



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Χημικών Επιστημών

Εργαστήριο Οργανικής Χημείας

Διπλωματική Εργασία

Σύνθεση, δομικός χαρακτηρισμός και μελέτη
βιοαποικοδομησιμότητας πράσινων διαλυτών

Ζαχαρούλα Ζαμπέτη

Επιβλέπουσα: Αναστασία Δέτση, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, 2023

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023, υπό την επίβλεψη της Δρ. Αναστασίας Δέτση, Καθηγήτριας Ε.Μ.Π.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Δρ. Αναστασία Δέτση για την ευκαιρία που μου έδωσε να έρθω σε επαφή και να εργαστώ πάνω σε έναν τόσο ενδιαφέροντα και δημιουργικό τομέα, όπως αυτόν της πράσινης χημείας. Την ευχαριστώ για τη βοήθεια, τις χρήσιμες συμβουλές, το ενδιαφέρον, και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Εξίσου θερμά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την μεταδιδακτορική ερευνήτρια κ. Ανδρομάχη Τζάνη για την αμέριστη υποστήριξή της, την καθοδήγηση σε κάθε βήμα από την πρώτη στιγμή, τις εξαιρετικές της ιδέες και την άμεση ανταπόκριση σε κάθε μου ανησυχία και απορία. Την ευχαριστώ πραγματικά για την άρτια καθοδήγηση και τον χρόνο που μου αφιέρωσε, καθώς και για την πολύ ευχάριστη συνεργασία μας, καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Αχιλλέα Παπαδόπουλο για όλη τη βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσε, που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Οργανικής Χημείας για το πολύ ευχάριστο κλίμα που έχουν δημιουργήσει, την ευγένεια, το ενδιαφέρον και τη βοήθεια που μου πρόσφεραν.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ την οικογένεια μου για την αέναη υποστήριξη και εμπιστοσύνη, καθώς και τις/τους φίλες/ους μου, που είναι πάντα δίπλα μου, τόσο κατά τη διάρκεια των σπουδών, όσο και σε κάθε βήμα.

Περίληψη

Τα Ιοντικά Υγρά (ΙΥ) και οι Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (DES), αποτελούν δύο ανερχόμενες κατηγορίες διαλυτών με σημαντικές ιδιότητες, που προτείνονται ως «πράσινες» εναλλακτικές έναντι των συμβατικών οργανικών διαλυτών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετάται η σύνθεση πρωτικών ΙΥ και η παρασκευή DES χρησιμοποιώντας ίδιες ή δομικά ανάλογες πρώτες ύλες. Πιο συγκεκριμένα, για την παρασκευή των DES επιλέγεται η χλωριούχος χολίνη και ποικίλα καρβοξυλικά οξέα με δομικές ομοιότητες, ως κύρια συστατικά. Όσον αφορά τη σύνθεση των ΙΥ, ως κατιόν επιλέχθηκε η χολίνη, και ως ανιόντα επιλέγονται τα ίδια καρβοξυλικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν και στην παρασκευή των DES.

Συνολικά, πραγματοποιείται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δομής με φασματοσκοπία ^1H NMR εννέα Πρωτικών Ιοντικών Υγρών, εκ των οποίων τρία συντίθενται με δύο μεθόδους, και επτά Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών. Μελετώνται επίσης, μερικές από τις κυριότερες ιδιότητες των DES (πολικότητα, ιξώδες, pH) και διερευνάται, όπου είναι δυνατό, η συσχέτιση δομής και φυσικοχημικών ιδιοτήτων.

Σημαντικό τμήμα αυτής της μελέτης αποτελεί η εκτίμηση του «πράσινου» χαρακτήρα τόσο των ΙΥ όσο και των DES, μετρώντας τη βιοαποικοδομησιμότητά τους με την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού της παραμέτρου BOD_5 . Σύμφωνα με πρόσφατη βιβλιογραφική ανασκόπηση, που πραγματοποιείται στα πλαίσια αυτής της εργασίας, δεν έχει βρεθεί κάποια ερευνητική εργασία, στην οποία να μελετάται η βιοαποικοδομησιμότητα ΙΥ και DES, που προέρχονται από τις ίδιες πρώτες ύλες.

Από τη μελέτη αυτή, για τα ΙΥ το μεγαλύτερο και το μικρότερο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας στις 5 ημέρες, εκφρασμένο μόνο ως προς το οργανικό φορτίο, προκύπτει **95.1%** και **59.4%** για το **ΙΥ₉** (Ασκορβικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο) και το **ΙΥ₁** (Οξαλικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο) αντίστοιχα. Για τα DES, τα αντίστοιχα ποσοστά είναι **18.5%** για το **DES_{3,1}** (χλωριούχος χολίνη : ηλεκτρικό οξύ, 1:1) και **95.5%** για το **DES₄** (χλωριούχος χολίνη : λεβουλινικό οξύ, 1:2).

Τα ιοντικά υγρά με ανιόντα τα μηλονικό οξύ, ηλεκτρικό οξύ, μηλείνικό οξύ, μηλικό οξύ και ασκορβικό οξύ (**ΙΥ₂**, **ΙΥ₃**, **ΙΥ₈**, **ΙΥ₇**, **ΙΥ₉**, αντίστοιχα), χαρακτηρίζονται ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα", διαθέτοντας ποσοστό βιοαποικοδόμησης **άνω του 60%** σε διάστημα μόλις 5 ημερών, ενώ οι απαιτήσεις σύμφωνα με τα κριτήρια κατά OECD είναι άνω του 60% σε διάστημα 28 ημερών. Το ίδιο ισχύει και για τους **DES₄** και **DES₆** με συστατικά τη χλωριούχο χολίνη και το λεβουλινικό οξύ, καθώς και το μηλικό οξύ αντίστοιχα, αφού διαθέτουν ποσοστό βιοαποικοδόμησης **άνω του 80%** σε διάστημα 5 ημερών. Τέλος, θεωρείται ότι και οι υπόλοιποι διαλύτες, εκτός από τον **DES_{3,1}**, που διαθέτει ως συστατικά τη χλωριούχο χολίνη και το ηλεκτρικό οξύ, έχουν την προοπτική να χαρακτηριστούν ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι", καθώς ήδη από τις 5 πρώτες ημέρες του πειράματος, εμφανίζουν ικανοποιητικά ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας.

Λέξεις-Κλειδιά: Ιοντικά Υγρά, Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες, Χλωριούχος Χολίνη, Καρβοξυλικά οξέα, Σύνθεση, $^1\text{HNMR}$, Φυσικοχημικές Ιδιότητες, Βιοαποικοδομησιμότητα.

Abstract

Ionic Liquids (ILs) and Deep Eutectic solvents (DES), are considered as two neoteric categories of solvents, that hold a series of important properties, and are often recommended as «green» alternatives over the common organic solvents. In this diploma thesis, the synthesis of protic ILs and DES, using the same or structurally similar raw materials, is being studied. For the preparation of DES, choline chloride and different organic carboxylic acids with structural similarities are chosen as the main components. As far as ILs are concerned choline was used as a cation, while various carboxylic acids (the same used for the DES preparation) were used as anions.

Overall, seven DES and nine ILs, three of which are being synthesized via two different methods, are finally obtained and analyzed using ^1H NMR spectroscopy. Moreover, some of the most important physicochemical properties of DES (polarity, viscosity, pH) are studied, and the correlation between these properties and DES's structure is being investigated.

The assessment of the solvent's green character, is an important part of this study and is implemented by measuring their biodegradability via the standard method of determination of the parameter BOD_5 . According to a recent literature review within the framework of this work, it is concluded that, there are no available experimental data for comparative research study, regarding the biodegradability of both ILs and DES with structural similarities.

From this study, for ILs, the higher and the lowest carbon biodegradability rates in 5 days are **95.1%** and **59.4%** for **IL₉** (choline ascorbate) and for **IL₁** (choline oxalate) respectively. For DES the corresponding rates are **18.5%** for **DES_{3,1}** (choline chloride : succinic acid, 1:1) and **95.5%** for **DES₄** (choline chloride : levulinic acid, 1:2).

Ionic liquids consisting of anions derived from malonic acid, succinic acid, maleic acid, malic acid, and ascorbic acid (**IL₂**, **IL₃**, **IL₈**, **IL₇**, **IL₉**, respectively), are considered "readily biodegradable", showing biodegradability rates over 60%, within the timeframe of 5 days, while, according to the OECD criteria, rates over 60% need to be achieved within 28 days. The same applies for **DES₄** and **DES₆** as well, with choline chloride as the HBA, and levulinic acid and malic acid respectively as the HBD, since they show biodegradability rates over 80%, within 5 days. Finally, it is concluded that, all the solvents obtained in this work, apart from **DES_{3,1}** (with choline chloride and succinic acid as its components), have the potential to be considered as "readily biodegradable", since within the first 5 days of the experiment, they already show promising biodegradability results.

Key-Words: *Ionic Liquids, Deep Eutectic Solvents, Choline Chloride, Carboxylic acids, Synthesis, ^1H NMR, Physicochemical properties, Biodegradability.*

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	2
Περίληψη.....	3
Abstract	4
Εισαγωγή	7
Κεφάλαιο 1. Ιοντικά Υγρά (Ionic Liquids)	8
1.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες Ιοντικών Υγρών	9
1.1.1. Θερμικές Ιδιότητες	10
1.1.2. Πυκνότητα	10
1.1.3. Ιξώδες.....	10
1.1.4. Τάση ατμών.....	11
1.2. Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών.....	11
1.3. «Πράσινος» χαρακτήρας Ιοντικών Υγρών.....	13
Κεφάλαιο 2. Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (Deep Eutectic Solvents, DES).....	14
2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών	16
2.1.1. Χημική Συμπεριφορά	17
2.2.2. Πυκνότητα	17
2.2.3. Ιξώδες.....	17
2.2.4. pH	18
2.2.5. Πολικότητα	18
2.3. Εφαρμογές Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών	18
2.4. «Πράσινος» χαρακτήρας DES.....	20
Κεφάλαιο 3. Βιοαποικοδομησιμότητα	21
Κεφάλαιο 4. Πειραματικό Μέρος	27
4.1. Σκοπός.....	27
4.2. Υλικά και Μέθοδοι	27
4.3. Σύνθεση Πρωτικών Ιοντικών Υγρών.....	28
4.3.1. Γενική Μέθοδος Σύνθεσης ΠΠΥ (Μέθοδος Ι)	28
4.3.2. Γενική Μέθοδος Σύνθεσης ΠΠΥ (Μέθοδος ΙΙ)	32
4.4. Σύνθεση Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών (DES) με χλωριούχο χολίνη και καρβοξυλικά οξέα	33
4.4.1. Γενική Μέθοδος Σύνθεσης DES.....	34
4.5. Μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών.....	37
4.5.1. Μέτρηση Ιξώδους.....	37
4.5.2. Μέτρηση pH.....	38
4.5.3. Μέτρηση Πολικότητας.....	38

4.6. Μελέτη Βιοαποικοδομησιμότητας	38
4.6.1. Μέθοδος Προσδιορισμού Διαλυμένου Οξυγόνου (Dissolved Oxygen, DO)	40
4.6.2 Προετοιμασία Αραιωτικού διαλύματος (διαλύματα θρεπτικών).....	40
4.6.3. Αναστολή νιτροποίησης:.....	40
4.6.4. Εναιώρημα Μικροοργανισμών:.....	41
4.6.5. Μεθοδολογία μέτρησης BOD ₅ :	41
Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	44
5.1. Σύνθεση Πρωτικών Ιοντικών Υγρών και Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών.	44
5.1.1. Επιλογή αντιδρώντων	46
5.2. Δομικός προσδιορισμός μέσω φασματοσκοπίας NMR	48
5.2.1. Δομικός προσδιορισμός μέσω φασματοσκοπίας NMR για τα ΙΥ	48
5.2.2. ¹ HNMR φάσματα του λεβουλνικού 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμωνίου που συντέθηκε με δύο μεθόδους (ΙΥ _{4.1} και ΙΥ _{4.2})	49
5.2.3. Δομικός προσδιορισμός μέσω φασματοσκοπίας NMR για τα DES	50
5.2.4. Σύγκριση των φασμάτων ¹ HNMR ΙΥ και DES που συντίθενται με ίδιες ή δομικά ανάλογες πρώτες ύλες.....	51
5.3. Φυσικοχημικές ιδιότητες DES	53
5.3.1. Ιξώδες.....	53
5.3.2. pH	54
5.3.3. Πολικότητα.....	55
5.4. Προσδιορισμός ποσοστού βιοαποικοδόμησης με τη μέθοδο προσδιορισμού DO ...	56
5.4.1. Ποσοστό βιοαποικοδόμησης ΙΥ	57
5.4.2. Μελέτη επίδρασης του ανιόντος των ΙΥ στη βιοαποικοδομησιμότητα	60
5.4.3. Ποσοστό βιοαποικοδόμησης DES	62
5.4.4. Μελέτη επίδρασης του ανιόντος των DES στη βιοαποικοδομησιμότητα	65
5.4.5. Σύγκριση ποσοστού βιοαποικοδομησιμότητας μεταξύ DES και ΙΥ.....	66
6. Συμπεράσματα	68
7. Προτάσεις για το μέλλον	71
8. Βιβλιογραφία:	72
Παράρτημα - Φάσματα ¹ HNMR.....	77

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η ανάγκη για την ελάττωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης που οφείλεται στη χημική βιομηχανία έχει αυξηθεί, και το ενδιαφέρον έχει στραφεί προς τον σχεδιασμό χημικών αντιδραστηρίων και χημικών διεργασιών που θα είναι περισσότερο φιλικά προς την υγεία των ανθρώπων και το περιβάλλον¹. Για το λόγο αυτό, το 1991 εισάγεται ο όρος Πράσινη Χημεία από τον Paul T. Anastas, που εστιάζει στην επίτευξη των παραπάνω στόχων^{1,2}.

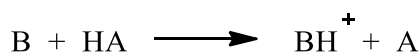
Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα στον τομέα της πράσινης χημείας αποτελεί η εκτεταμένη χρήση διαλυτών σε πληθώρα χημικών διεργασιών, όπως στη σύνθεση και στην εκχύλιση οργανικών και ανόργανων προϊόντων^{3,4}. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs) διαχωρίζονται εύκολα από τα μέσα της αντίδρασης και τα εκχυλισμένα υλικά, ωστόσο η υψηλή πτητικότητα που τις χαρακτηρίζει μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων. Ένας επιπλέον σημαντικός παράγοντας είναι η τελική διάθεση των διαλυτών στο περιβάλλον. Η έντονη βιομηχανοποίηση έχει οδηγήσει σε διάφορες περιβαλλοντικές καταστροφές, για τον περιορισμό των οποίων δεν υπάρχει απαραίτητος κυβερνητικός έλεγχος και συνήθως δεν γίνονται άμεσα αντιληπτές. Η υψηλή πτητικότητα αυτών των διαλυτών έχει συμβάλλει στο φαινόμενο της όξινης βροχής και στη συρρίκνωση της στιβάδας του όζοντος, και η ανεξέλεγκτη διάθεση των αποβλήτων τους στο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενο του ευτροφισμού στον υδροφόρο ορίζοντα. Επιπλέον, τα επίπεδα των δεδομένων διαλυτών στην ατμόσφαιρα, σε συνδυασμό με την παρουσία φωτός, μπορούν να λειτουργήσουν ως πρόδρομες ενώσεις του τροποσφαιρικού όζοντος και της δημιουργίας φωτοχημικής ομίχλης³.

Λόγω των παραπάνω, μελετάται η αντικατάσταση των πτητικών οργανικών διαλυτών με πράσινους διαλύτες και τεχνολογίες λιγότερο επιβλαβείς προς το περιβάλλον³. Το νερό αποτελεί έναν από τους καλύτερους αντικαταστάτες των οργανικών διαλυτών, ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτούνται λιγότερο πολικοί διαλύτες. Κάποιες εναλλακτικές αποτελούν τα υπερκρίσιμα υγρά, τα ανθρακικά άλατα, οι διαλύτες βιολογικής βάσης, τα ιοντικά υγρά (Ionic Liquids, ILs) και οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (Deep Eutectic Solvents, DES)⁵. Οι DES πρόκειται για μίγματα που χαρακτηρίζονται από τη σημαντική ελάττωση του σημείου τήξης των επιμέρους συστατικών τους, κατά την ανάμιξή τους σε συγκεκριμένη αναλογία (ευτηκτική αναλογία). Σε αντίθεση με τους κοινούς οργανικούς διαλύτες, είναι μη πτητικοί και μη εύφλεκτοι, λόγω της χαμηλής τάσης ατμών που παρουσιάζουν⁵. Τα Ιοντικά Υγρά αποτελούν ιοντικά άλατα που συντίθενται από οργανικά κατιόντα και οργανικά ή ανόργανα ανιόντα, τα οποία παραμένουν υγρά σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών^{1,6}. Καλούνται διαλύτες σχεδιασμού, λόγω της ικανότητας βελτιστοποίησης των φυσικών τους ιδιοτήτων για την εκάστοτε εφαρμογή, και τη δυνατότητα σύνθεσής τους με πολλούς τρόπους, με τον κατάλληλο συνδυασμό ιόντων¹. Οι DES και τα ΙΥ πρόκειται για δύο κατηγορίες διαλυτών φιλικών προς το περιβάλλον, με υψηλή προσαρμοστικότητα σε διάφορες εφαρμογές και πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες^{3,7}. Ακόμη, καθώς επιδιώκεται η αντικατάσταση των μη βιοαποικοδομήσιμων, κοινών οργανικών διαλυτών με βιοαποικοδομήσιμους, τέτοιες κατηγορίες διαλυτών, αποτελούν πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις.

Κεφάλαιο 1. Ιοντικά Υγρά (Ionic Liquids)

Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ) αποτελούν οργανικά άλατα που έχουν τη μορφή υγρού σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και τις τελευταίες δεκαετίες έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας ως αντικαταστάτες των πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds, VOCs) που χρησιμοποιούνται συνήθως στις περισσότερες εφαρμογές⁸. Ορίζονται ως ιοντικά άλατα που συντίθενται από οργανικά ή ανόργανα ανιόντα και οργανικά κατιόντα, των οποίων το μέγεθος και το σχήμα ποικίλλει⁶. Λόγω της χημικής τους δομής, τα μόρια αδυνατούν να δημιουργήσουν μεταξύ τους ένα ισχυρό κρυσταλλικό πλέγμα, που συνήθως χαρακτηρίζει τα άλατα, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ενώσεις που έχουν σημείο τήξης κάτω από 100°C, πολλές από τις οποίες παραμένουν υγρές και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος^{3,6}.

Τα ΙΥ διαχωρίζονται σε δύο ευρείες κατηγορίες με βάση τη χημική τους συμπεριφορά, τα Πρωτικά Ιοντικά Υγρά (Protic Ionic Liquids, PILs) και τα Απρωτικά Ιοντικά Υγρά (Aprotic Ionic Liquids, AILs)⁶. Τα ΠΙΥ σχηματίζονται με στοιχειομετρική αντίδραση μεταξύ ενός οξέος και μίας βάσης κατά Bronsted, χωρίς τη δημιουργία παραπροϊόντων, και σε σύγκριση με τα ΑΙΥ, η παρουσία τουλάχιστον ενός πρωτονίου μπορεί να οδηγήσει σε ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου^{6,8}.

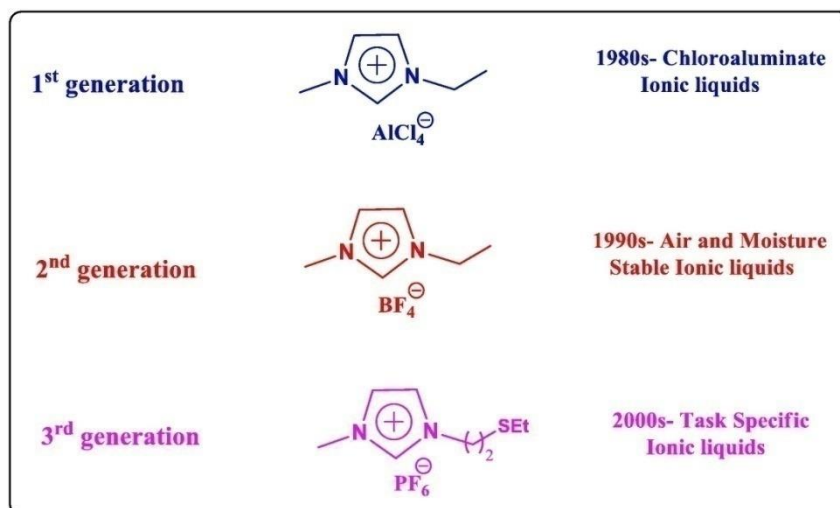


Σχήμα 1: Σύνθεση ΠΙΥ μέσω μεταφοράς πρωτονίου από ένα οξύ κατά Bronsted (HA) σε μία βάση κατά Bronsted (B).

Ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο οξύ και τη χρησιμοποιούμενη βάση, η μεταφορά πρωτονίου μπορεί να είναι μόνο μερική, έτσι ώστε ένα μέρος από ουδέτερους μοριακούς προδρόμους να παραμένει στο σχηματιζόμενο διάλυμα. Για το λόγο αυτό, έχει γίνει προσπάθεια ποσοτικοποίησης και κατανόησης των θεμελιωδών χαρακτηριστικών των ΠΙΥ, όπως π.χ. ο βαθμός μεταφοράς πρωτονίων, ο βαθμός ιοντισμού, η πολικότητα, αλλά και σχετικές ιδιότητες^{9,10}. Η μεταφορά πρωτονίου στα ΠΙΥ σχετίζεται με τη διαφορά των τιμών pK_a ($\Delta pK_a = pK_a(BH^+) - pK_a(HA)$) του οξέος και της βάσης. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή ΔpK_a ενός ΠΙΥ, τόσο μεγαλύτερη είναι η κινητήριο δύναμη για τη μεταφορά πρωτονίου. Έτσι, οι τιμές pK_a οξέων και βάσεων θα μπορούσαν να θεωρηθούν μία ένδειξη για το πόσο ισχυρή θα είναι η μεταφορά ενός πρωτονίου από το οξύ στη βάση⁹. Γενικότερα, τα ΠΙΥ παρουσιάζουν πολλές προσοδοφόρες ιδιότητες όπως, καλή χημική και θερμική σταθερότητα, μεγάλο εύρος υγρής φάσης, χαμηλή αναφλεξιμότητα, υψηλή ικανότητα διάλυσης, υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, κ.α.^{6,8}

Μία γενικότερη κατάταξη για τα ΙΥ είναι τα πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενιάς. Τα ΙΥ θερμοκρασίας δωματίου (Room Temperature ILs, RTILs) αποτελούμενα από 1-αλκυλο-3-μεθυλιμιδαζολικά άλατα, αναφέρθηκαν για πρώτη φορά το 1982 από τον Wilkes ως τετραχλωροαργιλικά και αποτέλεσαν τα ΙΥ πρώτης γενιάς. Το 1992, η αντικατάσταση των τετραχλωροαργιλικών με τετραφθοροβορικά και άλλα ανιόντα, συντέλεσε στη δημιουργία ΙΥ δεύτερης γενιάς, με υψηλή σταθερότητα στον αέρα και την υγρασία, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές ως μέσα αντίδρασης διαφόρων οργανικών ενώσεων. Ακόμη μία δεκαετία αργότερα, εισάγεται η έννοια των ΙΥ τρίτης γενιάς, και πιο συγκεκριμένα ΙΥ ειδικής αποστολής (Task Specific ILs, TSILs), τα οποία ορίζονται ως ΙΥ

στα οποία το ανιόν, το κατιόν, ή και τα δύο, συνδέονται ομοιοπολικά με μία λειτουργική ομάδα, η οποία γίνεται κομμάτι της δομής του ΙΥ. Αυτή η λειτουργική ομάδα προστίθεται προκειμένου να προσδώσει ή να τροποποιήσει συγκεκριμένες ιδιότητες του ΙΥ, είτε φυσικές, όπως το σημείο τήξης, το ιξώδες, η πυκνότητα, η διαλυτότητα και η υδροφοβικότητα, είτε χημικές, ανάλογα με τις απαιτήσεις μίας συγκεκριμένης διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, τα προϊόντα μίας αντίδρασης μπορεί να διαχωριστούν ευκολότερα από ένα ΙΥ από ότι από έναν συμβατικό διαλύτη, γεγονός που καθιστά την επιλογή ενός TSIL περισσότερο ελκυστική επιλογή για μία διεργασία σε τομείς κατάλυσης, βιοκατάλυσης, συνθετικής χημείας, ηλεκτροχημείας, κ.α.¹



Εικόνα 1: Οι τρεις γενιές ιοντικών υγρών¹.

Η χημική σύσταση των ΙΥ πρώτης γενιάς οδήγησε σε ΙΥ ευαίσθητα παρουσία οξυγόνου, με τοξικά και μη βιοαποικοδομήσιμα επιμέρους συστατικά, περιορισμοί οι οποίοι έστρεψαν το ενδιαφέρον στη δημιουργία των ΙΥ δεύτερης γενιάς, που θα παρουσίαζαν την απαραίτητη σταθερότητα όσον αφορά το νερό και τον αέρα. Τα ΙΥ αυτής της γενιάς διαθέτουν σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλό σημείο τήξης, υψηλή διαλυτική ικανότητα κ.α., αλλά και σημαντικά μειονεκτήματα, όπως αυξημένο κόστος παραγωγής και τοξικότητα συγκρίσιμη με αυτή των χλωριομένων και αρωματικών οργανικών διαλυτών. Τελικά, η προσοχή στράφηκε προς τη δημιουργία ΙΥ τρίτης γενιάς που θα διατηρούσαν τις χρήσιμες ιδιότητες των ΙΥ δεύτερης γενιάς, αλλά θα προέρχονταν από βιοαποικοδομήσιμες και χαμηλής τοξικότητας πρώτες ύλες⁹.

1.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες Ιοντικών Υγρών

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ΙΥ εξαρτώνται από τη φύση και το μέγεθος του κατιόντος και του ανιόντος που τα απαρτίζουν, αλλά και από την ισορροπία μεταξύ των δυνάμεων Coulomb, τις αλληλεπιδράσεις van der Waals, τους δεσμούς υδρογόνου και τις π-π αλληλεπιδράσεις. Για το λόγο αυτό, τα ΙΥ θεωρούνται πολύπλοκα συστήματα, όπου οι ανεξάρτητες ιδιότητες των ιόντων σε συνδυασμό με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους,

παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην κατανόηση των εν λόγω συστημάτων. Ο χαρακτηρισμός και η πρόβλεψη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα για την επιλογή και τη σύνθεση των ΙΥ για συγκεκριμένες εφαρμογές αλλά και για τον προσδιορισμό της τοξικότητας και του περιβαλλοντικού τους αντίκτυπου. Οι ιδιότητες που έχουν διερευνηθεί περαιτέρω είναι οι θερμικές ιδιότητες, η πυκνότητα, το ιξώδες, η ιοντική αγωγιμότητα, και η τάση ατμών¹¹.

1.1.1. Θερμικές Ιδιότητες

Τα ΙΥ παρουσιάζουν χαμηλά σημεία τήξης, κάποια μέχρι και μικρότερα από 0°C, όπως για παράδειγμα το [C₂mim][NTf₂] με σημείο τήξης -17°C. Τα χαμηλά σημεία τήξης, σχετίζονται με τη δομή και τον τρόπο με τον οποίο ταξινομούνται τα ιόντα στα ΙΥ. Τα ΙΥ που αποτελούνται από φυσικά προϊόντα, όπως για παράδειγμα τα ΙΥ με κύριο συστατικό την χλωριούχο χολίνη, παρουσιάζουν υψηλότερα σημεία τήξης που κυμαίνονται από 86°C έως και 123°C. Τα ιμιδαζολικά άλατα έχουν διάφορα σημεία τήξης ανάλογα με το κατιόν ιμιδαζολίου, και τείνουν να εμφανίζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα παρουσία οξυγόνου, από ότι αυτά με κατιόντα τετρααλκυλαμμωνίου. Αποδεικνύεται ότι, και τα κατιόντα και τα ανιόντα των ΙΥ επηρεάζουν τη θερμική τους σταθερότητα, αλλά σημαντικό ρόλο παίζουν και οι πειραματικές συνθήκες που επιλέγονται για τη σύνθεσή τους^{11,12,13}. Ωστόσο, οι Parajó et al.^{11,14} σε μελέτη τους υποστηρίζουν ότι η επίδραση του ανιόντος στην θερμική σταθερότητα είναι αρκετά μεγαλύτερη από εκείνη του κατιόντος.

1.1.2. Πυκνότητα

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση, η πυκνότητα των περισσότερων ΙΥ κυμαίνεται στο εύρος 0.9-1.7 g/cm³, κατά κύριο λόγο υψηλότερη από τους κοινούς διαλύτες ή το νερό^{9,11}. Πρόκειται για μία ιδιότητα που επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο των ανιόντων και των κατιόντων, και πιο συγκεκριμένα φαίνεται να μειώνεται με την αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας στο κατιόν και να επηρεάζεται σημαντικά από το μοριακό βάρος του ανιόντος. Για παράδειγμα, μεταξύ ΙΥ με ανιόντα παρόμοιου μοριακού όγκου όπως τα [Ms₂N]⁻ και τα [Tf₂N]⁻, τα τελευταία παρουσιάζουν μεγαλύτερη πυκνότητα δεδομένου ότι η μοριακή μάζα του φθορίου είναι μεγαλύτερη⁹.

1.1.3. Ιξώδες

Το ιξώδες των ΙΥ έχει παρατηρηθεί να είναι μεγαλύτερο από αυτό των συμβατικών οργανικών διαλυμάτων, από μία έως και τρεις τάξεις μεγέθους. Το γεγονός αυτό δυσχαιρένει τη μεταγενέστερη επεξεργασία τους για εφαρμογές, λόγω της αρνητικής επίδρασης του υψηλού ιξώδους στη μεταφοράς μάζας μέσα στο διάλυμα και στην αγωγιμότητα των ιοντικών αλάτων. Οι υψηλές τιμές ιξώδους των ΙΥ οφείλονται στις ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις van der waals μεταξύ, και δεσμούς υδρογόνου που αυξάνονται με την αύξηση του μεγέθους και των διακλαδώσεων της αλκυλικής αλυσίδας.

Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν το ιξώδες των ΙΥ, όπως το ανιόν, η παρουσία πρόσθετων (όπως χαμηλή ποσότητα οργανικού διαλύτη) και η θερμοκρασία¹¹. Με μικρή αύξηση στη θερμοκρασία παρατηρείται ταχεία μείωση του ιξώδους των ΙΥ, γεγονός αρκετά χρήσιμο όταν πρόκειται για τον χειρισμό πολύ ιξωδών ΙΥ. Τα περισσότερα ΙΥ δεν ακολουθούν τη συνηθισμένη κατά Arrhenius συμπεριφορά, και για το λόγο αυτό στις περισσότερες μελέτες εξάρτησης του ιξώδους από τη θερμοκρασία, τα δεδομένα συσχετίζονται με την εξίσωση Volgen-Tammann-Fulcher (VFT) (1), η οποία περιέχει μία επιπρόσθετη παράμετρο⁹.

$$n(T) = n_o \exp \left[\frac{B}{T - T_o} \right] (1)$$

Όσον αφορά τα ιόντα, παρατηρείται αύξηση του ιξώδους με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας των ανιόντων ή των κατιόντων, και οι Greaves et al¹⁵ αναφέρουν ότι η αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας οδηγεί σε αύξηση των αλληλεπιδράσεων van der waals, και κατά συνέπεια σε υψηλότερα ιξώδη. Ακόμη, αναφέρεται ότι η παρουσία υδροξυλομάδων στο μόριο, οδηγεί στην ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου και συνεπώς αύξηση του ιξώδους. Γενικότερα, παρατηρείται ότι οι μεταβολές στα ανιόντα των ΙΥ, επιδρούν ισχυρότερα στο ιξώδες από ότι οι μεταβολές στα κατιόντα, και πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλώνει το μέγεθος του ανιόντος, τόσο φαίνεται να αυξάνεται το ιξώδες του ΙΥ⁹.

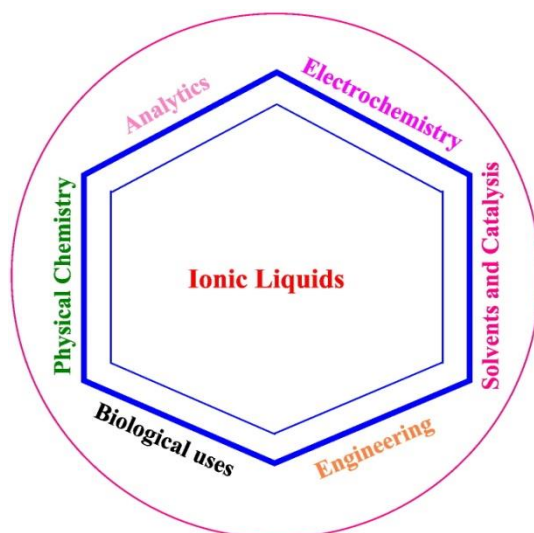
1.1.4. Τάση ατμών

Σημαντική ιδιότητα των ΙΥ αποτελεί η σχεδόν αμελητέα τάση ατμών τους, που τα καθιστά μία εναλλακτική λύση φιλικότερη προς το περιβάλλον, έναντι των συμβατικών πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) που χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών. Το χαρακτηριστικό αυτό, σχετίζεται με την διάταξη των ιόντων με τρόπο τέτοιο ώστε κάθε ιόν να περιβάλλεται από ένα συμμετρικό πλέγμα ιόντων του αντίθετου φορτίου, το οποίο και συμβάλλει στη μείωση της ηλεκτροστατικής ελεύθερης ενέργειας.

Ωστόσο, οι Earle et al¹⁶ σε μελέτη τους, έδειξαν ότι ορισμένα απρωτικά ΙΥ είναι αποστάξιμα σε θερμοκρασία 200°C-300°C και χαμηλή πίεση, χωρίς να αποσυντίθενται, με επακόλουθη επανασυμπύκνωσή τους σε χαμηλές θερμοκρασίες, και συνεπώς έχουν σημαντική τάση ατμών. Η διαφορά της τάσης ατμών μεταξύ πρωτικών και απρωτικών ΙΥ αξίζει να σημειωθεί, μιας και για την πλειονότητα των πρωτικών ΙΥ αναμένεται στην ατμόδη φάση το μοριακό οξύ και η μοριακή βάση να υπάρχουν ως ουδέτερα είδη. Αντίθετα, τα απρωτικά ΙΥ στην αέρια φάση παρουσιάζουν ισχυρά συνδεδεμένα είδη ζευγών ιόντων, τα οποία είναι πιθανό να βρίσκονται σε συσσωματωμένη κατάσταση⁹.

1.2. Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών

Τα τελευταία χρόνια, στο πλαίσιο της πράσινης χημείας, έχει δοθεί έμφαση στη μείωση των πτητικών οργανικών διαλυτών, είτε μειώνοντας τη χρήση τους, είτε αναπτύσσοντας νέες μεθόδους⁹. Λόγω της δυνατότητας συνδυασμού πολλών διαφορετικών ιόντων, τα ΙΥ καλούνται διαλύτες σχεδιασμού (designer solvents) και ειδικότερα τα RTILs τα τελευταία χρόνια έχουν λάβει ευρεία αναγνώριση ως πιθανοί "πράσινοι" διαλύτες. Χάρη στα πλεονεκτήματα που διαθέτουν, τα ΙΥ χρησιμοποιούνται ως καινοτόμοι διαλύτες στην οργανική σύνθεση, την κατάλυση, την ηλεκτροχημεία και την ηλεκτροκατάλυση, τον χημικό διαχωρισμό, το σχηματισμό νανοσωματιδίων, την εξαγωγή μετάλλων, κ.α.¹.



Εικόνα 2: Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών σε διάφορα πεδία¹.

Η χρήση των ΙΥ ως διαλύτες και καταλύτες σε ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων αντιδράσεων, αποτελεί το πλέον μελετημένο επίπεδο. Πιο συγκεκριμένα, τα ΙΥ αποτελούν πιθανή εναλλακτική λύση για πληθώρα αντιδράσεων οργανικής σύνθεσης. Έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε πολλές αντιδράσεις οργανικής σύνθεσης, όπως Friedel-Crafts, Knoevenagel, Michael, Heck, Henry, Suzuki, Fischer Indole, οξείδωσης, αναγωγής, προσθήκης, σχηματισμού δεσμού άνθρακα-άνθρακα (CC), αλκυλίωσης, πυρηνόφιλης υποκατάστασης, εστεροποίησης, υδροφορμυλίωσης, υδρογόνωσης, πολυμερισμού, αντιδράσεις πολλών συστατικών (Multi Component Reactions - MCR) κ.α.

Η χρήση τους είναι επίσης διαδεδομένη σε διεργασίες εκχύλισης, σε διαχωρισμό αζεοτροπικών μιγμάτων (π.χ. νερό-αιθανόλη), στο διαχωρισμό αερίων όπως CO₂ και SO₂, ως ηλεκτρολύτες σε κυψελίδες καυσίμου, σε μπαταρίες, σε αισθητήρες, στα λιπαντικά, στη διαλυτοποίηση της κυτταρίνης, στην παραγωγή νανοσωματιδίων αργύρου, κ.α.⁹

Επιπλέον, χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, όπου ορισμένες από τις πιο χαρακτηριστικές βιομηχανικές εφαρμογές είναι οι (α) BASF: στην ανάπτυξη της διεργασίας BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids), στην αντικατάσταση του φωσγενίου, στη διάσπαση αζεοτρόπων, στη διάλυση της κυτταρίνης, (β) Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου IFP : Διμερισμός αλκενίων (διεργασία Difasol), (γ) Εταιρεία Degussa: πρόσθετα σε βαφές, μπαταρίες λιθίου, υδροσυλίωση, (δ) Linde: Συμπύεση αερίων σε σταθερή θερμοκρασία και υψηλή πίεση. κ.α.⁹

1.3. «Πράσινος» χαρακτήρας Ιοντικών Υγρών

Μπορεί τα ΙΥ να θεωρούνται "πράσινοι διαλύτες", ωστόσο προκύπτουν διάφορα προβλήματα από τη σύνθεση τους μέχρι και την τελική τους διάθεση. Οι Jesus και Filho³ σε πρόσφατη μελέτη τους, πραγματοποίησαν ανάλυση των διαδικασιών σύνθεσης, ανάκτησης και ανακύκλωσης, τοξικότητας και βιοαποικοδομησιμότητας διαφόρων ΙΥ, προκειμένου να εκτιμηθεί αν τα ΙΥ είναι όντως διαλύτες φιλικόι προς το περιβάλλον.

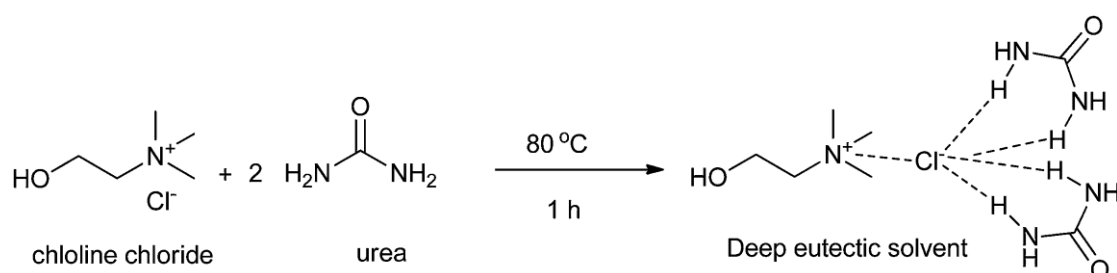
Η σύνθεση των ΙΥ πρόκειται για μία πολύπλοκη διαδικασία, αφού περιλαμβάνει πολλά βήματα και πολλές φορές περιλαμβάνει διαλύτες που είναι βλαβεροί για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Όλα τα ΙΥ που αναλύθηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη, παρουσίασαν κάποιο προβληματικό βήμα, κυρίως λόγω της χρήσης πτητικών ενώσεων με N, S, αλογόνα και VOCs, οι οποίες συμβάλλουν στο φαινόμενο της όξινης βροχής και στο σχηματισμό αιθαλομίχλης, αλλά και λόγω πολλών βημάτων με υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Κατά την τελευταία δεκαετία, έχουν γίνει προσπάθειες βελτίωσης της διαδικασίας σύνθεσης, και πιο συγκεκριμένα τη μετατροπή της σε περισσότερο "πράσινη" με τη χρήση πρώτων υλών που προέρχονται από βιομάζα (Bio-RTILs), ωστόσο ακόμη και αυτά τα ΙΥ μπορεί να εξαρτώνται από ενώσεις υψηλής τοξικότητας³.

Η διαδικασία της ανάκτησης και της ανακύκλωσης των ΙΥ είναι ακόμη ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, αφού αφορά άμεσα την τελική διάθεση. Έχει αναπτυχθεί πληθώρα μεθοδολογιών, πολλές από τις οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον, όπως η εκχύλιση υγρού-υγρού, η διήθηση με μεμβράνες (membrane filtration) και η καθίζηση με αντιδιαλύτη παρουσία νερού, μεθανόλης ή αιθανόλης (precipitation with antisolvent), των οποίων η βιωσιμότητα δεν έχει ακόμη αποδειχτεί. Πολλές είναι οι αναφορές διεργασιών ανάκτησης ΙΥ κατά τις οποίες γίνεται χρήση διαλυτών υψηλής τοξικότητας, όπως βενζόλιο, γλωροφόρμιο, διχλωρομεθάνιο, κ.α. Οι διεργασίες αυτές, μολονότι πολλά υποσχόμενες λόγω του ότι παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά ανάκτησης, καθίστανται ανέφικτες σε βιομηχανικό επίπεδο, διότι το κόστος των συγκεκριμένων διαλυτών είναι αυξημένο. Η επαναχρησιμοποίηση των ΙΥ είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη διεργασία ανάκτησής τους και επομένως, είναι απαραίτητη η μελέτη για την ανάπτυξη διεργασιών που θα είναι ταυτόχρονα βιώσιμες και οικονομικές σε μεγάλη κλίμακα. Όσον αφορά την ανακύκλωση των ΙΥ, είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί με υψηλό βαθμό καθαρότητας σε σχέση με την ανακύκλωση των VOCs³. Έχει επιτευχθεί επαναχρησιμοποίηση ΙΥ μέχρι και 15 φορές με 99% αποδοτικότητα, αλλά με ανάκτηση 83% του ΙΥ από τη διεργασία απόσταξης κάθε φορά, το οποίο δεν φτάνει το ελάχιστο ποσοστό που καθιστά ένα ΙΥ οικονομικά συμφέρον ώστε να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα^{3,17}.

