



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Χημικών Επιστημών

Εργαστήριο Οργανικής Χημείας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σύνθεση και μελέτη ιοντικών υγρών ως διαλύτες σε οργανικές αντιδράσεις και έλεγχος της βιοαποικοδομησιμότητάς τους



Αλίκη Δούκα

Επιβλέπουσα:

Δρ. Αναστασία Δέτση

Επίκουρος Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ 2012

Στους γονείς μου,
Όλγα και Γρηγόρη
και στον Τάκη

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π). Η ανάθεση και επίβλεψη του θέματος έγινε από την Δρ. Αναστασία Δέτση, Επίκουρο Καθηγήτρια Ε.Μ.Π, ενώ στην τριμελή εξεταστική επιτροπή συμμετείχαν επίσης η Λέκτορας Ε.Μ.Π, Σταματίνα Βουγιούκα και ο Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π, Επαμεινώνδας Βουτσάς.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου και τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους με βοήθησαν, με καθοδήγησαν και συνέβαλαν στην περάτωση της παρούσας εργασίας.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα και θερμά, την επιβλέπουσα της εργασίας Δρ. Αναστασία Δέτση, Επίκουρο Καθηγήτρια Ε.Μ.Π, η οποία βρισκόταν κοντά μου σε κάθε στάδιο. Η αστείρευτη διάθεσή της να με καθοδηγήσει και να με βοηθήσει προσφέροντάς μου τις πολύτιμες επιστημονικές της γνώσεις και την προσωπική της στήριξη με έκαναν να αγαπήσω το θέμα της Διπλωματικής μου εργασίας και να δουλέψω μεθοδικά και αποτελεσματικά μέχρι την επιτυχή ολοκλήρωσή του. Αν την κούρασα σε κάποιες περιπτώσεις με το προσωπικό μου άγχος, ελπίζω να με συγχωρήσει. Η πορεία μου μέχρι το τέλος θα ήταν διαφορετική χωρίς την ανεκτίμητη συμβολή της.

Ευχαριστώ βαθύτατα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τη Λέκτορα Ε.Μ.Π, Σταματίνα Βουγιούκα και τον Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π, Επαμεινώνδα Βουτσά για την κριτική ανάγνωση του κειμένου, τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσαν και την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή της Διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά το Δρ. Αχιλλέα Παπαδόπουλο, για τη βοήθειά του στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Ε.Μ.Π και στο ζήτημα της βιοαποικοδομησιμότητας, καθώς και για την κριτική ανάγνωση της εργασίας και τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις του.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην Ανδρομάχη Τζάνη, υποψήφια διδάκτορα στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Ε.Μ.Π, που στάθηκε δίπλα μου σε κάθε μου βήμα. Συμπαράστατής μου στο κάθε πρόβλημα που προέκυπτε, έτοιμη ανά πάσα στιγμή να με βοηθήσει και να με ενθαρρύνει να συνεχίσω. Οι συμβουλές της, η αισιοδοξία και η προθυμία της, καθώς και η έμπρακτη βοήθειά της ήταν πολύτιμα και την ξεχωρίζουν για μένα ως ανεκτίμητη συνεργάτη.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Καθ. Μ. Λοϊζίδου, η οποία μας έδωσε τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε τις εγκαταστάσεις και τα όργανα του εργαστηρίου Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π για τη διεξαγωγή των πειραμάτων που αφορούσαν στη βιοαποικοδομησιμότητα, και τη Δρα Τ. Κοσανονίς, για την έμπρακτη συμβολή της στην ολοκλήρωση των πειραμάτων βιοαποικοδομησιμότητας.

Ευχαριστώ θα ήθελα να πω επίσης στη Μαρίνα Ρουσσάκη και στη Κυριακή Κούτουλα, υποψήφιες διδάκτορες στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Ε.Μ.Π, που πρόσφεραν πάντα με μεγάλη προθυμία τη βοήθεια και τις συμβουλές τους.

Ευχαριστώ επίσης την κα Ζαμπία Κατσανεβάκη, ΕΕΔΙΠ στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Ε.Μ.Π για τη βοήθειά της κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που με βοήθησε και με στήριξε μέχρι τώρα σε κάθε μου βήμα, καθώς και τον Παναγιώτη Κολέτσο για τη συνεχή συμπαράσταση και υποστήριξή του, αλλά και για την πολύτιμη συμβολή του στην επιμέλεια και διαμόρφωση της διπλωματικής αυτής εργασίας.

Πίνακας Περιεχομένων

	ΣΕΛΙΔΑ
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	xi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xiii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xv
ABSTRACT	xix
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	xxiii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	1
1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ	3
1.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	5
1.3. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	8
1.4. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ	13
1.5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ	18
1.6. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΙΣΜΟΙ – ΑΜΦΙΣΒΗΤΗΣΕΙΣ ΤΟΥ “ΠΡΑΣΙΝΟΥ”	
ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	20
1.6.1. ΖΗΤΗΜΑ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ/ΤΟΞΙ- ΚΟΤΗΤΑΣ/ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ	22
1.6.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ	23
1.6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	29
2.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ (ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ) ΕΠΙΠΕΔΟ	31
2.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ/ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΝΟΕVENAGEL- MICHAEL	47
3.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	55
3.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΝΟΕVENAGEL ΜΕΤΑΞΥ ΤΗΣ 4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΚΑΙ 3,4-ΔΙΜΕΘΟΞΥ-BENZΑΛΔΕΥΔΗΣ	58

3.2.1. Μελέτη της δυνατότητας εφαρμογής της αντίδρασης με χρήση <i>διαφορετικών αλδεύδων</i>	66
3.2.2. Ταυτοποίηση της δομής των νέων δικουμαρινών με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)	69
3.3. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	71
3.4. ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	77
4.1. ΟΡΓΑΝΑ – ΣΥΣΚΕΥΕΣ	79
4.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	80
4.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΙΚΟΥΜΑΡΙΝΩΝ	81
4.4. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	85
4.5. ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑ- ΣΜΑΤΑ	93
5.1. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΩΣ ‘ΕΙΔΙΚΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΗΣ’ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ DOMINO KNOEVENAGEL-MICHAEL	95
5.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	100
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	105
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	113
Φάσματα NMR	113

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ		ΣΕΛΙΔΑ
ΣΧΗΜΑ 1.1	ΤΑ ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΚΑΙ ΑΝΙΟΝΤΑ ΠΟΥ ΑΝΑΦΕΡΟΝΤΑΙ ΣΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	14
ΣΧΗΜΑ 1.2	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	14
ΣΧΗΜΑ 1.3	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΗΣ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑΣ (SPS).	16
ΣΧΗΜΑ 1.4	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΜΙΝΟΞΕΑ	18
ΣΧΗΜΑ 1.5	ΤΡΟΠΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ (ΜΕΘΟΔΟΣ Α) ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΑΝΙΟΝΤΟΣ (ΜΕΘΟΔΟΣ Β) ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΒΑΣΗΣ ΜΕ ΟΞΕΑ ΚΑΤΑ BRONSTED (ΜΕΘΟΔΟΣ Γ) ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΑΛΚΥΛΙΩΣΗ ΑΛΚΥΛΙΜΙΔΑΖΟΛΙΟΥ (ΜΕΘΟΔΟΣ Δ) ΑΝΘΡΑΚΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	18
ΣΧΗΜΑ 2.1	ΟΞΕΙΔΩΣΗ	32
ΣΧΗΜΑ 2.2	ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ	32
ΣΧΗΜΑ 2.3	ΥΔΡΟΔΙΜΕΡΙΣΜΟΣ	33
ΣΧΗΜΑ 2.4	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ HECK	33
ΣΧΗΜΑ 2.5	ΜΕΤΑΘΕΣΗ ΜΕ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ	34
ΣΧΗΜΑ 2.6	ΣΥΖΕΥΞΗ SUZUKI	34
ΣΧΗΜΑ 2.7	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ DIELS-ALDER	35
ΣΧΗΜΑ 2.8	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FRIEDEL CRAFTS	35
ΣΧΗΜΑ 2.9	ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ	36
ΣΧΗΜΑ 2.10	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΜΕ ΚΥΑΝΙΟ	36
ΣΧΗΜΑ 2.11	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FISHER-INDOLE	37
ΣΧΗΜΑ 2.12	ENZYMΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΒΙΟ-ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ	37

ΣΧΗΜΑ 2.13	Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΒΑΣΙΛ	38
ΣΧΗΜΑ 2.14	ΥΔΡΟΠΥΡΙΤΙΛΙΩΣΗ	40
ΣΧΗΜΑ 2.15	ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΔΡΟΠΥΡΙΤΙΛΙΩΣΗΣ	40
ΣΧΗΜΑ 2.16	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ	41
ΣΧΗΜΑ 2.17	ΒΕΛΤΙΩΜΕΝΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ	42
ΣΧΗΜΑ 2.18	ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΦΑΙΡΕΣΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΚΟΝΗΣ ΑΠΟ ΜΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΜΕ ΒΟΥΡΤΣΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΕΣ ΜΕ ΑΓΩΓΙΜΕΣ ΤΑΙΝΙΕΣ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ, ΠΟΥ ΕΦΑΡΜΟΖΕΤΑΙ ΜΕ ΣΠΡΕΪ ΑΠΟ ΑΚΡΟΦΥΣΙΟ	42
ΣΧΗΜΑ 2.19	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	45
ΣΧΗΜΑ 3.1	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΚΕΤΟΝΗΣ (1) ΜΕ ΜΗΛΟΝΙΚΟ ΕΣΤΕΡΑ (2) ΠΡΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΚΝΟΕVENAGEL (3), ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΓΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ α,β -ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (3), (4)	49
ΣΧΗΜΑ 3.2	ΚΕΝΤΡΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΝΟΕVENAGEL	50
ΣΧΗΜΑ 3.3	ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΗΣ ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΔΙ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ	52
ΣΧΗΜΑ 3.4	ΓΕΝΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ	55
ΣΧΗΜΑ 3.5	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ-ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΕ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ	58
ΣΧΗΜΑ 3.6	ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ DOMINO ΚΝΟΕVENAGEL-MICHAEL ΓΙΑ ΤΙΣ ΑΛΛΕΨΔΕΣ 2b , 2c , 2d	67
ΣΧΗΜΑ 3.7	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΥ ΔΙΕΠΟΥΝ ΤΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ	74

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ		ΣΕΛΙΔΑ
ΕΙΚΟΝΑ 1.1	ΜΕΡΙΚΑ ΕΥΡΕΩΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	3
ΕΙΚΟΝΑ 1.2	PAUL WALDEN, Ο «ΕΦΕΥΡΕΤΗΣ» ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	8
ΕΙΚΟΝΑ 1.3	ΤΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ Ν-ΒΟΥΤΥΛΟΠΥΡΙΔΙΝΙΚΟ ΚΑΙ 1-ΑΙΘΥΛΟ-3-ΜΕΘΥΛΙΜΙΔΑΖΟΛΙΚΟ.	11
ΕΙΚΟΝΑ 3.1	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΜΥΡΜΗΚΙΚΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟΥ (DMSO- d_6 , 300MHz).	56
ΕΙΚΟΝΑ 3.2	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΜΥΡΜΗΚΙΚΟΥ 2-ΥΔΡΟΞΥΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟΥ (DMSO- d_6 , 75MHz)	57
ΕΙΚΟΝΑ 3.3	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ 4a (DMSO- d_6 , 300MHz)	70
ΕΙΚΟΝΑ 3.4	ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ (I) ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ 4a , ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΔΙΑΚΡΙΝΕΤΑΙ Ο ΔΕΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (ΕΠΙΠΕΔΗ ΚΑΙ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ).	70

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

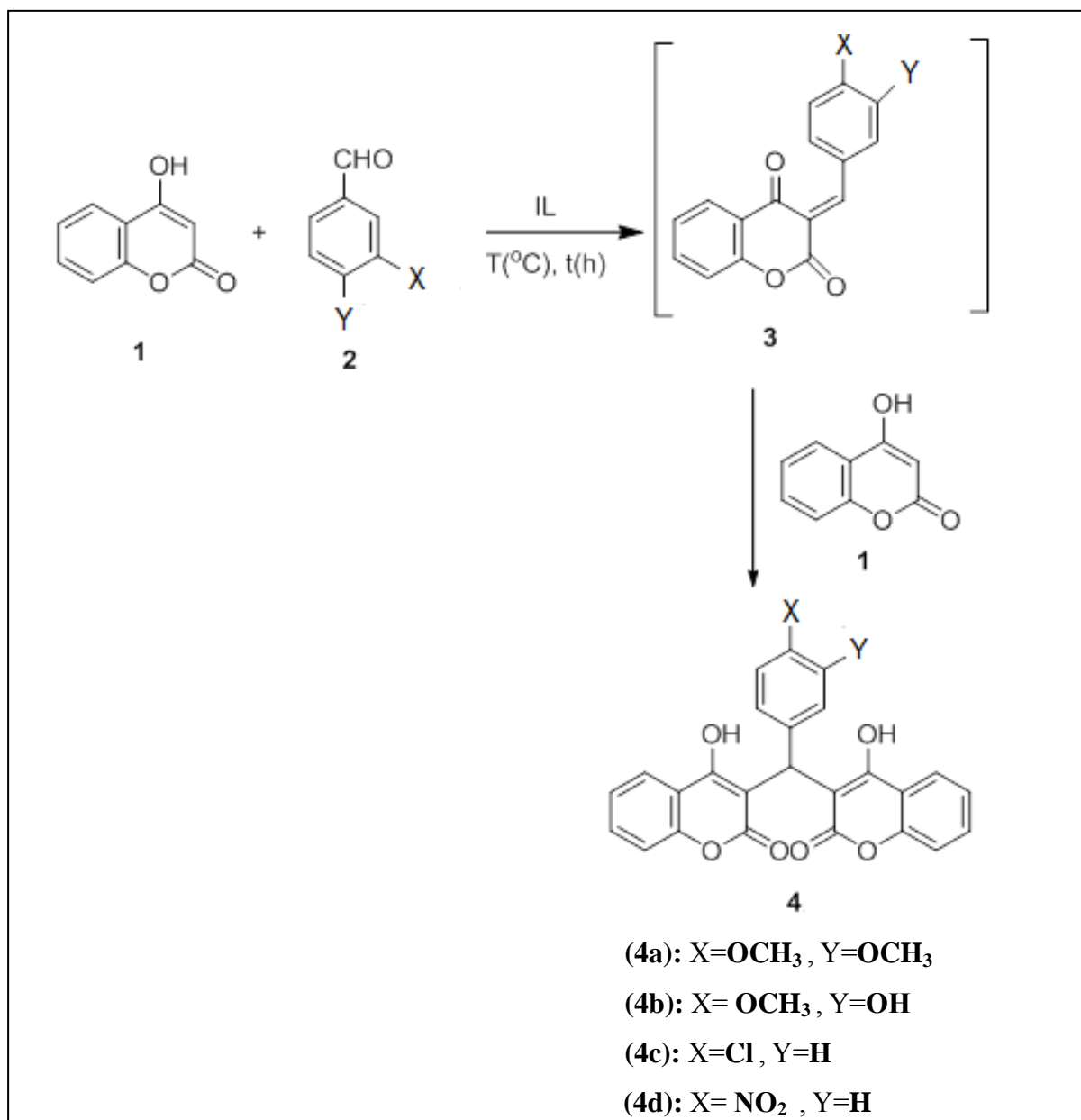
ΠΙΝΑΚΑΣ		ΣΕΛΙΔΑ
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1	ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ-ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.	6
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1	ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ: ‘4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗ ΚΑΙ 3,4-ΔΙΜΕΘΟΞΥ-BENΖΑΛΔΕΨΔΗ’	60
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΝΟΕVENAGEL ΜΕΤΑΞΥ 4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΒΑΝΙΛΛΙΝΗΣ	67
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΝΟΕVENAGEL ΜΕΤΑΞΥ 4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΚΑΙ 4-ΧΛΩΡΟΒΕΝΖΑΛΔΕΨΔΗ	68
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΝΟΕVENAGEL ΜΕΤΑΞΥ 4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΚΑΙ 4-NITΡΟΒΕΝΖΑΛΔΕΨΔΗΣ	69
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5	ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΟΥ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ 4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΚΑΙ 3,4-ΔΙΜΕΘΟΞΥ-BENΖΑΛΔΕΨΔΗΣ	72
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6	ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΟΥ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ 4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΒΑΝΙΛΛΙΝΗΣ	72
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1	ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΣΕ (4a) ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΕ ΚΑΘΕ ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟ ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ	82
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2	ΣΥΝΟΠΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΔΟΣΕΩΝ, ΧΡΟΝΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΩΝ ΤΗΞΗΣ (Σ.Τ) ΚΑΘΕ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΜΕ ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ ΤΟ ΜΥΡΜΗΚΙΚΟ 2-ΥΔΡΟΞΥΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ	84
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3	ΛΟΓΟΙ ΑΡΑΙΩΣΗΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΑΝΑΜΕΝΟΜΕΝΗ ΤΙΜΗ BOD	87
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ	89
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5	ΠΟΣΟΣΤΑ (%) ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	90
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΤΙΣ 15 ΜΕΡΕΣ ΕΠΩΑΣΗΣ	91
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1	ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΤΕΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	98

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2.	ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΤΩΝ ΤΙΜΩΝ COD & ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΩΝ BOD	103
--------------	---	-----

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη μιας νέας κατηγορίας διαλυτών με «πράσινο» χαρακτήρα, τα *Ιοντικά Υγρά*. Τα ιοντικά υγρά υπερτερούν έναντι των συμβατικών διαλυτών και διαθέτουν πιο «πράσινη» συμπεριφορά, καθώς έχουν μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών υγρής κατάστασης και χαρακτηρίζονται από αμελητέα τάση ατμών, γεγονός που συνεπάγεται ότι δεν εκπέμπουν πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs), βλάπτοντας το περιβάλλον. Επιπρόσθετα παρουσιάζουν και αξιόλογα ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας, ανάκτησης και ανακύκλωσης-επαναχρησιμοποίησης.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση δύο (2) ιοντικών υγρών με αντιδράσεις εξουδετέρωσης μεταξύ της αιθανολαμίνης και διαφορετικών καρβοξυλικών οξέων (μυρμηκικό και οξικό). Εν συνεχεία, εξετάστηκε η εφαρμογή αυτών των ιοντικών υγρών ως διαλύτες σε οργανικές αντιδράσεις για αντικατάσταση των συμβατικών διαλυτών. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η αντίδραση ντόμινο Knoevenagel-Michael μεταξύ της 4-υδροξυκουμαρίνης (**1**) και αρωματικών αλδεϋδών (**2a,2b,2c,2d**), με στόχο τη σύνθεση δικουμαρινών, όπως παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα:



Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης, αναπτύχθηκαν εναλλακτικές πειραματικές σειρές, σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, χρόνου αντίδρασης, αναλογίας αντιδρώντων και τρόπου επεξεργασίας και καθαρισμού, έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης των αντιδράσεων. Με αυτό τον τρόπο, επιτεύχθηκε η παραγωγή δικουμαρινών, οι οποίες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις με σημαντικές φαρμακευτικές ιδιότητες σε εξαιρετική απόδοση και ικανοποιητική καθαρότητα, ενώ εξετάστηκε και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης/ανακύκλωσης των ιοντικών υγρών που συμμετείχαν ως διαλύτες .

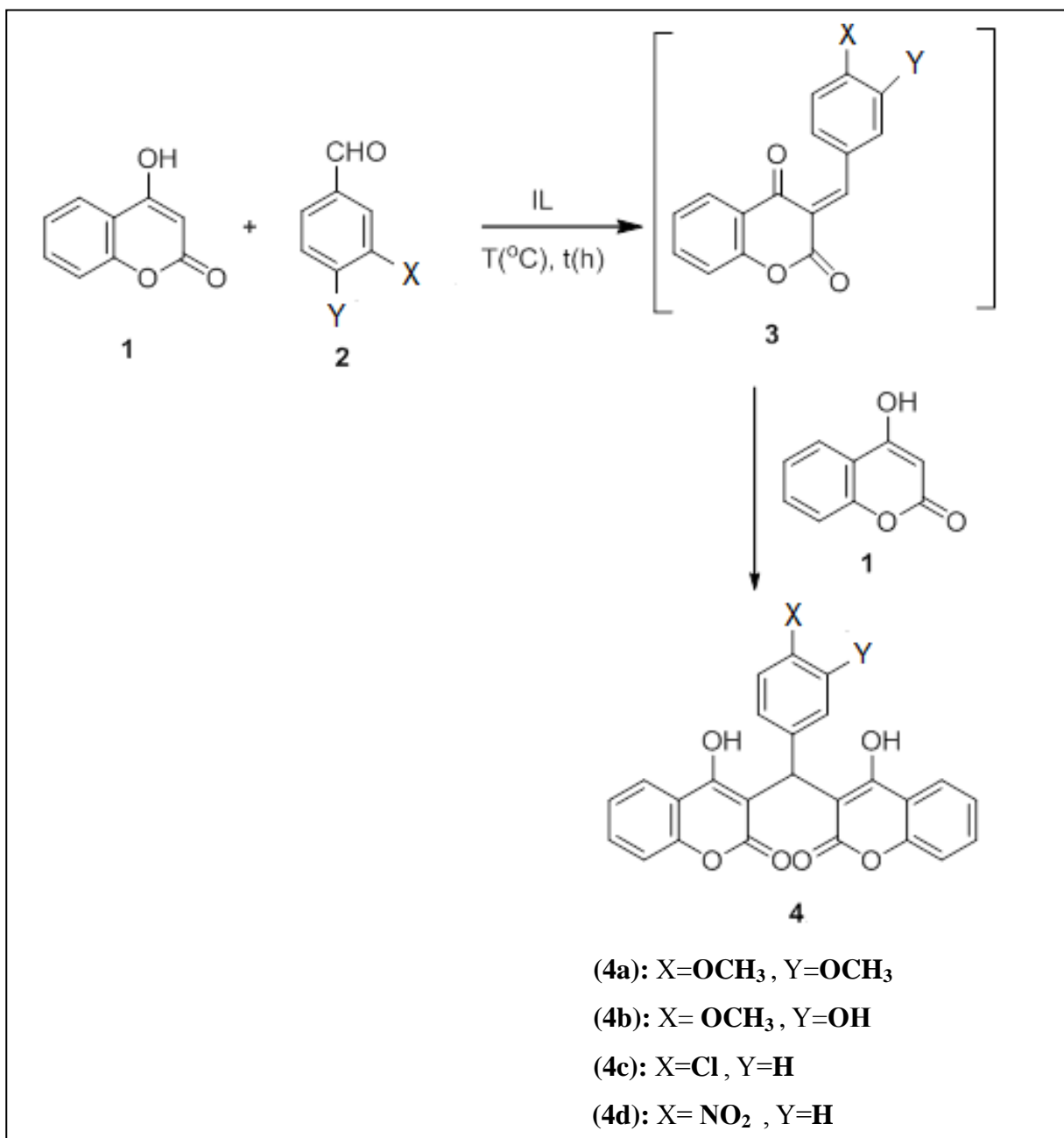
Με στόχο να εξακριβωθεί η πράσινη συμπεριφορά των ιοντικών υγρών που συντέθηκαν, ακολούθησε προσδιορισμός του επιπέδου βιοαποικοδομησιμότητας τους με τη μέθοδο ‘Κλειστού Δοχείου’. Τα ικανοποιητικά ποσοστά βιοαποικοδόμησης, που λήφθηκαν, επιβεβαίωσαν το χαρακτήρα των ιοντικών υγρών ως πράσινοι διαλύτες και δημιούργησαν προοπτικές για περαιτέρω έρευνα της δυνατότητας ανάκτησης και αξιοποίησής τους.

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ: πράσινοι διαλύτες, ιοντικά υγρά, βιοαποικοδομησιμότητα, δικουμαρίνες, 4-υδροξυ-κουμαρίνη, («ντόμινο») αντίδραση Knoevenagel-Michael

ABSTRACT

The present work focuses on the study of a new class of green solvents, the *Ionic Liquids*. Ionic Liquids possess greater importance than conventional solvents exhibiting “greener” attitude, due to their negligible vapor pressure and consequently their lack of volatile organic compounds (VOCs) emissions, which are harmful for the environment. In addition, they possess very promising biodegradability.

At first, the synthesis of two ionic liquids was achieved by neutralization reaction between ethanolamine and different carboxylic acids (formic and acetic). The application of these ionic liquids as solvents in organic reactions was examined in order to substitute the conventional solvents. Specifically, the domino Knoevenagel-Michael reaction between 4-hydroxy-coumarin(**1**) and four(4) different aromatic aldehydes (**2a**, **2b**, **2c**, **2d**) was investigated:



Within this study, experimental series were performed under different conditions of temperature, reaction time, reactants ratio and by using alternative 'work-up' procedures and purification methods. The aim was to determine the optimum conditions for the development of the reactions. Thus, the synthesis of discoumarins, heterocyclic compounds with remarkable pharmaceutical interest, was achieved in excellent yields and significant purity. Moreover, the recyclability of the used ionic liquids was examined.

In order to evaluate the green attitude of the ionic liquids under examination, their biodegradability potential was examined by using the ‘Closed Bottle’ Method. The high biodegradability level that was achieved, confirmed the role of the ionic liquids as green solvents, developing perspectives for further research related to their recovery and utilization.

KEYWORDS: green solvents, ionic liquids, biodegradability, biscoumarins, 4-hydroxy- coumarin, (“domino”) Knoevenagel-Michael reaction

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Μέχρι σήμερα, οι περισσότερες οργανικές χημικές αντιδράσεις εκτελούνταν σε μοριακούς διαλύτες. Για δύο χιλιετίες, η κατανόηση της χημείας βασίζονταν στη συμπεριφορά των μορίων στη φάση της διάλυσης σε μοριακούς διαλύτες. Πρόσφατα, όμως, εμφανίστηκε μια νέα τάξη διαλυτών, τα *ιοντικά υγρά*. Αυτοί οι διαλύτες συναντώνται συνήθως ως ρευστά σε θερμοκρασία δωματίου και αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από ιόντα. Οι εντυπωσιακές ιδιότητές τους και ο διαφορετικός τρόπος συμμετοχής τους (ως διαλύτες) σε αντιδράσεις με αξιόλογες επιδράσεις στη θερμοδυναμική και στη κινητική των αντιδράσεων αυτών, τα καθιστούν ξεχωριστούς και ανώτερους διαλύτες από τους συμβατικούς μοριακούς/οργανικούς. Η σημαντικότερη ιδιότητά τους είναι η αμελητέα τάση ατμών και η κατά συνέπεια απουσία εκπομπών πτητικών οργανικών ουσιών (Volatile Organic Compounds, VOCs). Γι' αυτό το λόγο κερδίζουν το ενδιαφέρον για μελέτη ως μέσα «πράσινων» εφαρμογών και συνθέσεων.

Στα πλαίσια διεξαγωγής οργανικών αντιδράσεων (συγκεκριμένα μεταξύ της 4-υδροξυ-κουμαρίνης και ποικιλίας βενζαλδεΐδων) σε περισσότερο περιβαλλοντικά φιλικές συνθήκες και συνυπολογίζοντας το μεγάλο φαρμακολογικό ενδιαφέρον των οργανικών προϊόντων που λαμβάνονται από τις αντιδράσεις αυτές, το ενδιαφέρον εστιάστηκε στη σύνθεση ιοντικών υγρών και στη μελέτη της συμμετοχής τους σε αντιδράσεις ως διαλύτες.

Με γνώμονα την αντίδραση-μοντέλο μεταξύ της 4-υδροξυ-κουμαρίνης και 3,4-διμεθοξυ-βενζαλδεΐδης, παρουσία διαφόρων ιοντικών υγρών και έπειτα από σειρά δοκιμών και πειραμάτων, προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες θερμοκρασίας (T), χρόνου αντίδρασης (t), αναλογίας αντιδρώντων καθώς και ο αποδοτικότερος τρόπος επεξεργασίας και καθαρισμού των τελικών προϊόντων. Παράλληλα, εξετάστηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης/ανακύκλωσης των ιοντικών υγρών που συμμετείχαν στις αντιδράσεις ως διαλύτες.

Επιπροσθέτως, τα ιοντικά υγρά που συντέθηκαν, υποβλήθηκαν στη μέθοδο 'Κλειστού Δοχείου' για να εξεταστεί η βιοαποικοδομησιμότητά τους και συνεπώς να επιβεβαιωθεί ο «πράσινος» χαρακτήρας τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

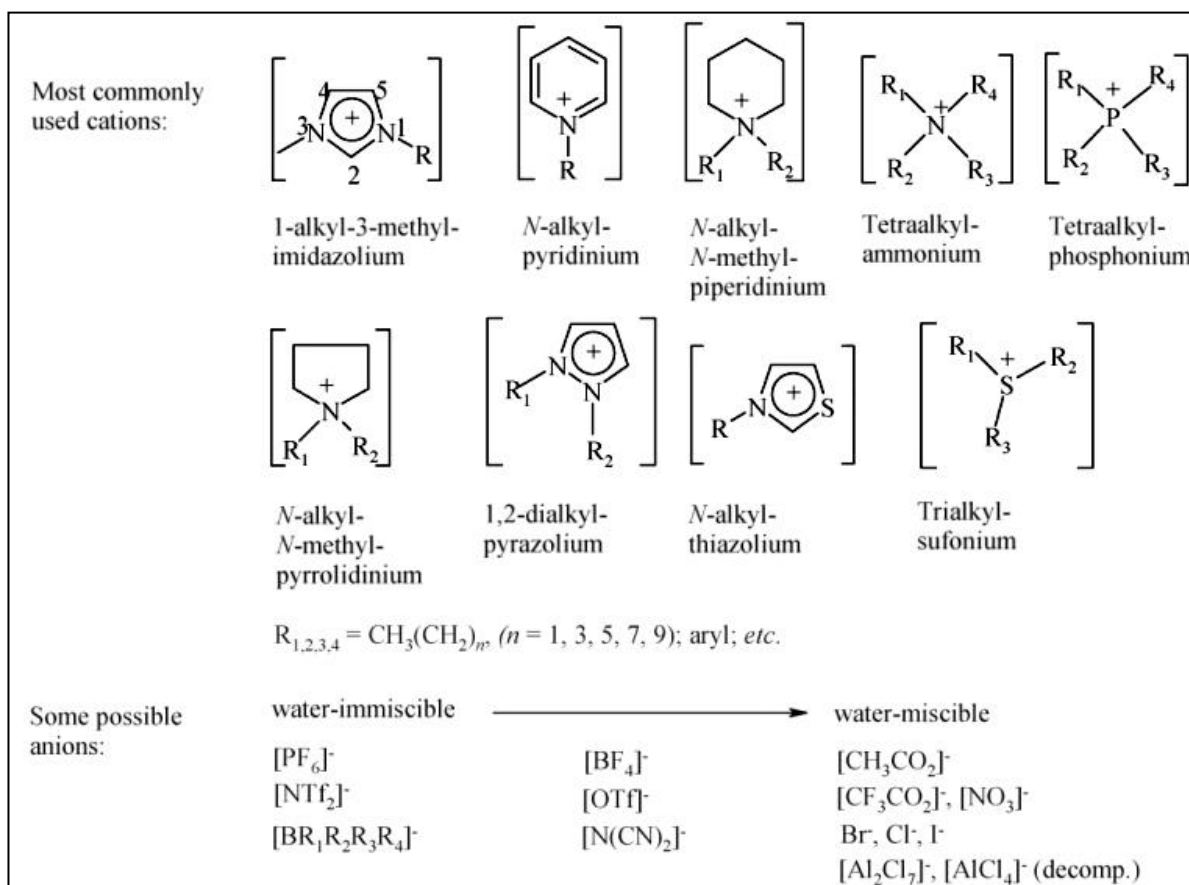
ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια γενική επισκόπηση των ιοντικών υγρών. Παρουσιάζεται η έννοιά τους, οι ιδιότητές τους, οι κατηγορίες και οι τρόποι παρασκευής τους, ενώ αναφέρονται και τα στάδια της εξέλιξής τους ιστορικά. Τέλος, συζητείται ο «πράσινος» χαρακτήρας τους και το ζήτημα της βιοαποικοδομησιμότητάς τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Τα ιοντικά υγρά αποτελούνται από ένα άλας, όπου το ένα ή και τα δύο εμπλεκόμενα ιόντα είναι μεγάλα σε μέγεθος και το κατιόν παρουσιάζει ένα μικρό βαθμό συμμετρίας. Αυτοί οι παράγοντες τείνουν να μειώσουν την ενέργεια πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος και ως αποτέλεσμα χαμηλώνουν το σημείο τήξης [1]. Εναλλακτικά, τα ιοντικά υγρά ορίζονται ως υλικά που συνθέτονται από ανιόντα και κατιόντα και έχουν σημείο τήξης 100°C και άνω, χωρίς αυτό να έχει ιδιαίτερη φυσική ή χημική σημασία. Για τη σύνθεση ιοντικών υγρών μπορούν να χρησιμοποιηθούν μονοσθενή ανιόντα και κατιόντα ενώ έχουν αναφερθεί ιοντικά υγρά με δισθενή ανιόντα και κατιόντα (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1: Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα συστήματα ιοντικών υγρών

Προσεγγιστικά θεωρείται ότι τα κατιόντα ευθύνονται για τις φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών (π.χ σημείο τήξης, ιξώδες, πυκνότητα) ενώ τα ανιόντα ρυθμίζουν τις χημικές ιδιότητες και την ενεργότητα.

Όσον αφορά στο σημείο τήξης, ιοντικά υγρά με σημείο τήξης σημαντικά μεγαλύτερο των 100°C είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές οργανικής χημείας. Ωστόσο, η

ευτηκτική σύσταση ανάμικτων συστημάτων τους επιτρέπει να τήκονται σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι κάθε συστατικό ατομικά. Η χαμηλότερη θερμοκρασία, στην οποία ένα τέτοιο σύστημα ιοντικών υγρών είναι σε υγρή κατάσταση, μπορεί να κατεβάσει το σημείο τήξης ακόμα περισσότερο. Αυξάνοντας το μέγεθος των κατιόντων, αντικαθιστώντας απλά ανόργανα κατιόντα με οργανικά, το σημείο τήξης ελαττώνεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας δωματίου. Ένας άλλος παράγοντας που επιδρά στο σημείο τήξης είναι ο βαθμός τυχόν ασυμμετρίας του κατιόντος. Τα ασύμμετρα κατιόντα επιδρούν σε μεγαλύτερο βαθμό στο σημείο τήξεως μειώνοντάς το, συγκριτικά με τα συμμετρικά κατιόντα. Επίσης, η παρουσία ή απουσία ισχυρών δεσμών υδρογόνου στο πλέγμα αποτελεί έναν ακόμα παράγοντα επίδρασης στο σημείο τήξης [2].

Συχνά, τα ιοντικά υγρά περιγράφονται ως «σχεδιασμένοι διαλύτες». Με τον όρο αυτό, αντικατοπτρίζεται το γεγονός ότι οι ιδιότητές τους μπορούν να τροποποιηθούν και να ρυθμιστούν, ώστε να προσαρμόζονται στις απαιτήσεις της εκάστοτε διεργασίας. Ιδιότητες, όπως το σημείο τήξης, το ιξώδες, η πυκνότητα και ο υδροφοβικός χαρακτήρας μπορούν να τροποποιηθούν με απλές αλλαγές στη δομή των ιόντων. Για παράδειγμα, τα σημεία τήξης ορισμένων ιοντικών υγρών είναι συνάρτηση του μήκους της 1-αλκυλομάδας που περιέχεται στο ιοντικό υγρό και παρατηρείται ότι σχηματίζονται υγρές κρυσταλλικές φάσεις για αλκυλικές αλυσίδες με περισσότερα από δώδεκα (12) άτομα άνθρακα. Μια άλλη σημαντική ιδιότητα, που διαφοροποιείται με τις αλλαγές στη δομή, είναι η αναμειξιμότητα του νερού με τα ιοντικά υγρά. Συγκεκριμένα, έχει διαπιστωθεί ότι άλατα με μήκος αλκυλικής αλυσίδας μικρότερης των έξι (6) ατόμων άνθρακα είναι αναμειξιμα με το νερό στους 25° C, ενώ άλατα με μήκος αλυσίδας μεγαλύτερο των έξι (6) ατόμων άνθρακα σχηματίζουν μια χωριστή φάση, όταν αναμιγνύονται με το νερό. Αυτή η συμπεριφορά προσδίδει ουσιαστικό πλεονέκτημα στη διεξαγωγή εκχυλίσεων διαλυτών ή διαχωρισμό προϊόντων, καθώς οι σχετικές διαλυτότητες της ιοντικής και της εκχυλιζόμενης φάσης τροποποιούνται και προσαρμόζονται, ώστε να καταστήσουν το διαχωρισμό όσο το δυνατόν ευκολότερο[3]. Επίσης, οι τροποποιήσεις στα ιοντικά υγρά, εκτελούνται με σχετική ευκολία για να βελτιώσουν και να βελτιστοποιήσουν φαινόμενα, όπως οι σχετικές διαλυτότητες των αντιδρώντων και προϊόντων, η κινητική της αντίδρασης, το εύρος της υγρής φάσης του διαλύτη, το κόστος του τελευταίου, η καταλυτική συμπεριφορά του μέσου και η σταθερότητά του στον αέρα [4].

Η λέξη-κλειδί που χαρακτηρίζει τα ιοντικά υγρά είναι «ποικιλία»...ποικιλία στους συνδυασμούς ανιόντος-κατιόντος, ποικιλία στους τρόπους παρασκευής, στους τρόπους καθαρισμού, στο είδος των προσμίξεων, ποικιλία στις ιδιότητες, ποικιλία στις εφαρμογές. Αυτός είναι ο λόγος που δύσκολα μπορούν να γίνουν γενικεύσεις για τις φυσικές ιδιότητές ή τη χρήση τους. Συμπεριφέρονται ως διαλύτες, ως πολυλειτουργικές ενώσεις όπως διαλύτες

και υποκαταστάτες, διαλύτες και καταλύτες, σταθεροποιητικοί παράγοντες για τους καταλύτες ή τα ενδιάμεσα μιας αντίδρασης. Η συμπεριφορά ενός ιοντικού υγρού εξαρτάται από την τεχνολογία, στην οποία συμμετέχει. Τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν με πολλούς διαφορετικούς τρόπους σε αντιδράσεις κατάλυσης: ως ομογενείς ή ετερογενείς καταλύτες, πολυφασικά μέσα και να επιτελέσουν βιο-μετασχηματισμούς ή αντιδράσεις οργανοκατάλυσης [5,6].

Είναι σύνηθες τα ιοντικά υγρά να συγχέονται με τα τηγμένα άλατα ('molten salts'), οπότε θεωρείται σκόπιμο να διευκρινισθεί η διαφορά ανάμεσα στις δύο έννοιες. Με αφετηρία έναν αυθαίρετο ορισμό βασιζόμενο στη θερμοκρασία για τα ιοντικά υγρά, ως άλατα με σημείο τήξης χαμηλότερο του σημείου βρασμού του νερού, περιορίζεται ο χαρακτηρισμός τους εξαιρώντας λεπτομέρειες για τη σύσταση των εμπλεκόμενων υλικών. Στην πραγματικότητα, τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου. Το σημείο τήξης τους είναι αμφιλεγόμενο για πολλά από αυτά, καθώς είναι υλικά που σχηματίζουν με ευκολία υαλώδεις μορφές, με αποτέλεσμα κάποια να κρυσταλλοποιούνται ξαφνικά μετά από εβδομάδες ή μήνες πειραμάτων. Το χαρακτηριστικό τους που τα συγχέει με τα τηγμένα άλατα, γιατί είναι κοινό, είναι το ευρύ φάσμα στο οποίο διατηρούν την υγρή μορφή τους, το οποίο είναι το διάστημα των θερμοκρασιών μεταξύ του σημείου τήξης και του σημείου βρασμού. Κανένας μοριακός διαλύτης, εκτός κάποιων υγρών πολυμερών δεν μπορεί να προσεγγίσει το υγρό φάσμα των ιοντικών υγρών ή των τηγμένων αλάτων. Η διαφορά των ιοντικών υγρών από τα τηγμένα άλατα αφορά στο πού ακριβώς βρίσκεται το ευρύ υγρό φάσμα στην κλίμακα της θερμοκρασίας [7].

1.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Δεδομένου του μεγάλου εύρους των ιοντικών υγρών και των εφαρμογών τους, είναι δύσκολο να κατηγοριοποιηθούν οι ιδιότητες τους και τα χαρακτηριστικά τους. Βιβλιογραφικά, συνήθως δίνεται έμφαση στις διαφορές τους και όχι στις ομοιότητες. Παρακάτω, αναφέρονται οι χαρακτηριστικότερες ιδιότητες, αφού προηγουμένως παρατίθεται ένας συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων των οργανικών διαλυτών και των ιοντικών υγρών (Πίνακας 1.1).

Πίνακας 1.1: Συγκριτικός Πίνακας Ιδιοτήτων Οργανικών διαλυτών-Ιοντικών υγρών

Ιδιότητα	<u>ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ</u>	<u>ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ</u>
Διαθέσιμος αριθμός διαλυτών	>1000	>1,000,000
Εφαρμοστικότητα	περιορισμένη	ευρεία (πολυλειτουργικότητα)
Καταλυτική δραστηριότητα	σπάνια	συνηθίζεται & προσαρμόζεται στις απαιτήσεις
Χειρομορφία	σπάνια	συνηθίζεται & προσαρμόζεται στις απαιτήσεις
Τάση ατμών	υπακούει στην εξίσωση Clausius - Clapeyron	αμελητέα τάση ατμών υπό κανονικές συνθήκες
Ευφλεκτότητα	συνήθως εύφλεκτα	συνήθως ΜΗ εύφλεκτα
Διαλυτότητα	ασθενώς διαλυτικοί	Ισχυρά διαλυτικοί
Πολικότητα	συμβατικές θεωρίες πολικότητας	υπό εξέταση
Προσαρμοστικότητα	περιορισμένο εύρος διαθέσιμων διαλυτών	πρακτικά απεριόριστο εύρος διαθέσιμων διαλυτών («διαλύτες του σχεδιαστή»)
Κόστος	συνήθως οικονομικοί	μεταξύ 2 και 100 φορές το κόστος των οργανικών διαλυτών
Ανακυκλωσιμότητα	αναγκαία για εξασφάλιση «πράσινης» συμπεριφορά	αναγκαία για οικονομία
Ιξώδες (cP)	0.2-100	22-40,000
Πυκνότητα (g cm ⁻³)	0.6-1.7	0.8-3.3
Δείκτης διάθλασης	1.3-1.6	1.5-2.2

Ιδιότητες

- *Σημείο Τήξης:* το σημείο τήξης των περισσότερων ιοντικών υγρών είναι ασταθές και αβέβαιο, καθώς αυτά αφενός μπορεί να υποβληθούν σε υπέρψυξη και αφετέρου μπορεί να περιέχουν προσμίξεις.
- *Πτητικότητα:* Για τα τυπικά ιοντικά υγρά, η φυσιολογική θερμοκρασία βρασμού, η οποία συσχετίζεται με την τάση ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση, δεν προσδιορίζεται πειραματικά καθώς τα ιοντικά υγρά αποσυντίθεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Αναφορές δείχνουν πως μπορούν να αποσταχθούν σε θερμοκρασιακό εύρος 200-300°C υπό σημαντικά χαμηλή πίεση και χαμηλό ρυθμό απόσταξης. Η ιοντική φύση (ιοντικότητα) εξηγεί μερικώς την αμελητέα τάση ατμών των ιοντικών υγρών στην υγρή κατάσταση, που τα διαφοροποιεί από τους μοριακούς διαλύτες. Ποιοτικές περιγραφές της ιοντικότητας θα συνέβαλαν στον χαρακτηρισμό τους [8].
- *Μη ευφλεκτότητα:* Αυτή η ιδιότητα αποτελεί έναν από τους λόγους που καθιστούν τα ιοντικά υγρά «πράσινες» εναλλακτικές λύσεις έναντι των οργανικών διαλυτών, κυρίως

λόγω της μη πτητικότητας, που συνεπάγεται μη ευφλεκτότητα σε ατμοσφαιρικές και υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, τα ιοντικά υγρά καίγονται και μάλιστα συμπεριφέρονται ως καύσιμα με εξαιρετικό ενεργειακό περιεχόμενο και μπορούν να αντικαταστήσουν την υδραζίνη και τα παράγωγά της [9,10].

- *Θερμική και Χημική Σταθερότητα:* Η έναρξη της θερμικής αποσύνθεσης των ιοντικών υγρών υπολογισμένη με τη μέθοδο της θερμοβαρυσμτρικής ανάλυσης (TGA) απέδωσε υψηλή θερμική σταθερότητα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350 °C. Ωστόσο, προέκυψαν και χαμηλότερες τιμές για ιοντικά υγρά με μακράς διάρκειας σταθερότητα, χαρακτηριστικό σημαντικό για καταλυτικές διεργασίες, ενώ υπάρχουν και ιοντικά υγρά που αποσυντίθεται τελείως σε πτητικά προϊόντα σε ένα στάδιο [11].
- *Αγωγιμότητα και 'Ηλεκτροχημικό παράθυρο':* Η αγωγιμότητα είναι σημαντική ιδιότητα των ιοντικών υγρών καθώς τα τελευταία επιτελούν ρόλο διαλύτη και ηλεκτρολύτη στις ηλεκτροχημικές διεργασίες. Το εύρος της αγωγιμότητας εκτείνεται από 0,1 σε 20 mS cm⁻¹, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι τα ιμιδαζολικής βάσης ιοντικά υγρά έχουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τα αμμωνιακής βάσης. Η αγωγιμότητα επηρεάζεται από παράγοντες όπως το ιξώδες, η πυκνότητα, το μέγεθος των ιόντων, τη μετατόπιση του ανιοντικού φορτίου, τα συσσωματώματα και τις ιοντικές κινήσεις. Όσον αφορά στο 'ηλεκτροχημικό παράθυρο', το εύρος του είναι 4,5-5 V, το οποίο είναι ίσο ή ελαφρώς μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των συμβατικών οργανικών διαλυτών, αλλά σημαντικά μεγαλύτερο από των υδατικών ηλεκτρολυτών. Η πρόκληση είναι ο σχεδιασμός ιοντικών υγρών με ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο σε συνδυασμό με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα [12].
- *Πυκνότητα:* Τα ιοντικά υγρά έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τους οργανικούς διαλύτες ή το νερό, με τιμές από 1 μέχρι 1,6 gmL⁻¹ [13].
- *Ιξώδες:* Αυτό επηρεάζει τις ιδιότητες μεταφοράς, όπως η διάχυση και αποτελεί σημαντική παράμετρο για καταλυτικές εφαρμογές. Παίζει, επίσης, σημαντικό ρόλο σε διαδικασίες άντλησης και ανάμειξης. Το ιξώδες των ιοντικών υγρών είναι σχετικά υψηλό συγκρινόμενο με τους συμβατικούς διαλύτες, μία έως τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο [14].
- *Πολικότητα:* Αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες για χαρακτηρισμό της επίδρασης του διαλύτη στις χημικές αντιδράσεις, καθώς δεν υπάρχει απευθείας μέτρο που να χαρακτηρίζει την πολικότητα. Διαλυτοχρωμικές χρωστικές χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό εμπειρικών πολικών παραμέτρων, αν και αποτελεσματικότερη θα ήταν η χρήση μιας διαλυτής ουσίας-ανιχνευτή που θα υπολόγιζε τους παράγοντες πολικότητας ανεξάρτητα από την επίδραση του διαλύτη [15,16].

- *Τοξικότητα και Βιοαποικοδομησιμότητα:* χαρακτηριστικά που βρίσκονται ακόμα υπό έρευνα.
- *Επιφανειακή τάση:* Τα ιοντικά υγρά έχουν μέτριας τάξης επιφανειακή τάση συγκρινόμενα με τους οργανικούς διαλύτες [17].

