱۵	۱:۳	[۱۰۵]
	Chloride	12.15×10^{-11}			
	Ethylene glycol	17.90×10^{-11}			
DES	Choline	0.38×10^{-11} (ت)	۲۹۸/۱۵	۱:۲	[۱۲۰, ۳]
	Chloride	گزارش نشده			

سیستم	گونه	ضریب نفوذ (D)	دما (K)	نسبت اجزا	مرجع
DES + Water	Glycerol	0.52×10^{-11}	۲۹۸/۱۵	۱۰/۵ %wt H ₂ O	[۱۲۰]
	Choline	0.80×10^{-11} (ت)			
	Chloride	گزارش نشده			
	Glycerol	0.97×10^{-11}			
DES	Water	3.55×10^{-11}	۲۹۸/۱۵	۱:۲	[۱۲۰, ۳]
	Choline	2.62×10^{-11} (ت)			
	Chloride	گزارش نشده			
	Ethylene glycol	4.77×10^{-11}			
DES + Water	Choline	4.56×10^{-11} (ت)	۲۹۸/۱۵	۱۰/۵ %wt H ₂ O	[۱۲۰]
	Chloride	گزارش نشده			
	Ethylene glycol	1.07×10^{-11}			
	Water	1.03×10^{-11}			
DES	Choline	0.35×10^{-11} (ت)	۲۹۸/۱۵	۱:۲	[۱۲۰, ۳]
	Chloride	گزارش نشده			
	Urea	0.66×10^{-11}			
	Choline	2.50×10^{-11}			
DES + Water	Chloride	گزارش نشده	۲۹۸/۱۵	۱۰/۵ %wt H ₂ O	[۱۲۰]
	Urea	4.07×10^{-11}			
	Water	1.02×10^{-11}			
	Choline	87.83×10^{-11}			
DES	Chloride	گزارش نشده	۵۰۰/۱۵	۱:۲	[۱۱۸]
	Ethylene glycol	160.61×10^{-11}			
	Choline	15.78×10^{-11}			
DES	Chloride	گزارش نشده	۴۰۰/۱۵	۱:۲	[۱۱۸]
	Ethylene glycol	30.99×10^{-11}			
	Choline	27.66×10^{-11}			
DES	Chloride	گزارش نشده	۵۰۰/۱۵	۱:۲	[۱۱۸]
	Glycerol	50.93×10^{-11}			
	Choline	3.67×10^{-11}			
DES	Chloride	گزارش نشده	۴۰۰/۱۵	۱:۲	[۱۱۸]
	Glycerol	8.61×10^{-11}			
	Choline	80.25×10^{-11}			
DES	Chloride	گزارش نشده	۵۰۰/۱۵	۱:۲	[۱۱۸]
	Urea	145.90×10^{-11}			
	Choline	11.72×10^{-11}			
DES	Chloride	گزارش نشده	۴۰۰/۱۵	۱:۲	[۱۱۸]
	Urea	24.28×10^{-11}			
	Choline	8.78×10^{-11}			
DES	Thymol	8.78×10^{-11}	۳۲۳	۴:۱	[۱۱۹]
	Caprylic acid	9.15×10^{-11}			

سیستم	گونه	ضریب نفوذ (D)	دما (K)	نسبت اجزا	مرجع
DES	Thymol	$7/85 \times 10^{-11}$	۳۲۳	۴:۱	[۱۱۹]
	Decanoic acid	$5/9 \times 10^{-11}$			
DES	Thymol	$9/5 \times 10^{-12}$	۳۲۳	۴:۱	[۱۱۹]
	Lauric acid	$4/8 \times 10^{-12}$			
DES	Thymol	$3/92 \times 10^{-11}$	۳۲۳	۴:۱	[۱۱۹]
	Myristic acid	$2/63 \times 10^{-11}$			
DES	Choline	$(0.26) \times 10^{-11}$	۲۹۸/۱۵	۱:۲	[۱۰۴]
	Chloride	0.34×10^{-11}			
	Urea	0.47×10^{-11}			
DES	Choline	$(0.35) \times 10^{-11}$	۲۹۸/۱۵	۱:۲	[۱۰۴]
	Chloride	گزارش نشده			
	Urea	0.66×10^{-11}			
DES	Choline	$(0.11) \times 10^{-11}$	۲۹۸	۱:۲	[۱۰۳]
	Chloride	$2/50 \times 10^{-11}$			
	Ethylene glycol	$3/75 \times 10^{-11}$			
DES	Choline	$(2.62) \times 10^{-11}$	۲۹۸	۱:۲	[۱۰۳]
	Chloride	گزارش نشده			
	Ethylene glycol	$4/77 \times 10^{-11}$			
DES	Choline	$(0.30) \times 10^{-11}$	۲۹۸	۱:۲	[۱۰۳]
	Chloride	0.46×10^{-11}			
	Glycerol	0.45×10^{-11}			
DES	Choline	$(0.38) \times 10^{-11}$	۲۹۸	۱:۲	[۱۰۳]
	Chloride	گزارش نشده			
	Glycerol	0.52×10^{-11}			
DES	Choline	$(3.0) \times 10^{-13}$	۲۹۳	۱:۲	[۱۳]
	Chloride	$2/0 \times 10^{-13}$			
	Phenyl propionic acid	5.02×10^{-13}			
DES	Choline	$(8.0) \times 10^{-13}$	۳۲۱	۱:۲	[۱۳]
	Chloride	1.01×10^{-12}			
	Phenyl propionic acid	$2/51 \times 10^{-12}$			

مقادیر حاصل از محاسبات (م) و مقادیر حاصل از اندازه‌گیری تجربی (ت) برای هر سیستم از DES.

