



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Χημικών Επιστημών (Τομέας Ι)

Εργαστήριο Οργανικής Χημείας

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΝΕΩΝ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ελμαλόγλου Μαριάνθη

ΑΘΗΝΑ 2013

Επιβλέπουσα:

Δρ. Αναστασία Δέτση

Επίκουρος Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2012 – 2013, υπό την επίβλεψη της Δρ. Α. Δέτση, Επίκουρης Καθηγήτριας Ε.Μ.Π.

Για την βοήθεια και καθοδήγηση κατά την περάτωση της παρούσας εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά :

Την επιβλέπουσα Δρ. Αναστασία Δέτση, Επίκουρο Καθηγήτρια Ε.Μ.Π, που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τόσο ξεχωριστό θέμα καθώς και για την εμπιστοσύνη, την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδινε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Την ευχαριστώ για την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφερε, την εμφανή διάθεση της να μου μεταδώσει τις επιστημονικές της γνώσεις και κυρίως για την ενθάρρυνση της μέχρι την ολοκλήρωση της εργασίας.

Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π Ευαγγελία Παυλάτου και τον Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π Επαμεινώνδα Βουτσά για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσαν για την ανάγνωση του κειμένου και την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή της διπλωματικής μου εργασίας.

Το Δρ. Αχιλλέα Παπαδόπουλο, για την καθοδήγηση του στην διεξαγωγή της μελέτης βιοαποικοδομησιμότητας, στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Ε.Μ.Π, και την αστείρευτη διάθεση του να βοηθήσει με υπομονή σε όλα τα στάδια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, τόσο σε εργαστηριακό επίπεδο όσο και κατά την συγγραφή αυτής.

Την Ανδρομάχη Τζάνη, υποψήφια διδάκτορα στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Ε.Μ.Π, για την διαρκή ενθάρρυνση, την έμπνευση και την αισιοδοξία της σε κάθε δυσκολία που παρουσιάστηκε. Από την αρχή υπήρξε δίπλα μου στο εργαστήριο οργανικής χημείας, μια πολύτιμη συνεργάτης πάντα πρόθυμη να βοηθήσει.

Τη Μαρίνα Ρουσσάκη, υποψήφια διδάκτορα στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του ΕΜΠ που μου πρόσφερε πάντα με προθυμία την βοήθεια της.

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

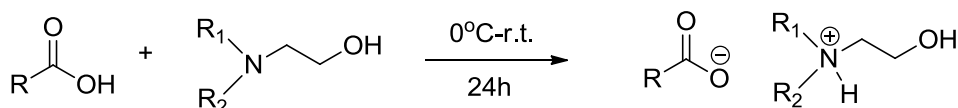
Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδερφή μου που στέκονται δίπλα μου και με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο της αυξανόμενης περιβαλλοντικής συνείδησης τόσο στην έρευνα όσο και στη βιομηχανία, παρατηρήθηκε στροφή στην «πράσινη» χημεία, με κύριο στόχο την ανάπτυξη καθαρότερων διεργασιών που είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον. Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ), βάσει πολυάριθμων επιστημονικών μελετών, αποτελούν σημαντικό εργαλείο στην επίτευξη αυτού του στόχου και βρίσκουν εφαρμογές κυρίως ως «πράσινοι» διαλύτες ή καταλύτες σε χημικές αντιδράσεις αλλά και σε βιομηχανική κλίμακα ως λιπαντικά, στο διαχωρισμό αζεοτροπικών μιγμάτων, ηλεκτρολύτες κ.α.

Τα ΙΥ γνωστά και ως υγρά άλατα, βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασίες μικρότερες από 100°C. Συχνά, χαρακτηρίζονται ως «πράσινοι» διαλύτες, ικανοί να αντικαταστήσουν ευρέως χρησιμοποιούμενους, επικίνδυνους οργανικούς διαλύτες λόγω χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τους όπως η αμελητέα τάση ατμών, η υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα και η χαμηλή ευφλεκτότητα.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δώδεκα νέων ΙΥ, βασισμένων σε τέσσερις υποκατεστημένες αιθανολαμίνες και τρία καρβοξυλικά οξέα. Η σύνθεσή τους έγινε μέσω αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίου από τα καρβοξυλικά οξέα στις αμίνες όπως φαίνεται και στο σχήμα :