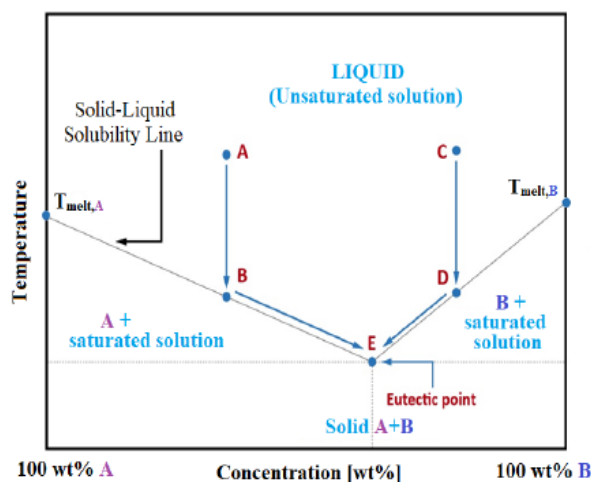
Επιπλέον, η δημιουργία ΙΥ με αυξημένη βιοαποικοδομησιμότητα και χαμηλή τοξικότητα αποτελεί πρόκληση, καθώς υπάρχουν παράγοντες που από τη μία βελτιώνουν τη βιοαποικοδομησιμότητα και από την άλλη αυξάνουν την τοξικότητα, όπως π.χ. η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας. Για το λόγο αυτό, το ενδιαφέρον μετατοπίζεται στη σύνθεση ΙΥ με κατιόντα όπως χολινικά, πυριδίνικα και μορφολινικά αντί για ιμιδαζολικά, και ανιόντα όπως άλατα οργανικών οξέων, αλκυλοσουλφονικά (alkylsulphonates) και αλκυλοθειικά (alkylsulphates) αντί για ανιόντα φθορίου³.

Κεφάλαιο 2. Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (Deep Eutectic Solvents, DES)

Οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (Deep Eutectic Solvents, DES) αποτελούν μία αναδύομενη κλάση μιγμάτων/πράσινων διαλυτών, με χαρακτηριστικό τη σημαντική ελάττωση του σημείου τήξης του μίγματος στην ευτηκτική αναλογία, μεγαλύτερη από 100°C, σε σύγκριση με τα σημεία τήξης των επιμέρους καθαρών συστατικών^{7,18}. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχουν λάβει ευρεία αναγνώριση και προσοχή, χάρη στην έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Abbott et al.¹⁹, κατά την οποία παρατηρήθηκε ασυνήθιστα μεγάλη ελάττωση του σημείου τήξης στην ευτηκτική αναλογία συγκεκριμένων δοτών δεσμών υδρογόνου (Hydrogen Bond Donors, HBDs) και δεκτών δεσμών υδρογόνου (Hydrogen Bond Acceptors, HBAs). Πιο συγκεκριμένα, η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο συνδυασμό χλωριούχου χολίνης σε σκόνη, και κρυσταλλικής ουρίας σε αναλογία 1:2, με σημεία τήξης 302°C και 133°C αντίστοιχα, με το προκύπτον μίγμα να είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου με σημείο τήξης 12°C^{18,19} (Σχήμα 2). Για την περιγραφή του φαινομένου, το υγρό αυτό ονομάστηκε βαθέως ευτηκτικό μίγμα (Deep Eutectic Mixture, DEM), και η χρήση των μιγμάτων αυτών ως διαλύτες σε καινούργιες και ήδη υπάρχουσες εφαρμογές, βοήθησε στην υιοθέτηση του όρου DES για την πλήρη περιγραφή αυτής της κλάσης υλικών¹⁸.



Σχήμα 2: Προετοιμασία DES από συνδυασμό χλωριούχου χολίνης και ουρίας²⁰.



Εικόνα 3: Πρότυπο διφασικό διάγραμμα ευτηκτικού μίγματος¹⁸.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η αλληλεπίδραση των συστατικών A και B (η παρεμβολή του ενός στο άλλο), διαταράσσει τη φυσική τάση κρυστάλλωσης του άλλου συστατικού, και το προκύπτον μίγμα υφίσταται ελάττωση του σημείου τήξης. Το ίδιο συμβαίνει και με τα βαθέως ευηλεκτικά μίγματα, με τη διαφορά ότι η δεδομένη ελάττωση είναι πολύ μεγαλύτερη από την αναμενόμενη.

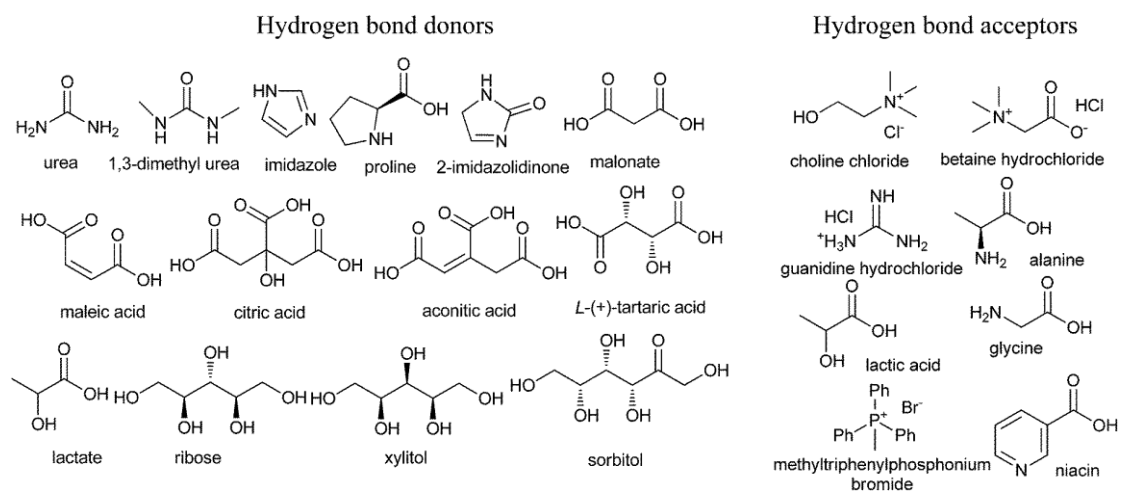
Οι DES δημιουργούνται μέσω αυτοβοηθούμενων ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων, που πιθανότατα προκαλούνται από την εντροπία ανάμιξης, δυνάμεις van der waals, δεσμούς υδρογόνου, και/ή ιοντικούς δεσμούς (ionic bonding), ωστόσο ο ακριβής τρόπος με τον οποίο συνεισφέρουν οι παραπάνω έννοιες είναι ακόμη άοριστος, και χρήζει περαιτέρω έρευνας¹⁸. Η σύνδεση των DES με δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις van der waals, αποτρέπει την κρυστάλλωση των αρχικών συστατικών, με αποτέλεσμα τα μίγματα να παραμένουν στην υγρή κατάσταση⁹.

Συνήθως οι DES αναφέρονται ως υποκατηγορία των ΙΥ, λόγω των πολλών κοινών γενικών χαρακτηριστικών τους, όπως η υψηλή θερμική σταθερότητα, η χαμηλή πτητικότητα, και η χαμηλή τάση ατμών, τα οποία καθιστούν τους DES κατάλληλους αντικαταστάτες των VOCs. Ωστόσο, είναι δύο διαφορετικοί τύποι διαλύτη, και ενώ τα ΙΥ τείνουν να είναι ακριβά, συχνά μη βιοαποικοδομήσιμα και με υψηλή τοξικότητα, οι DES αποτελούν φθηνότερη λύση, είναι εύκολοι στην παραγωγή, βιοαποικοδομήσιμοι και μη τοξικοί^{9,18}.

Γενικότερα, οι δύο τύποι διαλυτών είναι αρκετά διαφορετικοί, και οι δύο κυριότερες διαφορές τους σχετίζονται με τη φύση των υλικών που χρησιμοποιούνται αρχικά, αλλά και με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή/παρασκευή τους. Πιο συγκεκριμένα, τα ΙΥ αποτελούν μίγματα οργανικών κατιόντων και οργανικών ή ανόργανων ανιόντων, τα οποία συντίθενται μέσω συνθετικών διαδρομών που περιλαμβάνουν ποικιλία αντιδραστηρίων και διαλυτών, οι οποίοι ακολουθούν δύο κύρια βήματα, τον σχηματισμό κατιόντων και την ανταλλαγή ανιόντων. Από την άλλη μεριά, οι DES είναι συνδυασμοί HBDs και HBAs, οι οποίοι μπορούν να δημιουργηθούν από μεμονωμένα συστατικά μέσω θέρμανσης, επομένως κατά την παρασκευή τους δε λαμβάνει χώρα κάποια αντίδραση, αλλά οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις είναι αυτές που οδηγούν στον σχηματισμό του υγρού^{7,9}. Επιπλέον, τα συστατικά που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία των ΙΥ και των DES, καθορίζουν τη συμπεριφορά τους. Παραδείγματος χάριν, στα ΙΥ παρατηρούνται έντονες ιοντικές αλληλεπιδράσεις, ενώ τα DES παρουσιάζουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου⁷. Αν και οι φυσικές ιδιότητες των DES είναι παρόμοιες με αυτές κάποιων ΙΥ, οι χημικές τους ιδιότητες διαφέρουν, με αποτέλεσμα οι DES να χρησιμοποιούνται σε διαφορετικές περιοχές εφαρμογών⁹.

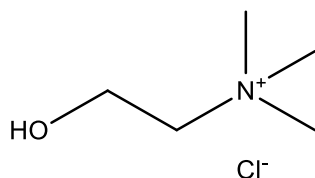
Οι DES που χρησιμοποιούνται και έχουν μελετηθεί περισσότερο, αποτελούνται από ένα άλας τεταρτοταγούς αμμωνίου, όπως η γλωριούχος χολίνη, και έναν HBD, ο οποίος συνήθως είναι ένα οργανικό μοριακό συστατικό όπως, ένα αμίδιο, ένα καρβοξυλικό οξύ, ή μία πολυόλη. Έχουν πλέον δημιουργηθεί πολλοί DES, με τον αριθμό των πιθανών δυαδικών συνδυασμών να ανέρχεται στους 10^6 με 10^8 .¹⁸ Λόγω αυτού, είναι δυνατός ο στοχευμένος συνδυασμός των πρώτων υλών, προκειμένου να επιτευχθούν οι κατάλληλες ιδιότητες (χημικές, τοξικολογικές, περιβαλλοντικές) για την κάθε εφαρμογή⁷. Το ευρύ φάσμα των ιδιοτήτων τους, καθιστά τους βαθέως ευηλεκτικούς διαλύτες πολλά υποσχόμενους εναλλακτικούς διαλύτες έναντι ήδη υπάρχοντων μοριακών διαλυτών, αφού παρέχουν τη δυνατότητα συντονισμού για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης, της εκλεκτικότητας, της διαλυτότητας, του ιξώδους, του κόστους, αλλά και οποιασδήποτε φυσικο-χημικής ιδιότητας που αφορά την εκάστοτε

διεργασία¹⁸. Στο σχήμα 3, φαίνονται κάποιοι τυπικοί δότες και δέκτες δεσμών υδρογόνου για τη σύνθεση DES.



Σχήμα 3: τυπικοί δότες και δέκτες δεσμών υδρογόνου για τη σύνθεση DES^{9,20}.

Η χλωριούχος χολίνη αποτελεί έναν από τους πιο συνηθισμένους δέκτες δεσμών υδρογόνου στη δημιουργία των βαθέως ευτηκτικών διαλυτών⁷. Πρόκειται για συστατικό του συμπλέγματος της βιταμίνης Β, παράγεται σε ποσότητα ενός μεγατόνου τον χρόνο ως θρεπτικό συμπλήρωμα, και αποτελεί φθινό, άφθονο, μη τοξικό, και φιλικό προς το περιβάλλον δέκτη δεσμών υδρογόνου¹⁸.



Σχήμα 4: Χλωριούχος Χολίνη

2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών

Γενικότερα, οι διαλύτες χαρακτηρίζονται από διάφορες ιδιότητες, οι οποίες καθορίζουν την καταλληλότητά τους για χρήση σε εφαρμογές. Ορισμένες από αυτές τις ιδιότητες είναι φυσικές, όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, η τάση ατμών, ο δείκτης διάθλασης, η σχετική διαπερατότητα (relative permittivity), το pH και η θερμοχωρητικότητα. Μερικές από τις χημικές ιδιότητες είναι η πολικότητα και η ικανότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου²¹. Αξίζει να σημειωθεί ότι, λόγω της πληθώρας των πιθανών συνδυασμών πρώτων υλών για την παρασκευή των DES, καθίσταται αρκετά δύσκολος ο πλήρης χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων τους, και επομένως είναι ακόμη λίγες οι μελέτες που αφορούν στην πρόβλεψή τους⁷.

2.1.1. Χημική Συμπεριφορά

Οι DES παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών διαλυτών, και ένα από τα σημαντικότερα είναι ότι η δομή τους μπορεί να προσαρμοστεί επιλέγοντας τόσο τη φύση όσο και την αναλογία των συστατικών που πρόκειται να συνδεθούν αναπτύσσοντας μεταξύ τους δεσμούς υδρογόνου, παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο έναν επιπλέον βαθμό ελευθερίας. Έτσι, όλες οι ιδιότητες επηρεάζονται από την μοριακή αναλογία των ενώσεων του μίγματος²¹.

Η ευτηκτική αναλογία αποτελεί καθοριστικό χαρακτηριστικό για τους DES, καθώς υποδεικνύει την αναλογία στην οποία παρατηρείται το χαμηλότερο σημείο τήξης. Για παράδειγμα, το χαμηλότερο σημείο τήξης για τον γνωστό DES με συστατικά τη χλωριούχο χολίνη και την ουρία, παρατηρήθηκε σε αναλογία 1:2¹⁸. Σε μελέτη τους για τις ιδιότητες των DES με συστατικά τη χλωριούχο χολίνη και τη D-γλυκόζη σε διαφορετικές αναλογίες, οι Hayyan et al²² έδειξαν ότι στην ιδανική ευτηκτική αναλογία, προέκυπτε επίσης και η χαμηλότερη τιμή ιξώδους για το συγκεκριμένο μίγμα¹⁸.

2.2.2. Πυκνότητα

Η πυκνότητα πρόκειται για φυσική ιδιότητα της ύλης και είναι σημαντική όσον αφορά τη χημική επεξεργασία²¹. Παρέχει πληροφορίες για τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των συστατικών του μίγματος, και συνήθως οι DES παρουσιάζουν μεγαλύτερη τιμή από την πυκνότητα του νερού¹⁸. Εξαρτάται από την αναλογία των επιμέρους συστατικών που απαρτίζουν το DES, και πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη είναι η σχετική αναλογία του κατιόντος προς το ανιόν, τόσο μικρότερη είναι η τιμή της πυκνότητας^{18,21}. Επιπλέον, σε μελέτες για την επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα των βαθέως ευτηκτικών διαλυτών, έχει παρατηρηθεί ότι η πυκνότητα των DES μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.^{18,23,24}

2.2.3. Ιξώδες

Η ποσοτικοποίηση της συμπεριφοράς του ιξώδους αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για τα ρευστά, καθώς παρέχει πληροφορίες για την κατανόηση των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων στην υγρή φάση¹⁸. Το ιξώδες των DES εξαρτάται από τους δεσμούς υδρογόνου, τις δυνάμεις van der Waals και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Λόγω των ενδομοριακών αυτών αλληλεπιδράσεων που τους χαρακτηρίζουν, οι DES παρουσιάζουν υψηλότερο ιξώδες από τους συμβατικούς διαλύτες, αλλά παρόμοιο με αυτό των ΙΥ. Επιπλέον, όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας, το ιξώδες των DES μειώνεται όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, και αυτό αποδίδεται στο ότι τα μόρια αποκτούν κινητική ενέργεια αρκετή ώστε να υπερνικήσουν τις ενδομοριακές δυνάμεις, λόγω της συνεπαγόμενης εξασθένησης των δεσμών υδρογόνου και των αλληλεπιδράσεων van der Waals που προκαλείται από την αύξηση της θερμοκρασίας²⁵. Η εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία παρουσιάζει μη γραμμική συμπεριφορά, και γενικότερα περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius (2).

$$\ln \eta = \ln \eta_o + \frac{E_{\eta}}{RT} \quad (2)$$

όπου η : το ιξώδες, $mPa*s$, η_o : το ιξώδες σε άπειρη θερμοκρασία, E_{η} : η ενέργεια ενεργοποίησης, J/mol , T : η θερμοκρασία, K , και R : η ιδανική σταθερά των αερίων, $J/molK$ ²⁵.

2.2.4. pH

Το pH αποτελεί μία ακόμη σημαντική ιδιότητα όσον αφορά τους DES και εξαρτάται από τη σχετική οξύτητα των ανιόντων και των κατιόντων που τους απαρτίζουν. Η οξύτητα ενός μίγματος όχι μόνο καθορίζει τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του, αλλά παίζει και σημαντικό ρόλο όσον αφορά μελλοντικές βιομηχανικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, οι Hayyan et al²² σε παρατήρηση του pH μίας σειράς βαθέων ευτηκτικών διαλυτών με συστατικά τη χλωριούχο χολίνη και την D-γλυκόζη, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αυτό το μίγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε χημικές, περιβαλλοντικές και βιολογικές εφαρμογές, αφού διατηρούσε σταθερό pH=7 σε εύρος θερμοκρασιών 25-45°C¹⁸. Ωστόσο, το pH των DES φαίνεται να μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε μελέτη που διεξήγαγαν οι Skulcova et al²⁶. Ακόμη, το pH εξαρτάται από τη φύση των επιμέρους συστατικών του DES, και ειδικότερα από τον δότη δεσμών υδρογόνου, HBD⁷. Σε διαφορετική μελέτη, οι Hayyan et al²⁷ παρατήρησαν ότι με την αύξηση της μοριακής αναλογίας του HBD, και πιο συγκεκριμένα της γλυκερόλης αυξανόταν και η τιμή του pH του DES²⁸. Επιπλέον, οι Abbot et al²⁹ απέδειξαν ότι η προσθήκη ιόντων χλωρίου στο μίγμα χλωριούχο χολίνης και γλυκερόλης, προκαλεί αύξηση στο pH. Υπάρχουν αρκετά όξινα DES με αρνητικό pH, όπως τα χλωριούχος χολίνη-κιτρικό οξύ και χλωριούχος χολίνη-μηλεϊνικό οξύ, και DES με βασικό pH, όπως τα χλωριούχος χολίνη-ουρία και χλωριούχος χολίνη-τριαιθανολαμίνη²⁸.

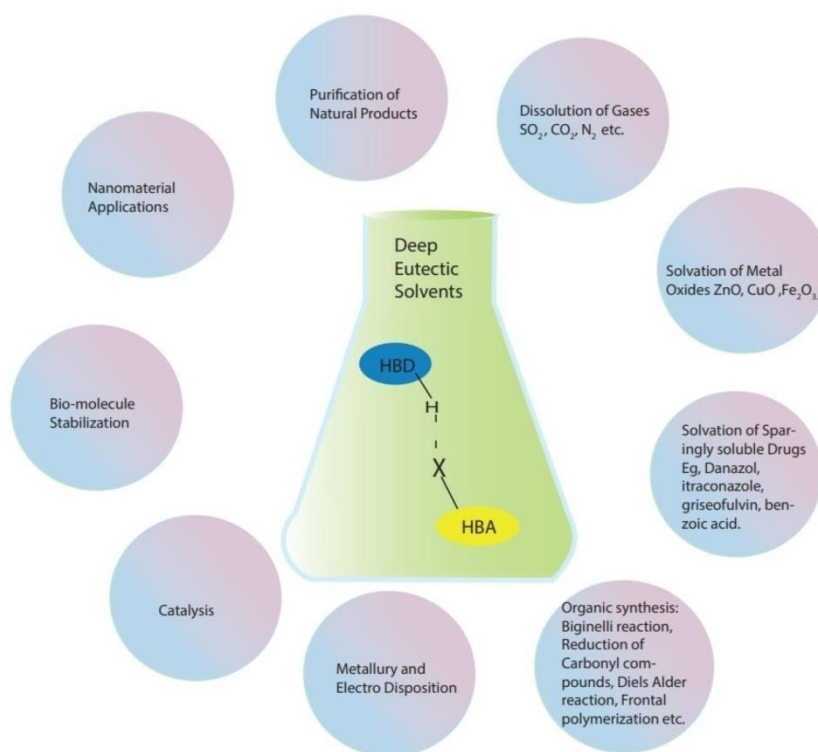
2.2.5. Πολικότητα

Η πολικότητα πρόκειται για μία ιδιότητα μείζονος σημασίας, αφού αφορά την διαλυτική ικανότητα ενός ρευστού. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα για την πολικότητα των DES είναι πολύ λίγα και λαμβάνοντας υπόψη ότι οι DES προτείνονται ως φιλικότερη προς το περιβάλλον εναλλακτική έναντι των συμβατικών πτητικών οργανικών διαλυτών, αυτό αποτελεί πρόβλημα. Συνήθως, η πολικότητα ενός διαλύτη μετράται μέσω διαλυτοχρωμικών παραμέτρων που μετρούν την υψοχρωματική (μπλε) ή τη βαθοχρωμική (κόκκινη) μετατόπιση στις UV-Vis ζώνες για συγκεκριμένους ανιχνευτές, ως συνάρτηση της πολικότητας³⁰.

Σε μελέτη των Pandey et al³¹ για DES με κύριο συστατικό τη χλωριούχο χολίνη, και πιο συγκεκριμένα τα μίγματα χλωριούχος χολίνη + ουρία (1:2), + γλυκερόλη (1:1), + αιθυλενογλυκόλη (1:2), με διάφορους διαλυτοχρωμικούς ανιχνευτές, επιβεβαίωσαν ότι πρόκειται για διαλύτες με υψηλή πολικότητα, και μάλιστα υψηλότερη από τα περισσότερα κοινά ΙΥ. Ακόμη, απέδωσαν την υψηλή πολικότητα των μελετούμενων DES στην εξάρτηση της ιδιότητας αυτής από τον HBD³⁰.

2.3. Εφαρμογές Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών

Τα τελευταία χρόνια, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τη χρήση περισσότερο φιλικών προς το περιβάλλον εναλλακτικών έναντι των οργανικών διαλυτών, και όλο και περισσότερες είναι οι εφαρμογές που αφορούν τους βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες. Οι DES μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα εφαρμογών, όπως στην οργανική σύνθεση, στην ηλεκτροχημεία, ως εκχυλιστικά μέσα, στη βιοτεχνολογία σε διαδικασίες σύνθεσης ή διαχωρισμού, ως διαλύτες σε βιολογικές αναλύσεις ή αντιδράσεις ενζύμων, στη βιοκατάλυση και στη βιοϊατρική. Επιπλέον, έχουν χρησιμοποιηθεί στη φαρμακευτική βιομηχανία ως έκδοχα για την αύξηση της διαλυτότητας υδρόφοβων φαρμάκων και σε σκευάσματα μεταφοράς φαρμάκων⁷.

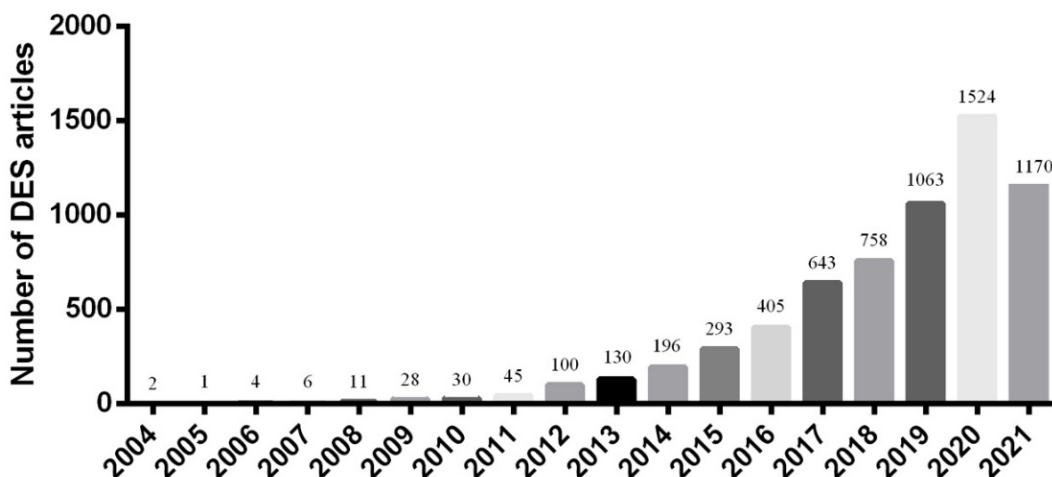


Εικόνα 4: Διάφορες εφαρμογές των Βαθέως Ευθηκτικών Διαλυτών³².

Ειδικότερα, ορισμένες από τις εφαρμογές παρουσιάζονται στην παραπάνω εικόνα, από όπου και επιβεβαιώνεται η χρήση τους σε πολλά διαφορετικά πεδία. Για παράδειγμα, οι DES παρουσιάζουν υψηλή πολικότητα, και αυτό έχει διευκολύνει τη διαδικασία καθαρισμού βιοκαυσίμων, απομακρύνοντας το 99% της γλυκερόλης, που αποτελεί συνήθη πρόσμιξη προς απομάκρυνση στα βιοκαύσιμα. Εμφανίζουν υψηλή διαλυτική ικανότητα, και διαλύουν εύκολα οργανικά μακρομόρια, γεγονός που κάνει τους DES αρκετά ελκυστικούς για φαρμακολογικές εφαρμογές. Κατά τη χρήση τους στην οργανική σύνθεση ως διαλύτες ή καταλυτικά μέσα, έχουν παρατηρηθεί υψηλά ποσοστά ανάκτησης μετά το πέρας των διεργασιών στις οποίες χρησιμοποιούνται. Ακόμη, οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, καθιστούν τους DES πολλά υποσχόμενους διαλύτες, και ικανές επιλογές για πολλές ακόμα σύγχρονες και μελλοντικές εφαρμογές³².

2.4. «Πράσινος» χαρακτήρας DES

Οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω της προσαρμοστικότητάς τους όσον αφορά πληθώρα εφαρμογών, και ειδικότερα τα τελευταία χρόνια ο αριθμός των μελετών που αφορούν τους DES όλο και αυξάνεται⁷. (Εικόνα 5)



Εικόνα 5: Αριθμός επιστημονικών άρθρων που αφορούν τους DES κατά τη διάρκεια των ετών 2004-2021 (Σεπτέμβριος).⁷

Γενικότερα, οι DES θεωρούνται μη τοξικές ενώσεις, ωστόσο δεν υπάρχουν αρκετές συστηματικές μελέτες για την τοξικότητά τους στην υγεία και το περιβάλλον για την πλήρη αποδοχή της παραπάνω παραδοχής⁷. Ακόμη, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι δεν παρουσιάζουν όλοι οι DES υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα και χαμηλή τοξικότητα, και η έλλειψη δεδομένων στο συγκεκριμένο πεδίο μπορεί να αποτελέσει σοβαρό πρόβλημα κατά την αξιολόγησή τους ως προς τον "πράσινο" χαρακτήρα^{34,35,36,37}. Οι ιδιότητες των DES εξαρτώνται από την εκάστοτε περίπτωση επιλογής των πρώτων υλών και εφαρμογής, και για το λόγο αυτό ο χαρακτηρισμός τους ως "πράσινοι διαλύτες" πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή και κατόπιν εκτεταμένης μελέτης όσον αφορά την τοξικότητα και τη βιοαποικοδομησιμότητά τους⁵.

Οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες φυσικής προέλευσης (Natural Deep Eutectic Solvents, NADES) παρουσιάζουν μικρότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο και χαμηλότερη τοξικότητα από τους DES, αφού παρασκευάζονται από πρωτογενείς μεταβολίτες φυτικής προέλευσης, όπως οργανικά οξέα, σάκχαρα, αλκοόλες, αμίνες και αμινοξέα⁵. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η φυσική προέλευση των πρώτων υλών δε σημαίνει απαραίτητα ότι ο προκύπτων διαλύτης θα είναι πλήρως φιλικός προς το περιβάλλον και η χρήση του θα οδηγήσει σε βιώσιμες χημικές διεργασίες. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη η εφαρμογή μελετών όπως η εκτίμηση του κύκλου ζωής αυτών των διαλυτών για την ολιστική προσέγγιση του "πράσινου" χαρακτήρα τους³⁸. Οι Huang et al³⁹ σε μελέτη τους για την εκχυλιστική ικανότητα των NADES, έδειξαν ότι μπορούν επιτυχώς να ανακτηθούν και να ανακυκλωθούν, αποτελούν διαλύτες με εξαιρετικά χαμηλή τοξικότητα και υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα, και κατά συνέπεια είναι κατάλληλοι για χρήση ως "πράσινοι διαλύτες" για την εκχύλιση

βιοενεργών συστατικών. Από την άλλη μεριά, οι Bystrzanowska και Tobiszewski⁵ στην έρευνά τους για την εκτίμηση του "πράσινου" χαρακτήρα των βαθώς ευτηκτικών διαλυτών που περιλαμβάνει κριτήρια ασφάλειας, τοξικότητας και βιοαποικοδομησιμότητας, επισήμαναν ότι οι DES που παρασκευάζονται από πρώτες ύλες σάκχαρα, αλκοόλες ευθείας ανθρακικής αλυσίδας και αμίδια αποτελούν πολλά υποσχόμενους "πράσινους" διαλύτες, σε αντίθεση με αυτούς που περιλαμβάνουν μεταλλικά ιόντα και οργανικά οξέα. Ακόμη, επισήμαναν ότι λόγω ανεπάρκειας ορισμένων χαρακτηριστικών, και ιδιαίτερα του βαθμού τοξικότητας, η γενίκευση ότι οι DES αποτελούν πράσινους διαλύτες μπορεί να οδηγήσει σε ψευδή συμπεράσματα. Γι'αυτό, είναι απαραίτητη η διεξαγωγή περισσότερων μελετών που θα αφορούν στον περιβαλλοντικό αντίκτυπο των DES, προκειμένου να γίνει πλήρως κατανοητή η φύση των εν λόγω μιγμάτων, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων και της βιολογικής δράσης μεταξύ των συστατικών τους⁵.

Κεφάλαιο 3. Βιοαποικοδομησιμότητα

Η βιοαποικοδόμηση είναι μία μέθοδος ανάλυσης για τον καθορισμό και την πρόβλεψη της αλληλεπίδρασης ενός μορίου με το περιβάλλον. Ο πρωταρχικός στόχος της βιοαποικοδόμησης είναι η αποφυγή της εισαγωγής των αποκαλούμενων «ανθεκτικών χημικών ενώσεων» (Persistent Organic Pollutants, POPs) στο περιβάλλον⁴⁰. Οι συγκεκριμένες ουσίες παραμένουν αμετάβλητες στο περιβάλλον μετά την τελική απόρριψή τους, ή συσσωρεύονται στα συστήματα διαφόρων φυτικών και ζωικών ειδών από τα οποία απορροφούνται. Η δεδομένη συσσώρευση καθίσταται επιζήμια, είτε άμεσα είτε λόγω της έμμεσης τοξικότητάς της². Το ζήτημα της ανθεκτικότητας των ενώσεων αυτών μετά το πέρας της διάρκειας της χρήσιμης ζωής τους, στις οποίες συγκαταλλέγονται επιφανειοδραστικές ουσίες, αντιβιοτικά και διαλύτες, έχει μελετηθεί ευρέως και έχουν αποδειχθεί οι επιπτώσεις στα παρατηρούμενα οικοσυστήματα. Γενικότερα, η βιοαποικοδόμηση είναι μία σημαντική παράμετρος όσον αφορά τα ΙΥ και τους DES, που επιτρέπει το σχεδιασμό περισσότερο ασφαλών ανάλογων όπου αυτό είναι απαραίτητο⁴⁰. Το 1998 οι Anastas και Warner επισήμαναν τη σημαντικότητα των χημικών μελετών περί βιοαποικοδόμησης, συγκαταλέγοντάς την ως την 10η από τις 12 αρχές της πράσινης χημείας^{2,40}.

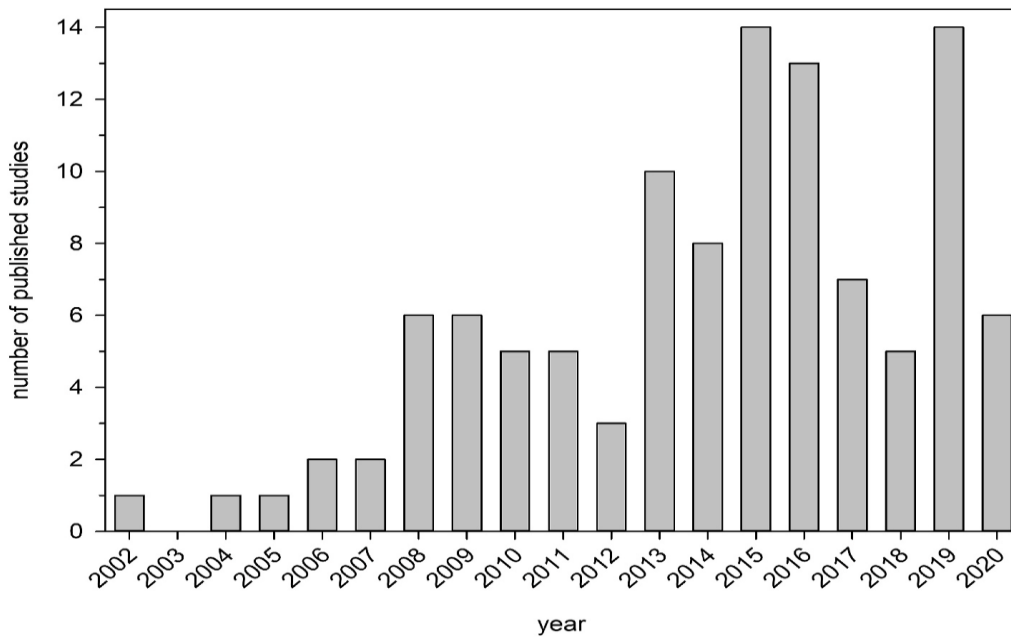
Οι Boethling et al καθιέρωσαν τους εμπειρικούς κανόνες («rules of thumb») που συνδέουν δομικά χαρακτηριστικά και δομικές ομάδες με ιδιότητες βιοαποικοδόμησης^{40,41,42}. Οι κανόνες αυτοί υποδεικνύουν ότι το ποσοστό της μικροβιακής αποικοδόμησης των χημικών ενώσεων εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες, από τους οποίους κάποιοι είναι βοηθητικοί, ενώ άλλοι αποτρέπουν το φαινόμενο. Ορισμένοι από τους παράγοντες που βοηθούν τη βιοαποικοδόμηση είναι η ύπαρξη αρωματικών δακτυλίων, οι μακριές μη υποκατεστημένες αλκυλικές αλυσίδες, και οι υδρολυομένες ομάδες όπως οι αλκοόλες, οι αλδεϋδες και τα καρβοξυλικά οξέα. Αντίθετα, η παρουσία αλογονιδίων στο μόριο, οι διακλαδώσεις στις αλκυλικές αλυσίδες, τα τεταρτοταγή άτομα άνθρακα και τα τριτοταγή άτομα αζώτου, οι ετεροκυκλικές ενώσεις και οι αλειφατικοί αιθέρες, αποτελούν παράγοντες που δυσχαιρένουν τη βιοαποικοδόμηση ενός μορίου. Ωστόσο, οι δεδομένοι κανόνες δεν είναι απόλυτοι, και συστήνεται να χρησιμοποιούνται με προσοχή σε συνδυασμό με δεδομένα βιοαποικοδόμησης⁴⁰.

Σχετικά με τη βιοαποικοδομησιμότητα των ΙΥ δεύτερης γενιάς, σχεδιάστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου και χημικά αδρανή σε διάφορες συνθήκες, γεγονός που επέτρεψε τη χρήση τους σε πληθώρα εφαρμογών. Για παράδειγμα, η σειρά βουτυλ-μεθυλιδαζολικών ΙΥ, θεωρήθηκε κατάλληλη για την αντικατάσταση των VOCs ως ηλεκτρολύτες, λόγω της ηλεκτρολυτικής και θερμικής τους σταθερότητας, του μεγάλου ηλεκτροχημικού παραθύρου (large electrochemical window), της χαμηλής πιητικότητας και της χαμηλής ευφλεκτότητας. Ωστόσο, η έλλειψη δραστικότητας (lack of reactivity), οδήγησε στην εξέταση της πιθανότητας μειωμένης βιοαποικοδόμησης των δεδομένων ΙΥ, όπως ακριβώς προβλεπόταν και από τους κανόνες του Boethling⁴². Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε αργότερα σύμφωνα με δεδομένα βιοαποικοδόμησης για τη συγκεκριμένη σειρά ΙΥ, όπου επισημάνθηκε η ανάγκη για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη στο συγκεκριμένο πεδίο⁴⁰. Επιπλέον, οι Mao et al⁴³ απέδειξαν ότι η δεύτερη γενιά ΙΥ συνέβαλε στην αύξηση και τη διασπορά γονιδίων αντιβακτηριακής αντοχής στα περιβαλλοντικά βακτήρια, δίνοντας έμφαση στην ανάγκη για τη δημιουργία ΙΥ νέας γενιάς που θα έχουν ως βασικό χαρακτηριστικό την βιοαποικοδόμηση⁴⁰.

Το πεδίο έρευνας της βιοαποικοδόμησης κατηγοριοποιείται ως εξής: (1) Πρωταρχική βιοαποικοδόμηση - η αποδόμηση ενός συγκεκριμένου δομικού τμήματος, για παράδειγμα η υδρόλυση ενός εστερικού δεσμού, (2) Εγγενής βιοαποικοδόμηση - αν μία ένωση βιοαποικοδομείται περίπου στο 20%, γίνεται η θεώρηση για την ικανότητα περαιτέρω βιοαποικοδόμησης, (3) Άμεση βιοαποικοδόμηση - επίτευξη συγκεκριμένου ποσοστού βιοαποικοδόμησης μέσα σε καθορισμένο χρονικό πλαίσιο, (4) Πλήρης βιοαποικοδόμηση - η ένωση διασπάται πλήρως, (5) Μεταλλοποίηση (Mineralisation) - αποσύνθεση μίας ένωσης σε μόρια χρήσιμα για τα φυτά. Σύμφωνα με τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Organisation of Economic co-Operation and Development, OECD) και τον Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (International Organisation of Standardisation, ISO), υπάρχουν αρκετές πρότυπες μέθοδοι προσδιορισμού της παραμέτρου BOD. Η προτεινόμενη πειραματική πορεία αξιολόγησης της βιοαποικοδομησιμότητας μίας ένωσης από τον OECD, είναι αρχικά η διεξαγωγή πειραμάτων αερόβιας βιοαποικοδόμησης για τον καθορισμό του αν η ένωση είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμη ή όχι. Στην περίπτωση που δεν είναι, προτείνεται η εξέταση της δυνατότητας βιοαποικοδόμησης της ένωσης με άλλες μεθόδους, όπως τη βελτιστοποίηση των αερόβιων συνθηκών και τη διεξαγωγή πειραμάτων εγγενούς βιοαποικοδομησιμότητας, και τέλος την εξέταση κάτω από αναερόβιες συνθήκες⁴⁰.

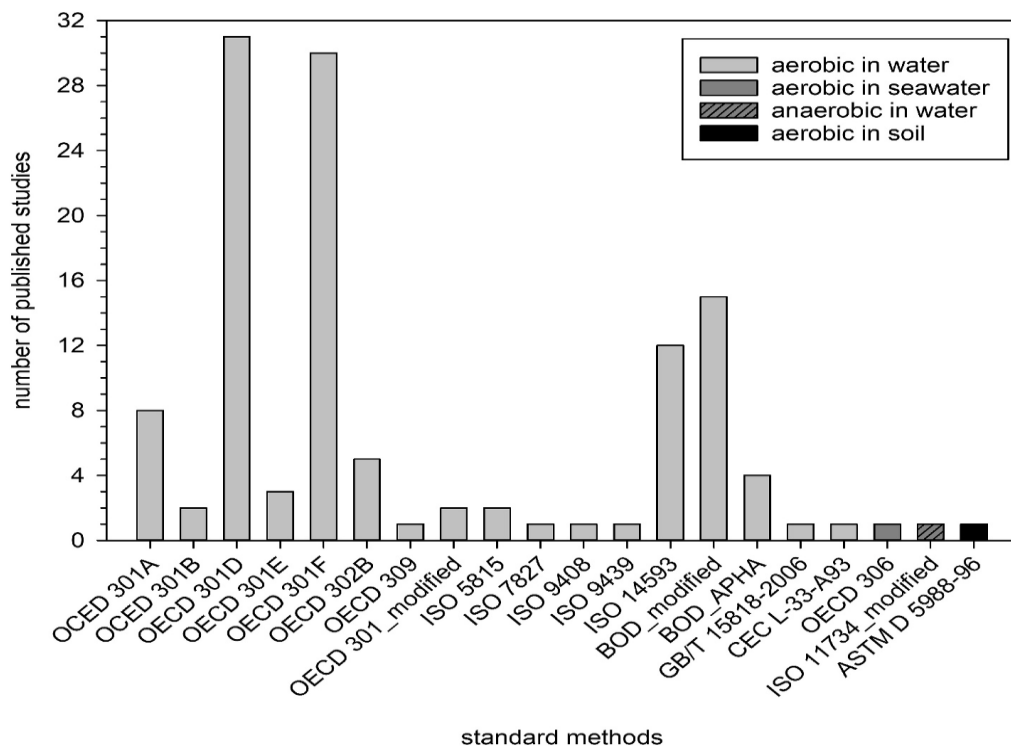
Οι Amsel et al⁴⁴ σε πρόσφατη μελέτη τους, παρουσίασαν μία σφαιρική εικόνα ως προς τις πρότυπες μεθόδους προσδιορισμού της βιοαποικοδομησιμότητας που εφαρμόζονται μέχρι σήμερα, με στόχο (α) την αξιολόγηση της εγκυρότητάς τους, (β) ποιες από τις μεθόδους αυτές εφαρμόστηκαν περισσότερο στην περίπτωση των ΙΥ, (γ) την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων, και (δ) σε ποιο βαθμό τα ΙΥ είναι όντως βιοαποικοδομήσιμα. Για τη σωστότερη σύγκριση του επιπέδου βιοαποικοδόμησης, τα δεδομένα περιορίστηκαν σε μεθόδους άμεσης βιοαποικοδόμησης για τον προσδιορισμό άμεσα βιοαποικοδομήσιμων ΙΥ.

Από το 2002 το ενδιαφέρον για δεδομένα βιοαποικοδόμησης ΙΥ αυξάνεται συνεχώς, με τις περισσότερες μελέτες να δημοσιεύονται στα έτη 2015, 2016, και 2019. (Εικόνα 6) Η αξιολόγηση αφορά 109 άρθρα που δημοσιεύονται στο διάστημα μεταξύ 2002 και 2020, και αφορούν τις πρότυπες μεθόδους, καθώς αυτές επιτρέπουν τη σύγκριση μεταξύ των επιπέδων βιοαποικοδομησιμότητας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την καταχώριση χημικών ουσιών κατά REACH⁴⁴.