1.3. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η Αρχή

Το επιστημονικό πεδίο που αφορά στα ιοντικά υγρά, άρχισε να αναπτύσσεται το 1914 ύστερα από μια παρατήρηση του Paul Walden (βλ. Εικόνα 1.2) σχετικά με τις φυσικές ιδιότητες του νιτρικού αιθυλαμμωνίου ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$), το οποίο προέκυψε από την εξουδετέρωση της αιθυλαμίνης με πυκνό νιτρικό οξύ [18]. Ωστόσο, το ερευνητικό ενδιαφέρον για τα ιοντικά υγρά εντάθηκε με την ανακάλυψη των δυαδικών ιοντικών υγρών, που παρασκευάζονταν από μίγματα χλωριούχου αργιλίου και N-αλκυλοπυριδινίου ή χλωριούχου 1,3-διαλκυλιμιδαζολίου [1]. Μετά την παρατήρηση αυτή, επιλέγονταν άνυδρα άλατα, τα οποία τήκονταν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, πλησίον των 100°C . Τα χαμηλά σημεία τήξης αυτών περιόριζαν το βαθμό της θερμόλυσης τόσο του διαλύτη όσο και των διαλυμένων αλάτων στο τήγμα. Με αυτό τον τρόπο, επιτεύχθηκε η αναπαραγωγησιμότητα της παρατήρησης σχετικά με τα τήγματα των άνυδρων μεταλλικών αλάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε αντίθεση με το παρελθόν που οι παρατηρήσεις ήταν εφικτές μόνο σε υψηλές. Οι πειραματικά διαπιστούμενες συνθήκες εφαρμόστηκαν έπειτα στην έρευνα συμβατικών υδατικών και μη διαλυτών, που ακολουθούσαν την ωσμωτική θεωρία ‘Van’t Hoff’ και τη θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης του Arrhenius [19].



Εικόνα 1.2: Paul Walden, ο «εφευρέτης» των ιοντικών υγρών

Η Βιομηχανική Επανάσταση

Μετά από δύο δεκαετίες χωρίς αξιόλογη πρόοδο, τα ιοντικά υγρά εμφανίζονται ξανά σε μια ευρεσιτεχνία το 1934, όπου αναφέρεται ότι τα αλογονούχα άλατα αζωτούχων βάσεων (όπως π.χ. χλωριούχο 1-βενζυλο-πυριδίνιο, χλωριούχο 1-αιθυλο-πυριδίνιο κ.ά.), αναμιγνύονται με κυτταρίνη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100°C, η κυτταρίνη διαλύεται και σχηματίζονται διαλύματα διαφορετικού ιξώδους. Αυτά τα νέα διαλύματα που περιείχαν κυτταρίνη σε πολύ δραστική μορφή κρίθηκαν κατάλληλα για ποικίλες χημικές αντιδράσεις, όπως η αιθεροποίηση και η εστεροποίηση.

Η εξέλιξη παίρνει μορφή

Έπειτα από ακόμα ένα διάστημα στασιμότητας, τα ιοντικά υγρά εμφανίζονται ξανά την περίοδο αμέσως μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο. Στα πρακτικά ευρεσιτεχνίας του 1948, περιγράφεται η εφαρμογή μιγμάτων τρισθενούς χλωριούχου αργιλίου και βρωμιούχου αιθυλοπυριδινίου ως ηλεκτροαποθέτες. Το σύστημα αυτό ήταν υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, που συνεπάγεται χημική πολυπλοκότητα στους διαλύτες και επιπλέον αυξημένη δυσκολία στην μελέτη τους, λόγω της αναμιξιμότητας του βρωμίου και του χλωρίου. Το πρόβλημα αυτό επιλύθηκε ύστερα από 25 χρόνια, όταν η ομάδα Osteryoung μαζί με τον Bernard Gilbert, το 1975, μελέτησαν λεπτομερώς τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών, που κατασκευάζονταν από χλωριούχο βουτυλοπυριδίνιο και τριχλωριούχο αργίλιο [20,21].

Από ιστορικής άποψης, η φύση των σύγχρονων ιοντικών υγρών κρίνεται με βάση τις διαφορετικές οπτικές των μελετητών. Η ακόλουθη αναφορά θεωρείται εξέχουσας συμβολής στην εξέλιξη των ιοντικών υγρών. Το πιο πρόσφατο υλικό, που αποτέλεσε τη βάση για τον προσδιορισμό της έννοιας του ‘ιοντικού υγρού’, παρατηρήθηκε στις αντιδράσεις τύπου Friedel–Crafts στα μέσα του 19^{ου} αιώνα ως μια ξεχωριστή, διακριτή υγρή φάση, αποκαλούμενη “κόκκινο έλαιο”. Ο προσδιορισμός ότι το “κόκκινο έλαιο” ήταν στην πραγματικότητα ένα άλας, επιβεβαιώθηκε πολύ πρόσφατα, μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, παρατηρήθηκε ότι ορισμένα νιτρικά αλκυλοαμμωνιακά άλατα βρίσκονται σε υγρή μορφή και αναπτύχθηκαν όπλα υγρών καυσίμων με βάση δυαδικά νιτρικά ιοντικά υγρά [7]. Στις αρχές του 1950, αναφέρθηκαν για πρώτη φορά ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος που βασίζονταν σε χλωροαργιλικό αλκυλοπυριδίνιο (alkylpyridinium, RPy⁺ chloroaluminate) [22]. Ο John Yoke (1960) στο Πανεπιστήμιο Oregon ανέφερε ότι μίγματα χλωριούχου μονοσθενούς χαλκού και αλκυλοαμμωνίου είναι συνήθως υγρά. Αυτά δεν ήταν τόσο απλά όσο πιθανόν φαίνονται, μέχρι να σχηματιστούν διάφορα χλωριούχα ανιόντα μονοσθενούς χαλκού, που εξαρτώνταν από τη στοιχειομετρία

των συστατικών τους. Το 1970, ο Jerry Atwood στο Πανεπιστήμιο της Alabama, ανακάλυψε μια πρωτοφανή ομάδα υγρών αλάτων, τα οποία όρισε ως «υγρές ενώσεις εγκλεισμού». Τα άλατα αυτά παρασκευάζονταν από ένα άλας συνδυαζόμενο με ένα αργιλικό αλκύλιο, ο συνδυασμός των οποίων απέδιδε μια ένωση εγκλεισμού με ένα ή περισσότερα αρωματικά μόρια. Ο μοριακός τύπος για το ιοντικό τμήμα είναι $M[Al_2(CH_3)_6X]$, όπου M είναι ένα οργανικό ή ανόργανο κατιόν και X είναι κάποιο αλογόνο. Ωστόσο, κανένα από τα προηγούμενα συστατικά δεν μπορεί να θεωρηθεί ως άμεσος πρόγονος της σημερινής γενιάς ιοντικών υγρών. Η πλειονότητα των ιοντικών υγρών, που συζητήθηκαν ευρέως σε αναφορές τα τελευταία χρόνια, εξελίχθηκαν απευθείας από υψηλής θερμοκρασίας τηγμένα άλατα και έγιναν προσπάθειες να διατηρήσουν τα πλεονεκτήματα των τηγμένων αλάτων, όντας παράλληλα απαλλαγμένα από τα μειονεκτήματα των τελευταίων.

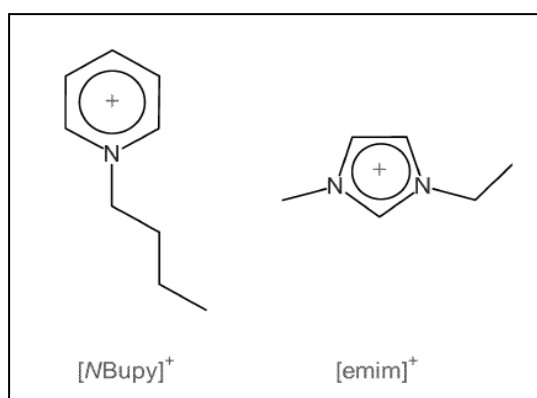
Η αφετηρία όλων ήταν μια υπέρθερμη μπαταρία που οδήγησε στην ανάγκη να βρεθεί τρόπος διαχείρισής της. Ο Δρ. Lowell A. King (1963) στη Σχολή Ικάρων των Η.Π.Α ξεκίνησε ένα ερευνητικό πρόγραμμα με στόχο την εύρεση υποκατάστατου του τηγμένου αλάτος LiCl/KCl, που χρησιμοποιούνταν ως ηλεκτρολύτης στις θερμικές μπαταρίες. Παρότι, το ευτηκτικό μίγμα LiCl/KCl έχει χαμηλό σημείο τήξης (355°C) αν και ανόργανο άλας, η θερμοκρασία προκαλούσε προβλήματα στα περιεχόμενα στη μπαταρία συστατικά και ασυμβατότητες με τις περιφερειακές συσκευές. Η κατηγορία των τηγμένων αλάτων γνωστών ως χλωροαργιλικά (chloroaluminates), τα οποία είναι μίγματα αλογονούχων αλκαλίων και χλωριούχου αργιλίου, έχουν σημείο τήξης πολύ χαμηλότερο από σχεδόν όλα τα άλλα ανόργανα ευτηκτικά άλατα. Στην πραγματικότητα, το NaCl/AlCl₃ έχει ευτηκτική σύνθεση με σημείο τήξης 107°C , γεγονός που το προσομοιάζει με ιοντικό υγρό με βάση τον ορισμό που του αποδόθηκε.

Τα χλωροαργιλικά είναι μια άλλη κατηγορία αλάτων, τα οποία δεν είναι απλά δυαδικά μίγματα, καθώς σύμφωνα με τη θεωρία οξέος-βάσης κατά Lewis, δίνουν μια σειρά από ανιόντα Cl⁻, [AlCl₄]⁻, [Al₂Cl₇]⁻ [Al₃Cl₁₀]⁻ (χωρίς, ευτυχώς, αυτά να εμφανίζονται όλα στο ίδιο μίγμα). Ωστόσο, για να θεωρηθεί ένα συστατικό αποδεκτό ως τεχνικά χρήσιμο και αξιοποιήσιμο πρέπει να συνοδεύεται από έγκυρη βάση δεδομένων με τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες, πληροφορίες απαραίτητες για την αξιοποίηση του από μηχανικούς στο σχεδιασμό διαδικασιών και συσκευών. Ως συνέπεια προέκυψε ο προσδιορισμός πυκνοτήτων, αγωγιμότητας, ιξώδους, τάσεων ατμού, ισορροπίας φάσεων και ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των αλάτων. Το αποτέλεσμα της έρευνας ήταν ένα μοντέλο/πατέντα για κατασκευή θερμικής μπαταρίας με χρήση NaCl/AlCl₃ ως ηλεκτρολύτη.

Η έρευνα στη συνέχεια εστιάστηκε στις θεωρητικές (βιβλιογραφικές) πληροφορίες για την ηλεκτρολυτική ικανότητα του αργιλίου στα ηλεκτρολυτικά λουτρά, ώστε να αξιολογηθεί αν θα ήταν κατάλληλο για χρήση σε μπαταρία με μεταλλική άνοδο αργιλίου και κάθοδο

χλωρίου. Με αυτό τον τρόπο, ανευρέθη μια πατέντα του 1948, όπου περιγράφονταν ιοντικά αγωγίμα μίγματα AlCl_3 και 1-αιθυλοπυριδινικών αλογόνων, κυρίως βρωμίου. Ακολούθως, το άλας 1-βουτυλοπυριδινικού χλωρίου/ AlCl_3 αποδείχθηκε ότι συμπεριφέρεται καλύτερα συγκριτικά με τα πρόσφατα μίγματα αλογόνων. Αυτή η ανακάλυψη θεωρήθηκε η αρχή της σύγχρονης εποχής των ιοντικών υγρών, διότι για πρώτη φορά το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε σε εξ'ολοκλήρου ιοντικούς, μη υδατικούς νέους διαλύτες.

Το ερευνητικό ενδιαφέρον πλέον στράφηκε στα αλκυλο-πυριδινικά κατιόντα που ανάγονταν σχετικά εύκολα, τόσο χημικά όσο και ηλεκτροχημικά. Ακολούθησαν προσπάθειες από τον Charles Hussey και John S. Wilkes, οι οποίοι εστίασαν σε κατιόντα πιο ανθεκτικά στην αναγωγή, και ανέπτυξαν έρευνα σχετικά με τη σύνθεση και τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό ιοντικών υγρών, με σκοπό αυτά να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολύτες. Τα υπό μελέτη ιοντικά υγρά δεν ήταν γνωστό εξ αρχής αν θα ήταν υγρά. Η πιο ενδιαφέρουσα κατηγορία κατιόντων που απέδωσε ιοντικά υγρά με σημείο τήξης χαμηλότερο της θερμοκρασίας δωματίου ύστερα από μεγάλο εύρος συνθέσεων ήταν τα διαλκυλικά-ιμιδαζολικά άλατα με σημαντικότερο το 1-αιθυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζόλιο (1-ethyl-3-methylimidazolium [EMIM], Εικόνα 1.3) συνδυασμένο με AlCl_3 . Αφού προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες τους και αποδείχθηκε ότι συμπεριφέρονταν αποδοτικά ως νέοι ηλεκτρολύτες, εξετάστηκε η δράση τους σε οργανικές αντιδράσεις, όπως η Friedel-Crafts, όπου και παρατηρήθηκε ότι τα ιοντικά υγρά συμπεριφέρονται εξαιρετικά ως διαλύτες και ως καταλύτες [7].



Εικόνα 1.3: Τα αρωματικά ετεροκυκλικά κατιόντα N-βουτυλοπυριδινικό (N-butylpyridinium) και 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζολικό (1-ethyl-3-methylimidazolium)

«Και εγένετο φως»

Τα αποτελέσματα των ερευνητικών προσπαθειών της ομάδας Osteryoung ήταν μια επανάσταση στον τομέα των ιοντικών υγρών, ωστόσο είχαν κάποιους περιορισμούς. Το εξεταζόμενο σύστημα ήταν υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, παρά μόνο σε ένα περιορισμένο εύρος συνθέσεων και το περιεχόμενο κατιόν καταναλώνονταν πολύ εύκολα. Το 1984, αποδείχθηκε ότι τα 1,3 διαλκυλοϊμιδαζολικά κατιόντα παρέμεναν σταθερά σε αναγωγή σε βάθος χρόνου συγκριτικά με τα αλκυλοπυριδινικά κατιόντα. Αυτό οδήγησε στη σύνθεση του νέου αρχέτυπου συστήματος ιοντικών υγρών, του $[C_2mim]-AlCl_3$.

Χαρακτηριστικό της ομάδας των συστημάτων με τριχλωριούχο αργίλιο είναι ότι, ανάλογα με το γραμμομοριακό κλάσμα του τριχλωριούχου αργιλίου, το ιοντικό υγρό είναι όξινο χαρακτήρα για $X(AlCl_3) > 0.51$, βασικού χαρακτήρα για $X(AlCl_3) < 0.5$ ή ουδέτερο για $X(AlCl_3) = 0.5$ (κατά τον ορισμό της οξύτητας και της βασικότητας κατά Franklin και κάποιες φορές κατά Lewis). Το επόμενο βήμα στην εξέλιξη των ιοντικών υγρών ήταν ότι τα αποδοτικότερα ιοντικά υγρά, που βασίζονταν σε χλωροαργιλικά και πυριδινικά ή ιμιδαζολικά κατιόντα, είχαν το μειονέκτημα της ευαισθησίας στην υγρασία, δηλαδή αντιδρούν με το νερό, με αποτέλεσμα η ύπαρξη υγρασίας ακόμα και σε ίχνη να οδηγεί στην αποσύνθεσή τους. Αυτό το πρόβλημα ήταν επιβλαβές για βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς η υγρασία θα έπρεπε να αφαιρείται από τα συμμετέχοντα αντιδρώντα και τον εξοπλισμό που συμμετείχε στην διεργασία, αλλά και η εκτέλεση να πραγματοποιείται σε αδρανείς συνθήκες [23,24]. Το 1990, ο Mike Zaworotko έδωσε νέα διάσταση στον αναπτυσσόμενο κλάδο των ιοντικών υγρών ως διαλύτες και ηλεκτρολύτες, παρασκευάζοντας με μια σχετικά εύκολη διαδικασία και χαρακτηρίζοντας έπειτα, άλατα με διαλκυλο-ιμιδαζολικά κατιόντα και ανιόντα ανθεκτικά στο νερό. Τα νέα άλατα (τετραφθοροβορικά, εξαφθοροφωσφορικά, νιτρικά, θειικά και οξικά) ήταν σταθερά και ανθεκτικά στην υδρόλυση (τουλάχιστον σε θερμοκρασία δωματίου). Συνεχιστής του έργου του Zaworotko, ήταν η Joan Fuller, που εργάστηκε στη Σχολή Ικάρων και διεύρυνε τον κατάλογο των ανθεκτικών στο νερό ιοντικών υγρών, ανακαλύπτοντας συγχρόνως βελτιωμένους τρόπους σύνθεσής τους και εξετάζοντας τα στερεοποιημένα ιοντικά υγρά ως προς τις οπτικές ιδιότητές τους. Παρασκεύασε ένα μεγάλο αριθμό ιοντικών υγρών από τα παραδοσιακά διαλκυλο-ιμιδαζολικά κατιόντα, καθώς και μια σειρά από μονο- και τρι-αλκυλιμιδαζόλια, συνδυάζοντάς τα με τα προαναφερθέντα ανθεκτικά στο νερό ανιόντα καθώς και μια νέα σειρά ανιόντων (βρωμιούχα, κυανιούχα, δισουλφιδικά, τριφθορομεθυλοσουλφονικά, τοσυλικά κ.ά.). Το αποτέλεσμα ήταν μια συστοιχία νέων ιοντικών υγρών με μεγέθη ανιόντων από σχετικά μικρά μέχρι πολύ μεγάλα [7]. Σε αυτή τη φάση της προόδου, παρατηρήθηκε επιπλέον ότι το σύστημα $[C_2mim]Cl-AlCl_3$ παρουσίαζε μικρότερο ιξώδες και πιο διευρυμένο ηλεκτροχημικό παράθυρο από το $[C_4py]Cl-AlCl_3$,

δίνοντας έτσι νέα προοπτική για εφαρμογές στην ηλεκτροχημεία [25].

«Και εγένετω αέρας και νερό»

Δύο χρόνια αργότερα, το 1992, ο Zaworotko και ο Wilkes δημοσίευσαν τη διαδικασία προετοιμασίας και χαρακτηρισμού μιας νέας ομάδας ιοντικών υγρών με το 1-μεθυλο-3-ιμιδαζόλιο ως κατιόν, αλλά μια ποικιλία εναλλακτικών ανιόντων για το σύστημα $[C_2mim]X$, με $X=[CH_3CO_2]$, $[NO_2]$ ή $[BF_4]$ [26]. Το ζήτημα της ευαισθησίας στην υγρασία, δηλαδή πόσο νερό απορροφούν τα ιοντικά υγρά από την ατμόσφαιρα επανέρχεται, καθώς μέχρι τώρα δεν είχε λάβει την αρμόζουσα προσοχή. Όλες οι κατηγορίες υφίστανται επεξεργασία μόνο σε ξηρές συνθήκες, ακόμα και αν κάποια δεν αντιδρούν με το νερό. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα πως τα εξαφθοροφωσφορικά ιοντικά υγρά, λόγω του HF που απελευθέρωναν, ήταν ακατάλληλα για ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Επίσης, ιοντικά υγρά με περισσότερο υδροφοβικά ανιόντα αρχίζουν να αναπτύσσονται, ενώ στα επόμενα χρόνια το ενδιαφέρον στράφηκε σε νέες τάξεις κατιόντων με βάση το φωσφόνιο και το πυρολιδίνιο [27].

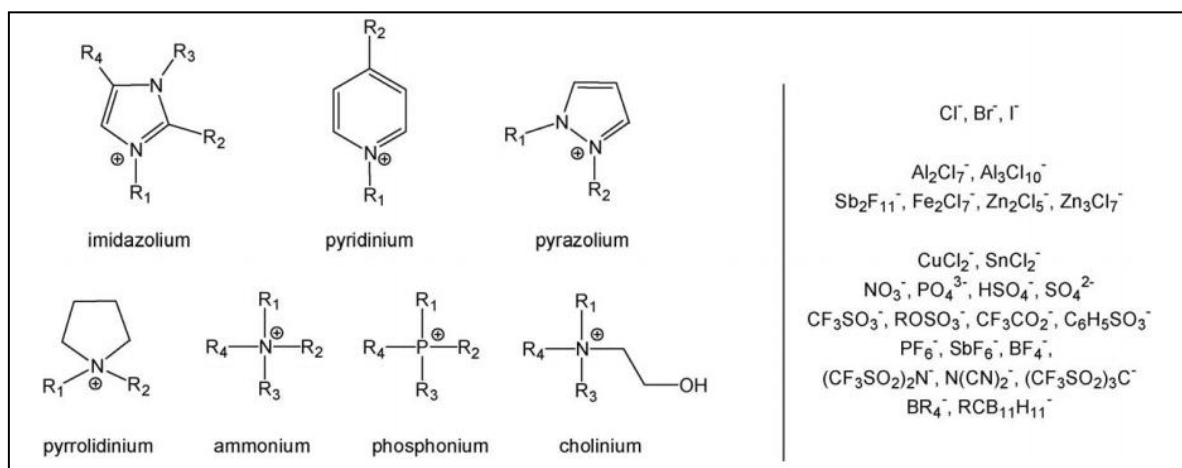
1.4. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ

Τα ιοντικά υγρά διακρίνονται σε δύο (2) κύριες κατηγορίες: I) *Απλά άλατα*, που παρασκευάζονται από ένα απλό ανιόν και κατιόν, και II) *Δυαδικά (ή τριαδικά) ιοντικά υγρά*, μίγματα αλάτων που βρίσκονται σε ισορροπία. Για παράδειγμα, το πρώτο ιοντικό υγρό, το $[EtNH_3][NO_3]$ είναι ένα απλό άλας με απλές ιδιότητες τήξης, σε αντίθεση με το μίγμα τριχλωριούχου αργιλίου και χλωριούχου 1,3-διαλκυλοιμιδαζολίου, που είναι δυαδικό σύστημα ιοντικών υγρών με διαφορετικά ιοντικά είδη και με σημείο τήξης και ιδιότητες εξαρτώμενα από τα μοριακά κλάσματα των συστατικών [1].

Μολονότι, τα τελευταία 50 χρόνια, οι ερευνητές κατόρθωσαν να κατεβάσουν το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών από τους $800^\circ C$, δηλαδή από υψηλής θερμοκρασίας διαβρωτικό περιβάλλον στους $-96^\circ C$ καθιστώντας τα ιοντικά υγρά φιλικούς διαλύτες χαμηλής θερμοκρασίας, ως αρχέτυπα ιοντικά υγρά παραμένουν το χλωριούχο N-βουτυλοπυριδίνιο - τριχλωριούχο αργίλιο (N-butylpyridinium chloride-aluminium (III) chloride), το $[NBupy]Cl-AlCl_3$, το χλωριούχο 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο - τριχλωριούχο αργίλιο (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-aluminium (III) chloride) και το $[emim]Cl-AlCl_3$ (Εικόνα. I.3.2). Ωστόσο, το φάσμα των διαθέσιμων ανιόντων και κατιόντων έχει διευρυνθεί σε μεγάλο βαθμό την τελευταία δεκαετία. Εάν επιπροσθέτως, συμπεριληφθούν στην καταμέτρηση τα δυαδικά και τριαδικά μίγματα, λαμβάνονται περίπου 10^{18} προσβάσιμα ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου.

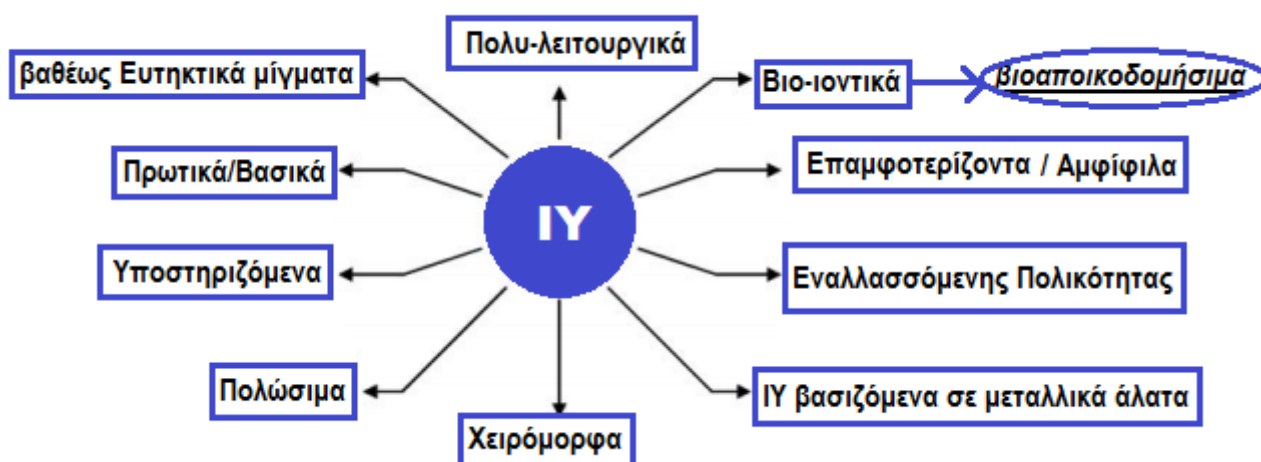
Τα είδη των ιοντικών υγρών διευρύνονται περισσότερο αναγεννώντας το κατάλογο των πιθανών κατιόντων. Για παράδειγμα, έστω ότι είναι διαθέσιμα τα κλασσικά κατιόντα $[N\text{Bury}]^+$ και $[\text{emim}]^+$. Εάν η βουτυλο-ομάδα και η αιθυλο-ομάδα, αντίστοιχα, ανταλλάσσονταν με μια γενική γραμμική αλκυλική αλυσίδα, R, όπου $R=C_nH_{2n+1}$, τότε προκύπτει μια σειρά από κατιόντα, από την οποία όλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάση σύνθεσης ιοντικών υγρών, τα οποία μάλιστα παρουσιάζουν και διαφορετικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αξιοσημείωτη διαφορά των ιδιοτήτων του $[\text{Rmim}]\text{PF}_6$ συγκριτικά με το $[\text{Rmim}]\text{BF}_4$ [28].

Νέες ομάδες ιοντικών υγρών προκύπτουν από ποικιλία συνδυασμών κατιόντων και ανιόντων (Σχήμα 1.1). Γενικότερα, η σύνθεσή τους οφείλεται σε ασύμμετρα και ευέλικτα ιόντα με συστατικά διαφορετικού μεγέθους και σχήματος, όπου εμφανίζονται διάφοροι τύποι αλληλεπιδράσεων. Η κυριότερη διάκρισή τους σε κατηγορίες βασίζεται στις εφαρμογές τους, όπως θα αναφερθεί παρακάτω [5].



Σχήμα 1.1: Τα κυριότερα κατιόντα και ανιόντα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τη σύνθεση ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά διακρίνονται σε κατηγορίες σύμφωνα με ένα διαφοροποιημένο εύρος εφαρμογών, στις οποίες συμμετέχουν, όπως παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα 1.2:



Σχήμα 1.2: Κατηγορίες ιοντικών

Πιο συγκεκριμένα, μια πρώτη κατηγορία με ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι τα πολυλειτουργικά (multifunctional) ιοντικά υγρά (ή ειδικής αποστολής ιοντικά, task-specific) με στόχο να αξιοποιούν συνεργιστικές χημικές ιδιότητες. Τα ιοντικά αυτά στηρίζονται στα διαφορετικά κατιόντα και ανιόντα που φέρουν λειτουργικές ομάδες. Τα ιοντικά υγρά που φέρουν μια λειτουργική ομάδα (φώσφορο, νιτρίλιο, ιμίμη, αμίνη, αλκύλιο) χρησιμοποιούνται ως συνδετικά μέσα και μέσα στήριξης για σταθερές και ανακυκλούμενες ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις μετάλλων μετάπτωσης, αλλά και ως παράγοντες προστασίας και διαλύτες για τη σταθεροποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων. Αναλυτικότερα, τα χαρακτηριστικότερα ιοντικά υγρά είναι αυτά με λειτουργία διαλύτη και οξέος ή βάσης. Τα όξινα ή βασικά ιοντικά υγρά αντιπροσωπεύουν νέες τάξεις ιοντικών υγρών. Η όξινη ή βασική λειτουργία οφείλεται είτε στο ανιόν, είτε στο κατιόν. Ιοντικά με πολυπύρρινα μεταλλικά ανιόντα, όπως το $AlCl_3$ είναι γνωστά για την οξύτητά τους κατά Lewis και την υπεροξύτητα παρουσία πρωτονίων [29].

Άλλη ομάδα ιοντικών υγρών είναι τα πρωτικά ιοντικά υγρά (ή ιοντικά υγρά κατά Bronsted ή Lewis), τα οποία χρησιμοποιούνται ως όξινοι καταλύτες και διαλύτες. Τα πρωτικά λόγω της δυνατότητας τους να μεταφέρουν πρωτόνια βρίσκουν εφαρμογή σε τεχνολογίες κυψελών καυσίμων. Κάποια από αυτά έχουν χαμηλά σημεία τήξης και υψηλή αγωγιμότητα. Σχηματίζονται με απευθείας μεταφορά πρωτονίων από ένα οξύ κατά Bronsted σε μια βάση. Το πλεονέκτημά τους είναι το χαμηλό κόστος και ο εύκολος τρόπος παρασκευής, ενώ δεν προκύπτουν παραπροϊόντα. Βασικά ιοντικά υγρά έχουν επίσης αναφερθεί παίζοντας διπλό ρόλο διαλύτη και βάσης-καταλύτη με χαρακτηριστικότερη εφαρμογή την ακετυλίωση της κυτταρίνης [30,31].

Ως διαλύτες, αλλά και ως χειρόμορφοι παράγοντες επαγωγής, χρησιμοποιούνται τα χειρόμορφα ιοντικά υγρά, τα οποία τροποποιούνται με διάφορους τρόπους, ενώ η χειρομορφία οφείλεται στο κατιονικό ή ανιονικό τμήμα του ιοντικού ή και στα δύο. Πολλά από τα χειρόμορφα ιοντικά βασίζονται σε χειρόμορφα ανιόντα αμινοξέων και αμμωνιακά, ιμιδαζολικά, γουαδινικά και φωσφορικά κατιόντα. Στις εφαρμογές αυτών συγκαταλέγονται η ασύμμετρη κατάλυση καθώς και φασματοσκοπικές και χρωματογραφικές εφαρμογές. Στην ασύμμετρη κατάλυση, χρησιμοποιούνται ως χειρόμορφοι διαλύτες και ως επαγωγείς [32,33].

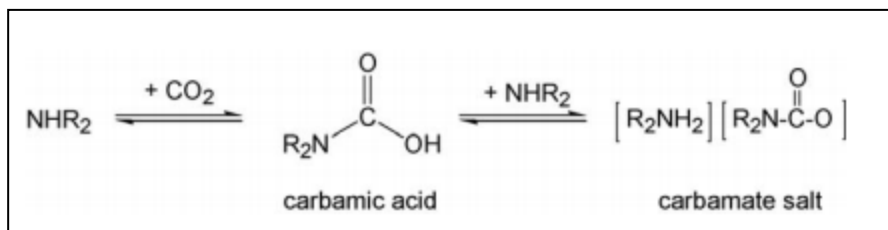
Οι τελευταίες εφαρμογές με ιοντικά υγρά στρέφονται σε ιοντικά με βιολογικές ιδιότητες, τα λεγόμενα Bio- ιοντικά. Παράδειγμα εφαρμογής είναι η αντικατάσταση της υδραζίνης από bio- ιοντικά με δικυανι-αμιδικά ανιόντα, με πρόθεση επίτευξης υψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου και βελτιωμένων φυσικών ιδιοτήτων. Στα bio- ιοντικά υγρά υπάγονται τα ιοντικά που παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ή από χαμηλού κόστους αντιδραστήρια και γενικότερα βιολικά [34].

Μια άλλη κατηγορία ιοντικών υγρών είναι τα βαθέως ευτηκτικά μίγματα (DES), δηλαδή

υγρά συστήματα βασισμένα στη χλωριούχο χολίνη, που χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό κατιόν, ή στο υδροξείδιο της χολίνης, που σχηματίζει ιοντικά υγρά από εξουδετέρωση με διάφορα αρωματικά ή κυκλικά αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα. Τα μίγματα αυτά συμπεριφέρονται ως διαλύτες και προκύπτουν από μηχανική ανάμειξη δύο διαφορετικών συστατικών χωρίς παραπροϊόντα και με μεγάλη απόδοση [5].

Μια ακόμη κατηγορία είναι τα Υποστηριζόμενα ιοντικά υγρά (SILP), που χρησιμοποιούν ιμιδαζόλιο ως μέσο στήριξης για να έχουν πρόσβαση σε λειτουργικά τζελ σίλικας ή νανοσωλήνες άνθρακα με ευέλικτες ιδιότητες. Το ιοντικό υγρό σταθεροποιείται στο στερεό μέσο στήριξης με δεσμούς μεταξύ της ομάδας της σίλικας και του ιμιδαζολικού κατιόντος [5].

Μια ακόμη κατηγορία ιοντικών υγρών είναι τα Εναλασσόμενης πολικότητας (SPS), που συμπεριφέρονται ως διαλύτες με δυνατότητα αντιστρέψιμης μετατροπής σε πολικά ιοντικά υγρά, όταν εκτεθούν σε CO₂, σύμφωνα με την αντίδραση:



Σχήμα 1.3: Αντίδραση ιοντικών υγρών εναλασσόμενης

Το ιξώδες ιοντικό υγρό μπορεί να μετατραπεί αντιστρέψιμα σε ουδέτερο υγρό παρουσία N₂ ή Ar αερίου ή θερμότητας. Με σωστή επιλογή της υγρής αμίνης, σχηματίζονται ιοντικά υγρά καρβαμιδικού άλατος [34-37].

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί μια ακόμα κατηγορία *ιοντικών υγρών που βασίζεται στα ιόντα μεταλλικών αλάτων*, τα οποία συμπεριφέρονται ως ισχυρά οξέα, ενώ δεν επηρεάζονται από τον αέρα και την υγρασία. Η εισαγωγή μεταλλικών ιόντων ακινητοποιεί τους καταλύτες και παρότι λιγότερο μελετημένα θεωρούνται υποσχόμενα για παρασκευή νανουλικών και για εφαρμογές στην ηλεκτροχημεία [38,39].

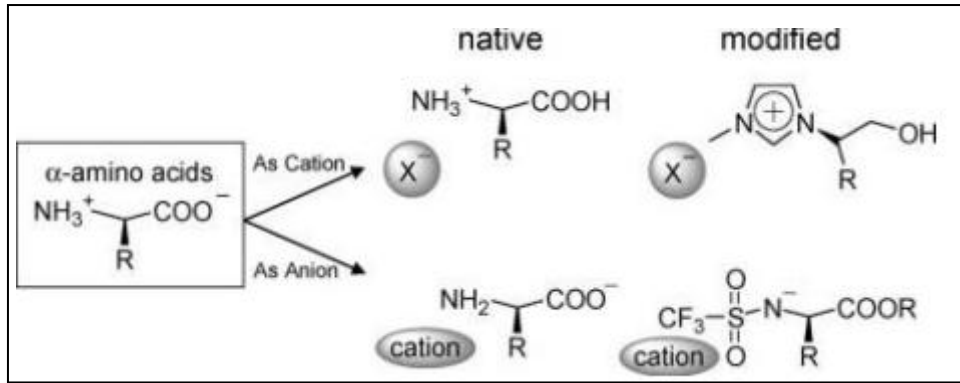
Οι απαιτήσεις των εφαρμογών κατευθύνουν την επιλογή ιόντων, τα οποία συνδυαζόμενα θα αποδώσουν τις προσδοκώμενες ιδιότητες. Με αυτό τον τρόπο, προκύπτουν οι ανωτέρω κατηγορίες. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως ορισμένα ιοντικά υγρά των παραπάνω διακρίσεων υπάγονται σε μια ευρύτερη ομάδα, τα Βιοαποικοδομήσιμα Ιοντικά υγρά. Γενικά, τα ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονται από μεγάλη χημική και θερμική σταθερότητα. Αυτή ακριβώς η ιδιότητα εγείρει προβληματισμούς στο κατά πόσο αυτά συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Παράλληλα οι συνεχείς πιέσεις για πρόληψη και μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης από την απόρριψη αποβλήτων καθιστούν επιτακτική την απαίτηση ανακύκλωσης

χημικών ουσιών που είναι βιοδιασπώμενες, εφόσον η εφαρμογή πρακτικών «πράσινης» χημείας, δεν συνδυάζεται με την παραγωγή αποβλήτων με υψηλή οικοτοξικότητα ή βιολογική δραστικότητα. Αυτοί οι λόγοι αποτέλεσαν το έναυσμα να ερευνηθούν βιοαποικοδομήσιμα ιοντικά υγρά.

Για το σχεδιασμό βιοαποικοδομήσιμων ιοντικών υγρών τρεις παράγοντες παίζουν σημαντικό ρόλο: (i) η παρουσία θέσεων επιδεκτικών ενζυματικής υδρόλυσης (π.χ εστέρες, αμίδια), (ii) η εισαγωγή οξυγόνου με μορφή υδροξυλίου, αλδεΐδης ή καρβοξυλικού οξέος και (iii) η παρουσία μη υποκατεστημένων γραμμικών αλκυλικών αλυσίδων και φαινυλικών δακτυλίων. Ωστόσο, πρακτικά δεν είναι όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά κατάλληλα για ιοντικά υγρά. Σε κάποιες περιπτώσεις, η ενσωμάτωση του οξυγόνου που περιέχει λειτουργικές ομάδες όπως αλκοόλες, αλδεΐδες και καρβοξυλικά οξέα περιορίζει τη χρησιμότητα των ιοντικών υγρών ως μέσα αντίδρασης. Ως εκ τούτου, συνηθίζεται να παρασκευάζονται ιοντικά υγρά με εστέρα ή αμίδιο σε μία από τις πλευρικές αλυσίδες, ώστε να αποφευχθούν οι διακλαδώσεις στις πλευρικές αλυσίδες και μόνο γραμμικές αλκυλικές ομάδες να επικοινωνούν με τον εστέρα ή το αμίδιο [40].

Το επίπεδο βιοαποικοδομησιμότητας εξαρτάται κυρίως από το περιεχόμενο κατιόν και σε μικρότερο βαθμό από το ανιόν του ιοντικού υγρού. Από άποψη κατιόντος τα διαλκυλιμιδαζολικά ιοντικά υγρά επιδεικνύουν αμελητέα βιοαποικοδομησιμότητα, ωστόσο αξίζει να σημειωθεί πως η παρουσία εστέρα (αντί αμιδίου) σε πλευρική αλυσίδα αυξάνει τη βιοαποικοδομησιμότητα. Γενικότερα, η εξέταση ιοντικών υγρών με διαφορετικά κατιόντα ιμιδαζολικής βάσης έδειξε διαφορά τιμών βιοαποικοδομησιμότητας, ενώ η παρουσία του ίδιου ανιόντος επέδρασε στη βιοαποικοδομησιμότητα σε όλα τα ιοντικά υγρά στον ίδιο βαθμό. Εξετάζοντας ιοντικά υγρά ίδιου κατιόντος, παρουσία διαφορετικών ανιόντων, προέκυψε πως το θειικό οκτύλιο αποδίδει τη μεγαλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα [41].

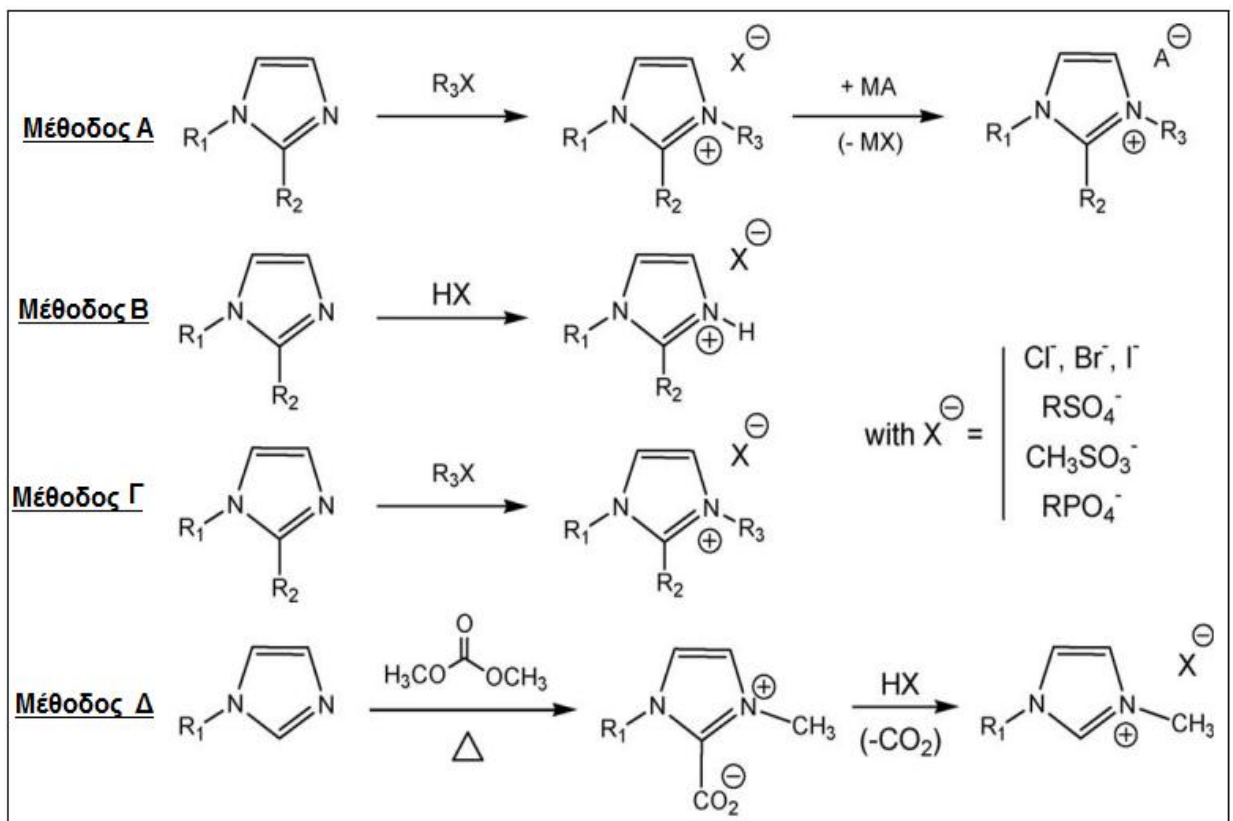
Μια ομάδα ιοντικών υγρών που συγκαταλέγεται στα βιοαποικοδομήσιμα ιοντικά υγρά και κερδίζει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας είναι τα ιοντικά υγρά *αμινοξέων*. Η σύνθεση τους προέκυψε από την προσπάθεια σχεδιασμού λειτουργικών ιοντικών υγρών ειδικής αποστολής. Το πλεονέκτημα αυτού του είδους ιοντικών υγρών έγκειται στο γεγονός ότι τα αμινοξέα διαθέτουν ομάδα καρβοξυλικού οξέος και αμινομάδα στο ίδιο μόριο, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως κατιόντα είτε ως ανιόντα. Επίσης, αυτές οι ομάδες έχουν την ικανότητα να εισάγουν άλλες λειτουργικές ομάδες. Συνηθέστερα, τα αμινοξέα χρησιμοποιούνται σε ρόλο ανιόντος και οι ιδιότητες του τελικού ιοντικού υγρού εξαρτώνται από τις πλευρικές ομάδες του εμπλεκόμενου αμινοξέος. Ένα ακόμα χαρακτηριστικό τους είναι ότι η αμινομάδα μπορεί να τροποποιηθεί ώστε να εισάγει μια ισχυρή ομάδα οξέος προς σχηματισμό υδρόφοβων και χειρόμορφων ιοντικών υγρών [42].



Σχήμα 1.4: Σχεδιασμός λειτουργικών ιοντικών υγρών που περιέχουν αμινοξέα

1.5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Οι μέθοδοι παρασκευής ιοντικών υγρών ποικίλουν, με κάθε μία από αυτές να παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Μια συνοπτική περιγραφή των μεθόδων αυτών δίδεται στο Σχήμα 1.5):



Σχήμα 1.5: Τρόποι σύνθεσης ιοντικών υγρών: (μέθοδος Α) μεταθετική ανταλλαγή ανιόντος, (μέθοδος Β) εξουδετέρωση βάσης με οξέα κατά Bronsted, (μέθοδος Γ) απευθείας αλκυλίωση αλκυλιμιδαζολίου, (μέθοδος Δ) ανθρακική μέθοδος

- **Μεταθετική ανταλλαγή ανιόντος (μέθοδος Α):** Αυτός θεωρείται ο συνηθέστερος τρόπος σύνθεσης ιοντικών υγρών. Η μεταθετική ανταλλαγή ανιόντων συχνά παράγει αλογονωμένα παραπροϊόντα (MX), τα οποία είναι δύσκολο να διαχωριστούν με διήθηση ιδιαίτερα από υδρόφιλα ιοντικά υγρά.
- **Εξουδετέρωση βάσης με οξύ κατά Bronsted (μέθοδος Β) ή απευθείας αλκυλίωση αλκυλιμιδαζολίου (μέθοδος Γ):** Αυτός ο τρόπος παρασκευής είναι ενδιαφέρον, διότι αποφεύγεται η παρουσία αλογόνου. Εντούτοις, στην περίπτωση της απευθείας αντίδρασης με οξύ κατά Bronsted (HX), έχει παρατηρηθεί πως είναι δύσκολο να παρασκευαστεί ιοντικό υγρό υψηλής καθαρότητας. Ίχνη αλκυλιμιδαζολίου ή οξέος παραμένουν στο τελικό ιοντικό υγρό. Επίσης, η αντίδραση της αλκυλίωσης υπόκειται σε περιορισμούς ανάλογα με τη δραστηριότητα και τη διαθεσιμότητα των παραγόντων αλκυλίωσης. Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται συνήθως για την παρασκευή ιοντικών υγρών με θειϊκά, σουλφονικά και φωσφορικά ιόντα [43].
- **Η ανθρακική μέθοδος (μέθοδος Δ):** Η χρήση του διμεθυλοανθρακικού (DMC) ως καθαρού παράγοντα μεθυλίωσης προς αντικατάσταση των αλκυλαλογονιδίων αποδείχθηκε πολύ ενδιαφέρουσα ώστε να αποφεύγεται η παρουσία αλογόνου και άλλων παραπροϊόντων. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται περιορισμένα, καθώς εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του οξέος (HX) ή των αλάτων $[\text{NH}_4]^+$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ευρέως πλέον χρησιμοποιούνται και μη συμβατικές μέθοδοι (μικροκύματα ή υπέρηχοι), ενώ δεν πρέπει να παραλειφθεί το γεγονός ότι η σύνθεση των ιοντικών υγρών ολοκληρώνεται έπειτα από καθαρισμό. Ο καθαρισμός είναι αναγκαίο στάδιο, δεδομένου ότι οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών και η καταλυτική τους δραστηριότητα επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία ακαθαρσιών, οι οποίες προκύπτουν από την ημιτελή διαδικασία σύνθεσης των ιοντικών υγρών. Οι τυχόν ακαθαρσίες είναι πτητικά, παράγοντες αλκυλίωσης, ανόργανα αλογόνα, πρωτικές ακαθαρσίες, οργανικές αμίνες και νερό.

Οι Μέθοδοι Καθαρισμού περιγράφονται ως εξής:

- Κρυστάλλωση τήγματος (Ανακρυστάλλωση), που χρησιμοποιείται για εξαιρετικής ποιότητας καθαρισμό.
- Αποχρωματισμός των ιοντικών υγρών, με χρήση ενεργού άνθρακα ή με επεξεργασία των ιοντικών υγρών με σίλικα ή αλούμινα.
- Στερεά προσροφητικά υλικά, που χρησιμοποιούνται για αντιμετώπιση μολύνσεων.

- Όξινες εξουδετερώσεις με σήλη, για περιπτώσεις όξινων ακαθαρσιών που απομακρύνονται δύσκολα με υδρόφιλα ιοντικά υγρά, καθώς είναι αδύνατη η έκπλυση με νερό [44-46].