اجزای حلال با یکدیگر می‌تواند به‌نوعی پایداری ساختار را نیز با چالش و تغییراتی همراه سازد که مستلزم مطالعات گسترده در ارتباط با پارامترهای ساختاری است. علاوه بر این تغییر در پایداری ساختار حلال می‌تواند در چگالی سیستم نمود پیدا کند.

بنابراین براساس نتایج و بررسی‌های صورت گرفته، مشخص شده است که در DESها، با توجه به پیش‌سازهای متفاوت در ساختار، میان HBD و HBA حلال، تعامل و ارتباطات جفتی برقرار می‌شود و پیوندهای هیدروژنی مؤثر براساس این برهم‌کنش‌ها ایجاد می‌گردد. در پی ایجاد جفت‌های برهم‌کنشی قوی و روند برهم‌کنشی مشخص در حلال، تفاوت‌های کوچک و ظریفی در نحوه‌ی برهم‌کنش HBD با HBA حاصل می‌گردد. این تفاوت و تغییرات در نحوه‌ی تعاملات نقش پررنگی در تعیین چگالی و خواص ماکروسکوپی حلال‌ها دارد. تغییر هر یک از اجزای DES اعم از جزء HBD و HBA در ساختار DES می‌تواند مقادیر چگالی را نیز تغییر دهد. به‌منظور ایجاد رویکرد مقایسه‌ای میان DESها با HBD و HBA مختلف، جدول ۲ تهیه شده است که با ذکر مراجع مقادیر چگالی برای این دسته از حلال‌ها گزارش شده است.

علاوه بر این، چگالی جزء خواص کلیدی برای DESها به‌شمار می‌رود و میزان برهم‌کنش‌های مولکولی را در این سیستم‌ها تعیین می‌کند. سیالات و مولکول‌های متراکم‌تر دارای برهم‌کنش‌های بیشتر و نزدیک‌تر هستند [۱۲۶]؛ این مورد در DESها به‌معنای گسترش شبکه‌ی HB می‌باشد. عوامل مختلفی بر چگالی سامانه‌های حاوی DES اثرگذار هستند. از جمله‌ی این موارد می‌توان به حضور گروه‌های عاملی در HBD [۱۰۳، ۱۲۴ و ۱۲۶]، طول زنجیره‌ی هیدروکربنی در جزء اسیدی حلال که افزایش و یا کاهش حجم مولی را در پی دارد [۴ و ۱۲۲]، دما [۴، ۱۸ و ۱۲۶]، فشار، نسبت مولی HBA/HBA [۴ و ۱۲۲] و میزان گسترش HB میان اجزای حلال [۱۰۳ و ۱۲۶] اشاره کرد.

با توجه به بررسی‌های صورت گرفته می‌توان بیان نمود، پیش‌سازهای موجود در DESها به لحاظ ساختاری می‌توانند چگالی سیستم‌های اوتکتیک عمیق را تحت تأثیر قرار دهند. جزئیات ساختاری از جمله حضور گروه‌های عاملی می‌تواند منجر به تغییر برهم‌کنش هر یک از اجزای حلال با گونه‌های مشابه و یا دیگر اجزا در سیستم شود و شبکه‌ی مرتبط با تعاملات سامانه را تحت تأثیر قرار دهد. تغییر در روند برهم‌کنش

جدول ۲: مقادیر چگالی حاصل از تحقیقات دیگران به دو روش تجربی و محاسباتی برای DESها با اجزای سازنده‌ی متفاوت در دما و نسبت اجزای مشخص

سیستم	دما (K)	چگالی (g.cm ⁻³)	نسبت اجزا	مرجع
Cineole: Lactic acid	۲۹۸/۱۵	۱/۰۱۸ (م)	۱:۱	[۱۲۶]
Cineole: Malic acid		۱/۱۱۳	۱:۱	[۱۲۶]
Cineole: Succinic acid		۱/۰۱۸	۱:۱	[۱۲۶]
Choline Chloride: Ethylene glycol	۲۹۸/۱۵	۱/۱۱۷ (م)	۱:۲	[۱۰۳]
Choline Chloride: Malonic acid		۱/۲۳۹	۱:۱	[۱۰۳]
Choline Chloride: Glycerol		۱/۱۹۴	۱:۲	[۱۰۳]
Choline Chloride: Ethylene glycol	۲۹۴	۱/۱۲ (ت)	۱:۲	[۱۲۷، ۱۰۳]
Choline Chloride: Glycerol		۱/۱۸	۱:۲	[۱۲۷، ۱۰۳]
Choline Chloride: Ethylene glycol	۲۹۸/۱۵	۱/۱۱۸ (ت)	۱:۲	[۱۸]
Choline Chloride: 2,2,2-Trifluoroacetamide		۱/۲۵۰	۱:۲	[۱۸]
Choline Chloride: Glycerol		۱/۱۵۶	۱:۱	[۱۸]
Choline Chloride: Oxalic acid	۲۹۸/۱۵	۱/۲۸۱ (ت)	۱:۱	[۱۲۸]
Choline Chloride: Malonic acid		۱/۲۳۱	۱:۱	[۱۲۸]
Choline Chloride: Malonic acid	۲۹۸/۱۵	۱/۲۲۹	۱:۱	[۱۲۸]