Εικόνα 6: Ιστορική τάση δημοσιευμένων μελετών που περιλαμβάνουν πειραματικά δεδομένα ως προς τη βιοαποικοδομησιμότητα των ΙΥ, τα οποία έχουν ληφθεί σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους⁴⁴.

Ανάλογα με την πρότυπη μέθοδο, το ποσοστό βιοαποικοδόμησης των οργανικών ενώσεων μετριέται ως διαλυμένος οργανικός άνθρακας (Dissolved Organic Carbon, DOC) (OECD 301A, 301E, ISO 7827), ως ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα (OECD 301B, OECD 310, ISO 14593), και ως βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD) (OECD 301C, 301D, 301F, ISO 9408)⁴⁴.

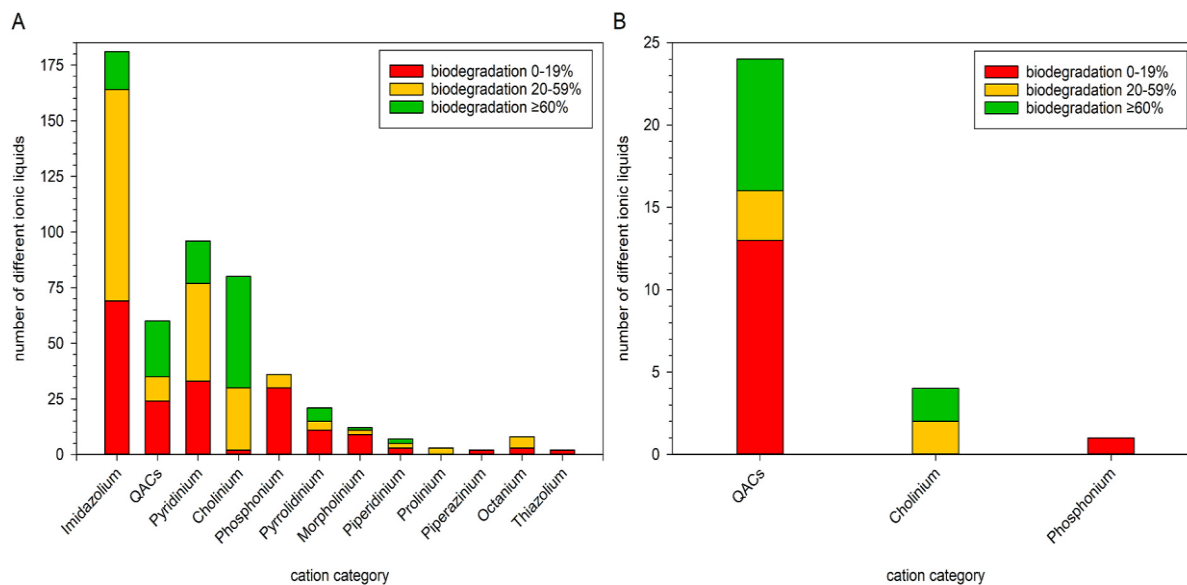


Εικόνα 7: Αριθμός δημοσιευμένων ερευνών κατά τις οποίες χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες μέθοδοι για τη μελέτη βιοαποικοδομησιμότητας ΙΥ κάτω από διάφορες συνθήκες⁴⁴.

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα, οι περισσότερες έρευνες αφορούν μεθόδους με αερόβιες συνθήκες σε νερό (aerobic in water), ενώ λίγες είναι αυτές που αφορούν αερόβιες συνθήκες σε θαλασσινό νερό και έδαφος (aerobic in seawater/soil), και αναερόβιες συνθήκες σε νερό (anaerobic in water). Η μέθοδος προσδιορισμού της παραμέτρου BOD (OECD 301D), που είναι και η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της βιοαποικοδομησιμότητας των DES και ΙΥ στην παρούσα διπλωματική εργασία, αποτελεί τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε περισσότερο από όλες τις μεθόδους, όπως παρατηρείται και από την εικόνα 7 ⁴⁴.

Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη διάλυση της υπό εξέταση ουσίας σε ένα διάλυμα θρεπτικών αλάτων και την εισαγωγή του σε φιάλη που περιλαμβάνει διάλυμα με μικροοργανισμούς, που προέρχεται για παράδειγμα από δευτερεύοντα λύματα μίας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων ή από επιφανειακά νερά (π.χ. λίμνης), αραιωμένο με απιονισμένο ή απεσταγμένο νερό. Η φιάλη κλείνει αεροστεγώς και τιποθετείται σε σκιερό μέρος και μετράται η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, προκειμένου να προσδιοριστεί το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο, BOD, και να συγκριθεί με ένα τυφλό διάλυμα που δεν περιλαμβάνει την υπό εξέταση ουσία. Στη συνέχεια, η παράμετρος BOD χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ποσοστού βιοαποικοδόμησης με βάση το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (Theoretical Oxygen Demand, ThOD), που εξαρτάται από τη μάζα και τη μοριακή δομή της υπό εξέταση ουσίας. Αν το ποσοστό αυτό είναι μεγαλύτερο του 60% σε διάστημα έως και 14 ημέρες μετρώντας από τη μέρα που έφτασε στο 10%, και δεν υπερβαίνει τις 28 ημέρες από την αρχή του πειράματος, η υπό εξέταση ουσία μπορεί να θεωρηθεί "άμεσα βιοαποικοδομήσιμη". Για την επικύρωση των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιείται μία πρότυπη ένωση για την οποία είναι δεδομένο ότι ακολουθεί τα κριτήρια κατά τη μέθοδο OECD 301D ⁴.

Τα ΙΥ που μελετώνται, κατηγοριοποιούνται με βάση την δομή του κατιόντος, για παράδειγμα ιμιδαζολικά, χολινικά, πυριδινικά. Επισημαίνεται ωστόσο ότι οι βαθμοί βιοαποικοδομησιμότητας αφορούν ολόκληρη την ένωση του ΙΥ, συμπεριλαμβανομένου του ανιόντος και των πλευρικών αλυσίδων. Τα δεδομένα βιοαποικοδόμησης ταξινομήθηκαν χρωματικά, και πιο συγκεκριμένα με πράσινο χρώμα αναφέρονται τα ΙΥ με βιοαποικοδομησιμότητα άνω του 60%, και με κόκκινο και κίτρινο τα ΙΥ με χαμηλή και μέτρια βιοαποικοδομησιμότητα, αντίστοιχα. (Εικόνα 8) Ακόμη, σημειώνεται ότι το πράσινο χρώμα αφορά μόνο δεδομένα βιοαποικοδόμησης, και δε λαμβάνονται υπόψη οι υπόλοιπες από τις 12 αρχές της πράσινης χημείας που θα έπρεπε να ακολουθούνται για τον χαρακτηρισμό ενός ΙΥ ως "πράσινο"^{2,44}.



Εικόνα 8: (Α) Δεδομένα βιοαποικοδομησιμότητας διαφορετικών ΙΥ σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους OECD 301A, 301B, 301D, 301F, ISO 7827, 9408, 14593. (Β) Δεδομένα βιοαποικοδομησιμότητας ΙΥ σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους OECD 301A και 301F⁴⁴.

Από την παραπάνω εικόνα, φαίνεται ότι τα περισσότερα από τα ιμιδαζολικά ΙΥ παρουσίασαν είτε χαμηλή είτε μέτρια βιοαποικοδομησιμότητα, και μόνο 17 από τα 181 που μετρήθηκαν μπόρεσαν να χαρακτηριστούν ως άμεσα βιοαποικοδομήσιμα (πράσινο χρώμα). Το ίδιο ισχύει και για τα ΙΥ με κατιόν ενώσεις τεταρτοταγούς αμμωνίου (QACs), τα πυριδινικά, τα πυρρολιδινικά, τα μορφολινικά και τα πιπεριδινικά. Επιπλέον, κανένα από τα ΙΥ που συντίθενται από φωσφονικά, προλινικά, πιπεραζινικά κατιόντα και κατιόντα οκτανίου και θειαζολίου δεν ήταν άμεσα βιοαποικοδομήσιμα, αντιθέτως τα περισσότερα ταξινομήθηκαν με κόκκινο χρώμα. Όσον αφορά τα ΙΥ με χολινικά κατιόντα, αποτέλεσαν τη μόνη ομάδα ΙΥ η οποία παρουσίασε περισσότερα άμεσα βιοαποικοδομήσιμα ΙΥ από ότι ΙΥ χαμηλής ή μέτριας βιοαποικοδόμησης. Πιο συγκεκριμένα, 50 από τα 80 χολινικά ΙΥ παρουσίασαν βιοαποικοδομησιμότητα άνω του 60%⁴⁴.

Μολονότι το εύρος των δεδομένων βιοαποικοδόμησης ήταν κατάλληλο για τα περισσότερα ΙΥ, οι διαφορετικές πρότυπες μέθοδοι και συνθήκες που χρησιμοποιούνται, καθιστούν δύσκολη τη σύγκριση. Επιπλέον, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο χαρακτηρισμός των ΙΥ ως άμεσα βιοαποικοδομήσιμα λαμβάνοντας υπόψη μόνο ένα μέρος του ΙΥ είναι ελλιπής, καθώς η βιοαποικοδομησιμότητα εξαρτάται και από το κατιόν και από το ανιόν του ΙΥ. Επομένως, αν είναι επιθυμητό να καθοριστεί η επιρροή ενός συγκεκριμένου τμήματος του ΙΥ στη βιοαποικοδομησιμότητα, είναι απαραίτητη η λήψη δεδομένων πανομοιότυπων ΙΥ που διαφέρουν ως προς αυτό το τμήμα. Γενικότερα, καθίσταται απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη της βιοαποικοδομησιμότητας των ΙΥ προκειμένου να αποφασιστεί κατά πόσο ένα ΙΥ είναι κατάλληλο για μία συγκεκριμένη εφαρμογή, ειδικά όπου η βιοαποικοδομησιμότητα αποτελεί προϋπόθεση για την αποτροπή της συσσώρευσης στο περιβάλλον⁴⁴.

Όσον αφορά τους DES, πολλές είναι οι μελέτες που αφορούν τον προσδιορισμό της βιοαποικοδομησιμότητάς τους, με τις περισσότερες να ακολουθούν την πρότυπη μέθοδο

OECD 301D⁴, όπως ακριβώς αναφέρθηκε και για τα ΙΥ. Οι DES με κύριο συστατικό τη χλωριούχο χολίνη συνήθως θεωρούνται "άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι", με ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας άνω του 60% σε χρονικό διάστημα 7-14 ημέρες⁴. Σε μελέτη των Radošević et al³⁵, οι DES με κοινό HBA την χλωριούχο χολίνη και HBD το οξαλικό οξύ, τη γλυκερίνη και τη γλυκόζη, παρουσίασαν ποσοστά βιοαποικοδόμησης 96%, 84% και 66% αντίστοιχα. Οι μεμονωμένες ενώσεις του μίγματος χαρακτηρίστηκαν επίσης ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμες" σύμφωνα με τα κριτήρια κατά OECD, και για τα δεδομένα DES έγινε η συσχέτιση μεταξύ χαμηλής τοξικότητας και υψηλής βιοαποικοδομησιμότητας⁷. Επιπλέον, οι Nejrótti et al⁴ πραγματοποίησαν μία συγκριτική αξιολόγηση των βιώσιμων χαρακτηριστικών συνολικά 5 κοινώς χρησιμοποιούμενων DES με HBA τη χλωριούχο χολίνη και HBD τη γλυκερόλη, την αιθυλενογλυκόλη, την ουρία, τη γλυκόζη και το μηλονικό οξύ. Συγκεκριμένα για τη βιοαποικοδομησιμότητα επισημαίνεται ότι, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις πληρούνται τα κριτήρια κατά OECD και τα DES θεωρούνται άμεσα βιοαποικοδομήσιμα, όχι μόνο στις 28 ημέρες από την αρχή του πειράματος, αλλά και από τις 7-14 ημέρες. Οι DES χλωριούχος χολίνη-γλυκερόλη (1:2) και χλωριούχος χολίνη-ουρία (1:2) παρουσίασαν τα μεγαλύτερα ποσοστά βιοαποικοδόμησης κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (96% και 97% αντιστοίχως), και ακολούθησαν οι DES με HBD την αιθυλενογλυκόλη (1:2) και το μηλονικό οξύ (1:1) με ποσοστά 82% και 76% αντίστοιχα, μετά από 28 ημέρες. Υψηλές τιμές ποσοστού βιοαποικοδομησιμότητας παρουσίασε και ο DES με HBD τη γλυκόζη (2/5), σε σύγκριση με τον DES χλωριούχος χολίνη-γλυκερόλη (1:1), στις ίδιες πειραματικές συνθήκες μετά από 14 ημέρες (79% και 85% αντίστοιχα), με τιμή άνω του 90% στις 28 ημέρες. Στη συγκεκριμένη αξιολόγηση, δίνεται έμφαση στο γεγονός ότι όλα τα δεδομένα αφορούν το υδάτινο περιβάλλον, και συνθήκες σχετικές με πιθανές βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, θα ήταν ενδιαφέρουσα και η μελέτη της βιοαποικοδομησιμότητας όσον αφορά το έδαφος, το οποίο αποτελεί ακόμη έναν αποδέκτη περιβαλλοντικής ρύπανσης⁴. Παρόμοια μελέτη έχει εφαρμοστεί για τα ιμιδαζολικά ΙΥ^{4,45}. Ακόμη, το γεγονός ότι οι DES μεταβολίζονται εύκολα από μικροβιακούς πληθυσμούς που προέρχονται από λύματα, είναι πιθανό να αποτελεί μόνο ένα μέρος του ζητήματος βιοαποικοδόμησης για το περιβάλλον, καθώς και η επίδραση των προϊόντων αυτής της βιοαποικοδόμησης θα πρέπει να μελετηθεί. Για παράδειγμα, κατά την αποικοδόμηση της χλωριούχου χολίνης, είναι δυνατό να απελευθερώνονται ανιόντα χλωρίου στο διάλυμα, γεγονός που θα μπορούσε να αποτελεί απειλή για το υδάτινο περιβάλλον. Σύμφωνα με αυτό, το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) θα μπορούσε να θεωρηθεί καταλληλότερος δείκτης σε σχέση με το BOD⁴. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι, οι μελέτες που αφορούν τη συμπεριφορά των DES σε σχέση με τη βιοαποικοδομησιμότητα, δεν είναι αρκετές ώστε να ληφθεί ένα γενικό συμπέρασμα, και απαιτείται περαιτέρω έρευνα γύρω από το συγκεκριμένο θέμα⁴⁶.

Κεφάλαιο 4. Πειραματικό Μέρος

4.1. Σκοπός

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί ο σχεδιασμός, η σύνθεση, ο δομικός χαρακτηρισμός και η εκτίμηση της βιοαποικοδομησιμότητας μίας σειράς πράσινων διαλυτών, και πιο συγκεκριμένα ιοντικών υγρών (IY) και βαθέως ευτηκτικών διαλυτών (Deep Eutectic Solvents, DES).

Για την παρασκευή των DES επιλέχθηκε ως κύριο συστατικό η χλωριούχος χολίνη (choline chloride, ChCl) ως δέκτης δεσμών υδρογόνου, και για τα IY, επιλέχθηκε ως κύριο συστατικό τόσο το υδροξείδιο της χολίνης (choline hydroxide) όσο και η χλωριούχος χολίνη, καθώς στόχο αποτέλεσε η διερεύνηση δυο μεθοδολογιών σύνθεσης IY.

Τέλος, ο προσδιορισμός του πράσινου χαρακτήρα των IY και των DES πραγματοποιήθηκε μέσω του προσδιορισμού της βιοαποικοδομησιμότητάς τους με βάση την εφαρμογή της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού της παραμέτρου BOD₅. Επιπροσθέτως, στόχος της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση της συσχέτισης των κύριων δομικών συστατικών, και πιο συγκεκριμένα του ανιόντος, των πράσινων διαλυτών με την βιοαποικοδομησιμότητά τους. Επιπλέον, σε μια προσπάθεια διερεύνησης του τρόπου αλληλεπίδρασης των αρχικών συστατικών συντέθηκαν IY και παρασκευάστηκαν DES που βασίζονται στα ίδια ακριβώς αρχικά συστατικά (χολίνη και επιλεγμένα οργανικά καρβοξυλικά οξέα).

4.2. Υλικά και Μέθοδοι

Για τη σύνθεση των πράσινων διαλυτών χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια χωρίς περαιτέρω καθαρισμό: χλωριούχος χολίνη (Glentham Life Sciences), υδροξείδιο της χολίνης (Alfa Aesar, 46% w/w aq.soln.), καυστικό κάλιο (Penta), αιθανόλη (Sigma-Aldrich), οξαλικό οξύ (Carlo Erba), μηλονικό οξύ (Fluka Chemika), ηλεκτρικό οξύ (Merck, 99%), λεβουλινικό οξύ (thermoscientific, 98%), κιτρικό οξύ (Mallinckrodt Chemical Works), μηλικό οξύ (Merck, DL-malic acid), μηλεϊνικό οξύ (Merck), ασκορβικό οξύ (Penta).

Για την απομάκρυνση του οργανικού διαλύτη και του νερού, πραγματοποιήθηκε εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα (Rotary Evaporator, BUCHI Rotavapor R-114). Όλα τα ιοντικά υγρά που συντέθηκαν ξηράθηκαν σε αντλία υψηλού κενού.

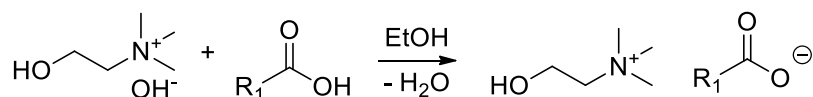
Οι μετρήσεις βιοαποικοδομησιμότητας των IY και των DESs, πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το οξυγονόμετρο YSI ProODO. Χρησιμοποιήθηκαν ειδικές γυάλινες φιάλες μέτρησης διαλυμένου οξυγόνου χωρητικότητας 300 mL με εσφυρισμένο στόμιο το οποίο κλείνει ερμητικά, επωαστήρας BOD θερμοστατούμενος στους 25±1 °C, με αδιαφανή τοιχώματα, ώστε να μη διέρχεται φως και να αποφεύγεται η πιθανότητα παραγωγής DO λόγω φωτοσύνθεσης. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν ογκομετρικές φιάλες, αυτόματη πιπέττα και μαγνητική πλάκα ανάδευσης.

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων της μελέτης βιοαποικοδομησιμότητας είναι εμπορικά διαθέσιμα από τις εταιρίες Sigma-Aldrich, Fluka, Alfa-Aesar και Acros. Για όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό.

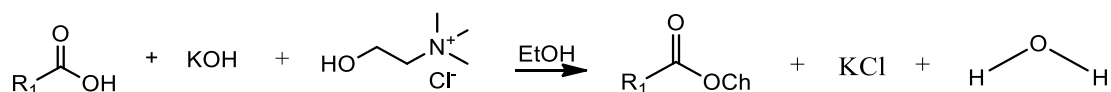
Ως πηγή μικροβιακού πληθυσμού, χρησιμοποιήθηκε ανάμικτο υγρό από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων της Ψυτάλλειας.

4.3. Σύνθεση Πρωτικών Ιοντικών Υγρών

Η σύνθεση των ΠΙΥ με το υδροξείδιο της χολίνης και καρβοξυλικά οξέα, βασίζεται σε μία αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου από ένα οξύ σε μία βάση κατά Bronsted. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται μία αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου από το καρβοξυλικό οξύ στο υδροξείδιο της χολίνης, και παράγεται το ΠΙΥ και νερό, το οποίο και απομακρύνεται στη συνέχεια. Για τη σύνθεση των ΙΥ, πραγματοποιήθηκαν δύο μεθοδολογίες σύνθεσης, στη μία χρησιμοποιώντας ως αρχικό συστατικό το υδροξείδιο της χολίνης (Σχήμα 1)⁸ και στη δεύτερη τη χλωριούχο χολίνη (Σχήμα 2)⁴⁷, όπως περιγράφεται αναλυτικότερα στη συνέχεια.



Σχήμα 5: Αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου από οξύ σε βάση κατά Bronsted.



Σχήμα 6: Αντίδραση σχηματισμού ΠΙΥ με τη μέθοδο ΙΙ⁴⁷.

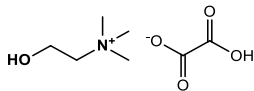
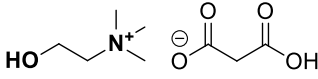
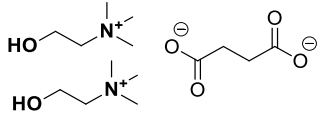
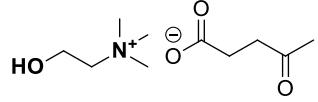
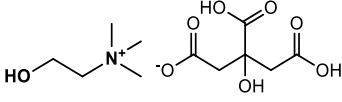
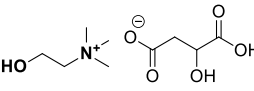
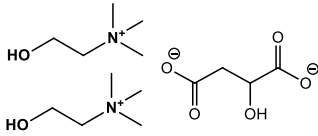
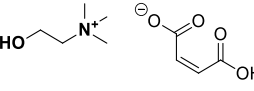
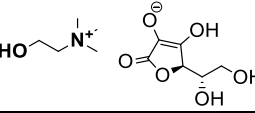
4.3.1. Γενική Μέθοδος Σύνθεσης ΠΙΥ (Μέθοδος Ι)

Σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη των 25 ή των 50 mL, τοποθετείται το υδροξείδιο της χολίνης, και ακολουθεί προσθήκη του καρβοξυλικού οξέος σε συγκεκριμένη αναλογία, όπως περιγράφεται στη συνέχεια. Η προσθήκη του οξέος στην αμίνη πραγματοποιείται στάγδην σε μία διαχωριστική χοάνη εξισορρόπησης πίεσης, στην οποία το καρβοξυλικό οξύ έχει πρώτα διαλυθεί στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα EtOH. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης, το μίγμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση σε αδρανείς συνθήκες με διοχέτευση αζώτου και η θερμοκρασία του αντιδρώντος μίγματος διατηρείται στους 0°C με ψύξη σε παγόλουτρο, διότι η αντίδραση είναι εξώθερμη και η πιθανή αύξηση της θερμοκρασίας κατά την προσθήκη μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό παραπροϊόντων. Ακολουθεί ανάδευση για 24h σε θερμοκρασία δωματίου, και εξάτμιση του διαλύτη και του νερού που έχει δημιουργηθεί, με

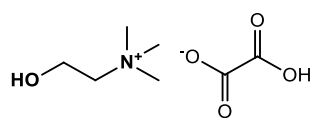
την τοποθέτηση του ΙΥ σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού (Rotary Evaporator), όπου η πίεση προσαρμόζεται σταδιακά στα 70 mbar και η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 40°C. Κατόπιν, το ΙΥ παραμένει σε αντλία υψηλού κενού υπό ανάδευση και θέρμανση στους 40°C για περίπου 4h για την απομάκρυνση ενδεχόμενου υπολείμματος του διαλύτη αλλά και υγρασίας.

Τα ΠΙΥ που συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν δομικά με τη φασματοσκοπική μέθοδο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹HNMR σε διαλύτη DMSO-d₆ (-2 έως 20 ppm).

Πίνακας 1: ΠΙΥ που συντέθηκαν σύμφωνα με τη Γενική Μέθοδο Σύνθεσης Ι.

ΙΥ	Κωδικός/ Συστατικά/ Αναλογία	Δομή
ΙΥ ₁	υδροξείδιο χολίνης - οξαλικό οξύ (1:1)	
ΙΥ ₂	υδροξείδιο χολίνης - μηλονικό οξύ (1:1)	
ΙΥ ₃	υδροξείδιο χολίνης - ηλεκτρικό οξύ (2:1)	
ΙΥ _{4.1}	υδροξείδιο χολίνης - λεβουλινικό οξύ (1:1)	
ΙΥ ₅	υδροξείδιο χολίνης - κιτρικό οξύ (1:1)	
ΙΥ ₆	υδροξείδιο χολίνης - μηλικό οξύ (1:1)	
ΙΥ ₇	υδροξείδιο χολίνης - μηλικό οξύ (2:1)	
ΙΥ ₈	υδροξείδιο χολίνης - μηλεϊνικό οξύ (1:1)	
ΙΥ ₉	υδροξείδιο χολίνης - ασκορβικό οξύ (1:1)	

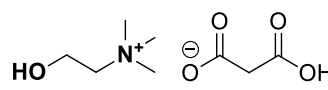
ΙΥ₁: Οξαλικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο



Κατά τη Γενική Μέθοδο I, χρησιμοποιήθηκαν 0.0111 mol (2 mL) υδροξειδίου χολίνης και 0.0111 mol οξαλικού οξέος. Προκύπτει ΙΥ καστανού χρώματος.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.41 (t, 2H, J= 4.5 Hz, -CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.11 (s, 9H, N⁺(CH₃)₃)

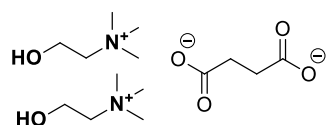
ΙΥ₂: Μηλονικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο



Κατά τη Γενική Μέθοδο I, χρησιμοποιήθηκαν 0.0081 mol υδροξειδίου χολίνης (2 mL) και 0.0081 mol μηλονικού οξέος. Προκύπτει ΙΥ καστανού χρώματος.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.84-3.82 (m, 2H, CH₂OH), 3.40 (t, 2H, J= 6 Hz, -CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.10 (s, 9H, N⁺(CH₃)₃), 2.75 (s, 2H, -CH₂(COOH)₂)

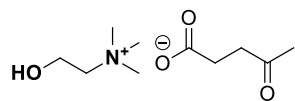
ΙΥ₃: Ηλεκτρικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο



Κατά τη Γενική Μέθοδο I, χρησιμοποιήθηκαν 0.0081 mol υδροξειδίου χολίνης (2 mL) και 0.0041 mol ηλεκτρικού οξέος. Προκύπτει ΙΥ καστανού χρώματος.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.89-3.78 (m, 4H, 2x(CH₂OH)), 3.46-3.40 (m, 4H, 2x(CH₂N⁺(CH₃)₃)), 3.13 (s, 18H, 2x(N⁺(CH₃)₃)), 2.04 (s, 2H, CH₂COOH)

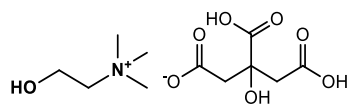
ΙΥ_{4.1}: Λεβουλνικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο



Κατά τη Γενική Μέθοδο I, χρησιμοποιήθηκαν 0.0393 mol υδροξειδίου χολίνης (4 mL) και 0.0393 mol (1.65 mL) λεβουλνικού οξέος. Προκύπτει ΙΥ καστανού χρώματος.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.85-3.80 (m, 2H, (CH₂OH)), 3.44-3.39 (m, 2H, CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.12 (s, 9H, N⁺(CH₃)₃), 2.46 (t, 2H, J=6.9 Hz, CH₂COCH₃), 2.10 (t, 2H, J=6.9 Hz, CH₂COOH), 2.05 (s, 3H, COCH₃)

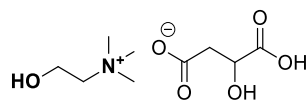
IY₅: Κιτρικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο



Κατά τη Γενική Μέθοδο I, χρησιμοποιήθηκαν 0.0081 mol υδροξειδίου χολίνης (2 mL) και 0.0081 mol κιτρικού οξέος. Προκύπτει IY καστανού χρώματος.

¹HNMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.84-3.77 (m, 2H, (CH₂OH)), 3.36 (t, 2H, J=4.5 Hz, CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.07 (s, 9H, N⁺(CH₃)₃), 2.61-2.43 (m, 4H, 2x(-CH₂COOH))

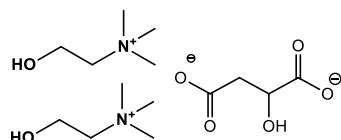
IY₆: Μηλικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο



Κατά τη Γενική Μέθοδο I, χρησιμοποιήθηκαν 0.0081 mol υδροξειδίου χολίνης (2 mL) και 0.0081 mol μηλικού οξέος. Προκύπτει IY καστανού χρώματος.

¹HNMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.89-3.79 (m, 2H, (-CH₂OH)), 3.38 (t, 2H, J=5.1 Hz, -CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.09 (s, 9H, N⁺(CH₃)₃), 2.60-2.45 (m, 2H, -CH₂COOH), 2.36-2.28 (m, 1H, HO-CH₂COOH)

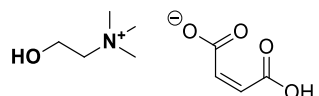
IY₇: Μηλικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο



Κατά τη Γενική Μέθοδο I, χρησιμοποιήθηκαν 0.0081 mol υδροξειδίου χολίνης (2 mL) και 0.0041 mol μηλικού οξέος. Προκύπτει IY καστανού χρώματος.

¹HNMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.86-3.80 (m, 4H, 2x(-CH₂OH)), 3.44-3.41 (m, 4H, 2x(CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.12 (s, 18H, 2x(N⁺(CH₃)₃), 2.38-2.32 (m, 2H, -CH₂COOH), 1.95-1.88 (m, 1H, HO-CH₂COOH)

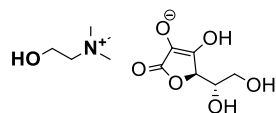
IY₈: Μηλεϊνικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο



Κατά τη Γενική Μέθοδο I, χρησιμοποιήθηκαν 0.0081 mol υδροξειδίου χολίνης (2 mL) και 0.0081 mol μηλεϊνικού οξέος. Προκύπτει IY καστανού χρώματος.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: 3.87-3.79 (m, 2H, CH_2OH), 3.45-3.37 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.11 (s, 9H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)

IY₉: Ασκορβικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο



Κατά τη Γενική Μέθοδο I, χρησιμοποιήθηκαν 0.0081 mol υδροξειδίου χολίνης (2 mL) και 0.0081 mol ασκορβικού οξέος. Προκύπτει IY καστανού χρώματος.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: .4.42 (d, 1H, $J=3$ Hz, $-\text{COOCHCH-OH}$), 3.85-3.80 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.63-3.58 (m, 2H, $-\text{CHCH}_2\text{-OH}$), 3.43-3.37 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.09 (s, 9H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)

4.3.2. Γενική Μέθοδος Σύνθεσης ΠIY (Μέθοδος II)

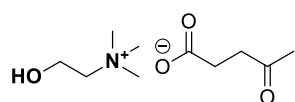
Σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη των 25 ή των 50 mL, τοποθετείται το καυστικό κάλιο (KOH), το οποίο διαλύεται σε αιθανόλη, και προστίθεται η χλωριούχος χολίνη. Στη συνέχεια πραγματοποιείται σταδιακά η προσθήκη του καρβοξυλικού οξέος είτε τμηματικά, είτε στάγδην όπου κρίθηκε απαραίτητη η διάλυση του οξέος σε αιθανόλη. Τα αντιδραστήρια αναμιγνύονται σε αναλογία 1:1:1 σε θερμοκρασία δωματίου, και παραμένουν σε ήπια θέρμανση και ανάδευση για περίπου 24h. Το διάλυμα που προκύπτει διηθείται υπό κενό προκειμένου να απομακρυνθεί το λευκό στερεό KCl που παράγεται, και στη συνέχεια το διήθημα οδηγείται στον περιστροφικό εξάτμιστήρα κενού, όπου η πίεση προσαρμόζεται σταδιακά στα 70 mbar και η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 40°C, για την εξάτμιση του διαλύτη και του νερού που παράγεται. Ακολουθεί η τοποθέτηση του IY σε αντλία υψηλού κενού υπό ανάδευση και θέρμανση στους 40°C για περίπου 24h για την απομάκρυνση ενδεχόμενου υπολειμματος του διαλύτη αλλά και υγρασίας.

Τα ΠIY που συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν δομικά με τη φασματοσκοπική μέθοδο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού $^1\text{H NMR}$.

Πίνακας 2: ΠIY που συντέθηκαν σύμφωνα με τη Γενική Μέθοδο Σύνθεσης II.

IY	Κωδικός/ Περιγραφή	Δομή
IY _{4.2}	χλωριούχος χολίνη - λεβουλνικό οξύ - KOH	
IY _{2.2}	χλωριούχος χολίνη - μηλονικό οξύ - KOH	
IY _{8.2}	χλωριούχος χολίνη - μηλεϊνικό οξύ - KOH	

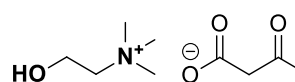
IY_{4.2}: Λεβουλινικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο



Κατά τη Γενική Μέθοδο II, χρησιμοποιήθηκαν 0.0215 mol χλωριούχου χολίνης, 0.0215 mol (2 mL) λεβουλινικού οξέος και 0.0215 mol καυστικού καλίου που διαλύθηκαν σε 8 mL αιθανόλης. Συνολικά προστέθηκαν 10 mL αιθανόλης. Προκύπτει διάφανο IY.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 4.57 (brs, 1H, -CH₂-OH), 3.85-3.81 (m, 2H, CH₂OH), 3.45-3.42 (m, 2H, CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.14 (s, 9H, N⁺(CH₃)₃), 2.49 (t, 2H, J=7.1 Hz, CH₂COCH₃), 2.14 (t, 2H, J=6.9 Hz, CH₂COOH), 2.06 (s, 3H, COCH₃)

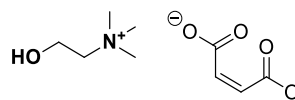
IY_{2.2}: Μηλονικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο



Κατά τη Γενική Μέθοδο II, χρησιμοποιήθηκαν 0.0215 mol χλωριούχου χολίνης, 0.0215 mol μηλονικού οξέος και 0.0215 mol καυστικού καλίου που διαλύθηκαν σε 8 mL αιθανόλης. Συνολικά προστέθηκαν 19 mL αιθανόλης. Προκύπτει διάφανο IY.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.85-3.80 (m, 2H, CH₂OH), 3.41 (t, 2H, J= 4.5 Hz, CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.12 (s, 9H, N⁺(CH₃)₃), 2.78 (s, 2H, CH₂COOH)

IY_{8.2}: Μηλεϊνικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο

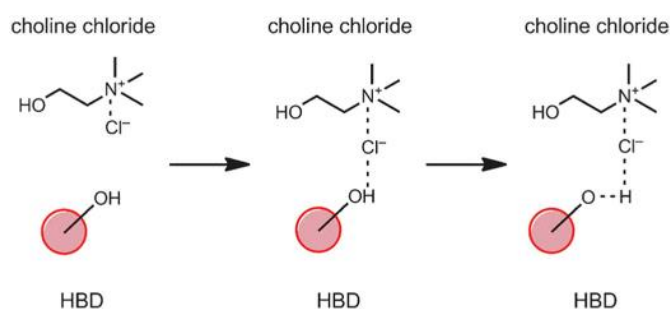


Κατά τη Γενική Μέθοδο II, χρησιμοποιήθηκαν 0.0215 mol χλωριούχου χολίνης, 0.0215 mol μηλεϊνικού οξέος και 0.0215 mol καυστικού καλίου που διαλύθηκαν σε 6 mL αιθανόλης. Συνολικά προστέθηκαν 16 mL αιθανόλης. Προκύπτει διάφανο IY.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 6.06(s, 2H, 2x(-CHCOOH)), 3.84-3.79 (m, 2H, CH₂OH), 3.45-3.42 (m, 2H, CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.15 (s, 9H, N⁺(CH₃)₃)

4.4. Σύνθεση Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών (DES) με χλωριούχο χολίνη και καρβοξυλικά οξέα

Η σύνθεση των DES με χλωριούχο χολίνη και καρβοξυλικά οξέα, αφορά την αλληλεπίδραση των δύο συστατικών μέσω αυτοβοηθούμενων ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων, με αποτέλεσμα τη σημαντική ελάττωση του σημείου τήξης του προκύπτοντος μίγματος. Πιο συγκεκριμένα, το καρβοξυλικό οξύ δρα ως δότης δεσμών υδρογόνου (HBD) και η χλωριούχος χολίνη δρα ως δέκτης δεσμών υδρογόνου (HBA) σε ευτηκτική αναλογία, προς το σχηματισμό ενός βαθέως ευτηκτικού μίγματος με ασυνήθιστα μεγάλη ελάττωση του σημείου τήξης.



Εικόνα 9: Σχηματισμός Βαθέως Ευτηκτικού Διαλύτη με χλωριούχο χολίνη και HBD⁴⁸.

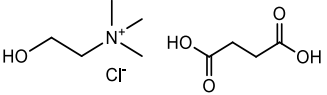
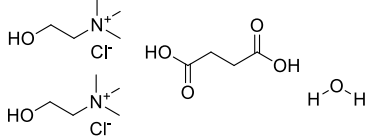
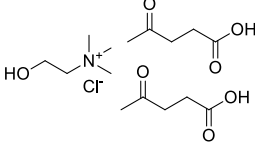
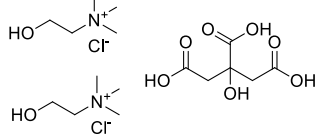
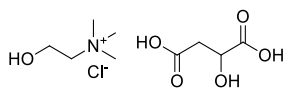
4.4.1. Γενική Μέθοδος Σύνθεσης DES

Σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη των 25 ή των 50 mL, τοποθετείται η χλωριούχος χολίνη και το καρβοξυλικό οξύ, σε κατάλληλη γραμμομοριακή αναλογία και θερμοκρασία. Λόγω της υγροσκοπικής φύσης της χλωριούχος χολίνης, έχει προηγηθεί η ξήρανσή της με παραμονή της στην αντλία υψηλού κενού για τουλάχιστον 3 ώρες, προκειμένου να απομακρυνθεί η ποσότητα υγρασίας εξαρχής. Η σφαιρική φιάλη με τα συστατικά τοποθετείται σε θερμαντικό μανδύα ή ελαιόλουτρο, όπου και αφήνεται υπό σταθερή ανάδευση και θερμοκρασία (πίνακας 3), για όσο χρονικό διάστημα απαιτείται για το σχηματισμό ενός διαυγούς υγρού, σταθερού σε θερμοκρασία δωματίου (συνήθως από 1 ώρα - 24 ώρες). Στη συνέχεια, το ευτηκτικό μίγμα που σχηματίζεται συλλέγεται σε γυάλινο φιαλίδιο και φυλάσσεται σε σκιερό μέρος σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα DES που συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν δομικά με τη φασματοσκοπική μέθοδο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹H NMR.

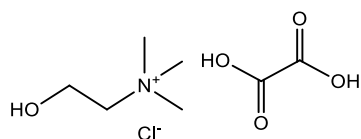
Πίνακας 3: DESs που συντέθηκαν σύμφωνα με τη Γενική Μέθοδο Σύνθεσης DES.

DES	Κωδικός/ Περιγραφή/ Αναλογία	Θερμοκρασία σχηματισμού (°C)	Δομή
DES ₁	χλωριούχος χολίνη : οξαλικό οξύ (1:1)	60	
DES ₂	χλωριούχος χολίνη : μηλονικό οξύ (1:1)	70	

DES _{3.1} *	χλωριούχος χολίνη : ηλεκτρικό οξύ (1:1)	95	
DES _{3.2} *	χλωριούχος χολίνη : ηλεκτρικό οξύ : νερό (2:1:0.5)	95	
DES ₄	χλωριούχος χολίνη : λεβουλικό οξύ (1:2)	85	
DES ₅	χλωριούχος χολίνη : κιτρικό οξύ (2:1)	85	
DES ₆	χλωριούχος χολίνη : μηλικό οξύ (1:1)	85	

* Σχηματίζεται διαυγές υγρό στους 90°C και όχι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρ'όλα αυτά παρατίθεται στον πίνακα των DES, καθώς ο προκύπτων διαλύτης έχει περίπου 100°C διαφορά από το σημείο τήξεος του ηλεκτρικού οξέος (184°C) και πάνω από 100°C διαφορά από το σημείο τήξεος της χλωριούχου χολίνης (302°C).

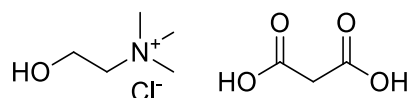
DES₁: Χλωριούχος χολίνη: Οξαλικό οξύ



Κατά τη Γενική Μέθοδο Σύνθεσης DES χρησιμοποιήθηκαν 0.0036 mol χλωριούχου χολίνης και 0.0036 mol οξαλικού οξέος και ακολούθησε θέρμανση και ανάδευση έως ότου σχηματιστεί ένα διάφανο υγρό.

¹HNMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.80 (s, 2H, -CH₂OH), 3.43 (s, 2H, CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.16 (d, 9H, N⁺-(CH₃)₃)

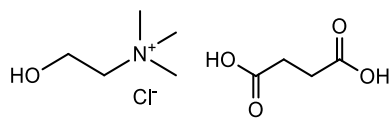
DES₂: Χλωριούχος χολίνη: Μηλονικό οξύ



Κατά τη Γενική Μέθοδο Σύνθεσης DES χρησιμοποιήθηκαν 0.0109 mol χλωριούχου χολίνης και 0.0109 mol μηλονικού οξέος και ακολούθησε θέρμανση και ανάδευση έως ότου σχηματιστεί ένα διάφανο υγρό. Προκύπτει αρκετά ιξώδες διάφανο DES.

¹HNMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.82-3.80 (m, 2H, -CH₂OH), 3.44-3.42 (m, 2H, CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.25 (s, 2H, -CH₂COOH), 3.15 (d, 9H, J=9.6 Hz, N⁺-(CH₃)₃)

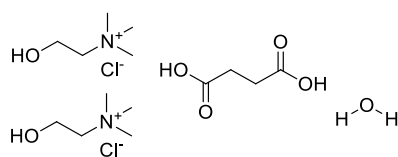
DES_{3.1}: Χλωριούχος χολίνη: Ηλεκτρικό οξύ



Κατά τη Γενική Μέθοδο Σύνθεσης DES χρησιμοποιήθηκαν 0.0036 mol χλωριούχου χολίνης και 0.0036 mol ηλεκτρικού οξέος και ακολούθησε θέρμανση και ανάδευση έως ότου σχηματιστεί ένα διάφανο υγρό. Προκύπτει διάφανο DES σε θερμοκρασία 90°C, ενώ σε θερμοκρασία δωματίου μέρος του DES στερεοποιείται (εμφάνιση λευκού στερεού).

¹HNMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.85-3.79 (m, 2H, -CH₂OH), 3.41 (t, 2H, J=4.5 Hz, -CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.13 (d, 9H, J=6 Hz, N⁺-(CH₃)₃), 2.41 (s, 4H, 2x(-CH₂COOH))

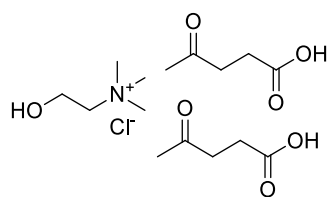
DES_{3,2}: Χλωριούχος χολίνη: Ηλεκτρικό οξύ: Νερό



Κατά τη Γενική Μέθοδο Σύνθεσης DES χρησιμοποιήθηκαν 0.0042 mol χλωριούχου χολίνης, 0.0021 mol ηλεκτρικού οξέος και 0.0011 mol νερού και ακολούθησε θέρμανση και ανάδευση έως ότου σχηματιστεί ένα διάφανο υγρό. Προκύπτει διάφανο DES σε θερμοκρασία 90°C, ενώ σε θερμοκρασία δωματίου μέρος του DES στερεοποιείται (εμφάνιση λευκού στερεού).