- 1 R=R₁=R₂=H
- 2 R=R₁=H, R₂=CH₃
- 3 R=H, R₁=R₂=CH₃
- 4 R=R₁=H, R₂=CH₂CH₂OH
- 5 R=n-C₅H₁₃, R₁=R₂=H
- 6 R=n-C₅H₁₃, R₁=H, R₂=CH₃
- 7 R=n-C₅H₁₃, R₁=R₂=CH₃
- 8 R=n-C₅H₁₃, R₁=H, R₂=CH₂CH₂OH
- 9 R=C₅H₉, R₁=R₂=H
- 10 R=C₅H₉, R₁=H, R₂=CH₃
- 11 R=C₅H₉, R₁=R₂=CH₃
- 12 R=C₅H₉, R₁=H, R₂=CH₂CH₂OH

Ο χαρακτηρισμός της δομής των ΙΥ, έγινε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) πρωτονίου και άνθρακα, σε διαφορετικούς διαλύτες και θερμοκρασίες ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση των παραμέτρων της θερμοκρασίας και του διαλυτικού μέσου στη διαμόρφωση του ΙΥ, καθώς και με φασματοσκοπία υπερέθρου FT-IR (τεχνική ATR).

Επίσης, μελετήθηκε η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης των ΙΥ, με εφαρμογή της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού της παραμέτρου BOD_5 , δηλαδή του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς για την αποικοδόμηση, μέσω βιο-οξείδωσης του ΙΥ απουσία φωτός, σε θερμοκρασία $20^{\circ}C$ και διάστημα πέντε ημερών.

Τέλος, εξετάστηκε η κινητική βιοαποικοδόμησης των ΙΥ, με εφαρμογή της μανομετρικής μεθόδου προσδιορισμού του BOD σε διάστημα δύο εβδομάδων και έγινε μια πρώτη θεωρητική διερεύνηση του μηχανισμού βιοαποικοδόμησης των πέντε πρώτων ημερών.

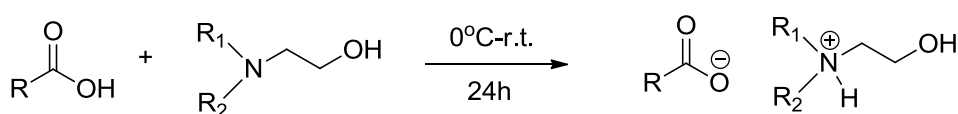
Λέξεις – Κλειδιά : *Ιοντικά Υγρά, Πράσινοι Διαλύτες, Βιοαποικοδομησιμότητα, Μανομετρική μέθοδος, BOD_5*

ABSTRACT

In the context of increasing environmental awareness both in research and in the chemical industry, there has been a turn towards “green” chemistry that focuses on the development of cleaner processes which are environmentally friendly (eco-friendly). Ionic liquids (ILs), based on numerous scientific studies are an important tool in achieving this goal and find applications mainly as "green" solvents or catalysts in chemical reactions, but also on an industrial scale as lubricants, in the separation azeotropic systems, as electrolytes etc.

ILs are organic salts that usually melt below 100°. They are, often described as "green" solvents, able to substitute commonly used, hazardous organic solvents due to their characteristic properties such as negligible vapor pressure, high chemical and thermal stability and low flammability.

The present work focuses on the synthesis and characterization of twelve new protic ILs, based on four substituted ethanolamines and three carboxylic acids. The ILs were formed through the transfer of a proton from the carboxylic acids to the amines as shown in the figure:



- 1 R=R₁=R₂=H
- 2 R=R₁=H, R₂=CH₃
- 3 R=H, R₁=R₂=CH₃
- 4 R=R₁=H, R₂=CH₂CH₂OH
- 5 R=n-C₅H₁₃, R₁=R₂=H
- 6 R=n-C₅H₁₃, R₁=H, R₂=CH₃
- 7 R=n-C₅H₁₃, R₁=R₂=CH₃
- 8 R=n-C₅H₁₃, R₁=H, R₂=CH₂CH₂OH
- 9 R=C₅H₉, R₁=R₂=H
- 10 R=C₅H₉, R₁=H, R₂=CH₃
- 11 R=C₅H₉, R₁=R₂=CH₃
- 12 R=C₅H₉, R₁=H, R₂=CH₂CH₂OH

The structural characterization of the ILs, was done by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), in different solvents and temperatures in order to determine the effect of those two parameters in the formation of ILs, and by FT-IR spectroscopy (ATR).