1.6. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΙΣΜΟΙ – ΑΜΦΙΣΒΗΤΗΣΕΙΣ ΤΟΥ “ΠΡΑΣΙΝΟΥ” ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Η χρήση των ιοντικών υγρών ως διαλυτών οδηγεί σε πολλά οικολογικά οφέλη. Τα ιοντικά υγρά μπορούν να αντικαταστήσουν τους πτητικούς οργανικούς διαλύτες και τους πολικούς απρωτικούς διαλύτες, οι οποίοι μπορούν να διαφύγουν στο περιβάλλον ως εκπομπές και είναι ιδιαίτερα τοξικοί. Η χρησιμοποίηση των ιοντικών υγρών ως διαλυτών θα οδηγούσε σε μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης και ανακύκλωσης διαλύτη και καταλύτη και σε χαμηλότερη περιβαλλοντική επίδραση. Επιπλέον, η χρήση των ιοντικών υγρών δεν οδηγεί σε παράλληλη ρύπανση του προϊόντος. Είναι επομένως φιλικά μέσα προς το περιβάλλον, τα οποία επιτρέπουν επίσης γρηγορότερες και στοχευμένες μετατροπές. Ωστόσο, έχουν διαπιστωθεί και προβλήματα κατά τη χρήση τους ως διαλύτες, γεγονός που συνεπάγεται προβληματισμούς και αμφισβητήσεις ως προς τον «πράσινο» χαρακτήρα που τους αποδίδεται. Συγκεκριμένα:

✓ *Υψηλό κόστος*

Οι τιμές των ιοντικών υγρών κυμαίνονται περίπου στα 1000 – 10000 € ανά κιλό, έναντι πχ 0,30€ για την ακετόνη και 0,20€ για το τολουόλιο. Η τιμή μπορεί να μειωθεί γύρω στα 200 € ανάλογα με τη σύνθεση, την καθαρότητα και την ποσότητα παραγωγής. Η διαφορά αυτή μπορεί να ελαττωθεί εάν ληφθούν υπόψη η δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης. Επίσης, αντισταθμίζεται από το κόστος των καταλυτών και τη μεγαλύτερη απόδοση και εκλεκτικότητα της αντίδρασης.

✓ *Έλλειψη επαρκών δεδομένων ασφάλειας για την υγεία και το περιβάλλον*

Τα ιοντικά υγρά αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια, με αποτέλεσμα να μην είναι διαθέσιμα επαρκή στοιχεία από μελέτες που αφορούν την τοξικότητα και την περιβαλλοντική επιβάρυνση που ενδεχομένως να προκαλούν.

✓ *Αδυναμία πρόβλεψης της σταθερότητάς τους*

Είναι περιορισμένη η γνώση για τη σταθερότητα, λόγω του μικρού χρονικού διαστήματος χρήσης των ιοντικών υγρών. Επειδή τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι μάλλον

σύνθετα, η σταθερότητα τους δεν μπορεί να προβλεφθεί εύκολα. Υπάρχουν πολλές αβεβαιότητες για τη θερμική σταθερότητα και την ευαισθησία στο νερό και τις προσμίξεις (αλογονίδια - νερό) που προκύπτουν κατά την προετοιμασία τους.

✓ *Ακατάλληλα για οποιοδήποτε τύπου αντίδραση*

Η χρήση των ιοντικών υγρών ως εναλλακτικών διαλυτών δεν είναι δυνατή για όλα τα είδη των αντιδράσεων. Τα ουδέτερα ιοντικά υγρά είναι συνήθως πιο ιξώδη από τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες. Λόγω του αυξημένου ιξώδους τους δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντιδράσεις που περιλαμβάνουν υψηλού μοριακού βάρους αντιδραστήρια ή προϊόντα (που είναι ιδιαίτερα ιξώδη) στα ουδέτερα ιοντικά υγρά, όπως οι πολυμερισμοί. Μερικές φορές είναι απαραίτητοι οι συνδιαλύτες για να μειωθεί το ιξώδες του ιοντικού υγρού. Επιπλέον, τα κατάλοιπα των αλογονιδίων ιόντων μπορούν να δηλητηριάσουν ορισμένα είδη καταλυτών.

✓ *Ανάκτηση του προϊόντος από το ιοντικό υγρό*

Για την ανάκτηση του προϊόντος στην περίπτωση που παρουσιάζει αμοιβαία διαλυτότητα με το ιοντικό υγρό απαιτείται κάποια διαδικασία ανάκτησης, η οποία μπορεί να είναι απόσταξη ή εξάτμιση (για πτητικά και θερμικά σταθερά προϊόντα) ή εκχύλιση με την προσθήκη ενός συνδιαλύτη, ο οποίος είναι μη αναμίξιμος με το ιοντικό υγρό και ολικά αναμίξιμος με το προϊόν ή το αντίθετο. Μία καλή λύση είναι η χρήση υπερκρίσιμου CO₂ ως διαλύτη για τις εκχυλίσεις προϊόντων από ιοντικά υγρά.

Από τους ανωτέρω λόγους, κυρίως η απουσία δεδομένων ασφάλειας για την υγεία και το περιβάλλον αυξάνει την ανησυχία για το πόσο δικαιούνται τα ιοντικά υγρά να χαρακτηρίζονται και να ονομάζονται «πράσινοι διαλύτες». Πρέπει να πραγματοποιηθούν τοξικολογικές μελέτες των ιοντικών υγρών, συμπεριλαμβανομένων μελετών για βιοσυσώρευση. Η εξέταση αυτής της σκοπιάς των ιοντικών υγρών θα καταδείξει ως ελπιδοφόρο τομέα, τα ιοντικά υγρά ως *εναλλακτικούς πράσινους διαλύτες* [47]. Οι προβληματισμοί σχετικά με την εν δυνάμει τοξικότητα που μπορούν να προκαλέσουν τα ιοντικά υγρά καθώς και ενδεχόμενη χαμηλή βιοαποικοδομησιμότητα εντείνονται από το γεγονός ότι τα περισσότερα από τα συχνά χρησιμοποιούμενα ιοντικά υγρά έχουν δείξει τέτοια «μη πράσινη» συμπεριφορά. Για να ξεπεραστούν αυτά τα ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά, οι προσπάθειες έχουν στραφεί στη σύνθεση ιοντικών υγρών από ανανεώσιμες, βιολογικές, μη τοξικές πηγές (τα ανιόντα, συνηθέστερα, των νέων ιοντικών υγρών προέρχονται από ένα φυσικό προϊόν, όπως αμινοξέα). Ως φυσικές πηγές, λαμβάνονται φυσικά προϊόντα, όπως αμινοξέα, βιταμίνες με ενδιαφέρουσα μοριακή ποικιλία με

προδιαγραφές να μετατραπούν σε ιοντικά υγρά μέσω ‘πράσινων’ διεργασιών, όπως μια απλή ιοντοεναλλαγή ή αντιδράσεις οξέος-βάσης [48].

1.6.1. ΖΗΤΗΜΑ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ/ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ/ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ

Τα ζητήματα της βιοαποικοδομησιμότητας, της τοξικότητας και της βιοσυσσωρευσης των ιοντικών υγρών είναι καθοριστικά για την επίδραση των τελευταίων στο περιβάλλον και για τον χαρακτηρισμό τους ως «πράσινοι» διαλύτες.

Η τοξικότητα των ιοντικών υγρών προσδιορίζεται με μοντέλα που περιλαμβάνουν μικροοργανισμούς, επίγεια ασπόνδυλα, όπως γαιοσκώληκες και υδάτινα είδη, όπως θαλάσσιοι ψύλλοι και άλγη. Τα υφιστάμενα ερευνητικά δεδομένα βιοσυσσωρευσης ενισχύουν την τάση να ερευνώνται περισσότερο τα χαρακτηριστικά δομής που θεωρείται ότι αυξάνουν την τοξικότητα των ιοντικών υγρών. Αξίζει να σημειωθεί πως σημαντικού βαθμού ανεπιθύμητη τοξικότητα παρουσιάζουν ιοντικά υγρά με υποκατεστημένο κατιόν με αλκυλική αλυσίδα μεγαλύτερη των οκτώ ανθράκων και ιοντικά υγρά με λιπόφιλα ανιόντα.

Σημαντικό στοιχείο στη μελέτη των ιοντικών υγρών είναι η ανάγκη συνολικής θεώρησης των δεδομένων τοξικότητας, βιοαποικοδόμησης και βιοσυσσωρευσης. Τα δεδομένα τοξικότητας προσδιορίζονται σχετικά εύκολα, γι’ αυτό και προηγούνται. Εάν ένα ιοντικό υγρό ή ένας μεταβολίτης παραμείνει στο περιβάλλον μπορεί να αποβεί επικίνδυνο. Τα δεδομένα βιοαποικοδόμησης λειτουργούν ως προκαταρκτική βάση για τη μελέτη τοξικότητας των μικροοργανισμών. Οι λόγοι που συντελούν σε αναποτελεσματική και αποτυχημένη βιοαποικοδόμηση και συνεπώς σε αυξημένη πιθανότητα βιοσυσσωρευσης είναι η ενδο-τοξικότητα του ιοντικού υγρού στον εμβολιασμό, η τοξικότητα του μεταβολίτη ή η αντίσταση του ιοντικού και του μεταβολίτη στις συνθήκες που εφαρμόζονται για τη βιοαποικοδόμηση [49].

1.6.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

Ο έλεγχος της δυνατότητας βιοαποικοδόμησης των ιοντικών υγρών γίνεται με βάση πρότυπες μεθόδους. Πριν την επιγραμματική αναφορά των μεθόδων, παρατίθενται οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενοι όροι για τη βιοαποικοδόμηση [50]:

- *Βιοαποικοδόμηση*: καταλυόμενη μετατροπή ή διάσπαση της ουσίας από ένζυμα, με αποτέλεσμα την απώλεια ιδιοτήτων, κυρίως της βιολογικής δραστηριότητας.
- *Εύκολα βιοαποικοδομήσιμο*: μια κατηγοριοποίηση των χημικών ενώσεων που έχουν υποβληθεί σε σειρά εξετάσεων για έλεγχο της ευκολίας βιοαποικοδόμησής τους. Οι ενώσεις αυτής της κατηγορίας αποικοδομούνται γρήγορα και ολοκληρωτικά σε υδάτινο περιβάλλον κάτω από αερόβιες συνθήκες.
- *Απόλυτη βιοαποικοδόμηση*: έτσι χαρακτηρίζεται το επίπεδο της βιοαποικοδόμησης που επιτυγχάνεται όταν η υπό εξέταση ουσία χρησιμοποιείται πλήρως από τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα την παραγωγή CO₂, νερού, ανόργανων αλάτων και νέου τύπου μικροβιακών κυτταρικών συστατικών (βιομάζα).
- *Πρωτογενής βιοαποικοδόμηση*: μια εναλλαγή στην χημική δομή της ουσίας, με αποτέλεσμα απώλεια κάποιων ιδιοτήτων.
- *Ανοργανοποίηση*: η ολοκληρωμένη αποσύνθεση μιας οργανικής ένωσης σε μικρότερα μόρια, όπως CO₂, νερό και μεθάνιο κάτω από αναερόβιες συνθήκες.
- *Εμβολιασμός*: η πηγή των μικροοργανισμών που χρησιμοποιείται για να βιοαποικοδομήσει την υπό εξέταση ουσία. Τέτοια παραδείγματα είναι: ενεργός ιλύς, λύματα αποχέτευσης, επιφανειακά ύδατα και εδάφη ή μίγματα αυτών.
- *Βιοσυσσώρευση*: σταδιακή συσσώρευση ενός χημικού συστατικού με την πάροδο του χρόνου σε ένα ζωντανό οργανισμό.
- *DOC (dissolved organic carbon)*: είναι η ποσότητα του οργανικού άνθρακα που βρίσκεται σε διαλυτή μορφή ή διαφορετικά, διέρχεται από φίλτρο 0,45μm ή παραμένει ως υπερκείμενο μετά τη φυγοκέντριση.
- *TOC (total organic carbon)*: είναι ο ολικός οργανικός άνθρακας (άθροισμα του οργανικού άνθρακα που είναι είτε σε διαλυτή είτε σε αιωρούμενη μορφή)
- *BOD (biochemical oxygen demand)*: είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για τη διάσπαση της υπό εξέταση ουσίας (βιοχημική οξείδωση).

- *COD (chemical oxygen demand)*: είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) για τη διάσπαση της εξεταζόμενης ουσίας με ισχυρά οξειδωτικά μέσα π.χ. διχρωμικά άλατα σε όξινο περιβάλλον (χημική οξείδωση).

Η βιοαποικοδομησιμότητα των ιοντικών υγρών προσδιορίζεται με διάφορες μεθόδους σύμφωνα με τις διεθνείς προδιαγραφές του OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) ή και με τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές ISO (International Organization for Standardization), οι οποίες είναι [49]:

- ✓ Η DOC Die-Away test (OECD 301 A)
- ✓ Η μέθοδος Εξέλιξης του CO₂ (τροποποιημένη εξέταση Sturm) (OECD 301 B)(CO₂ evolution)
- ✓ Η μέθοδος Κλειστού Δοχείου (OECD 301 D)/(ISO 5815-1:2003 και ISO 5815-2:2003) (Closed Bottle test)
- ✓ Η μέθοδος 5-day BOD test (Standard Methods 5210)/(ISO 5815-1:2003 και ISO 5815-2:2003)
- ✓ Η μέθοδος Υπερκεείμενης Φάσης CO₂ (ISO 14593) (CO₂ headspace test)
- ✓ Η μέθοδος Αερόβιας Ανοργανοποίησης στην επιφάνεια νερού: προσομοίωση βιοαποικοδόμησης (OECD 309) (Aerobic mineralization in surface water: simulation biodegradation test)

Κάθε μέθοδος στηρίζεται στην αρχή ότι η αποικοδόμηση ανιχνεύεται από τον προσδιορισμό παραμέτρων, όπως το διαλυμένο οργανικό φορτίο (DOC), η παραγωγή CO₂ και η πρόσληψη οξυγόνου. Μετρήσεις αυτών των παραμέτρων λαμβάνονται σε τακτά χρονικά διαστήματα, ώστε να διαπιστωθεί η έναρξη και η λήξη της βιοαποικοδόμησης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εφαρμόστηκε η μέθοδος 'Κλειστού Δοχείου'. Η κεντρική ιδέα της μεθόδου είναι η τοποθέτηση ενός διαλύματος που περιέχει την υπό εξέταση οργανική ένωση σε ερμητικά κλειστό δοχείο, το οποίο εμβολιάζεται με μικρό αριθμό μικροοργανισμών και αφήνεται σε σκοτεινό περιβάλλον υπό σταθερή θερμοκρασία. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για τον έλεγχο της βιοαποικοδόμησης αρωματικών, υδροαρωματικών και αλειφατικών οργανικών ουσιών, αλλά δε συνίσταται για πτητικές και προσροφητικές ουσίες [49]. Γενικότερα, οι μέθοδοι προσδιορισμού της βιοαποικοδομησιμότητας οργανικού φορτίου που καταλήγει σε υδάτινους αποδέκτες και ειδικότερα η μέθοδος 'Κλειστού Δοχείου' στηρίζονται στην κατανάλωση οξυγόνου, το οποίο βρίσκεται διαλυμένο στα νερά του αποδέκτη, λόγω βιοαποικοδόμησης των οργανικών ουσιών από τους μικροοργανισμούς. Μέτρο εκτίμησης του βιοαποικοδομήσιμου οργανικού

φορτίου είναι το *Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand-BOD)* όπως ορίζεται παραπάνω και αποτελεί έναν από τους συνηθέστερα χρησιμοποιούμενους δείκτες ποιότητας των υδάτων και των υγρών αποβλήτων. Παρότι, πρακτικά η βιοχημική οξείδωση είναι βραδεία και απαιτεί διάστημα 20-28 ημερών, συνήθως μετράται το BOD των πρώτων πέντε(5) ημερών (BOD₅). Η τιμή του BOD επηρεάζεται από το είδος των οργανικών συστατικών των λυμάτων γιατί κατά κανόνα κάποιο μεγαλύτερο ή μικρότερο κλάσμα τους δεν είναι βιοαποικοδομήσιμο. Η παρουσία ακαθαρσιών και τοξικών ουσιών (π.χ βαρέων μετάλλων) καταστρέφει το σύνολο ή μέρος των μικροοργανισμών και παρεμποδίζει τον παραπάνω προσδιορισμό. Στο καθαρό νερό, η τιμή του BOD₅ εκτιμάται 1ppm. Όταν η τιμή του BOD₅ προσεγγίζει τα 5ppm, το νερό έχει ρυπανθεί. Τα ακατέργαστα λύματα μιας πόλης έχουν συνήθως τιμές BOD₅ 100 - 400mg/l. Στα βιομηχανικά απόβλητα οι τιμές του BOD₅ μπορεί και να ξεπερνούν τα 10.000mg/l [51].

1.6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι πιο πρόσφατες βιβλιογραφικές αναφορές από την εφαρμογή μεθόδων για έλεγχο της τοξικότητας, της δυνατότητας βιοσυσσώρευσης και βιοαποικοδόμησης ιοντικών υγρών.

Οι μέθοδοι για την εξακρίβωση των παραπάνω χαρακτηριστικών μελετώνται σε εξ' ολοκλήρου κυτταρικές διεργασίες που συναντώνται σε τομείς όπως η περιβαλλοντική βιοτεχνολογία, η βιοσύνθεση υψηλής αξίας χημικών και η ανάκτηση μεταβολιτών. Συνεπώς, η χρήση ιοντικών υγρών με τοξικό χαρακτήρα και με μειωμένη δυνατότητα βιοαποικοδόμησης επιδρά αρνητικά σε αυτές τις κυτταρικές διεργασίες. Έτσι, οι πληροφορίες αυτές σε συνδυασμό με το κατάλληλο είδος μικροοργανισμών δίνουν μια ολοκληρωμένη εικόνα για τη συμπεριφορά ενός ιοντικού υγρού.

Όσον αφορά στο είδος των μικροοργανισμών, οι ερευνητές εξετάζουν την τοξικότητα με μικροοργανισμούς, όπως *Vibrio fischeri* ή *Photobacterium phosphoreum*. Πρόσφατα, ωστόσο αποδείχθηκε ότι αυτοί οι μικροοργανισμοί δεν αποτελούν αντιπροσωπευτικό είδος ως μικροβιακά κύτταρα σε βιο-διεργασίες, ενώ ένα στέλεχος *Pseudomonas* διαθέτοντας 700 φορές υψηλότερη τοξικότητα από τους παραπάνω οργανισμούς κρίνεται ενδεικτικότερος [41,52].

Στο θέμα της βιοαποικοδομησιμότητας, η μη-βιοαποικοδομήσιμη συμπεριφορά των ιοντικών υγρών ως διαλύτες είναι ένα άλλο υπό εξέταση χαρακτηριστικό, ιδιαίτερα όταν ο διαλύτης επαναχρησιμοποιείται διαρκώς. Τα ιμιδαζολικής βάσης ιοντικά υγρά είναι τα πιο γνωστά για την μη-βιοαποικοδομησιμότητά τους. Ωστόσο, παρουσία βακτηρίων και μικροοργανισμών *fungi* παρατηρήθηκε βιοαποικοδομησιμότητα [53,54].

Ύστερα από μελέτες, οι ερευνητές κατέληξαν πως η τοξικότητα και η βιοαποικοδομησιμότητα των χημικών ουσιών από μικροβιακά κύτταρα πρέπει να εξετάζονται καταρχάς σε ενεργή ίλη, διότι τα μικροβιακά στελέχη βρίσκονται σε κοινότητα, όντας έτσι προσαρμοσμένα στην παρουσία τοξικών προσμείξεων και ξενοβιοτικών ουσιών. Επιπλέον, το ευρύ καταβολικό φάσμα της ενεργής ίλως περιλαμβάνει την εν δυνάμει βιοαποικοδομησιμότητα των ιοντικών υγρών. Γι' αυτό το λόγο, σε πρώτο στάδιο οι έρευνες τοξικότητας και βιοαποικοδομησιμότητας των ιοντικών υγρών στηρίχθηκαν σε ενεργή ίλη ως μικροβιακό ανιχνευτή και σε εκτενής διάρκειας πειράματα πάνω στην αποσύνθεση και στη βιοσυσσώρευση στη βιομάζα [54].

Επιγραμματικά, τα συμπεράσματα των ερευνών συνοψίζονται:

✓ Τοξικότητα

Σε μεγάλες συγκεντρώσεις θρεπτικού υλικού (γλυκόζης), η παρουσία ιοντικών υγρών μειώνει τη μεταβολική δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Συνήθως, η μελέτη της τοξικότητας στηρίζονταν στη συμπεριφορά των χρησιμοποιούμενων μικροοργανισμών, όπως βακτήρια, στελέχη *Pseudomonas*, *Escherichia coli* και *saccharomyces cerevisiae*. Ωστόσο, σε κάποια πειραματικά πρωτόκολλα η τοξικότητα αξιολογείται με προσδιορισμό της συγκέντρωσης υποστρώματος, την ανάπτυξη του μικροβιακού κυττάρου ή τη ζωτικότητα του. Γι' αυτό το λόγο, από τα ιμιδαζολικής βάσης ιοντικά υγρά, που έχουν κυρίως μελετηθεί, για ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης ιοντικού υγρού, ίδιο είδος μικροοργανισμών και παρόμοια εξέταση τοξικότητας προκύπτουν διαφορετικές εκτιμήσεις τοξικότητας για το 1-βουτυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζόλιο φθοριούχο φώσφορο ([BMIM][PF₆]) λόγω διαφορετικής προσέγγισης από τους ερευνητές στο θέμα της συγκέντρωσης της χρησιμοποιούμενης βιομάζας [55].

✓ Βιοαπορρόφηση

Με τον όρο αυτό αναφερόμαστε στην απορρόφηση ουσιών όπως υδρογονάνθρακες, βαρέα μέταλλα και αντιβιοτικά. Επειδή η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού βασίζεται σε φασματοφωτομετρικές μετρήσεις δειγμάτων υδατικής φάσης, είναι αναγκαίο να προσδιορίζεται ακριβώς η ποσότητα του ιοντικού υγρού που συσσωρεύεται στη βιομάζα και πρακτικά δεν αποικοδομείται για να μην υπερεκτιμηθεί η πραγματική βιοαποικοδομησιμότητα του ιοντικού υγρού.

✓ Βιοαποικοδόμηση

Η επικρατέστερη μέθοδος ελέγχου της βιοαποικοδομησιμότητας είναι ο προσδιορισμός του BOD₅. Ο όρος αυτός σε ποσοστό βιοαποικοδόμησης δείχνει αν το ιοντικό υγρό

βιοαποικοδομείται ή όχι (σε πειράματα διάρκειας 5 ημερών), ενώ τα λοιπά στάδια της διαδικασίας επιβεβαιώνουν την ενεργότητα και λειτουργικότητα των χρησιμοποιούμενων μικροοργανισμών [55].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται όλο το φάσμα των εφαρμογών των ιοντικών υγρών. Συγκεκριμένα, αναλύονται οι εφαρμογές τους σε ερευνητικό (εργαστηριακό) επίπεδο και στη βιομηχανία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

2.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ (ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ) ΕΠΙΠΕΔΟ

Τα ιοντικά υγρά παρασκευάζονται συνήθως από ανόργανα ανιόντα και αζωτούχα οργανικά κατιόντα. Οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται και να προσαρμόζονται περίφημα σε πληθώρα εφαρμογών, απλά συνδυάζοντας ποικιλοτρόπως κατιόντα και ανιόντα. Για παράδειγμα, διαφοροποιώντας το ανιόν X στο ιοντικό υγρό 1-αιθυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζόλιο (1-ethyl-3-methyl-imidazole, EMIM) [EMIM][X], το σημείο τήξης του αλλάζει σε εύρος θερμοκρασιών από -14 σε 87°C. Το γεγονός ότι παρασκευάζονται με σημεία τήξης σε ή κάτω από θερμοκρασία δωματίου (χαμηλά όσο και -96 °C) δικαιολογεί γιατί τα ιοντικά υγρά έχουν τόσες πολλές εφαρμογές. Διάφορες μελέτες ερευνούν τη συμπεριφορά των αλογονομένων αργίλικών ιοντικών υγρών σε πολλές αντιδράσεις, όπως διμερισμός, πολυμερισμός και πολυφασική υδρογόνωση, διότι λόγω της ευαισθησίας τους στην υγρασία, οι εφαρμογές τους σε χημικές αντιδράσεις έως τώρα ήταν περιορισμένες. Ακόμα, σταθεροποιημένα ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου έχουν μελετηθεί σε πολλές χημικές διεργασίες, όπως σε διεργασίες βιομετασχηματισμού, ως ηλεκτρολύτες στην ηλεκτροχημεία, σε διαχωρισμούς αερίων, όπως η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), σε εκχυλίσεις/διαχωρισμούς υγρού-υγρού καθώς και ως ρευστά μεταφοράς θερμότητας [56-62].

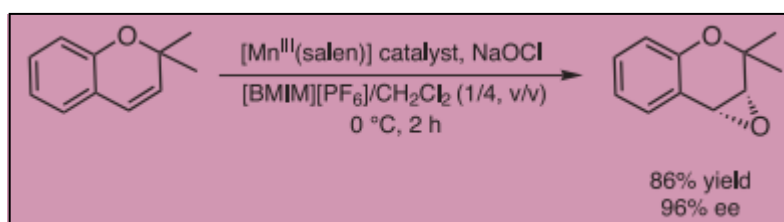
Ωστόσο, οι περισσότερες μελέτες αποσκοπούν στη χρήση ιοντικών υγρών ως πράσινοι διαλύτες, αντικαταστάτες των οργανικών διαλυτών και ως καταλύτες στην οργανική σύνθεση, καθώς επιδρούν σημαντικά στην ενεργότητα και στην εκλεκτικότητα. Γι' αυτό το λόγο, ακολούθως θα αναλυθούν πιο εστιασμένα οι εφαρμογές των ιοντικών υγρών σε οργανικές αντιδράσεις [22].

- Καταλυτικές αντιδράσεις με καταλύτες στοιχεία μετάπτωσης:

-Υδρογόνωση: Τα ιοντικά υγρά έχουν την ιδιότητα να διαλύουν οργανομεταλλικές ενώσεις και να παρέχουν ένα πολικό, ασθενώς συμπλοκοποιητικό περιβάλλον για καταλύτες στοιχείων μετάπτωσης. Σε αυτή την περίπτωση, τα ιοντικά υγρά συμπεριφέρονται ως αδρανείς διαλύτες ή συν-καταλύτες. Τα πλεονεκτήματά τους είναι η αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης έως και πέντε φορές περισσότερο από εκείνον που δίνει η ακετόνη ως διαλύτης, επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη χωρίς σημαντική φθορά, καλή εκλεκτικότητα, καλή διαλυτότητα (έως και πέντε φορές καλύτερη από του κυκλοεξανίου), αν και πρέπει να σημειωθεί ότι τυχόν ακαθαρσίες χλωριόντων

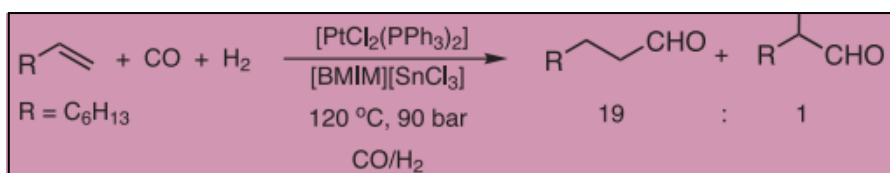
καταστέλλουν εντελώς την υδρογόνωση [22].

-Οξείδωση: Η υψηλή σταθερότητα των ιοντικών υγρών τα καθιστά κατάλληλα ως μέσα για αντιδράσεις οξείδωσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εποξειδωση Jacobsen–Katsuki που λαμβάνει χώρα σε διαλύτη [BMIM][PF₆] με οξειδωτικό μέσο το NaOCl και καταλύτη ένα χειρόμορφο σύμπλοκο του Mn. Η προσθήκη του ιοντικού υγρού στο διαλύτη βελτιώνει σημαντικά την καταλυτική δραστηριότητα και επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη χωρίς σημαντικές απώλειες σε απόδοση [63].



Σχήμα 2.1: Οξείδωση

-Υδροφορμυλίωση: Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας αποτελεί η υδροφορμυλίωση αιθυλενίου σε διφασικό σύστημα ιοντικού υγρού με καταλύτη λευκόχρσο που διευκολύνει την απομόνωση του προϊόντος και την ανάκτηση του καταλύτη χωρίς απώλεια ενεργότητας.

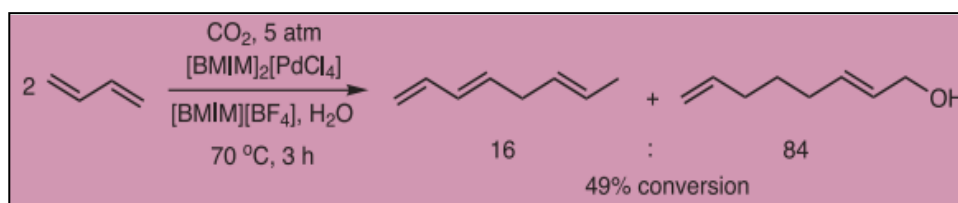


Σχήμα 2.2: Υδροφορμυλίωση

Άλλες αντίστοιχες περιπτώσεις είναι η υδροφορμυλίωση του εξανίου, του πεντανίου, του οκτανίου και του μέθυλο-3-πεντυλεστέρα [64].

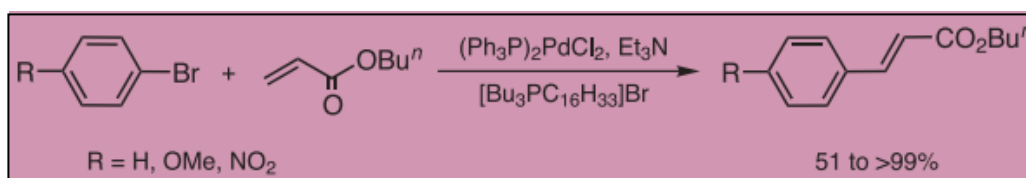
-Υδροδιμερισμός: Οι αντιδράσεις διμερισμού σε ιοντικά υγρά με καταλύτη νικέλιο ερευνήθηκαν αρχικά σε ιοντικό υγρό με βάση το χλωριούχο τρισθενές αργίλιο. Ωστόσο, η χρήση τους επεκτάθηκε στον ολιγομερισμό βουτενίων και στον εκλεκτικό διμερισμό αιθυλενίου. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης τους είναι η υψηλή εκλεκτικότητα σε διμερή λόγω της χαμηλής τους διαλυτότητας στα ιοντικά υγρά, απαίτηση για μικρότερο μέγεθος αντιδραστήρα, μικρότερο κόστος διάθεσης, απουσία διάβρωσης και δυνατότητα ευρύτερης εφαρμοστικότητας σε λιγότερο ενεργές και μεγαλύτερες ολεφίνες. Επίσης, στη

περίπτωση διφασικού ολιγομερισμού, το προϊόν διαχωρίζεται εύκολα σαν ξεκάθαρο στρώμα και ο καταλύτης με το περιεχόμενο στρώμα ιοντικού υγρού ανακτάται χωρίς ανιχνεύσιμη απώλεια καταλυτικής ενεργότητας [65,66].



Σχήμα 2.3: Υδροδιμερισμός

-Αντίδραση Heck: Η χρήση των ιοντικών υγρών σε αυτού του τύπου τις αντιδράσεις ξεκίνησε με θετικές προοπτικές όταν οι αντιδράσεις που εκτελέστηκαν σε τηγμένα βρωμιούχα τετραλκυλαμμώνια και τετραλκυλοφωσφώνια με καταλύτη παλλάδιο έδωσαν μεγάλες αποδόσεις και το ιοντικό υγρό σε αυτές λειτουργούσε ως το μέσο της αντίδρασης. Η παρατήρηση αυτή κατέληξε στην πεποίθηση ότι τα ιοντικά υγρά σταθεροποιούν το καταλύτη παλλάδιο και επιπλέον, στις περισσότερες αντιδράσεις δεν παρατηρείται κατακρήμνιση του καταλύτη ακόμα και μετά την ολοκληρωτική μετατροπή του αρωματικού αλογόνου σε προϊόν. Από την άλλη πλευρά, τα ιοντικά υγρά χαμηλού σημείου τήξης κατέδειξαν ότι ως διαλύτες παρέχουν εξαιρετική διαλυτότητα σε όλα τα αντιδρώντα μόρια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οικονομικά συμφέρουσες ανόργανες βάσεις [67].



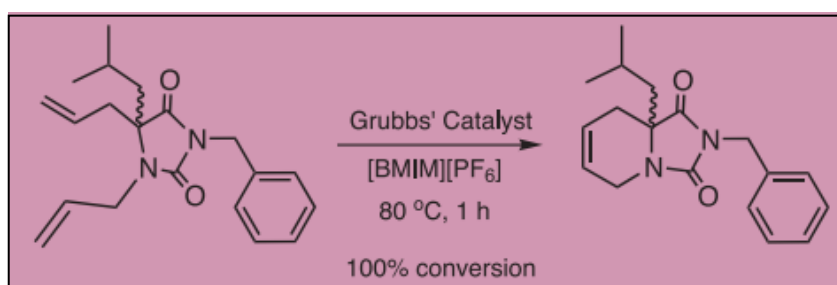
Σχήμα 2.4: Αντίδραση Heck

-Αλκοξυκαρβονλίωση: Αν και στερείται της προσοχής που αποδόθηκε στις προηγούμενες αντιδράσεις, η χαρακτηριστική της αντίδραση στυρένιο με ισοπροπυλική αλκοόλη και καταλύτη παλλάδιο διεξαγόμενη σε ιοντικό υγρό έδωσε υψηλά ποσοστά απόδοσης και εκλεκτικότητας, ενώ παράλληλα έρευνες κατέληξαν ότι το ιοντικό υγρό βελτιώνει τον δραστικό χαρακτήρα των αντιδρώντων [68].

-Σύζευξη Trost-Tsuji : Οι αντιδράσεις αυτές αποσκοπούν στη σύνθεση δεσμών άνθρακα-άνθρακα μεταξύ πυρηνόφιλων, αλλυλικών υποκαταστατών. Η χρήση ιοντικού υγρού

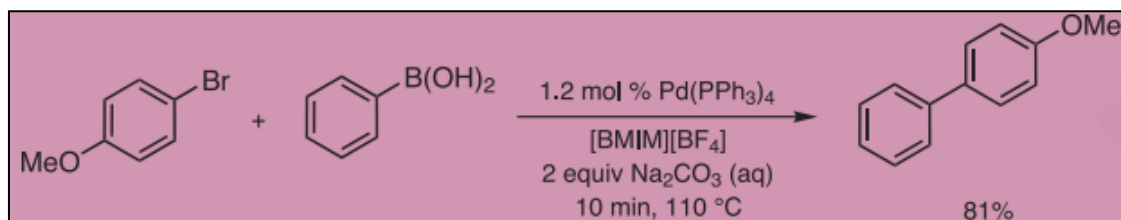
φαίνεται να δίνει απόδοση σε ποσοστά κοντά στο 90% , ενώ συγχρόνως στις διφασικές αντιδράσεις αυτού του τύπου παρατηρείται βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας σε δεκαπλάσιο βαθμό λόγω της υψηλής διαλυτότητας των υποκαταστατών στο ιοντικό υγρό [22].

-Μετάθεση με δημιουργία δακτυλίου (Ring-Closing Metathesis, RCM): Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή για το σχηματισμό ετεροκυκλικών πεπτιδίων και συμπλέγματος φυσικών προϊόντων. Η διεξαγωγή της σε ιοντικό υγρό ως μέσο αντίδρασης έδωσε υψηλές μετατροπές και ευρεία ανθεκτικότητα υποστρώματος, ενώ μετά το διαχωρισμό/εκχύλιση ιοντικού υγρού-προϊόντος, ο καταλύτης επαναχρησιμοποιείται [68].



Σχήμα 2.5: Μετάθεση με δημιουργία δακτυλίου (Ring-Closing Metathesis, RCM)

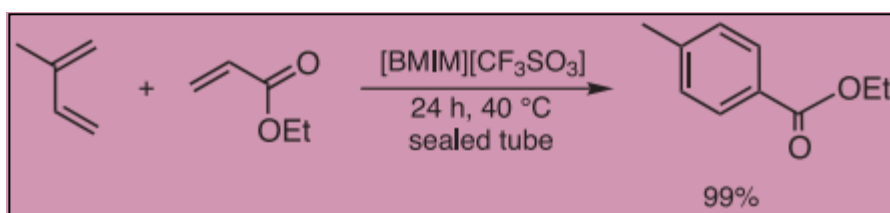
-Σύζευξη Suzuki: Η εφαρμογή αυτής της αντίδρασης σε αρυλαλογονίδια με αρυλ-βορονικά οξέα με καταλύτη παλλάδιο σε ιοντικό υγρό απέδωσε πρωτοφανείς δραστηριότητες, εύκολο διαχωρισμό του προϊόντος και ανάκτηση του καταλύτη χωρίς απώλεια απόδοσης και δραστηριότητας, ενώ αντιμετώπισε και προβλήματα, όπως εμπλοκή του καταλύτη στο προϊόν, αποσύνθεσή του πρώτου, χαμηλή διαλυτότητα, βελτίωση της δραστηριότητας των αντιδρώντων παρουσία μικρής ποσότητας καταλύτη, αποφυγή ομοσύζευξης κ.ά [69].



Σχήμα 2.6: Σύζευξη Suzuki

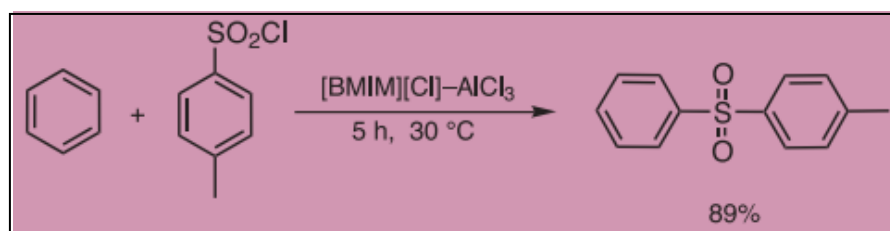
▪ Άλλοι τύποι οργανικών αντιδράσεων

-Αντίδραση Diels-Alder: Μολονότι ο ρυθμός της αντίδρασης και η εκλεκτικότητα είναι χαμηλότερα συγκριτικά με το νερό, έρευνες έχουν δείξει πως τα ιοντικά υγρά έχουν θετικές προοπτικές σε αυτό τον τύπο αντίδρασης. Η χρήση ιοντικών υγρών βελτιώνει τις δραστικότητες και περιορίζει την απαίτηση για εκρηκτικά μέσα αντίδρασης με βάση το υπερχλωρικό. Πρόσφατη έρευνα, επίσης, εξετάζει τη χρήση των ιοντικών υγρών ως πολικά μέσα για να διευκολύνουν την ανάκτηση του καταλύτη και να αυξήσουν το ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης [70].



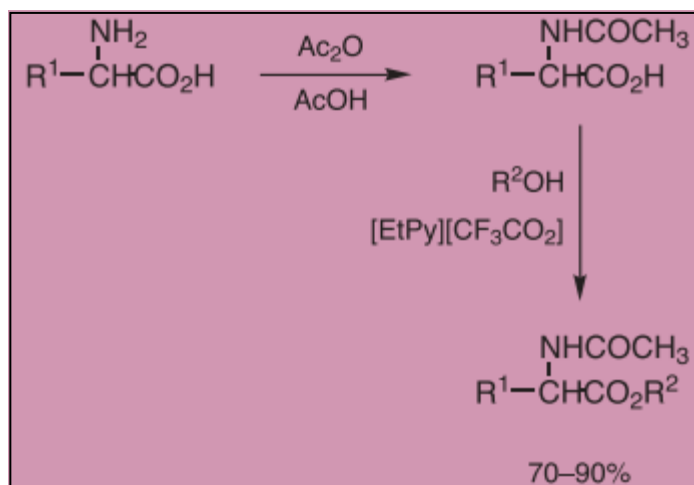
Σχήμα 2.7: Αντίδραση Diels-Alder

-Αντίδραση Friedel-Crafts: Οι ακυλιώσεις αυτού του τύπου έχουν ιδιαίτερη βιομηχανική σημασία και συνήθως σχετίζονται με μαζική κατανάλωση χλωριούχου τρισθενούς αργιλίου. Οι εκλεκτικότητες και οι ρυθμοί αυτών των αντιδράσεων είναι συγκρίσιμες με τις καλύτερες τιμές που αποδίδονται από τις παραδοσιακές ακυλιώσεις [71,72].



Σχήμα 2.8: Αντίδραση Friedel-Crafts

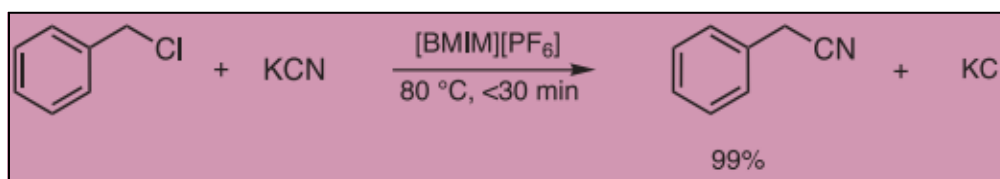
-Εστεροποίηση: Εστεροποιήσεις αλκοολών και οξικών οξέων με χρήση ιοντικών υγρών ως πράσινους καταλύτες απέδωσαν ικανοποιητικές μετατροπές και εκλεκτικότητες, ενώ παράλληλα τα περισσότερα από τα προϊόντα της εστεροποίησης ανακτώνται πολύ εύκολα λόγω της μη αναμειξιμότητάς τους με τα ιοντικά υγρά. Επίσης, έγινε εφικτή η σύνθεση εστέρων από αμινοξέα με χρήση ιοντικών υγρών, παρά τη μεγάλη δυσκολία παρασκευής τους, δεδομένου ότι υφίστανται ως διπολικά ιόντα, στα οποία η καρβοξυλομάδα δεν είναι σε ελεύθερη μορφή [22].



Σχήμα 2.9: Εστεροποίηση

-Εκλεκτική Αλκυλίωση: Η αντίδραση αυτή εξαρτάται από το διαλύτη και επιτυγχάνεται με χρήση διπολικού απρωτικού διαλύτη (π.χ. DMF). Η περιβαλλοντικά φιλική εναλλακτική είναι η χρήση ιοντικών υγρών. Τα πλεονεκτήματά τους αφορούν στην απλή λειτουργία της διαδικασίας, στον εύκολο διαχωρισμό του προϊόντος, στη μη μετρήσιμη τάση ατμών του διαλύτη, στην υψηλή εκλεκτικότητα και στην προδιαγραφή για ανακύκλωση του διαλύτη [73,74].

-Αντίδραση Υποκατάστασης με Κυάνιο: Η χρήση ιοντικών υγρών ως καταλυτών και περιβαλλοντικά φιλικών διαλυτών για την υποκατάσταση του χλωρίου από κυανο-ομάδα στο βενζυλοχλωρίδιο μπορεί να αντικαταστήσει τα αντίστοιχα συστήματα μεταφοράς φάσης. Αυτό συνεπάγεται περιορισμό των απαιτήσεων σε έναν πτητικό οργανικό διαλύτη και διάθεσης επιβλαβών καταλυτών [75].

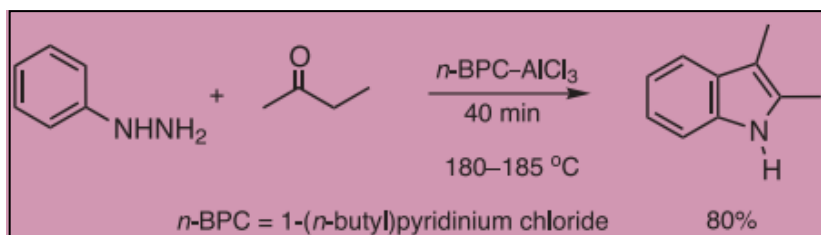


Σχήμα 2.10: Αντίδραση Υποκατάστασης με Κυάνιο

-Αναγωγή αλδεϋδων και κετονών: Η αναγωγή σε αλκοόλες δίνει υψηλές αποδόσεις, ενώ το χρησιμοποιούμενο ιοντικό υγρό ανακυκλώνεται και σε ορισμένες περιπτώσεις, το προϊόν (αλκοόλη) διαχωρίζεται απευθείας από το ιοντικό υγρό [22].

-Σύνθεση Fischer Indole: Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιεί κάποιο ιοντικό υγρό ως καταλύτη και ως διαλύτη σε ποσότητα πολύ μικρότερη από άλλες αντιδράσεις κατάλυσης,

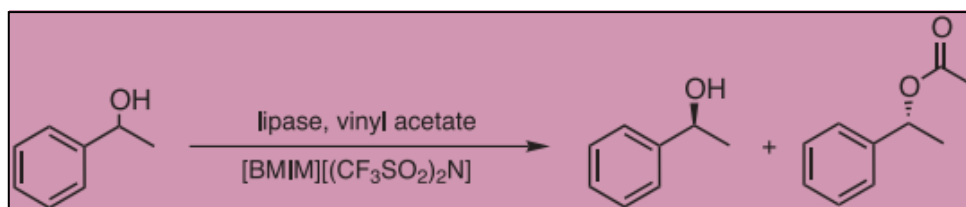
ενώ και ως διαδικασία είναι ασφαλέστερη τόσο από άποψη κινδύνου όσο και κόστους [76].



Σχήμα 2.11: Σύνθεση Fischer Indole

▪ Βιο-κατάλυση

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στις ενζυμικές αντιδράσεις σε ιοντικά υγρά. Ένζυμα, όπως η θερμολυσίνη, επιδεικνύουν εξαιρετική σταθερότητα και ανταγωνιστικό ρυθμό αντίδρασης στο ίδιο ιοντικό υγρό, σε σύγκριση με τις ενζυμικές αντιδράσεις σε οργανικούς διαλύτες. Τελευταία, αναφέρεται συχνά η λιπάση ως βιοκαταλύτης σε οργανικές αντιδράσεις που επιτελούνται σε ιοντικά υγρά, όπου και παρατηρήθηκε βελτιωμένη εναντιο-εκλεκτικότητα καθώς και ότι τα ανιόντα, και κυρίως των ιμιδαζολικών αλάτων, επιδρούν σημαντικά στην έκβαση της αντίδρασης [77].



Σχήμα 2.12: Ενζυμική αντίδραση βιο-κατάλυσης

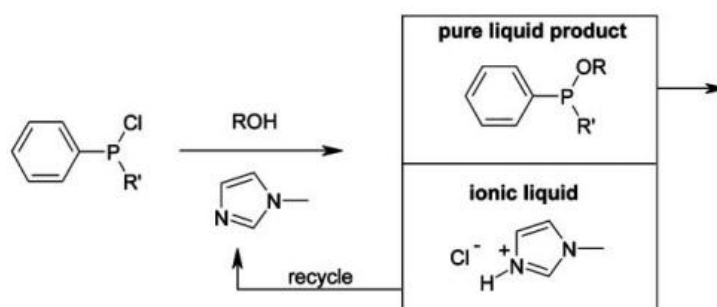
2.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Σε βιομηχανικό επίπεδο, οι εφαρμογές των ιοντικών υγρών αφορούν διεργασίες είτε πιλοτικής είτε ευρείας κλίμακας. Οι περισσότερες από αυτές παρουσιάζονται στη συνέχεια με βάση τις εταιρείες που τις ανακάλυψαν και τις αναβάθμισαν.

▪ Η εταιρεία 'BASF':

Μια από τις ισχυρότερες βιομηχανικά εταιρείες, η οποία έχει συμβάλλει σημαντικά στην τεχνολογία των ιοντικών υγρών.