¹HNMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: : 3.82-3.81 (m, 4H, 2x(-CH₂OH)), 3.42 (t, 4H, J=4.5 Hz, 2x(-CH₂N⁺(CH₃)₃)), 3.13 (s, 18H, 2x(N⁺-(CH₃)₃)), 2.41 (s, 4H, 2x(-CH₂COOH))

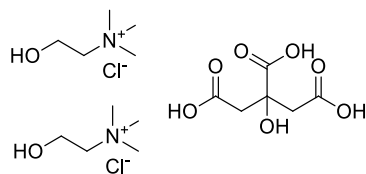
DES₄: Χλωριούχος χολίνη: Λεβουλινικό οξύ



Κατά τη Γενική Μέθοδο Σύνθεσης DES χρησιμοποιήθηκαν 0.0197 mol χλωριούχου χολίνης και 0.0393 mol λεβουλινικού οξέος και ακολούθησε θέρμανση και ανάδευση έως ότου σχηματιστεί ένα διάφανο υγρό.

¹HNMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.84-3.80 (m, 2H, -CH₂OH), 3.44-3.40 (m, 2H, CH₂N⁺CH₃), 3.13 (s, 9H, N⁺-(CH₃)₃), 2.64 (t, 4H, J=6.4 Hz, 2x(CH₃OCCH₂), 2.37 (t, 4H, J=6.6 Hz, 2x(-CH₂COOH)), 2.09 (s, 6H, 2x(CH₃CO-))

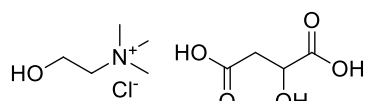
DES₅: Χλωριούχος χολίνη: Κιτρικό οξύ



Κατά τη Γενική Μέθοδο Σύνθεσης DES χρησιμοποιήθηκαν 0.0145 mol χλωριούχου χολίνης και 0.0073 mol κιτρικού οξέος και ακολούθησε θέρμανση και ανάδευση έως ότου σχηματιστεί ένα διάφανο υγρό. Το DES που σχηματίζεται, είναι ένα κίτρινου χρώματος και υψηλού ιξώδους υγρό.

¹HNMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 3.81 (t, 4H, J=2.4 Hz, 2x(-CH₂OH)), 3.45-3.41 (m, 4H, 2x(CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.14 (s, 18H, 2x(N⁺(CH₃)₃), 2.78-2.62 (m, 4H, 2x(-CH₂COOH))

DES₆: Χλωριούχος χολίνη: Μηλικό οξύ



Κατά τη Γενική Μέθοδο Σύνθεσης DES χρησιμοποιήθηκαν 0.0215 mol χλωριούχου χολίνης και 0.0215 mol μηλικού οξέος και ακολούθησε θέρμανση και ανάδευση έως ότου σχηματιστεί ένα διάφανο υγρό. Το DES που σχηματίζεται, είναι ένα υψηλού ιξώδους υγρό.

¹HNMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 4.46 (br, 1H, CH-OH), 4.21-4.25(m, 1H, CH-OH), 3.75-3.64 (m, 2H, -CH₂OH), 3.37-3.34 (m, 2H, -CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.06 (s, 9H, -N⁺(CH₃)₃), 2.58-2.49 (m, 1H, -CH₂COOH), 2.42-2.33 (m, 1H, -CH₂COOH)

4.5. Μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών.

4.5.1. Μέτρηση Ιξώδους

Μετρήθηκαν τα ιξώδη των DES₁, DES₂, DES₄, DES₆, σε θερμοκρασία 25°C με το όργανο Brookfield DV1 Viscometer μαζί με τον κυκλοφορητή θερμότητας Lauda E200 για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Στον κυλινδρικό δειγματοφορέα μεταγγίζονται περίπου 7 mL δείγματος με τη χρήση ειδικής γυάλινης σύριγγας. Η ποσότητα πρέπει να είναι τόση ώστε να καλύπτει πλήρως την οβίδα κατά τη βύθισή της. Ο κύλινδρος προσαρτάται στο ειδικό εξάρτημα που ρυθμίζει τη θερμοκρασία και είναι συνδεδεμένο με το κύκλωμα θερμότητας. Βιδώνεται η οβίδα (sc4-18, sc4-31) στο άκρο του οργάνου και αφήνεται να βυθιστεί στο δείγμα μέχρι να ηρεμήσει, ενώ κρέμεται από το άκρο του οργάνου μέσω του ειδικού γάντζου. Επιλέγεται η ταχύτητα περιστροφής (0.5-10 rpm) της οβίδας με βάση το αναμενόμενο ιξώδες. Ρυθμίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία και μετά από 5-10 λεπτά που έχει σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία, ξεκινάει η μέτρηση. Η μέτρηση διαρκεί 3 λεπτά, εφόσον η ένδειξη του ιξώδους σταθεροποιηθεί, αλλιώς επαναλαμβάνεται, ώστε να ληφθεί σταθερή μέτρηση. Σημειώνεται ότι, η ακρίβεια της μέτρησης είναι της τάξεως του ±2%.

4.5.2. Μέτρηση pH

Μετρήθηκαν τα pH των DES₁, DES₂, DES₄, DES₅, DES₆. Για τη μέτρηση αυτή, αρχικά βαθμονομείται το πεχάμετρο χρησιμοποιώντας δύο πρότυπα διαλύματα (buffers) με καθορισμένες τιμές pH=4 και pH=7. Έπειτα, το ηλεκτρόδιο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και τοποθετείται στο γυάλινο φιαλίδιο που περιέχει το DES και τα διαλύματα DES/H₂O σε συγκεντρώσεις 100%-20% DES, μέχρι τη σταθεροποίηση της ένδειξης του οργάνου.

4.5.3. Μέτρηση Πολικότητας

Μια ακόμη σημαντική ιδιότητα των DES που προσδιορίστηκε στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, είναι η πολικότητα. Πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της πολικότητας σε τρεις (DES₁, DES₂ και DES₄) από τους διαθέσιμους DES με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου UV-Vis. Αξίζει να σημειωθεί πως προσδιορίστηκε η πολικότητα μόνο σε όσους DES ήταν δυνατό διαχειριστικά να πραγματοποιηθεί τέτοια μέτρηση, λόγω περιορισμών όπως το ιξώδες του διαλύτη.

Για τη μέτρηση αυτή, παρασκευάζεται το διάλυμα του δείκτη Ερυθρό του Νείλου (Nile red), ο οποίος πρόκειται για διαλυτοχρωμικό ανιχνευτή με υψηλή ευαισθησία στην πολικότητα του μέσου στο οποίο βρίσκεται, λαμβάνοντας 31 μL από τον δείκτη και 969 μL αιθανόλης. Στη συνέχεια, σε κυψελίδα 1 mm τοποθετείται ποσότητα του προς μέτρηση DES περίπου 2 mL και πραγματοποιείται φωτομέτρηση στην περιοχή 400-700 nm. Η μέτρηση αυτή αντιστοιχεί στη μέτρηση του τυφλού δείγματος. Έπειτα, εντός της κυψελίδας που περιέχει τον διαλύτη, προστίθενται 30 μL του δείκτη και το σύστημα αναμιγνύεται, προκειμένου να εξασφαλιστεί ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος του δείκτη στον διαλύτη. Πραγματοποιείται η φωτομέτρηση και ακολουθεί ο προσδιορισμός του μήκους κύματος που αντιστοιχεί στη μέγιστη απορρόφηση του δείγματος (λ_{max}), από το οποίο υπολογίζεται η ενέργεια μοριακής μετάβασης E_{NR} [kcal/mol] σύμφωνα με τον τύπο:

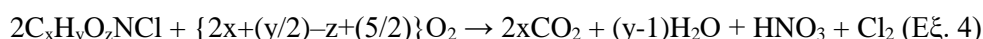
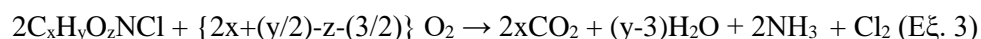
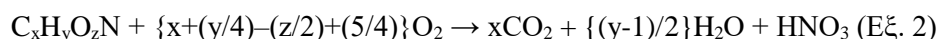
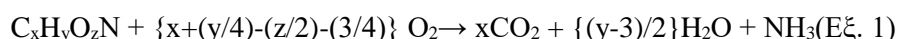
$$E_{NR} = \frac{28591}{\lambda_{max}} \quad (3)$$

Οι υψηλές τιμές ενέργειας μοριακής μετάβασης, E_{NR} , υποδεικνύουν χαμηλότερη πολικότητα των ελεγχόμενων διαλυτών, ενώ αντίθετα, οι χαμηλές τιμές αυτής υποδηλώνουν υψηλότερη πολικότητα στην κλίμακα πολικότητας του κόκκινου του Νείλου. Ενδεικτικά παρατίθεται η τιμή πολικότητας του νερού, η οποία είναι ίση με $E_{NR}=48.20$ kcal/mol.

4.6. Μελέτη Βιοαποικοδομησιμότητας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού της παραμέτρου BOD (Biochemical Oxygen Demand, BOD), μια μέθοδος άμεσου προσδιορισμού διαλυμένου οξυγόνου (Dissolved Oxygen, DO). Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε η παράμετρος BOD₅, δηλαδή το οξυγόνο που απαιτείται βιοχημικά από τους μικροοργανισμούς για τη βιο-οξειδωση της οργανικής ουσίας, σε χρονικό διάστημα 5 ημερών.

Οι αντιδράσεις που διέπουν τη διαδικασία βιοαποικοδόμησης για αζωτούχες οργανικές ενώσεις (χλωριωμένες και μη) είναι:



Γενικά, αναπτύσσονται δύο στάδια αποικοδόμησης κατά τη διάρκεια της δοκιμής BOD, το στάδιο οξειδωσης του άνθρακα και το στάδιο οξειδωσης του αζώτου. Το πρώτο στάδιο αφορά την οξείδωση του οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, ενώ το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την οξείδωση των μορφών του αζώτου, αμμωνίας και νιτροδών σε νιτρικά ιόντα (νιτροποίηση). Το στάδιο της νιτροποίησης αρχίζει μετά από περίπου 6 ημέρες, καθώς τα νιτροποιητικά βακτήρια συνήθως δεν καταναλώνουν σημαντική ποσότητα οξυγόνου έως τις 6-10 ημέρες. Επειδή σε κάποιες περιπτώσεις η νιτροποίηση μπορεί να συμβεί εντός των πέντε ημερών, στα πειράματα που διεξήχθησαν, χρησιμοποιήθηκε ως αναστολέας της νιτροποίησης η αλλυλθειουρία (ATU)^{9,21}, ώστε να προσδιορισθεί η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση του οργανικού άνθρακα και μόνο.

Για την ολοκληρωμένη περιγραφή του φαινομένου, γίνεται χρήση των παρακάτω όρων:

- BOD₅: η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση του οργανικού άνθρακα και του αζώτου (νιτροποίηση) της υπό εξέταση ένωσης, σε χρονικό διάστημα πέντε ημερών.
- CBOD₅: η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση μόνο του οργανικού άνθρακα της υπό εξέταση ένωσης, σε χρονικό διάστημα πέντε ημερών.
- UCBOD: η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την τελική αποικοδόμηση της οργανικής ένωσης, που αναφέρεται μόνο στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα.
- UBOD: η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την τελική αποικοδόμηση της οργανικής ένωσης που αναφέρεται στην οξείδωση και του οργανικού άνθρακα και του αζώτου (νιτροποίηση)

Το UCBOD συμπίπτει με τη θεωρητική απαίτηση οξυγόνου (Theoretical Oxygen Demand, ThOD) για την πλήρη μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, ενώ το UBOD αντικατοπτρίζει το ThOD για την πλήρη μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε

διοξείδιο του άνθρακα και την πλήρη νιτροποίηση των μορφών του αζώτου (άζωτο, αμμωνιακά και νιτρώδη) σε νιτρικά άλατα. Με βάση την Εξ. 2, είναι δυνατός ο υπολογισμός του UBOD και του UCBOD, σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους.

$$\text{UBOD} = [x + (y/4) - (z/2) + (5/4)] \text{O}_2 \quad (4)$$

$$\text{UCBOD} = \text{UBOD} - (3/2)\text{O}_2 \quad (5)$$

4.6.1. Μέθοδος Προσδιορισμού Διαλυμένου Οξυγόνου (Dissolved Oxygen, DO)

Στη συγκεκριμένη μέθοδο, επιτυγχάνεται ο άμεσος προσδιορισμός διαλυμένου οξυγόνου (mg/L) του δείγματος, με τη χρήση του οξυγονόμετρου YSI ProODO.

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την πλήρωση, έως υπερχειλίσης, αεροστεγούς φιάλης μεγέθους περίπου 300mL, με δείγμα που έχει αραιωθεί και εμβολιαστεί με μικροοργανισμούς, και αφήνεται σε επωαστήρα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (25 ± 1 °C) για χρονικό διάστημα 5 ημερών. Το διαλυμένο οξυγόνο (DO) μετράται πριν και μετά την επώαση και το BOD υπολογίζεται από τη διαφορά μεταξύ του αρχικού και του τελικού DO.

4.6.2 Προετοιμασία Αραιωτικού διαλύματος (διαλύματα θρεπτικών)

Κατά την παρασκευή του αραιωτικού διαλύματος χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό υψηλής ποιότητας στο οποίο προστίθενται συγκεκριμένες ποσότητες θρεπτικών συστατικών. Τα διαλύματα θρεπτικών που είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή των μετρήσεων είναι τα εξής:

1. Διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου FeCl_3 : 0.25g ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L.
2. Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου CaCl_2 : 27.5g CaCl_2 διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L.
3. Διάλυμα θεικού μαγνησίου MgSO_4 : 22.5g ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L.
4. Διάλυμα φωσφορικών αλάτων(ρυθμιστικό): 8.5g KH_2PO_4 , 21,7g K_2HPO_4 , 33.4g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.7g NH_4Cl διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται σε τελικό όγκο 1L.
5. Διάλυμα θειουρίας: 2g θειουρίας διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L.

4.6.3. Αναστολή νιτροποίησης:

Σε πολλές περιπτώσεις ζητείται να μην περιλαμβάνεται στη μέτρηση του BOD η συνεισφορά των νιτροποιητικών βακτηρίων και να μετράται μόνο η κατανάλωση οξυγόνου που οφείλεται στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα. Γενικά, θεωρείται ότι η νιτροποίηση αρχίζει μετά τις πέντε μέρες (στους 20°C) και κατά συνέπεια η επίδραση της στην τιμή του BOD_5 δεν μπορεί

παρά να είναι μικρή. Αυτό, όμως, εξαρτάται και από το στάδιο ανάπτυξης αλλά και την ποσότητα στην οποία βρίσκονται τα νιτροποιητικά βακτήρια στο δείγμα μικροοργανισμών που χρησιμοποιείται. Για μεγαλύτερη ακρίβεια και βεβαιότητα, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων βιοαποικοδόμησης προτείνεται η προσθήκη 0,05% διαλύματος θειουρίας σε κάθε μια από τις φιάλες μέτρησης του BOD, σε ποσότητες που επιλέγονται με βάση τον Πίνακα 4. Η θειουρία αναστέλλει τη δράση των νιτροποιητικών βακτηρίων. Ως αποτέλεσμα, το οξυγόνο που χρησιμοποιείται για τη νιτροποίηση του αζώτου δεν περιλαμβάνεται στα αποτελέσματα που λαμβάνονται και αυτά αναφέρονται μόνο στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα.

Πίνακας 4: Όγκος διαλύματος θειουρίας ανά όγκο δείγματος για αναστολή νιτροποίησης⁵.

Όγκος δείγματος (mL)	Όγκος διαλύματος θειουρίας (mL)
100	0.3
150	0.5
250	0.8
400	1.3

4.6.4. Εναιώρημα Μικροοργανισμών:

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ως πηγή μικροβιακού πληθυσμού, ανάμικτο υγρό από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων της Ψυτάλλειας. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη πηγή, γιατί θεωρείται ότι σε αυτό το στάδιο οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε πλήρη ανάπτυξη. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αντί ανάμικτου υγρού, ιλύς από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης (ενεργός ιλύ), με κατάλληλη αραίωση, ή ακόμα υγρό από τη δεξαμενή πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, σε μεγαλύτερη όμως ποσότητα. Συνήθως χρησιμοποιείται ένας όγκος ανάμικτου υγρού ίσος με το 10% του τελικού όγκου του δείγματος. Το BOD που οφείλεται στην ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών πρέπει να μετράται σε τυφλό δείγμα, παράλληλα με τις μετρήσεις των ενώσεων που εξετάζονται, και η τιμή του αφαιρείται από τις προσδιορισθείσες τιμές BOD των δειγμάτων.

Για την παρασκευή του αρχικού εναιωρήματος μικροοργανισμών, χρησιμοποιείται 1 mL του ανάμικτου υγρού και διαλύεται σε 50 mL απιονισμένο νερό.

4.6.5. Μεθοδολογία μέτρησης BODs:

1. Για την παρασκευή του αραιωτικού διαλύματος, 1 mL από καθένα από τα πέντε διαλύματα θρεπτικών που αναφέρθηκαν προηγουμένως, συνολικά 5 mL, διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται μέχρι τελικού όγκου 1L. Το αραιωτικό διάλυμα, οξυγονώνεται με φυσητήρα για 15-20 min. Μετράται το DO του αραιωτικού διαλύματος, το οποίο πρέπει να είναι 7,5–9 mg/L.

2. Παρασκευή τυφλού διαλύματος. Σε φιάλη επώασης εισάγονται 300mL αραιωτικού και μετράται το DO.

3. Παρασκευή τυφλών δειγμάτων με μικροοργανισμούς. Σε φιάλη επώασης τοποθετούνται 300 mL αραιωτικό και 1.5 mL διάλυμα μικροοργανισμών που παρασκευάστηκε προηγουμένως.

4. Ανάλογα με το αναμενόμενο εύρος τιμών BOD γίνεται αραιώση στο υπό εξέταση δείγμα (Πίνακας 5)

Πίνακας 5: Λόγοι αραιώσης δείγματος με βάση την αναμενόμενη τιμή BOD⁵.

Αναμενόμενη περιοχή BOD	Αραιώση (mL ουσίας/ mL τελικού όγκου)
2000-7000	1/1000
1000-3500	1/500
600-2000	1/300
200-700	1/100
100-350	1/50
70-130	1/20
25-70	1/10
10-35	1/5
6-12	1/2
0-6	-

5. Σε φιάλη επώασης εισάγονται το υπό εξέταση δείγμα (αφού έγινε η προβλεπόμενη αραιώση), 1.5 mL διαλύματος μικροοργανισμών, ακολουθεί πλήρωση μέχρι 300 mL με το αραιωτικό διάλυμα και μετράται η αρχική συγκέντρωση του DO.

6. Ολοκληρώνεται η πλήρωση κάθε μπουκαλιού συμπληρώνοντας αρκετό αραιωτικό διάλυμα, ώστε η τοποθέτηση του πώματος να μην αφήνει καθόλου φυσαλίδες στο μπουκάλι. Ως προφύλαξη κατά του εγκλωβισμού αέρα στο μπουκάλι κατά την επώαση, προσθέτουμε νερό στο ευρύ στόμιο των ειδικών μπουκαλιών BOD και χρησιμοποιούμε παραφίλμ. Όλες οι φιάλες τοποθετούνται σε σκοτεινό επωαστικό κλίβανο, σταθερής θερμοκρασίας 25 ± 1 °C, για χρονικό διάστημα 5 ημέρες \pm 6h.

7. Μετά την πάροδο των 5 ημερών όλες οι φιάλες επώασης απομακρύνονται από τον κλίβανο και μετράται εκ νέου το διαλυμένο οξυγόνο για τα δείγματα (DO_{τελ.}), το τυφλό που περιέχει μόνο αραιωτικό διάλυμα και το τυφλό που περιέχει διάλυμα μικροοργανισμών και αραιωτικό διάλυμα (DO_{τελ.}).

8. Ο ρυθμός κατανάλωσης του DO στο τυφλό αραιωτικό δείγμα έπειτα από 5 ημέρες επώασης θα πρέπει να μην είναι μεγαλύτερος από 0,2 mg/L και κατά προτίμηση από 0,1 mg/L. Όσο για το DO του δείγματος, έπειτα από 5 ημέρες επώασης θα πρέπει να προκύψει υπολειπόμενο DO τουλάχιστον 1,0 mg/L και κατανάλωση DO τουλάχιστον 2,0 mg/L.

Σημειώνεται ότι όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον εις διπλούν.

Από τη συγκεκριμένη μέθοδο δίνεται η τιμή του διαλυμένου οξυγόνου στο κάθε δείγμα, και για την αναγωγή της τιμής αυτής σε BOD₅, χρησιμοποιείται ο παρακάτω τύπος:

$$[(DO_{αρχ} - DO_{τελ}) - (DO_{Ταρχ} - DO_{Ττελ})]/P \text{ (6)}$$

όπου,

$DO_{αρχ}$: Διαλυμένο οξυγόνο στη φιάλη σε χρόνο μηδέν, δηλαδή τη στιγμή ακριβώς πριν σφραγιστούν οι φιάλες επώασης.

$DO_{τελ}$: Διαλυμένο οξυγόνο στη φιάλη έπειτα από 5 ημέρες επώασης.

$DO_{Ταρχ}$: Διαλυμένο οξυγόνο στη φιάλη του τυφλού δείγματος με τους μικροοργανισμούς σε χρόνο μηδέν, δηλαδή τη στιγμή ακριβώς πριν σφραγιστούν οι φιάλες επώασης.

$DO_{Ττελ}$: Διαλυμένο οξυγόνο στη φιάλη του τυφλού δείγματος με τους μικροοργανισμούς έπειτα από 5 ημέρες επώασης.

P: Η αραίωση του δείγματος όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς αναμενόμενης τιμής BOD και τον πίνακα 5 για κάθε ΙΥ και DES.

Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα-Συζήτηση

5.1. Σύνθεση Προτικών Ιοντικών Υγρών και Βαθώς Ευτηκτικών Διαλυτών.

Στην παρούσα διπλωματική μελέτη, επιλέχθηκε να συντεθούν ΠΠΥ 3^{ης} γενιάς και DES, με κύριο συστατικό τη χολίνη (ξεκινώντας από την χλωριούχο χολίνη για την παρασκευή των DES και χλωριούχο χολίνη είτε υδροξείδιο της χολίνης για την σύνθεση των ΙΥ) και ποικίλα καρβοξυλικά οξέα με δομικές ομοιότητες. Στόχο αυτής της μελέτης αποτελεί αρχικά η διερεύνηση της επίδρασης του ανιόντος σε κάποιες από τις σημαντικότερες ιδιότητες των πράσινων διαλυτών. Επιπλέον επιλέχθηκε η χολίνη ως κύριο συστατικό τόσο των DES όσο και των ΙΥ, σε μία προσπάθεια μελέτης και σύγκρισης του τρόπου αλληλεπίδρασης των όμοιων αρχικών συστατικών. Συνολικά, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση εννέα ΠΠΥ, εκ των οποίων 3 παρασκευάστηκαν και με τις δύο μεθόδους σύνθεσης ΠΠΥ που αναφέρονται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος, και επτά DES. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6), παρουσιάζονται τόσο οι επιτυχείς συνθέσεις/παρασκευές των πράσινων διαλυτών όσο και δοκιμές σύνθεσης/παρασκευής, που στις δεδομένες γραμμομοριακές αναλογίες και συνθήκες δεν έδωσαν τον επιθυμητό διαλύτη.

Πίνακας 6: Επιτυχείς ή μη συνθέσεις/παρασκευές ΙΥ και DES που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Τύπος διαλύτη	Συστατικά	Αναλογία	
DES ₁	χλωριούχος χολίνη : οξαλικό οξύ	(1:1)	✓
DES	χλωριούχος χολίνη : μηλεϊνικό οξύ	(1:1) (2:1)	✗
DES ₂	χλωριούχος χολίνη : μηλονικό οξύ	(1:1)	✓
DES _{3.1} *	χλωριούχος χολίνη : ηλεκτρικό οξύ	(1:1)	○
DES _{3.2} *	χλωριούχος χολίνη : ηλεκτρικό οξύ : νερό	(2:1:0.5)	○
DES ₄	χλωριούχος χολίνη : λεβουλνικό οξύ	(1:2)	✓
DES ₅	χλωριούχος χολίνη : κιτρικό οξύ	(2:1)	✓
DES ₆	χλωριούχος χολίνη : μηλικό οξύ	(1:1)	✓
IY ₁	υδροξείδιο χολίνης -	(1:1)	✓

	οξαλικό οξύ		
IY ₂	υδροξείδιο χολίνης - μηλονικό οξύ	(1:1)	✓
IY ₃	υδροξείδιο χολίνης - ηλεκτρικό οξύ	(2:1)	✓
IY _{4.1}	υδροξείδιο χολίνης - λεβουλικό οξύ	(1:1)	✓
IY ₅	υδροξείδιο χολίνης - κιτρικό οξύ	(1:1)	✓
IY ₆	υδροξείδιο χολίνης - μηλικό οξύ	(1:1)	✓
IY ₇	υδροξείδιο χολίνης - μηλικό οξύ	(2:1)	✓
IY ₈	υδροξείδιο χολίνης - μηλεϊνικό οξύ	(1:1)	✓
IY _{2.2}	χλωριούχος χολίνη - μηλονικό οξύ - KOH	(1:1:1)	○
IY _{8.2}	χλωριούχος χολίνη - μηλεϊνικό οξύ - KOH	(1:1:1)	○
IY ₉	χλωριούχος χολίνη - ασκορβικό οξύ - KOH	(1:1:1)	✓
IY	χλωριούχος χολίνη - ηλεκτρικό οξύ - KOH	(1:1:1)	✗

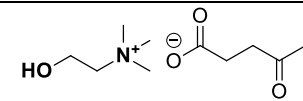
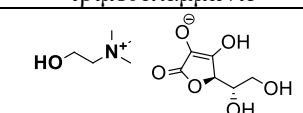
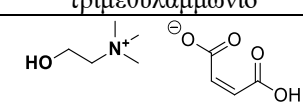
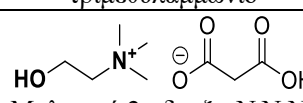
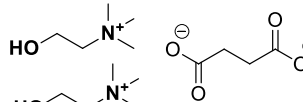
Όπου: ✓ Υγρό σε θερμοκρασία δωματίου

✗ Δεν σχηματίστηκε ο επιθυμητός διαλύτης

○ Ημι-στερεό σε θερμοκρασία δωματίου

Όλοι οι διαλύτες χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ¹HNMR. Από τις μελέτες αυτές, προέκυψε ότι η γενική μέθοδος σύνθεσης II, δεν είναι κατάλληλη για τη σύνθεση όλων των ΠIY, σε αντίθεση με τη γενική μέθοδο I, η οποία σε όλες τις περιπτώσεις οδήγησε στο επιθυμητό IY. (Πίνακας 7) Αποτελέσματα της μελέτης αυτής, παρουσιάζονται στη συνέχεια (ενότητα 5.2.2.) ωστόσο, αυτή είναι μια παρατήρηση με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, που σίγουρα χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Πίνακας 7: Μελέτη σύνθεσης IY με δύο μεθοδολογίες.

IY	Μέθοδος Σύνθεσης I	Μέθοδος Σύνθεσης II
 Λεβουλινικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο	✓	✓
 Ασκορβικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο	✓	✗
 Μηλεϊνικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο	✓	○
 Μηλονικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο	✓	○
 Ηλεκτρικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο	✓	✗

Όπου: ✓ **Επιτυχής Σύνθεση**

✗ **Δεν σχηματίστηκε ο επιθυμητός διαλύτης**

○ **Σχηματίζεται ημι-στερεό σε θερμοκρασία δωματίου**

5.1.1. Επιλογή αντιδρώντων

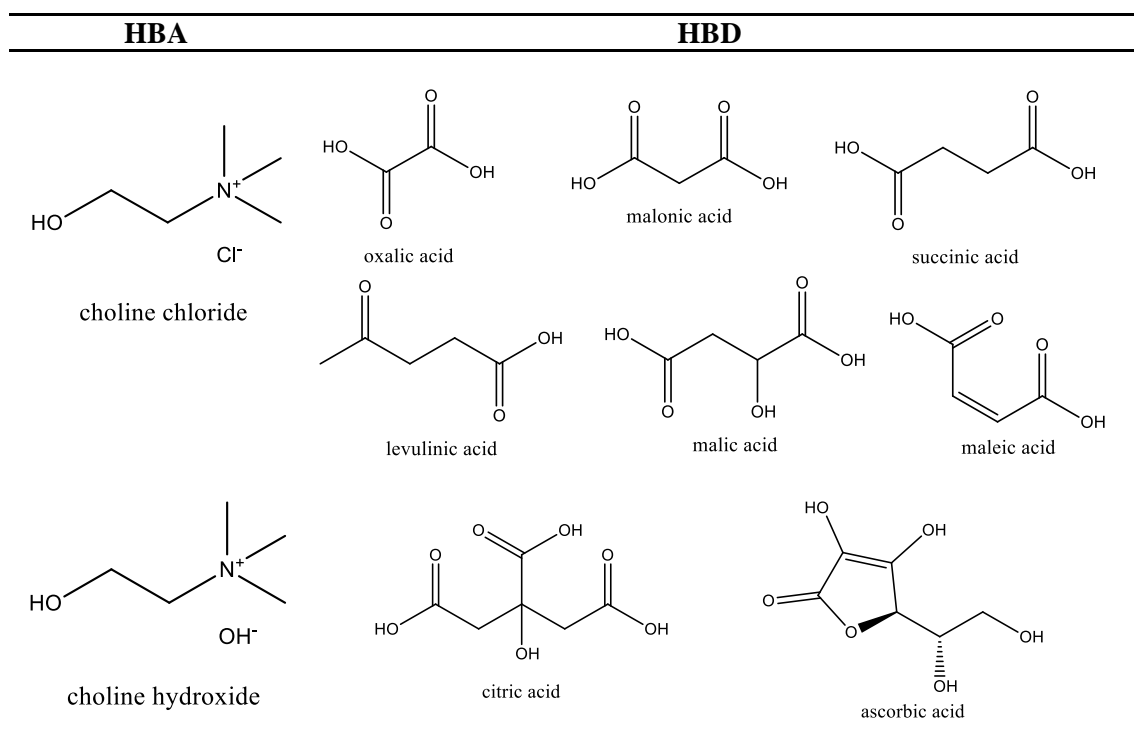
Όπως προαναφέρθηκε, η επιλογή των ιόντων που συνθέτουν τα IY και των συστατικών που συνθέτουν τα DES, δεν έγινε τυχαία αλλά στοχευμένα, ώστε να μπορέσει να διερευνηθεί η επίδραση των δομικών τροποποιήσεων των καρβοξυλικών οξέων στις ιδιότητες, στη βιοαποικοδομησιμότητα και κατ' επέκταση στον πράσινο χαρακτήρα τους. Επιπλέον, επιλέχθηκε να συντεθούν DES και IY με δομικά ανάλογες πρώτες ύλες, προκειμένου να γίνει και η σύγκριση μεταξύ των δύο κατηγοριών πράσινων διαλυτών.

Αρχικά, επιλέχθηκε ως κύριο συστατικό η χολίνη (χλωριούχος χολίνη/ υδροξείδιο χολίνης), η οποία, αναμένεται να παρουσιάζει σχετικά χαμηλή τοξικότητα, καθώς το κατιόν τεταρτοταγούς αμμωνίου από το οποίο αποτελείται, περιλαμβάνει μία πολική υδροξυλομάδα. Πρόκειται για απαραίτητο μικροθρεπτικό συστατικό, που δύναται να βιοαποικοδομείται πλήρως κάτω από αερόβιες συνθήκες⁴⁹. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι αποσυντίθεται πλήρως μέσα σε 5-6 ημέρες, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού διαλυμένου οξυγόνου⁵⁰. Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή την αξιολόγηση της επίδρασης του ανιόντος

που επιλέγεται για τη σύνθεση των πράσινων διαλυτών. Γενικότερα, η ιδέα σύνθεσης διαλυτών που έχουν ως κύριο συστατικό τη χολίνη, έχει απασχολήσει ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια, μιας και η χολίνη πρόκειται για έναν φθινό, άφθονο, μη τοξικό, και φιλικό προς το περιβάλλον δέκτη δεσμών υδρογόνου⁷. Σύμφωνα και με βιβλιογραφικές αναφορές, η χλωριούχος χολίνη ταξινομείται στις πλήρως βιοαποικοδομήσιμες ουσίες βάσει των OECD κριτηρίων. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται πως ήδη στις 14 ημέρες είναι βιοαποικοδομήσιμη κατά 93%⁵⁰.

Τα καρβοξυλικά οξέα που επιλέχθηκαν για τη σύνθεση των πράσινων διαλυτών στην παρούσα διπλωματική εργασία, παρουσιάζουν δομικές ομοιότητες ως προς την ανθρακική αλυσίδα και την υποκατάσταση (πίνακας 8). Γενικότερα, τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τους βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες που αποτελούνται από καρβοξυλικά οξέα, καθώς αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν όχι μόνο ως διαλύτες, αλλά και ως ενεργά συστατικά, π.χ. ως πρόδρομες ενώσεις και δομικά στοιχεία για την τελική δημιουργία άλλων συστατικών, ως καταλύτες, ως παράγοντες που κατευθύνουν τη δομή, κ.α. Η αναλυτική μελέτη για την κατανόηση της δομής και των ιδιοτήτων αυτού του τύπου διαλυτών, είναι πολύ σημαντική όσον αφορά τις διάφορες εφαρμογές τους⁵¹. Το ίδιο ισχύει και για τα ΠΠΥ, μιας και για αρκετά χρόνια προέρχονταν από πρώτες ύλες που δεν κρίνονταν φιλικές προς το περιβάλλον, όπως πχ ΙΥ με κύριο συστατικό το ιμιδαζόλιο, και ανάλογά του ή και φωσφονικά ΙΥ⁴⁴.

Πίνακας 8: Μοριακές δομές των HBA και HBD που μελετούνται στην παρούσα διπλωματική εργασία.



Τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη, επιλέχθηκαν στοχευμένα καθώς (α) τα περισσότερα εξ αυτών είναι φυσικής προέλευσης και είναι σημαντικό να διερευνηθεί κατά πόσο αυτό σημαίνει ότι θα οδηγήσουν σε διαλύτες με υψηλά ποσοστά βιοαποικοδόμησης, (β)

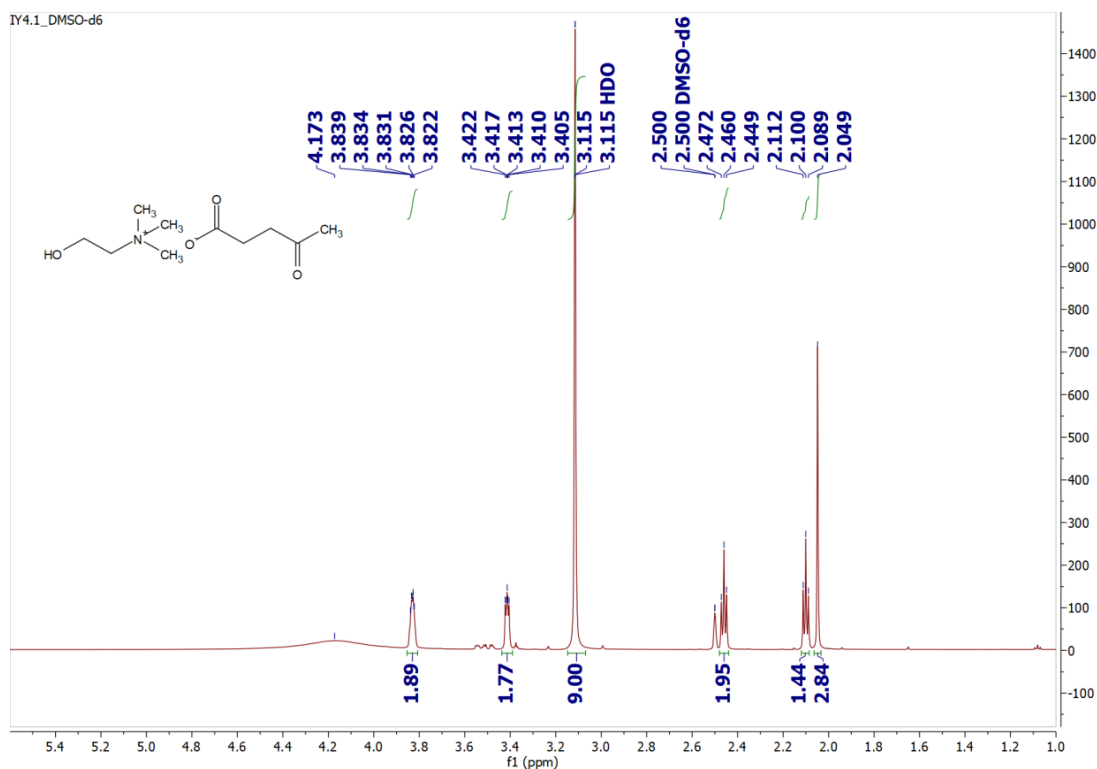
χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες για την παρασκευή προϊόντων με τελικό αποδέκτη τον άνθρωπο^{52,53}, συνεπώς είναι συστατικά που έχουν υποστεί απαραίτητους ελέγχους ως προς την ασφάλεια χρήσης τους από τον άνθρωπο και (γ) είναι πολύ σημαντικό πως διαθέτουν σημαντική δομική συγγένεια (με διαφορετικό αριθμό ανθράκων, διακλαδώσεων ή πολλαπλότητας δεσμών) που αναμένεται να μας δώσει σημαντικά στοιχεία για την επίδραση τέτοιων τροποποιήσεων σε πιθανά συστατικά που θα επιλεγθούν και μελλοντικά για την παρασκευή και σύνθεση νέων πράσινων διαλυτών για συγκεκριμένες εφαρμογές.

5.2. Δομικός προσδιορισμός μέσω φασματοσκοπίας NMR

Συνολικά οχτώ καρβοξυλικά οξέα με διαφορετικά μεγέθη ανθρακικής αλυσίδας και διαφορετικές δομικές ομάδες επιλέχθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η σχέση μεταξύ της δομής και των ιδιοτήτων DES και IY που δημιουργούνται μεταξύ χλωριούχου χολίνης και καρβοξυλικών οξέων. Με δεδομένη τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων που απαρτίζουν τα DES και την ανταλλαγή πρωτονίου που υφίστανται τα μόρια των ΠIY, είναι σημαντική η μελέτη των φασμάτων NMR για την επαλήθευση της χημικής τους δομής και την διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων.

5.2.1. Δομικός προσδιορισμός μέσω φασματοσκοπίας NMR για τα IY

Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα για τα IY παρατίθεται το φάσμα του IY_{4.1} (Λεβουλινικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο).

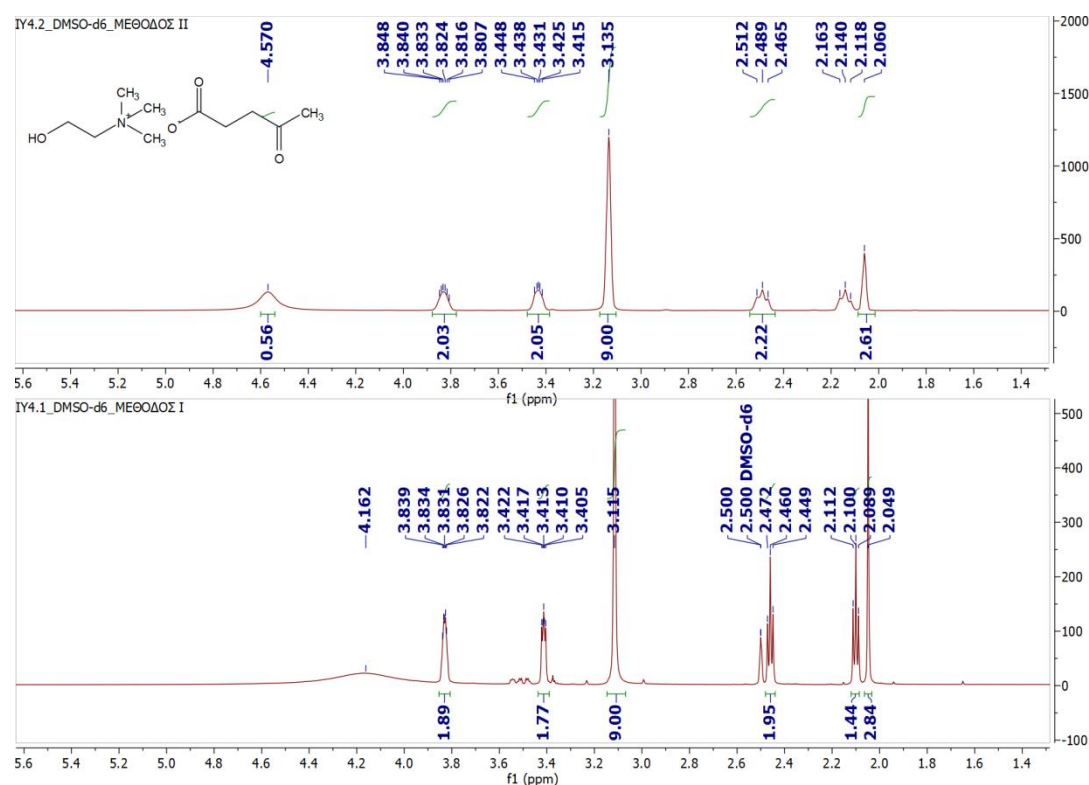


Εικόνα 10: Φάσμα ¹H NMR του λεβουλινικού 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d₆.

Αρχικά, επισημαίνεται ότι ο διαλύτης DMSO-d₆ δίνει χαρακτηριστική κορυφή στα 2.50 ppm. Τα φάσματα ¹H NMR των DES/IY με κύριο συστατικό τη χολίνη (χλωριούχο ή υδροξείδιο χολίνης), παρουσιάζουν στο σύνολό τους ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές. Στα 3.12 ppm εμφανίζεται μία απλή κορυφή που αφορά τα πρωτόνια των ομάδων μεθυλίου της χολίνης (N⁺(CH₃)₃) και ολοκληρώνεται για 9 πρωτόνια, και δύο πολλαπλές κορυφές στα 3.85-3.80 ppm και 3.44-3.39 ppm, που αποδίδονται στα μεθυλένια της χολίνης (-CH₂OH και -CH₂N⁺CH₃ αντίστοιχα). Για το λεβουλνικό οξύ παρουσιάζονται δύο τριπλές κορυφές στα 2.46 ppm και 2.10 ppm με J=6.9 Hz και J=6.9 Hz, που ολοκληρώνονται για δύο ισοδύναμα πρωτόνια η κάθε μία (CH₃OCCH₂ και -CH₂COOH αντίστοιχα). Ακόμη, παρουσιάζεται μία απλή κορυφή στα 2.05 ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια της ομάδας μεθυλίου του λεβουλνικού οξέος και ολοκληρώνεται για 3 ισοδύναμα πρωτόνια (CH₃CO-).