سیستم	دما (K)	چگالی ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	نسبت اجزا	مرجع
Choline Chloride: Glutaric Acid	۲۹۸/۱۵	۱/۱۸۵ (ت)	۱:۱	[۱۲۹]
Choline Chloride: Glycolic Acid		۱/۲۱۶	۱:۱	[۱۲۹]
Choline Chloride: Oxalic Acid		۱/۲۰۴	۱:۱	[۱۲۹]
Choline Chloride: Malic Acid		۱/۲۵۲	۱:۱	[۱۲۹]
Choline Chloride: Malonic Acid		۱/۲۳۱	۱:۱	[۱۲۹]
Choline Chloride: Lactic Acid		۱/۱۵۸	۱:۱	[۱۲۹]
Choline Chloride: Succinic Acid		۱/۲۰۲	۱:۱	[۱۲۹]
Choline Chloride: Tartaric Acid		۱/۲۵۸	۱:۱	[۱۲۹]
Choline Chloride: Citric Acid		۱/۲۵۱	۱:۱	[۱۲۹]
Choline Chloride: Urea	۲۹۸/۱۵	۱/۲۴ (م)	۱:۲	[۱۳۰، ۵]
Choline Chloride: Ethylene glycol		۱/۱۲	۱:۲	[۱۳۰، ۵]
Choline Chloride: Glycerol		۱/۱۸	۱:۲	[۱۳۰، ۵]
Choline Chloride: Malonic acid		۱/۱۹	۱:۲	[۱۳۰، ۴]
Choline acetate: Malonic acid		۱/۲۵	۱:۲	[۱۳۰]
Choline Chloride: Phenyl propionic acid	۲۹۳	۱/۰۸۱ (م)	۱:۲	[۱۳]
Choline Chloride: Phenyl propionic acid	۳۲۱	۱/۰۵۷	۱:۲	[۱۳]
Choline Chloride: Phenyl propionic acid	۴۰۰	۱/۰۰۴	۱:۲	[۱۳]
Choline Chloride: Malonic acid	۲۹۸/۱۵	۱/۲۵	۱:۲	[۱۲۲، ۱۴]
Choline Chloride: Trichloroacetic acid		۱/۴۶	۱:۲	[۱۲۲، ۱۰۱]
Choline Chloride: Propionic acid		۱/۰۸	۱:۲	[۱۲۲، ۱۰۱]
Choline Chloride: p-Toluene sulfonic acid		۱/۲۴	۱:۲	[۱۳۱، ۱۲۲]
Methyl triphenyl Phosphonium Bromide: Glycerol	۳۴۸/۱۵ - ۲۹۸/۱۵	۱/۳۰ - ۱/۲۶ (ت)	۱:۳	[۱۳۲، ۱۰۲]
Benzyl triphenyl Phosphonium Chloride: Glycerol		۱/۲۴ - ۱/۲۱	۱:۱۶	[۱۳۲، ۱۰۲]
Allyl triphenyl Phosphonium Bromide: Glycerol		۱/۲۷ - ۱/۲۳	۱:۱۴	[۱۳۲، ۱۰۲]
Tetrabutylammonium Bromide: Mono ethanol amine	۳۵۸/۱۵ - ۲۹۸/۱۵	۱/۰۱۹ - ۱/۰۶۱ (ت)	۱:۳	[۱۳۳، ۱۰۲]
Tetrabutylammonium Bromide: Mono ethanol amine		۱/۰۱۷ - ۱/۰۶۰ (ت)	۱:۴	[۱۳۳، ۱۰۲]
Tetrabutylammonium Bromide: Mono ethanol amine		۱/۰۱۲ - ۱/۰۵۶	۱:۵	[۱۳۳، ۱۰۲]
Tetrabutylammonium Bromide: Mono ethanol amine		۰/۹۹۲ - ۱/۰۴۸	۱:۶	[۱۳۳، ۱۰۲]
Methyl triphenyl Phosphonium Bromide: Ethylene glycol	۳۶۸/۱۵ - ۲۷۸/۱۵	۱/۲۳ - ۱/۱۹ (ت)	۱:۴	[۱۳۴، ۱۰۲]

۷- چشم اندازها و نتیجه گیری

با توجه به خصوصیات منحصربه فرد DES ها که منجر به افزایش کاربرد این دسته از حلال های سبز شده است؛ دست یافتن به درک عمیقی از عواملی که بر خصوصیات حلال ها اثرگذار است، امری مهم و ضروری در راستای شناخت سیستم های اوتکتیک عمیق به شمار می رود. این پژوهش با ارائه ی مجموعه ای از عوامل اثرگذار بر خواص دینامیکی و

چگالی DES ها که توسط پژوهشگران مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته است، در صدد بیان توضیحات تکمیلی برای درک مکانیسم عمل DES ها می باشد.

پژوهش صورت گرفته در جهت گسترش درک و شناختی عمیق از سیستم های اوتکتیک عمیق تحت عنوان DES ها به معرفی همه جانبه از این حلال ها پرداخته است. پژوهش مذکور تحت عنوان مرجعی مروری با تمرکز بر شرح کامل عوامل

حضور آب در DES ها از جمله رویکردهای مهم این پژوهش
مروری به شمار می‌رود.

خواص ذکر شده، برای DES ها، کاربردهای گسترده و
حضور پررنگی که این حلال‌ها در زمینه‌های مختلف علمی و
صنعتی دارند، از جمله دلایلی هستند که مورد توجه بسیاری از
پژوهش‌ها و تحقیقات قرار می‌گیرند. گسترش هر چه بیشتر
تحقیقات و کارا واقع شدن DES ها مستلزم شناخت کامل آن‌ها
می‌باشد. هم‌چنین بررسی مکانیسم عملکرد این نوع از
سیستم‌ها حائز اهمیت است. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد
این حلال‌ها، شاهد طیف وسیعی از رویکرد و بینش‌های جدید،
پیرامون کاربرد و عملکرد این حلال‌های مفید در سطوح مختلف
تحقیقاتی و صنعتی هستیم.