-Διεργασία BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids): Η διεργασία αυτή αποτελεί το πιο επιτυχημένο παράδειγμα χρήσης ιοντικών υγρών και αφορά στην παραγωγή των προδρόμων φωτοεκκινητών των αλκοξυ-φαινυλο-φωσφονών. Πρακτικά, για τη σάρωση του σχηματιζόμενου οξέος από την αντίδραση χρησιμοποιείται η τριαιθυλαμίνη. Όμως, αυτό καθιστούσε δύσκολα διαχειρίσιμα το μίγμα της αντίδρασης καθώς και το απόβλητο παραπροϊόν, λόγω του σχηματισμού πυκνής αδιάλυτης πάστας. Αντικαθιστώντας την τριαιθυλαμίνη με το 1-μεθυλο-ιμιδαζόλιο, το οποίο αντιδρούσε με το χλωρίδιο του παραπροϊόντος, σχηματίζεται ένα ιοντικό υγρό, που διαχωρίζει το μίγμα της αντίδρασης, ενώ επίσης απαιτείται μικρότερος αντιδραστήρας, αυξάνεται η απόδοση και ανακυκλώνεται το ιοντικό υγρό, ως καταλύτης, χωρίς αποσύνθεση [78].



Σχήμα 2.13: Η διεργασία BASIL

-“Σπάσιμο” Αζεότροπων: Τα ιοντικά υγρά, ως ενισχυτές της διαδικασίας του διαχωρισμού, χρησιμοποιούνται στη διάσπαση κοινών αζεοτρόπων με μειωμένο κόστος διαχωρισμού και ανακύκλωσης και χαρακτηριστικότερα παραδείγματα τα μίγματα αιθανόλης-νερού και νερού-τετραυδροφουρανίου [79].

-Αντικατάσταση Φωσγενίου: Η εταιρεία BASF προωθεί τα ιοντικά υγρά σε διάφορες κατευθύνσεις, ενώ ενεργοποιείται και σε ένα νέο κλάδο τα “πυρηνόφιλα υδροχλώρια”. Το υδροχλώριο στα ιοντικά υγρά, παρατηρήθηκε ότι συμπεριφέρεται ως υποκατάστατο του φωσγενίου σχηματίζοντας τέσσερα προϊόντα. Με τη συνήθη διεργασία το υδροχλώριο απέδιδε το επιθυμητό προϊόν σε ελάχιστη ποσότητα ως παραπροϊόν, ενώ διαλυμένο σε

ιοντικό υγρό αποδίδει το προϊόν με μεγάλη καθαρότητα και εκλεκτικότητα της τάξης του 98% [80].

-Διάλυση κυτταρίνης: Από τις παλαιότερες εφαρμογές, που παραπέμπουν στο 1934 [22]. Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνταν ως τότε στον τομέα της επεξεργασίας της κυτταρίνης χαρακτηρίζονταν αναμφισβήτητα ως «μη πράσινες». Η κυτταρίνη θεωρείται το πιο άφθονο ανανεώσιμο υλικό με πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών, γεγονός που συνεπάγεται πως η επεξεργασία της και κυρίως η διάλυσή της πρέπει να διεξάγεται σε περισσότερο περιβαλλοντικά αποδεκτούς διαλύτες. Οι πρώτες προσπάθειες έγιναν με τηγμένα άλατα και εντάθηκαν με τη χρήση ιοντικών υγρών. Η διαθεσιμότητα μεγάλου εύρους ιοντικών υγρών σε συνδυασμό με τις ιδιότητές τους απέδιδαν ευελιξία και καλύτερο έλεγχο της μεθόδου. Η διαδικασία διάλυσης της κυτταρίνης σε ιοντικά υγρά δεν απαιτεί προετοιμασία και ανάδευση, παρά μόνο θέρμανση σε θερμαινόμενη πλάκα ή σε φούρνο μικροκυμάτων, ενώ η βέλτιστη απόδοση της μεθόδου εξασφαλίζεται με την τήρηση κάποιων συνθηκών: θερμοκρασία 100-110°C, ελεγχόμενη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων για αποφυγή αποσύνθεσης, επιλογή κατάλληλου ιοντικού υγρού ως διαλύτη με μικρής αλυσίδας κατιόν και ανιόν που είναι ισχυρός αποδέκτης δεσμού υδρογόνου, υψηλές συγκεντρώσεις κυτταρίνης διαλυμένης στο διαλύτη και απουσία νερού/υγρασίας [81].

-Επένδυση με αλουμίνιο: Η εναπόθεση φύλλων αλουμινίου σε ταινίες (φίλμ) από ιοντικά υγρά συμβάλλουν σε καλύτερη ποιότητα [82].

▪ **Η εταιρεία 'Eastman Chemical':**

Η εταιρεία ασχολείται με την εφαρμογή διεργασιών για τον ισομερισμό του 3,4 εποξυβουτ-1-ενίου και του 2,5-διυδροφουρανίου με χρήση του φωσφωνικού ιοντικού υγρού αντί του αμμωνιακού αναλόγου του, λόγω της καλύτερης θερμικής σταθερότητας του πρώτου [83].

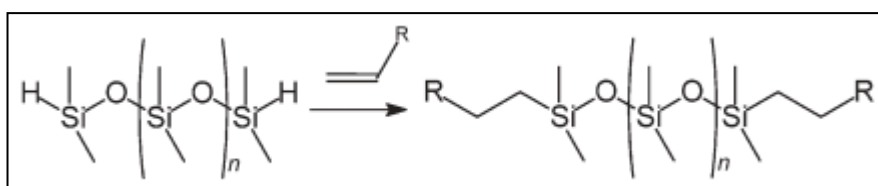
▪ **Το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου 'IFP':**

Αντίθετα με τις παραπάνω εταιρείες, που προώθησαν εμπορικά τις πρώτες διεργασίες με ιοντικά υγρά, το γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου ήταν το πρώτο που έθεσε σε λειτουργία ένα πιλοτικό εργοστάσιο στηριζόμενο στην τεχνολογία των ιοντικών υγρών. Η διεργασία “Dimersol”, που αφορά το διμερισμό των αλκενίων, κυρίως προπενίου και βουτενίου, στα πολύτιμα διακλαδούμενα εξάνια και οκτάνια καταλύεται απουσία διαλύτη από ένα κατιονικό σύμπλεγμα Νικελίου. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηριότητα διαλυμένος σε αρωματικούς ή αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, που είναι όμως ανεπιθύμητοι. Η αναζήτηση μιας περισσότερο περιβαλλοντικά φιλικής λύσης οδήγησε

στη χρήση ιοντικών υγρών με τριχλωριούχο αργίλιο ως διαλύτες. Ως συνέπεια προέκυψε ο σχηματισμός προϊόντων ως δεύτερο στρώμα, εύκολα απομονώσιμων, ενώ ο καταλύτης παρέμενε διαλυμένος εκλεκτικά στην φάση του ιοντικού υγρού. Σημαντική παρατήρηση είναι πως η δραστηριότητα του καταλύτη αποδείχθηκε πολύ υψηλότερη συγκριτικά με εκείνη σε συστήματα χωρίς διαλύτη ή με συμβατικούς διαλύτες, ενώ και η εκλεκτικότητα στα επιθυμητά διμερή αυξάνεται. Η χρήση ιοντικών υγρών με τα προηγούμενα αποτελέσματα αποτελεί μια νέα διεργασία, τη “Difasol”, ενώ πλέον πρακτικά εφαρμόζεται μια συνδυασμένη διαδικασία αντιδράσεων, ονομαζόμενη “Dimersol-Difasol”, καθώς η προσθήκη του αντιδραστήρα με το απομένον ιοντικό υγρό της “Difasol” στον αντιδραστήρα της “Dimersol” αποδείχθηκε πολύ πιο αποδοτική [84].

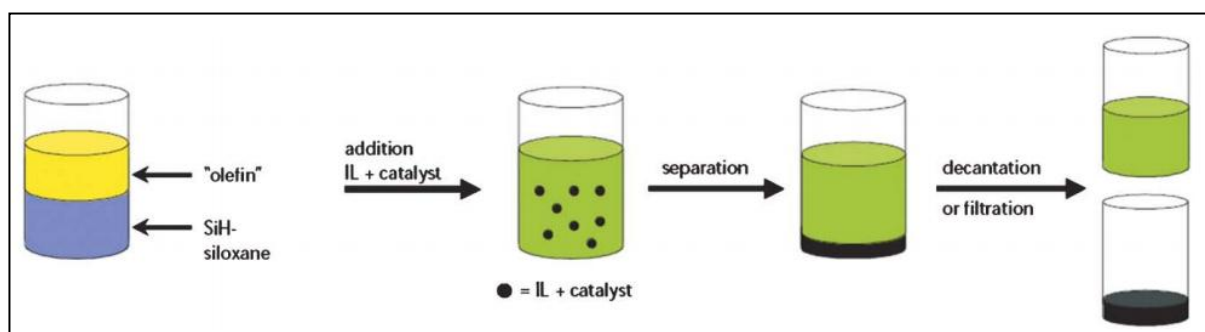
▪ Η εταιρεία ‘Degussa’:

-Υδροπυριτιλίωση (hydrosilation): Η διεργασία της υδροπυριτιλίωσης ενός πολυδιμεθυλοσιλοξανίου μπορεί να απεικονιστεί ως:



Σχήμα 2.14: Υδροπυριτιλίωση

Η υδροπυριτιλίωση του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα με ενεργοποιημένα πολυδιμεθυλοσιλοξάνια είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη αντίδραση στη βιομηχανική παραγωγή οργανοπυριτικών ενώσεων σε τεχνική κλίμακα. Η εταιρεία ‘Degussa’ χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά ως μέσο διαχωρισμού του καταλύτη, διότι ο καταλύτης διαλύεται στο ιοντικό υγρό χωρίς αξιοσημείωτες διαρροές, ενώ το προϊόν παραμένει αδιάλυτο [78].



Σχήμα 2.15: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας υδροπυριτιλίωσης

-Πρόσθετα βαφών: Η χρήση ιοντικών υγρών ως πρόσθετα σε μια νέα κατηγορία βαφών βελτιώνει το φινίρισμα και την εμφάνιση, εντείνει τη φυσική ευρωστία του χρώματος και το

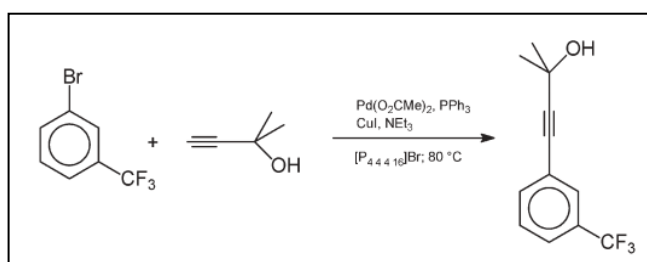
σταθεροποιεί, ενώ παράλληλα η βαφή στεγνώνει γρηγορότερα. Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται επίσης ως παράγοντες διασποράς/διάχυσης, ώστε οι βαφές με βάση το νερό και οι σχηματιζόμενες πάστες αυτών να εφαρμόζονται σε όλους τους τύπους χρωμάτων και επικαλύψεων, περιορίζοντας έτσι τη χρήση πτητικών οργανικών ουσιών [85].

-Μπαταρίες με ιόν Λιθίου: Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες λιθίου ως υποκατάστατα πτητικών και εύφλεκτων μιγμάτων οργανικών διαλυτών.

-Αέρια Προϊόντα: Η εφαρμογή των ιοντικών υγρών που κερδίζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον αφορά την τεχνολογία παραγωγής αέριων προϊόντων, που στηρίζεται στη συμπλοκοποίηση δραστικών αερίων από το ιοντικό υγρό με απόδοση τουλάχιστον διπλάσια της κανονικής διαδικασίας, που στηρίζεται στη φυσική προσρόφηση αερίων σε στερεά. Η μέθοδος επιτρέπει τη μεταφορά δραστικών και επικίνδυνων αερίων με ασφαλή, αποδοτικότερο και εύκολα διαχειρίσιμο τρόπο, μειώνοντας έτσι την επικινδυνότητα και τους κινδύνους στους χώρους εργασίας. Σε αυτή την κατεύθυνση συμβάλλει και το γεγονός ότι τα αέρια αποθηκεύονται και μεταφέρονται σε υπο-ατμοσφαιρική πίεση, σε αντίθεση με τους συνήθεις κυλίνδρους πίεσης. Η φιλοσοφία της εφαρμογής αυτής υπακούει στο νόμο οξυτήτας ή βασικότητας κατά Lewis, καθώς τα όξινα αέρια αποθηκεύονται σε βασικά ιοντικά υγρά και τα βασικά αέρια αντιστρόφως [86]

- **Η ιαπωνική εταιρεία 'Central Class Co':**

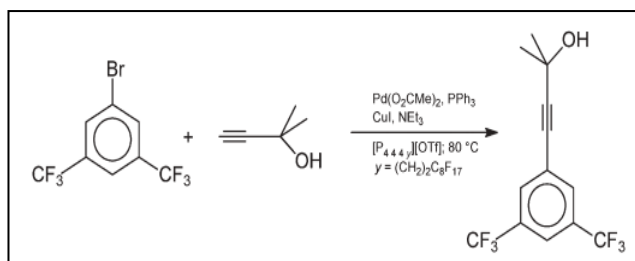
Η εταιρεία αυτή είναι η πρώτη που χρησιμοποίησε ιοντικά υγρά για την παραγωγή φαρμακευτικών μέσων στηριζόμενη στην αντίδραση:



Σχήμα 2.16: Αντίδραση για την παραγωγή φαρμακευτικών μέσων

Τυπικά, οι διαδικασίες φαρμακολογικού ενδιαφέροντος εκτελούνταν σε οργανικούς διαλύτες και τα παραγόμενα HX δεσμεύονταν και απομακρύνονταν από στοιχειομετρικά υπολογισμένη ποσότητα βάσης. Όμως, μολονότι ανακαλύφθηκε ότι η χρήση διακυλιμιδαζολικών κατιόντων οδηγούσε σε λιγότερο αποδοτικές αντιδράσεις από τη χρήση συμβατικών διαλυτών, η χρήση αλκυλοφωσφονικών ιοντικών υγρών οδηγούσε σε πολύ

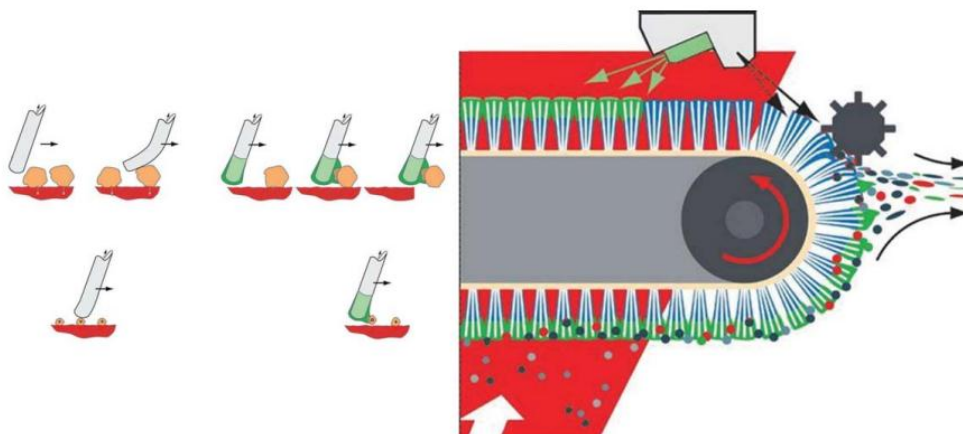
περισσότερο αποδοτικές αντιδράσεις. Γι' αυτό, η αντίδραση αναπτύχθηκε και προωθήθηκε με την παρακάτω μορφή [27,82]:



Σχήμα 2.17: Βελτιωμένη αντίδραση για την παραγωγή φαρμακευτικών μέσων

▪ Η εταιρεία 'IoLiTec'

Η εταιρεία αυτή έχει αναπτύξει μια πρακτική και αποτελεσματική τεχνολογία για τον καθαρισμό επιφανειών μεγάλης αξίας και ευαισθησίας, χρησιμοποιώντας αντιστατικούς καθαριστικούς παράγοντες. Στο Σχήμα 2.18 απεικονίζεται η λειτουργία τους. Η βούρτσα συμβατικά ψεκαζόταν με σπρέι υδατικού διαλύματος και δρούσε ως υγραντικός παράγοντας, αλλά πλέον έχει αντικατασταθεί από ιοντικό υγρό.



Σχήμα 2.18: Απεικόνιση της μεθόδου αφαίρεσης σωματιδίων σκόνης από μια επιφάνεια με βούρτσες επικαλυμμένες με αγωγίμες ταινίες ιοντικού υγρού, που εφαρμόζεται με σπρέι από ακροφύσιο

Η IoLiTec έχει παρουσιάσει ενδιαφέρον και στην εφαρμογή ιοντικών υγρών στη φαρμακευτική (επικαλυμμένα εμφυτεύματα), στην ανάλυση τροφίμων, σε αισθητήρες και αντλίες θερμότητας, αναπτύσσοντας έτσι έναν κλάδο «πράσινων» εφαρμογών με βάση τα ιοντικά υγρά, όπως ηλεκτρολύτες για ηλιακές κυψέλες (DSSCs), υλικά αλλαγής φάσης (PCMs) για αποθήκευση ηλιακής ενέργειας και λειτουργία ως ψυκτικό μέσο [87].

- **Η εταιρεία ‘SaSOL’**

Η εταιρεία αυτή έχει μελετήσει τη χρήση ιοντικών υγρών στη μετάθεση και στο τριμερισμό ολεφινών με χρήση συμβατικών διαλυτών αλλά και ιοντικών υγρών. Για τη μελέτη τους χρησιμοποίησαν τον συμβατικό καταλύτη Grubbs, έναν δεύτερης γενιάς ίδιου τύπου και έναν καταλύτη Grubbs-Honeyda τρίτης γενιάς. Ο συμβατικός καταλύτης με ιοντικά υγρά αποδείχθηκε λιγότερο ελπιδοφόρος, όμως ο καταλύτης δεύτερης γενιάς έδωσε μεγάλη απόδοση και σταθερή εκλεκτικότητα με το χρόνο. Επίσης, μελέτησαν την επίδραση του μήκους της αλυσίδας της αλκυλικής ομάδας του κατιόντος, καταλήγοντας πως μικρότερες αλυσίδες συνεπάγονται καλύτερα αποτελέσματα [88].

- **Η εταιρεία ‘BP’**

Η BP χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά λόγω της δυνατότητας τους να λειτουργούν απευθείας και σε άμεσο χρόνο για διεργασίες όπως διύλιση, παραγωγή πετροχημικών και γενικότερα σε δραστηριότητες που αφορούν στην έρευνα, στην εξόρυξη και στην παραγωγή του πετρελαίου στην πετρελαιοπηγή, καθώς και τη μετέπειτα επεξεργασία του (διαχωρισμοί, μετατροπές, αναμίξεις, εμπορία). Μάλιστα, παρότι η αντικατάσταση των συμβατικών τους καταλυτών με ιοντικά υγρά κοστίζει πολύ, τελικώς προβαίνουν σε αυτήν για να αποκτήσουν το συνδυασμό επιθυμητών χαρακτηριστικών που παρέχουν τα ιοντικά υγρά, όπως ανώτερη δραστηριότητα, εκλεκτικότητα και δυνατότητα ανακύκλωσης [89].

- **Η εταιρεία ‘Exxon Mobil’**

Η εταιρεία αυτή επικεντρώνει το ενδιαφέρον της στη διφασική καταλυόμενη καρβονυλίωση, στην ηλεκτροχημική οξείδωση θεικών ενώσεων σε νάφθα, στη χρήση ενισχυμένων ιοντικών υγρών, στην καταλυόμενη υδροφορμυλίωση, σε αλδολικές συμπυκνώσεις και στη σύνθεση ιοντικών υγρών [90,91].

- **Η εταιρεία ‘Chevron και Chevron Phillips’**

Η εταιρεία αυτή μέσω των ιοντικών υγρών εκτελεί διυλιστηριακές αλκυλιώσεις, ολιγομερισμούς, γαλακτωματοποιήσεις, υδροεπεξεργασία αλκενίων και απομάκρυνση CO₂ από ρεύματα αερίων [82].

- **Η εταιρεία ‘PetroChina’**

Η εταιρεία αυτή εξειδικεύεται στην ιοντοαλκυλίωση του ισοβουτανίου, δίνοντας μεγάλες αποδόσεις με χρήση ιοντικών υγρών [82].

- **Η εταιρεία ‘Eli Lilly’**

Η εταιρεία αυτή έχει ασχοληθεί με την απομεθυλίωση αρυλο-αιθέρα για παραγωγή φαινόλης σε μεγάλη κλίμακα, χρησιμοποιώντας το υδροχλωρικό πυριδίνιο ως καταλύτη και διαλύτη [92].

- **Η εταιρεία ‘Pionics’**

Η ιαπωνική αυτή εταιρεία ειδικεύεται στις μπαταρίες λιθίου και έχει αναπτύξει μια νέου τύπου αποδοτική και ασφαλή μπαταρία με αυτοσβενούμενες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντος λιθίου [93].

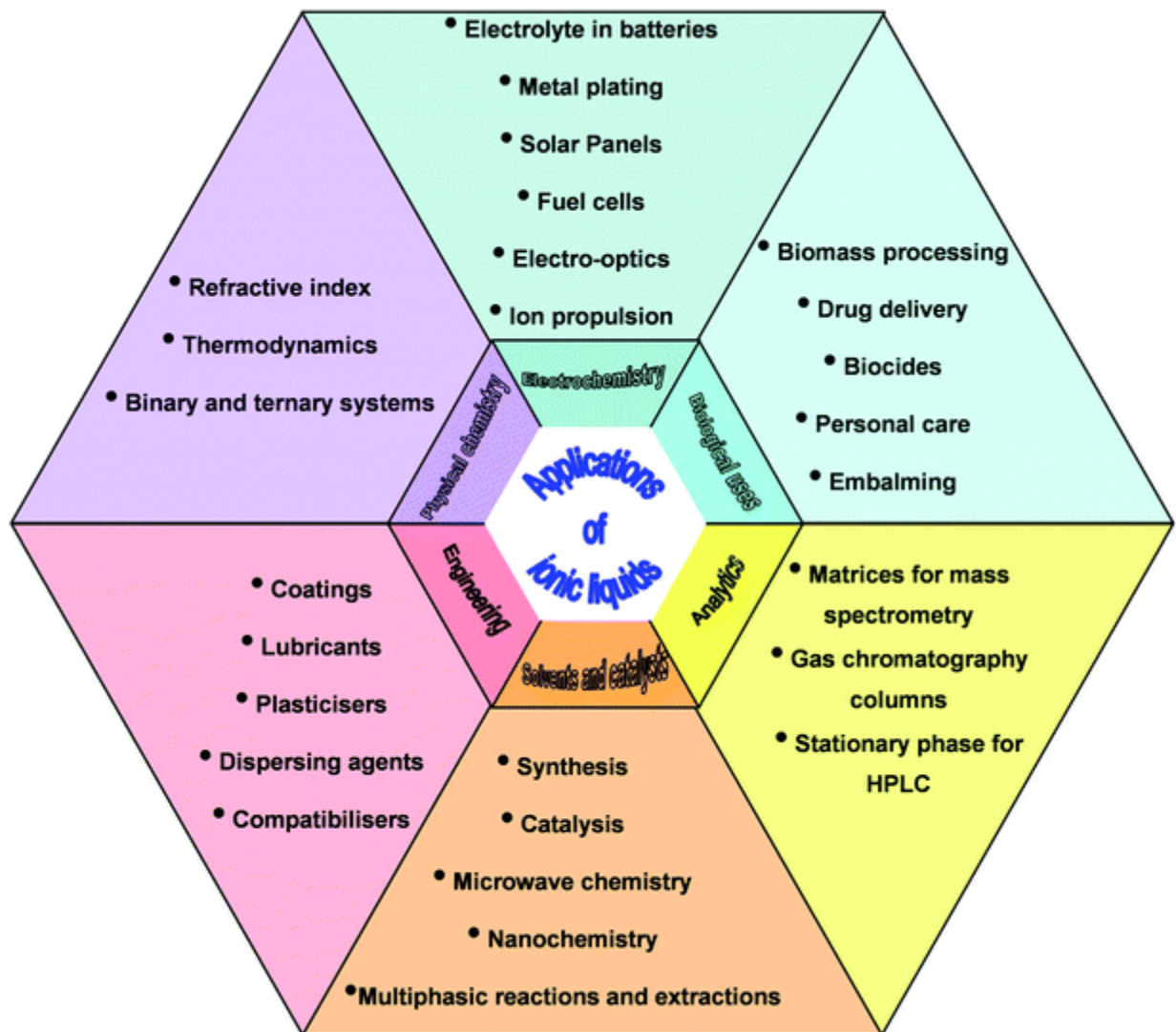
- **Η πανεπιστημιακή ομάδα ‘Scionix’**

Η ομάδα αυτή έχει αναπτύξει μια ηλεκτρολυτική διαδικασία με ιοντικά υγρά με βάση το $AlCl_3$ υψηλής αποτελεσματικότητας, χαμηλού ενεργειακού κόστους, χωρίς τοξικά [82].

- **Η εταιρεία ‘Linde’**

Η εταιρεία έχει κατασκευάσει έναν ιοντικό συμπιεστή για συμπίεση αερίων σε σταθερή θερμοκρασία και υψηλή πίεση, χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά ως πιστόνια λόγω χαμηλής συμπιεστότητας των ιοντικών [94,95].

Παρακάτω, απεικονίζεται ένα συγκεντρωτικό πλάνο μελλοντικών εφαρμογών των ιοντικών υγρών (Σχήμα 2.19).



Σχήμα 2.19: Μελλοντικές Εφαρμογές των Ιοντικών Υγρών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ/ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΝΟΕVENAGEL- MICHAEL

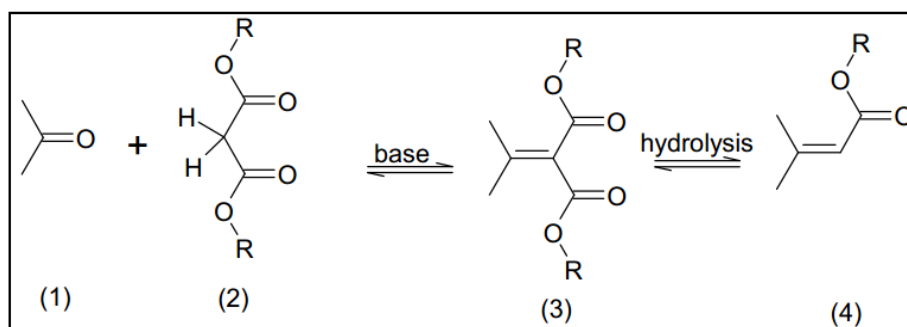
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μέθοδος σύνθεσης των ιοντικών υγρών, μελετάται η αντίδραση Knoevenagel μεταξύ της 4-υδροξυκουμαρίνης και τεσσάρων(4) βενζαλδεΐδων παρουσία των συντιθέμενων ιοντικών υγρών για προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών και του αποδοτικότερου τρόπου επεξεργασίας, ενώ περιγράφεται και η μέθοδος ελέγχου της βιοαποικοδομησιμότητας των ιοντικών υγρών και η διαδικασία ανακύκλωσής τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ/ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ KNOEVENAGEL - MICHAEL

Όπως ήδη αναφέρθηκε ανωτέρω, τα ιοντικά υγρά βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως διαλύτες σε εργαστηριακές και βιομηχανικές διεργασίες, ενώ ο «πράσινος» χαρακτήρας τους τα καθιστά ιδανικούς αντικαταστάτες των πτητικών και συνάμα επιβλαβών για το περιβάλλον οργανικών διαλυτών. Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας καταρχάς είναι αφενός η *σύνθεση ιοντικών υγρών* από εύκολα διαθέσιμες πρώτες ύλες, λογικού κόστους και αφετέρου η *εφαρμογή των παραγόμενων ιοντικών υγρών στην αντίδραση Knoevenagel*.

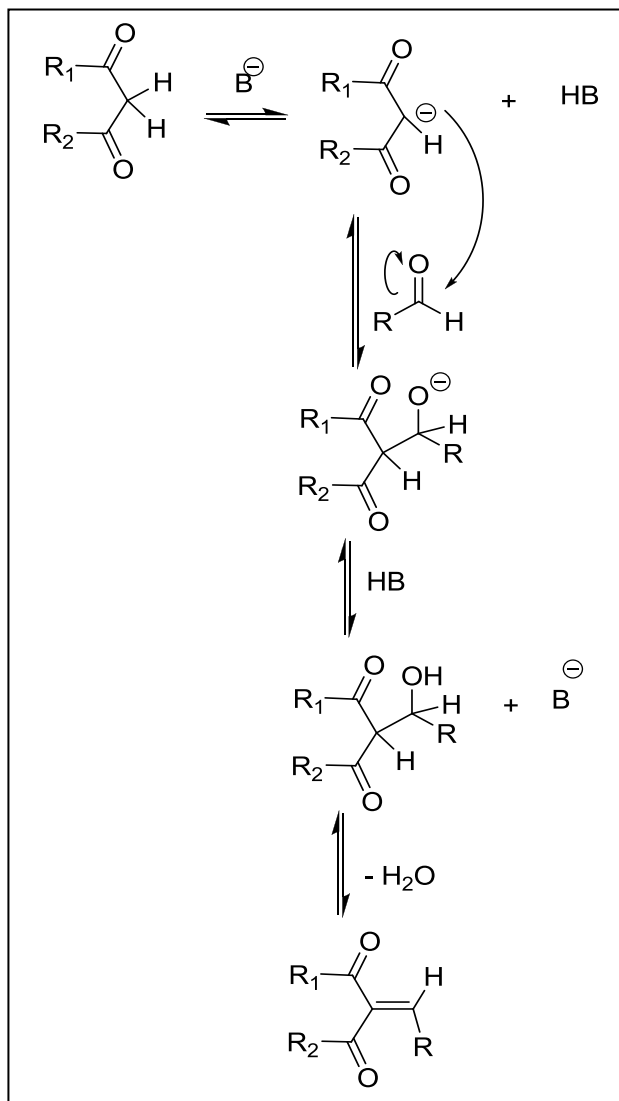
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ KNOEVENAGEL

Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης Knoevenagel συγκαταλέγονται στις συνηθέστερες αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό δεσμών άνθρακα-άνθρακα [96]. Αυτές οι συμπυκνώσεις πραγματοποιούνται μεταξύ αλδεϋδων ή κετονών και ενώσεων ενεργού μεθυλενίου με αμμωνία ή κάποια άλλη αμίνη ως καταλύτη, σε οργανικούς διαλύτες [97]. Η αντίδραση Knoevenagel θεωρείται τροποποιημένη μορφή της αλδολικής αντίδρασης με ουσιαστική διαφορά την υψηλότερη οξύτητα του υδρογόνου του ενεργού μεθυλενίου έναντι ενός α-καρβονυλικού υδρογόνου [98].



Σχήμα 3.1: Μηχανισμός συμπύκνωσης κετόνης (1) με μηλονικό εστέρα (2) προς σχηματισμό προϊόντος συμπύκνωσης Knoevenagel (3), το οποίο χρησιμοποιείται για σχηματισμό α,β-ακόρεστων καρβοξυλικών ενώσεων (3), (4)

Ο κεντρικός μηχανισμός της ‘Knoevenagel’ περιλαμβάνει την αποπρωτονίωση του ενεργού μεθυλενίου από τη βάση και το σχηματισμό καρβανιόντος το οποίο προσβάλλει το καρβονύλιο της αλδεϋδης (ή κετόνης) δίνοντας ένα προϊόν συμπύκνωσης. Ακολουθεί στάδιο μεταφοράς πρωτονίου από την πρωτονιωμένη βάση προς το προϊόν συμπύκνωσης το οποίο στη συνέχεια υφίσταται αφυδάτωση οπότε παράγεται το τελικό προϊόν, μια α,β-ακόρεστη καρβονυλική ένωση.



Σχήμα 3.2: Κεντρικός Μηχανισμός αντίδρασης Knoevenagel

Η αντίδραση Knoevenagel χρησιμοποιείται ευρέως για την παρασκευή ενδιάμεσων σε διαδικασίες παραγωγής αρωμάτων, καλλυντικών και βιοενεργών ουσιών, ενώ ιδιαίτερα σημαντική αποδεικνύεται και η φαρμακολογική, βιομηχανική και συνθετική συμπεριφορά των προϊόντων της, τα οποία έχουν αντίστοιχα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η αντίδραση συμπύκνωσης Knoevenagel επιτελείται σε ομογενείς, αλλά και ετερογενείς συνθήκες με καταλύτες βάσεις [99], οξέα κατά Lewis, ρητίνες, ιοντικά υγρά και ακτινοβολία μικροκυμάτων [100-103]. Ως καταλύτες συνήθως χρησιμοποιείται αμμωνία, πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αμίνες και τα άλατά τους [104]. Πρόσφατα, μια ευρεία ομάδα καταλυτών, όπως το TiCl_4 [105], το $\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ [106], το ZnCl_2 [107], το $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ [108], η χιτοζάνη [109] και ιοντικά υγρά με ομάδες ιμιδαζολίου [110] ή γουανιδίνης [111], καταλύουν είτε παρουσία είτε απουσία διαλύτη αυτή την αντίδραση, παρέχοντας ποικίλες αποδόσεις σε α,β-ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις. Ωστόσο, αυτοί οι νέοι καταλύτες παρουσιάζουν και μειονεκτήματα. Για παράδειγμα, η χρήση των κατά Lewis όξινων καταλυτών, TiCl_4 and

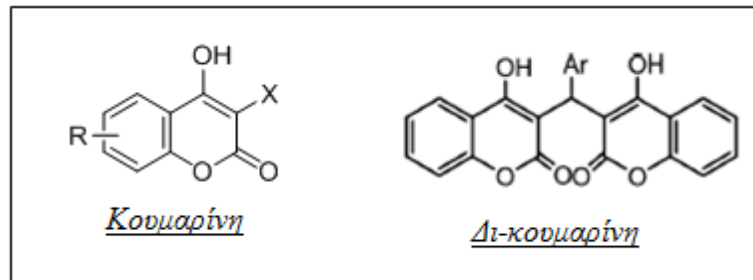
ZnCl₂, απαιτεί να εκτελείται η αντίδραση απουσία νερού ή υγρασίας. Συνεπώς, είναι αδύνατο οι καταλύτες αυτοί στις αντιδράσεις Knoevenagel να είναι σταθεροί ή να μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, καθώς η ίδια η αντίδραση παράγει νερό [112].

Το τελευταίο διάστημα, η επιστημονική κοινότητα δείχνει ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για την εύρεση αποδοτικών διεργασιών σύνθεσης και αντιδράσεων που δεν απαιτούν διαλύτες, στα πλαίσια υιοθέτησης περιβαλλοντικά φιλικότερης συμπεριφοράς. Γι' αυτό το λόγο παλιές και νέες μεθοδολογίες εξετάζονται και τροποποιούνται με στόχο να προληφθούν ή να μειωθούν οι πιθανές περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις από χημικές δραστηριότητες [113]. Με αυτό το σκεπτικό, η αντίδραση Knoevenagel πρόσφατα έχει πραγματοποιηθεί σε ιοντικά υγρά και πιο συγκεκριμένα, οι C. Yue *et al* αναφέρουν την πραγματοποίηση της αντίδρασης Knoevenagel μεταξύ αρωματικών αλδευδών και κυανοξικού αιθυλεστέρα ή μηλονονιτριλίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρουσία του ασθενώς βασικού ιοντικού υγρού [CH₃COO⁻ H₃N⁺CH₂CH₂OH], το οποίο δρα και ως καταλύτης [112]. Επίσης, σε πρόσφατη δημοσίευσή τους οι Valizadeh και Vaghefi αναφέρουν τη σύνθεση κουμαρινών μέσω αντίδρασης Knoevenagel μεταξύ της 2-υδροξυβενζαλδεύδης και διμεθυλο- ή διαιθυλο-μηλονικού εστέρα σε διαλύτη [BMIM] BF₄ [113]. Ακόμα, έχουν αναφερθεί προσπάθειες σύνθεσης παραγώγων της 3-ακετοακετυλοκουμαρίνης μέσω αντιδράσεων υποκατεστημένων 2-υδροξυ-βενζαλδεύδων και της 4-υδροξυ-6-μεθυλο-2-πυρανόνης σε διαλύτη [BMIM]Br στους 90°C. Οι αντιδράσεις αυτές χαρακτηρίζονται από ικανοποιητικές αποδόσεις απουσία καταλύτη, ήπιες συνθήκες, εύκολη μέθοδο επεξεργασίας και γενικότερα περιβαλλοντικά φιλική διαδικασία [114]. Τέλος, η εφαρμογή ιοντικών υγρών έδωσε νέες προοπτικές στις αντιδράσεις Knoevenagel, αλλά και στις αντιδράσεις Henry, καθώς αποφεύχθηκε η πολύπλοκη διαδικασία διαχωρισμού του καταλύτη, που τις περιόριζε. Τα ιοντικά υγρά επιτελούν πλέον το ρόλο του καταλύτη, δίνοντας τη δυνατότητα να πραγματοποιηθούν για πρώτη φορά αντιδράσεις Henry και Knoevenagel μεταξύ ενεργών παραγώγων νιτρομεθανίου και διαφόρων αλδεύδων, απουσία διαλύτη και παρουσία κατάλληλου ιοντικού υγρού ως περιβαλλοντικά φιλικού καταλύτη. Έτσι, αξιολογείται μια διαδικασία ιδιαίτερα αποτελεσματική, με υψηλές αποδόσεις σε προϊόντα, περιβαλλοντικά φιλική και με μεγάλη εκλεκτικότητα, ενώ επιπρόσθετα το ιοντικό υγρό (καταλύτης) διαχωρίζεται εύκολα από τα προϊόντα και ανακυκλώνεται, ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί αποδοτικά [115].

Σε μια προσπάθεια ανάπτυξης νέας περιβαλλοντικά φιλικής μεθοδολογίας για τη σύνθεση βιοδραστικών ενώσεων, στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αντίδραση Knoevenagel μεταξύ της 4-υδροξυ-κουμαρίνης και της 3,4-διμεθοξυ-βενζαλδεύδης παρουσία

βιοαποικοδομήσιμων ιοντικών υγρών.

Οι κουμαρίνες αποτελούν μια κατηγορία ουσιών με ιδιαίτερη σημασία στα βιολογικά συστήματα [113]. Οι 4-υδροξυ-κουμαρίνες έχουν πολλές εφαρμογές ως φάρμακα με αντιπηκτική, σπασμολυτική, βακτηριοστατική, κατά του ιού HIV, αντιμυκητιακή και ζιζανιοκτόνα δράση, ενώ εμφανίζουν και αξιόλογη αντιοξειδωτική δράση [116].



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της δομής της κουμαρίνης και δι-κουμαρίνης

Παράγωγα της 4-υδροξυ-κουμαρίνης είναι οι δικουμαρίνες, οι οποίες παρουσιάζουν εξαιρετική χημική δραστηριότητα και πολυποίκιλη βιοενεργότητα και παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλές εφαρμογές, όπως στους τομείς της βιοχημείας και της φυσιολογίας. Τα προϊόντα αυτά συμπεριφέρονται ως αντιοξειδωτικά, ως αναστολείς ενζύμων και ανιχνευτές τοξικών ουσιών. Επίσης, εμπλέκονται στις λειτουργίες των ορμονών ανάπτυξης των φυτών και στους ρυθμιστές της ανάπτυξης, ενώ ακόμα ελέγχουν την αναπνοή και τη φωτοσύνθεση, καθώς και την άμυνα ενάντια στις μολύνσεις. Μερικές χαρακτηριστικές εφαρμογές των παραγώγων κουμαρίνης είναι η αναστολή της θρόμβωσης, του κυτοχρώματος P450 και του ενζύμου 5-α-αναγωγή των στεροειδών [117]. Επιπλέον, οι δικουμαρίνες παρουσιάζουν χαμηλή τοξικότητα και αντιπηκτική δράση εξαρτούμενη από τη δόση της ουσίας. Συνεπώς, από τη σύνθεση παραγώγων κουμαρίνης λαμβάνονται προϊόντα με αξιόλογη βιολογική δράση, συγκρίσιμη με εκείνη των προϊόντων Warfarin που είναι γνωστά για την αντιθρομβωτική δράση τους, αλλά με χαμηλότερη τοξικότητα, καλή απορροφητική ικανότητα και λιγότερες παρενέργειες [116]. Συγκεκριμένα, οι δικουμαρίνες λόγω της αντιπηκτικής τους δράσης συμπεριφέρονται ως υποκατάστατα/ανταγωνιστές της βιταμίνης K, ενώ έχει ήδη εξεταστεί η δράση τους για περιορισμό των μεταστάσεων σε μοντέλα ζώων [118]. Η βιταμίνη K είναι ένας συμπαράγοντας του ενζύμου 2,3-εποξειδική αναγωγή, του οποίου η λειτουργία είναι απαραίτητη για τη σύνθεση ενεργής προθρομβίνης, των παραγόντων VII, IX και X και των πρωτεϊνών C και S [119].

Οφέλη από την παρουσία ιοντικών υγρών σε αντιδράσεις

Η πραγματοποίηση των αντιδράσεων για την παρασκευή παραγώγων κουμαρίνης παρουσία ιοντικών υγρών ως διαλύτες είναι μεγάλης σημασίας, καθώς έτσι αποφεύγονται τα σοβαρά μειονεκτήματα των συμβατικών μεθόδων, όπως μεγάλος χρόνος αντίδρασης, αντιδρώντα συστατικά υψηλού κόστους, χαμηλές αποδόσεις και χρήση ουσιών ως καταλύτες που είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον. Επιπλέον, η χρήση των ιοντικών υγρών συμβάλλει θετικά στην απλούστευση της διαδικασίας, στη δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη και σε οικονομικότερη λειτουργία που εξασφαλίζει τη βιωσιμότητα της μεθόδου [118]. Τα χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών που δικαιολογούν τα παραπάνω είναι η αμελητέα τάση ατμών, το ευρύ φάσμα παραμονής σε υγρή κατάσταση και η δυνατότητα για ανακύκλωση [120].

Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης έπρεπε να επιλεγούν ιοντικά υγρά με βασικό χαρακτήρα τα οποία παρασκευάζονται από εμπορικά διαθέσιμες και οικονομικά συμφέρουσες πρώτες ύλες. Ιοντικά υγρά που συγκεντρώνουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι τα πρωτικά ιοντικά υγρά που παράγονται από αιθανολαμίνη, της μορφής $[\text{RCOO}^- \text{ } ^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$.

Η επιλογή των συγκεκριμένων ιοντικών υγρών που μελετήθηκαν και θα αναπτυχθούν παρακάτω οφείλεται στους εξής λόγους:

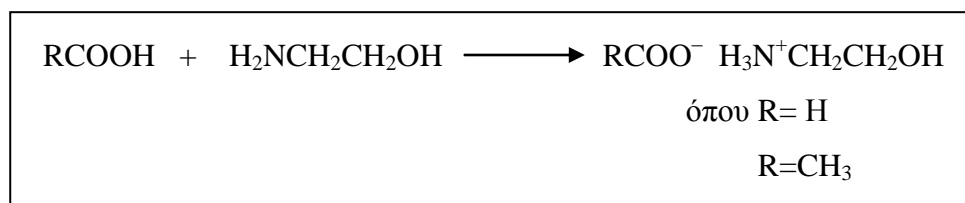
- ✓ Βιβλιογραφικές αναφορές από έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των συγκεκριμένων ιοντικών υγρών επιβεβαιώνουν την καταλληλότητά τους για χρήση ως διαλύτες σε αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί ότι το μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο έχει εξαιρετικά χαμηλό σημείο τήξης (-82°C) και παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (3.3 mS cm^{-1}) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και θερμική σταθερότητα μεγαλύτερη των 150°C [121].
- ✓ Υφίσταται πληθώρα βιβλιογραφικών αναφορών για τη σύνθεση ιοντικών υγρών με βάση το ιμιδαζόλιο και το πυριδίνιο. Ωστόσο, αυτού του τύπου τα ιοντικά υγρά έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζουν χαμηλή έως και αμελητέα βιοαποικοδομησιμότητα. Για αυτό το λόγο, η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στη σύνθεση πιο «πράσινων», δηλαδή περιβαλλοντικά φιλικών ιοντικών υγρών που δεν έχουν μελετηθεί επισταμένα.
- ✓ Το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται εντός του κατιόντος και του ανιόντος κάθε ιοντικού υγρού απαντάται στη φύση και αναμένεται να βιοδιασπάται. Συνεπώς, θεωρητικά, αυτά τα ιοντικά υγρά αναμένεται να βιοαποικοδομούνται, όπως και αποδείχθηκε ύστερα από τις δοκιμές BOD που επιβεβαίωσαν τον βιοαποικοδομήσιμο

χαρακτήρα τους (ικανοποιητικά ποσοστά (%) βιοαποικοδομησιμότητας).

- ✓ Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης Knoevenagel απαιτείται βασικό περιβάλλον. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν πρωτικά ιοντικά υγρά, δηλαδή ιοντικά υγρά βασικού χαρακτήρα.
- ✓ Τα δύο (2) είδη οξέων, που συμμετείχαν στη σύνθεση ιοντικών υγρών, διαφέρουν ως προς την ισχύ του όξινου χαρακτήρα τους. Σε αύξουσα σειρά, το το μυρμηκικό οξύ είναι μεγαλύτερης οξύτητας από το οξικό οξύ. Συνεπώς, αποδίδουν ιοντικά υγρά με αντίστροφη σειρά βασικότητας. Με αυτό τον τρόπο, εξετάστηκε μια ακόμη παράμετρος που πιθανόν επιδρά στις αντιδράσεις, η ισχύς του βασικού χαρακτήρα.

3.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Η διαδικασία σύνθεσης των ιοντικών υγρών, που μελετήθηκαν, βασίζεται στην αντίδραση μεταξύ της αιθανολαμίνης και ενός καρβοξυλικού οξέος, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.4:



Σχήμα 3.4: Γενική αντίδραση σύνθεσης των ιοντικών υγρών που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία

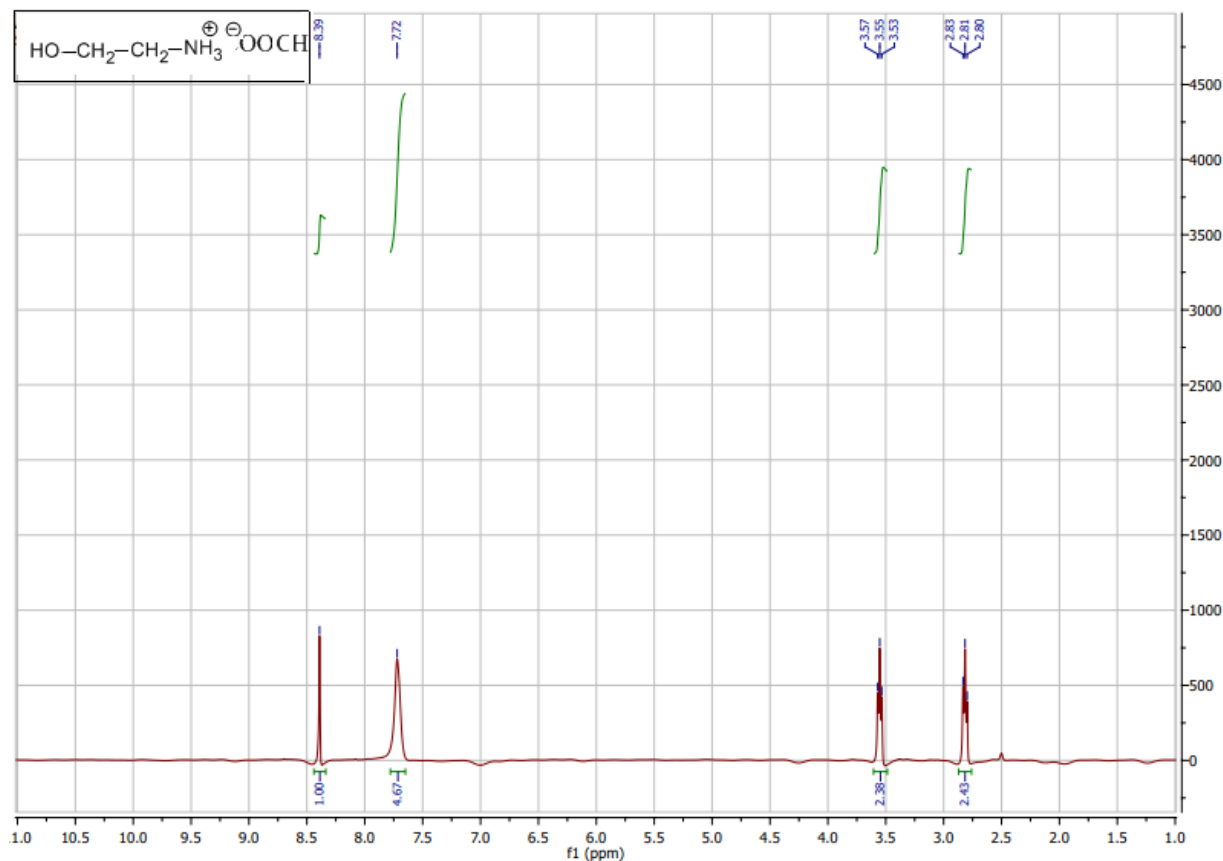
Τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν είναι το μυρμηκικό οξύ (HCOOH) και το οξικό οξύ (CH₃COOH).

Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, η αιθανολαμίνη τοποθετείται σε δύλαμη σφαιρική φιάλη, η οποία εμβαπτίζεται σε παγόλουτρο, διότι η προσθήκη του οξέος οδηγεί σε εξώθερμη αντίδραση. Το οξύ προστίθεται στάγδην στην αιθανολαμίνη και η διάρκεια της αντίδρασης σύνθεσης υπολογίζεται στα 45 min. Εντούτοις, εξετάστηκε και η σύνθεση ιοντικού υγρού που αφέθηκε για ανάδευση μία μέρα. Η διαδικασία της σύνθεσης επιτελείται σε αδρανείς συνθήκες με διοχέτευση αζώτου, ωστόσο το παραγόμενο ιοντικό υγρό λόγω υγροσκοπικής συμπεριφοράς τοποθετείται σε αντλία κενού για να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας και διαλύτη, ενώ υποβοηθάται με ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 40°C.

Η χρήση οξέων, όπως το μυρμηκικό, οδήγησε στη σύνθεση ιοντικού υγρού με ελαιώδη, καφέ-κίτρινου χρώματος εμφάνιση. Αντίθετα, το οξικό οξύ οδήγησε στη σύνθεση ιοντικού προϊόντος παγόμορφης, στερεής κατάστασης. Όσο το νεοσχηματισθέν ιοντικό υγρό βρισκόταν σε αδρανείς συνθήκες παρέμενε υγρό. Η στερεοποίηση ξεκίνησε μόλις ήρθε σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ενώ η επεξεργασία του με αντλία κενού την ολοκλήρωσε και την αύξησε.

Στη συνέχεια, χωρίς περαιτέρω καθαρισμό, ελέγχεται η καθαρότητα των ιοντικών υγρών με φασματοσκοπία NMR και ακολουθεί η εφαρμογή τους σε αντιδράσεις Knoevenagel.

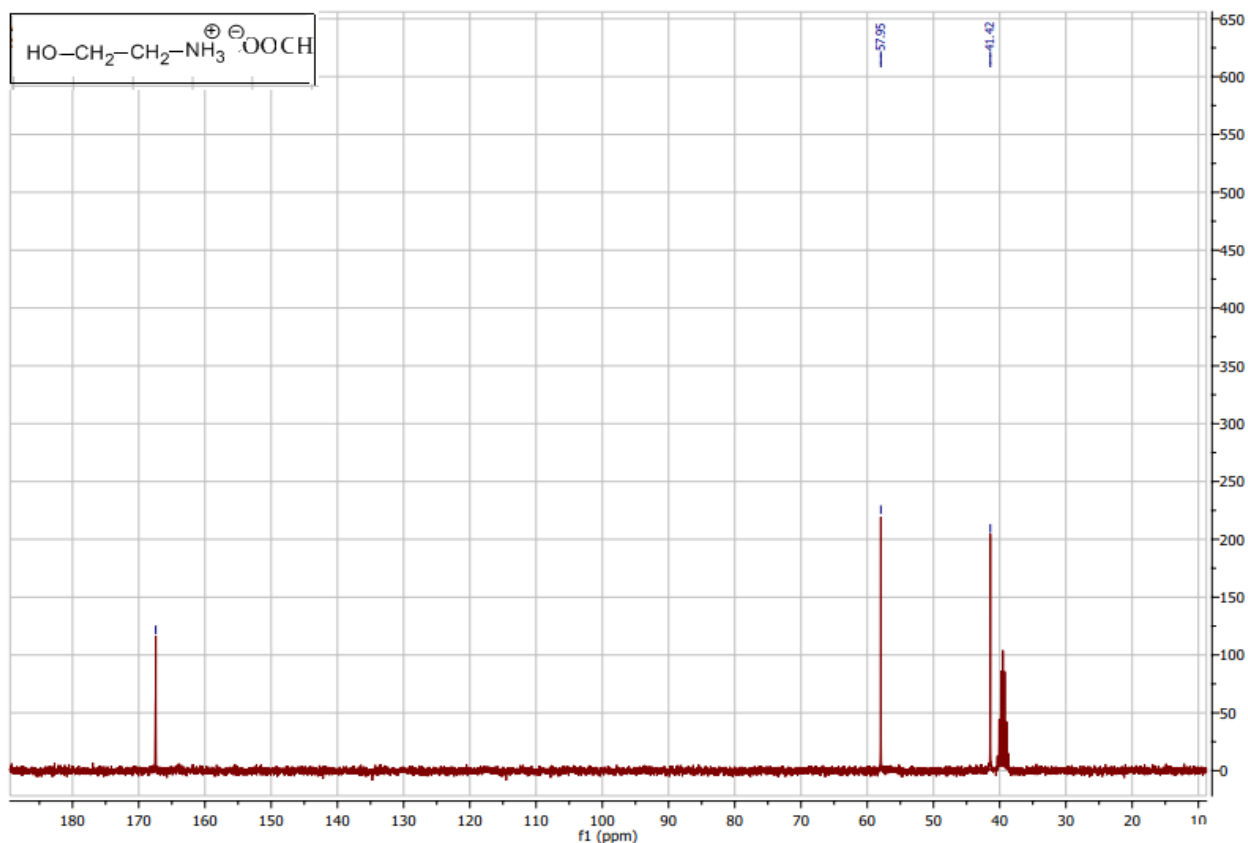
Στην Εικόνα 3.1 φαίνεται το φάσμα ¹H NMR του μυρμηκικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου:



Εικόνα 3.1: Φάσμα ^1H NMR του Μυρμηκικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου (DMSO-d_6 , 300MHz)

Στο φάσμα διακρίνονται η απλή κορυφή στα 8.39ppm η οποία ολοκληρώνεται για ένα πρωτόνιο και αποδίδεται στο πρωτόνιο της ομάδας HCOO^- , μια ευρεία κορυφή στα 7.72ppm, που ολοκληρώνεται για 4 πρωτόνια και οφείλεται στα υδρογόνα των ομάδων NH_3^+ και OH και δύο τριπλές κορυφές στα 3.55 και 2.82ppm, οι οποίες οφείλονται στα πρωτόνια του μεθυλενίου $\text{HOCH}_2\text{-}$ και $\text{-CH}_2\text{NH}_3$, αντίστοιχα.

Περαιτέρω επιβεβαίωση της δομής επιτεύχθηκε με τη λήψη φάσματος ^{13}C NMR (Εικόνα 3.2).

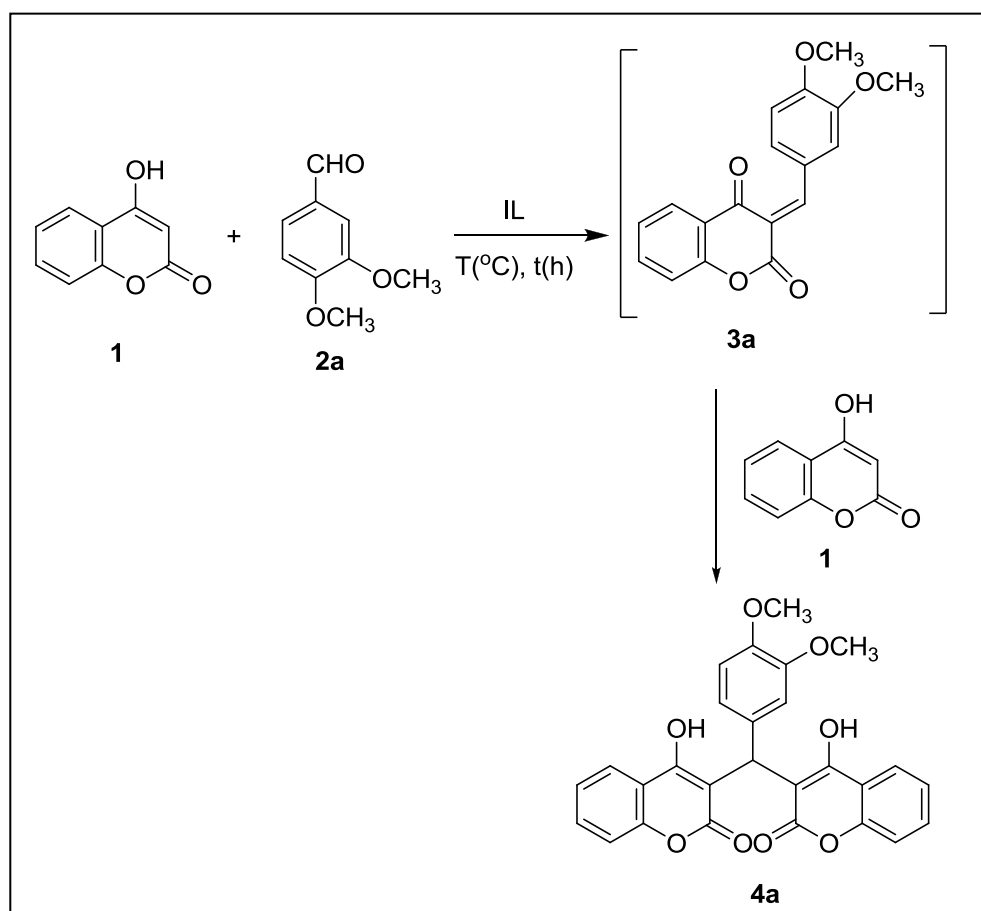


Εικόνα 3.2: Φάσμα ^{13}C NMR του Μυρμηκικού 2-υδροξαιθυλαμμωνίου (DMSO-d_6 , 75MHz)

Στο φάσμα ^{13}C NMR παρατηρούνται τρεις κορυφές: στα 167.44ppm εμφανίζεται η κορυφή του άνθρακα της καρβοξυλομάδας, που είναι ο λιγότερο προστατευμένος άνθρακας, και στα 57.95 και 41.42 ppm παρατηρούνται οι απορροφήσεις των ατόμων άνθρακα των μεθυλενίων $\text{HOCH}_2\text{-}$ και $\text{-CH}_2\text{NH}_3^+$, αντίστοιχα.

3.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΝΟΕΒΕΝΑΓΕΛ ΜΕΤΑΞΥ ΤΗΣ 4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΚΑΙ 3,4-ΔΙΜΕΘΟΞΥ-ΒΕΝΖΑΛΔΕΥΔΗΣ

Η αντίδραση Knoevenagel μεταξύ της 4-υδροξυ-κουμαρίνης (**1**) και της 3,4-διμεθοξυ-βενζαλδεύδης (**2a**), όπως αναλυτικά θα περιγραφεί ακολούθως ανήκει στην κατηγορία αντιδράσεων με δύο στάδια σύνθεσης και σχηματισμό ενδιάμεσου που δεν απομακρύνεται, αλλά αντιδρά σε δεύτερο στάδιο με ένα επιπλέον μόριο κουμαρίνης, μέσω μιας αντίδρασης Michael. Το τελικό προϊόν είναι η δι-κουμαρίνη **4a**, όπως πιστοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5: Αντίδραση-μοντέλο που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία

Το λαμβανόμενο προϊόν **4a** είναι, επομένως, προϊόν μιας αντίδρασης domino Knoevenagel-Michael. Αυτό συμβαίνει γιατί το αρχικά παραγόμενο ενδιάμεσο **3a** ανήκει στην κατηγορία των α,β-ακόρεστων καρβονυλικών ενώσεων που συμπεριφέρονται ως δέκτες Michael και, στο βασικό περιβάλλον της αντίδρασης, ευνοείται η αντίδραση Michael με πυρηνόφιλο δότη την 4-υδροξυ-κουμαρίνη (**1**).

Η αντίδραση-μοντέλο μεταξύ της 4-υδροξυ-κουμαρίνης και 3,4-διμεθοξυ-βενζαλδεύδης εξετάστηκε υπό την παρουσία διαφορετικών ιοντικών υγρών. Ως νέο

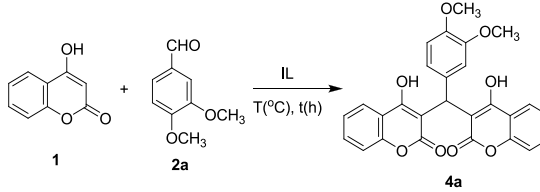
αντικείμενο μελέτης, χωρίς προηγούμενες έρευνες και αναφορές, ήταν απαραίτητο να εξεταστεί σε πλήθος αντιδράσεων για να καταλήξουμε στη βελτιστοποίηση των συνθηκών της αντίδρασης, που συνεπάγονται υψηλές αποδόσεις και μεγάλη καθαρότητα του προϊόντος χωρίς ιδιαίτερα απαιτητικές περαιτέρω διαδικασίες καθαρισμού.

Για τη διαδικασία της βελτιστοποίησης των συνθηκών της αντίδρασης παρουσία διαφορετικών ιοντικών υγρών, εξετάστηκαν οι ακόλουθες παράμετροι:

- Θερμοκρασία : 40°C, 50°C, 80°C
- Χρόνος Αντίδρασης : - συγκεκριμένα ελεγχόμενα χρονικά διαστήματα δύο (2), τριών (3), πέντε (5) ωρών κλπ. ανάλογα με την πορεία της αντίδρασης, η οποία παρακολουθούνταν σε τακτά διαστήματα με τη μέθοδο της Χρωματογραφίας Λεπτής Στιβάδας (TLC)
 - ολονύχτια παραμονή υπό θέρμανση και ανάδευση
 - διήμερη παραμονή υπό θέρμανση και ανάδευση
- Αναλογίες (σε γραμμοϊσοδύναμα) των αντιδρώντων: $\frac{\text{κουμαρίνη}}{\text{αλδεΐδη}} : \frac{1}{1}, \frac{2}{1}$
- Ποσότητα και φυσική κατάσταση ιοντικού υγρού : - ~ 4 ml ιοντικού υγρής κατάστασης
- ~ 4 g ιοντικού στερεής κατάστασης

Με βάση τις παραπάνω παραμέτρους εφαρμογής προέκυψε ο ακόλουθος Πίνακας Βελτιστοποίησης των συνθηκών της αντίδρασης-μοντέλου (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1: Βελτιστοποίηση συνθηκών της αντίδρασης: '4-υδροξυ-κουμαρίνη(1) και 3,4-διμεθόξυ-βενζαλδεΐδη'(2a)

					
Αντιδράσεις		Εξεταζόμενες ΣΥΝΘΗΚΕΣ			
ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	A/A	Θερμοκρασία (T, °C)	Χρόνος Αντίδρασης (t)	Αναλογίες κουμαρίνης/αλδεΐδης (eq)	ΑΠΟΔΟΣΗ
Μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο [HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺][⁻ OOCH] (υγρό, liq)	1	80	1h30'	1:1	43%
	2	40	3h	1:1	6%
	3	80	2h15'	1:1	5%
	4	40	3h	1:1	3%
	5	40	24h	2:1	12% *
	6	80	24h	2:1	9%
	7	40	48h	2:1	19%
	8	40	24h	2:1	45% *
	9	40	4h	2:1	75%
Οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο [HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺][⁻ OOCCH ₃] (στερεό, s)	10	50	3h30'	1:1	6%
	11	50	5h15'	1:1	55%
	12	80	2h30'	1:1	10%
	13	40	5h	2:1	98%
	14	40	3h	2:1	96%

Οι **αποδόσεις** είναι υπολογισμένες ΠΡΙΝ τον καθαρισμό του προϊόντος, ενώ επίσης ποικίλουν οι συνθήκες της αντίδρασης (T,t,αναλογίες αντιδρώντων) και ο τρόπος επεξεργασίας.

Οι **μέγιστες** αποδόσεις αντιστοιχούν στο βέλτιστο συνδυασμό συνθηκών θερμοκρασίας, χρόνου αντίδρασης, αναλογίας αντιδρώντων και τρόπου επεξεργασίας.

* : Οι αντιδράσεις (5) και (8) είναι ομοίως εκτελεσμένες υπό την επίδραση ίδιων συνθηκών θερμοκρασίας, χρόνου αντίδρασης και αναλογιών των αντιδρώντων (κουμαρίνης/αλδεΐδης). Ωστόσο η διαφορά των αποδόσεών τους είναι σημαντικά μεγάλη. Αυτό οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο επεξεργασίας που εφαρμόστηκε σε καθεμιά αντίδραση. Συγκεκριμένα, στην αντίδραση (8) εφαρμόστηκε ο βέλτιστος τρόπος επεξεργασίας που αποδίδει το ζητούμενο προϊόν στη μεγαλύτερη ποσότητα και με ικανοποιητική καθαρότητα.

Σχολιασμός

Με συγκριτικά κριτήρια βάσει του παραπάνω πίνακα προέκυψαν οι βέλτιστες συνθήκες που έπρεπε να ακολουθηθούν κατά τη διάρκεια του πειράματος. Ωστόσο, η εξακρίβωση και ταυτοποίησή τους επιτεύχθηκε μετά από σειρά πειραμάτων και επαναλήψεων, γεγονός που υποδηλώνει πως οι πρώτες αντιδράσεις εκτελέστηκαν με διαφορετική επεξεργασία και διαφορετικό συνδυασμό συνθηκών θερμοκρασίας, χρόνου, αναλογιών αντιδρώντων από τα τελικώς συνιστώμενα, γι' αυτό και χαρακτηρίζονται από πολύ μικρές αποδόσεις. Συγκεκριμένα:

- Συνθήκες εκτέλεσης αντιδράσεων (θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης, αναλογίες αντιδρώντων)
 - **Θερμοκρασία:** Όπως παρουσιάζεται και στον παραπάνω πίνακα, οι αντιδράσεις εξετάστηκαν σε θερμοκρασίες 40, 50 και 80°C. Συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις που αναπτύχθηκαν σε θερμοκρασία 50°C είχαν ως στόχο να επαληθευθούν τα αποτελέσματα βιβλιογραφικών αναφορών που αφορούν στην εφαρμογή της θερμοκρασίας αυτής. Στη συνέχεια, εξετάστηκαν εναλλακτικές περιπτώσεις και ειδικότερα η διεξαγωγή των ίδιων αντιδράσεων σε υψηλότερη θερμοκρασία (80°C), αλλά και χαμηλότερη (40°C). Ως συμπέρασμα προέκυψε ότι οι αντιδράσεις σε χαμηλότερες και συνεπώς ηπιότερες συνθήκες συνεπάγονταν ικανοποιητική απόδοση, ενώ παράλληλα οι ήπιες συνθήκες διεξαγωγής τους ικανοποιούσαν τον ζητούμενο περιβαλλοντικά φιλικό χαρακτήρα, συμβάλλοντας έτσι στον «πράσινο» προσανατολισμό των αντιδράσεων. Συνεπώς, η θερμοκρασία 40°C κρίθηκε η καταλληλότερη για την εκτέλεση των αντιδράσεων.
 - **Χρόνος αντίδρασης:** Η πορεία εξέλιξης των αντιδράσεων ελέγχονταν σε τακτά διαστήματα με τη μέθοδο της Χρωματογραφίας Λεπτής Στιβάδας (TLC) για να εξακριβωθεί η διάρκειά τους. Οι πρώτες αντιδράσεις, ακολουθώντας τις βιβλιογραφικές αναφορές και χωρίς να έχουν αποσαφηνιστεί οι βέλτιστες συνθήκες και ο καταλληλότερος τρόπος επεξεργασίας, εκτελέστηκαν σε ελεγχόμενα χρονικά διαστήματα, οδηγώντας όμως σε μικρές αποδόσεις. Για το λόγο αυτό, στη συνέχεια οι αντιδράσεις εξετάστηκαν για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, ολονυχτίως και σε διάρκεια 2 ημερών. Στην περίπτωση αυτή οι αποδόσεις ήταν πιο ικανοποιητικές, αλλά όχι σημαντικά βελτιωμένες. Εντούτοις, μετά την εξακρίβωση του βέλτιστου τρόπου επεξεργασίας, οι αντιδράσεις επανεκτελέστηκαν σε ελεγχόμενα χρονικά διαστήματα ελάχιστης διάρκειας τριών(3) ωρών και μέγιστης πέντε(5) ωρών,

καταλήγοντας σε σημαντικές αποδόσεις. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι η εκτέλεση των αντιδράσεων σε ελεγχόμενα χρονικά διαστήματα αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή ως συνθήκη.

- *Αναλογίες αντιδρώντων (κουμαρίνη/αλδεΐδη):* Οι πρώτες αντιδράσεις εκτελέστηκαν σε αναλογία αντιδρώντων, κουμαρίνη/αλδεΐδη: 1:1. Όμως, ταυτοποιώντας το τελικό προϊόν της αντίδρασης με τη Φασματοσκοπία Μαγνητικού Συντονισμού (NMR), από τη μελέτη του φάσματος διαπιστώθηκε πως παρέμενε αλδεΐδη. Εξετάστηκε, λοιπόν, η αναλογία αντιδρώντων, κουμαρίνη/αλδεΐδη: 2:1, η οποία απέδιδε προϊόν σε σημαντική απόδοση, ενώ παράλληλα του εξασφάλιζε και μεγαλύτερη καθαρότητα, εφόσον δεν συγκρατούνταν αλδεΐδη. Συνεπώς, η αναλογία κουμαρίνης/αλδεΐδης 2:1 επιλέχθηκε ως η βέλτιστη αναλογία.

➤ Τρόποι Επεξεργασίας

Η ολοκλήρωση μιας αντίδρασης και η σηματοδότηση της έναρξης του σταδίου της επεξεργασίας πιστοποιούνταν με Χρωματογραφία Λεπτής Στιβάδας (TLC). Το μίγμα της αντίδρασης, που βρισκόταν σε συνθήκες θέρμανσης και ανάδευσης, υποβάλλονταν στην ακόλουθη διαδικασία προκειμένου να ληφθεί το οργανικό προϊόν σε ικανοποιητική απόδοση και καθαρότητα.

A) Στις πρώτες αντιδράσεις, η επεξεργασία του μίγματος της εξεταζόμενης αντίδρασης περιλάμβανε προσθήκη ενός οργανικού διαλύτη, απόχυση της οργανικής φάσης σε διαχωριστική χοάνη και εκχύλιση με τον ίδιο οργανικό διαλύτη. Αρχικά, ως οργανικός διαλύτης επιλέχθηκε το διχλωρομεθάνιο (DCM), ενώ στο στάδιο της εκχύλισης συμμετείχαν το διχλωρομεθάνιο (DCM) αλλά και νερό. Το διχλωρομεθάνιο (DCM) ως οργανικός διαλύτης συγκρατεί το οργανικό προϊόν της αντίδρασης, ενώ το νερό κατακρατεί το ιοντικό υγρό. Ωστόσο, στη συνέχεια για τις ανάγκες της εκχύλισης το διχλωρομεθάνιο (DCM) αντικαταστάθηκε από τον οξικό αιθυλεστέρα, ο οποίος αφενός είναι οργανικός διαλύτης ικανός να συγκρατήσει και να διαχωρίσει το οργανικό προϊόν από το ιοντικό υγρό και αφετέρου είναι φιλικότερος στο περιβάλλον. Κατά τη φάση του διαχωρισμού, απομακρύνονταν χωριστά η οργανική φάση με το προϊόν και η υδατική φάση με το ιοντικό υγρό. Με στόχο τον όσο δυνατόν ακριβέστερο διαχωρισμό, πραγματοποιούνταν και δεύτερη εκχύλιση των δύο φάσεων. Συγκεκριμένα, η υδατική φάση ξαναεκχυλιζόταν με οξικό αιθυλεστέρα, ενώ η οργανική φάση, που είχε ήδη εκχυλιστεί με νερό, εκχυλιζόταν για δεύτερη φορά με διάλυμα κορεσμένου αλατόνερου (Brine). Το διάλυμα κορεσμένου αλατόνερου (Brine) απορροφά τα υπολείμματα νερού από την οργανική φάση, καθιστά πιο

διαυγείς τις διακριτές φάσεις, διασπώντας τα γαλακτώματα και συνεπώς διευκολύνει το διαχωρισμό και περιορίζει τον απαιτούμενο χρόνο ξήρανσης. Το επόμενο στάδιο επεξεργασίας είναι η ξήρανση της οργανικής φάσης με χρήση Na_2SO_4 ως ξηραντικό μέσο και στη συνέχεια διήθησή της με οξικό αιθυλεστέρα μέχρι λεύκανσης του ξηραντικού μέσου. Ακολουθεί εξάτμιση της οργανικής φάσης για να απομακρυνθεί ο διαλύτης και να παραληφθεί το τελικό προϊόν, το οποίο ύστερα υποβάλλεται σε αντλία κενού για πλήρη αφαίρεση της υγρασίας.

B) Ο τρόπος επεξεργασίας του μίγματος της αντίδρασης διαφοροποιήθηκε και βελτιώθηκε ύστερα από κάποιες αντιδράσεις, όταν παρατηρήθηκε ότι το αναμενόμενο οργανικό προϊόν διαλύεται μερικώς στο ιοντικό υγρό και συγκρατείται από αυτό. Με αυτό τον τρόπο, τέθηκε σε εφαρμογή μια επιπρόσθετη διαδικασία επεξεργασίας. Εκτός της συνήθους επεξεργασίας, που περιγράφηκε στο (A) για τη συλλογή του προϊόντος που έχει διαλυθεί στην οργανική φάση, εφαρμόστηκε επεξεργασία και στο απομένον μετά την απόχυση της οργανικής φάσης ιοντικό υγρό για την ανάκτηση του οργανικού προϊόντος που έχει συγκρατηθεί από αυτό. Στη φιάλη παραμονής του ιοντικού υγρού, μετά την αφαίρεση της οργανικής φάσης με χρήση οξικού αιθυλεστέρα, προστίθενται νερό. Η προσθήκη νερού συνεπάγεται το σχηματισμό ή όχι στερεού υλικού και η παρατήρηση αυτή κατευθύνει τη συνέχεια της επεξεργασίας. (i) Αν παρατηρηθεί σχηματισμός στερεού (οργανικό προϊόν) και καταβύθιση, για τη συλλογή του εφαρμόζεται διήθηση υπό κενό με έκπλυση με νερό. Έπειτα, το στερεό μεταφέρεται σε κρυσταλλωτήριο και οδηγείται για ξήρανση σε ξηραντήρα, ενώ προστατεύεται με αλουμινένιο κάλυμμα με τρύπες για εξαερισμό, ώστε να αποφευχθεί η επαφή του υλικού με το φως, ικανό να προκαλέσει φωτοχημικές αντιδράσεις με συνέπεια αλλοιώσεις στο χρώμα και πιθανόν στη σύσταση του προϊόντος. (ii) Αν δεν παρατηρηθεί σχηματισμός στερεού μετά την προσθήκη νερού, ακολουθεί εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν οργανικά υπολείμματα προϊόντος από το ιοντικό υγρό και να συμπαρασυρθούν με την υπόλοιπη οργανική φάση. Έτσι, η οργανική φάση, που φέρει πλέον το σύνολο του προϊόντος, απομονώνεται και υφίσταται τη διαδικασία επεξεργασίας του (A), δηλαδή ξήρανση με Na_2SO_4 ως ξηραντικό μέσο, διήθησή με οξικό αιθυλεστέρα μέχρι λεύκανσης του ξηραντικού μέσου, εξάτμιση της οργανικής φάσης για να απομακρυνθεί ο διαλύτης και να παραληφθεί το τελικό προϊόν, το οποίο ύστερα υποβάλλεται σε αντλία κενού για πλήρη αφαίρεση της υγρασίας.

Γ) Η τελική διαδικασία επεξεργασίας, που κρίθηκε ως βέλτιστη και πιο αποτελεσματική, προέκυψε διαπιστώνοντας πως το οργανικό προϊόν που λαμβάνονταν από την επεξεργασία του εναπομείναντος ιοντικού υγρού συλλέγονταν σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα από εκείνη

που προέρχονταν από την επεξεργασία της εκχυλισούσας οργανικής φάσης. Γι' αυτό το λόγο καταλήξαμε πως ο ορθότερος τρόπος επεξεργασίας είναι η απευθείας προσθήκη νερού στο μίγμα της αντίδρασης. Μετά την προσθήκη νερού, παρατηρείται είτε σχηματισμός στερεού και καταβύθιση, είτε όχι. Όπως και στο (B), ο σχηματισμός στερεού οδηγεί σε διήθηση υπό κενό με έκπλυση με νερό, συλλογή του προϊόντος σε κρυσταλλωτήριο και παραμονή του σε ξηραντήρα για ξήρανση με παράλληλη επικάλυψη για προστασία από φωτοχημικά φαινόμενα. Επίσης, σε περίπτωση που η φύση του σχηματισθέντος στερεού δυσκολεύει την πλήρη απομάκρυνσή του από τη φιάλη, προστίθενται μεθανόλη για να παρασύρει τα οργανικά υπολείμματα, συλλέγεται το διάλυμα και αφήνεται να εξατμιστεί φυσικά για να προσμετρηθεί και αυτή η ποσότητα στο συνολικό οργανικό προϊόν. Αντίθετα, αν δεν παρατηρηθεί σχηματισμός στερεού, ακολουθεί εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα, απομονώνεται η οργανική φάση και υποβάλλεται σε ξήρανση με Na_2SO_4 ως ξηραντικό, διήθηση με οξικό αιθυλεστέρα μέχρι λεύκανσης του ξηραντικού μέσου, εξάτμιση της οργανικής φάσης για να απομακρυνθεί ο διαλύτης και να παραληφθεί το τελικό προϊόν, το οποίο ύστερα υποβάλλεται σε αντλία κενού για πλήρη αφαίρεση της υγρασίας.

Στα πλαίσια αναφοράς των μεθόδων επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν, πρέπει να σημειωθεί και ο τρόπος καθαρισμού που ακολούθησε μετά τη συλλογή του προϊόντος, ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη δυνατή καθαρότητα με απλές, ωστόσο, διαδικασίες καθαρισμού. Η εξ' ολοκλήρου απομάκρυνση του ιοντικού υγρού καθώς και τυχόν υπολειμμάτων αντιδρώντων αποδείχθηκε αφενός με Χρωματογραφία Λεπτής Στιβάδας (TLC) και αφετέρου πιστοποιήθηκε με Φασματοσκοπία Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Συγκεκριμένα:

➤ Τρόποι Καθαρισμού

Ο καθαρισμός επιτεύχθηκε σε πρώτο στάδιο εφαρμόζοντας ανακρυστάλλωση με μεθανόλη. Η μεθανόλη ως διαλύτης δεν διαλύει το οργανικό προϊόν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά επιτρέπει μάλιστα την καταβύθισή του ως ίζημα. Προσδίδοντας θέρμανση και με παράλληλη ανάδευση, η μεθανόλη διαλύει το προϊόν. Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι να παρατηρηθεί βρασμός και το μίγμα να είναι διαυγές. Έπειτα, το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί, ώστε να καταπέσει το ζητούμενο προϊόν καθαρό και σε στερεή μορφή. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και έκπλυση με μεθανόλη, ενώ το στερεό που συγκρατείται μεταφέρεται σε κρυσταλλωτήριο και υποβάλλεται σε ξήρανση μέσα σε ξηραντήρα.

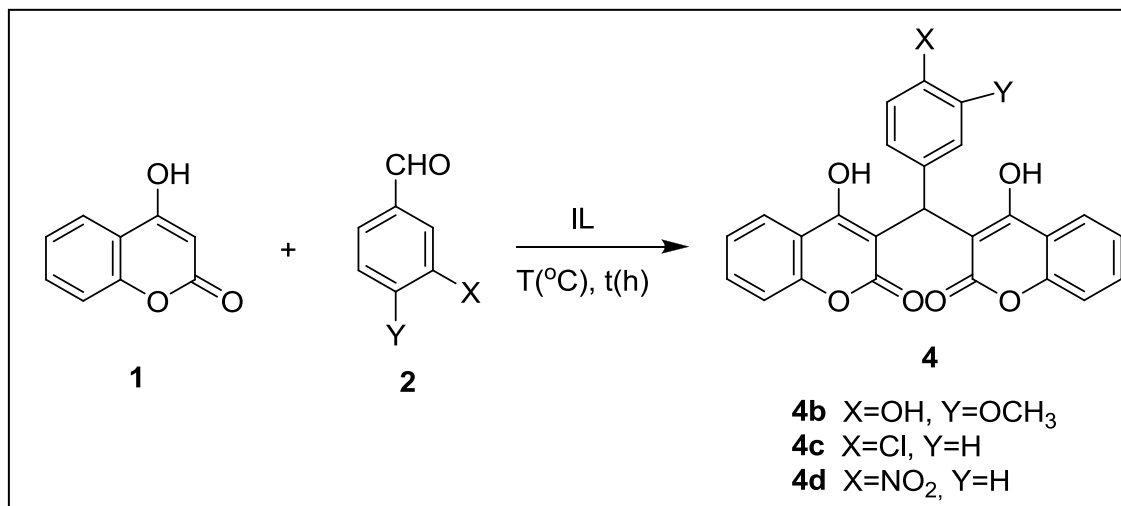
Εντούτοις, η διαδικασία αυτή δεν επαρκούσε για τον πλήρη καθαρισμό του προϊόντος, καθώς στα φάσματα NMR απεικονίζονταν να συγκρατείται ιοντικό υγρό στο προϊόν. Γι' αυτό το λόγο εφαρμόστηκε μια επιπλέον μέθοδος καθαρισμού. Αρχικά, προστίθενται οξικός αιθυλεστέρας στο στερεό προϊόν, ενώ παράλληλα το διάλυμα υποβάλλεται σε θέρμανση στους 50 με 60°C και ανάδευση. Έπειτα, προστίθενται νερό για την πλήρη διάλυση του στερεού και το διάλυμα οδηγείται για εκχύλιση, από την οποία απομακρύνεται η υδατική φάση και κρατείται η οργανική. Στην τελευταία, προστίθενται διάλυμα αραιού υδροχλωρικού οξέος (HCl) 10% και ακολουθεί δεύτερη εκχύλιση της οργανικής φάσης, από την οποία κρατείται η πάνω φάση, όπου και προστίθενται νερό, για να πραγματοποιηθεί μια ακόμα εκχύλιση. Η υδατική φάση απομακρύνεται και η πάνω φάση με το προϊόν οδηγείται για ξήρανση με Na₂SO₄ ως ξηραντικό μέσο, στη συνέχεια διήθηση με οξικό αιθυλεστέρα μέχρι λεύκανσης του ξηραντικού μέσου και εξάτμιση της διηθημένης φάσης για να απομακρυνθεί ο διαλύτης και να παραληφθεί το τελικό προϊόν, το οποίο ύστερα υποβάλλεται σε αντλία κενού για πλήρη αφαίρεση της υγρασίας. Έτσι, λαμβάνεται το ζητούμενο προϊόν σε πλήρη καθαρότητα.

Συνοπτικά, καταλήγουμε πως οι βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης των υπό εξέταση αντιδράσεων για την επίτευξη μεγάλης απόδοσης και ικανοποιητικής καθαρότητας είναι:

- ✓ *Θερμοκρασία: 40°C*
- ✓ *Ελεγχόμενος Χρόνος αντίδρασης σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα 3-5h*
- ✓ *Αναλογίες αντιδρώντων (κουμαρίνη/αλδεΐδη): 2/1*
- ✓ *Τρόπος επεξεργασίας αντίδρασης: προσθήκη νερού στο μίγμα της αντίδρασης →
i) →καταβύθιση στερεού → διήθηση
ή
ii) →σχηματισμός ομογενούς μίγματος*
- ✓ *Μέθοδος Καθαρισμού του προϊόντος: 1. προσθήκη οξικού αιθυλεστέρα και νερού
2. εκχύλιση
3. προσθήκη διαλύματος αραιού HCl 10% και εκχύλιση
4. προσθήκη νερού και εκχύλιση
5. ξήρανση με Na₂SO₄
6. εξάτμιση και αντλία κενού*

3.2.1. Μελέτη της δυνατότητας εφαρμογής της αντίδρασης με χρήση διαφορετικών αλδεΐδων

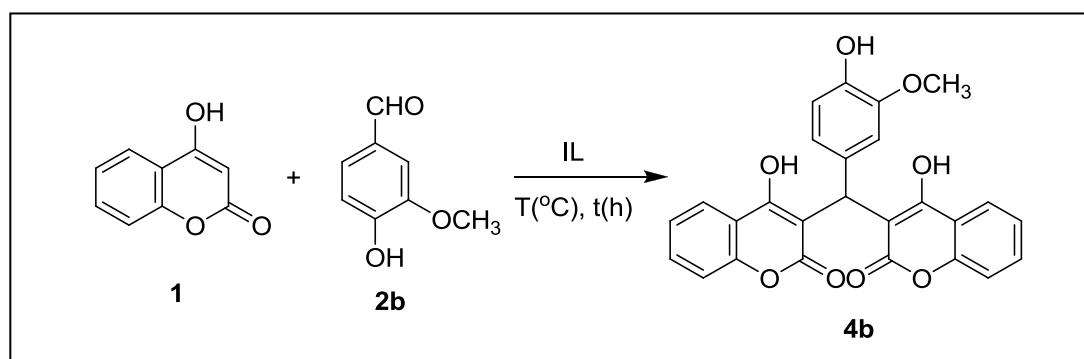
Με τις συνθήκες που προσδιορίστηκαν για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, κρίθηκε απαραίτητο να μελετηθεί η αντίδραση ‘Domino Knoevenagel-Michael’ της κουμαρίνης και με άλλες αρωματικές αλδεΐδες. Με αυτό το κριτήριο ως εναλλακτικά αντιδρώντα στη θέση της αλδεΐδης **2a**, χρησιμοποιήθηκαν η βανιλίνη (**2b**), η 4-χλωροβενζαλδεΐδη (**2c**) και η 4-νιτροβενζαλδεΐδη (**2d**) (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6: Συνοπτική απεικόνιση αντίδρασης domino Knoevenagel-Michael για τις αλδεΐδες **2b**, **2c**, **2d**

Οι ακριβείς συνθήκες εκτέλεσης των αντιδράσεων καθώς και η λαμβανόμενη απόδοση αναφέρονται στους ακόλουθους πίνακες για κάθε εξεταζόμενη βενζαλδεΐδη:

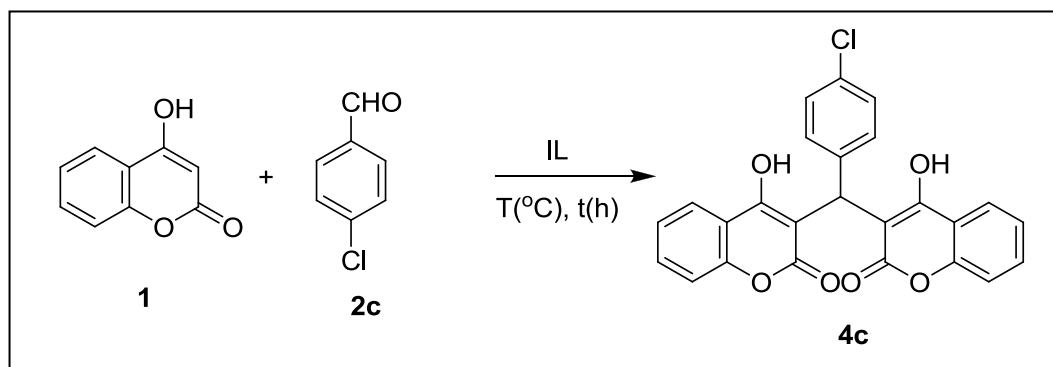
Πίνακας 3.2: Αντίδραση Knoevenagel μεταξύ 4-υδροξυ-κουμαρίνης (**1**) και *Βανιλίνης* (**2b**)



ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	Α/Α	Εξεταζόμενες ΣΥΝΘΗΚΕΣ			
		Θερμοκρασία (T, °C)	Χρόνος Αντίδρασης (t)	Αναλογίες κουμαρίνης/αλδεΐδης (eq)	<u>ΑΠΟΔΟΣΗ</u>
Μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο [HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺][⁻ OOCH] (υγρό, liq)	1	50	2h	1:1	8%
	2	40	ολονύχτια (24h)	2:1	6%
	3	40	2h	2:1	66%

Η απόδοση είναι υπολογισμένη *ΠΡΙΝ* τον καθαρισμό του προϊόντος και υπό διαφορετικές συνθήκες (T,t, αναλογίες αντιδρώντων) και επεξεργασίας.

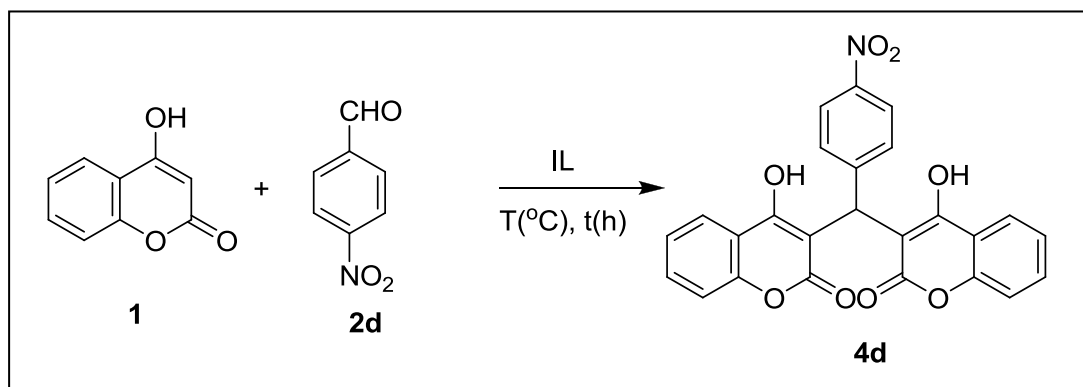
Πίνακας 3.3: Αντίδραση Knoevenagel μεταξύ 4-υδροξυ-κουμαρίνης (**1**) και 4-χλωροβενζαλδεΐδης (**2c**)



ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	Α/Α	Εξεταζόμενες ΣΥΝΘΗΚΕΣ			
		Θερμοκρασία (T, °C)	Χρόνος Αντίδρασης (t)	Αναλογίες κουμαρίνης/αλδεΐδης (eq)	<u>ΑΠΟΔΟΣΗ</u>
Μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο [HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺][⁻ OOCH] (υγρό, liq)	1	40	2h	2:1	97%

Η απόδοση είναι υπολογισμένη ΠΡΙΝ τον καθαρισμό του προϊόντος και οι συνθήκες της αντίδρασης (T,t,αναλογίες αντιδρώντων και τρόπος επεξεργασίας) είναι οι βέλτιστες.

Πίνακας 3.4: Αντίδραση Knoevenagel μεταξύ 4-υδροξυ-κουμαρίνης (**1**) και 4-νιτροβενζαλδεΐδης (**2d**)

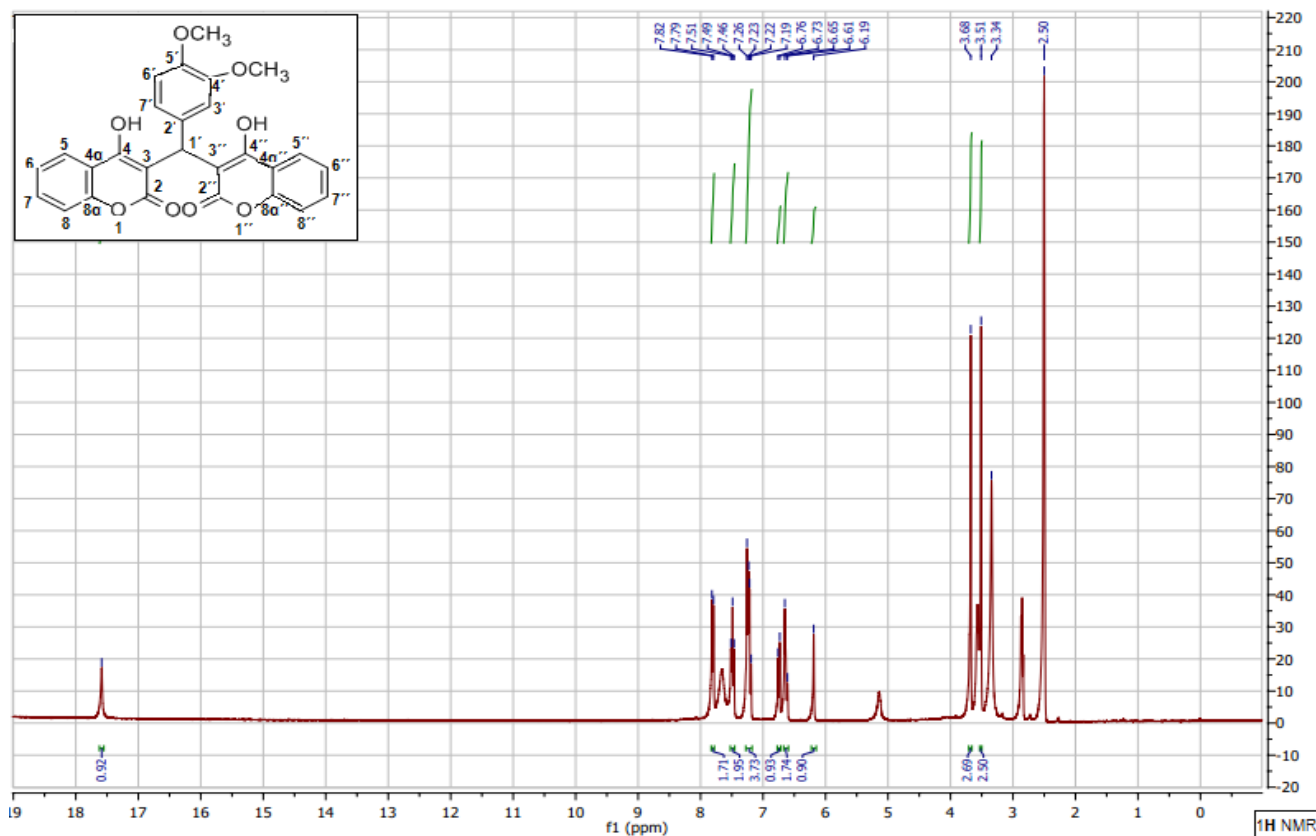


ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	Αντιδράσεις				
	A/A	Θερμοκρασία (T, °C)	Χρόνος Αντίδρασης (t)	Αναλογίες κουμαρίνης/αλδεΐδης (eq)	ΑΠΟΔΟΣΗ
Μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο [HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺][⁻ OOCH] (υγρό, liq)	1	40	3h	2:1	21%

Η απόδοση είναι υπολογισμένη ΠΙΠΙΝ τον καθαρισμό του προϊόντος και οι συνθήκες της αντίδρασης (T,t,αναλογίες αντιδρώντων και τρόπος επεξεργασίας) είναι οι βέλτιστες.

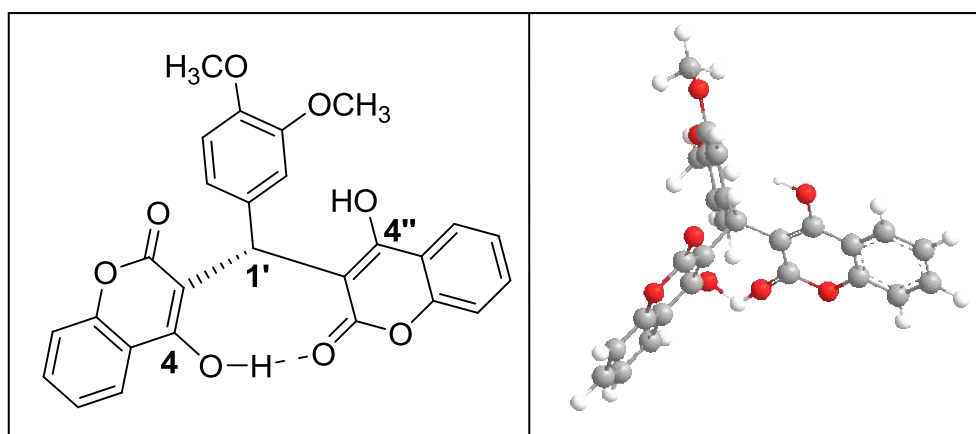
3.2.2. Ταυτοποίηση της δομής των νέων δικουμαρινών με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η δομή των νέων δικουμαρινών, που παρασκευάστηκαν, μελετήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Στην Εικόνα 3.3 φαίνεται το φάσμα ¹H NMR της δικουμαρίνης 4a.