5.2.2. ¹H NMR φάσματα του λεβουλνικού 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμωνίου που συντέθηκε με δύο μεθόδους (IY_{4.1} και IY_{4.2})

Για τη σύγκριση των δύο γενικών μεθόδων I και II με τις οποίες συντέθηκαν τα IY στην παρούσα εργασία, παρατίθενται τα φάσματα των IY_{4.1} και IY_{4.2} στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 11: Φάσματα ¹H NMR του λεβουλνικού 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d₆ που συντέθηκε με τη γενική μέθοδο σύνθεσης I (κάτω) και τη γενική μέθοδο σύνθεσης II (πάνω).

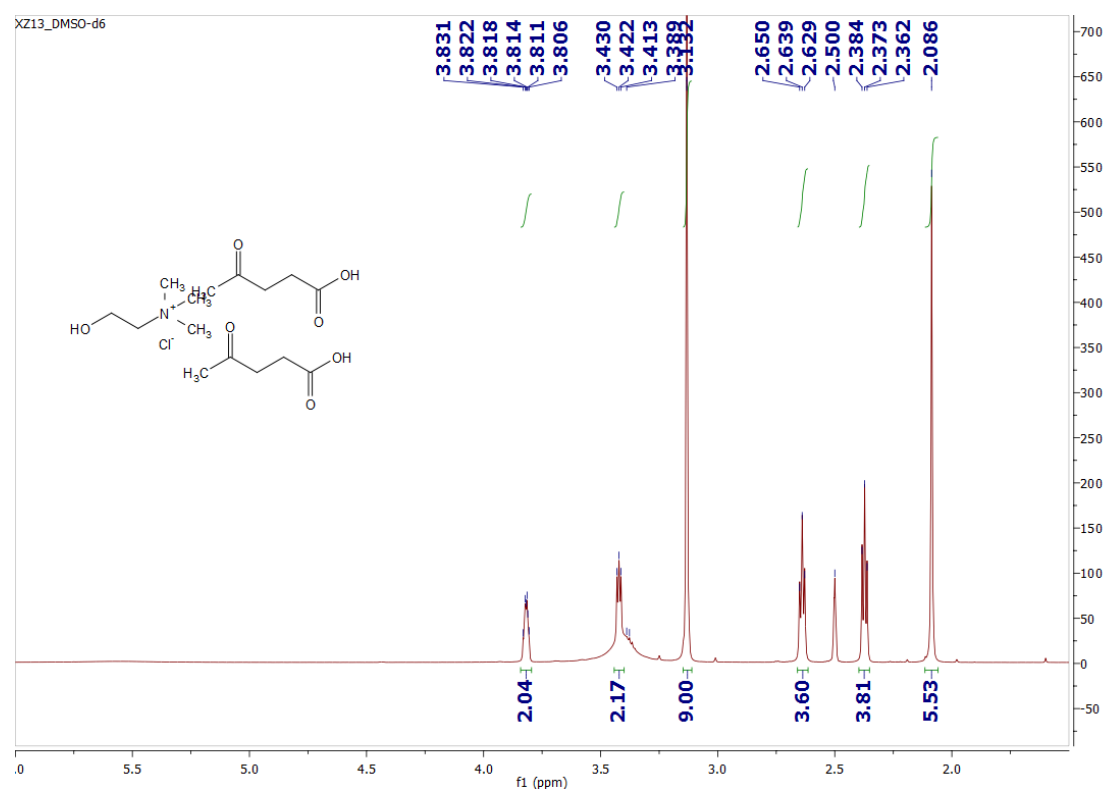
Αρχικά, οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των ομάδων τόσο της χολίνης όσο και του λεβουλνικού οξέος, δεν παρατηρείται να παρουσιάζουν σημαντικές χημικές μετατοπίσεις. Ωστόσο, στο IY_{4.2} που παρασκευάστηκε με τη γενική μέθοδο σύνθεσης II,

παρατηρείται μία απλή ευρεία κορυφή στα 4.57 ppm, ενώ στο φάσμα του IY_{4.1} που προέκυψε από τη μέθοδο σύνθεσης I, εμφανίζεται μία αρκετά μικρότερης έντασης ευρεία κορυφή στα 4.16 ppm. Πιθανώς, οι δύο αυτές κορυφές να μπορούν να αποδοθούν στο πρωτόνιο της ομάδας υδροξυλίου της χολίνης. Εάν αυτός ο ισχυρισμός είναι αληθής, η χημική μετατόπιση της κορυφής αυτής, είναι αρκετά μεγάλη, της τάξεως των 0.408 ppm. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να αποδοθεί στην πιθανότητα το πρωτόνιο του υδροξυλίου να συμμετέχει σε αλληλεπιδράσεις, που στην περίπτωση της μεθόδου II το καθιστούν περισσότερο αποπροστατευμένο.

Στο σημείο αυτό, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η μέθοδος σύνθεσης του IY διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, καθώς σε κάποιες περιπτώσεις η μέθοδος II δεν οδήγησε στο επιθυμητό IY εν αντιθέσει με τη μέθοδο σύνθεσης I. (Πίνακας 7, ενότητα 5.1.)

5.2.3. Δομικός προσδιορισμός μέσω φασματοσκοπίας NMR για τα DES

Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα για τα DES παρατίθεται το φάσμα του **DES₄ (chcl-levulinc acid)**.



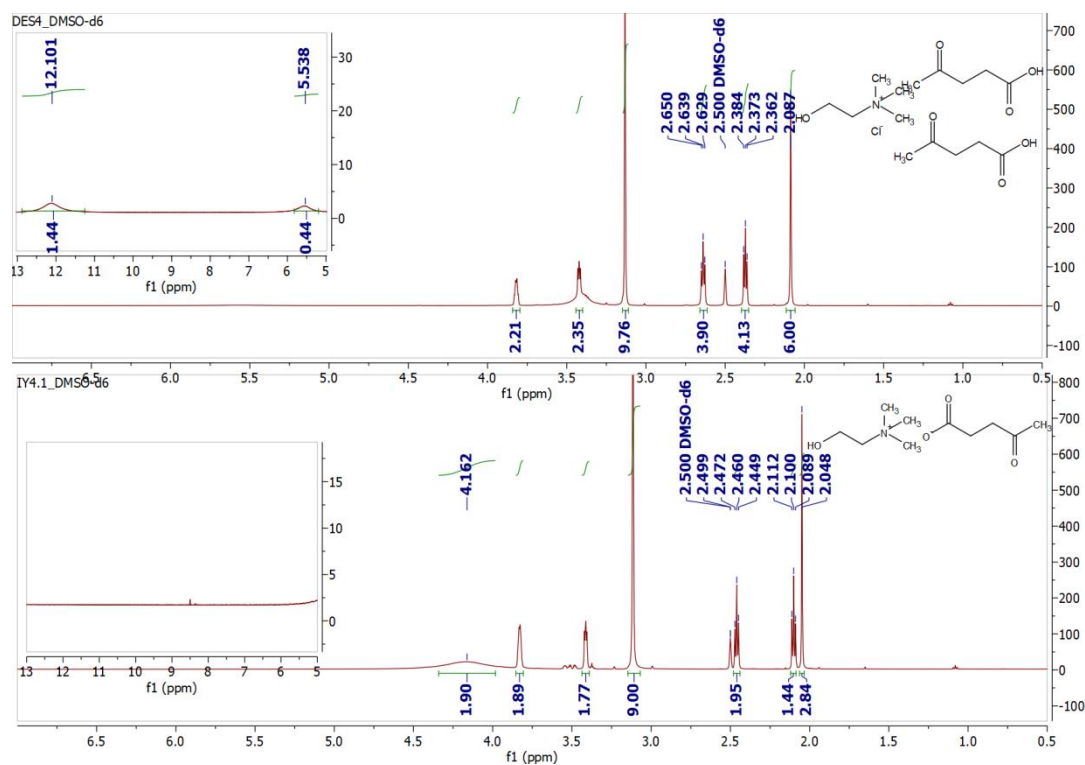
Εικόνα 12: Φάσμα ¹H NMR χλωριούχος χολίνη: λεβουλνικό οξύ (1:2) (DES₄) σε διαλύτη DMSO-d₆.

Όπως αναμένεται, οι χαρακτηριστικές κορυφές της χολίνης ακολουθούν την ίδια τάση με αυτή που περιγράφηκε στην εικόνα 10. Πιο συγκεκριμένα, στα 3.13 ppm εμφανίζεται μία απλή κορυφή που αφορά τα πρωτόνια των ομάδων μεθυλίου της χολίνης (N⁺(CH₃)₃) και ολοκληρώνεται για 9 πρωτόνια, και δύο πολλαπλές κορυφές στα 3.84-3.80 ppm και 3.44-3.40 ppm που αποδίδονται στα μεθυλένια της χολίνης (-CH₂OH και CH₂N⁺(CH₃)₃ αντίστοιχα).

Όσον αφορά το λεβουλνικό οξύ, τα πρωτόνια του εμφανίζονται στα υψηλότερα μαγνητικά πεδία, και πιο συγκεκριμένα παρουσιάζονται δύο τριπλές κορυφές στα 2.64 ppm και 2.37 ppm με $J=6.4\text{Hz}$ και $J=6.6\text{ Hz}$, που ολοκληρώνονται για 4 ισοδύναμα πρωτόνια η κάθε μία ($2x(\text{CH}_3\text{OCCH}_2$ και $2x(-\text{CH}_2\text{COOH})$ αντίστοιχα). Ακόμη, παρουσιάζεται μία απλή κορυφή στα 2.09 ppm που αντιστοιχεί στις ομάδες μεθυλίου του λεβουλνικού οξέος και ολοκληρώνεται για 6 ισοδύναμα πρωτόνια ($2x(\text{CH}_3\text{CO}-)$).

5.2.4. Σύγκριση των φασμάτων $^1\text{H NMR}$ IY και DES που συντίθενται με ίδιες ή δομικά ανάλογες πρώτες ύλες

Στην παρακάτω εικόνα παρατίθενται τα φάσματα των IY_{4.1} και DES₄, που φαίνονται στην εικόνα 10 και εικόνα 12 αντίστοιχα, προκειμένου να γίνει εφικτή η σύγκριση μεταξύ των IY και DES που συντέθηκαν με δομικά ανάλογες πρώτες ύλες.

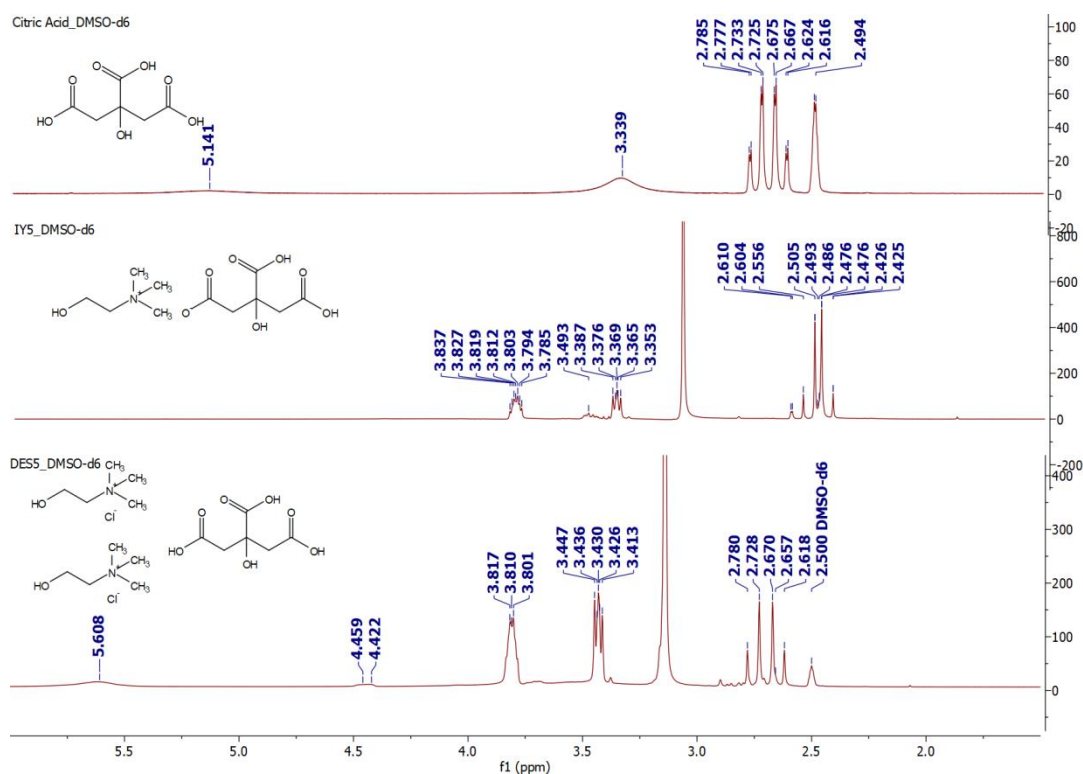


Εικόνα 13: Φάσματα $^1\text{H NMR}$ του IY_{4.1} (κάτω) και του DES₄ (πάνω) σε διαλύτη DMSO-d₆.

Στα χαμηλά μαγνητικά πεδία εμφανίζεται μία κορυφή στα 12.1 ppm στο φάσμα του DES₄, η οποία είναι χαρακτηριστική για τα πρωτόνια της ομάδας του οξέος του λεβουλνικού οξέος. Η κορυφή αυτή, δεν παρουσιάζεται στο φάσμα $^1\text{H NMR}$ του αντίστοιχου IY_{4.1}, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο, καθώς στην περίπτωση του IY_{4.1} που είναι ένα ΠIY, το πρωτόνιο της ομάδας του οξέος συμμετέχει στην αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου για το σχηματισμό του IY, παράγεται νερό και αυτό απομακρύνεται, όπως περιγράφεται στη γενική μέθοδο I. Προχωρώντας σε υψηλότερα μαγνητικά πεδία στο φάσμα του DES, παρατηρείται μία

κορυφή στα 5.38 ppm, η οποία πιθανώς αποδίδεται στο πρωτόνιο του υδροξυλίου της χλωριούχου χολίνης. Αυτή η κορυφή στο φάσμα πρωτονίου του ΙΥ εμφανίζεται στα 4.16 ppm, κάτι που πιθανώς υποδεικνύει ότι το υδροξύλιο της χολίνης στην περίπτωση του DES συμμετέχει στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου και για το λόγο αυτό αποπροστατεύεται. Ωστόσο, για να διερευνηθεί περαιτέρω μία τέτοια παραδοχή, κρίνεται απαραίτητη η διενέργεια φασμάτων 2D NMR.

Σημαντική χημική μετατόπιση διακρίνουμε και στην περίπτωση των πρωτονίων των μεθυλενίων του λεβουλνικού οξέος. Στην περίπτωση του DES₄ τα πρωτόνια των μεθυλενίων αυτών εμφανίζονται στα 2.64 και 2.37 ppm. Αντιθέτως, στην περίπτωση του ΙΥ_{4.1} τα αντίστοιχα πρωτόνια των μεθυλενίων του λεβουλνικού οξέος παρουσιάζουν χημικές μετατοπίσεις ίσες με 2.46 ppm και 2.10 ppm. Αυτή η χημική μετατόπιση υποδεικνύει ότι, τα πρωτόνια αυτά στην περίπτωση του DES₄ είναι περισσότερο αποπροστατευμένα από τα αντίστοιχα στην περίπτωση του ΙΥ_{4.1}, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στη συμμετοχή τους σε διαφορετικού είδους αλληλεπιδράσεις.



Εικόνα 14: Φάσματα ¹H NMR του DES₅ (κάτω), του ΙΥ₅ (ενδιάμεσα) και του κιτρικού οξέος (πάνω) σε διαλύτη DMSO-d₆.

Στην παραπάνω εικόνα παρατίθενται τα φάσματα ¹H NMR του κιτρικού οξέος και των DES₅ και ΙΥ₅, που έχουν ως κατιόν τη χλωριούχο χολίνη και το υδροξείδιο της χολίνης αντίστοιχα, και ως ανιόν το κιτρικό οξύ. Όπως αναφέρεται και στην προηγούμενη σύγκριση μεταξύ των DES₄ και ΙΥ_{4.1}, στην περίπτωση του DES παρατηρείται μία κορυφή στα 5.61 ppm, η οποία μπορεί πιθανώς να αποδοθεί στα πρωτόνια των υδροξυλίων της χλωριούχου χολίνης. Αντίστοιχη κορυφή δεν εμφανίζεται στην περίπτωση του ΙΥ.

Γενικότερα, στο φάσμα του DES διακρίνεται σημαντική χημική μετατόπιση των πρωτονίων προς τα αριστερά, σε σχέση με το φάσμα του αντίστοιχου ΙΥ, γεγονός που και σε αυτή την περίπτωση υποδεικνύει ότι τα πρωτόνια είναι περισσότερο αποπροστατευμένα, και κατ'επέκταση συμμετέχουν σε διαφορετικού είδους αλληλεπιδράσεις.

5.3. Φυσικοχημικές ιδιότητες DES

Η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των DES είναι πολύ σημαντική, αφού αποτελούν κυρίαρχο παράγοντα όσον αφορά τη χρήση τους σε εφαρμογές. Εξαρτώνται από τη φύση των δεκτών και δοτών δεσμών υδρογόνου που επιλέγονται για την παρασκευή του ευτηκτικού μίγματος, και για το λόγο αυτό οι DES εμφανίζουν μεγάλη προσαρμοστικότητα ιδιοτήτων²⁸.

Στην ενότητα αυτή, μελετώνται μερικές από τις κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των DES, καθώς και η διερεύνηση της επίδρασης των δομικών χαρακτηριστικών των δοτών δεσμών υδρογόνου σε αυτές, και πιο συγκεκριμένα το ιξώδες, το pH, και η πολικότητα.

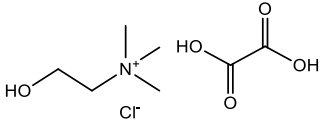
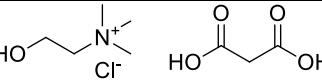
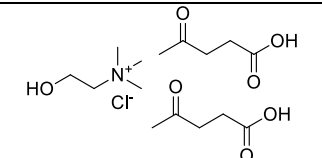
5.3.1. Ιξώδες

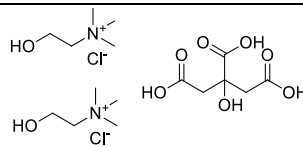
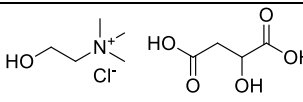
Το ιξώδες των πράσινων διαλυτών αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές φυσικές ιδιότητες, ειδικά σε περιπτώσεις που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως διαλυτικά μέσα σε χημικές αντιδράσεις, σε διεργασίες εκχύλισης, κ.α. Το υψηλό ιξώδες εμποδίζει τη ροή και μειώνει το ρυθμό μεταφοράς μάζας των διαλυτών, που αποτελεί σημαντικό παράγοντα όταν για παράδειγμα οι DES χρησιμοποιούνται ως εκχυλιστικά μέσα, καθιστώντας τους ακατάλληλους για χρήση σε βιομηχανικές εφαρμογές⁵⁴.

Το ιξώδες των DES εξαρτάται από τους δεσμούς υδρογόνου, τις δυνάμεις van der waals και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ των μορίων που τα απαρτίζουν. Λόγω των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων που χαρακτηρίζουν τους DES, παρουσιάζουν αυξημένο ιξώδες σε σχέση με συμβατικούς διαλύτες, αλλά παρόμοιο με των ΙΥ. Επιπλέον, το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω της εξασθένησης των ενδομοριακών αυτών αλληλεπιδράσεων, η οποία βοηθά στην αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων σε σημείο τέτοιο ώστε να υπερβούν τις ενδομοριακές δυνάμεις και να αρχίσουν την ελεύθερη κίνηση²⁵.

Οι πειραματικές τιμές ιξώδους των **DES₁**, **DES₂**, **DES₄**, **DES₆** σε θερμοκρασία 25°C, συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9: Μετρήσεις Ιξώδους DES σε θερμοκρασία 25°C.

DES	Δομή/ CBOD ₅ /UBOD	n(cP)
DES ₁ (χλωριούχος χολίνη : οξαλικό οξύ)		203.1
DES ₂ (χλωριούχος χολίνη : μηλονικό οξύ)		2424.0
DES ₄ (χλωριούχος χολίνη : λεβουλινικό οξύ)		232.8

DES ₅ (χλωριούχος χολίνη : κιτρικό οξύ)		-*
DES ₆ (χλωριούχος χολίνη : μηλικικό οξύ)		25450.0

* Σημειώνεται ότι δεν πραγματοποιήθηκε η μέτρηση ιξώδους του DES₅, διότι ήταν πάρα πολύ ιξώδες και υπήρξε δυσκολία στο χειρισμό. Θεωρείται όμως ότι έχει το μεγαλύτερο ιξώδες.

Οι Gajardo-Parra et al⁵⁴, σε μελέτη για το ιξώδες και την πυκνότητα διαφόρων DES με κύριο συστατικό τη χλωριούχο χολίνη, αναφέρουν ότι οι DES που αποτελούνται από HBDs με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα, σε σταθερή θερμοκρασία παρουσιάζουν αύξηση του ιξώδους. Αυτή η παρατήρηση, έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς το DES₂ έχει μεγαλύτερο ιξώδες (πάνω από 10 φορές υψηλότερο) συγκριτικά με το DES₁, του οποίου η ανθρακική αλυσίδα είναι ελαττωμένη κατά έναν μόνο άνθρακα.

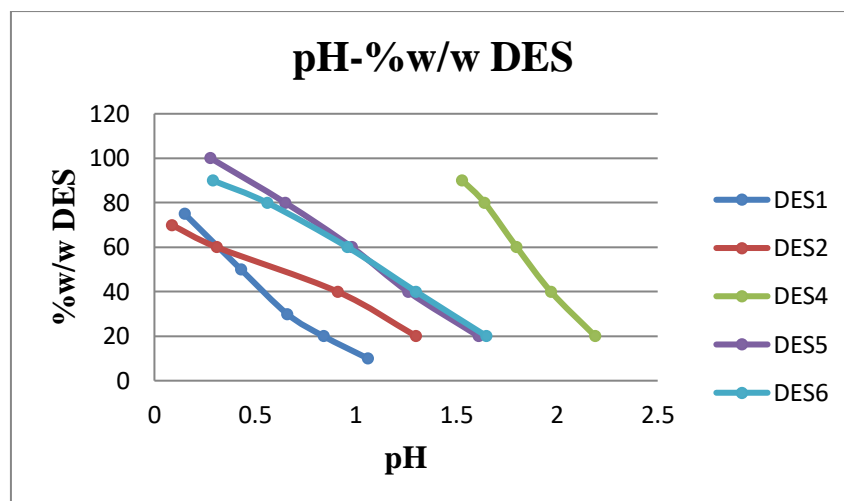
Σε συμφωνία με τη μελέτη των Zhang et al⁵¹, το μεγαλύτερο ιξώδες αποδίδεται στο DES₅, το οποίο μπορεί να οφείλεται στη συνεισφορά των τριών καρβοξυλικών ομάδων και της μίας ομάδας υδροξυλίου που συνθέτουν το μόριο του κιτρικού οξέος. Η παρουσία των ομάδων αυτών, οδηγεί στη δημιουργία περισσότερων δεσμών υδρογόνου και ενισχύει τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων, στην προκειμένη περίπτωση της χλωριούχου χολίνης και του καρβοξυλικού οξέος^{7,51}.

Ακολουθεί το DES₆, το οποίο προέρχεται από ένα οξύ με α-υδρόξυ υποκατάσταση, κάτι που φαίνεται να οδηγεί σε υψηλότερο ιξώδες σε σύγκριση με αυτά που δεν έχουν αντίστοιχη υποκατάσταση.

5.3.2. pH

Το pH αποτελεί μία φυσική ιδιότητα που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις χημικές αντιδράσεις. Η επίδραση του pH είναι αρκετά σημαντική όσον αφορά τη χρήση των DES σε εφαρμογές όπως η κατάλυση, οι βιοχημικές αντιδράσεις, η επεξεργασία μετάλλων, κ.α.²⁶. Τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται τα DES, και ειδικά οι δότες δεσμών υδρογόνου (HBD) που τα απαρτίζουν, έχουν σημαντική επίδραση στο pH τους⁷. Πιο συγκεκριμένα, οι Haugan et al²⁷ σε μελέτη διαφόρων DES με κύρια συστατικά τη χλωριούχο χολίνη και τη φρουκτόζη σε διαφορετικές αναλογίες, έδειξαν ότι με τη μείωση της περιεκτικότητας των DES σε HBD συνεπάγεται η μείωση του pH. Η τιμή του, εξαρτάται τόσο από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας όσο και από την παρουσία συγκεκριμένων δομικών ομάδων. Ακόμη, έχει αποδειχθεί ότι το pH των DES μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας²⁶, και ότι γενικότερα τα οργανικά οξέα παρουσιάζουν χαμηλότερη τιμή pH από ότι οι αλκοόλες σε θερμοκρασία από 25°C έως και 60°C⁷.

Στην παρούσα διπλωματική μελέτη, γίνεται η μέτρηση του pH των DES₁, DES₂, DES₄, DES₅, DES₆, όπως περιγράφεται στην ενότητα 4.5.2, και τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 7: Διάγραμμα %w/w DES σε συνάρτηση με το pH για τα DES₁, DES₂, DES₄, DES₅ και DES₆.

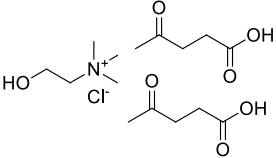
Από το παραπάνω διάγραμμα, φαίνεται πως το pH των DES αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε νερό, όπως είναι αναμενόμενο. Όλα τα DES παρουσιάζουν χαμηλές τιμές pH, και επομένως βρίσκονται στην όξινη περιοχή, με υψηλότερες τιμές pH να εμφανίζει το DES₄, και χαμηλότερες τιμές pH το DES₁.

5.3.3. Πολικότητα

Η πολικότητα των DES₁, DES₂ και DES₄, προσδιορίζεται με βάση τη μέθοδο που περιγράφεται στην ενότητα 4.5.3. Σημειώνεται ότι, δεν πραγματοποιήθηκε μέτρηση πολικότητας για τα DES₅ και DES₆, λόγω του υψηλού τους ιξώδους και κατά συνέπεια τη δυσκολία της πειραματικής μέτρησης. Αρχικά μετράται το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη μέγιστη απορρόφηση λ_{max} στην περιοχή 400-700 nm, και στη συνέχεια υπολογίζεται η ενέργεια μοριακής μετάβασης E_{NR} σύμφωνα με την εξίσωση (3). Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του λ_{max} και του υπολογισμού της E_{NR} παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 10: Ενέργεια μοριακής μετάβασης των DES.

DES	Δομή/ CBOD ₅ /UBOD	λ_{max} (nm)	E_{NR} (kcal/mol)
DES ₁ (χλωριούχος χολίνη : οξαλικό οξύ)		640	44.673
DES ₂ (χλωριούχος χολίνη : μηλονικό οξύ)		639	44.743

<p style="text-align: center;">DES₄ (χλωριούχος χολίνη : λεβουλινικό οξύ)</p>		<p style="text-align: center;">582</p>	<p style="text-align: center;">49.125</p>
--	---	--	---

Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η ενέργεια μοριακής μετάβασης είναι ίση με 44.673 kcal/mol για το DES₁, 44.743 kcal/mol για το DES₂, και 49.125 kcal/mol για το DES₄. Αντίστοιχα, η ενέργεια μοριακής μετάβασης του νερού είναι ίση με 48.200 kcal/mol. Το DES₄ φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη αλλά παραπλήσια τιμή ενέργειας με αυτή του νερού, ενώ τα DES₁ και DES₂ παρουσιάζουν μικρότερη τιμή. Συνεπώς, η πολικότητα των DES₁ και DES₂ είναι μεγαλύτερη από την πολικότητα του νερού, ενώ η πολικότητα του DES₄ είναι μικρότερη. Γενικότερα, και τα τρία DES εμφανίζουν χαμηλή ενέργεια μοριακής μετάβασης, κοντινή σε εκείνη του νερού, οπότε και θεωρείται ότι έχουν υψηλή πολικότητα.

Στη βιβλιογραφία επισημαίνεται ότι ο δότης δεσμών υδρογόνου έχει κυρίαρχη επίδραση στην πολικότητα, και πιο συγκεκριμένα η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας προκαλεί αύξηση της ενέργειας μοριακής μετάβασης, και κατά συνέπεια μείωση της πολικότητας⁵¹. Αυτό φαίνεται να επιβεβαιώνεται και στα παραπάνω αποτελέσματα, αφού συγκρίνοντας την ενέργεια μοριακής μετάβασης του DES₁ με του DES₂ και του DES₄ με εκείνη των DES₁ και DES₂, παρατηρείται ότι η τιμή της αυξάνεται, και επομένως η πολικότητα μειώνεται. Στην περίπτωση των DES₁ και DES₂, όπου η διαφορά έγκειται σε έναν άνθρακα, η πολικότητα διαφοροποιείται αλλά όχι κατά πολύ.

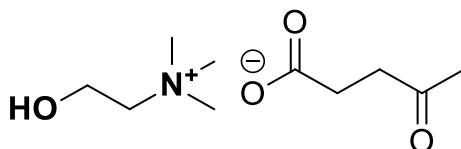
5.4. Προσδιορισμός ποσοστού βιοαποικοδόμησης με τη μέθοδο προσδιορισμού DO

Τα ΙΥ και τα DES αποτελούν ανερχόμενη γενιά διαλυτών με σημαντικές ιδιότητες και προσφέρουν μία «πράσινη» εναλλακτική έναντι των κοινών οργανικών διαλυτών⁹. Η χρήση έμμονων ή μη βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων, ειδικά ως διαλύτες, θα έπρεπε να αποφεύγεται από τη στιγμή που αναδύονται εναλλακτικές φιλικότερες προς το περιβάλλον. Η «πράσινη» πορεία σύνθεσης ενός μορίου δεν είναι ο μοναδικός τομέας που χρειάζεται τη θέσπιση αυστηρών κανόνων όσον αφορά το πεδίο της πράσινης χημείας. Ο τρόπος με τον οποίο το μόριο αυτό αλληλεπιδρά με το περιβάλλον μετά την τελική του απόθεση, είναι παράγοντας εξίσου σημαντικός που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης⁴⁰.

Η βιοαποικοδόμηση είναι μία μέθοδος ανάλυσης για τον καθορισμό και την πρόβλεψη της αλληλεπίδρασης ενός μορίου με το περιβάλλον. Ο πρωταρχικός στόχος της βιοαποικοδόμησης είναι η αποφυγή της εισαγωγής των αποκαλούμενων «ανθεκτικών χημικών ενώσεων» (Persistent Organic Pollutants, POPs) στο περιβάλλον⁴⁰. Το 1998 οι Anastas και Warner επισήμαναν τη σημαντικότητα των χημικών μελετών περί βιοαποικοδόμησης, συγκαταλέγοντάς την ως την 10η από τις 12 αρχές της πράσινης χημείας^{2,40}. Επισημαίνεται ότι, η πρότυπη μέθοδος που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη (OECD 301D), αφορά αερόβιες συνθήκες σε υδάτινο περιβάλλον, όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 3.

5.4.1. Ποσοστό βιοαποικοδόμησης ΙΥ

Ως ενδεικτικό παράδειγμα προσδιορισμού του $\text{CBOD}_5/\text{UCBOD}(\%)$ για τα ΙΥ, παρατίθεται το ΙΥ_{4.1}.

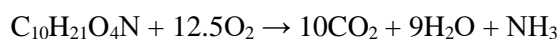


Σχήμα 8: Λεβουλινικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο

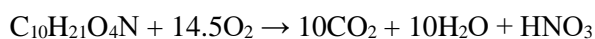
Συντακτικός τύπος: $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$

Μοριακό Βάρος: 219 mg/L

Η αντίδραση που διέπει τη διαδικασία βιοαποικοδόμησης για το στάδιο οξείδωσης του άνθρακα:



Η αντίδραση που διέπει τη διαδικασία βιοαποικοδόμησης για την πλήρη οξείδωση της ένωσης:



Επομένως, 1 mol $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ απαιτεί κατανάλωση 14.5 mol O_2 για την πλήρη οξείδωση, ενώ για την οξείδωση μόνο του οργανικού άνθρακα απαιτεί κατανάλωση 12.5 mol O_2 .

219 mg $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ απαιτούν κατανάλωση $12.5 \cdot 32 = 400$ mg O_2 για το στάδιο οξείδωσης του άνθρακα και $14.5 \cdot 32 = 464$ mg O_2 για την πλήρη οξείδωση, άρα $\text{UCBOD} = 400$ mg O_2 και $\text{UBOD} = 464$ mg O_2 .

Με βάση τα παραπάνω, και τον πίνακα 5, επιλέγεται αραιώση 1/100.

Ζυγίζονται 21.9 mg του ΙΥ_{4.1} και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, στην οποία κατόπιν προστίθεται απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Με δεδομένο ότι η τελική αραιώση είναι 1/100, 3 mL του προκύπτοντος διαλύματος τοποθετούνται στη φιάλη επώασης (300 mL).

Στον πίνακα που ακολουθεί, φαίνονται οι πειραματικές μετρήσεις βιοαποικοδόμησης, με βάση την τιμή του DO στον χρόνο μηδέν, αλλά και μετά από τις 5 ημέρες επώασης. Τα διαλύματα Blank MM_{1,2} αναφέρονται στο τυφλό διάλυμα με τους μικροοργανισμούς, και τα

IY_{4.1A,B} στο διάλυμα που περιέχει ποσότητα του IY, μικροοργανισμούς και αραιωτικό διάλυμα, όπως ακριβώς περιγράφεται στην πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 11: Δεδομένα πειραματικών μετρήσεων βιοαποικοδόμησης για το IY_{4.1}.

Δείγμα	DO στο χρόνο μηδέν (mg/L)	DO μετά τις 5 ημέρες επώασης (mg/L)
Blank MM ₁	8.82	7.47
Blank MM ₂	8.78	7.41
IY _{4.1A}	8.82	5.36
IY _{4.1B}	8.81	5.00

Για την αναγωγή των αποτελεσμάτων σε BOD₅ χρησιμοποιείται, όπως προαναφέρθηκε, ο τύπος 6, όπου για το τυφλό διάλυμα των μικροοργανισμών DO_{Ταρχ} είναι ο μέσος όρος των τιμών DO MM₁ και MM₂ στο χρόνο μηδέν (DO_{Ταρχ}= 8.80 mg/L), και DO_{Ττελ} ο μέσος όρος των τιμών DO MM₁ και MM₂ μετά τις 5 ημέρες επώασης (DO_{Ττελ}= 7.44 mg/L).

IY_{4.1A}:

$$CBOD_5 = [(8.82 - 5.36) - (8.80 - 7.44)] / (1/100) = 210 \text{ mg/L}$$

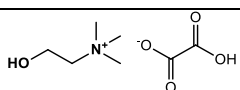
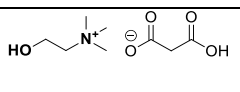
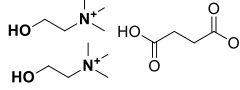
IY_{4.1B}:

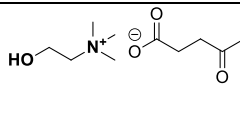
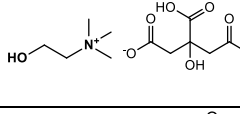
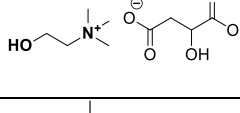
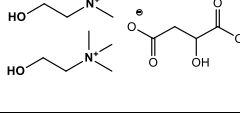
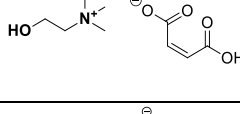
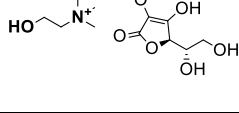
$$CBOD_5 = [(8.81 - 5.00) - (8.80 - 7.44)] / (1/100) = 245 \text{ mg/L}$$

Επομένως, για το IY_{4.1} το CBOD₅ υπολογίζεται τελικά ως ο μέσος όρος των δύο παραπάνω τιμών, δηλαδή **CBOD₅ = 228 mg/L**. Οπότε, το επίπεδο βιοαποικοδόμησης του οργανικού άνθρακα του IY_{4.1} στις 5 ημέρες είναι (CBOD₅/UBOD)*100=49.0%, ενώ εκφρασμένο μόνο ως προς το οργανικό φορτίο του IY_{4.1} είναι (CBOD₅/UCBOD)*100=56.9%.

Με τον παραπάνω τρόπο λαμβάνονται τα δεδομένα και υπολογίζεται η βιοαποικοδομησιμότητα όλων των IY που συντίθενται, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 12: Δεδομένα βιοαποικοδομησιμότητας για κάθε IY.

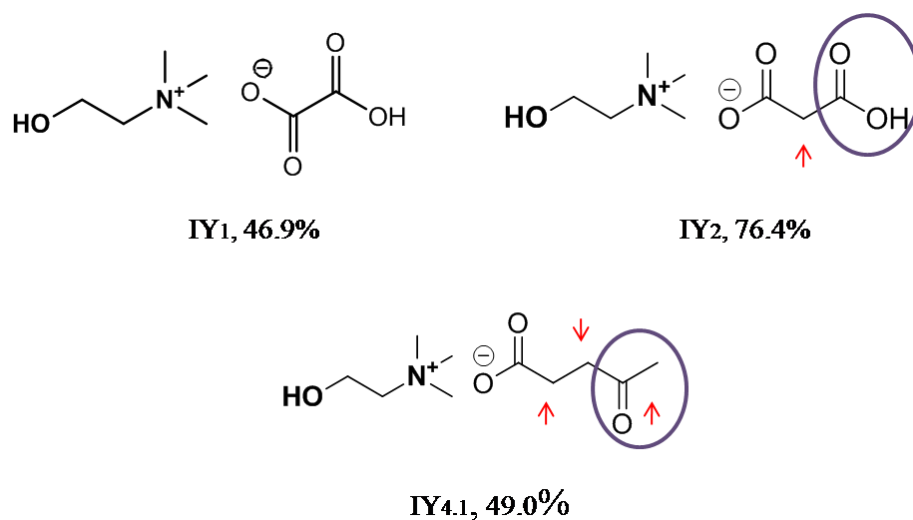
IY	Δομή	UBOD (mgO ₂ /L)	UCBOD (mgO ₂ /L)	CBOD ₅ (mgO ₂ /L)	CBOD ₅ /UBOD (%)	CBOD ₅ /UCBOD (%)	Σφάλμα (%)
IY ₁		304	240	143	46.9	59.4	0.3
IY ₂		352	288	269	76.4	93.4	-
IY ₃		688	560	523	75.9	93.3	0.1

IY _{4.1}		464	400	228	49.0	56.9	6.2
IY ₅		432	368	228	52.8	62.0	17.7
IY ₆		384	320	209	54.3	65.2	2.0
IY ₇		672	544	418	62.1	76.7	2.7
IY ₈		384	320	290	75.5	90.6	12.8
IY ₉		440	376	358	81.3	95.1	2.8

Σύμφωνα με τα πρότυπα κατά OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα" (readily biodegradable) χαρακτηρίζονται τα DES/IY τα οποία φτάνουν σε ποσοστό βιοαποικοδόμησης υψηλότερο του 60% σε 28 ημέρες⁵⁵. Σημειώνεται ότι η μελέτη πραγματοποιείται σε διάστημα 5 ημερών καθώς, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η βιοχημική οξείδωση στους 20-25°C ολοκληρώνεται σε μία περίοδο 21-28 ημέρες, ωστόσο η περίοδος αυτή είναι αρκετά μεγάλη χρονικά και για το λόγο αυτό, η μέτρηση λαμβάνεται συμβατικά στις 5 ημέρες, όπου και θεωρείται ότι έχει καταναλωθεί το 70% περίπου του συνολικού οργανικού φορτίου που θα καταναλωνόταν στο συνολικό διάστημα για τις περιπτώσεις οργανικών ενώσεων που είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμες⁹.

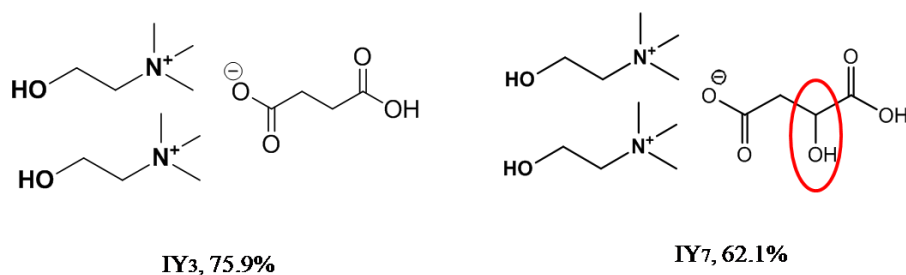
Επομένως, σύμφωνα με τα δεδομένα % CBOD₅/UBOD που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα, τα IY₂, IY₃, IY₈, IY₇, IY₉ μπορούν να χαρακτηριστούν ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα", διαθέτοντας ποσοστό βιοαποικοδόμησης άνω του 60% ήδη από τις 5 ημέρες. Το μεγαλύτερο και το μικρότερο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας στις 5 ημέρες, είναι **81.3%** και **46.9%** για το IY₉ (Ασκορβικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο) και το IY₁ (Οξαλικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο) αντίστοιχα, ενώ εκφρασμένο μόνο ως προς το οργανικό φορτίο των IY είναι **95.1%** και **59.4%** αντίστοιχα. Ωστόσο, όπως προαναφέρεται, για να θεωρηθούν οι διαλύτες "άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι" σύμφωνα με τις οδηγίες του OECD, χρειάζεται να επιτευχθεί ποσοστό 60% εντός 28 ημερών, και για το λόγο αυτό θα μπορούσε να θεωρηθεί πως και τα υπόλοιπα IY (IY₁, IY_{4.1}, IY₅, IY₆) έχουν προοπτική να χαρακτηριστούν "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα", καθώς τα ποσοστά ξεκινούν από **46.9%** και φτάνουν μέχρι **54.3%** μόλις τις 5 πρώτες ημέρες του πειράματος.