بنابراین معرفی جنبه‌های جدید از رفتار، عملکرد و انتقال
DES ها می‌تواند بسیار ارزشمند باشد. با توجه به اینکه
پیش‌سازهای DES بر عملکرد و نقش حلال‌ها در فرایندهای
مختلف تأثیر اجتناب‌ناپذیری دارند، تمرکز بر تغییرات ناشی از
ساختار DES، حضور و یا عدم حضور گروه‌های عاملی در HBD
و یا HBA، بررسی توسعه‌ی HB و تعاملات برقرار میان اجزای
حلال، دما و اثر آب می‌تواند در ارائه‌ی بینشی کامل از این دسته
از حلال‌های سبز مفید باشد. مروری بر تحقیقات صورت گرفته
در راستای بررسی چگالی و ضریب نفوذ این حلال‌ها نشان داد
خواص مذکور تحت اثر خواص ساختاری DES هستند و این
امر باعث تغییر روند و مکانیسم رفتار حلال می‌گردد. خصوصیات
مرتبط با DES می‌تواند بر تهیه و طراحی حلال مذکور در
فرایندهای مختلف مد نظر قرار گیرد و در حوزه‌های مختلف
کاربردی و صنعتی لحاظ شود.

جدول عبارات و اختصارها

عبارت	اختصار
Benzyl Triphenyl Phosphonium Chloride	BTPC
Choline Chloride	ChCl
Deep Eutectic Solvent	DES
Deep Eutectic Solvent Derivative	DESD
Diffusion Coefficient	D
Glutaric Acid	Glu
Glycerol	Gly
Glycolic Acid	GLA
Hydrogen Bond	HB
Hydrogen Bond Acceptor	HBA
Hydrogen Bond Donor	HBD
Ionic Liquid	IL
Levulinic Acid	Lev

اثرگذار بر خواص دینامیکی و فیزیکوشیمیایی این دسته از
حلال‌های سبز می‌تواند جهت طراحی و کاربرد خاص حلال در
زمینه‌ی مشخص مورد توجه قرار گیرد. در این راستا می‌توان
گامی بلند در جهت تنوع فزاینده‌ی خواص و کاربرد این دسته
از حلال‌های ایمن و سازگار با محیط زیست برداشت.

تلاش در راستای معرفی DES ها تحت عنوان حلال‌های
ایمن و ارائه‌ی چشم‌اندازی از خصوصیات آن‌ها در حوزه‌ی
کاربرد، مستلزم در نظر گرفتن خصوصیتی است که مرور آن‌ها
می‌تواند زمینه‌های مطالعاتی و تحقیقاتی آینده را بر این حلال‌ها
تحت شعاع قرار دهد. این موارد عبارتند از:

۱. خواص DES ها به‌میزان قابل توجهی به اجزای سازنده‌ی
آن‌ها وابسته است. بنابراین طراحی و کاربرد DES ها در
زمینه‌های مختلف علمی و صنعتی مستلزم در نظر گرفتن این
مهم می‌باشد.

۲. تمرکز بر خواص انتقالی DES ها با رویکردی مقایسه‌ای
با توجه به مکانیسم عمل HBD و HBA، می‌تواند زمینه‌های
مختلفی را در حوزه‌ی درمانی (حلالیت ترکیبات دارویی کم و
نامحلول)، دارورسانی، پزشکی و هم‌چنین فرایندهای مرتبط با
استخراج ترکیبات از اکوسیستم‌های مختلف مانند منابع آبی
ایجاد نماید.

۳. چگالی تحت عنوان خصوصیتی فیزیکی و مهم در
مایعات، در ارتباط با DES ها تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار
دارد. با در نظر گرفتن این خصوصیت به‌صورت سنجشی از
چگونگی محکم گره خوردن اجزای یک ماده به یکدیگر، می‌توان
تحقیقات را در راستای نحوه و رفتار برهم‌کنشی DES ها و هم-
چنین نقش مؤثر آن‌ها گسترش داد. با توجه به اثر عوامل
ساختاری مرتبط با پیش‌سازها در حلال‌ها و هم‌چنین حضور
گروه‌های عاملی و توسعه‌ی HB در این اجزاء، می‌توان به‌عنوان
معیاری با در نظر گرفتن اثر عوامل ذکر شده بر چگالی در
راستای طراحی و ایجاد DES از جنبه‌های مرتبط با خصوصیت
مذکور بهره جست.

۴. طرح آزمایشات مبتنی بر نقش آب بر عملکرد و خواص
این دسته از حلال‌ها موضوعی مهم و جالب است که در راستای
شناخت کامل از مکانیسم عمل DES ها می‌توان به آن جامه‌ی
عمل پوشاند. حضور اجتناب‌ناپذیر آب، ارائه‌ی این چشم‌انداز را
در راستای کاربرد DES ها در حوزه‌ی بهداشت آب و فرایندهای
جداسازی بیش از پیش مهم می‌نماید. بررسی خواص انتقالی با