Εικόνα 3.3: Φάσμα ^1H NMR του μορίου **4a** (DMSO-d_6 , 300MHz)

Το φάσμα χαρακτηρίζεται από μια απλή κορυφή σε πολύ χαμηλό πεδίο (17.59ppm) η οποία ολοκληρώνεται για ένα πρωτόνιο και οφείλεται στο πρωτόνιο του υδροξυλίου της θέσης 4 του ετεροκυκλικού δακτυλίου της κουμαρίνης. Το γεγονός ότι η κορυφή αυτή εμφανίζεται σε πολύ χαμηλό πεδίο είναι ενδεικτικό της συμμετοχής του πρωτονίου αυτού σε ισχυρό δεσμό υδρογόνου και εξηγείται αν θεωρηθεί ότι το μόριο της δικουμαρίνης περιστρέφεται και σταθεροποιείται στη διαμόρφωση (I) που φαίνεται στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Διαμόρφωση (I) του μορίου **4a**, στην οποία διακρίνεται ο δεσμός υδρογόνου (επίπεδη και τρισδιάστατη απεικόνιση).

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.4, το πρωτόνιο του OH της θέσης 4'' δε συμμετέχει σε δεσμό υδρογόνου και για το λόγο αυτό εμφανίζεται στο φάσμα ^1H NMR σε πολύ υψηλότερο πεδίο (5.14ppm).

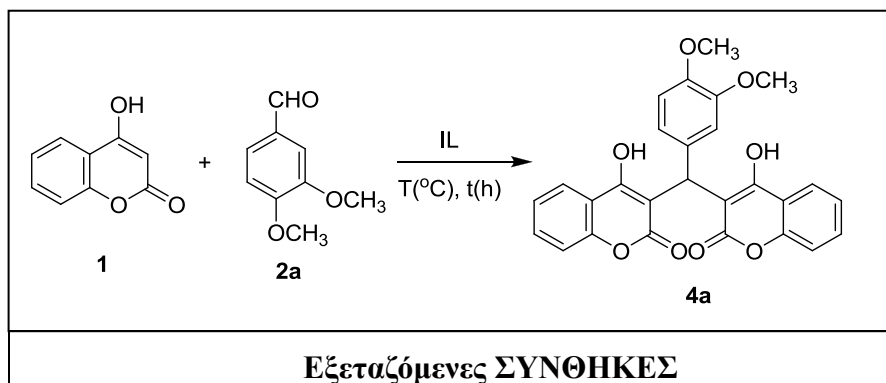
Τα αρωματικά πρωτόνια του μορίου εμφανίζονται στην περιοχή 7.80-6.61ppm, ενώ το πρωτόνιο της θέσης 1' δίνει μια απλή κορυφή στα 6.19ppm. Τέλος, τα πρωτόνια των ομάδων OCH_3 δίνουν δύο απλές κορυφές στα 3.68 και 3.51ppm, που ολοκληρώνονται για 3 πρωτόνια η κάθε μία.

3.3. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Όπως φαίνεται και στους παραπάνω πίνακες, οι αντιδράσεις Knoevenagel που εξετάστηκαν μεταξύ της 4-υδροξυ-κουμαρίνης και τεσσάρων διαφορετικών βενζαλδεύδων παρουσία ιοντικών υγρών έδωσαν προϊόντα με υψηλές αποδόσεις. Παράλληλα, ωστόσο, αποδείχθηκε πολύ εύκολη και γρήγορη η διαδικασία ανάκτησης του χρησιμοποιημένου ιοντικού υγρού (διαλύτης), εφόσον απαιτούνταν μόνο εξάτμιση του νερού, στο οποίο είχε διαλυθεί κατά το στάδιο της επεξεργασίας. Το γεγονός αυτό ήταν η αφετηρία για τη μελέτη της δυνατότητας ανακύκλωσης των ιοντικών υγρών που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες για να διαπιστωθεί εάν πράγματι τα χρησιμοποιημένα ιοντικά υγρά μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν σε αντιδράσεις και μέχρι πόσες φορές η ανακύκλωσή τους λειτουργεί αποδοτικά.

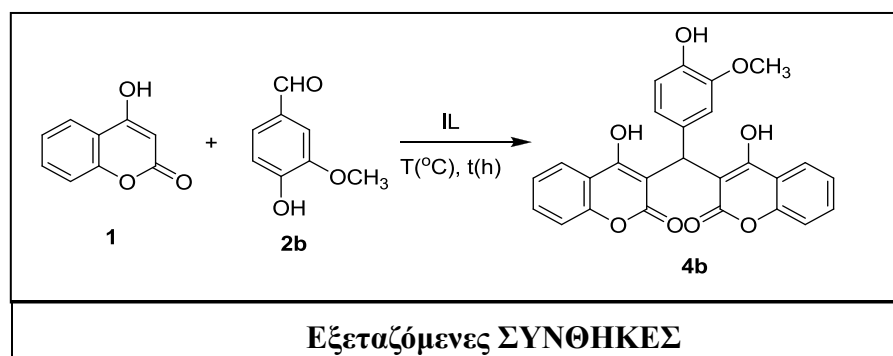
Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας εξετάστηκε η ανακύκλωση των ιοντικών υγρών που συμμετείχαν στην αντίδραση-μοντέλο μεταξύ της 4-υδροξυ-κουμαρίνης και 3,4-διμεθοξυ-βενζαλδεύδης, καθώς και στην αντίδραση της 4-υδροξυ-κουμαρίνης και της βανιλίνης. Οι αντιδράσεις εκτελέστηκαν σύμφωνα με τις συνθήκες που αναφέρονται στους πίνακες 3.5 και 3.6 και ως διαλύτης (ιοντικό υγρό) χρησιμοποιήθηκε το μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο.

Πίνακας 3.5: Ανακύκλωση του ιοντικού υγρού της αντίδρασης 4-υδροξυ-κουμαρίνης (**1**) και 3,4-διμεθοξυ-βενζαλδεΐδης (**2a**)



ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ	Επαναλήψεις (φορές) ανακύκλωσης	Θερμοκρα- σία (T, °C)	Χρόνος Αντίδρασης (t)	Αναλογίες κουμαρίνης/αλδεΐδης (eq)	ΑΠΟΔΟΣΗ
Μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο [HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺][⁻ OOCH] (υγρό, liq)	1 ^η φορά	40	ολονύχτια (24h)	2:1	100%
	2 ^η φορά	40	ολονύχτια (24h)	2:1	66%

Πίνακας 3.6: Ανακύκλωση του ιοντικού υγρού της αντίδρασης 4-υδροξυ-κουμαρίνης (**1**) και βανιλίνης (**2b**)



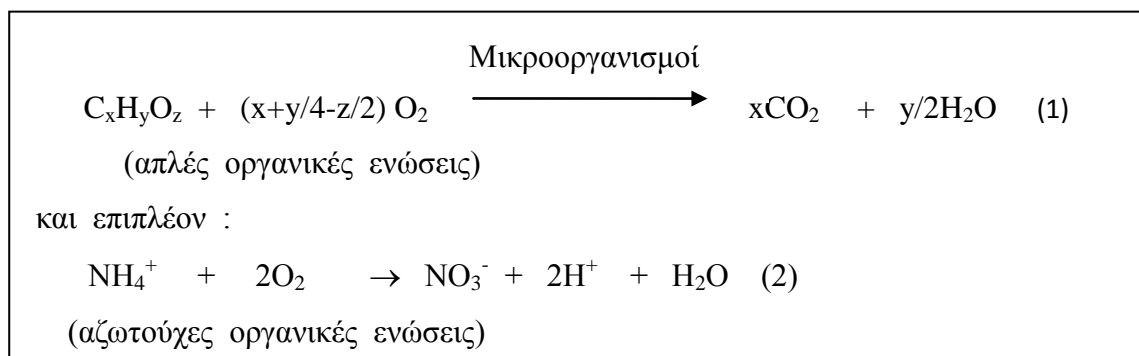
ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ	Επαναλήψεις (φορές) ανακύκλωσης	Θερμοκρα- σία (T, °C)	Χρόνος Αντίδρασης (t)	Αναλογίες κουμαρίνης/αλδεΐδης (eq)	ΑΠΟΔΟΣΗ
Μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο [HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺][⁻ OOCH] (υγρό, liq)	1 ^η φορά	40	1h	2:1	88%
	2 ^η φορά	40	1h	2:1	Αμελητέα

Το προϊόν της αντίδρασης με την 3,4-διμεθοξυ-βενζαλδεΐδη λήφθηκε με διπλή επεξεργασία της οργανικής φάσης του μίγματος της αντίδρασης καθώς και της φάσης με το εναπομείναν ιοντικό υγρό, όπου προστίθεται νερό, όπως περιγράφεται παραπάνω (Ενότητα

3.2). Το υδατικό διάλυμα του ιοντικού υγρού, μετά τη συλλογή του οργανικού προϊόντος που συγκρατείται στο ιοντικό υγρό, οδηγείται για εξάτμιση και ύστερα σε αντλία κενού με παράλληλη θέρμανση στους 40°C, προκειμένου να αναχθεί το ιοντικό υγρό για να χρησιμοποιηθεί ξανά στην ίδια αντίδραση (πρώτη φορά ανακύκλωσης). Μετά το τέλος αυτής της αντίδρασης, η διαδικασία επαναλαμβάνεται για να ανακτηθεί το ιοντικό υγρό και να ξαναχρησιμοποιηθεί (δεύτερη φορά ανακύκλωσης). Στην αντίδραση της 4-υδροξυκουμαρίνης και της βανιλίνης υπήρξε διαφορά μόνο στον τρόπο επεξεργασίας. Σε αυτή την περίπτωση, το οργανικό προϊόν λήφθηκε με προσθήκη νερού στο μίγμα της αντίδρασης, ακολούθησε διήθηση υπό κενό για τη συλλογή του προϊόντος σε στερεή μορφή, ενώ το διήθημα οδηγήθηκε για εξάτμιση και σε αντλία κενού με παράλληλη θέρμανση στους 40°C, ώστε να αναχθεί το ιοντικό υγρό για να ανακυκλωθεί (πρώτη φορά ανακύκλωσης). Αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση της αντίδρασης με τη 3,4-διμεθόξυ-βενζαλδεΐδη, η ανακύκλωση του ιοντικού υγρού, δηλαδή η επαναχρησιμοποίησή του ως διαλύτης, ήταν αποδοτική για τουλάχιστον δύο φορές, ενώ στην αντίδραση με τη βανιλίνη, το ιοντικό υγρό επαναχρησιμοποιήθηκε αποδοτικά μόνο μία φορά.

3.4. ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟ-ΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Η απόρριψη υγρών αποβλήτων με οργανικό φορτίο σε έναν υδάτινο αποδέκτη έχει σαν επίπτωση την κατανάλωση του οξυγόνου το οποίο βρίσκεται διαλυμένο στα νερά του αποδέκτη λόγω βιοαποικοδόμησης των οργανικών ουσιών των αποβλήτων από τους μικροοργανισμούς, (ΑΡΗΑ-ΑWWA-WEF, 1998, 5210 Β). Οι αντιδράσεις που διέπουν αυτή τη συμπεριφορά είναι οι εξής:



Σχήμα 3.7: Αντιδράσεις που διέπουν τη βιοαποικοδόμηση

Μέτρο εκτίμησης του βιοαποικοδομήσιμου οργανικού φορτίου αποτελεί η παράμετρος του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand - BOD). Ως BOD ορίζεται η ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται από μικροοργανισμούς για την αποικοδόμηση μέσω βιο-οξειδωσης, των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα απουσία φωτός και σε θερμοκρασία 20°C. Συνήθως, η βιοχημική οξείδωση είναι βραδεία και σε χρόνο 20 ημερών έχει οξειδωθεί το 95-99% της οργανικής ύλης των αποβλήτων. Δεδομένου ότι ο χρόνος αυτός είναι πολύ μεγάλος, συνήθως μετράται το BOD των πρώτων 5 ημερών (BOD₅) όπου θεωρητικά έχει διασπαστεί το 70-80% των οργανικών ενώσεων που περιέχουν μόνο C, H, O (αντίδραση 1), ενώ δεν έχει αρχίσει ακόμη η νιτροποίηση των αζωτούχων οργανικών ενώσεων (αντίδραση 2).

Η σημασία του BOD έγκειται στο γεγονός ότι αποτελεί μέτρο της κατανάλωσης του διαλυμένου οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση της οργανικής. Είναι όμως προσδιορισμός ιδιαίτερα ευαίσθητος, καθώς παρεμποδίζεται από την παρουσία τοξικών ουσιών [15].

Αρχή της Μεθόδου

Είναι ένας εμπειρικός προσδιορισμός στον οποίο ακολουθούνται πρότυπες εργαστηριακές διαδικασίες. Γίνεται με μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου (Dissolved Oxygen, DO) πριν και μετά την πενθήμερη επώαση του δείγματος. Τα δείγματα συλλέγονται σε γυάλινες φιάλες με εσφυρισμένο πώμα, που γεμίζονται μέχρι υπερχειλίσης και πωματίζονται με προσοχή ώστε να μην κρατήσουν φυσαλίδες αέρα. Μεταφέρονται με προσοχή, ώστε να μην είναι εκτεθειμένα στο φως και τη θερμότητα. Στις περιπτώσεις που η ανάλυση δεν γίνει εντός δύο ωρών, τα δείγματα μπορούν να διατηρηθούν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C για 24 ώρες.

Περιγραφή

Σε πρώτο στάδιο παρασκευάζονται διαλύματα θρεπτικών ουσιών και συγκεκριμένα: (1)ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών αλάτων, (2)διάλυμα θειικού μαγνησίου $MgSO_4$, (3)διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου $CaCl_2$, (4)διάλυμα χλωριούχου σιδήρου $FeCl_3$, (5)διάλυμα θειουρίας, (6)αραιωτικό διάλυμα, δηλαδή διάλυμα ορισμένης ποσότητας από καθένα από τα παραπάνω πέντε διαλύματα σε απιονισμένο νερό και (7)διάλυμα μικροοργανισμών, δηλαδή ποσότητα φρέσκιας ενεργού ιλύος διαλυμένη σε απιονισμένο νερό.

Πορεία Προσδιορισμού

1. Το αραιωτικό διάλυμα οξυγονώνεται με φουσητήρα παροχής οξυγόνου για 15-20 min έτσι ώστε η τιμή συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου να κυμαίνεται από 7-9 mg/l ($DO_{\text{αραιωτ}}=7-9 \text{ mg/l}$)
2. Παρασκευάζεται τυφλό δείγμα, με εισαγωγή αραιωτικού διαλύματος που έχει εμπλουτισθεί με οξυγόνο, σε φιάλη επώασης και μετράται το διαλυμένο οξυγόνο ($DO_{\text{Ταρχ}}$)
3. Παρασκευάζεται τυφλό δείγμα με μικροοργανισμούς, με εισαγωγή αραιωτικού διαλύματος σε φιάλη επώασης και εμβολιασμό με διάλυμα μικροοργανισμών.
4. Ανάλογα με το δείγμα πραγματοποιούνται οι απαιτούμενες αραιώσεις και ποσότητα από την κάθε αραιώση μαζί με μικροοργανισμούς τοποθετούνται σε φιάλες επώασης BOD και μετράτε το διαλυμένο οξυγόνο ($DO_{\text{αρχ}}$)
5. Οι φιάλες επώασης τοποθετούνται σε σκοτεινό επωαστικό κλίβανο, σταθερής θερμοκρασίας $20 \pm 1^\circ C$, για διάστημα πέντε ημερών.
6. Μετά την πάροδο των πέντε ημερών απομακρύνονται όλες οι φιάλες επώασης με τα δείγματα και το τυφλό και μετράται εκ νέου η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου ($DO_{\text{τελ}}$).

Το BOD₅ των δειγμάτων υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$\mathbf{BOD_5 \text{ (mg/l)} = ((DO_{\text{αρχ.}} - DO_{\text{τελ.}})_{\text{δείγμα}} - (DO_{\text{Ταρχ.}} - DO_{\text{Ττελ.}})_{\text{τυφλό με μικροοργανισμούς}}) * \text{Αραίωση}}$$

Πιθανές παρεμποδίσεις/ αλληλεπιδράσεις

Στα δείγματα από δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης όπου μπορεί να υπάρχει ικανός αριθμός νιτροποιητικών μικροοργανισμών και επομένως κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου ικανή να επηρεάσει τις μετρήσεις του BOD, συνιστάται η προσθήκη ανασχετικού της νιτροποίησης (δηλαδή θειουρίας) [15].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες για τη σύνθεση των ιοντικών υγρών, για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων της 4-υδροξυ-κουμαρίνης με τις βενζαλδεΐδες παρουσία των ιοντικών υγρών και για τον έλεγχο της βιοαποικοδομησιμότητας και της ανακύκλωσης τους, και τέλος οι αποδόσεις των αντιδράσεων, τα σημεία τήξης των προϊόντων και τα φάσματα NMR για την ταυτοποίηση και τον έλεγχο της καθαρότητας αυτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. ΟΡΓΑΝΑ - ΣΥΣΚΕΥΕΣ

- Για την εκτέλεση των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκαν σφαιρικές φιάλες, ψυκτήρες, συσκευές θέρμανσης και ανάδευσης καθώς και μέσα διοχέτευσης αζώτου για εξασφάλιση αδρανών συνθηκών.
- Για την επεξεργασία των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε περιστροφικός εξατμιστήρας και αντλία κενού.
- Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^1H και ^{13}C NMR) έχουν καταγραφεί με τα εξής όργανα:
 - Varian Gemini 300MHz
 - Varian 600MHz

Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων, δίνονται σε ppm. Η πολλαπλότητα των σημάτων στα φάσματα ^1H NMR αναφέρονται ως:

- s (singlet, απλό)
- d (doublet, διπλό)
- t (triplet, τριπλό)
- q (quartet, τετραπλό)
- m (multiplet, πολλαπλό)
- br (broad, ευρύ).

Οι σταθερές συζεύξεως J δίνονται σε Hz.

- Τα σημεία τήξεως έχουν ληφθεί σε συσκευή Gallenkamp και δεν έχουν διορθωθεί.
- Για την εφαρμογή της μεθόδου ελέγχου της βιοαποικοδομησιμότητας χρησιμοποιήθηκαν φιάλες επώασης, γυάλινες, με εσφυρισμένο πώμα, γνωστού όγκου (περίπου 300ml), κατάλληλες για προσδιορισμό BOD και επωαστικός κλίβανος, σταθερής θερμοκρασίας $20 \pm 1^\circ\text{C}$, σκοτεινός, ώστε να αποκλείεται η πιθανότητα παραγωγής DO με το μηχανισμό της φωτοσύνθεσης. Ο προσδιορισμός του BOD έγινε με χρήση οξυγονομέτρου με ονομασία μοντέλου ProODOTM Handheld της εταιρίας YSI Environmental.

4.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

ΜΥΡΜΗΚΙΚΟ 2-ΥΔΡΟΞΥΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^{\oplus} \ominus \text{OOC H}$

Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 0,033mol (20,4g, 20mL) αιθανολαμίνης και η φιάλη εμβαπτίζεται σε παγόλουτρο. 0,033mol (15,7g, 12,9mL) μυρμηκικού οξέος προστίθενται στάγδην στην αιθανολαμίνη σε διάστημα 45 min, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται στη συνέχεια για 24h σε θερμοκρασία δωματίου. Το παραγόμενο ιοντικό υγρό τοποθετείται στην αντλία υψηλού κενού θερμαινόμενο στους 40°C (ελαιόλουτρο) για 4h προκειμένου να απομακρυνθούν τα ίχνη υγρασίας. Το τελικό ιοντικό υγρό έχει σκούρα κίτρινη ελαιώδη μορφή. Στη συνέχεια, χωρίς περαιτέρω καθαρισμό, ελέγχεται η καθαρότητά του με φασματοσκοπία NMR.

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 8.39 (1H, s, $\text{H}-\text{COO}^-$), 7.72 (4H, br s, $-\text{NH}_3-\text{OH}$), 3.55 (2H, t, $J = 5.1\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.82 (2H, t, $J = 5.1\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{NH}_3$)

Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 167.44 (HCOO^-), 57.95 (CH_2OH), 41.42 (CH_2NH_3^+)

ΟΞΙΚΟ 2-ΥΔΡΟΞΥΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^{\oplus} \ominus \text{OOC}-\text{CH}_3$

Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 0,5mol (20g, 20mL) αιθανολαμίνης και η φιάλη εμβαπτίζεται σε παγόλουτρο. 0,5mol (20g, 20mL) οξικού οξέος προστίθενται στάγδην στην αιθανολαμίνη σε διάστημα 45 min, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται στη συνέχεια για 24h σε θερμοκρασία δωματίου. Το παραγόμενο ιοντικό υγρό τοποθετείται στην αντλία υψηλού κενού θερμαινόμενο στους 40°C (ελαιόλουτρο) για 4h προκειμένου να απομακρυνθούν τα ίχνη υγρασίας. Μετά την απομάκρυνση του σχηματισθέντος ιοντικού υγρού από το θερμαινόμενο ελαιόλουτρο, αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και παρατηρείται ότι αποκτά στερεή, παγόμορφη όψη. Αξιοσημείωτο είναι, επίσης, το γεγονός ότι το παραγόμενο ιοντικό υγρό όσο διάστημα παρέμενε σε αδρανείς συνθήκες ήταν σε υγρή κατάσταση. Μόλις ήρθε σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, άρχισε να στερεοποιείται και μετά την επεξεργασία του στην αντλία κενού, στερεοποιήθηκε πλήρως. Στη συνέχεια, χωρίς περαιτέρω καθαρισμό, ελέγχεται η καθαρότητά του με φασματοσκοπία NMR

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 6.63 (3H, br s, NH_3^+), 3.50 (2H, br s, HO- CH_2), 2.74 (2H, br s, CH_2NH_3), 1.73 (3H, s, CH_3COO^-)

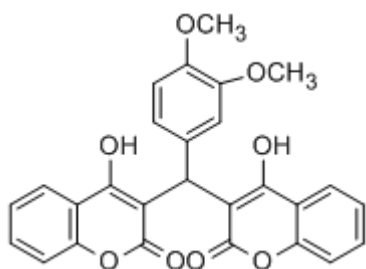
Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 175 (COO^-), 59.42 (CH_2OH), 42.14 (CH_2NH_3^+), 23.80 (CH_3)

4.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΙΚΟΥΜΑΡΙΝΩΝ

ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται η 4-υδροξυ-κουμαρίνη (**1**) (2mmol), η κατάλληλη βενζαλδεΐδη (**2**) (1mmol) και 4mL ιοντικού υγρού. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία 40°C, υπό αδρανείς συνθήκες. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC). Μετά το τέλος της αντίδρασης, προστίθεται στο μίγμα ποσότητα νερού και ακολουθεί εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα (3X30mL). Οι οργανικές φάσεις ενώνονται και εκπλένονται διαδοχικά με 10mL υδατικού διαλύματος HCl 10% και 10mL νερού. Στη συνέχεια η οργανική φάση ξηραίνεται με Na_2SO_4 και ο διαλύτης εξατμίζεται υπό ελαττωμένη πίεση, οπότε λαμβάνεται το προϊόν σε στερεή μορφή.

3,3'-((3,4-ΔΙΜΕΘΟΞΥΦΑΙΝΥΛΟ)ΜΕΘΥΛΕΝΟ)-ΔΙ-(4-ΥΔΡΟΞΥ-2Η-BENZOΠΥΡΑΝ-2-ΟΝΗ) (4a)



Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη Γενική Μέθοδο, χρησιμοποιώντας 2 mmol (324 mg) 4-υδροξυ-κουμαρίνη (**1**), 1 mmol (166 mg) 3,4-διμεθοξυ-βενζαλδεΐδη (**2a**) και 4mL ιοντικού υγρού εντός ελεγχόμενου χρονικού διαστήματος πέντε (5) ωρών.

Μετά την επεξεργασία παραλαμβάνεται το προϊόν (**4a**) ως λευκό στερεό, με απόδοση: 98 % και σημείο τήξης: 257-260°C

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 17.59 (1H, s, OH-4), 7.80 (2H, d, J=9Hz, H-5, H-5'), 7.49 (2H, t, J=9Hz, H-7, H-7'), 7.26-7.19 (4H, m, H-6, H-6', H-8, H-8'), 6.74 (1H, d, H-6'), 6.65-6.61 (2H, m, H-7', H-3'), 6.19 (1H, s, H-1'), 5.14 (1H, br s, OH-4'), 3.68 (3H, s, OCH_3), 3.51 (3H, s, OCH_3)

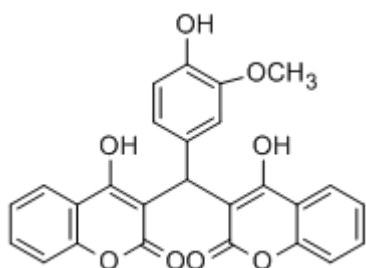
Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 168, 164.50, 152.47, 148.19, 146.56, 134.93, 130.8, 124, 122.83, 120, 119.98, 118.93, 115.43, 112, 111.48, 103.64, 55.45, 39.24

Στον Πίνακα 4.1, καταγράφονται οι αποδόσεις σε προϊόν (**4a**) και οι χρόνοι αντίδρασης για κάθε εξεταζόμενο ιοντικό υγρό.

Πίνακας 4.1: Αποδόσεις σε **4a** και χρόνοι αντίδρασης σε κάθε εξεταζόμενο ιοντικό υγρό

ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	Χρόνος Αντίδρασης (t)	ΑΠΟΔΟΣΗ
Μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο [HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺][⁻ OOCH] (υγρό, liq)	4h	75%
Οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο [HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺][⁻ OOCCH ₃] (στερεό, s)	5h	98%

3,3'-((4-ΥΔΡΟΞΥ-3-ΜΕΘΟΞΥΦΑΙΝΥΛ)ΜΕΘΥΛΕΝΟ)-ΔΙ-(4-ΥΔΡΟΞΥ-2Η-BENZOΠΥΡΑΝ-2-ΟΝΗ) (**4b**)



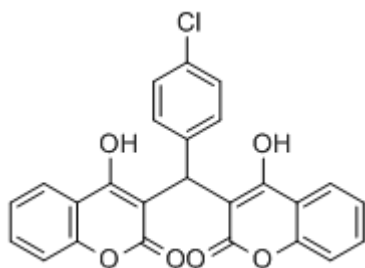
Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη Γενική Μέθοδο, χρησιμοποιώντας 2 mmol (324 mg) 4-υδροξυ-κουμαρίνης (**1**), 1 mmol (152 mg) βανιλίνης (**2b**) και 4mL μυρμηκικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου για ελεγχόμενο χρονικό διάστημα από μία έως δύο (2) ώρες, με τη διαφορά πως μετά την προσθήκη νερού στο μίγμα της αντίδρασης παρατηρείται σχηματισμός στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με νερό. Το στερεό διαλύεται σε οξικό αιθυλεστέρα και εκπλένεται διαδοχικά με 10mL HCl 10% και 10 mL νερό. Η οργανική φάση ξηραίνεται με Na₂SO₄ και εξατμίζεται υπό ελαττωμένη πίεση.

Το τελικό προϊόν (**4b**), παραλαμβάνεται ως λευκό στερεό, με απόδοση: 66 % και σημείο τήξης: 252-254°C

Φάσμα ^1H NMR(300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 7.87 (2H, d, $J=7.8\text{Hz}$, H-5, H-5'), 7.56 (2H, t, $J=8.1\text{Hz}$, H-7, H-7'), 7.35-7.27 (5H, m, H-6'', H-8, H-8'', H-6', H-6), 6.80-6.64 (3H, m, H-7', H-3', OH-5'), 6.25 (1H, s, H-1'), 3.69 (3H, s, OCH_3)

Φάσμα ^{13}C NMR(75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 166.68, 164.65, 152.24, 148.44, 146.98, 131.59, 123.89, 123.52, 118.88, 118.38, 115.83, 111.60, 104.21, 55.57, 35.65

**3,3'-((4-ΧΛΩΡΟΦΑΙΝΥΛΟ)ΜΕΘΥΛΕΝΟ)-ΔΙ-(4-ΥΔΡΟΞΥ-2Η-BENZΟΠΥΡΑΝ-2-ΟΝΗ)
(4c)**



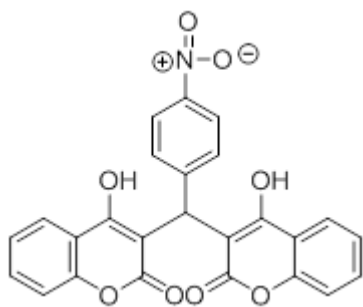
Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη Γενική Μέθοδο, χρησιμοποιώντας 2 mmol (324 mg) 4-υδροξυ-κουμαρίνη (1), 1 mmol (140,57 mg) 4-χλωροβενζαλδεΐδης (2c) και 4mL μυρμηκικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου για ελεγχόμενο χρονικό διάστημα δύο(2) ωρών με τη διαφορά πως μετά την προσθήκη νερού στο μίγμα της αντίδρασης παρατηρείται σχηματισμός στερεού με μορφή σκόνης που καταβυθίζεται και η επεξεργασία συνεχίζεται όπως και στο (4b).

Μετά την επεξεργασία παραλαμβάνεται το προϊόν (4c) ως λευκό στερεό, με απόδοση: 97% και σημείο τήξης: 255-257°C

Φάσμα ^1H NMR(300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 17.52 (1H, s, OH-4), 7.81 (2H, d, $J=9\text{Hz}$, H-5, H-5'), 7.50 (3H, t, $J=9\text{Hz}$, H-5, H-5'', H-6'), 7.27-7.20 (6H, m, H-7, H-7'', H-6, H-6'', H-8, H-8'', H-4'), 7.1 (2H, d, $J=9\text{Hz}$, H-7', H-3'), 6.24 (1H, s, H-1'), 5.2(1H, br s, OH-4')

Φάσμα ^{13}C NMR(75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 162.7, 164.63, 152.29, 139.60, 131.81, 130, 128.69, 127.88, 123.95, 123.62, 118.22, 115.90, 103.79, 35.71

3,3'-((4-ΝΙΤΡΟΦΑΙΝΥΛΟ)ΜΕΘΥΛΕΝΟ)-ΔΙ-(4-ΥΔΡΟΞΥ-2Η-BENZOΠΥΡΑΝ-2-ΟΝΗ)
(4d)



Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη Γενική Μέθοδο, χρησιμοποιώντας 2 mmol (324 mg) 4-υδροξυ-κουμαρίνη (**1**), 1 mmol (151,12 mg) 4-χλωροβενζαλδεΐδης (**2d**) και 4mL μυρμηκικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου για ελεγχόμενο χρονικό διάστημα τριών (3) ωρών, με τη διαφορά πως μετά την προσθήκη νερού στο μίγμα της αντίδρασης παρατηρείται σχηματισμός στερεού με μορφή σκόνης που καταβυθίζεται και η επεξεργασία συνεχίζεται όπως και στο (**4b**).

Μετά την επεξεργασία παραλαμβάνεται το προϊόν (**4d**) ως λευκό στερεό, με απόδοση:21% και σημείο τήξης:228-232°C

Φάσμα ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 17.38(1H, s, OH-4), 8.06 (2H, d, J=8.1Hz, H-5, H-5''), 7.80 (2H, d, J=8.1Hz, H-7, H-7''), 7.52 (3H, t, J=8.1Hz, H-6, H-6'', H-8), 7.35 (2H, d, J=8.4Hz, H-8'', H-6'), 7.29-7.21 (4H, m, H-7', H-3', H-5', H-4'), 6.34 (1H, s, H-1'), 5.14 (1H, s, OH-4')

Φάσμα ¹³C NMR(75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 167.99, 164.39, 152.63, 145.35, 131.30, 127.93, 124.25, 123.21, 123.12, 119.74, 115.66, 102.80, 36.79

Πίνακας 4.2: Συνοπτικός Πίνακας Αποδόσεων, Χρόνων αντίδρασης και Σημείων τήξης (σ.τ) κάθε προϊόντος με ιοντικό υγρό το μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο

Προϊόντα	Χρόνος Αντίδρασης (t)	Σημείο τήξης (σ.τ, °C)	Απόδοση
4a	4h	257-260	75%
4b	2h	252-254	66%
4c	2h	255-257	97%
4d	3h	228-232	21%

4.4. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης (ανακύκλωσης) των ιοντικών υγρών που συμμετέχουν ως διαλύτες στις εξεταζόμενες αντιδράσεις της 4-υδροξυ-κουμαρίνης με βενζαλδεΰδες μελετήθηκε εστιασμένα στην αντίδραση-μοντέλο με τη 3,4-διμεθόξυ-βενζαλδεΰδη. Καταρχάς, πραγματοποιήθηκε η αρχική αντίδραση, ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε στο Κεφ. 4.3 για τη σύνθεση της 3,3'-((3,4-διμεθοξυφαινυλο)μεθυλενο)-δι-(4-υδροξυ-2H-βενζοπυραν-2-όνη) (**4a**) χρησιμοποιώντας το μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο ως ιοντικό υγρό (διαλύτη). Η υδατική φάση, μετά την εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα και πριν τις εκπλύσεις με το υδατικό διάλυμα HCl 10%, περιέχει διαλυμένο το ιοντικό υγρό οπότε υποβάλλεται σε εξάτμιση για ανάκτηση του τελευταίου και επαναχρησιμοποίηση. Μετά την εξάτμιση το ανακτημένο πλέον ιοντικό υγρό υποβάλλεται σε αντλία κενού με παράλληλη θέρμανση στους 40°C για περίπου δύο (2) ώρες και έπειτα επαναχρησιμοποιείται σε νέα αντίδραση (Αντίδραση Ανακύκλωσης 1), όπως περιγράφεται παραπάνω.

Μετά το πέρας της αντίδρασης, απομονώνεται και περισυλλέγεται το προϊόν σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε στο Κεφ. 4.3 και το ιοντικό υγρό ανακτάται για δεύτερη φορά και επαναχρησιμοποιείται σε νέα αντίδραση (Αντίδραση Ανακύκλωσης 2).

Οι αντιδράσεις ανακύκλωσης παρέχουν το επιθυμητό προϊόν σε πολύ ικανοποιητικές αποδόσεις:

Απόδοση Αντίδρασης Ανακύκλωσης (1): 98%

Απόδοση Αντίδρασης Ανακύκλωσης (2): 70%

4.5. ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Η μέθοδος ελέγχου της βιοαποικοδομησιμότητας στηρίζεται στη μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) πριν και μετά την πενθήμερη επώαση των εξεταζόμενων δειγμάτων σε φιάλες παρουσία μικροοργανισμών και διαλυμάτων θρεπτικών συστατικών. Η διαδικασία προσδιορισμού περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- A. Παρασκευή αντιδραστηρίων
- B. Διεξαγωγή πειράματος (πορεία προσδιορισμού)
- Γ. Υπολογισμοί
- Δ. Έλεγχος μεθόδου

Πιο αναλυτικά:

A. Παρασκευή αντιδραστηρίων

Σε αυτό το στάδιο παρασκευάζονται τα διαλύματα των θρεπτικών συστατικών ως εξής:

1. Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών αλάτων (pH = 7.2), για το οποίο 8.5g KH_2PO_4 , 28,499g $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 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 μέχρι τελικού όγκου 1L.
2. Διάλυμα θειικού μαγνησίου Mg SO_4 , για το οποίο 22.5g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 1L.
3. Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου CaCl_2 , για το οποίο 27.5g CaCl_2 διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 1L.
4. Διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου FeCl_3 , για το οποίο 0.25g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 1L.
5. Διάλυμα θειουρίας, για το οποίο 2g θειουρίας διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 1L.
6. Αραιωτικό διάλυμα, για το οποίο 1ml από καθένα από τα πέντε παραπάνω διαλύματα (1 – 5), συνολικά 5ml, διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται μέχρι τελικού όγκου 1L. Στη συνέχεια, το αραιωτικό διάλυμα εμπλουτίζεται με οξυγόνο για 15-20min και πλέον μπορεί να διατηρηθεί για 24 ώρες.
7. Διάλυμα μικροοργανισμών, για το οποίο 1ml φρέσκιας ενεργού ιλύος από μονάδα βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων διαλύεται σε απιονισμένο νερό και αραιώνεται στα 50ml.

B. Διεξαγωγή πειράματος (πορεία προσδιορισμού)

1. Παρασκευή τυφλού δείγματος: σε φιάλη επώασης BOD εισάγονται 300ml αραιωτικού διαλύματος (A.6) και μετράται το διαλυμένο οξυγόνο ($DO_{\text{Ταρχ.}}$).
2. Παρασκευή τυφλού δείγματος με μικροοργανισμούς: σε φιάλη επώασης BOD τοποθετούνται 300ml αραιωτικού διαλύματος (A.6) και 1,5ml διαλύματος μικροοργανισμών (A.7).
3. Ανάλογα με την αναμενόμενη περιοχή BOD (θεωρητική τιμή BOD με βάση το μοριακό τύπο και τη συγκέντρωση της υπό εξέταση ένωσης για την πλήρη βιο-οξείδωσή της), για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται οι αντίστοιχες αραιώσεις (Πίνακας 4.3).

Πίνακας 4.3: Λόγοι αραιώσης με βάση την αναμενόμενη τιμή BOD

Αναμενόμενη περιοχή BOD	Αραίωση (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	-

Με κριτήριο το γεγονός ότι η αρχική θεωρητική τιμή BOD για τα διαλύματα των υπό εξέταση ενώσεων κυμαίνονταν περί τα 200 mg/L επιλέχθηκε λόγος αραιώσης στην περιοχή 100-350 (επισημάνση στον πίνακα). Ωστόσο, για μεγαλύτερη αξιοπιστία των μετρήσεων, τουλάχιστον στον πρώτο κύκλο πειραμάτων εξετάστηκαν συμπληρωματικά και αραιώσεις δειγμάτων στις περιοχές 70-130 και 25-70. Συνεπώς, κάθε δείγμα ιοντικού υγρού εξετάστηκε σε αραιώσεις 1/10, 1/20, 1/60, που αντιστοιχούν στις περιοχές BOD 25-70, 70-130, 100-350 του Πίνακα 4.3. Σε κάθε φιάλη επώασης με συνολικό όγκο 300ml, προστίθενται 30ml δείγματος (ιοντικού υγρού) για αραιώσεις 1/10, 15ml δείγματος για αραιώσεις 1/20 και 5ml δείγματος για αραιώσεις 1/60. Μετά την εξακρίβωση της καλύτερης αραιώσης, στον δεύτερο

και τρίτο κύκλο μετρήσεων όλα τα δείγματα εξετάζονται μόνο με χρήση της συγκεκριμένης αραίωσης.

4. Μέτρηση της ποσότητας των υπό εξέταση ενώσεων (ιοντικά υγρά) και παρασκευή των διαλυμάτων τους. Η συγκέντρωση των ιοντικών υγρών στα υδατικά τους διαλύματα τέθηκε 200 mg/L για το μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο και 216 mg/L για το οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο.

5. Σε φιάλες επώασης BOD εισάγεται το υπό εξέταση διάλυμα στην επιθυμητή αραίωση και προστίθενται 2ml διαλύματος μικροοργανισμών και η απαιτούμενη ποσότητα αραιωτικού διαλύματος (μέχρι πλήρωσης της φιάλης) και μετράται το διαλυμένο οξυγόνο ($DO_{αρχ.}$).

6. Ανάλογα, παρασκευάζεται τυφλό δείγμα που περιέχει μόνο αραιωτικό διάλυμα και δείγμα που περιέχει 2ml διαλύματος μικροοργανισμών με αραιωτικό διάλυμα και μετράται επίσης το διαλυμένο οξυγόνο σε κάθε ένα από αυτά.

7. Όλες οι φιάλες τοποθετούνται σε σκοτεινό επωαστικό κλίβανο, σταθερής θερμοκρασίας $20 \pm 1^\circ\text{C}$, για χρονικό διάστημα 5 ημερών.

8. 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 ($DO_{Ττελ.}$).

Τονίζεται ότι το τυφλό που περιέχει μόνο αραιωτικό διάλυμα παρασκευάζεται για έλεγχο της μεθόδου, όπως περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια.

Επίσης, για μεγαλύτερη ακρίβεια κάθε δείγμα παρασκευάζεται εις διπλούν. Τέλος, η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου έγινε με χρήση οξυγονόμετρου με ονομασία μοντέλου ProODO™ Handheld της εταιρίας YSI Environmental.

Γ. Υπολογισμοί

Με βάση όσα αναφέρθηκαν παραπάνω και τον τύπο υπολογισμού του BOD_5 :

$$BOD_5 \text{ (mg/l)} = ((DO_{αρχ.} - DO_{τελ.})_{\text{δείγμα}} - (DO_{Ταρχ.} - DO_{Ττελ.})_{\text{τυφλό με μικροοργανισμούς}}) * \text{Αραίωση}$$

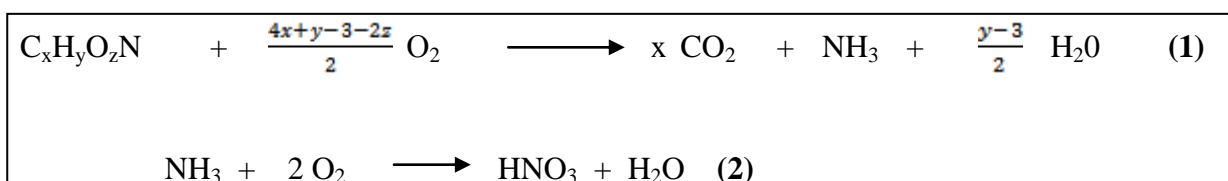
προκύπτει ο Πίνακας 4.4, όπου καταγράφονται συγκεντρωτικά τα υπολογιζόμενα BOD_5 για τους τρεις(3) κύκλους μετρήσεων (Α', Β', Γ') που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 4.4: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ελέγχου Βιοαποικοδομησιμότητας

Δείγματα - Εξεταζόμενα Ιοντικά Υγρά	BOD₅			Εύρος τιμών BOD₅	max BOD₅
	Α' κύκλος Μετρήσεων	Β' κύκλος Μετρήσεων	Γ' κύκλος Μετρήσεων		
Μυρμηκικό 2- υδροξυαιθυλαμμώνιο [HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺][⁻ OOCH] (υγρό, liq)	123,30	75,75	99,25	75,75 - 123,30	123,30
Οξικό 2- υδροξυαιθυλαμμώνιο [HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺][⁻ OOCCH ₃] (στερεό, s)	129,30	139,75	141,25	129,30 - 141,25	141,25

Αξίζει να σημειωθεί, όπως ήδη αναφέρθηκε στην ‘Πορεία Προσδιορισμού’, πως ο πρώτος (Α') Κύκλος μετρήσεων περιλάμβανε μετρήσεις κάθε δείγματος σε τρεις αραιώσεις (1/10, 1/20, 1/60) για να επιλεγθεί με μεγαλύτερη αξιοπιστία η κατάλληλη αραιώση η οποία επιβεβαιώθηκε ότι ήταν η αραιώση 1/60. Με βάση το γεγονός αυτό, ο δεύτερος (Β') και τρίτος (Γ') κύκλος μετρήσεων αναπτύχθηκαν σε αραιώση κοντά στην περιοχή του 1/60.

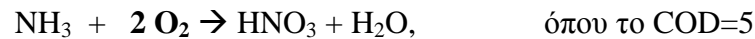
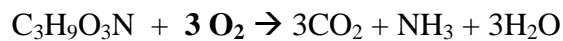
Για τον προσδιορισμό της βιοαποικοδομησιμότητας απαιτείται ο υπολογισμός του θεωρητικά Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD) για την πλήρη οξείδωση της οργανικής ένωσης που συμπίπτει με την παράμετρο του Χημικά Απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Ο λόγος BOD/COD δίνει το ζητούμενο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας, όπου ως BOD₅ επιλέγεται από τον Πίνακα 4.4 η μέγιστη τιμή για κάθε δείγμα. Το COD υπολογίζεται ως το άθροισμα του στοιχειομετρικά απαιτούμενου οξυγόνου (O₂) των ακόλουθων αντιδράσεων:



$$COD = \frac{4x + y - 2z + 1}{2}$$

Συγκεκριμένα για κάθε εξεταζόμενο ιοντικό υγρό, η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

- Για το *Μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο*:



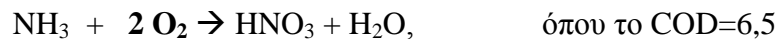
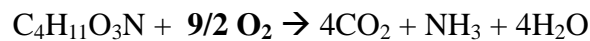
Συνεπώς:

1 mol $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ απαιτεί την κατανάλωση 5 mol O_2

107 g $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ απαιτούν την κατανάλωση (5x32=)160 g O_2

Για το υπό εξέταση διάλυμα με συγκέντρωση $C=200$ mg ιοντικού υγρού/L προκύπτει $COD=299,07$

- Για το *Οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο*:



Συνεπώς:

1 mol $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ απαιτεί την κατανάλωση 6,5 mol O_2

121 g $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ απαιτούν την κατανάλωση (6,5x32=)208 g O_2

Για το υπό εξέταση διάλυμα με συγκέντρωση $C=216$ mg ιοντικού υγρού/L, προκύπτει $COD=371,31$

Με βάση τους παραπάνω υπολογισμούς προκύπτουν τα στοιχεία που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5

Πίνακας 4.5: Ποσοστά(%) Βιοαποικοδομησιμότητας των εξεταζόμενων ιοντικών υγρών

Εξεταζόμενα δείγματα (ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ)	max BOD ₅	COD	max BOD ₅ /COD	ΠΟΣΟΣΤΟ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (%)
Μυρμηκικό 2- υδροξυαιθυλαμμώνιο	123,30	299,07	0,412	41%
Οξικό 2- υδροξυαιθυλαμμώνιο	141,25	371,31	0,380	38%

Οι παραπάνω μετρήσεις και οι αντίστοιχοι προσδιορισμοί επιβεβαιώνουν την ικανότητα των ιοντικών υγρών που εξετάστηκαν να βιοαποικοδομούνται ικανοποιητικά. Ωστόσο, η βιοαποικοδομησιμότητα εκτός από τη φύση της ουσίας, επηρεάζεται και από το χρόνο

επώασης. Για το λόγο αυτό, εξετάσθηκε επιπρόσθετα και η βιοαποικοδόμηση των δειγμάτων ύστερα από την πάροδο δέκα ακόμα ημερών (BOD_{15}) για να διαπιστωθεί εάν η βιοαποικοδομησιμότητά τους εξαρτάται από το χρόνο παραμονής σε περιβάλλον πρόσφορο για αποικοδόμηση (επωαστικό περιβάλλον με θρεπτικό υλικό). Τα αποτελέσματα της βιοαποικοδομησιμότητας στις δεκαπέντε (15) μέρες επώασης (BOD_{15}) παρουσιάζονται στον Πίνακα. 4.6.

Πίνακας 4.6: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Βιοαποικοδομησιμότητας στις 15 μέρες επώασης

Δείγματα – Εξεταζόμενα Ιοντικά Υγρά	BOD_{15}	COD	BOD_{15}/COD	Ποσοστό Βιοαποικοδομησιμότητας (%)
Μυρμηκικό 2- υδροξυαιθυλαμμώνιο [$HOCH_2CH_2NH_3^+$][$^-OOCCH_3$]	126,5	299,07	0,423	42%
Οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο [$HOCH_2CH_2NH_3^+$][$^-OOCCH_3$]	150,00	371,31	0,404	40%

Δ. Έλεγχος μεθόδου

Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τα πειραματικά σφάλματα κατά την εφαρμογή της μεθόδου, λαμβάνει χώρα μια σειρά από επιμέρους ελέγχους, όπως:

✓ Έλεγχος τυφλού διαλύματος χωρίς μικροοργανισμούς

Στο τυφλό δείγμα που περιέχει μόνο αραιωτικό διάλυμα (χωρίς μικροοργανισμούς) η μείωση του DO μετά το πέρας των 5 ημερών που διαρκεί η μέτρηση, δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0,5 mg/L.