5.4.2. Μελέτη επίδρασης του ανιόντος των ΙΥ στη βιοαποικοδομησιμότητα

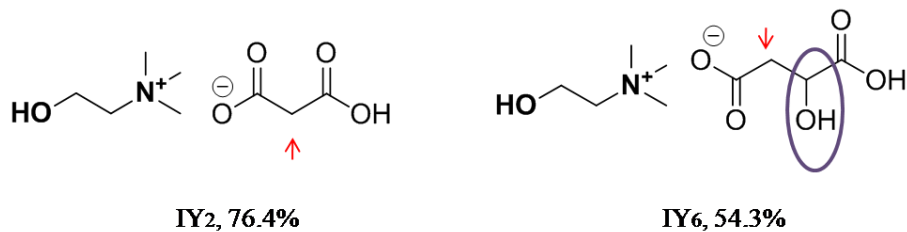


Σχήμα 9: Σύγκριση δομής και %CBOD₅/UBOD στις 5 ημέρες των ΙΥ₁, ΙΥ₂ και ΙΥ_{4.1}.

Συγκρίνοντας το ΙΥ₁ (Οξαλικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο), με το ΙΥ₂ (Μηλονικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο) (Σχήμα 9), παρατηρείται ότι με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας, το ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας αυξάνεται. Το ίδιο παρατηρείται και στη σύγκριση μεταξύ ΙΥ₁ με ΙΥ_{4.1} (Λεβουλινικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο), γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τους εμπειρικούς κανόνες των Boethling et al⁴², σύμφωνα με τους οποίους οι μακριές μη υποκατεστημένες αλκυλικές αλυσίδες βελτιώνουν τη βιοαποικοδομησιμότητα. Ωστόσο, δεν παρατηρείται η ίδια τάση στην περίπτωση των ΙΥ₂ και ΙΥ_{4.1} που διαθέτουν ως ανιόντα το μηλονικό οξύ και το λεβουλινικό οξύ αντιστοίχως. Οι δομικές διαφορές μεταξύ των δύο ΙΥ είναι στην αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας κατά δύο άνθρακες, η παρουσία κετονομάδας στην περίπτωση του ΙΥ_{4.1}, και η επιπλέον ομάδα καρβοξυλικού οξέος στο ΙΥ₂. Πιθανώς η αύξηση του ποσοστού βιοαποικοδόμησης του ΙΥ₂ να οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη της επιπλέον ομάδας καρβοξυλικού οξέος, καθώς σύμφωνα με τους εμπειρικούς κανόνες, οι υδρολύμενες ομάδες (όπως π.χ. τα καρβοξυλικά οξέα) αποτελούν παράγοντα ενίσχυσης της βιοαποικοδομησιμότητας, και στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρείται αύξηση κατά περίπου 36%.

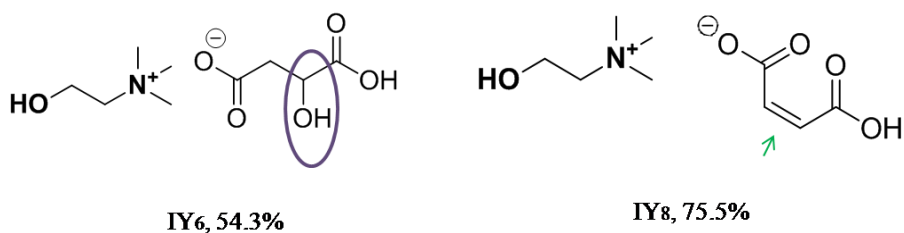


Σχήμα 10: Σύγκριση δομής και %CBOD₅/UBOD στις 5 ημέρες των ΙΥ₃ και ΙΥ₇.



Σχήμα 11: Σύγκριση δομής και %CBOD₅/UBOD στις 5 ημέρες των IY₂ και IY₆.

Συγκρίνοντας το **IY₃ (Ηλεκτρικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο)** με το **IY₇ (Μηλικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο)**, παρατηρείται ότι η προσθήκη μίας υδροξυλομάδας (που αποτελεί τη μοναδική διαφορά των δύο IY), οδηγεί σε μικρότερο ποσοστό βιοαποικοδόμησης (Σχήμα 10). Επιπλέον, συγκρίνοντας το **IY₂** με το **IY₆**, που διαθέτουν ως ανιόντα το **μηλονικό οξύ** και το **μηλικό οξύ** αντίστοιχα (Σχήμα 11), φαίνεται ότι, παρά την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας, το ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας μειώνεται, και αυτό μπορεί πάλι να αποδοθεί στην προσθήκη μίας υδροξυλομάδας στο μόριο του IY₆. Η παρατήρηση ότι η προσθήκη μίας υδροξυλομάδας δυσχεραίνει τη βιοαποικοδομησιμότητα έρχεται σε αντιπαράθεση με αντίστοιχες μελέτες, όπως των Hou et al⁴⁹ και Ford et al⁵⁶, κατά τους οποίους η παρουσία υδροξυλομάδας στο μόριο του ανιόντος βελτιώνει ελαφρώς τη βιοαποικοδομησιμότητα.



Σχήμα 12: Σύγκριση δομής και %CBOD₅/UBOD στις 5 ημέρες των IY₆ και IY₈.

Στην περίπτωση της σύγκρισης μεταξύ **IY₆** με **IY₈** (Σχήμα 12), διαθέτουν ως ανιόντα το **μηλικό οξύ** και το **μηλεινικό οξύ** αντίστοιχα με τον ίδιο αριθμό ανθράκων, ωστόσο στο IY₈ υπάρχει ένας διπλός δεσμός, ενώ στο IY₆ υπάρχει απλός δεσμός και υδρόξυ υποκατάσταση. Όπως και στις παραπάνω συγκρίσεις, φαίνεται ότι η παρουσία της υδροξυλομάδας δυσχεραίνει τη βιοαποικοδομησιμότητα. Επιπλέον, θα αναμενόταν η ύπαρξη του ακόρεστου δεσμού στην περίπτωση του IY₈, να δυσκολεύει τη διαδικασία της βιοαποικοδόμησης, καθώς στους διπλούς δεσμούς πιο εύκολα πραγματοποιείται προσθήκη παρά οξείδωση. Αντιθέτως, στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι πιθανό ο διπλός δεσμός να συμβάλλει στη βελτίωση της βιοαποικοδομησιμότητας, ωστόσο κάτι τέτοιο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης, διότι δεν αποκλείεται η διαφορά μεταξύ των ποσοστών βιοαποικοδομησιμότητας των παραπάνω IY, να οφείλεται μόνο στην παρουσία της υδροξυλομάδας στο μόριο του IY₆.

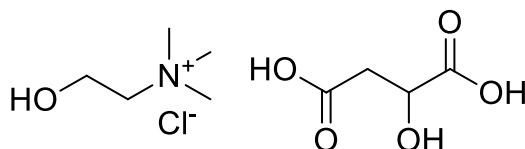
Όσον αφορά το **IY₅**, που προέρχεται από **υδροξείδιο της χολίνης** και **κιτρικό οξύ**, και έχει ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας 52.8%, παρατηρείται ότι, η επιπλέον καρβοξυλομάδα δε φαίνεται να επιδρά θετικά στο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας όπως θα ήταν

αναμενόμενο. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση, δεν γίνεται μόνο αύξηση της αλυσίδας, αλλά και αύξηση της υποκατάστασής της με την εισαγωγή διακλάδωσης, παράγοντας που δυσχεραίνει τη βιοαποικοδομησιμότητα σύμφωνα με τους εμπειρικούς κανόνες.

Το **IY₉** (**Ασκορβικό 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο**), παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό βιοαποικοδόμησης, 81.3%, από όλα τα IY που συντίθενται και μελετώνται στην παρούσα εργασία. Το ασκορβικό οξύ πρόκειται για μία φυσική οργανική ένωση με αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Αποτελεί μη τοξική ένωση για τους ζώντες οργανισμούς, και χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως αντιοξειδωτικό, συντηρητικό στη βιομηχανία τροφίμων, και ως συστατικό στη βιομηχανία καλλυντικών. Είναι γνωστό ότι, το ασκορβικό οξύ είναι ασταθής ένωση που αποσυντίθεται εύκολα κάτω από αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες, ανάλογα της υπάρχουσας ποσότητας νερού, του διαθέσιμου οξυγόνου, και της έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Επισημαίνεται ότι, λίγες είναι οι μελέτες που αναφέρονται στη σταθερότητα των IY με ανιόν το ασκορβικό οξύ⁵⁷. Συνεπώς, πράγματι, η επιλογή του ασκορβικού οξέος, οδήγησε σε ένα IY άμεσα βιοαποικοδομήσιμο, όπως και ήταν επιθυμητό και αναμενόμενο, λόγω της φυσικής του προέλευσης.

5.4.3. Ποσοστό βιοαποικοδόμησης DES

Ως ενδεικτικό παράδειγμα προσδιορισμού του CBOD₅/UCBOD(%) για τα DES, παρατίθεται το **DES₆**.

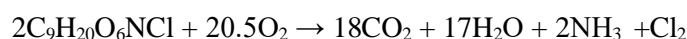


Σχήμα 13: χλωριούχος χολίνη : μηλικό οξύ (choline chloride : malic acid)

Συντακτικός τύπος: C₉H₂₀O₆NCl

Μοριακόβάρος: 273.707 mg/L

Η αντίδραση που διέπει τη διαδικασία βιοαποικοδόμησης για το στάδιο οξείδωσης του άνθρακα:



Η αντίδραση που διέπει τη διαδικασία βιοαποικοδόμησης για την πλήρη οξείδωση της ένωσης:



Επομένως, 2 mol $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_6\text{NCl}$ απαιτούν κατανάλωση 24.5 mol O_2 για την πλήρη οξείδωση, ενώ για την οξείδωση μόνο του οργανικού άνθρακα απαιτούν κατανάλωση 20.5mol O_2 .

273.707 mg $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_6\text{NCl}$ απαιτούν κατανάλωση $20.5 \cdot 32 = 656$ mg O_2 για το στάδιο οξείδωσης του άνθρακα και $24.5 \cdot 32 = 784$ mg O_2 για την πλήρη οξείδωση, άρα $\text{UCBOD} = 656$ mg O_2 και $\text{UBOD} = 784$ mg O_2 .

Με βάση τα παραπάνω, και τον πίνακα 5, επιλέγεται αραιώση 1/200.

Ζυγίζονται 27.4 mg του DES_6 και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 100mL, στην οποία κατόπιν προστίθεται απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Με δεδομένο ότι η τελική αραιώση είναι 1/200, 1.5 mL του προκύπτοντος διαλύματος τοποθετούνται στη φιάλη επώασης (300 mL).

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι πειραματικές μετρήσεις βιοαποικοδόμησης, με βάση την τιμή του DO στον χρόνο μηδέν, αλλά και μετά από τις 5 ημέρες επώασης. Τα διαλύματα Blank $\text{MM}_{1,2}$ αναφέρονται στο τυφλό διάλυμα με τους μικροοργανισμούς, και τα $\text{DES}_{6A,B}$ στο διάλυμα που περιέχει ποσότητα του DES , μικροοργανισμούς και αραιωτικό διάλυμα, όπως ακριβώς περιγράφεται στην πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 13: Δεδομένα πειραματικών μετρήσεων βιοαποικοδόμησης για το DES_6 .

Δείγμα	DO στο χρόνο μηδέν (mg/L)	DO μετά τις 5 ημέρες επώασης (mg/L)
Blank MM_1	8.88	6.73
Blank MM_2	8.91	6.89
DES_{6A}	8.89	3.32
DES_{6B}	8.78	3.89

Για την αναγωγή των αποτελεσμάτων σε BOD_5 χρησιμοποιείται, όπως προαναφέρθηκε, ο τύπος 6, όπου για το τυφλό διάλυμα των μικροοργανισμών $\text{DO}_{\text{Ταρχ}}$ είναι ο μέσος όρος των τιμών DO MM_1 και MM_2 στο χρόνο μηδέν ($\text{DO}_{\text{Ταρχ}} = 8.90$ mg/L), και $\text{DO}_{\text{Τελ}}$ ο μέσος όρος των τιμών DO MM_1 και MM_2 μετά τις 5 ημέρες επώασης ($\text{DO}_{\text{Τελ}} = 6.81$ mg/L).

DES_{6A} :

$$\text{CBOD}_5 = [(8.89 - 3.32) - (8.90 - 6.81)] / (1/200) = 696 \text{ mg/L}$$

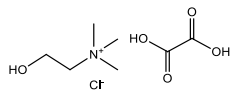
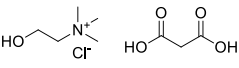
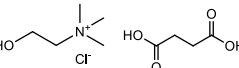
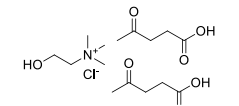
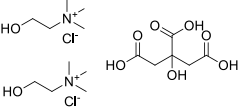
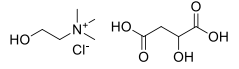
DES_{6B} :

$$\text{CBOD}_5 = [(8.78 - 3.89) - (8.90 - 6.81)] / (1/200) = 560 \text{ mg/L}$$

Επομένως, για το DES_6 το CBOD_5 υπολογίζεται τελικά ως ο μέσος όρος των δύο παραπάνω τιμών, δηλαδή **$\text{CBOD}_5 = 628$ mg/L**. Οπότε, το επίπεδο βιοαποικοδόμησης του οργανικού άνθρακα του DES_6 στις 5 ημέρες είναι $(\text{CBOD}_5 / \text{UBOD}) \cdot 100 = 80.1\%$, ενώ εκφρασμένο μόνο ως προς το οργανικό φορτίο του DES_6 είναι **$(\text{CBOD}_5 / \text{UCBOD}) \cdot 100 = 95.7\%$** .

Με τον παραπάνω τρόπο λαμβάνονται τα δεδομένα και υπολογίζεται η βιοαποικοδομησιμότητα όλων των DES που συντίθενται, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

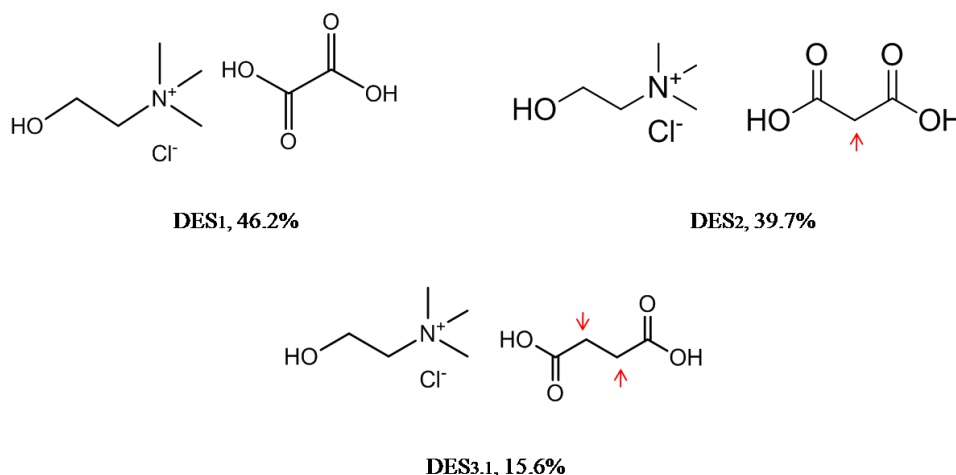
Πίνακας 14: Δεδομένα βιοαποικοδομησιμότητας για κάθε DES.

DES	Δομή	UBOD (mgO ₂ /L)	UCBOD (mgO ₂ /L)	CBOD ₅ (mgO ₂ /L)	CBOD ₅ /UBOD (%)	CBOD ₅ /UCBOD (%)	Σφάλμα (%)
DES ₁ (χλωριούχος χολίνη : οξαλικό οξύ)		624	496	288	46.2	58.1	10.3
DES ₂ (χλωριούχος χολίνη : μηλονικό οξύ)		720	592	286	39.7	48.3	1.2
DES _{3.1} (χλωριούχος χολίνη : ηλεκτρικό οξύ)		816	688	128	15.6	18.5	5.2
DES ₄ (χλωριούχος χολίνη : λεβουλικό οξύ)		1296	1168	1116	86.1	95.5	2.2
DES ₅ (χλωριούχος χολίνη : κιτρικό οξύ)		736	608	373	50.7	61.3	10.9
DES ₆ (χλωριούχος χολίνη : μηλικό οξύ)		784	656	628	80.1	95.7	14.7

Σύμφωνα με τα πρότυπα κατά OECD και τα δεδομένα του πίνακα 14, ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα" χαρακτηρίζονται τα **DES₄** (χλωριούχος χολίνη : λεβουλικό οξύ, 1:2) και **DES₆** (χλωριούχος χολίνη : μηλικό οξύ, 1:1), διαθέτοντας ποσοστό βιοαποικοδόμησης άνω του 80% ήδη από τις 5 ημέρες. Το μεγαλύτερο και το μικρότερο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας στις 5 ημέρες είναι **15.6%** και **86.1%** για το **DES_{3.1}** (χλωριούχος χολίνη : ηλεκτρικό οξύ) και το **DES₄** (χλωριούχος χολίνη : λεβουλικό οξύ, 1:2) αντίστοιχα, ενώ εκφρασμένο μόνο ως προς το οργανικό φορτίο των DES είναι **18.5%** και **95.5%** αντίστοιχα. Ωστόσο, για να θεωρηθούν οι διαλύτες "άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι" σύμφωνα με τις οδηγίες του OECD, χρειάζεται να επιτευχθεί ποσοστό 60% εντός 28 ημερών, και για το λόγο αυτό θα μπορούσε να θεωρηθεί πως και τα **DES₁**, **DES₂** και **DES₅** έχουν

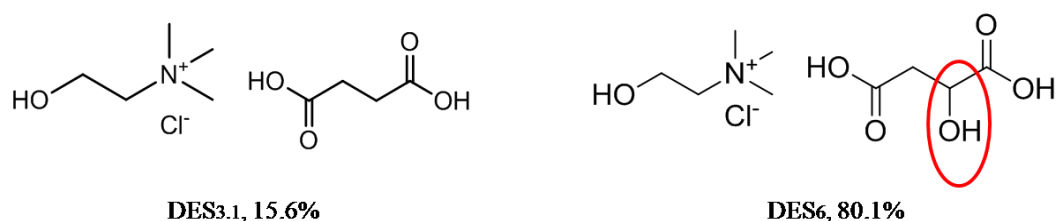
προοπτική να χαρακτηριστούν "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα", καθώς τα ποσοστά ξεκινούν από **39.7%** και φτάνουν μέχρι **50.7%** μόλις τις 5 πρώτες ημέρες του πειράματος.

5.4.4. Μελέτη επίδρασης του ανιόντος των DES στη βιοαποικοδομησιμότητα



Σχήμα 14: Σύγκριση δομής και %CBOD₅/UBOD στις 5 ημέρες των DES₁₋₃.

Συγκρίνοντας τα **DES₁**, **DES₂** και **DES_{3.1}**, τα οποία είναι και τα τρία δικαρβοξυλικά με ανιόντα τα οξαλικό οξύ, μηλονικό οξύ και ηλεκτρικό οξύ αντίστοιχα, παρατηρείται μείωση της βιοαποικοδομησιμότητας με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας, το οποίο έρχεται σε αντιπαράθεση με τους κανόνες των Boethling et al⁴² κατά τους οποίους η αύξηση της αλυσίδας ενθαρρύνει τη διαδικασία βιοαποικοδόμησης, και ό,τι παρατηρήθηκε στην περίπτωση των ΙΥ (παραγράφος 5.4.2.). Ωστόσο, οι Zhao et al²⁵ αναφέρουν ότι οι ενώσεις που διαθέτουν μακριές αλυσίδες, υπάγονται δυσκολότερα στις διαμεμβρανικές μεταφορές των βακτηρίων, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν χαμηλή βιοαποικοδομησιμότητα.



Σχήμα 15: Σύγκριση δομής και %CBOD₅/UBOD στις 5 ημέρες των DES_{3.1} και DES₆.

Επιπλέον, κατά τη σύγκριση των **DES_{3.1}** και **DES₆**, με ανιόντα το ηλεκτρικό οξύ και το μηλικό οξύ αντίστοιχα, παρατηρείται ότι η προσθήκη μίας υδροξυλομάδας στο μόριο βελτιώνει κατά πολύ τη βιοαποικοδομησιμότητα. Το ίδιο παρατηρείται και στην έρευνα των Juneidi et al⁵⁰ κατά την οποία πραγματοποιείται η σύνθεση DES με κύριο συστατικό τη

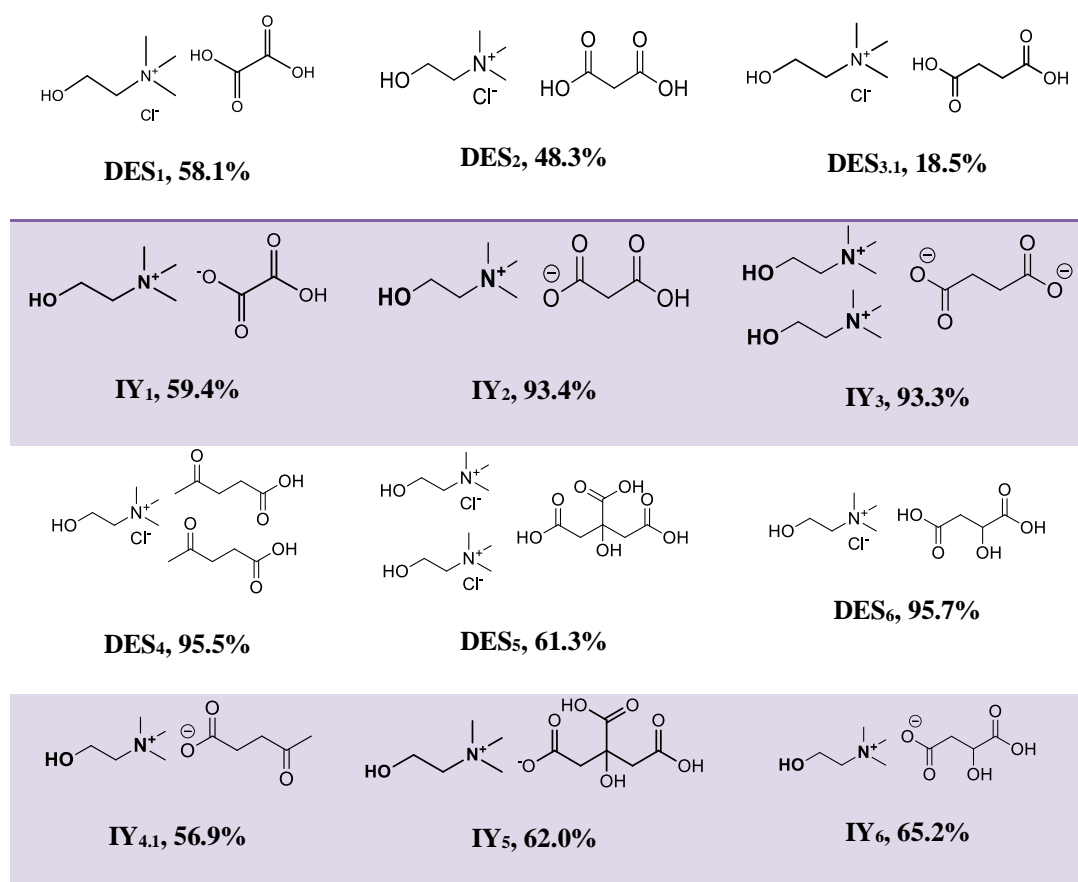
χολίνη και τέσσερις δότες δεσμών υδρογόνου και η μελέτη αυτών ως προς τη βιοαποικοδομησιμότητα και την τοξικότητα.

5.4.5. Σύγκριση ποσοστού βιοαποικοδομησιμότητας μεταξύ DES και IY

Η σύνθεση των DES και των IY που παρουσιάζονται στη δεδομένη διπλωματική εργασία έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε αυτά να αποτελούνται από ίδιες ή δομικά ανάλογες πρώτες ύλες, ώστε μέσω της σύγκρισής τους να διεξαχθούν πιθανά συμπεράσματα ως προς το ποιά από τις δύο κατηγορίες πράσινων διαλυτών παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα βιοαποικοδομησιμότητας και κατ'επέκταση έχει περισσότερο πράσινο χαρακτήρα, μιας και η τελική απόθεση διαλυτών αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά ζητήματα της σημερινής εποχής.

Προκειμένου η σύγκριση μεταξύ των δύο κατηγοριών να είναι περισσότερο ακριβής, αυτά συγκρίνονται ως προς το ποσοστό **CBOD₅/UCBOD** και όχι ως προς το ποσοστό **CBOD₅/UBOD** που έχει χρησιμοποιηθεί μέχρι τώρα, προκειμένου να μη ληφθεί υπόψη η επίδραση του χλωρίου των DES στο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας, καθώς αναμένεται να μην έχει συμμετοχή στις αντιδράσεις οξειδωσης τις 5 πρώτες ημέρες του πειράματος.

Πίνακας 15: Δομές και ποσοστά %CBOD₅/UCBOD IY και DES με ίδιες ή δομικά ανάλογες πρώτες ύλες.



Παρατηρείται ότι κάποια IY παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας από τα αντίστοιχα DES, κάποια μικρότερα, ενώ δύο από τα έξι ζευγάρια προς σύγκριση έχουν παραπλήσια τιμή.

Στη σύγκριση μεταξύ **DES₆ - IY₆**, που έχουν ως ανιόν το μηλικό οξύ, παρατηρείται αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας DES από IY. Το αντίθετο παρατηρείται στη σύγκριση μεταξύ **DES₂ - IY₂** και **DES_{3,1} - IY₃**, τα οποία έχουν ως ανιόντα τα μηλονικό οξύ και ηλεκτρικό οξύ αντίστοιχα, όπου φαίνεται ότι τα IY παρουσιάζουν κατά πολύ μεγαλύτερα ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας. Ακόμη, στην περίπτωση των **DES₁ - IY₁** και **DES₅ - IY₅**, με ανιόντα τα οξαλικό οξύ και κιτρικό οξύ αντίστοιχα, το ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας είναι περίπου το ίδιο.

Επομένως, κατά τη σύγκριση μεταξύ IY και DES που μελετώνται στην παρούσα εργασία, δεν παρατηρείται ξεκάθαρη τάση ως προς την κατηγορία του διαλύτη και τη βιοαποικοδομησιμότητα. Το γεγονός αυτό, είναι πιθανό να οφείλεται στις διαφορετικού τύπου αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των δύο κατηγοριών διαλυτών.

6. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται ο σχεδιασμός, η σύνθεση, ο δομικός χαρακτηρισμός και η εκτίμηση της βιοαποικοδομησιμότητας μιας σειράς πράσινων διαλυτών, και πιο συγκεκριμένα Ιοντικών Υγρών (ΙΥ) και Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών (DES). Για τη σύνθεση των ΙΥ και την παρασκευή των DES χρησιμοποιούνται ίδιες ή δομικά ανάλογες πρώτες ύλες. Για τα ΙΥ χρησιμοποιήθηκαν το υδροξείδιο της χολίνης και η χλωριούχος χολίνη ως δέκτες πρωτονίου, διότι διερευνήθηκε η δυνατότητα σύνθεσή τους με δύο μεθόδους, ενώ ως δότες πρωτονίου επιλέχθηκαν οχτώ καρβοξυλικά οξέα με δομικές ομοιότητες. Για τους DES επιλέχθηκε η χλωριούχος χολίνη ως δέκτης δεσμών υδρογόνου, και ως δότες δεσμών υδρογόνου χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια καρβοξυλικά οξέα όπως και στην περίπτωση των ΙΥ. Τα συστατικά επιλέχθηκαν στοχευμένα, ώστε να είναι δυνατή η διερεύνηση των πιθανών συσχετίσεων δομής-ιδιοτήτων.

Σύνθεση και χαρακτηρισμός δομής πράσινων διαλυτών

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση εννέα Πρωτικών Ιοντικών Υγρών, από τα οποία τρία συντέθηκαν με δύο μεθόδους, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης στην τελική δομή του διαλύτη. Επιπλέον, με τη χρήση των ίδιων ή δομικά ανάλογων συστατικών παρασκευάστηκαν συνολικά επτά Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες. Ο χαρακτηρισμός δομής, καθώς και μία πιθανή εκτίμηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων, έγινε μέσω φασματοσκοπίας $^1\text{H NMR}$.

Από τη μελέτη σύθεσης των ΙΥ με δύο μεθόδους, διεξήχθη το συμπέρασμα ότι η μέθοδος σύνθεσης I (στάγδην προσθήκη του οξέος στο υδροξείδιο της χολίνης υπό ψύξη και αδρανείς συνθήκες) οδηγεί σε επιτυχή σύνθεση όλων των επιθυμητών ΙΥ, κάτι που δε συμβαίνει με τη μέθοδο σύνθεσης II (ανάμιξη του δέκτη πρωτονίου, τη χλωριούχο χολίνη, με τον δότη πρωτονίου και καυστικό κάλιο, σε θερμοκρασία δωματίου).

Πραγματοποιήθηκε επίσης, η σύγκριση μεταξύ των φασμάτων $^1\text{HNMR}$ των ΙΥ και DES που συντίθενται με δομικά ανάλογες πρώτες ύλες, και προέκυψαν διαφοροποιήσεις που επιβεβαίωσαν τη συμμετοχή των μορίων της κάθε κατηγορίας διαλυτών σε διαφορετικού είδους αλληλεπιδράσεις. Ειδικότερα, στα φάσματα των DES, σε σύγκριση με τα φάσματα των ΙΥ, παρατηρήθηκαν σημαντικές χημικές μετατοπίσεις, που υποδεικνύουν τις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιλεγμένων συστατικών στις δύο περιπτώσεις των πράσινων διαλυτών.

Φυσικοχημικές ιδιότητες Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών

Μετρήθηκαν ορισμένες από τις κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των DES, και πιο συγκεκριμένα το ιξώδες, το pH και η πολικότητα. Στην προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης των δομικών χαρακτηριστικών των δοτών δεσμών υδρογόνου προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

(α) Η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους.

(β) το μεγαλύτερο ιξώδες παρουσίασε το DES₅ (χλωριούχος χολίνη : κιτρικό οξύ, 1:1), το οποίο δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στη συνεισφορά των τριών καρβοξυλικών οξέων που συνθέτουν το μόριο του κιτρικού οξέος,

οπότε στη δημιουργία περισσότερων δεσμών υδρογόνου, και κατ'επέκταση στην ενίσχυση των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων που απαρτίζουν το DES.

(γ) Η α-υδροξύ υποκατάσταση στα οξέα που χρησιμοποιούνται ως HBD, οδηγεί σε DES με υψηλότερα ιξώδη.

Όσον αφορά το pH των DES που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία, παρουσίασαν όλα αρκετά χαμηλές τιμές pH, και αύξηση των τιμών αυτών με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε νερό. Οι χαμηλές τιμές του pH, οφείλονται στην παρουσία των οξέων στα DES. Η μεγαλύτερη τιμή pH (1.53, σε περιεκτικότητα 90% DES και 10% νερό) παρατηρήθηκε στην περίπτωση του DES₄ (χλωριούχος χολίνη : λεβουλινικό οξύ, 1:2), ενώ η χαμηλότερη τιμή pH (0.09, σε περιεκτικότητα 70% DES και 30% νερό) παρατηρήθηκε στην περίπτωση του DES₂ (χλωριούχος χολίνη : μηλονικό οξύ, 1:1).

Επίσης, πραγματοποιήθηκε η μέτρηση της πολικότητας τριών από τους εφτά παραγόμενους DES. Για τα DES₁ και DES₂ προέκυψαν μικρότερες τιμές ενέργειας μοριακής μετάβασης από αυτή του νερού, και επομένως συμπεραίνεται ότι είναι περισσότερο πολικά από αυτό. Το αντίθετο προέκυψε στην περίπτωση του DES₄. Γενικότερα, και τα τρία DES εμφάνισαν χαμηλές τιμές ενέργειας μοριακής μετάβασης, κοντινές σε αυτή του νερού, και άρα θεωρήθηκε ότι παρουσίασαν υψηλή πολικότητα. Ακόμη, φάνηκε ότι τα αποτελέσματα ακολουθούν την τάση που παρουσιάζεται και σε άλλες βιβλιογραφικές μελέτες, και πιο συγκεκριμένα τον ισχυρισμό ότι η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του δότη δεσμών υδρογόνου, προκαλεί αύξηση της ενέργειας μοριακής μετάβασης και κατά συνέπεια μείωση της πολικότητας.

Μελέτη Βιοαποικοδομησιμότητας

Σημαντικό τμήμα της παρούσας μελέτης αποτέλεσε η εκτίμηση του «πράσινου» χαρακτήρα των IY και των DES, η οποία υλοποιήθηκε μέσω της μέτρησης της βιοαποικοδομησιμότητάς τους, χρησιμοποιώντας την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού της παραμέτρου BOD₅. Σύμφωνα με πρόσφατη βιβλιογραφική ανασκόπηση, που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας, επισημαίνεται ότι δεν βρέθηκε κάποια ερευνητική εργασία, στην οποία να μελετάται η βιοαποικοδομησιμότητα IY και DES, που προέρχονται από τις ίδιες πρώτες ύλες.

Πιο συγκεκριμένα, από τη μελέτη αυτή για τα IY το μεγαλύτερο και το μικρότερο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας που προέκυψε στις 5 ημέρες, εκφρασμένο μόνο ως προς το οργανικό φορτίο, ήταν **95.1%** και **59.4%** για το **IY₉** (Ασκορβικό 2-υδροξύ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο) και το **IY₁** (Οξαλικό 2-υδροξύ-N,N,N-τριμεθυλαμμώνιο) αντίστοιχα, και για τα DES τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν **18.5%** για το **DES_{3,1}** (χλωριούχος χολίνη : ηλεκτρικό οξύ) και **95.5%** για το **DES₄** (χλωριούχος χολίνη : λεβουλινικό οξύ, 1:2).

Από τα εννέα IY που συντέθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, πέντε από αυτά χαρακτηρίστηκαν ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα", διαθέτοντας ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας άνω του 60% μόλις στις 5 ημέρες πειράματος. Αύτα είναι τα IY με ανιόντα τα μηλονικό οξύ, ηλεκτρικό οξύ, μηλεϊνικό οξύ, μηλικό οξύ και ασκορβικό οξύ (**IY₂**, **IY₃**, **IY₈**, **IY₇**, **IY₉**, αντίστοιχα). Αντιστοίχως, από τα έξι DES των οποίων μετρήθηκε η βιοαποικοδομησιμότητα, δύο από αυτά χαρακτηρίστηκαν ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμα", διαθέτοντας ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας άνω του 80% στις 5 ημέρες του πειράματος.

Αυτά ήταν τα **DES₄** (χλωριούχος χολίνη : λεβουλινικό οξύ, 1:2) και **DES₆** (χλωριούχος χολίνη : μηλικό οξύ, 1:1).

Οι υπόλοιποι διαλύτες DES και IY που παρασκευάστηκαν/συντέθηκαν, εκτός από τον DES_{3.1}, παρουσίασαν αρκετά ικανοποιητικά ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας μόλις από τις 5 πρώτες ημέρες, επομένως και θεωρήθηκε ότι έχουν την προοπτική να ξεπεράσουν και αυτά το 60% στις 28 ημέρες (όπως αναφέρεται στα κριτήρια του OECD) και να χαρακτηριστούν ως "άμεσα βιοαποικοδομήσιμοι".

Κατόπιν μελέτης της δομής των IY, και πιο συγκεκριμένα του ανιόντος, συνδυαστικά με τα ποσοστά CBOD₅/UBOD στις 5 ημέρες, και συγκρίνοντας μεταξύ τους επιμέρους ομάδες IY προέκυψε ότι:

- Παρατηρείται αύξηση του ποσοστού βιοαποικοδομησιμότητας με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, και πιο συγκεκριμένα με τους εμπειρικούς κανόνες των Boethling et al⁴².
- Η καρβοξυλομάδα φαίνεται να βελτιώνει τη βιοαποικοδομησιμότητα και να υπερτερεί έναντι της καρβονυλομάδας, ακόμα και όταν ο αριθμός ανθράκων είναι μικρότερος. Σημειώνεται ότι είναι πιθανό να παίζει ρόλο και η θέση της εκάστοτε ομάδας.
- Συγκρίνοντας δύο IY, των οποίων τα ανιόντα διαφέρουν ως προς μία υδροξυλομάδα, παρατηρείται μείωση του ποσοστού βιοαποικοδομησιμότητας, δηλαδή η υδροξυλομάδα φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση. Αυτό έρχεται σε αντιπαράθεση με αντίστοιχες μελέτες, όπως των Hou et al⁴⁹ και Ford et al⁵⁶, κατά τους οποίους η παρουσία υδροξυλομάδας στο μόριο του ανιόντος βελτιώνει ελαφρώς τη βιοαποικοδομησιμότητα.
- Ενδέχεται η ύπαρξη διπλού δεσμού να συμβάλλει στη βελτίωση της βιοαποικοδομησιμότητας, ωστόσο κάτι τέτοιο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.
- Παρατηρείται ότι οι διακλαδώσεις στην ανθρακική αλυσίδα δυσχεραίνουν τη βιοαποικοδομησιμότητα, και αυτό φαίνεται στην περίπτωση του IY₅, που προέρχεται από **υδροξείδιο της χολίνης και κιτρικό οξύ**, και εμφανίζει ικανοποιητικό ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας 52.8%, ωστόσο συγκριτικά μικρότερο σε σχέση με τα περισσότερα από τα υπόλοιπα υπό εξέταση IY.

Κατόπιν μελέτης της δομής των DES, και πιο συγκεκριμένα του ανιόντος, συνδυαστικά με τα ποσοστά CBOD₅/UBOD στις 5 ημέρες, και συγκρίνοντας μεταξύ τους επιμέρους ομάδες DES, προέκυψε ότι:

- Παρατηρείται μείωση του ποσοστού βιοαποικοδομησιμότητας με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας στη σύγκριση μεταξύ τριών εκ των επτά DES, το οποίο έρχεται σε αντιπαράθεση με τους κανόνες των Boethling et al⁴², και ό,τι παρατηρήθηκε στην περίπτωση των IY.
- Η προσθήκη μίας υδροξυλομάδας στο μόριο του DES, φαίνεται να βελτιώνει τη βιοαποικοδομησιμότητα, το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία και, πιο συγκεκριμένα την μελέτη των Juneidi et al⁵⁰, αλλά αποτελεί το αντίθετο από ότι παρατηρήθηκε στην περίπτωση των IY.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η σύγκριση της βιοαποικοδομησιμότητας μεταξύ των DES και IY που συντέθηκαν με τις ίδιες ή δομικά ανάλογες πρώτες ύλες. Κατά τη σύγκριση αυτή, δεν παρατηρήθηκε ξεκάθαρη τάση ως προς την κατηγορία του διαλύτη και τη βιοαποικοδομησιμότητα. Σε κάποιες περιπτώσεις, τα IY ήταν περισσότερο βιοαποικοδομήσιμα από τα αντίστοιχα DES, ενώ σε άλλες περιπτώσεις, παρατηρήθηκε αντίστροφη τάση. Το γεγονός αυτό, είναι πιθανό να οφείλεται στις διαφορετικού τύπου αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των δύο κατηγοριών διαλυτών. Για να διαπιστωθεί κάτι τέτοιο, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μία εις βάθος μελέτη, συνδυαστικά και με άλλες μεθόδους.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα βιοαποικοδομησιμότητας των IY και DES που συντέθηκαν/παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, ήταν αρκετά ικανοποιητικά και ενθαρρύνουν τη χρήση τους ως πιθανούς εναλλακτικούς διαλύτες σε ευρεία κλίμακα και σε βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς δεν αποτελούν επιβαρυντικό περιβαλλοντικό παράγοντα και είναι εφικτή η βιολογική τους επεξεργασία αν καταλήξουν ως εκροή μίας βιομηχανικής μονάδας.

7. Προτάσεις για το μέλλον

Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά και επιβεβαιώνουν τη δυνατότητα χρήσης των πράσινων διαλυτών έναντι των ευρέως χρησιμοποιούμενων συμβατικών διαλυτών. Για την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης μελέτης, συνίσταται ο προσδιορισμός της τοξικότητας των IY και των DES που συντίθενται/παρασκευάζονται, αλλά και ο προσδιορισμός βιοαποικοδομησιμότητάς τους με άλλες μεθόδους, τόσο για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων, όσο και για τη διερεύνηση της επίδρασής τους και σε άλλους αποδέκτες, εκτός από το υδάτινο περιβάλλον.

Για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων θα μπορούσε να προσδιοριστεί ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon), για την ακριβή μέτρηση του οργανικού φορτίου που έχει απομείνει μετά τις 5 ημέρες, και κατ' επέκταση την περαιτέρω κατανόηση όσον αφορά την πορεία βιοαποικοδόμησης των πράσινων διαλυτών. Συμπληρωματικά, συστήνεται η μελέτη του βιολογικού μονοπατιού που ακολουθούν οι μικροοργανισμοί για την αποικοδόμηση των ουσιών, προκειμένου να δοθεί μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα ως προς την πορεία και τα τελικά προϊόντα της διαδικασίας βιοαποικοδόμησης.

Ακόμη, για τη διεξοδικότερη μελέτη της δομής αλλά και των πολύπλοκων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων των IY και των DES, συστήνεται ο χαρακτηρισμός τους με φασματοσκοπία ^{13}C NMR και 2D φασματοσκοπία NMR, ανάλυση HPLC, κ.α.

Τέλος, συνίσταται η δοκιμή περισσότερων δομικά ανάλογων καρβοξυλικών οξέων, προκειμένου να διερευνηθούν περαιτέρω οι τάσεις που αφορούν στη δομή και τη βιοαποικοδομησιμότητα των προκύπτοντων πράσινων διαλυτών.