- [11] Abo-Hamad, A., Hayyan, M., AlSaadi, M. A., and Hashim, M. A., *Chemical Engineering Journal*, 273 (2015) 551-567.
- [12] Zhekenov, T., Toksanbayev, N., Kazakbayeva, Z., Shah, D., and Mjalli, F. S., *Fluid Phase Equilibria*, 441 (2017) 43-48.
- [13] Jahanbakhsh Bonab, P., Rastkar Ebrahimzadeh, A., and Jahanbin Sardroodi, J., *Scientific Reports*, 11 (2021) 1-18.
- [14] Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., and Rasheed, R. K., *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 9142-9147.
- [15] Long, G., Yang, C., Yang, X., Zhao, T., Liu, F., and Cao, J., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (2020) 2608-2613.
- [16] Long, G., Yang, C., Yang, X., Zhao, T., and Xu, M., *Journal of Molecular Liquids*, 302 (2020) 112538.
- [17] Li, C., Cai, Z., Ma, Y., Cao, Y., Huang, K., and Jiang, L., *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 167 (2022) 106713.
- [18] Shahbaz, K., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., and AlNashef, I. M., *Thermochimica Acta*, 515 (2011) 67-72.
- [19] Płotka-Wasyłka, J., De la Guardia, M., Andruch, V., and Vilková, M., *Microchemical Journal*, 159 (2020) 105539.
- [20] Xu, J., Zhou, Q., Wang, X., Lu, X., and Zhang, S., *Fundamentals of Ionic Liquids, in Production of Biofuels and Chemicals with Ionic Liquids*, Z. Fang, J.R.L. Smith, and X. Qi, Editors, (2014) 3-28.
- [21] Şahin, S., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 174 (2019) 324-329.
- [22] Duan, L., Dou, L.-L., Guo, L., Li, P., and Liu, E.-H., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 2405-2411.
- [23] Mbous, Y. P., Hayyan, M., Hayyan, A., Wong, W. F., Hashim, M. A., and Looi, C. Y., *Biotechnology Advances*, 35 (2017) 105-134.
- [24] El Achkar, T., Fourmentin, S., and Greige-Gerges, H., *Journal of Molecular Liquids*, 288 (2019) 111028.
- [25] Ruesgas-Ramón, M., Figueroa-Espinoza, M. C., and Durand, E., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65 (2017) 3591-3601.
- [26] Nam, M. W., Zhao, J., Lee, M. S., Jeong, J. H., and Lee, J., *Green Chemistry*, 17 (2015) 1718-1727.
- [27] Gutiérrez, M. C., Ferrer, M. L., Mateo, C. R., and del Monte, F., *Langmuir*, 25 (2009) 5509-5515.
- [28] Hayyan, A., Hashim, M. A., Mjalli, F. S., Hayyan, M., and AlNashef, I. M., *Chemical Engineering Science*, 92 (2013) 81-88.
- [29] Hayyan, A., Hashim, M. A., Hayyan, M., Mjalli, F. S., and AlNashef, I. M., *Journal of Cleaner Production*, 65 (2014) 246-251.
- [30] Gutiérrez, A., Atilhan, M., and Aparicio, S., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (2018) 27464-27473.

عبارت	اختصار
Malonic Acid	Mal
Mean Square Displacement	MSD
Methyl Triphenyl Phosphonium Bromide	MTPB
Molecular Dynamics	MD
Mono Chloro Acetic Acid	MCA
N, N-Diethyl Ethanol Ammonium Chloride	DAC
Natural Deep Eutectic Solvent	NADES
Oxalic Acid	OA
Propionic Acid	PA
p-Toluene Sulfonic Acid	PTSA
Radial Distribution Function	RDF
Tetra-n-Butyl Ammonium Bromide	TBAB
Therapeutic Deep Eutectic Solvent	THEDES
TriChloro Acetic Acid	TCA
Volatile Organic Compound	VOC

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، خراسان رضوی، مشهد، دانشگاه فردوسی
مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی، تلفن: ۵۵۵۳-۳۸۸۰-۵۱
پایان‌نگار: moosavibaigi@um.ac.ir

مراجع

- [1] Zainal-Abidin, M. H., Hayyan, M., Ngho, G. C., Wong, W. F., and Looi, C. Y., *Journal of Controlled Release*, 316 (2019) 168-195.
- [2] Liu, Y., Friesen, J. B., McAlpine, J. B., Lankin, D. C., Chen, S.-N., and Pauli, G. F., *Journal of Natural Products*, 81 (2018) 679-690.
- [3] D'Agostino, C., Harris, R. C., Abbott, A. P., Gladden, L. F., and Mantle, M. D., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 21383-21391.
- [4] Florindo, C., Oliveira, F. S., Rebelo, L. P. N., Fernandes, A. M., and Marrucho, I. M., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2 (2014) 2416-2425.
- [5] Smith, E. L., Abbott, A. P., and Ryder, K. S., *Chemical Reviews*, 114 (2014) 11060-11082.
- [6] Bonab, P. J., Esrafil, M. D., Ebrahimzadeh, A. R., and Sardroodi, J. J., *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 106 (2021) 107908.
- [7] Kovács, A., Neyts, E. C., Cornet, I., Wijnants, M., and Billen, P., *ChemSusChem*, 13 (2020) 3789-3804.
- [8] Yang, Z., *Natural deep eutectic solvents and their applications in biotechnology. Application of ionic liquids in biotechnology*. 2019.
- [9] Lomba, L., Ribate, M. P., Sangüesa, E., Concha, J., Garraleta, M. P., Errazquin, D., García, C. B., and Giner, B., *Applied Sciences*, 11 (2021) 10061.
- [10] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., McKenzie, K. J., and Obi, S. U., *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51 (2006) 1280-1282.