In addition, the biodegradation level of the synthesized ILs was measured, through the determination of the parameter of Biochemical Oxygen Demand (BOD), i.e. the oxygen which is consumed by the microorganisms to degrade the ILs, through bio-oxidation, in the absence of light, at 20°C and in a period five days.

In addition, the kinetics of the biodegradation process of the IIs, were examined, by determining the BOD values within a time period of two weeks. Finally, a theoretical approach was followed for the explanation of the biodegradation mechanism of the process.

Key Words : *Ionic Liquids, Green Solvents, biodegradability, manometric method, BOD₅*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	1
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	7
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	9
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	11
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ</u>	13
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1.1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ	13
1.1.2 ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ VS ΤΗΓΜΕΝΑ ΑΛΑΤΑ	14
1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	15
1.3 ΤΥΠΟΙ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	16
1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	19
1.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	22
1.5.1 ΣΥΝΘΕΣΗ	22
1.5.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ	23
1.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	23
1.6.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ	25
1.6.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ	29
1.7 ΠΡΩΤΙΚΑ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	34
1.7.1 ΟΡΙΣΜΟΣ	34
1.7.2 ΞΕΧΩΡΙΣΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	35
1.7.3 ΙΔΙΑΙΤΕΡΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	35
1.7.4 ΝΑΦΘΕΝΙΚΑ ΟΞΕΑ	37
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ – ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ</u>	39
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	39
2.2 ΑΝΑΓΚΗ ΓΙΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ «ΠΡΑΣΙΝΟΥ» ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ	39
2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ	41
2.4 ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)	42
2.5 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ	43
2.6 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ	45
2.7 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ VS ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ	46
2.8 ΣΧΕΔΙΑΖΟΝΤΑΣ «ΠΡΑΣΙΝΑ» ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	47

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>	49
3.1 ΣΚΟΠΟΣ	49
3.2 ΟΡΓΑΝΑ – ΣΥΣΚΕΥΕΣ	50
3.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	51
3.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ	62
3.5 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ	63
3.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	63
3.5.2 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ – ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΥΣΚΕΥΗΣ	64
3.5.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ BOD ₅	67
3.5.4 ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ	68
3.5.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ	68
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</u>	73
4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	73
4.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ	76
4.2.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NMR	76
4.2.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ FT – IR (ATR)	85
4.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	89
4.3.1 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ BOD ₅	89
4.3.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ	91
4.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	103
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	105
5.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	105
5.2 ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	108
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	111
<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</u>	117

Ευρετήριο εικόνων

ΕΙΚΟΝΑ		ΣΕΛΙΔΑ
ΕΙΚΟΝΑ 1.1	ΜΕΡΙΚΑ ΕΥΡΕΩΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ Α)ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΚΑΙ Β)ΑΝΙΟΝΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	13
ΕΙΚΟΝΑ 1.2	ΣΥΝΗΘΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΙΥ ΣΕ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ	17
ΕΙΚΟΝΑ 1.3	ΕΙΔΙΚΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΜΕΝΑ ΑΛΑΤΑ ΙΜΙΔΑΖΟΛΙΟΥ ΓΙΑ ΠΟΛΥΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΙΥ	17
ΕΙΚΟΝΑ 1.4	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΩΝ ΙΥ	18
ΕΙΚΟΝΑ 1.5	ΜΕΡΙΚΑ ΕΥΡΕΩΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΚΑΙ ΑΝΙΟΝΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΠΡΩΤΙΚΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	34
ΕΙΚΟΝΑ 1.6	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΑΦΘΕΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ Z	37
ΕΙΚΟΝΑ 2.1	ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΠΡΑΣΙΝΩΝ ΙΥ	48
ΕΙΚΟΝΑ 2.2	ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ [BMIM] ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΟΥΣ ΠΙΟ ΠΙΘΑΝΟΥΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΕΣ ΤΟΥ	48
ΕΙΚΟΝΑ 4.1	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (6) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ DMSO-d_6 (1a) ΚΑΙ CDCl_3 (1b)	77
ΕΙΚΟΝΑ 4.2	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (6) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ 26°C , 40°C ΚΑΙ 60°C	79
ΕΙΚΟΝΑ 4.3	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (6) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	80
ΕΙΚΟΝΑ 4.4	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ DMSO-d_6 (4a) ΚΑΙ CDCl_3 (4b)	81
ΕΙΚΟΝΑ 4.5	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ 26°C , 40°C ΚΑΙ 60°C	83
ΕΙΚΟΝΑ 4.6	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$	84