✓ Έλεγχος νερού αραιώσεως

Στο δείγμα του τυφλού που περιέχει και μικροοργανισμούς, η μείωση του DO, μετά το πέρας των 5 ημερών, πρέπει να είναι < 1,6 mg/l.

✓ Έλεγχος δειγμάτων

Στα δείγματα – διαλύματα της υπό εξέταση ουσίας, η διαφορά μεταξύ αρχικού και τελικού DO πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 2 mg/l διότι σε αντίθετη περίπτωση, σημαίνει ότι ο μικροβιακός πληθυσμός δεν επαρκούσε για τη βιοχημική διάσπαση του οργανικού φορτίου. Επιπλέον, η τελική τιμή του DO (μετά το πέρας των πέντε ημερών) δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 1-1,5 mg/l, διότι τόσο χαμηλές τιμές δείχνουν ότι υπήρχε μεγάλος αριθμός μικροοργανισμών σε σχέση με το προς αποικοδόμηση οργανικό φορτίο. Για τους λόγους αυτούς, με βάση τον πίνακα 4.1 προσδιορίστηκε θεωρητικά η καλύτερη ποσότητα μικροοργανισμών, έτσι ώστε να επαρκεί για την αποικοδόμηση του υπό εξέταση οργανικού φορτίου (πρακτικά στις φιάλες επώασης χρησιμοποιήθηκε λίγο μεγαλύτερη συγκέντρωση για επιβεβαιωμένη αποικοδόμηση).

✓ Έλεγχος pH

Είναι αναγκαίος ο έλεγχος του pH του δείγματος, το οποίο πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή 6.5-8.5 η οποία είναι κατάλληλη για την ανάπτυξη, δράση και πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών. Αν η τιμή του pH είναι μικρότερη από 6.5 ή μεγαλύτερη από 8.5 προστίθεται 0.1N NaOH ή 0.1N H₂SO₄ αντίστοιχα [15].

Εφόσον, οι λαμβανόμενες μετρήσεις εμπίπτουν στις τιμές των παραπάνω παραμέτρων ελέγχου, συμπεραίνεται ότι η μέθοδος εφαρμόζεται επιτυχώς και εξάγονται αξιόπιστα αποτελέσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος του κεφαλαίου αυτού είναι να σχολιαστούν τα σημαντικότερα αποτελέσματα που αφορούν στο πειραματικό μέρος, να καταγραφούν παρατηρήσεις και να συζητηθούν.

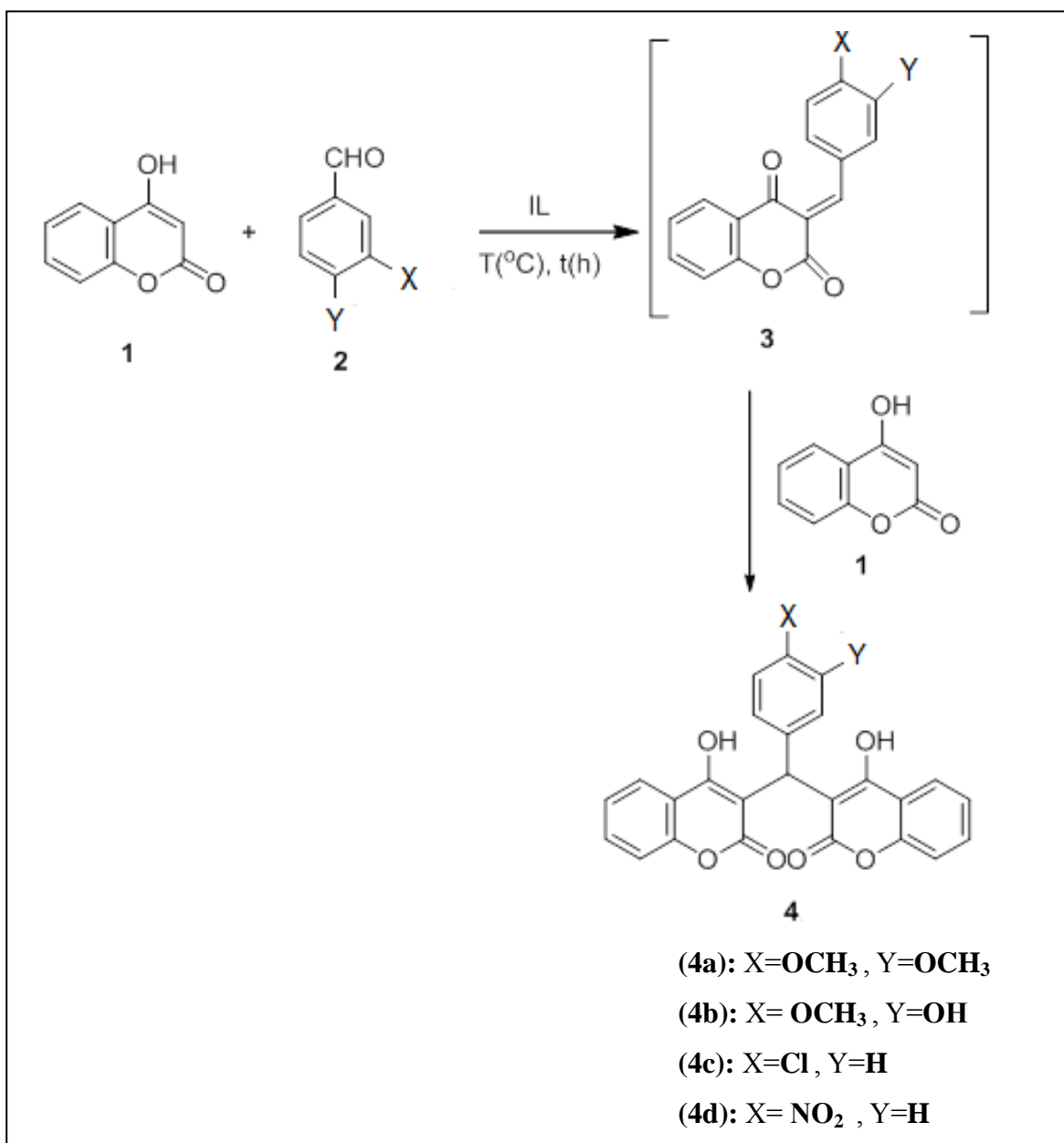
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο Κεφάλαιο 4, αναπτύχθηκαν αναλυτικά οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα και παρουσιάστηκαν όλα τα δεδομένα που αφορούν στην διαδικασία, τις μεθόδους και τις τεχνικές της έρευνας (πραγματοποιηθείσες δοκιμές και επαναλαμβανόμενες πειραματικές σειρές) προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής των αντιδράσεων για τη παραγωγή των δικουμαρινών, αναλυτική περιγραφή κάθε πειράματος μέχρι την επεξεργασία και τον καθαρισμό τους κ.λπ). Επίσης, έγινε αναφορά στη μεθοδολογία σύνθεσης των ιοντικών υγρών, στη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους και στον έλεγχο βιοαποικοδομησιμότητάς τους. Επιπλέον, σε κάθε μια από τις παραπάνω πειραματικές ενότητες, έγινε εκτενής και αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν.

Σε αυτό το κεφάλαιο, παρατίθενται οι πιο σημαντικές πληροφορίες που προέκυψαν από την ανάπτυξη της έρευνας, γίνεται αναλυτική συζήτηση και σχολιασμός τους και εξάγονται συμπεράσματα..

5.1 ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΩΣ ‘ΕΙΔΙΚΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΗΣ’ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ DOMINO KNOEVENAGEL-MICHAEL

- ❖ Τα ιοντικά υγρά, όπως το μυρμηκικό και το οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο, με όξινο χαρακτήρα κατά Bronsted συμμετέχουν σε αντιδράσεις σύνθεσης δικουμαρινών ως διαλύτες και κατ' επέκταση ως καταλύτες. Η παραγωγή δικουμαρινών επιτυγχάνεται μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης (Knoevenagel-Michael) με αντιδρώντα αρωματικές αλδεΐδες (βενζαλδεΐδες) και την 4-υδροξυκουμαρίνη. Οι δικουμαρίνες είναι μεγάλης φαρμακευτικής σημασίας προϊόντα, καθώς διαθέτουν αντιμικροβιακή, αντιβιοτική και αντιμηκυτιακή δράση, ενώ δρουν και ως ανταγωνιστές της βιταμίνης K. Έτσι, βρίσκουν πληθώρα βιοχημικών και φαρμακευτικών εφαρμογών ως αντιοξειδωτικά, αναστολείς ενζύμων, ως αντιθρομβωτικά και αντιπηκτικά χωρίς παρενέργειες. Η παρουσία ιοντικών υγρών αποδείχθηκε πως συμβάλλει στην επίτευξη σημαντικών αποδόσεων και στην ικανοποιητική καθαρότητα των παραγόμενων προϊόντων, η οποία βελτιώνεται με απλές περαιτέρω διαδικασίες καθαρισμού.



- ❖ Η διαδικασία σύνθεσης των ιοντικών υγρών, που ακολουθήθηκε είναι σύμφωνη με τις πρότυπες μεθόδους παρασκευής που προτείνονται σε βιβλιογραφικές αναφορές. Η σύνθεση των ιοντικών υγρών ήταν το πρώτο στάδιο μελέτης στην παρούσα εργασία. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η εφαρμογή τους στις αντιδράσεις παραγωγής δικουμαρινών. Συγκεκριμένα, η αντίδραση παρασκευής του προϊόντος (4a) επιλέχθηκε ως αντίδραση-μοντέλο για να επιτευχθεί η βελτιστοποίηση των συνθηκών ανάπτυξης της αντίδρασης. Η αντίδραση διεξήχθη με θέρμανση και ανάδευση του μίγματος της 3,4-διμεθοξυ-βενζαλδεΐδης και της 4-υδροξυ-κουμαρίνης παρουσία κάποιου από τα συντιθέμενα ιοντικά υγρά (μυρμηκικό και οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο) σε διαφορετικές κάθε φορά συνθήκες θερμοκρασίας(T), χρόνου αντίδρασης(t) και αναλογίας αντιδρώντων (κουμαρίνη/αλδεΐδη). Επιπλέον, η απομόνωση και η συλλογή του προϊόντος προέκυψε μετά από διαφορετικούς τρόπους επεξεργασίας και περαιτέρω καθαρισμού, μέχρι να

εξακριβωθεί ο συνδυασμός συνθηκών (T, t, αναλογία αντιδρώντων) και ο κατάλληλος τρόπος επεξεργασίας που οδηγεί στη μεγαλύτερη απόδοση σε προϊόν και παράλληλα υιοθετεί τις αρχές της «πράσινης», δηλαδή περιβαλλοντικά φιλικής, χημείας (ήπιες θερμοκρασίες, μικροί χρόνοι αντίδρασης, περιβαλλοντικά φιλικός τρόπος επεξεργασίας και καθαρισμού). Με βάση όλα τα προηγούμενα, οι βέλτιστες συνθήκες ορίστηκαν:

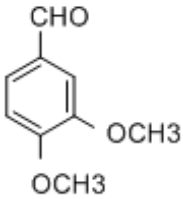
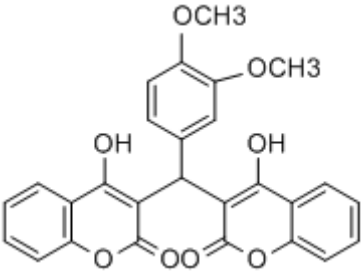
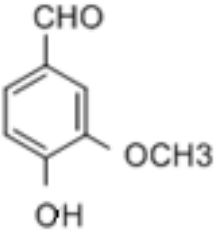
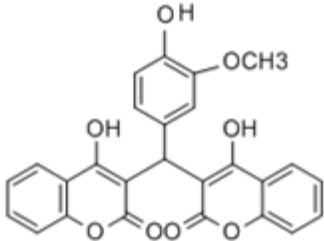
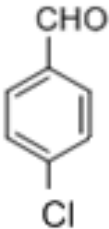
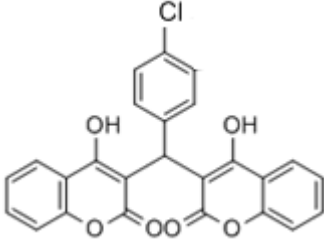
- ✓ **Θερμοκρασία: 40°C**
- ✓ **Ελεγχόμενος Χρόνος αντίδρασης σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα 3-5h**
- ✓ **Αναλογίες αντιδρώντων (κουμαρίνη/αλδεΐδη): 2/1**
- ✓ **Τρόπος επεξεργασίας αντίδρασης: προσθήκη νερού στο μίγμα της αντίδρασης →**
 - i) → καταβύθιση στερεού → διήθηση**
 - ή**
 - ii) → σχηματισμός ομογενούς μίγματος**
- ✓ **Μέθοδος Καθαρισμού του προϊόντος:**
 - 1. προσθήκη οξικού αιθυλεστέρα και νερού**
 - 2. εκχύλιση**
 - 3. προσθήκη διαλύματος αραιού HCl 10% και εκχύλιση**
 - 4. προσθήκη νερού και εκχύλιση**
 - 5. ξήρανση με Na₂SO₄**
 - 6. εξάτμιση και αντλία κενού**

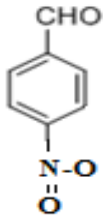
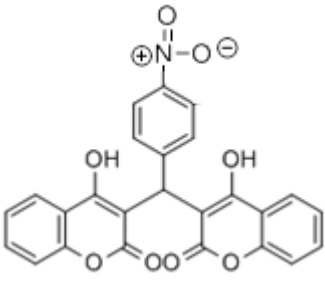
Με αυτό τον τρόπο παρουσιάζονται στο Κεφ. 3.2, ενώ οι εκάστοτε εξεταζόμενες συνθήκες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1 του ίδιου κεφαλαίου.

- ❖ Το γεγονός ότι η αντίδραση-μοντέλο εξετάστηκε παρουσία διαφορετικών ιοντικών υγρών ως διαλύτες, παρείχε τη δυνατότητα να αξιολογηθεί η επίδραση του διαλύτη στην συνολική συμπεριφορά της αντίδρασης, να επιλεγεί το ιοντικό υγρό που οδηγεί στη μεγαλύτερη απόδοση σε μικρό χρόνο αντίδρασης και να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, με τα αποτελέσματα ανάλογων ερευνών που πραγματοποιήθηκαν απουσία διαλυτών ή παρουσία συμβατικών διαλυτών. Με βάση όλα τα προηγούμενα, διαπιστώθηκε ότι το οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο συμπεριφέρεται αποδοτικότερα ως διαλύτης ευνοώντας μικρούς και ελεγχόμενους χρόνους αντίδρασης, ενώ το μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο ακολουθεί με μικρές διαφορές σε απόδοση και απαιτούμενους χρόνους αντίδρασης. Η σύγκριση αυτή επιβεβαιώνεται από τον Πίνακα 3.1 και 4.1.

- ❖ Με στόχο να αξιολογηθεί η δυνατότητα γενίκευσης της αντίδρασης-μοντέλου, παρασκευάστηκε μια σειρά παραγώγων κουμαρίνης με χρήση τριών (3) διαφορετικών βενζαλδεΐδων, τη βανιλίνη, τη 4-χλωροβενζαλδεΐδη και τη 4-νιτροβενζαλδεΐδη (εκτός της 3,4-διμεθοξυ-βενζαλδεΐδης), εφαρμόζοντας τις βέλτιστες συνθήκες που προσδιορίστηκαν στην παρούσα έρευνα. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι αρωματικές αλδεΐδες αντέδρασαν επιτυχώς και απέδωσαν τα αναμενόμενα προϊόντα σε ικανοποιητικές αποδόσεις και ύστερα από μικρά ελεγχόμενα χρονικά διαστήματα αντίδρασης. Επομένως, η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε μπορεί να εφαρμοσθεί σε μεγάλη ποικιλία αντιδρώντων, οδηγώντας στη σύνθεση δικουμαρινών με διαφορετικούς υποκαταστάτες (Πίνακας 5.1).

Πίνακας 5.1: Συνοπτική παρουσίαση των τελικών προϊόντων

<u>Αλδεΐδη</u>	<u>Προϊόν</u>	<u>(Βέλτιστος) Χρόνος Αντίδρασης (h)</u>	<u>(Βέλτιστη) Απόδοση</u>
<p>3,4-διμεθοξυβενζαλδεΐδη</p> 		5 h	98%
<p>Βανιλίνη</p> 		2 h	66%
<p>4-χλωροβενζαλδεΐδη</p> 		2 h	97%

<p>4-νιτροβενζαλδεΐδη</p> 		3 h	21%
<p>Η σύγκριση βασίζεται στην εκτέλεση των αντιδράσεων σε θερμοκρασία T=40°C και αναλογία αντιδρώντων: 2/1</p>			

Η δομή των προϊόντων ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία μαγνητικού συντονισμού (NMR).

- ❖ Η αντίδραση Knoevenagel μεταξύ της 4-υδροξυ-κουμαρίνης (**1**) και της 3,4-διμεθόξυ-βενζαλδεΐδης (**2a**) ανήκει στην κατηγορία αντιδράσεων με δύο στάδια σύνθεσης και σχηματισμό ενδιάμεσου που δεν απομακρύνεται, αλλά αντιδρά σε δεύτερο στάδιο με ένα επιπλέον μόριο κουμαρίνης, μέσω μιας αντίδρασης Michael. Το τελικό προϊόν είναι η δικουμαρίνη **4a**, όπως πιστοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

Το λαμβανόμενο προϊόν **4a** είναι, επομένως, προϊόν μιας αντίδρασης domino Knoevenagel-Michael. Αυτό συμβαίνει γιατί το αρχικά παραγόμενο ενδιάμεσο **3a** ανήκει στην κατηγορία των α,β-ακόρεστων καρβονυλικών ενώσεων που συμπεριφέρονται ως δέκτες Michael και, στο βασικό περιβάλλον της αντίδρασης, ευνοείται η αντίδραση Michael με πυρηνόφιλο δότη την 4-υδροξυ-κουμαρίνη (**1**). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν, επίσης, οι αποδόσεις στο προϊόν **4a** καθώς και στα προϊόντα **4b**, **4c**, **4d** των αντιδράσεων με τις βενζαλδεΐδες **2b**, **2c**, **2d**, οι οποίες είναι πολύ υψηλές για αντιδράσεις domino.

- ❖ Μια άλλη παράμετρος που διερευνήθηκε στο πλαίσιο αυτής της Διπλωματικής εργασίας είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του διαλύτη της αντίδρασης, δηλαδή η δυνατότητα ανακύκλωσης του ιοντικού υγρού και συγκεκριμένα του μυρμηκικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου. Γι' αυτό το λόγο εξετάστηκε η αντίδραση-μοντέλο (κουμαρίνης και 3,4-διμεθόξυ-βενζαλδεΐδης) σε συνθήκες θερμοκρασίας: T=40°C, χρόνος αντίδρασης: ολονύχτια παραμονή σε θέρμανση και ανάδευση και αναλογίες αντιδρώντων 2:1. Μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων, το μίγμα της αντίδρασης υποβάλλεται σε επεξεργασία για την απομόνωση του επιθυμητού οργανικού προϊόντος. Η εναπομείνουσα υδατική φάση με το ιοντικό υγρό οδηγείται για εξάτμιση και ύστερα σε αντλία κενού με παράλληλη θέρμανση στους 40°C, ώστε να αναχθεί το ιοντικό υγρό για να επαναχρησιμοποιηθεί. Η έρευνα έδειξε ότι το ιοντικό υγρό μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί τουλάχιστον δύο (2) φορές για

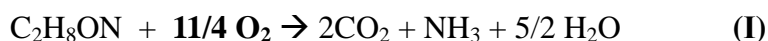
αντίδραση με αλδεύδη τη 3,4-διμεθόξυ-βενζαλδεύδη και μία (1) φορά με σημαντική απόδοση για αντίδραση με τη βανιλίνη.

5.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

- ❖ Στο πλαίσιο της έρευνας για τη δυνατότητα βιοαποικοδόμησης των ιοντικών υγρών, διαπιστώθηκε ότι τα εξεταζόμενα ιοντικά υγρά (μυρμηκικό και οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο) είναι επιδεκτικά βιοαποικοδόμησης σε ικανοποιητικό ποσοστό. Πιο συγκεκριμένα, σε χρονικό διάστημα πέντε (5) ημερών βιοαποικοδομούνται σε ποσοστό μέχρι 41% το μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο και 38% το οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο. Περαιτέρω χρονικό διάστημα δεν έδειξε να αυξάνει τα επίπεδα βιοαποικοδόμησης των υπό εξέταση ενώσεων. Ειδικότερα, μετά από χρονικό διάστημα συνολικά 15 ημερών, και τα εξεταζόμενα ιοντικά υγρά δεν παρουσιάζουν επιπρόσθετη βιοαποικοδομησιμότητα, καθώς αποδίδουν παραπλήσιο ποσοστό βιοαποικοδόμησης παρά την επιπλέον πάροδο δέκα (10) ακόμα ημερών. Οι μικρές αποκλίσεις των υπολογιζόμενων ποσοστών βιοαποικοδομησιμότητας δικαιολογούνται από το σφάλμα της εφαρμοζόμενης μεθόδου, γεγονός αναμενόμενο εφόσον πρόκειται για αναλυτική μέθοδο στην οποία υπεισέρχεται η ανάπτυξη βιοχημικών δράσεων από μικροβιακούς πληθυσμούς. Συνεπώς, η βιοαποικοδόμηση των εξεταζόμενων ιοντικών υγρών (μυρμηκικό και οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο) δεν επηρεάζεται από το χρόνο επώασης.
- ❖ Με φθίνουσα σειρά κατάταξης, ως πιο επιδεκτικό βιοαποικοδόμησης εμφανίζεται το *Μυρμηκικό* και έπειτα το *Οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο* με αμελητέας απόκλισης ποσοστά και συνεπώς παρόμοια βιοαποικοδομησιμότητα της τάξης του 40%.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν έδωσαν μια εικόνα για τη δυνατότητα βιοαποικοδόμησης των ιοντικών υγρών και σε τι βαθμό επιτυγχάνεται αυτή, αλλά στο πλαίσιο μιας Διπλωματικής εργασίας δεν υπήρχε ο απαιτούμενος χρόνος για να μελετηθεί ο μηχανισμός αποικοδόμησης κάθε ένωσης. Ως γνωστόν, τα ιοντικά υγρά αποτελούνται από δύο διακριτά τμήματα, ένα ανιόν και ένα κατιόν. Το ποιο τμήμα του ιοντικού υγρού είναι πιο επιδεκτικό βιοαποικοδόμησης και γενικότερα ο τρόπος που επιδρά η δομή ενός ιοντικού υγρού στην ικανότητά του για βιοαποικοδόμηση θα μπορούσε να αποτελέσει ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον αντικείμενο μελλοντικής έρευνας. Παρά το γεγονός αυτό, στη συνέχεια γίνεται μια προσπάθεια θεωρητικής προσέγγισης του θέματος.

Το κοινό κομμάτι στην δομή των ιοντικών υγρών είναι το κατιόν ($[\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+]$). Η διαπίστωση αυτή θα μπορούσε να ληφθεί ως μια πρώτη ένδειξη πως το θετικά φορτισμένο τμήμα των ιοντικών υγρών αποικοδομείται και προσδίδει βιοποικοδομήσιμο χαρακτήρα στην ένωση. Έχοντας αυτή τη θεώρηση ως σημείο έναρξης της μελέτης μας καθώς επίσης και ότι το κατιόν μπορεί να διαχωριστεί σε δύο επιμέρους τμήματα ($[\text{OHCH}_2]$ / $[\text{CH}_2\text{NH}_3]$), η έρευνα εστιάζεται στο ποιο τμήμα από αυτά αποικοδομείται. Ειδικότερα:



Συνεπώς:

1 mol $\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}$ απαιτεί την κατανάλωση 4,75 mol O_2

62 g $\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}$ απαιτούν την κατανάλωση $(4,75 \times 32 =) 152$ g O_2

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των υπό εξέταση ενώσεων ήταν $C=200$ mg ιοντικού υγρού/L για το μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο και $C=216$ mg/L για το οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο. Με βάση τις τιμές αυτές και τα μοριακά βάρη (MB) του κατιόντος και των επιμέρους τμημάτων αυτού, εφαρμόζοντας την απλή μέθοδο των τριών προκύπτουν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις.

Συγκεκριμένα:

Σε $\text{MB}_{\text{ιοντικού υγρού}} = 107\text{g}$ (μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο) $\xrightarrow{\text{περιέχονται}}$ 62 g κατιόντος $[\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}]$

Σε συγκέντρωση $C_{\text{ιοντικού υγρού}} = 200$ mg/L $\xrightarrow{\text{αντιστοιχεί}}$ $C_{\text{κατιόντος}} = 116$ mg/L

Ομοίως για το ιοντικό υγρό, οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο, με $\text{MB}=121$ προκύπτει συγκέντρωση $C_{\text{κατιόντος}} = 111$ mg/L

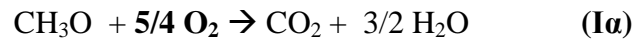
Συνεπώς, για τις συγκεντρώσεις $C=116$, 111 mg δείγματος ιοντικού υγρού/L προκύπτει:

$\text{COD}_{I(\text{μυρμηκικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου})} = 284,38$

$\text{COD}_{I(\text{οξικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου})} = 272,13$

Όπως παρατηρείται, οι τιμές COD του κατιόντος είναι μεγαλύτερες από τις λαμβανόμενες τιμές BOD, συνεπώς, η αποικοδόμηση δεν οφείλεται στο κατιόν ως σύνολο, αλλά προέρχεται από κάποιο επιμέρους τμήμα αυτού, όπως εξετάζεται ακολούθως:

✓ Τμήμα [CH₃O]



όπου το $\text{COD}_{\text{I}\alpha} = 1,25$

Συνεπώς:

1 mol CH₃O απαιτεί την κατανάλωση 1,25 mol O₂

31 gr CH₃O απαιτούν την κατανάλωση (1,25x32=)40 g O₂

Σε MB_{κατιόντος} = 62g $\xrightarrow{\text{περιέχονται}}$ 31 g CH₃O

Σε συγκέντρωση C_{κατιόντος} = 116 , 111 mg/L $\xrightarrow{\text{αντιστοιχούν}}$ C_{CH₃O} = 58 , 55.5 mg/L για κάθε ιοντικό υγρό.

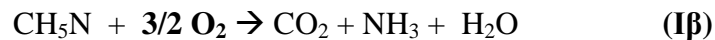
Για τις συγκεντρώσεις C = 58 , 55.5 mg δείγματος ιοντικού υγρού/L προκύπτει:

COD_{Iα}(μυρμηκικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου) = 74,83

COD_{Iα}(οξικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου) = 71,61

Με αντίστοιχη μεθοδολογία:

✓ Τμήμα [CH₅N]



$\text{NH}_3 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, όπου το $\text{COD}_{\text{I}\beta} = 3,5$

Συνεπώς:

1 mol CH₅N απαιτεί την κατανάλωση 3,5 mol O₂

31 gr CH₅N απαιτούν την κατανάλωση (3,5x32=)112 g O₂

Σε MB_{κατιόντος} = 62g $\xrightarrow{\text{περιέχονται}}$ 31 g CH₅O

Σε συγκέντρωση C_{κατιόντος} = 116 , 111 mg/L $\xrightarrow{\text{αντιστοιχούν}}$ C_{CH₅N} = 58 , 55.5 mg/L για κάθε ιοντικό υγρό.

Για τις συγκεντρώσεις $C = 58$, 55.5 mg δείγματος ιοντικού υγρού/L προκύπτει:
 $COD_{I\beta(\text{μυρμηκικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου})} = 209,54$
 $COD_{I\beta(\text{οξικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου})} = 200,51$

Συγκεντρωτικά, με βάση την παραπάνω ανάλυση, προκύπτουν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Συγκριτική παράθεση των τιμών COD και των πειραματικά λαμβανόμενων BOD.

Εξεταζόμενα δείγματα (ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ)	$COD_{\text{κατιόντος}}$ [C ₂ H ₈ ON]	COD [CH ₃ O]	COD [CH ₅ N]	$COD_{\text{ανιόντος}}$	BOD (εύρος τιμών)
Μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο	284,38	74,83	209,54	14,95	75,75 - 123,30
Οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο	272,13	71,61	200,51	99,96	129,30 - 141,25

Οι τιμές BOD₅, όπως παρουσιάζονται και στον παραπάνω πίνακα και για τα ιοντικά υγρά κυμαίνονται μεταξύ 75-140 mg/L. Παρατηρείται πως η αντίδραση (Ia) αποδίδει τιμές COD πλησιέστερες στις προσδιορισθείσες τιμές BOD για τα ιοντικά υγρά μυρμηκικό και οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο. Έτσι, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η αποικοδόμηση οφείλεται στο τμήμα [OHCH₂] (CH₃O) του κατιόντος του ιοντικού υγρού. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως η τιμή BOD του οξικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου, αν και τείνει περισσότερο στις τιμές COD του τμήματος [OHCH₂], παρουσιάζει μια απόκλιση από την τελευταία γεγονός που εξηγείται με τη θεώρηση πως το επιμέρους τμήμα [OHCH₂] του κατιόντος αποικοδομείται εξ' ολοκλήρου και το υπόλοιπο ποσοστό αποικοδόμησης οφείλεται σε κάποιο άλλο συστατικό του κατιόντος.

Οι παραπάνω διαπιστώσεις και συμπεράσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές σύμφωνα με τις οποίες ([41],[49],[122],[123],[124],[125]):

- το επίπεδο βιοαποικοδομησιμότητας εξαρτάται κυρίως από το περιεχόμενο κατιόν και σε μικρότερο βαθμό από τον ανιόν του ιοντικού υγρού
- η εξέταση ιοντικών υγρών με διαφορετικά κατιόντα συνεπάγεται διαφορετικές τιμές βιοαποικοδομησιμότητας

- η παρουσία του ίδιου ανιόντος επιδρά στη βιοαποικοδομησιμότητα σε όλα τα ιοντικά υγρά στον ίδιο βαθμό
- εξετάζοντας ιοντικά υγρά ίδιου κατιόντος, παρουσία διαφορετικών ανιόντων, τα αποτελέσματα αποδεικνύουν αμελητέα συνεισφορά στη βιοαποικοδομησιμότητα.
- η παρουσία ομάδων που παρέχουν πιθανές θέσεις για ενζυμική υδρόλυση π.χ. υδροξύλια ευνοούν αυξημένη βιοαποικοδόμηση
- η παρουσία αλογόνων (χλωρίου και φθορίου) μειώνει τη δυνατότητα βιοαποικοδόμησης

Εν κατακλείδι, στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε και εξετάστηκε μια αξιόπιστη, ταχεία και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος για τη σύνθεση των φαρμακολογικού ενδιαφέροντος παραγώγων κουμαρίνης και βενζαλδεΐδων από την αντίδραση της 4-υδροξυ-κουμαρίνης με τέσσερις(4) διαφορετικές βενζαλδεΐδες, τη 3,4-διμεθοξυ-βενζαλδεΐδη, τη βανιλίνη, τη 4-χλωροβενζαλδεΐδη και τη 4-νιτροβενζαλδεΐδη παρουσία ιοντικών υγρών όξινου χαρακτήρα κατά Bronsted (μυρμηκικό και οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο) ως διαλύτες. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι οι ήπιες συνθήκες θέρμανσης ($T=40^{\circ}\text{C}$), οι μικροί χρόνοι αντίδρασης (ελεγχόμενα χρονικά διαστήματα τριών έως πέντε ωρών), η ευκολία επεξεργασίας για την απομόνωση του επιθυμητού προϊόντος, η ικανοποιητική καθαρότητα του προϊόντος σε συνδυασμό με απλές περαιτέρω διαδικασίες καθαρισμού. Οι υπό εξέταση αντιδράσεις είναι τύπου domino Knoevenagel-Michael και το τελικό προϊόν προκύπτει από την αντίδραση του ενδιάμεσου προϊόντος (αλδεΐδης και κουμαρίνης) με την κουμαρίνη, γεγονός που επιβεβαιώθηκε από την ταυτοποίηση της δομής των προϊόντων με τη μέθοδο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού - NMR. Επίσης, ικανοποιητικά αποτελέσματα προέκυψαν από την ανακύκλωση των χρησιμοποιούμενων σε αντιδράσεις ιοντικών υγρών, καθώς η επαναχρησιμοποίησή τους εκ νέου έδωσε ικανοποιητικές αποδόσεις και απέδειξε ότι η ανακύκλωση λειτουργεί αποτελεσματικά έως δύο επαναλήψεις/επαναχρησιμοποιήσεις. Τέλος, στο πλαίσιο ελέγχου της βιοαποικοδομησιμότητας των ιοντικών υγρών, τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά, καθώς διαπιστώθηκε ότι τα εξεταζόμενα ιοντικά υγρά (μυρμηκικό και οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο) είναι επιδεκτικά βιοαποικοδόμησης σε ικανοποιητικό ποσοστό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1].Martyn J. Earle, Kenneth R. Seddon, “*Ionic liquids. Green solvents for the future*”, Pure Appl. Chem, vol 72, No7, **2002**, 1391,1392
- [2].K. R. Seddon, “Kinet. Katal”, 37, **1996**, 693–697,743–748
- [3].M. Freemantle, Chem. Eng. News, 76, **1998**, 32 –37
- [4].K. R. Seddon, J. Chem. Technol. Biotechnol.,68, **1997**, 351–356
- [5].H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, “*Ionic Liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications*”, Applied Catalysis A, General 373, **2010**, 3-13
- [6]. Ionic Liquids in Synthesis, Second, Completely Revised and Enlarged, WILEY-VCH, Verlags GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [7].Peter Wasserscheid, Thomas Welton, “*Ionic Liquids in Synthesis*”,Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, **2002**, 1-6,
- [8]. H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, J. Phys. Chem, B 110, **2006**, 19593.
- [9].M. Smiglak, W.M. Reichert, J.D. Holbrey, J.S. Wilkes, L.Y. Sun, J.S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A.R. Katritzky, R.D. Rogers, Chem. Commun, **2006**, 2554
- [10].S. Schneider, T. Hawkins, M. Rosander, G. Vaghjiani, S. Chambreau,G. Drake,Energy Fuels, 22, **2008**, 2871.
- [11].A.I. Bhatt, A.M. Bond, D.R. MacFarlane, J. Zhang, J.L. Scott, C.R. Strauss, P.I. Iotov, S.V. Kalcheva, Green Chem.,8, **2006**, 161
- [12].A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, J. Phys. Chem,B 105, **2001**, 4603
- [13].J. Jacquemin, P. Nancarrow, D.W. Rooney, M.F.C. Gomes, P. Husson, V. Majer, A.A.H. Padua, C. Hardacre, J. Chem. Eng. Data,53, **2008**, 2133.
- [14]. A.P. Froba, H. Kremer, A. Leipertz, J. Phys. Chem,B 112, **2008**,12420
- [15].C. Reichardt, Green Chem,7, **2005**, 339.
- [16].F.V. Bright, G. Baker, J. Phys. Chem, B 110, **2006**, 5822.
- [17].W. Martino, F. Fernandez de la Mora, Y. Yoshida, G. Saito, J. Wilkes, Green Chem,8, **2006**, 390
- [18].C. Graenacher, Cellulose solution, US Pat., 1943176, **1934**
- [19].H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. Susan, K. Hayamizu,M. Watanabe,J. Phys. Chem. B, 110, **2006**, 19593–19600
- [20].H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller and R. A. Osteryoung,J. Am. Chem. Soc.,97, **1975**, 3264–3265.
- [21].R. J. Gale, B. Gilbert and R. A. Osteryoung, Inorg. Chem, 17, **1978**, 2728–2729

- [22].Hua Zhao and Sanjay V. Malhotra, “*Applications of Ionic Liquids in organic synthesis*”, Aldrichimica Acta, vol 35,No 3, **2002**, 75-81
- [23].E. C. Franklin, J. Am. Chem. Soc.,27,**1905**, 820 &
- [24].E. C. Franklin, J. Am. Chem. Soc.,46,**1924**, 2137–2151.
- [25].J. S. Wilkes and C. L. Hussey, ‘Selection of Cations for Ambient Temperature Chloroaluminate Molten Salts Using MNDO Molecular Orbital Calculations’, FJSRL-TR-82-0002, Frank J. Seiler Research Laboratory Technical Report, **1982**
- [26].J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1992**, 965–967.
- [27].A. Stark and K. R. Seddon, in ‘Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology’, ed. A. Seidel, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, vol. 26, **2007**, 836–920.
- [28].J.D. Holbrey, K.R. Seddon, “*Ionic Liquids(review)*”, Springer-Verlag, Clean Products and Processes 1,**1999**, 223-224
- [29].E. Kuhlmann, S. Himmler, H. Giebelhaus, P. Wasserscheid, Green Chem, 9, 2007, 233.
- [30].D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, K.M. Johansson, S.A. Forsyth, M. Forsyth, Chem. Commun, **2006**, 1905.
- [31].D.M. Chisholm, J.S. McIndoe, Dalton Trans, **2008**, 3933.
- [32].H. Ohno, K. Fukumoto, Acc. Chem. Res.,40, **2007**, 1122.
- [33].K. Fukumoto, H. Ohno, Chem. Commun, **2006**, 3081
- [34].Y. Fukaya, Y. Iizuka, K. Sekikawa, H. Ohno, Green Chem, 9, **2007**, 1155
- [35].L. Phan, J.R. Andreatta, L.K. Horvey, C.F. Edie, A.L. Luco, A. Mirchandani, D.J.Darensbourg, P.G. Jessop, J. Org. Chem. 73, **2008**, 127
- [36].L. Phan, D. Chiu, D.J. Heldebrant, H. Huttenhower, E.A. John, X. Li, P. Pollet, R.Wang, C.A. Eckert, C.L. Liotta, P.G. Jessop, Ind. Eng. Chem. Res, 47, **2008**, 539
- [37].P.G. Jessop, B. Subramaniam, Chem. Rev, 107, **2007**, 2666
- [38].I.J.B. Lin, C.S. Vasam, J. Organomet. Chem, 690, **2005**, 3498
- [39].T.J. Geldbach, Organomet. Chem, 34, **2008**, 58
- [40]. Nicholas Gathergood, M. Teresa Garcia, Peter J. Scammells, “*Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation*”, Green Chem., 6, **2004**, 166-169
- [41]. Nicholas Gathergood, M. Teresa Garcia, Peter J. Scammells, “*Biodegradable ionic liquids: Part I. Effect of the anion and toxicology*”, Green Chem., 7, **2005**, 9-14
- [42]. Hiroyuki Ohno, Kenta Fukumoto, “*Amino Acid Ionic Liquids*”, Acc. Chem. Res., 40, **2007**, 1122
- [43].M. Smiglak, J.D. Holbrey, S.T. Griffi, W.M. Reichert, R.P. Swatloski, A.R. Kattartzky, H. Yang, D. Zhang, K. Kirichenko, R.D. Rogers, Green Chem. 9, **2007**, 90.
- [44].F. Endres, S.Z. El Abedin, N. Borissenko, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, 220, **2006**, 1377.

- [45].B.R. Clare, P.M. Bayley, A.S. Best, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Chem. Commun.*, **2008**, 2689.
- [46].R. Lungwitz, S. Spange, *New J. Chem.*, **32**, **2008**, 392
- [47].Α.Ι Μαρούλης, Κ. Χατζηαντωνίου, Αγγ. Τσιτσιριδάκη, “*Εναλλακτικοί Διαλύτες, Ιοντικοί Διαλύτες*”, Αριστοτέλειο Παν/μιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας, 8,9
- [48].P. Moriel, E.J. Garcia-Suarez, M. Martinez, A.B. Garcia, M.A Montes-Moran, V. Calvino-Casilda, M.A Banares, “*Synthesis, characterization, and catalytic activity of ionic liquids based on biosources*”, *Tetrahedron Letters* 51, **2010**, 4877
- [49].Deborah Coleman, Nicholas Gathergood, “*Biodegradation Studies of Ionic Liquids*”, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 600-606
- [50].OECD guideline for testing of chemicals, July **1992**
- [51].Lenore S. Closearl, Arnold Greanberg, Andrew Eaton, “*Standard Methods for the Examination of water and waste water*”, APHA AWWA WEF, 20th Ed, 5/2 – 5/12
- [52].T.P.T. Pham, C.W. Cho, Y.S. Yun, “*Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review*”, *Water Res.*, **44**, **2010**, 352–372.
- [53].Esquivel-Viveros, F. Ponce-Vargas, P. Esponda-Aguilar, L.A. Prado-Barragán, M. Gutiérrez-Rojas, G.J. Lye, S. Huerta-Ochoa, “*Biodegradation of [bmim][PF6] using Fusarium sp*”, *Rev. Mex. Ing. Quim.*, **8**, **2009**, 163–168.
- [54]. T.P.T. Pham, C.W. Cho, C.O. Jeon, Y.J. Chung, M.W. Lee, Y.S. Yun, “*identification of metabolites involved in the biodegradation of the ionic liquid 1-butyl-3-methylpyridinium bromide by activated sludge microorganisms*”, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, **2009**, 516–521.
- [55].Guillermo Quijano, Annabelle Couvert, Abdeltif Amrane, Guillaum Darracq, Cather. Couriol, Pierre Le Cloirec, Ludovic Paquin, Daniel Carri, “*Toxicity and biodegradability of ionic liquids: New perspectives towards whole-cell biotechnological applications*”, *Chemical Engineering Journal*, **174**, **2011**, 27– 32
- [56]. Cull, S. G.; Holbrey, J. D.; Vargas-Mora, V.Seddon, K. R.Lye, G. J. *Biotechnol. Bioeng.*, **69**, **2000**, 227.
- [57].Fuller, J.; Breda, A. C.; Carlin, R. T. J. *Electroanal. Chem.*, **454**, **1998**, 29
- [58].Kosmulski, M, Osteryoung, R. A.,Ciszewska, M. J. *Electrochem. Soc.*, **147**, **2000**, 1454
- [59].Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H., Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, **2002**, 926.
- [60].Sheng, D.; Ju, Y. H.; Barnes, C. E. J. *Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1999**, 1201.
- [61].Faddev, A. G.; Meagher, M. M. *Chem. Commun.*, **2001**, 295.
- [62].Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. *AIChE J*, **47**, **2001**, 2384.
- [63].Bonhôte, P.,Dias, A.-P. Papageorgiou, N. Kalyanasundaram, K.Grätzel, M. *Inorg. Chem.*, **35**, **1996**, 1168.

- [64].Waffenschmidt, H.,Wasserscheid, P. J. Mol.Catal. A: Chem. 164, **2000**, 61.
- [65].Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I., Chem. Soc., Chem. Commun, **1990**, 1715
- [66].Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.CHEMTECH , 25(9), **1995**, 26
- [67].Kaufmann, D. E. Nouroozian, M.Henze,H. Synlett, **1996**, 1091
- [68].Zim, D. de Souza, R. F. Dupont, J.Monteiro, A. L. Tetrahedron Lett., 39, **1998**, 7071
- [69].Mathews, C. J.,Smith, P. J. Welton, T.Chem. Commun. **2000**, 1249.
- [70].Holbrey, J. D. Seddon, K. R. Clean Prod. Proc ,1,**1999**, 223
- [71].Adams, C. J. Earle, M. J. Roberts, G. Seddon, K. R. Chem. Commun.,**1998**, 2097.
- [72].Boon, J. A.,Levisky, J. A.,Pflug, J. L.,Wilkes, J. S. , Journal Org. Chem.,51, **1986**, 480.
- [73].Kornblum, N.,Seltzer R, Haberfield P.,J. Am. Chem. Soc. ,85, **1963**, 1148.
- [74].Cardillo, B., Casnati, G.,Pochini, A., Ricca, A. Tetrahedron,23, **1967**, 3771
- [75].Wheeler, C.,West K.,N. Liotta, C. L.,Eckert, C. A. Chem. Commun. **2001**, 887.
- [76].Rebeiro, G. L., Khadilkar, B. M. Synthesis, **2001**, 370
- [77].Itoh, T., Akasaki, E., Kudo, K., Shirakami, S. Chem. Lett., **2001**, 262.
- [78].M. Maase and K. Massonne, “*Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities – Transformations and Processes*”,ed. R. D. Rogers and K. R. Seddon, ACS Symp. Ser., American Chemical Society, Washington D.C., **2005**, vol. 902, 126–132, 133-143
- [79].Y. Beste, M. Eggersmann and H. Schoenmakers, Chem.-Ing.-Tech., 77, **2005**, 1800–1808
- [80].M. J. Earle and S. P. Katdare, “*Oxidative halogenation of aromatic compounds*”, World Pat., WO, **2002** , 30852
- [81]. Richard P. Swatloski, Scott K. Spear, John D. Holbrey, and Robin D. Rogers, “*Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids*”, Journal American Chemical Society,124, **2002**, 4974-4975
- [82].Natalia V. Plechkova, Kenneth R. Seddon, “*Applications of ionic liquids in the chemical industry*”, Chemical Society Reviews, **2008**,37, 123-145
- [83].J. D. Holbrey, N. V. Plechkova and K. R. Seddon, Green Chem.,8, **2006**, 411–414.
- [84].Y. Chauvin, J. F. Gaillard, D. V. Quang and J. W. Andrews, Chem. Ind., **1974**, 375–378
- [85].B. Weyershausen and K. Lehmann, Green Chem,7, **2005**, 15–19
- [86]. Air Products, “*A New System for Delivering Ion Implantation Gases*”,**2007**
(<http://www.airproducts.com/markets/Electronics/Newsletter/SolutionsUpdate2.html>)
- [87].The Biotech/Life Sciences Portal, “*A New Class of Materials:Ionic Liquids*”, **2007**
(<http://www.bio-pro.de/en/region/freiburg/maga-zin/01053/index.html>)
- [88].M. J. Green, “*Ionic Liquids: A Road-Map to Commercialisation*”, Royal Society of Chemistry, London, **2004**.

- [89].M. P. Atkins, C. Bowlas, B. Ellis, F. Hubert, A. Rubatto and P. Wasserscheid, “*Green Industrial Applications of Ionic Liquids*”, ed. R. D. Rogers, K. R. Seddon and S. Volkov, 92, 2002, 49–66
- [90].C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski and R. A. Cook, Chem. Commun., **2002**, 3010–3011
- [91].E. van Driessche, P. L. Buess, R. F. Caers, A. van Vliet, R. Y. Saleh, J. M. Vargas, K. L. Riley and M. Agosto, “*Process for the manufacture of alcohols by the catalytic hydroformylation and hydrogenation of alkenes*”, World Pat., WO 2005 058782, **2005**.
- [92].C. R. Schmid, C. A. Beck, J. S. Cronin and M. A. Staszak, Org. Process Res. Dev., **8**, **2004**, 670–673
- [93].Pionics, “*Clean Energy and Ecology on Earth*”, **2007** (<http://www.pionics-inet.co.jp/e-index.html>)
- [94]. R. Adler and H. Mayer, “*Procedure for lubricating and/or cooling a compressor by using ionic liquids*”, DE Pat., 102005026916 (2006), Mobility under high pressure Linde Technol., **2006**, 24-26;
- [95].R. Adler, “*The demand is astounding*”, Linde Technol., **2006**, 27–29.
- [96].Shital Shinde, Gajanan Rashinkar, Arjun Kumbhar, Santosh Kamble, Rajashri Salunkhe, “*Facile Knoevenagel and Domino Knoevenagel/Michael Reactions Using Gel-Entrapped Base Catalysts*”, Helvetica Chimica Acta, vol 94, **2011**, 1943
- [97].Ricardo Menegatti, “*Green Chemistry – Aspects for the Knoevenagel Reaction*”, Green chemistry-environmentally benign approaches, 13
- [98]. Smith B. & March J., “*March’s Advanced Organic Chemistry*”, John Wiley & Sons Ltd, New York, USA, **2001**
- [99]. S. Wada, H. Suzuki, Tetrahedron Lett, 44, . **2003**,σελ 399; L. Rand, J. V. Swisher, C. J. Cronin, J. Org. Chem.,27, **1962**, 3505.
- [100]. F. Bigi, L. Chesini, R. Maggi, G. Sartori, J. Org. Chem. , 64, **1999**, σελ 1033
- [101]. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, A. K. Basak, B. Visali, A. V. Narsaiah, K. Nagaiah, Eur. J. Org. Chem., 546, **2004**
- [102]. S.-X. Wang, J.-T. Li, W.-Z. Yang, T.-S. Li, Ultrason. Sonochem.,9, **2002**, 159
- [103]. B. M. Chaudary, M. Lakshmi Kantham, B. Kavita, C. Venkat Reddy, F. Figueras, Tetrahedron, 56, **2000**, 9357
- [104]. G. Jones, “*Org. React*”,15, **1967**, 204.
- [105]. W. Lehnert, Tetrahedron Lett. 54, **1970**, 4723
- [106]. J.A. Cabello, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marina, J.Org. Chem. 49, **1984**, 5195.
- [107]. R.P. Shanthan, R.V. Venkataratnam, Tetrahedron Lett.,41, **1991**, 5821.