- [52] Mustafa, N. R., Spelbos, V. S., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R., and Choi, Y. H., *Molecules*, 26 (2021) 2645.
- [53] Li, X. and Row, K. H., *Journal of Separation Science*, 39 (2016) 3505-3520.
- [54] Wen, Q., Chen, J.-X., Tang, Y.-L., Wang, J., and Yang, Z., *Chemosphere*, 132 (2015) 63-69.
- [55] Schaeffer, N., Abranches, D. O., Silva, L. P., Martins, M. A., Carvalho, P. J., Russina, O., Triolo, A., Paccou, L., Guinet, Y., and Hedoux, A., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (2021) 2203-2211.
- [56] Martins, M. A., Silva, L. P., Schaeffer, N., Abranches, D. O., Maximo, G. J., Pinho, S. P., and Coutinho, J. A., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 17414-17423.
- [57] Kaul, M. J., Qadah, D., Mandella, V., and Dietz, M. L., *RSC Advances*, 9 (2019) 15798-15804.
- [58] Schaeffer, N., Conceição, J. H., Martins, M. A., Neves, M. C., Pérez-Sánchez, G., Gomes, J. R., Papaiconomou, N., and Coutinho, J. A., *Green Chemistry*, 22 (2020) 2810-2820.
- [59] Silva, N. H., Morais, E. S., Freire, C. S., Freire, M. G., and Silvestre, A. J., *Molecules*, 25 (2020) 210.
- [60] Abranches, D. O., Martins, M. A., Silva, L. P., Schaeffer, N., Pinho, S. P., and Coutinho, J. A., *Chemical Communications*, 55 (2019) 10253-10256.
- [61] Lu, W. and Chen, H., *Journal of Molecular Liquids*, 349 (2022) 118105.
- [62] Zhang, K., Liu, C., Li, S., and Fan, J., *Journal of Chromatography A*, 1589 (2019) 39-46.
- [63] Wang, L.-T., Yang, Q., Cui, Q., Fan, X.-H., Dong, M.-Z., Gao, M.-Z., Lv, M.-J., An, J.-Y., Meng, D., and Zhao, X.-H., *Journal of Cleaner Production*, 244 (2020) 118648.
- [64] Musarurwa, H. and Tavengwa, N. T., *Talanta*, 223 (2021) 121507.
- [65] Shishov, A., Pochivalov, A., Nugbienyo, L., Andruch, V., and Bulatov, A., *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 129 (2020) 115956.
- [66] van Osch, D. J., Zubeir, L. F., van den Bruinhorst, A., Rocha, M. A., and Kroon, M. C., *Green Chemistry*, 17 (2015) 4518-4521.
- [67] Cao, J. and Su, E., *Journal of Cleaner Production*, 314 (2021) 127965.
- [68] Chabib, C. M., Ali, J. K., Abi Jaoude, M., Alhseinat, E., Adeyemi, I. A., and Al Nashef, I. M., *Journal of Water Process Engineering*, 47 (2022) 102663.
- [69] Makoś, P., Shupek, E., and Gębicki, J., *Microchemical Journal*, 152 (2020) 104384.
- [70] Schaeffer, N., Martins, M. A., Neves, C. M., Pinho, S. P., and Coutinho, J. A., *Chemical Communications*, 54 (2018) 8104-8107.
- [71] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K., and Tambyrajah, V., *Chemical Communications*, (2001) 2010-2011.
- [31] Gutiérrez, A., Atilhan, M., and Aparicio, S., *The Journal of Physical Chemistry B*, 124 (2020) 1794-1805.
- [32] Gutiérrez, A., Atilhan, M., and Aparicio, S., *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65 (2020) 4669-4683.
- [33] Sailau, Z., Almas, N., Aldongarov, A., and Toshtay, K., *Journal of Molecular Modeling*, 28 (2022) 235.
- [34] Indra, S., Subramanian, R., and Daschakraborty, S., *The Journal of Physical Chemistry B*, 126 (2022) 3705-3716.
- [35] Huang, Y., Ho, S. S. H., Lu, Y., Niu, R., Xu, L., Cao, J., and Lee, S., *Molecules*, 21 (2016) 56.
- [36] Buss, W. and Mašek, O., *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (2016) 19580-19589.
- [37] Dumont, E., Darracq, G., Couvert, A., Couriol, C., Amrane, A., Thomas, D., Andrès, Y., and Le Cloirec, P., *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 241-248.
- [38] Darracq, G., Couvert, A., Couriol, C., Amrane, A., Thomas, D., Dumont, E., Andres, Y., and Le Cloirec, P., *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85 (2010) 309-313.
- [39] Heymes, F., Manno-Demoustier, P., Charbit, F., Fanlo, J. L., and Moulin, P., *Chemical Engineering Journal*, 115 (2006) 225-231.
- [40] Fahri, F., Bacha, K., Chiki, F. F., Mbakidi, J.-P., Panda, S., Bouquillon, S., and Fourmentin, S., *Environmental Chemistry Letters*, 18 (2020) 1403-1411.
- [41] Romero, A., Santos, A., Tojo, J., and Rodríguez, A., *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008) 268-273.
- [42] Kudlak, B., Owczarek, K., and Namieśnik, J., *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 11975-11992.
- [43] Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., and Duarte, A. R. C., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2 (2014) 1063-1071.
- [44] Gill, I. and Vulfson, E., *Trends in Biotechnology*, 12 (1994) 118-122.
- [45] López-Fandiño, R., Gill, I., and Vulfson, E. N., *Biotechnology and Bioengineering*, 43 (1994) 1024-1030.
- [46] Ghobadi, R. and Divsalar, A., *Journal of Molecular Liquids*, 310 (2020) 113207.
- [47] Wang, Y., Cheng, H., He, J.-R., Yao, Q.-X., Li, L.-L., Liang, Z.-H., and Li, X., *Catalysis Letters*, 152 (2022) 1215-1223.
- [48] Davey, R., Garside, J., Hilton, A., McEwan, D., and Morrison, J., *Nature*, 375 (1995) 664-666.
- [49] Álvarez, M. S. and Zhang, Y., *Journal of Controlled Release*, 311 (2019) 225-232.
- [50] Kim, J., Shi, Y., Kwon, C. J., Gao, Y., and Mitragotri, S., *Advanced Healthcare Materials*, 10 (2021) 2100585.
- [51] Golgoun, S., Mokhtarpour, M., and Shekaari, H., *Pharmaceutical Sciences*, 27 (2020) 86-101.