	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6	
ΕΙΚΟΝΑ 4.7	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ $\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (9)	87
ΕΙΚΟΝΑ 4.8	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (6) .	87
ΕΙΚΟΝΑ 4.9	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$ $\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11)	88
ΕΙΚΟΝΑ 5.1	AMINEΣ ΚΑΙ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΙΥ	105
ΕΙΚΟΝΑ 5.2	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (6) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΧΩΡΙΣ ΚΑΙ ΜΕ D_2O .	107
ΕΙΚΟΝΑ Π.1	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{OOC}$ (1) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	117
ΕΙΚΟΝΑ Π.2	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{OOC}$ (1) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	117
ΕΙΚΟΝΑ Π.3	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ OOC (1)	118
ΕΙΚΟΝΑ Π.4	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ OOC (2) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	119
ΕΙΚΟΝΑ Π.5	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ OOC (2) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	119
ΕΙΚΟΝΑ Π.6	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ OOC (2) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 40°C	120
ΕΙΚΟΝΑ Π.7	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ OOC (2) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 60°C	120
ΕΙΚΟΝΑ Π.8	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ OOC (2) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	121
ΕΙΚΟΝΑ Π.9	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ OOC (2)	121
ΕΙΚΟΝΑ Π.10	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$ OOC (3) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	122
ΕΙΚΟΝΑ Π.11	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	122

	^-OOCH (3) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	
ΕΙΚΟΝΑ Π.12	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	
	^-OOCH (3) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 60°C	123
ΕΙΚΟΝΑ Π.13	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	
	^-OOCH (3) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	123
ΕΙΚΟΝΑ Π.14	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	
	^-OOCH (3)	124
ΕΙΚΟΝΑ Π.15	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ ^-OOCH (4)	
	ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	125
ΕΙΚΟΝΑ Π.16	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ ^-OOCH (4)	
	ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 40°C	125
ΕΙΚΟΝΑ Π.17	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ ^-OOCH (4)	
	ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 60°C	126
ΕΙΚΟΝΑ Π.18	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ ^-OOCH (4)	
	ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO	126
ΕΙΚΟΝΑ Π.19	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$	
	^-OOCH (4)	127
ΕΙΚΟΝΑ Π.20	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	
	$\text{^-OOC(CH}_2)_4\text{CH}_3$ (5) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	128
ΕΙΚΟΝΑ Π.21	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	
	$\text{^-OOC(CH}_2)_4\text{CH}_3$ (5) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	128
ΕΙΚΟΝΑ Π.22	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	
	$\text{^-OOC(CH}_2)_4\text{CH}_3$ (5) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 40°C	129
ΕΙΚΟΝΑ Π.23	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	
	$\text{^-OOC(CH}_2)_4\text{CH}_3$ (5) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 60°C	129
ΕΙΚΟΝΑ Π.24	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	
	$\text{^-OOC(CH}_2)_4\text{CH}_3$ (5) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO	130
ΕΙΚΟΝΑ Π.25	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	
	$\text{^-OOC(CH}_2)_4\text{CH}_3$ (5)	130
ΕΙΚΟΝΑ Π.26	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$	
	$\text{^-OOC(CH}_2)_4\text{CH}_3$ (6) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	131
ΕΙΚΟΝΑ Π.27	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$	
	$\text{^-OOC(CH}_2)_4\text{CH}_3$ (6) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	131

EIKONA Π.28	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (6) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 40°C	132
EIKONA Π.29	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (6) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 60°C	132
EIKONA Π.30	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (6) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6	133
EIKONA Π.31	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (6)	133
EIKONA Π.32	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (7) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	134
EIKONA Π.33	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (7) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	134
EIKONA Π.34	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (7) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 40°C	135
EIKONA Π.35	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (7) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 60°C	135
EIKONA Π.36	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (7) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6	136
EIKONA Π.37	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (7)	136
EIKONA Π.38	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (8) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	137
EIKONA Π.39	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (8) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	137
EIKONA Π.40	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (8) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 40°C	138
EIKONA Π.41	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (8) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 60°C	138
EIKONA Π.42	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (8) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6	139
EIKONA Π.43	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (8)	139
EIKONA Π.44	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	140