- [108] J. Bennazha, M. Zaboutily, S. Sbeti, A. Boukhari, E.M. Holt, *Catal., Commun.*, **2**, **2001**, 101
- [109] M. Zhang, A.Q. Zhang, X.H. Tang, *Chin. J. Org. Chem.*, **24**, **2004**, 1106
- [110] X.M. Xu, Y.Q. Li, M.Y. Zhou, *Chin. J. Org. Chem.*, **24**, **2004**, 1253
- [111] H. Yi, C. Jue, G.L. Zhang, *Synth. Commun.*, **35**, **2005**, 739.
- [112].Caibo Yue, Aiqin Mao, Yunyang Wei, Minjie Lu, “*Knoevenagel condensation reaction catalyzed by task-specific ionic liquid under solvent-free conditions*”, *Catalysis Communications*, **9**, **2008**, 1571
- [113].Hassan Valizadeh, Sevil Vaghefi, “*One-pot Wittig and Knoevenagel Reactions in Ionic Liquid as Convenient Methods for the Synthesis of Coumarin Derivatives*”, *Synthetic Communications*, **39**, **2009**, 1666-1667
- [114].Da-Qin g Shi, Yao Zhou, Sha o-Feng Rong, “*Ionic Liquid, [bmim]Br, as an Efficient Promoting Medium for Synthesis of 3-Acetoacetylcoumarin Derivatives Without the Use of Any Catalyst*”,*Synthetic Communications*, **39**, **2009**, 3500–3501
- [115]. Wen-juan Wang, Wen-ping Cheng, Li-li Shao, Cai-Hua Liu, and Jian-guo Yang, “*Henry and Knoevenagel Reactions Catalyzed by Methoxyl Propylamine Acetate Ionic Liquid*”, *Kinetics and Catalysis*, Vol. 50, No. 2, **2009**, 186
- [116].Vessela D. Kancheva, Petya V. Boranova, Jordan T. Nechev, Ilia I. Manolov, “*Structure-activity relationships of new 4-hydroxy bis-coumarins as radical scavengers and chain-breaking antioxidants*”, *Biochimie*, **92**, **2010**, 1138
- [117]. Davorka Završnik, Samija Muratović, Damjan Makuc, Janez Plavec, Mario Cetina, Ante Nagl, Erik De Clercq, Jan Balzarini, Mladen Mintas, “*Benzylidene-bis-(4-Hydroxycoumarin) and Benzopyrano-Coumarin Derivatives: Synthesis, ¹H/¹³C-NMR Conformational and X-ray Crystal Structure Studies and In Vitro Antiviral Activity Evaluations*”, *Molecules*, **16**, **2011**, 6024
- [118].Zeba N. Siddiqui, Farheen Farooq, “*Zn(Proline)₂: a novel catalyst for the synthesis of dicoumarols*”, *Catalysis Science & Technology*, **1**, **2011**, 810
- [119].Ilia Manolov, Caecilia Maichle-Moessmer, Nicolay Danchev, “*Synthesis, structure, toxicological and pharmacological investigations of 4-hydroxycoumarin derivatives*”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **41**, **2006**, 882
- [120]. Jitender M. Khurana, Sanjay Kumar, “*Ionic liquid: an efficient and recyclable medium for the synthesis of octahydroquinazolinone and biscoumarin derivatives*”, *Monatsch Chem*, **141**, **2010**, 561
- [121]. Niyazi Bicak, “*A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate*”, *Journal of Molecular Liquids*, **116**, **2005**, 15
- [122]. N. Gathergood, M. T. Garcia and P. J. Scammells, *Green Chem.*, **2005**, **7**, 9–14.

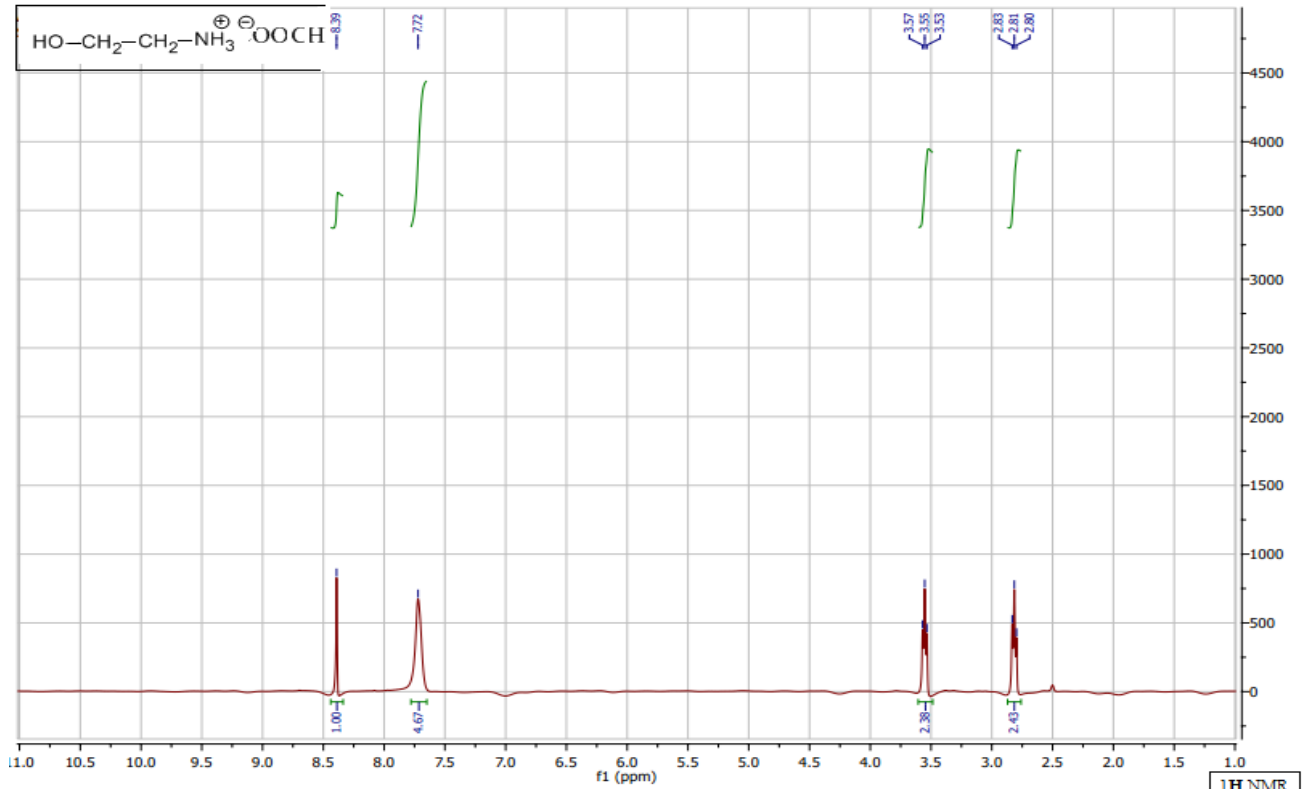
- [123]. A. S. Wells and V. T. Coombe, *Org. Process Res. Dev.* , **2006**, 10,794–798.
- [124]. P. H. Howard, R. S. Boethling, W. Stiteler, W. Meylan and J. Beauman, *Sci. Total Environ.*, **1991**, 635 , 109–110.
- [125].R. S. Boethling, *Cationic Surfactants*,in *Surfactant Science Series* ,Marcel Dekker, New York, **1994**, vol. 53, pp. 95–135.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

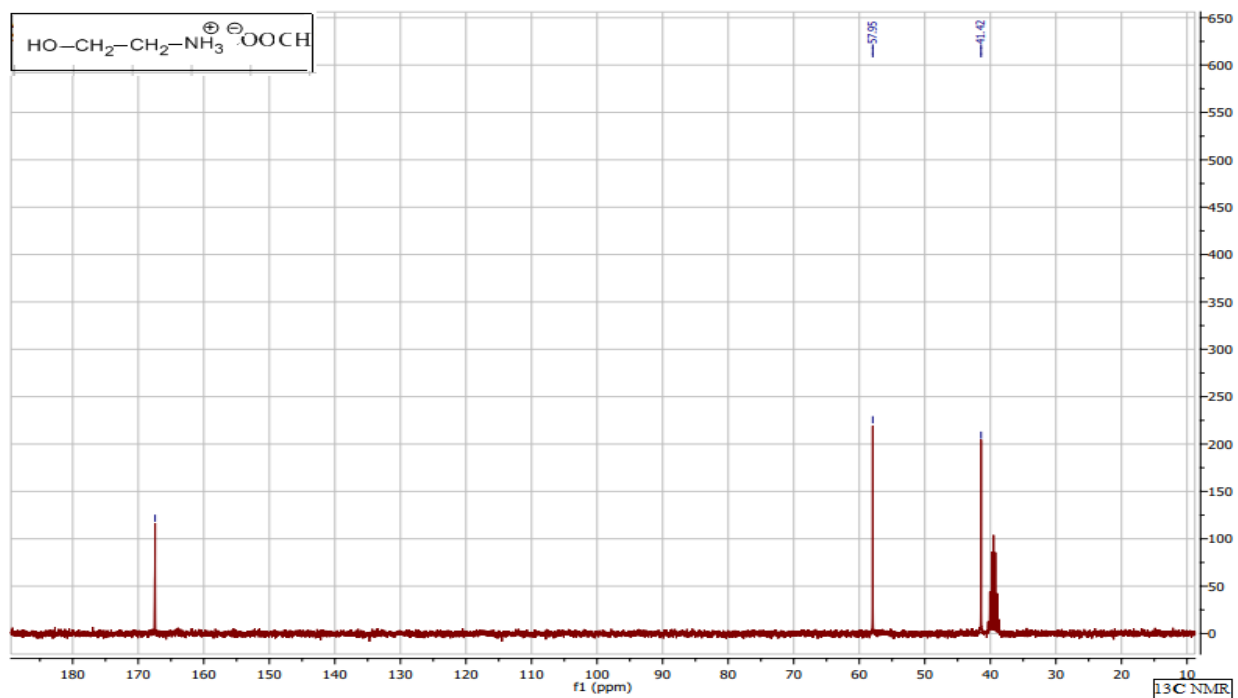
Φάσματα NMR

- Ιοντικά Υγρά

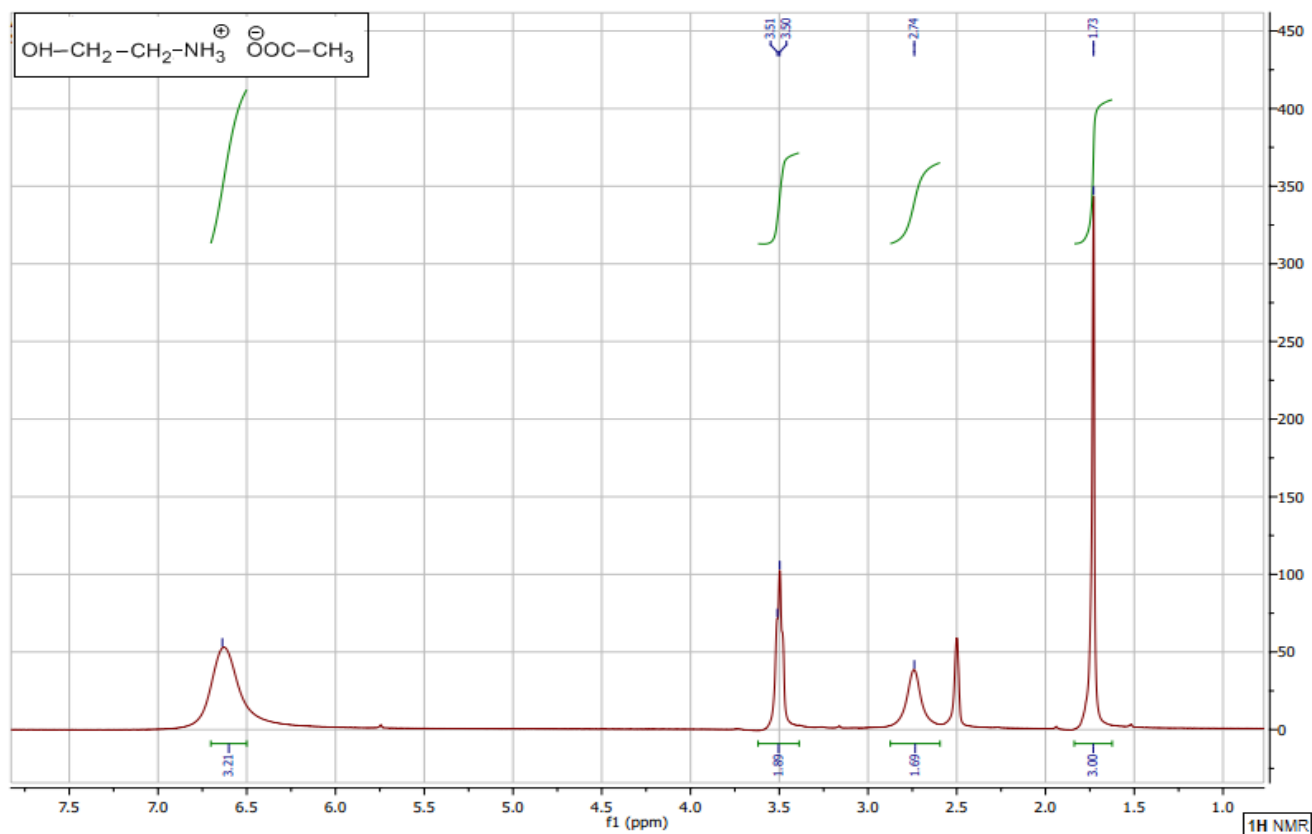
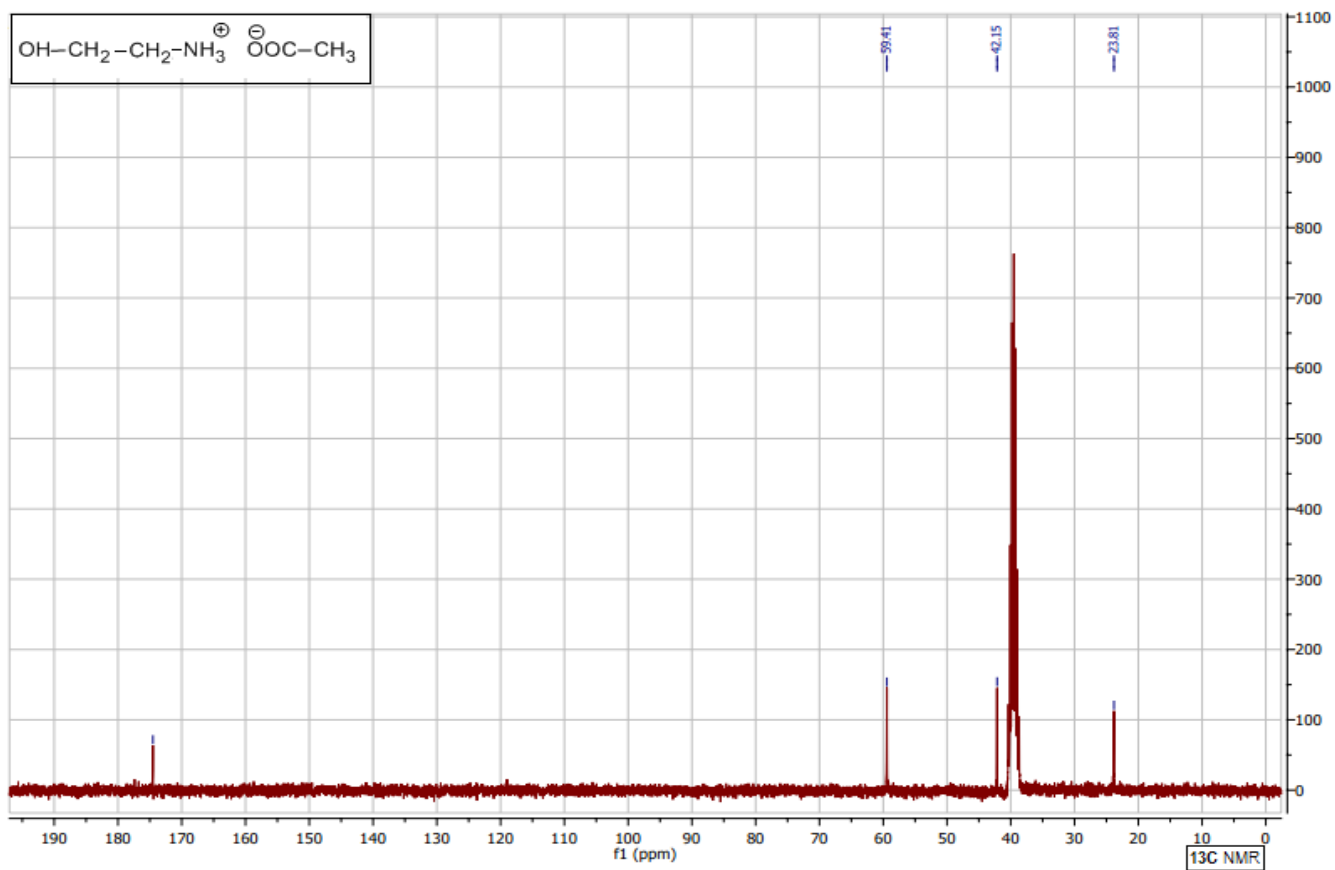
Μυρμηκικό 2-υδροξαιθυλαμμώνιο



Φάσμα ^1H NMR του Μυρμηκικού 2-υδροξαιθυλαμμωνίου (DMSO- d_6 , 300MHz)

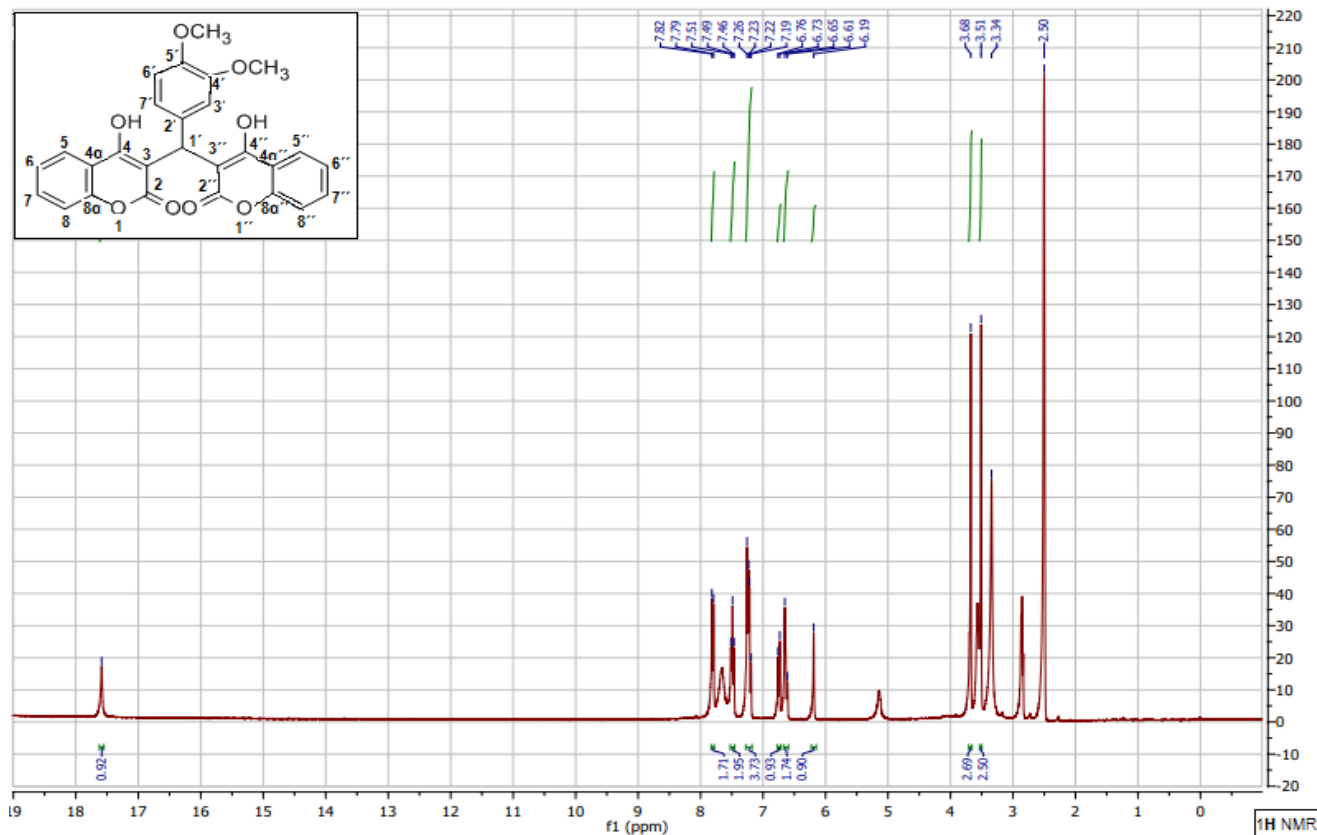


Φάσμα ^{13}C NMR του Μυρμηκικού 2-υδροξαιθυλαμμωνίου (DMSO- d_6 , 75MHz)

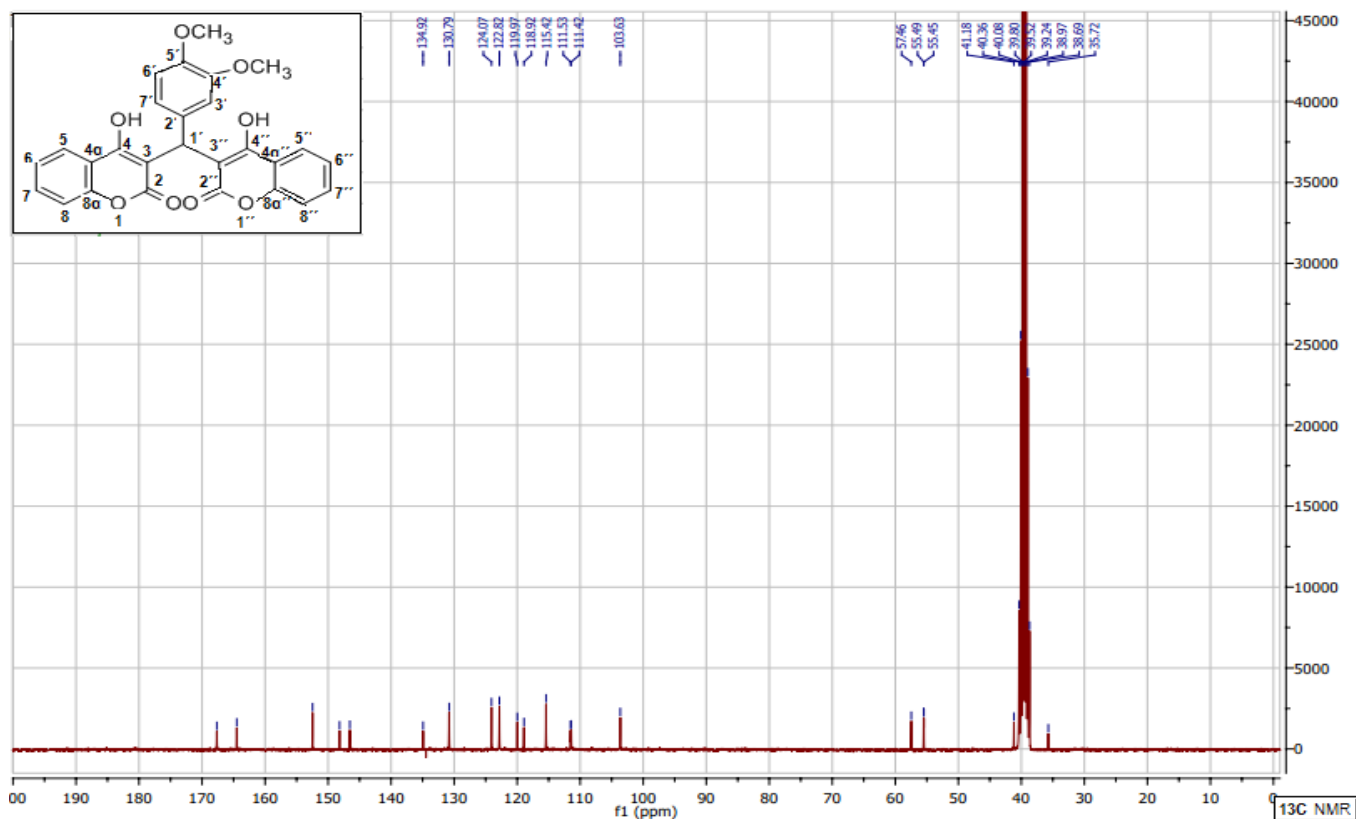
Οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιοΦάσμα $^1\text{H NMR}$ του Οξικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου (DMSO- d_6 , 300MHz)Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ του Οξικού 2-υδροξυαιθυλαμμωνίου (DMSO- d_6 , 75MHz)

• Δικουμαρίνες

(4a)

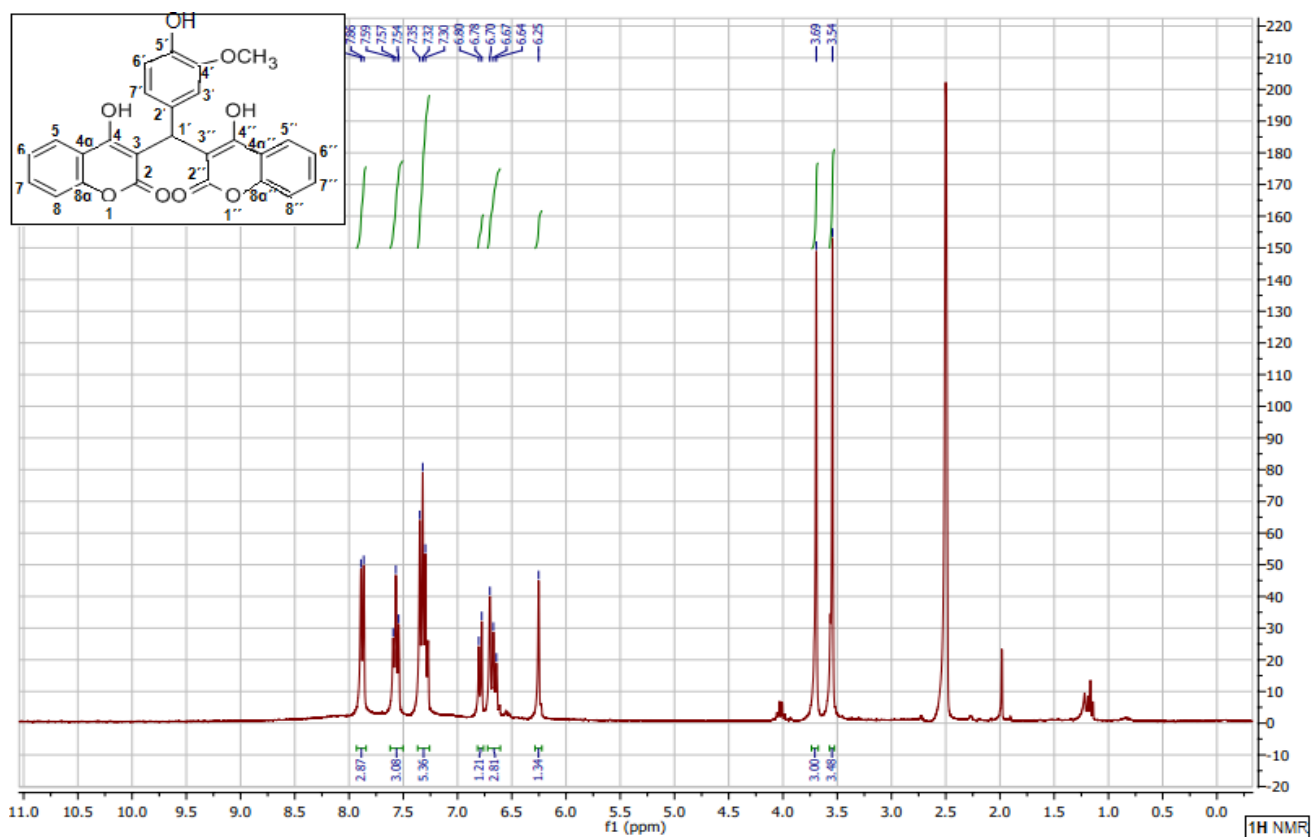
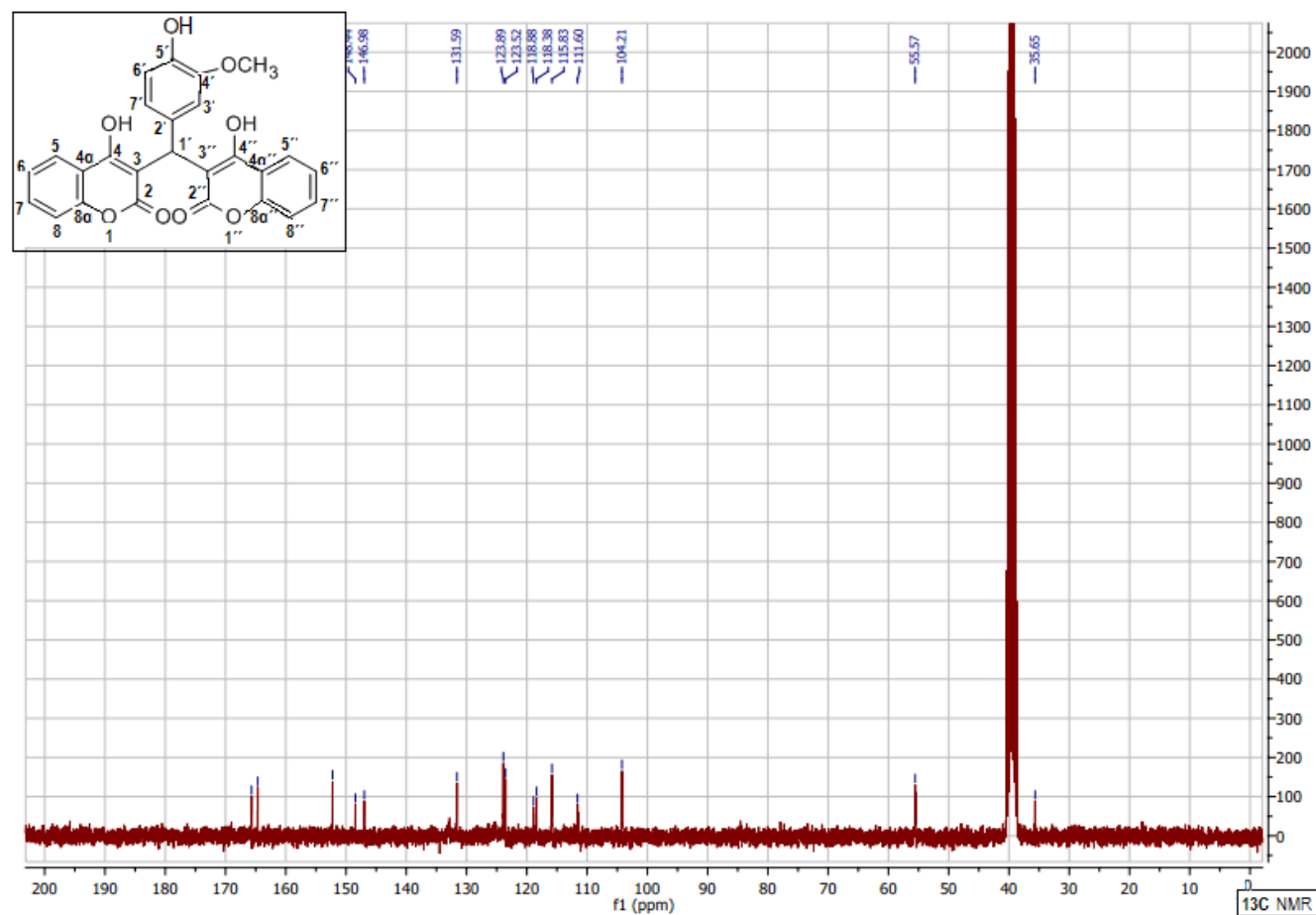


Φάσμα ¹H NMR του μορίου 4a (DMSO-d₆, 300MHz)

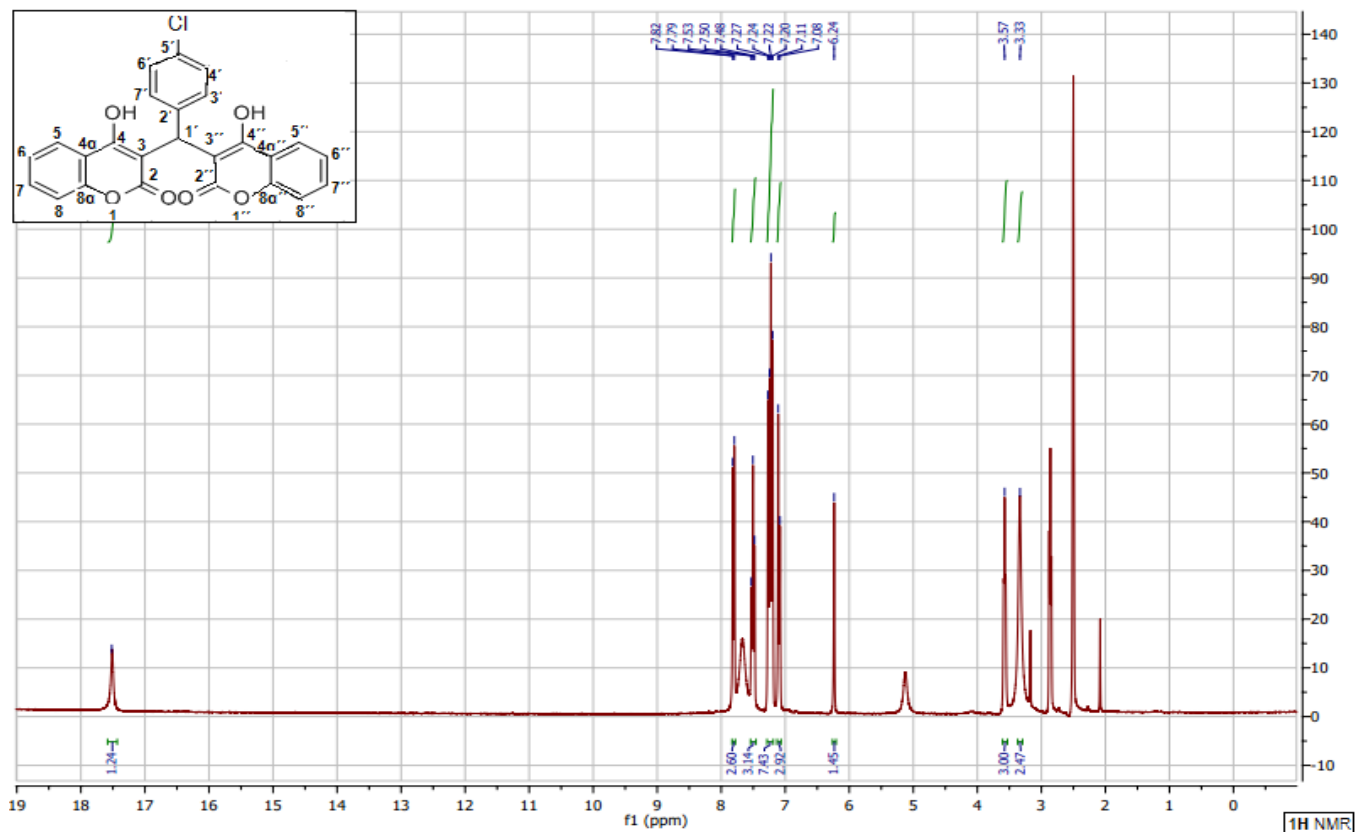


Φάσμα ¹³C NMR του μορίου 4a (DMSO-d₆, 75MHz)

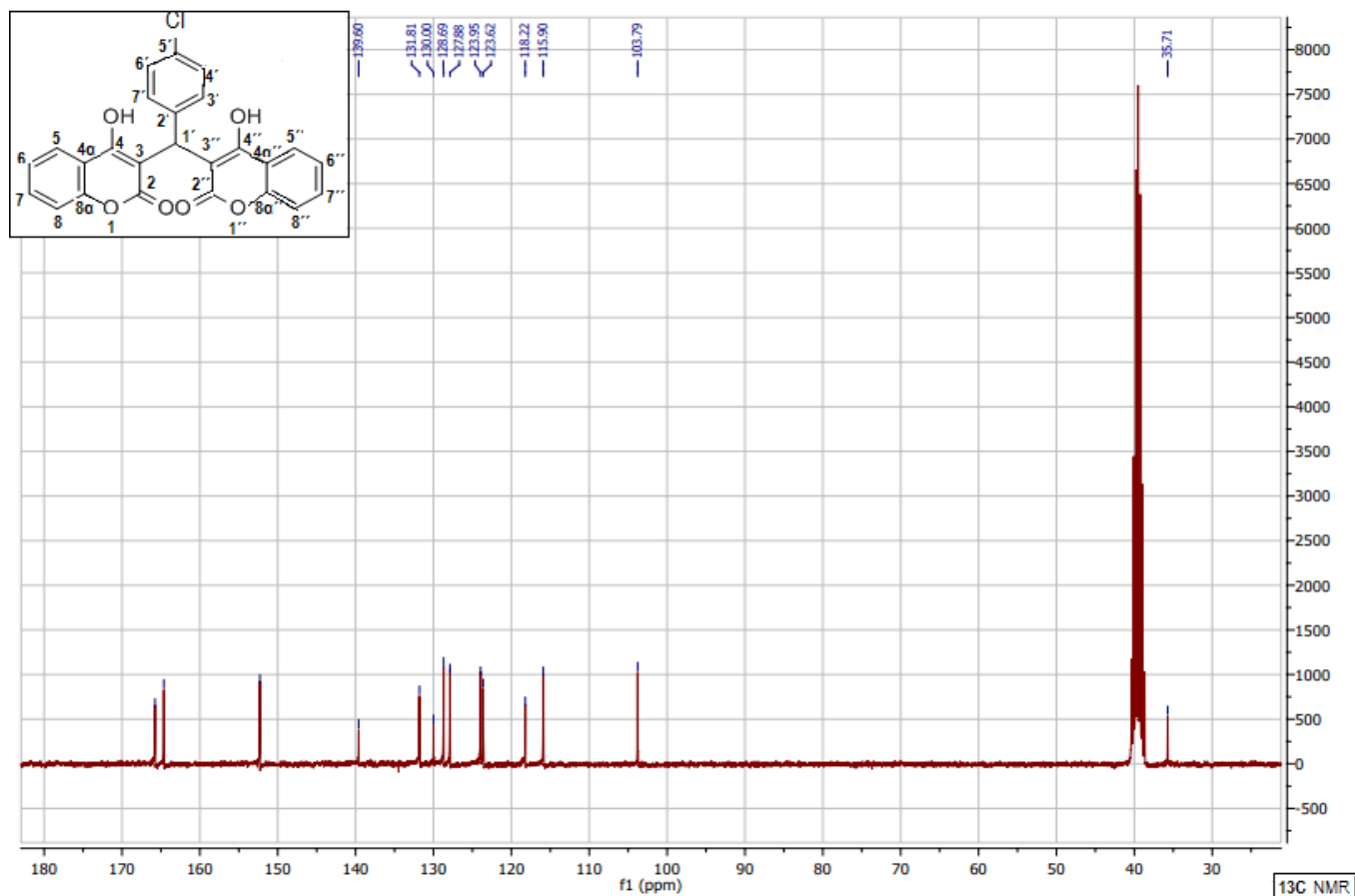
(4b)

Φάσμα ¹H NMR του μορίου **4b** (DMSO-d₆, 300MHz)Φάσμα ¹³C NMR του μορίου **4b** (DMSO-d₆, 75MHz)

(4c)

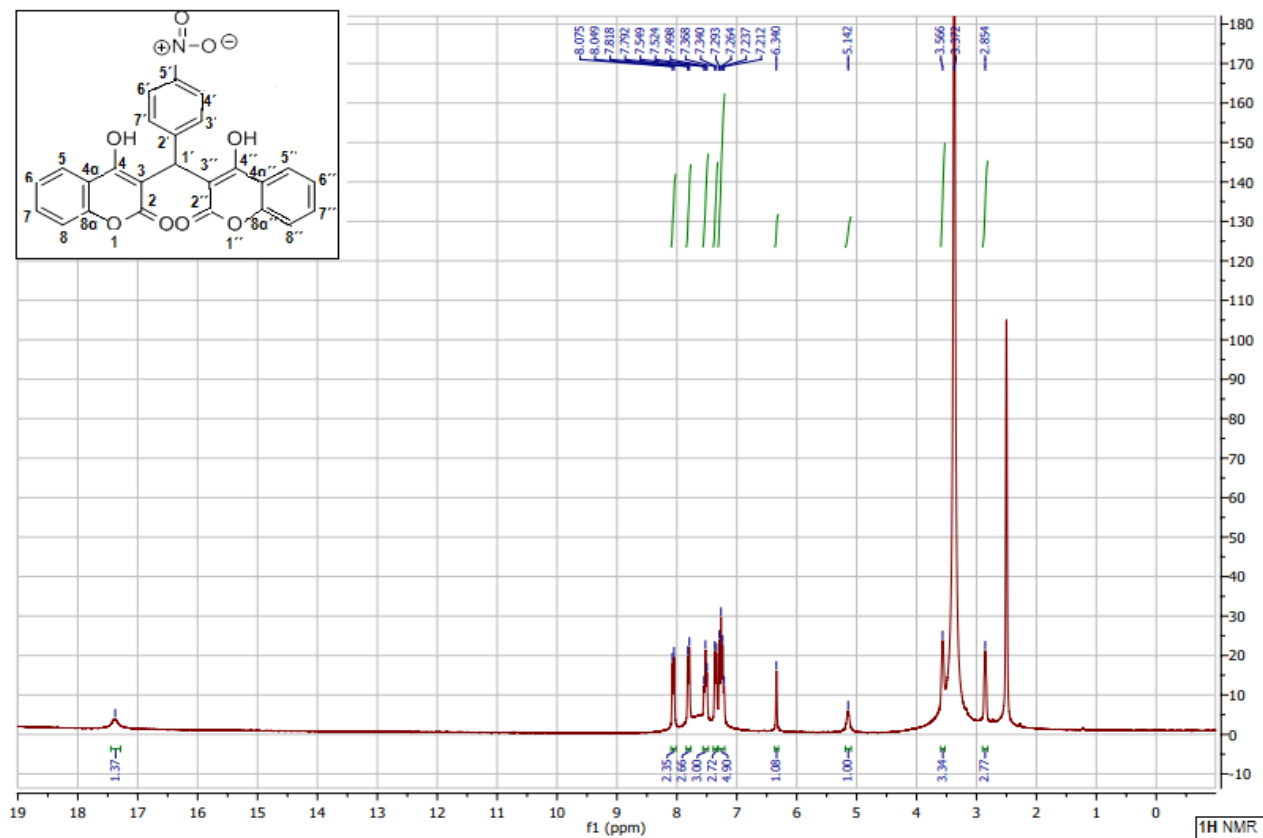
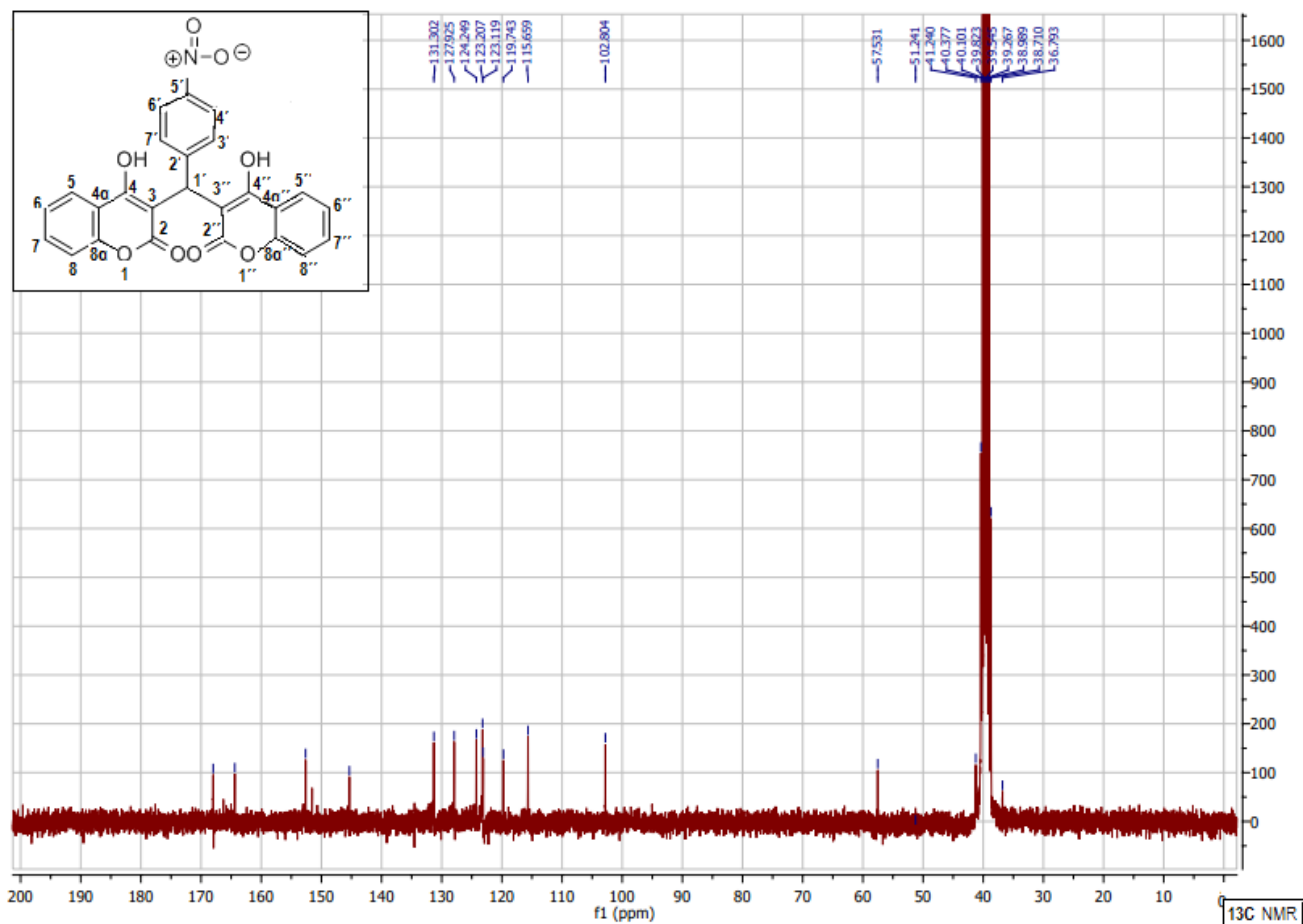


Φάσμα ¹H NMR του μορίου 4c (DMSO-d₆, 300MHz)



Φάσμα ¹³C NMR του μορίου 4c (DMSO-d₆, 75MHz)

(4d)

Φάσμα ¹H NMR του μορίου 4d (DMSO-d₆, 300MHz)Φάσμα ¹³C NMR του μορίου 4d (DMSO-d₆, 75MHz)