- [92] Ge, R., Hardacre, C., Nancarrow, P., and Rooney, D. W., *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52 (2007) 1819-1823.
- [93] Gardas, R. L., Ge, R., Goodrich, P., Hardacre, C., Hussain, A., and Rooney, D. W., *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (2010) 1505-1515.
- [94] Rodil, E., Arce Jr, A., Arce, A., and Soto, A., *Thermochimica Acta*, 664 (2018) 81-90.
- [95] Zhao, Y., Zhen, Y., Jelle, B. P., and Boström, T., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128 (2017) 279-288.
- [96] Albayati, N., Kadhom, M., Abdullah, G., and Salih, S., *Journal of Thermal Science*, 30 (2021) 1960-1972.
- [97] Ibrahim, T. H., Sabri, M. A., Abdel Jabbar, N., Nancarrow, P., Mjalli, F. S., and AlNashef, I., *Molecules*, 25 (2020) 3816.
- [98] Atilhan, M. and Aparicio, S., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (2023) 1-12.
- [99] El Achkar, T., Greige-Gerges, H., and Fourmentin, S., *Environmental Chemistry Letters*, 19 (2021) 3397-3408.
- [100] Tang, B. and Row, K. H., *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 144 (2023) 1427-1454.
- [101] Cui, Y., Li, C., Yin, J., Li, S., Jia, Y., and Bao, M., *Journal of Molecular Liquids*, 236 (2017) 338-343.
- [102] Ibrahim, R. K., Hayyan, M., AlSaadi, M. A., Ibrahim, S., Hayyan, A., and Hashim, M. A., *Journal of Molecular Liquids*, 276(2019) 794-800.
- [103] Perkins, S. L., Painter, P., and Colina, C. M., *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59 (2014) 3652-3662.
- [104] Perkins, S. L., Painter, P., and Colina, C. M., *The Journal of Physical Chemistry B*, 117 (2013) 10250-10260.
- [105] Moradi, H. and Farzi, N., *Journal of Molecular Liquids*, 339 (2021) 116669.
- [106] Gutiérrez, A., Atilhan, M., and Aparicio, S., *Journal of Molecular Liquids*, 339 (2021) 116758.
- [107] Elhamarnah, Y. A., Nasser, M., Qiblawey, H., Benamor, A., Atilhan, M., and Aparicio, S., *Journal of Molecular Liquids*, 277 (2019) 932-958.
- [108] Gutiérrez, A., Alcalde, R., Atilhan, M., and Aparicio, S., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (2020) 11880-11892.
- [109] López-Salas, N., Vicent-Luna, J. M., Imberti, S., Posada, E., Roldán, M. J., Anta, J. A., Balestra, S. R. G., Madero Castro, R. M., Calero, S., Jiménez-Riobóo, R. J., Gutiérrez, M. C., Ferrer, M. L., and del Monte, F., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 17565-17573.
- [110] Smith, P. J., Arroyo, C. B., Lopez Hernandez, F., and Goeltz, J. C., *The Journal of Physical Chemistry B*, 123 (2019) 5302-5306.
- [111] Dwamena, A. K., *Separations*, 6 (2019) 9.
- [112] Pour, S. B., Sardroodi, J. J., Ebrahimzadeh, A. R., and pazuki, g. r., *The effect of water on the interaction between species in Deep-Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Fatty Acids: insights from*
- [72] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., and Tambyrajah, V., *Chemical communications*, (2003) 70-71.
- [73] Alizadeh, V., Malberg, F., Pádua, A. A. H., and Kirchner, B., *The Journal of Physical Chemistry B*, 124 (2020) 7433-7443.
- [74] Zhang, H., Lu, X., González-Aguilera, L., Ferrer, M. L., Del Monte, F., and Gutiérrez, M. C., *The Journal of Chemical Physics*, 154 (2021) 184501.
- [75] Juneidi, I., Hayyan, M., and Hashim, M. A., *RSC Advances*, 5 (2015) 83636-83647.
- [76] Hayyan, M., Looi, C. Y., Hayyan, A., Wong, W. F., and Hashim, M. A., *PloS one*, 10 (2015) e0117934.
- [77] Hayyan, M., Hashim, M. A., Al-Saadi, M. A., Hayyan, A., AlNashef, I. M., and Mirghani, M. E., *Chemosphere*, 93 (2013) 455-459.
- [78] Hayyan, M., Hashim, M. A., Hayyan, A., Al-Saadi, M. A., AlNashef, I. M., Mirghani, M. E., and Saheed, O. K., *Chemosphere*, 90 (2013) 2193-2195.
- [79] Mitar, A., Panić, M., Prlić Kardum, J., Halambek, J., Sander, A., Zagajski Kučan, K., Radojčić Redovniković, I., and Radošević, K., *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 33 (2019) 1-18.
- [80] Zhao, B.-Y., Xu, P., Yang, F.-X., Wu, H., Zong, M.-H., and Lou, W.-Y., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (2015) 2746-2755.
- [81] Radošević, K., Bubalo, M. C., Srček, V. G., Grgas, D., Dragičević, T. L., and Redovniković, I. R., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112 (2015) 46-53.
- [82] Marchel, M., Cieśliński, H., and Boczkaj, G., *Journal of Hazardous Materials*, 425 (2022) 127963.
- [83] Zhang, Q., Vigier, K. D. O., Royer, S., and Jérôme, F., *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 7108-7146.
- [84] Ma, C., Laaksonen, A., Liu, C., Lu, X., and Ji, X., *Chemical Society Reviews*, 47 (2018) 8685-8720.
- [85] Florindo, C., Branco, L., and Marrucho, I., *Fluid Phase Equilibria*, 448 (2017) 135-142.
- [86] Florindo, C., McIntosh, A., Welton, T., Branco, L., and Marrucho, I., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (2018) 206-213.
- [87] Pandey, A., Rai, R., Pal, M., and Pandey, S., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 1559-1568.
- [88] Teles, A. R. R., Capela, E. V., Carmo, R. S., Coutinho, J. A., Silvestre, A. J., and Freire, M. G., *Fluid Phase Equilibria*, 448 (2017) 15-21.
- [89] Gautam, R. K. and Seth, D., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 140 (2020) 2633-2640.
- [90] Shaabani, A., Hooshmand, S. E., Afshari, R., Shaabani, S., Ghasemi, V., Atharnezhad, M., and Akbari, M., *Journal of Solid State Chemistry*, 258 (2018) 536-542.
- [91] Ellahi, R., Zeeshan, A., Shehzad, N., and Alamri, S. Z., *Journal of Molecular Liquids*, 264 (2018) 607-615.