8. Βιβλιογραφία:

1. Rohit L. Vekariya, A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 227, 2017, Pages 44-60, ISSN 0167 7322.
2. P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998, ch. 1, p. 3.
3. Sérgio S. de Jesus, Rubens Maciel Filho, Are ionic liquids eco-friendly?, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 157, 2022, 112039 ISSN 1364-0321.
4. S. Nejrrotti, A. Antenucci, C. Pontremoli, L. Gontrani, N. Barbero, M. Carbone, and M. Bonomo, Critical Assessment of the Sustainability of Deep Eutectic Solvents: A Case Study on Six Choline Chloride-Based Mixtures, *ACS Omega*, 2022, 7 (51), 47449-47461.
5. Marta Bystrzanowska, Marek Tobiszewski, Assessment and design of greener deep eutectic solvents – A multicriteria decision analysis, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 321, 2021, 114878, ISSN 0167-7322.
6. Andromachi Tzani, Marianthi Elmaloglou, Charalampos Kyriazis, Dionysia Aravopoulou, Ioannis Kleidas, Achilleas Papadopoulos, Efstathia Ioannou, Apostolos Kyritsis, Epaminondas Voutsas, Anastasia Detsi, Synthesis and structure-properties relationship studies of biodegradable hydroxylammonium-based protic ionic liquids, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 224, Part A, 2016, Pages 366-376, ISSN 0167-7322
7. Lomba, L.; Ribate, M.P.; Sangüesa, E.; Concha, J.; Garralaga, M.^a.P.; Errazquin, D.; García, C.B.; Giner, B. Deep Eutectic Solvents: Are They Safe? *Appl. Sci.* **2021**, 11, 10061.
8. A. Tzani, D. Skarpalezos, A. Papadopoulos, D. Aravopoulou, I. Kleidas, E. Ioannou, E. Voutsas, A. Kyritsis, A. Detsi, Synthesis of novel non-toxic naphthenic and benzoic acid ionic liquids. Structure-properties relationship and evaluation of their biodegradability potential, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 296, 2019, 111927, ISSN 0167-7322, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111927>
9. Tzani, Andromachi. *ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΠΩΝ.* Αθήνα : s.n., 2017.
10. Greaves, T. L.; Drummond, C. J., Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications. *Chemical reviews* 2015, 115 (20), 1137911448.
11. Sandra Magina, Ana Barros-Timmons, Sónia P.M. Ventura, Dmitry V. Evtuguin, Evaluating the hazardous impact of ionic liquids – Challenges and opportunities, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 412, 2021, 125215, ISSN 0304-3894
12. Chen, Y., Mu, T., 2020. Thermal stability of ionic liquids. In: Zhang, S. (Ed.), *Encyclopedia of Ionic Liquids*. Springer Nature, Singapore, pp. 1–13.
13. Maton, C., De Vos, N., Stevens, C.V., 2013. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chem. Soc. Rev.* 42, 5963–5977.

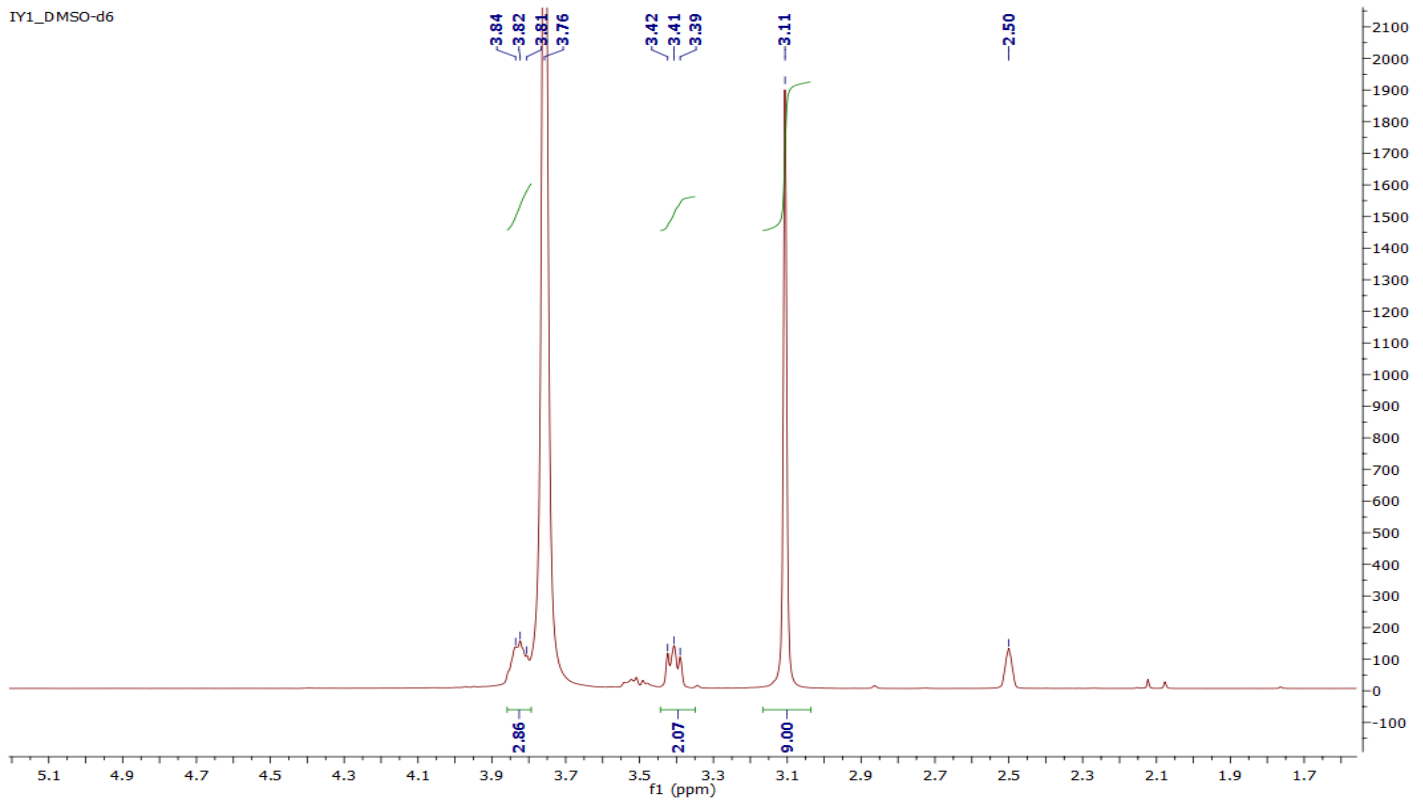
14. Parajó, Juan J., Macario, I.P.E., De Gaetano, Y., Dupont, L., Salgado, J., Pereira, J.L., Gonçalves, F.J.M., Mohamadou, A., Ventura, S.P.M., 2019a. Glycine-betaine-derived ionic liquids: synthesis, characterization and ecotoxicological evaluation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 184, 109580
15. Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J., Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. *The journal of physical chemistry. B* 2006, 110 (45), 22479-87.
16. Earle, M. J.; Esperanca, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A., The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* 2006, 439 (7078), 831-834.
17. Dennewald D, Pitner WR, Weuster-Botz D. Recycling of the ionic liquid phase in process integrated biphasic whole-cell biocatalysis. *Process Biochem* 2011; 46: 1132–7.
18. Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Sangoro, J. R. (2020). *Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. Chemical Reviews.*
19. Andrew P. Abbott, Glen Capper, David L. Davies, Raymond K. Rasheed, and Vasuki Tambyrajah. Novel Solvent Properties of Choline Chloride Urea Mixtures. *Chem. Commun.*, 0(1):70–71, 2003.
20. Liu, P.; Hao, J.-W.; Mo, L.-P.; Zhang, Z.-H., Recent advances in the application of deep eutectic solvents as sustainable media as well as catalysts in organic reactions. *RSC Advances* 2015, 5 (60), 48675-48704.
21. Francisco, M., van den Bruinhorst, A., & Kroon, M. C. (2013). *Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents. Angewandte Chemie International Edition*, 52(11), 3074–3085. doi:10.1002/anie.201207548
22. A. Hayyan, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef, Y. M. Al-Wahaibi, T. Al-Wahaibi, M. Ali Hashim, Glucose-based deep eutectic solvents: Physical properties, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 178, 2013, Pages 137-141.
23. Anita Yadav, Shruti Trivedi, Rewa Rai, and Siddharth Pandey. Densities and Dynamic Viscosities of (Choline Chlorid + Glycerol) Deep Eutectic Solvent and its Aqueous Mixtures in the Temperature Range (283.15-363.15)K. *Fluid Phase Equilib.*, 367:135–142, 2014.
24. K Shahbaz, F S Mjalli, M A Hashim, and I M Alnashef. Prediction of Deep Eutectic Solvents Densities at Different Temperatures. *Thermochim. Acta*, 515:67–72, 2011.
25. Zhao, B.-Y., Xu, P., Yang, F.-X., Wu, H., Zong, M.-H., & Lou, W.-Y. (2015). *Biocompatible Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride: Characterization and Application to the Extraction of Rutin from Sophora japonica. ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(11), 2746–2755.
26. Skulcova, A.; Russ, A.; Jablonsky, M.; Sima, J. The pH behavior of seventeen deep eutectic solvents. *BioResources* **2019**, 13, 5042–5051.

27. Hayyan, A., Mjalli, F. S., AlNashef, I. M., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y. M., and Hashim, M. A. (2012). "Fruit sugar-based deep eutectic solvents and their physical properties," *Thermochim Acta* 541(no issue), 70-75.
28. Karzan A. Omar, Rahmat Sadeghi, Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 360, 2022, 119524, ISSN 0167-7322.
29. A.P. Abbott, S.S.M. Alabdullah, A.Y.M. Al-Murshedi, K.S. Ryder, Brønsted acidity in deep eutectic solvents and ionic liquids, *Faraday Dis.*, 206 (2018), pp. 365-377.
30. Gregorio García, Santiago Aparicio, Ruh Ullah, and Mert Atilhan, Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications, *Energy & Fuels*, **2015**, 29 (4), 2616-2644.
31. Pandey, A.; Rai, R.; Pal, M.; Pandey, S. How polar are choline chloride-based deep eutectic solvents? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 1559– 1568.
32. Madhur Babu Singh, Vaishnu S. Kumar, Mansi Chaudhary, Prashant Singh, A mini review on synthesis, properties and applications of deep eutectic solvents, *Journal of the Indian Chemical Society*, Volume 98, Issue 11, 2021, 100210, ISSN 0019-4522.
34. Marta Bystrzanowska, Marek Tobiszewski, Assessment and design of greener deep eutectic solvents – A multicriteria decision analysis, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 321, 2021, 114878, ISSN 0167-7322.
35. K. Radošević, M.C. Bubalo, V.G. Srček, D. Grgas, T.L. Dragičević, I.R. Redovniković, Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112 (2015) 46–53.
36. Q. Wen, J.X. Chen, Y.L. Tang, J. Wang, Z. Yang, Assessing the toxicity and biodegradability of deep eutectic solvents, *Chemosphere* 132 (2015) 63–69.
37. M. Hayyan, Y.P. Mbous, C.Y. Looi, W.F. Wong, A. Hayyan, Z. Salleh, O. Mohd-Ali, Natural deep eutectic solvents: cytotoxic profile, *SpringerPlus* 5 (1) (2016) 913.
38. Pena-Pereira, F., Kloskowski, A., & Namieśnik, J. (2015). *Perspectives on the replacement of harmful organic solvents in analytical methodologies: a framework toward the implementation of a generation of eco-friendly alternatives. Green Chemistry*, 17(7), 3687–3705.
39. Yao Huang, Fang Feng, Jie Jiang, Ying Qiao, Tao Wu, Josef Voglmeir, Zhi-Gang Chen, Green and efficient extraction of rutin from tartary buckwheat hull by using natural deep eutectic solvents, *Food Chemistry*, Volume 221, 2017, Pages 1400-1405, ISSN 0308-8146.
40. Jordan, A., & Gathergood, N. (2015). *Biodegradation of ionic liquids – a critical review. Chemical Society Reviews*, 44(22), 8200–8237.
41. P. H. Howard, R. S. Boethling, W. Stiteler, W. Meylan and J. Beauman, *Sci. Total Environ.*, 1991, 109, 635–641.

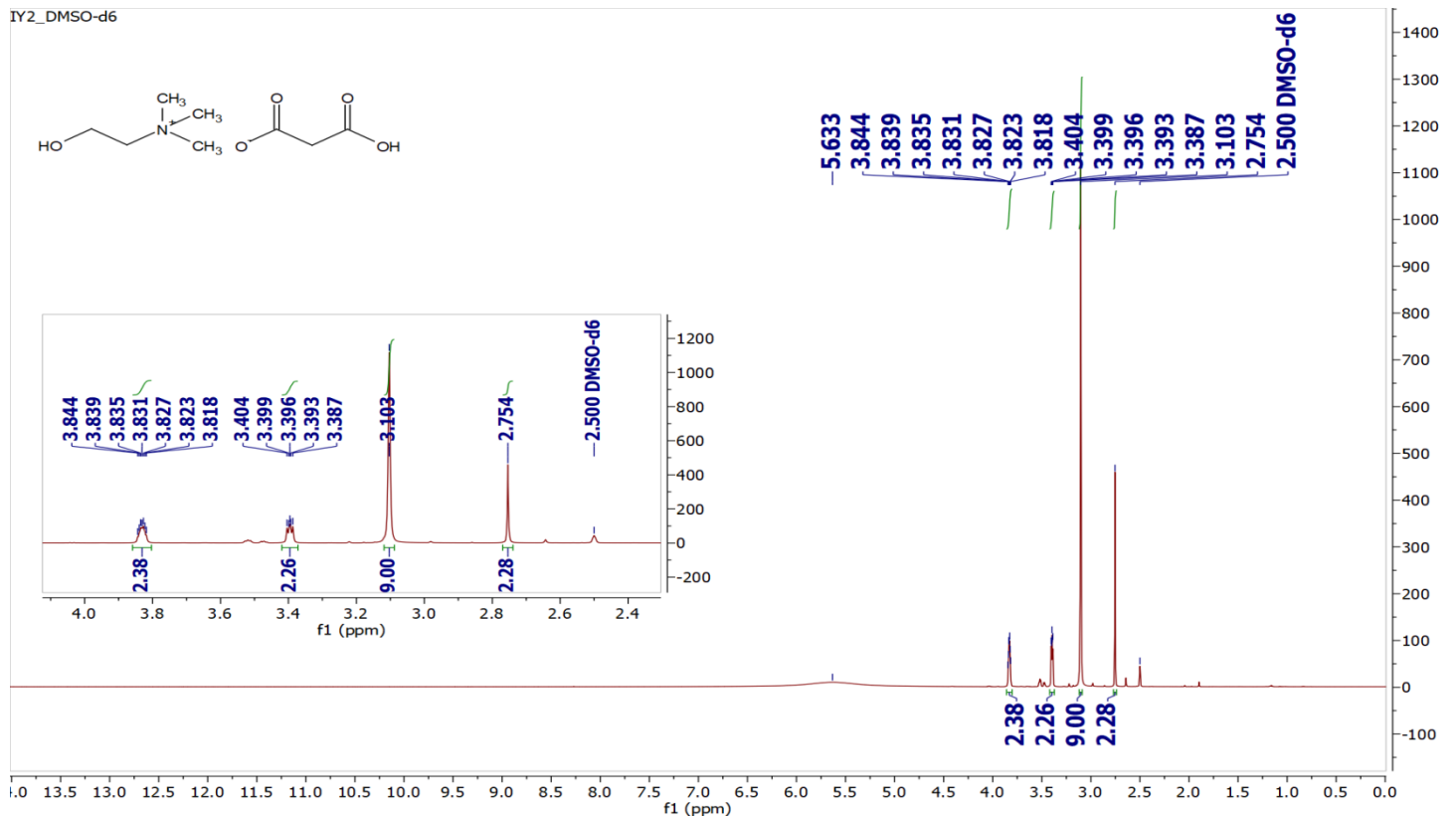
42. Boethling RS, Howard PH, Meylan W, Stiteler W, Beauman J, Tirado N. Group contribution method for predicting probability and rate of aerobic biodegradation. *Environ Sci Technol*. 1994 Mar 1;28(3):459-65.
43. Yi Luo, Qing Wang, Qian Lu, Quanhua Mu, and Daqing Mao, An Ionic Liquid Facilitates the Proliferation of Antibiotic Resistance Genes Mediated by Class I Integrons, *Environmental Science & Technology Letters*, **2014**, 1 (5), 266-270.
44. Ann-Kathrin Amsel, Oliver Olsson, Klaus Kümmerer, Inventory of biodegradation data of ionic liquids, *Chemosphere*, Volume 299, 2022, 134385, ISSN 0045-6535.
45. Modelli, A.; Sali, A.; Galletti, P.; Samori, C. Biodegradation of oxygenated and non oxygenated imidazolium-based ionic liquids in soil. *Chemosphere* 2008, 73 (8), 1322 – 1327.
46. Guillermo Martínez Martínez, Gabriela Guillena Townley, Rosa María Martínez-Espinosa, Controversy on the toxic nature of deep eutectic solvents and their potential contribution to environmental pollution, *Heliyon*, Volume 8, Issue 12, 2022, e12567, ISSN 2405-8440.
47. Zhang Z, Kang N, Zhou J, Li X, He L, Sui H. Novel Synthesis of Choline-Based Amino Acid Ionic Liquids and Their Applications for Separating Asphalt from Carbonate Rocks. *Nanomaterials*. 2019; 9(4):504.
48. H.Shekaari, M. Taghi Zafarani-Moattar, A.Shayanfar, M. Mokhtarpour, Effect of choline chloride/ethylene glycol or glycerol as deep eutectic solvents on the solubility and thermodynamic properties of acetaminophen, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 249, 2018, Pages 1222-1235.
49. Hou X-D, Liu Q-P, Smith TJ, Li N, Zong M-H (2013) Evaluation of Toxicity and Biodegradability of Cholinium Amino Acids Ionic Liquids. *PLoS ONE* 8(3): e59145.
50. Juneidi, I., Hayyan, M., & Hashim, M. A. (2015). *Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents*. *RSC Advances*, 5(102), 83636–83647.
51. Man Zhang, Xiaomeng Zhao, Siyang Tang, Kejing Wu, Binshen Wang, Yingying Liu, Yingming Zhu, Houfang Lu, Bin Liang, Structure–properties relationships of deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Experimental and computational study, *Journal of Molecular Structure*, Volume 1273, 2023, 134283, ISSN 0022-2860.
52. Madhur Babu Singh, Vaishnu S. Kumar, Mansi Chaudhary, Prashant Singh, A mini review on synthesis, properties and applications of deep eutectic solvents, *Journal of the Indian Chemical Society*, Volume 98, Issue 11, 2021, 100210, ISSN 0019-4522.
53. Dagmara Bajer, Aleksandra Burkowska-But, Innovative and environmentally safe composites based on starch modified with dialdehyde starch, caffeine, or ascorbic acid for applications in the food packaging industry, *Food Chemistry*, Volume 374, 2022, 131639, ISSN 0308-8146.

54. Gajardo-Parra, N. F., Cotroneo-Figueroa, V. P., Aravena, P., Vesovic, V., & Canales, R. I. (2020). *Viscosity of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents: Experiments and Modeling*. *Journal of Chemical & Engineering Data*. doi:10.1021/acs.jced.0c00715
55. OECD Revised Guidelines for Tests for Ready Biodegradability: Ready Biodegradability: Closed Bottle Test. Method 301 D.. OECD Chemical Group: Paris, France, 1993.
56. Ford, L., Harjani, J. R., Atefi, F., Garcia, M. T., Singer, R. D., & Scammells, P. J. (2010). *Further studies on the biodegradation of ionic liquids*. *Green Chemistry*, 12(10), 1783.
57. Niemczak, M., Kaczmarek, D. K., Klejdysz, T., Gwiazdowska, D., Marchwińska, K., & Pernak, J. (2018). *Ionic liquids derived from vitamin C as multifunctional active ingredients for sustainable stored-product management*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.

Παράρτημα - Φάσματα ^1H NMR

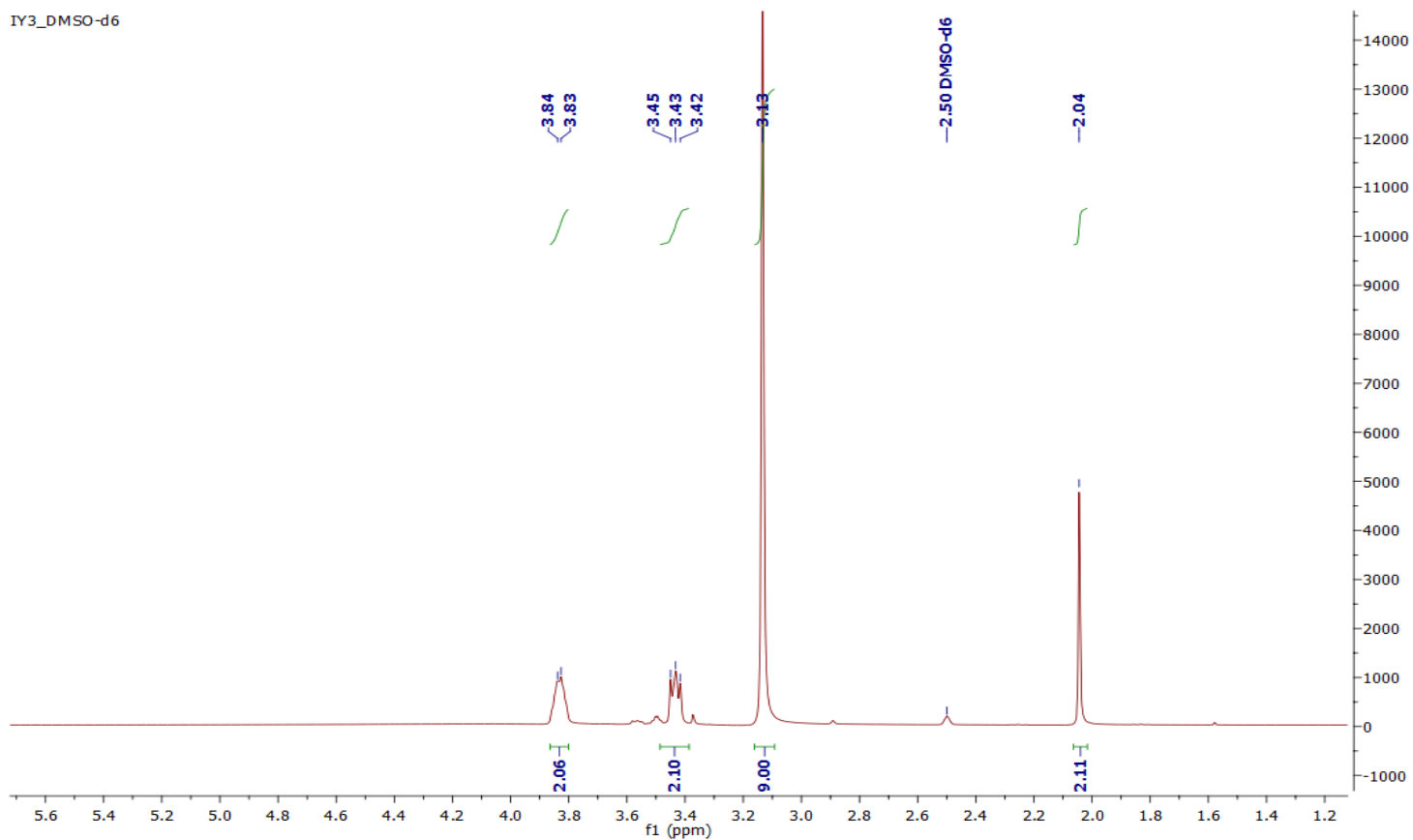


Εικόνα 16: Φάσμα ^1H NMR του οξαλικού 2-υδροξυ-*N,N,N*-τριμεθυλαμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d_6 .



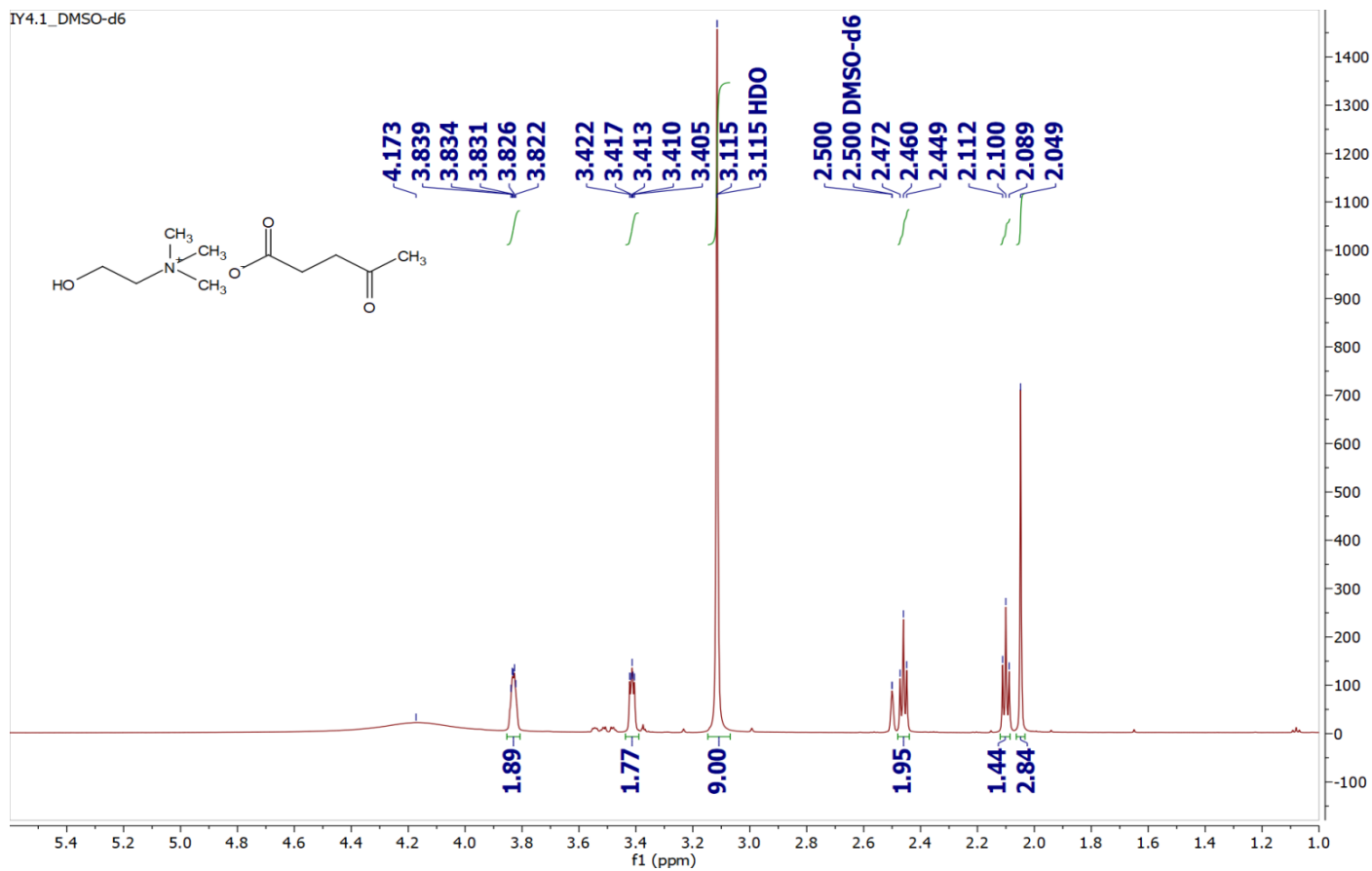
Εικόνα 15: Φάσμα ^1H NMR του μηλονικού 2-υδροξυ-*N,N,N*-τριμεθυλαμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d_6 .

IY3_DMSO-d6



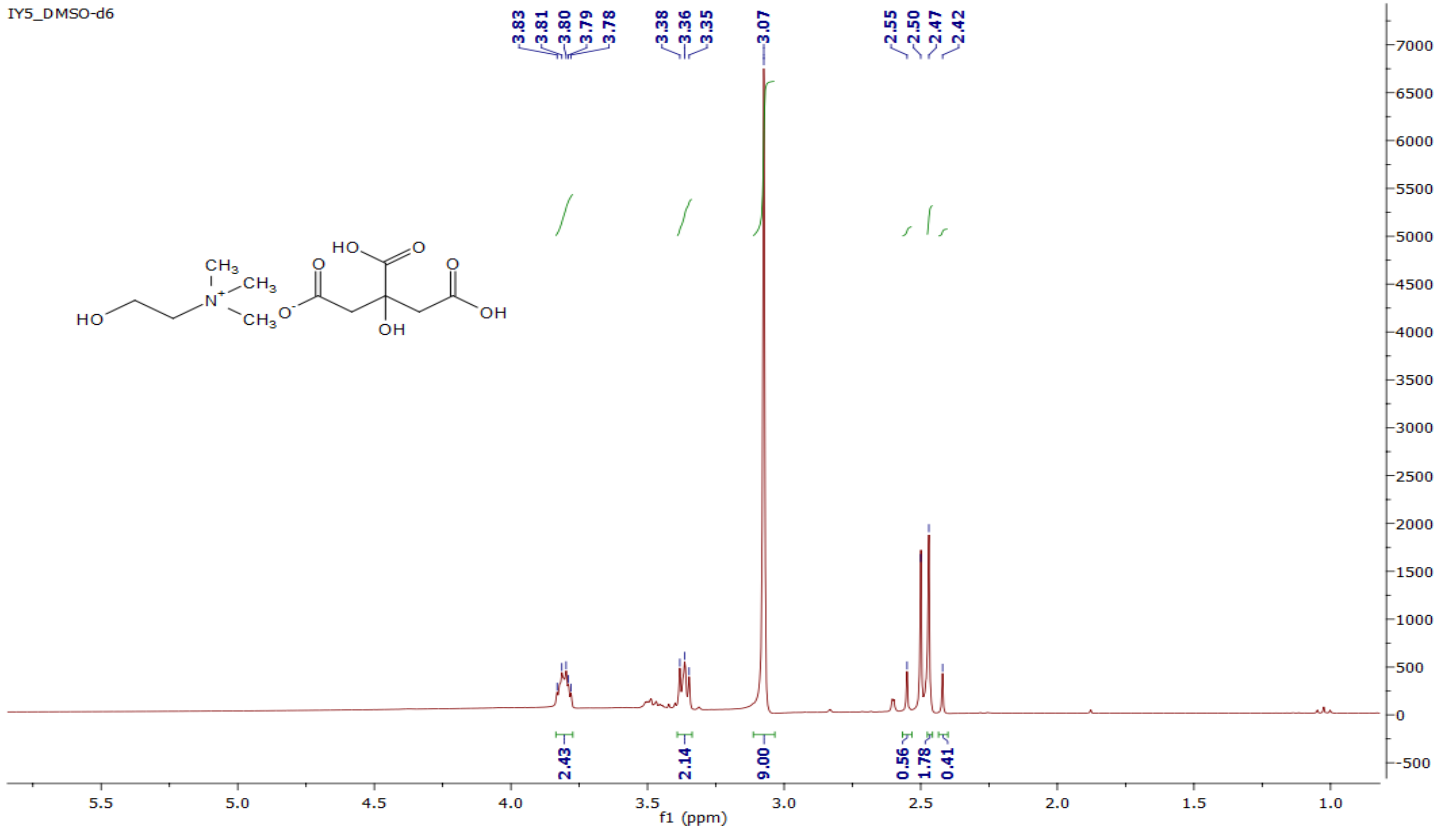
Εικόνα 17: Φάσμα ^1H NMR του ηλεκτρικού 2-υδροξυ- N,N,N -τριμεθυλαμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d_6 .

IY4.1_DMSO-d6



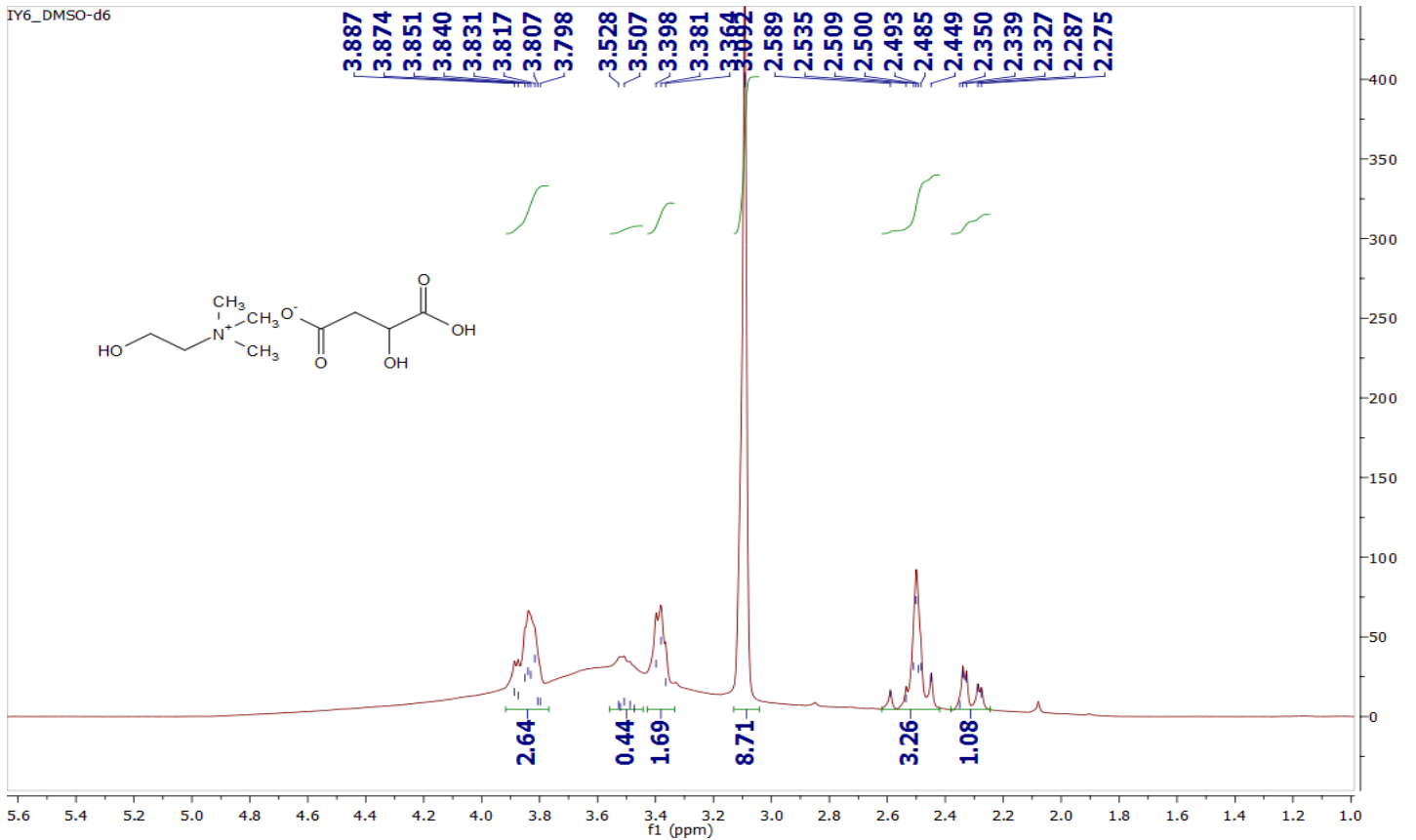
Εικόνα 18: Φάσμα ^1H NMR του λεβουλινικού 2-υδροξυ- N,N,N -τριμεθυλαμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d_6 .

IY5_DMSO-d6

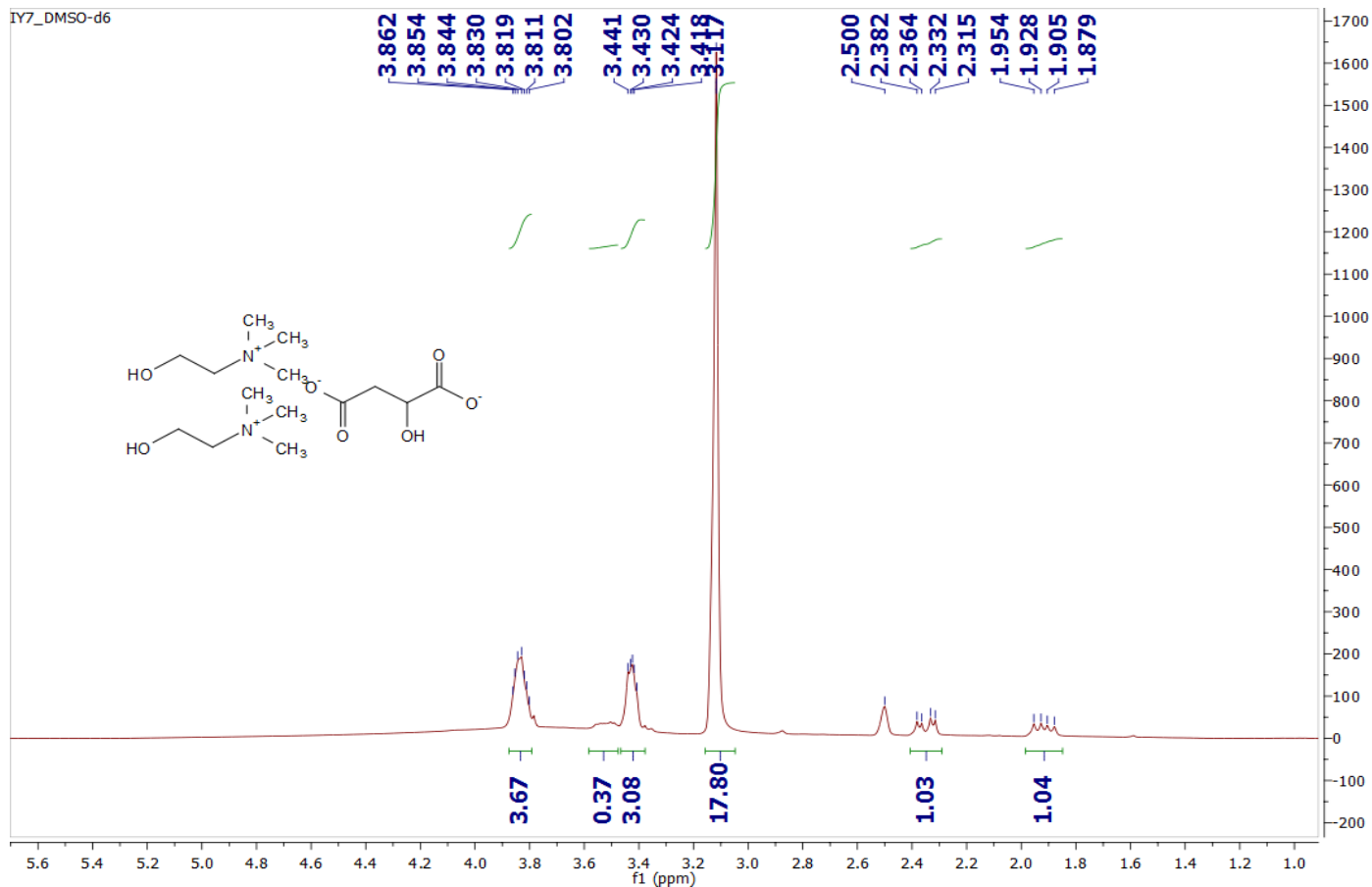


Εικόνα 19: Φάσμα ^1H NMR του κιτρικού 2-οδροξυ- N,N,N -τριμεθylaμμωνίου σε διαλύτη $\text{DMSO-}d_6$.

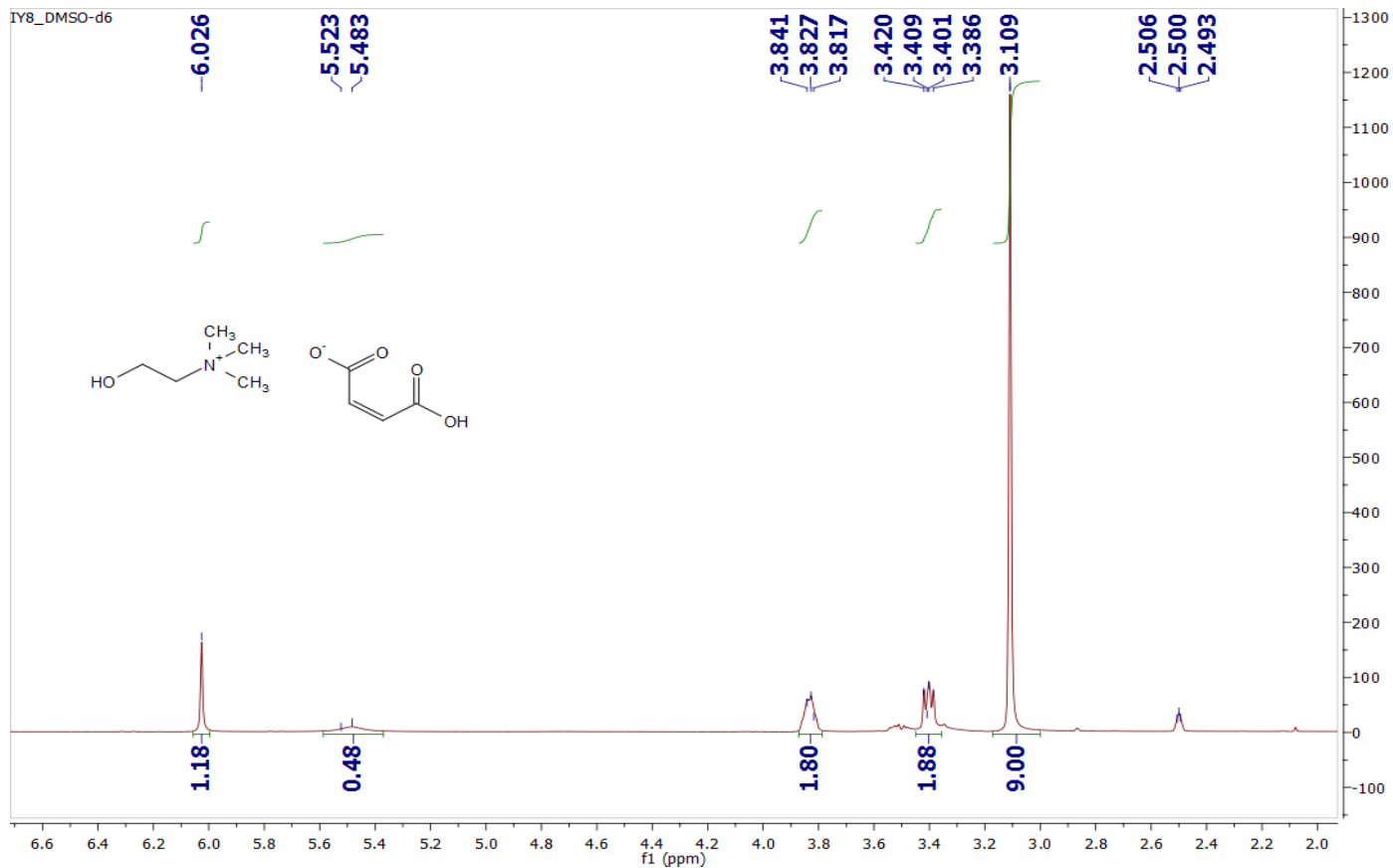
IY6_DMSO-d6



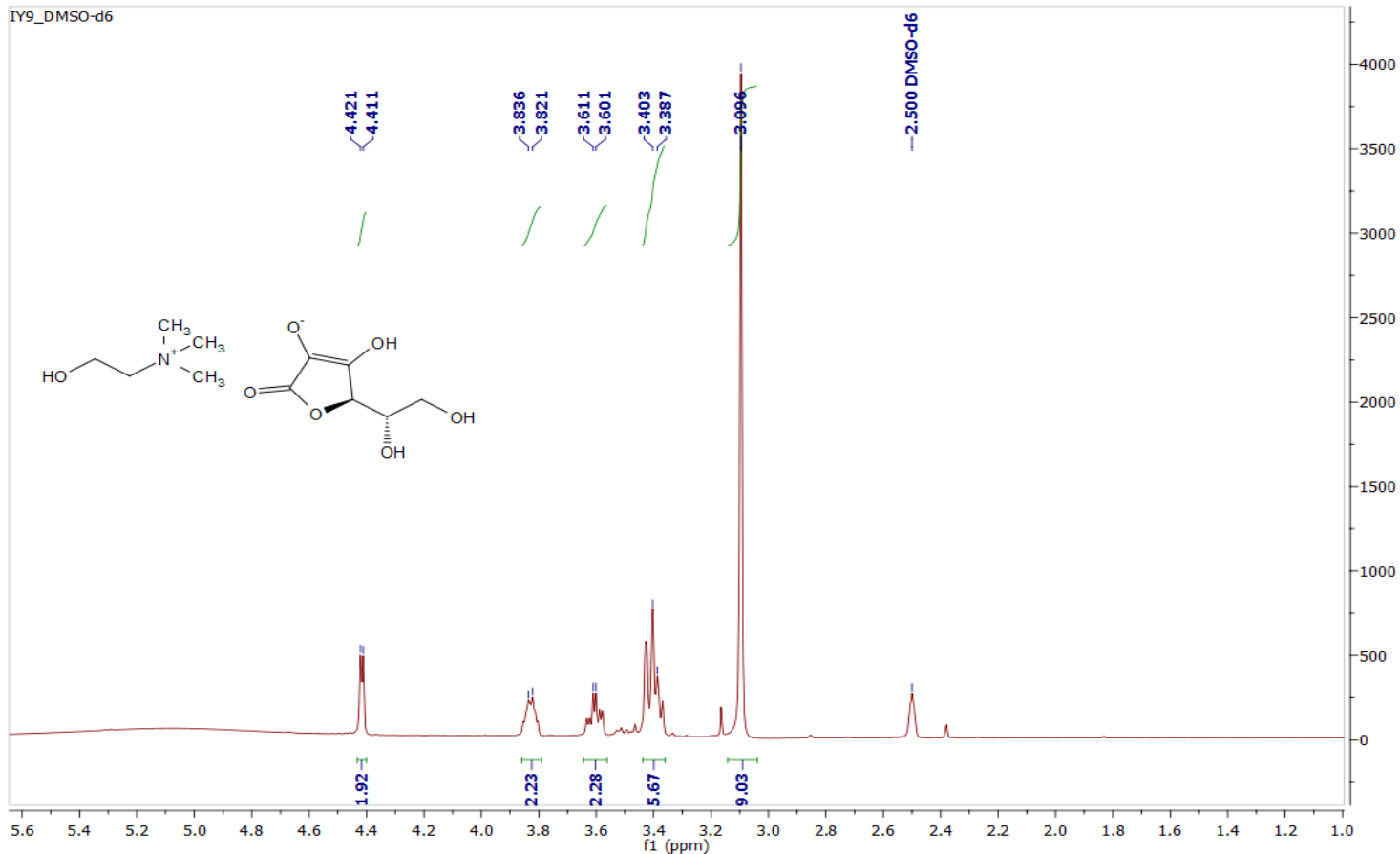
Εικόνα 20: Φάσμα ^1H NMR του μηλικού 2-οδροξυ- N,N,N -τριμεθylaμμωνίου σε διαλύτη $\text{DMSO-}d_6$.