- [124] Paul, N., Naik, P. K., Ribeiro, B. D., Gooh Pattader, P. S., Marrucho, I. M., and Banerjee, T., *The Journal of Physical Chemistry B*, 124 (2020) 7405-7420.
- [125] Jahanbakhsh-Bonab, P., Esrafil, M. D., Rastkar Ebrahimzadeh, A., and Jahanbin Sardroodi, J., *Journal of Molecular Liquids*, 338 (2021) 116716.
- [126] Rozas, S., Alomari, N., Atilhan, M., and Aparicio, S., *The Journal of Chemical Physics*, 154 (2021) 184504.
- [127] Abbott, A. P., Harris, R. C., and Ryder, K. S., *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 4910-4913.
- [128] Gontrani, L., Plechkova, N. V., and Bonomo, M., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 12536-12543.
- [129] Crespo, E. A., Silva, L. P., Martins, M. A. R., Bülow, M., Ferreira, O., Sadowski, G., Held, C., Pinho, S. P., and Coutinho, J. A. P., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 11195-11209.
- [130] Das, L., Mukherjee, S., Kumar Maity, D., and Adhikari, S., *Journal of Molecular Liquids*, 360 (2022) 119377.
- [131] Taysun, M. B., Sert, E., and Atalay, F. S., *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62 (2017) 1173-1181.
- [132] AlOmar, M. K., Hayyan, M., Alsaadi, M. A., Akib, S., Hayyan, A., and Hashim, M. A., *Journal of Molecular Liquids*, 215 (2016) 98-103.
- [133] Mjalli, F. S., Murshid, G., Al-Zakwani, S., and Hayyan, A., *Fluid Phase Equilibria*, 448 (2017) 30-40.
- [134] Kareem, M. A., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., and AlNashef, I. M., *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (2010) 4632-4637.
- molecular dynamics simulation, (2022), Research Square.
- [113] موسوی، م.، ترکزاده، م. و استاد شریف معمار، ز.، بصری سازی و آنالیز نتایج شبیه سازی های دینامیک مولکولی با نرم افزارهای اویتو، وی ام دی و تراویس. اصفهان، (۱۴۰۰).
- [114] گوهرشادی، ا. ک.، مبانی شبیه سازی دینامیک مولکولی. مشهد، (۱۳۸۷).
- [115] McQuarrie, D. A., *Statistical Mechanics*. (1977).
- [116] صباحی، ی.، مطالعه ی شبیه سازی دینامیک مولکولی جذب SO_2 توسط جاذب های زئولیتی، دانشگاه فردوسی مشهد: ایران. (۱۴۰۰)
- [117] Barani Pour, S., Jahanbin Sardroodi, J., and Rastkar Ebrahimzadeh, A., *Journal of Molecular Liquids*, 334 (2021) 115956.
- [118] Doherty, B. and Acevedo, O., *The Journal of Physical Chemistry B*, 122 (2018) 9982-9993.
- [119] Pour, S. B., Sardroodi, J. J., and Ebrahimzadeh, A. R., *Fluid Phase Equilibria*, 552 (2022) 113241.
- [120] Delso, I., Lafuente, C., Muñoz-Embid, J., and Artal, M., *Journal of Molecular Liquids*, 290 (2019) 111236.
- [121] Yadav, A. and Pandey, S., *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59 (2014) 2221-2229.
- [122] Qin, H., Hu, X., Wang, J., Cheng, H., Chen, L., and Qi, Z., *Green Energy & Environment*, 5 (2020) 8-21.
- [123] Glasser, L., *Thermochimica Acta*, 421 (2004) 87-93.