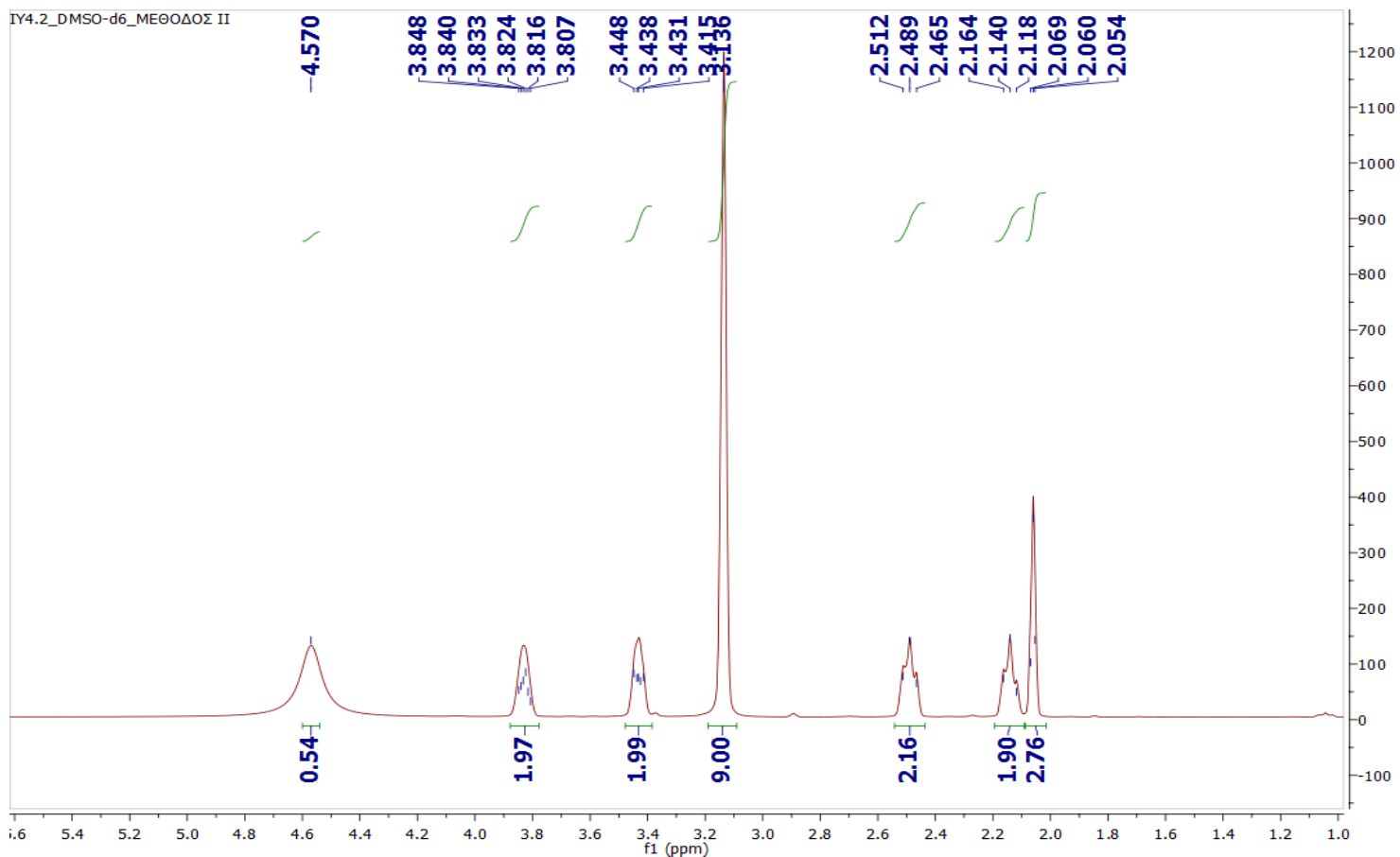
Εικόνα 21: Φάσμα ^1H NMR του μηλικού 2-υδροξυ-*N,N,N*-τριμεθylaμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d_6 .



Εικόνα 22: Φάσμα ^1H NMR του μηλγϊνικού 2-υδροξυ-*N,N,N*-τριμεθylaμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d_6 .

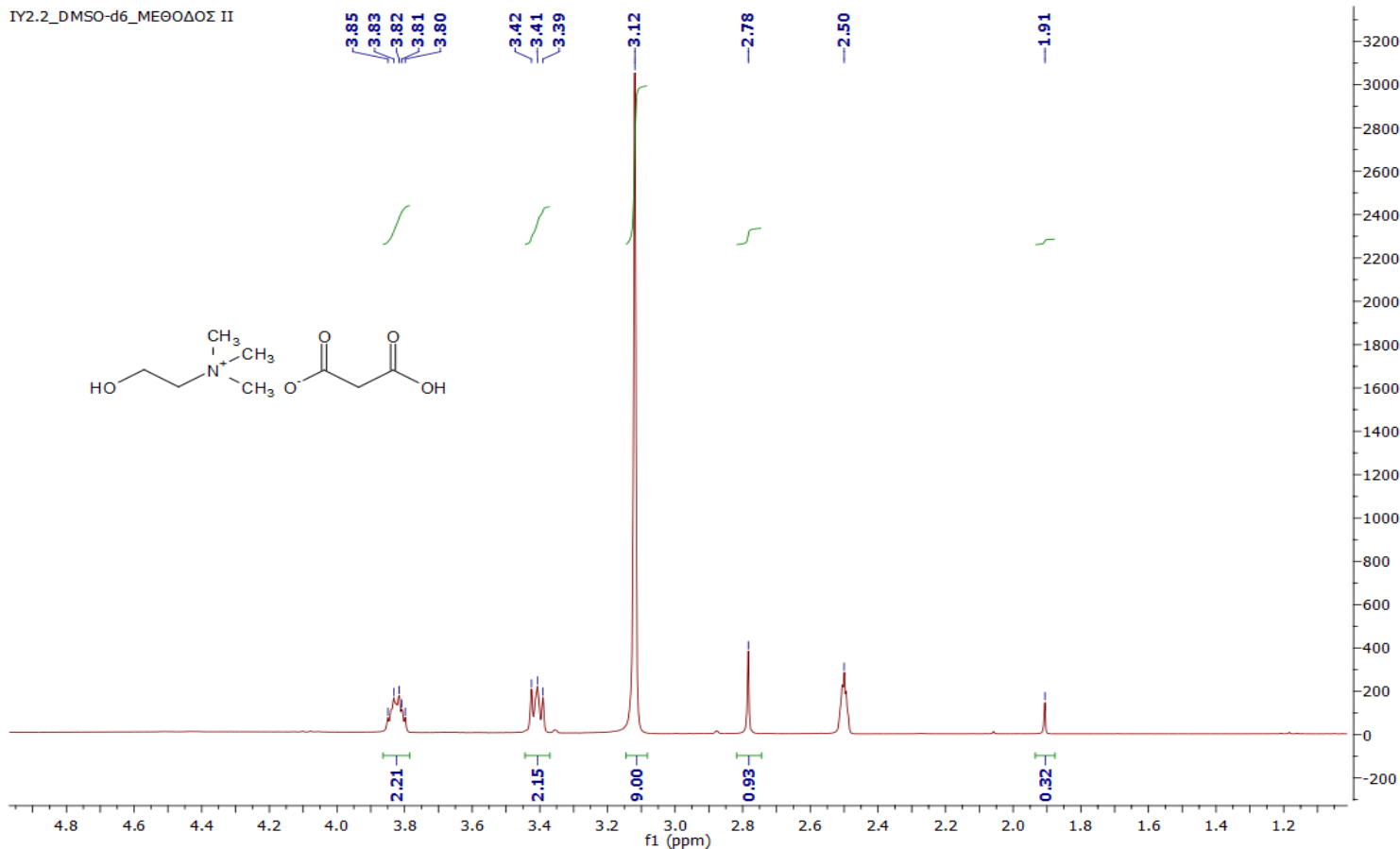


Εικόνα 23: Φάσμα ^1H NMR του ασκορβικού 2-υδροξυ-*N,N,N*-τριμεθυλαμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d_6 .



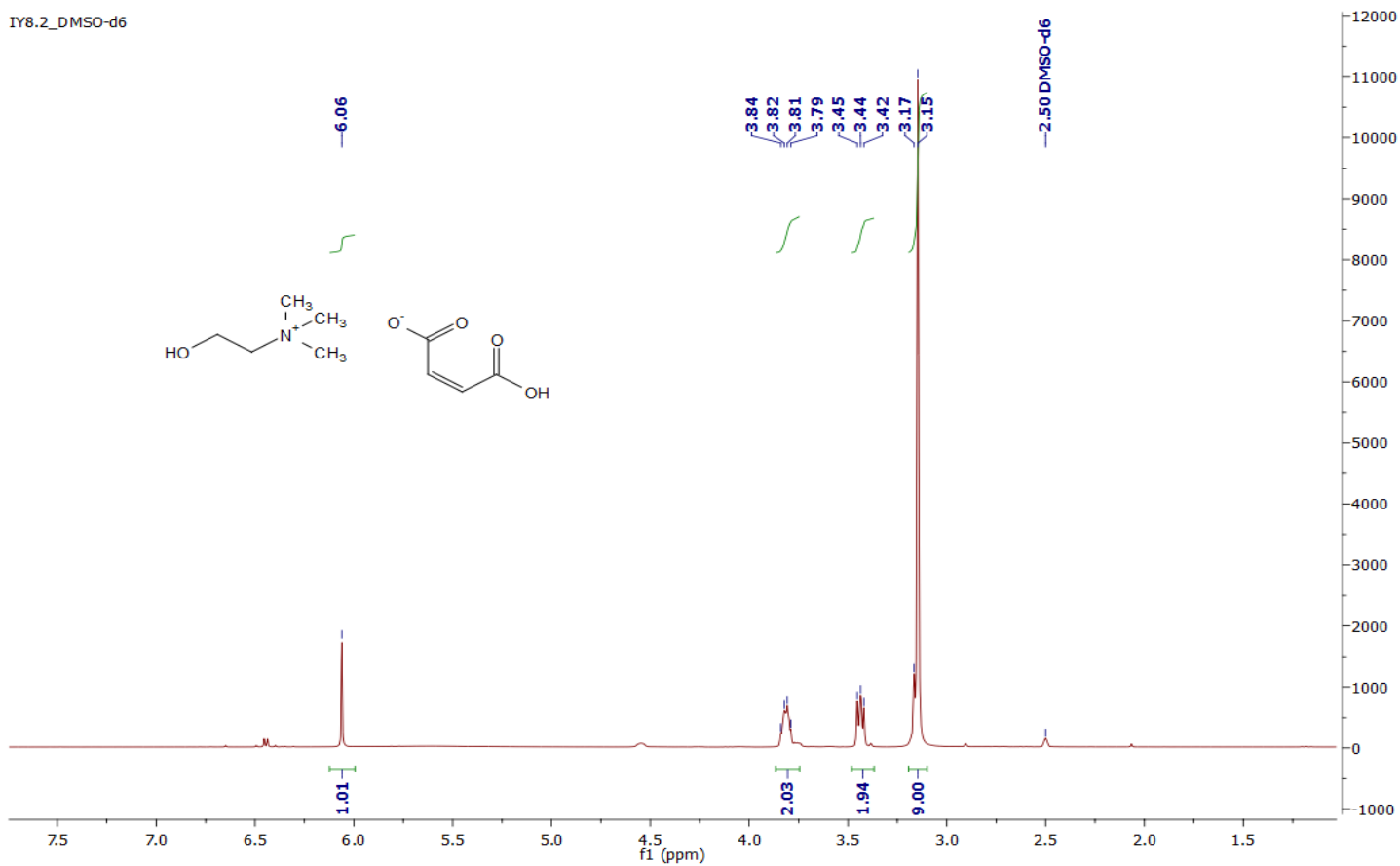
Εικόνα 24: Φάσμα ^1H NMR του λεβουσκικού 2-υδροξυ-*N,N,N*-τριμεθυλαμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d_6 που συντέθηκε με τη γενική μέθοδο σύνθεσης II.

IY2.2_DMSO-d6_MΕΘΟΔΟΣ II

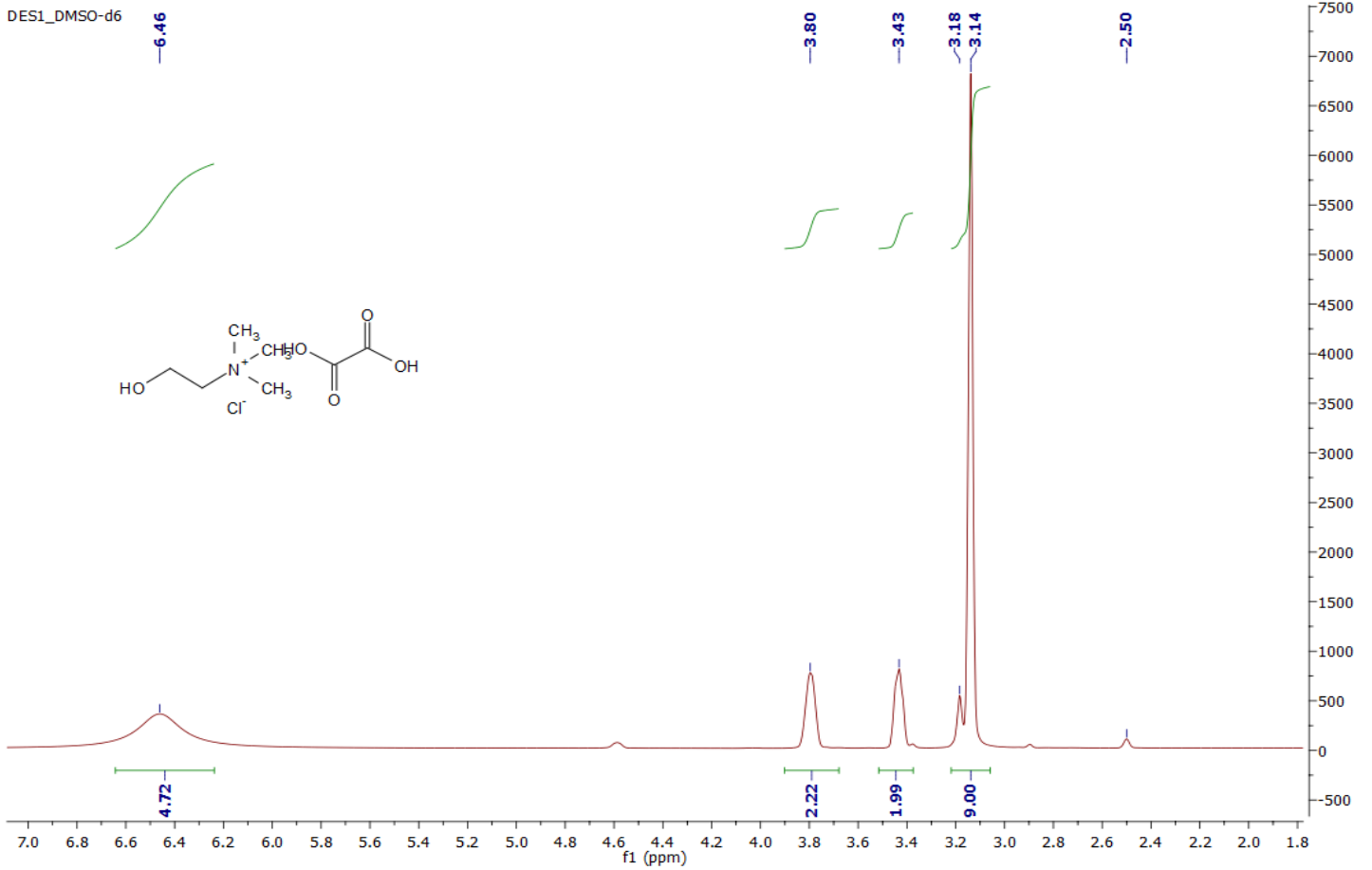


Εικόνα 25: Φάσμα ^1H NMR του μηλικού 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθylaμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d₆ που συντέθηκε με τη γενική μέθοδο σύνθεσης II.

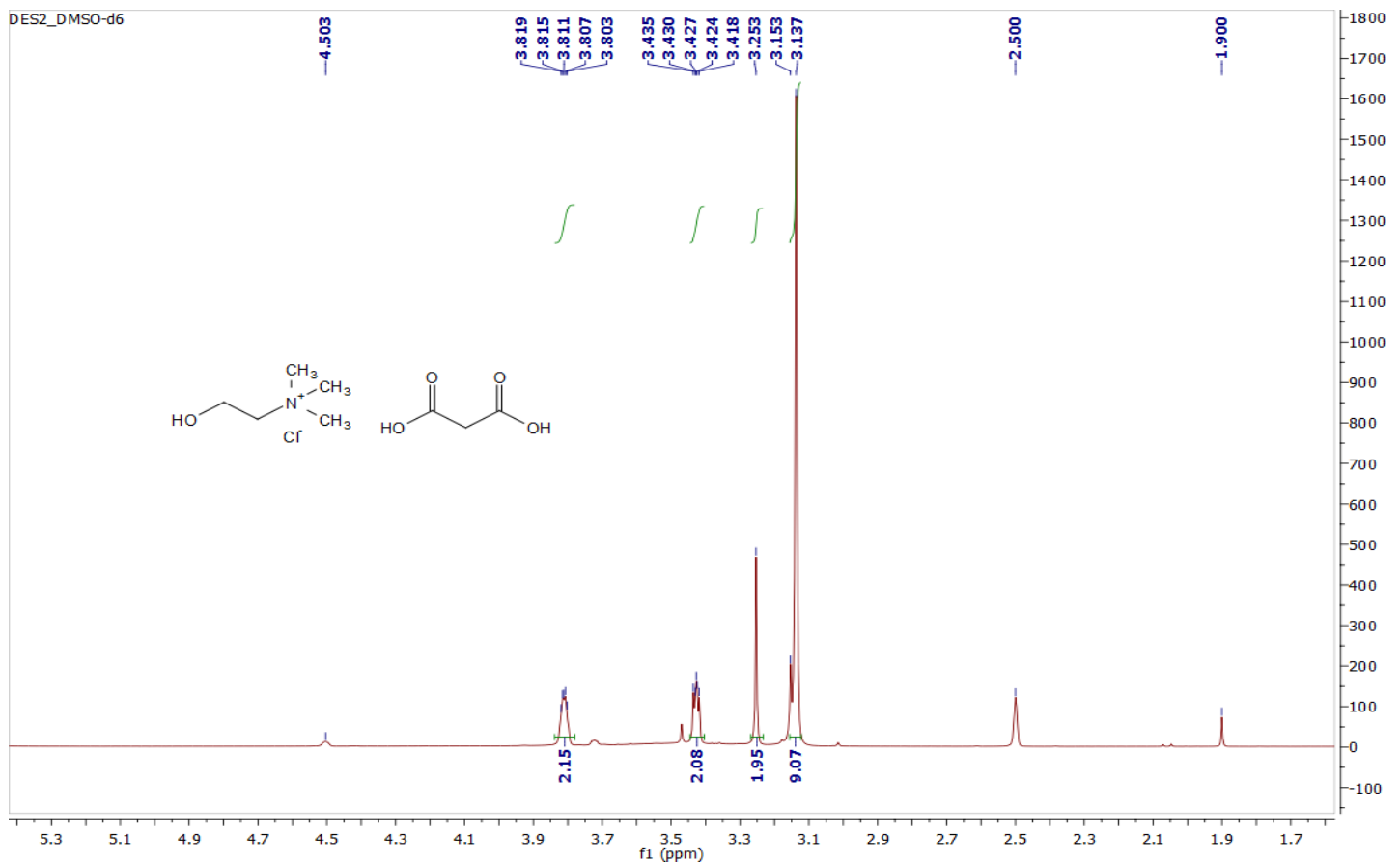
IY8.2_DMSO-d6



Εικόνα 26: Φάσμα ^1H NMR του μηλικού 2-υδροξυ-N,N,N-τριμεθylaμμωνίου σε διαλύτη DMSO-d₆ που συντέθηκε με τη γενική μέθοδο σύνθεσης II.

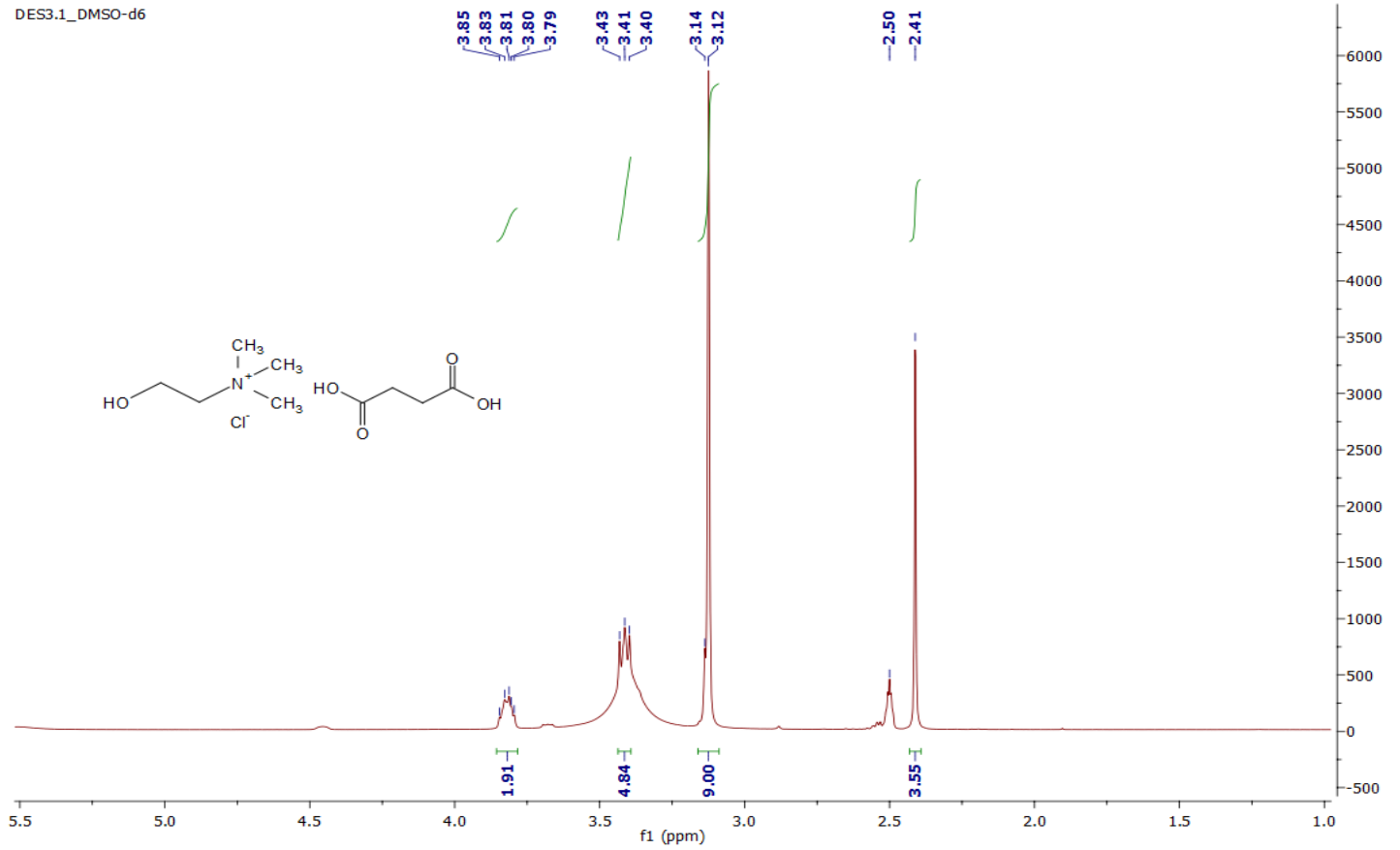


Εικόνα 27: Φάσμα ^1H NMR χλωριούχος χολίνη: οξαλικό οξύ (1:1) (DES_1) σε διαλύτη DMSO-d_6 .



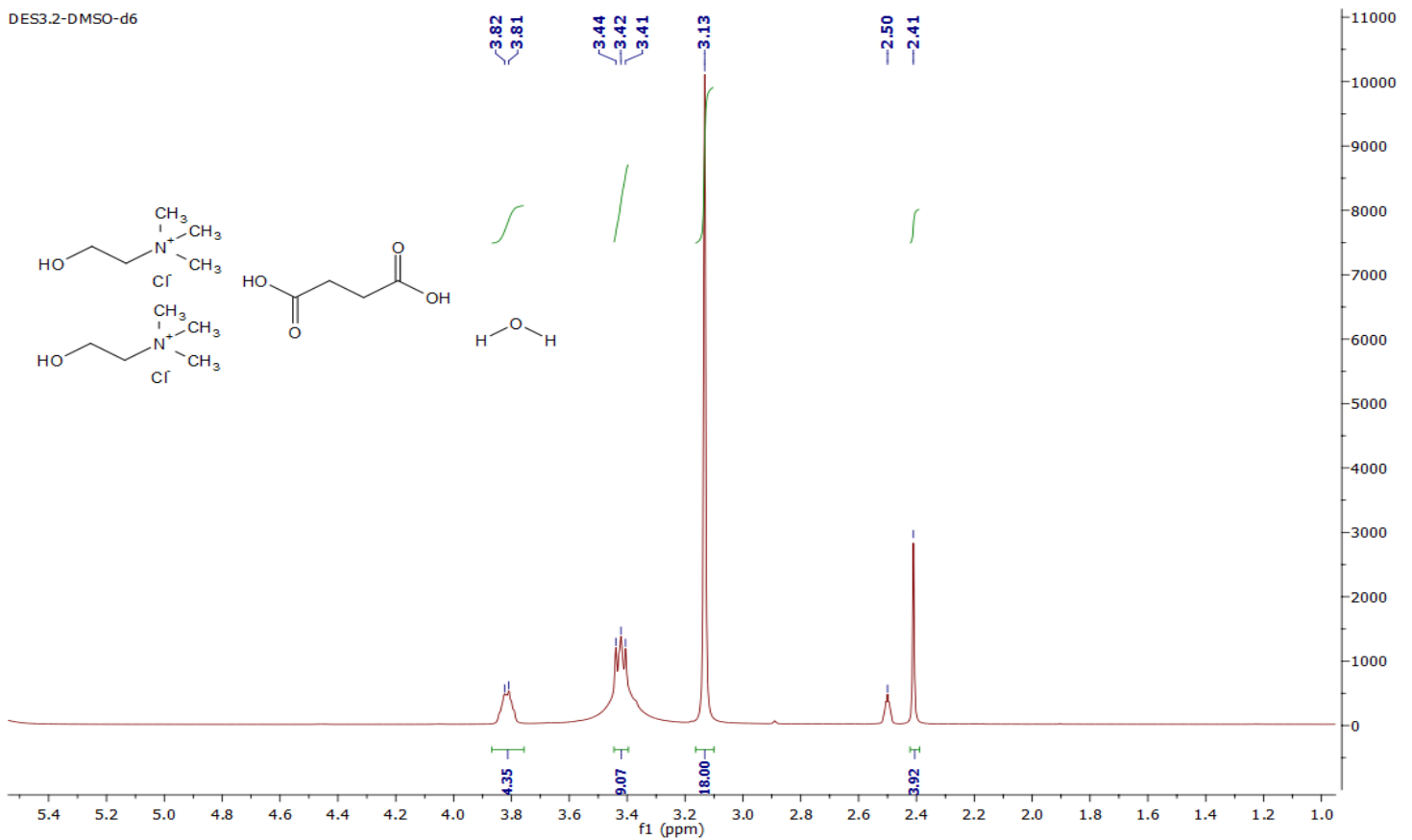
Εικόνα 28: Φάσμα ^1H NMR χλωριούχος χολίνη: μηλονικό οξύ (1:1) (DES_2) σε διαλύτη DMSO-d_6 .

DES3.1_DMSO-d6

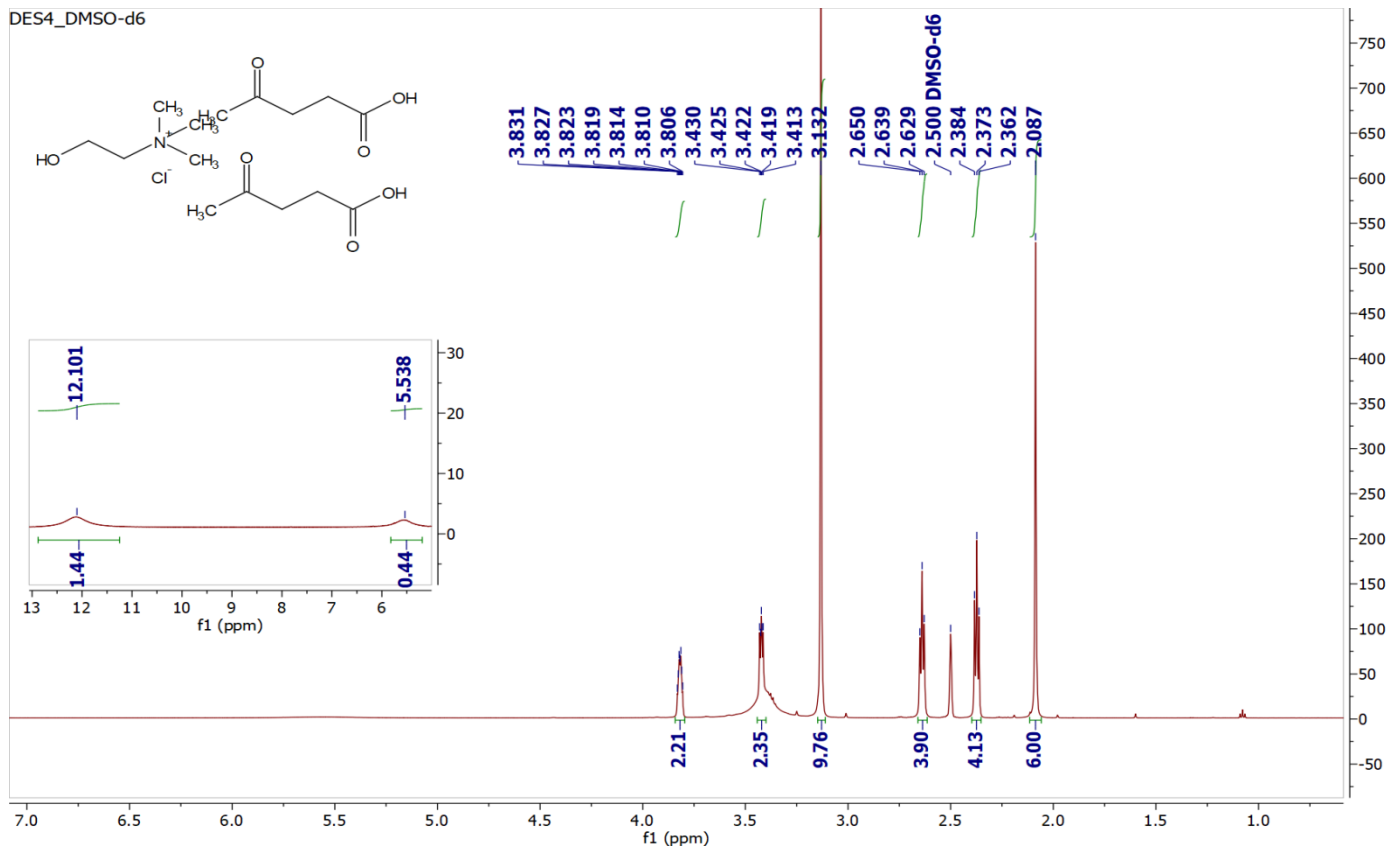


Εικόνα 29: Φάσμα ^1H NMR χλωριούχος χολίνη: ηλεκτρικό οξύ (1:1) ($\text{DES}_{3.1}$) σε διαλύτη DMSO-d_6 .

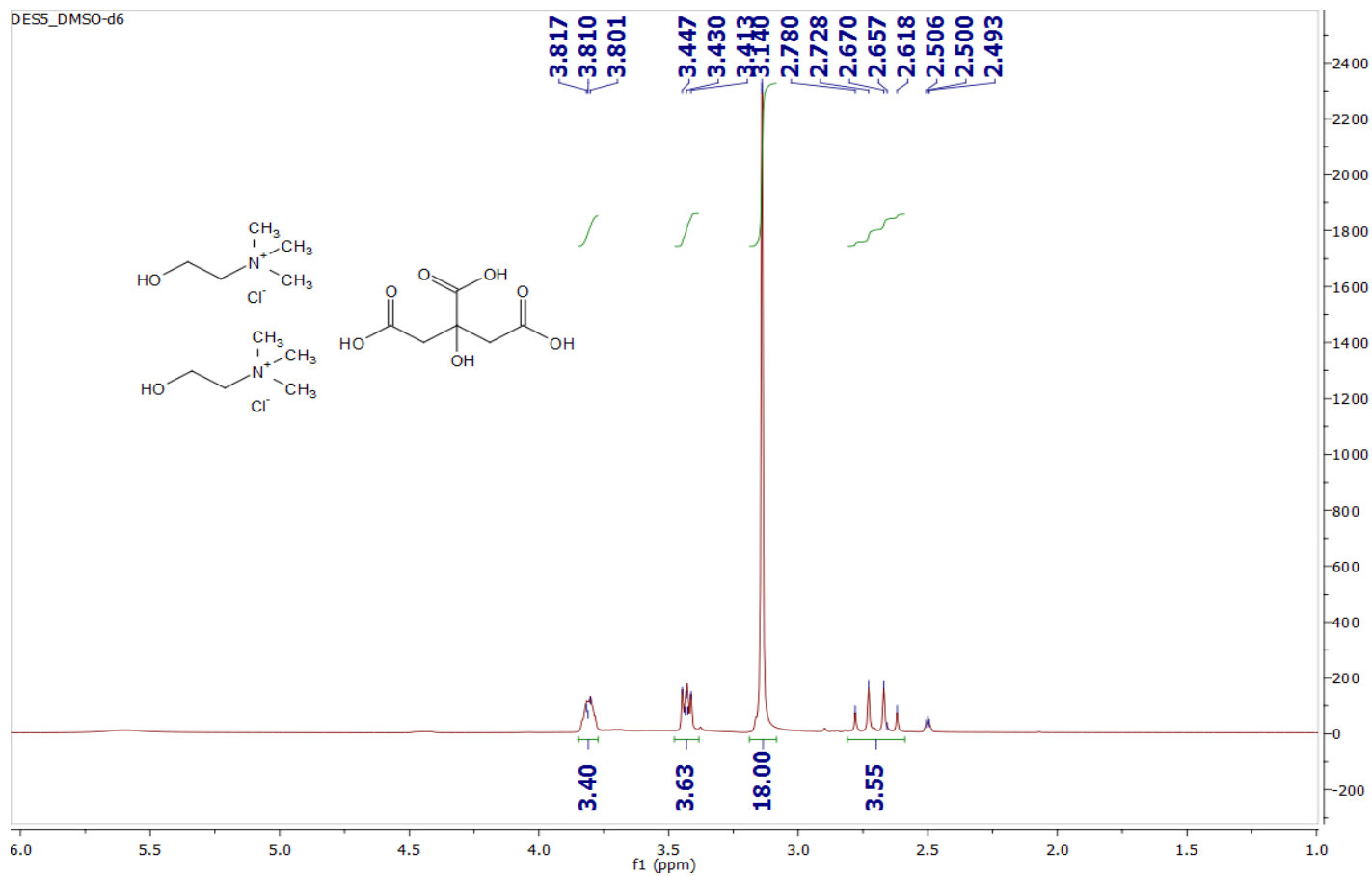
DES3.2-DMSO-d6



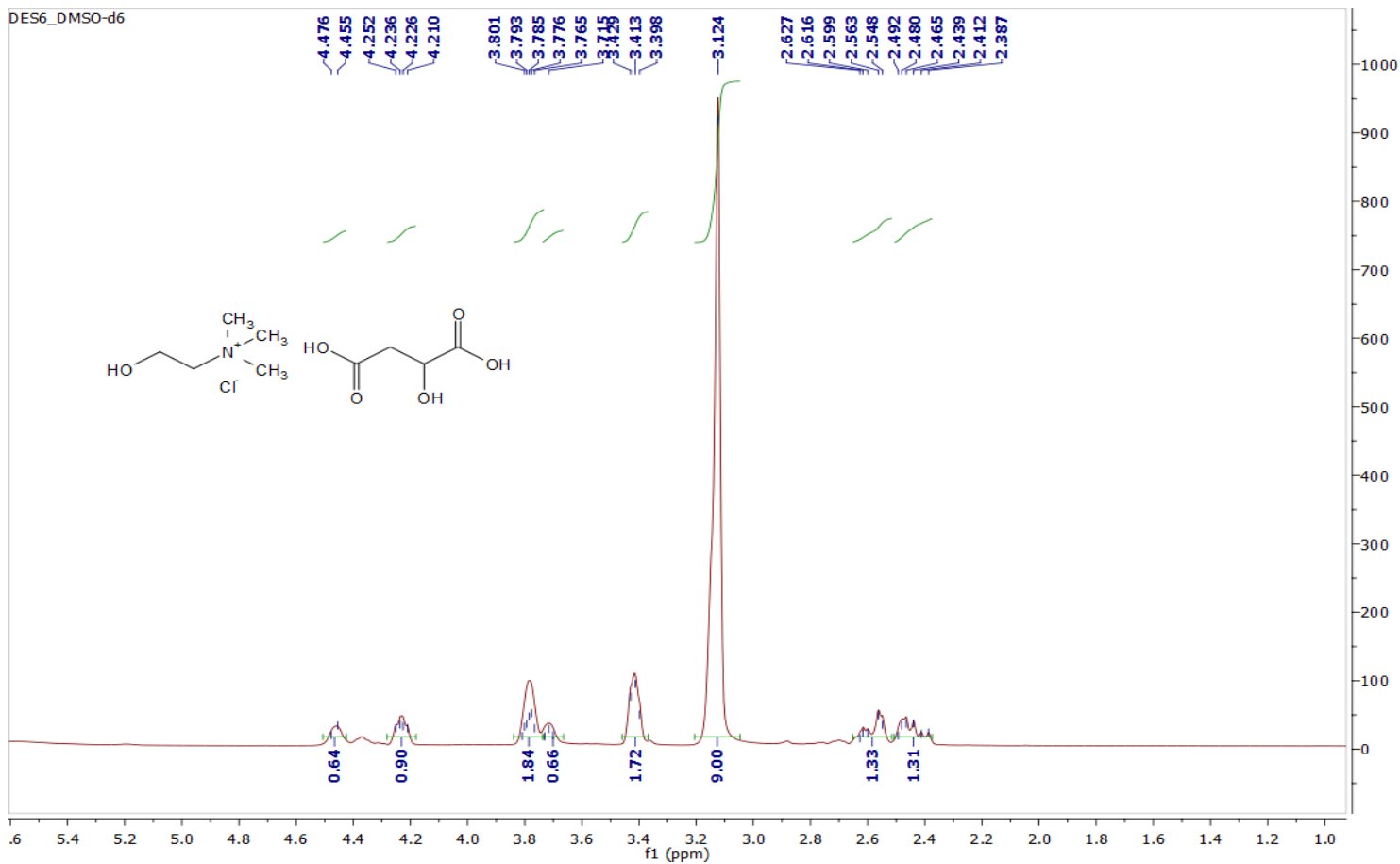
Εικόνα 30: Φάσμα ^1H NMR χλωριούχος χολίνη: ηλεκτρικό οξύ: νερό (2:1:0.5) ($\text{DES}_{3.2}$) σε διαλύτη DMSO-d_6 .



Εικόνα 32: Φάσμα ^1H NMR χλωριούχος χολίνη: λεβουλνικό οξύ (1:2) (DES_4) σε διαλύτη DMSO-d_6 .



Εικόνα 31: Φάσμα ^1H NMR χλωριούχος χολίνη: κιτρικό οξύ (2:1) (DES_5) σε διαλύτη DMSO-d_6 .



Εικόνα 33: Φάσμα ^1H NMR χλωριούχος χολίνη: μηλικό οξύ (1:1) (DES_6) σε διαλύτη DMSO-d_6 .