	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (9) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	
ΕΙΚΟΝΑ Π.45	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (9) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	140
ΕΙΚΟΝΑ Π.46	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (9) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 40°C	141
ΕΙΚΟΝΑ Π.47	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (9) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 60°C	141
ΕΙΚΟΝΑ Π.48	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (9) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	142
ΕΙΚΟΝΑ Π.49	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (9)	142
ΕΙΚΟΝΑ Π.50	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	143
ΕΙΚΟΝΑ Π.51	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	143
ΕΙΚΟΝΑ Π.52	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 40°C	144
ΕΙΚΟΝΑ Π.53	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 60°C	144
ΕΙΚΟΝΑ Π.54	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6	145
ΕΙΚΟΝΑ Π.55	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10)	145
ΕΙΚΟΝΑ Π.56	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ CDCl_3	146
ΕΙΚΟΝΑ Π.57	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	146
ΕΙΚΟΝΑ Π.58	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 40°C	147
ΕΙΚΟΝΑ Π.59	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6 ΣΤΟΥΣ 60°C	147
ΕΙΚΟΝΑ Π.60	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$	
	$\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO-d_6	148

EIKONA Π.61	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11)	148
EIKONA Π.62	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (12) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 26°C	149
EIKONA Π.63	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (12) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 40°C	149
EIKONA Π.64	ΦΑΣΜΑ ^1H NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (12) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6 ΣΤΟΥΣ 60°C	150
EIKONA Π.65	ΦΑΣΜΑ ^{13}C NMR ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (12) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ DMSO- d_6	150
EIKONA Π.66	ΦΑΣΜΑ FT-IR (ATR) ΤΟΥ ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (12)	151

Ευρετήριο πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ		ΣΕΛΙΔΑ
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1	ΣΥΝΗΘΕΙΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ	41
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1	ΜΑΝΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΚΛΙΜΑΚΕΣ	65
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2	ΟΓΚΟΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΘΕΙΟΥΡΙΑΣ ΑΝΑ ΟΓΚΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΑΝΑΣΤΟΛΗ ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗΣ	66
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1	ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΙΥ ΚΑΙ ΑΝΑΜΙΞΙΜΟΤΗΤΑ ΜΕ Η ₂ O ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	75
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2	ΤΙΜΕΣ UBOD, UCBOB, CBOD ₅ ΚΑΙ CBOD ₅ /UCBOB ΤΩΝ ΙΥ	90
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3	ΤΙΜΕΣ UBOD, UCBOB ΓΙΑ ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ	92
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4	ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΟΔΟ ΔΩΔΕΚΑ ΗΜΕΡΩΝ	101
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5	ΤΙΜΕΣ UCBOB ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΑΝΙΟΝΤΟΣ ΚΑΙ CBOD ₅ ΓΙΑ ΤΑ ΔΩΔΕΚΑ ΙΥ	103

Ευρετήριο σχημάτων

ΣΧΗΜΑ	ΣΕΛΙΔΑ
ΣΧΗΜΑ 1.1	18
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΗΣ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑΣ	18
ΣΧΗΜΑ 1.2	24
ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ	24
ΣΧΗΜΑ 1.3	25
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΝΟΕVENAGEL	25
ΣΧΗΜΑ 1.4	26
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ DIELS – ALDER	26
ΣΧΗΜΑ 1.5	27
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ HENRY	27
ΣΧΗΜΑ 1.6	27
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ FRIEDEL – CRAFTS	27
ΣΧΗΜΑ 1.7	28
ΥΔΡΟΦΟΡΜΙΛΙΩΣΗ	28
ΣΧΗΜΑ 1.8	28
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ HECK	28
ΣΧΗΜΑ 1.9	32
ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΤΟΥ HENRY ΓΙΑ ΤΟ H ₂ O, ΤΟ CO ₂ , ΤΟ CH ₄ ΚΑΙ ΤΟ C ₂ H ₄ ΣΕ [BMIM][PF ₆], ΤΟΛΟΥΕΝΙΟ ΚΑΙ ΜΕΘΑΝΟΛΗ ΣΤΟΥΣ 25°C	32
ΣΧΗΜΑ 2.1	43
ΤΑ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΑ ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	43
ΣΧΗΜΑ 2.2	44
ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ	44
ΣΧΗΜΑ 2.3	45
ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ k	45
ΣΧΗΜΑ 3.1	51
ΓΕΝΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΔΩΔΕΚΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΖΟΝΤΑΙ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	51
ΣΧΗΜΑ 4.1	73
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΠΡΩΤΟΝΙΟΥ ΜΕΤΑΞΥ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΑΜΙΝΗΣ	73
ΣΧΗΜΑ 4.2	73
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΜΙΔΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΑΜΙΝΕΣ	73

Ευρετήριο διαγραμμάτων

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ	ΣΕΛΙΔΑ
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.1 ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ BOD _t ΚΑΙ L _t ΤΟΥ ΙΥ HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOCH (1)	93
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.2 ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ BOD _t ΚΑΙ L _t ΤΟΥ ΙΥ HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ ⁻ OOCH (2)	94
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.3 ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ BOD _t ΚΑΙ L _t ΤΟΥ ΙΥ HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ ⁻ OOCH (3)	95
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.4 ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ BOD _t ΚΑΙ L _t ΤΟΥ ΙΥ (HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ ⁻ OOCH (4)	96
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.5 ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ BOD _t ΚΑΙ L _t ΤΟΥ ΙΥ HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (9)	97
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.6 ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ BOD _t ΚΑΙ L _t ΤΟΥ ΙΥ HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (10)	98
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.7 ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ BOD _t ΚΑΙ L _t ΤΟΥ ΙΥ HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (11)	99
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.8 ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ BOD _t ΚΑΙ L _t ΤΟΥ ΙΥ (HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (12)	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 :

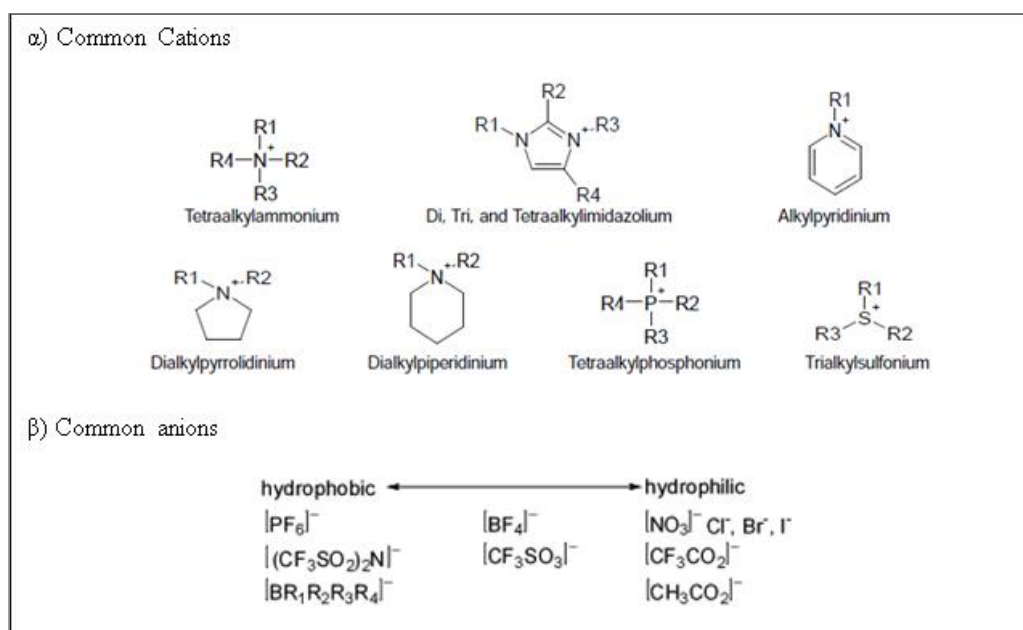
ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.1 Ορισμός

Η εφαρμογή νέων πολιτικών για την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας έχει οδηγήσει στην ανάγκη αντικατάστασης των πτητικών οργανικών διαλυτών, που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα, από νέους «πράσινους» διαλύτες. Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ), βάσει πολυάριθμων επιστημονικών μελετών, αποτελούν σημαντικό εργαλείο στην επίτευξη αυτού του στόχου λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους.

Τα ΙΥ είναι οργανικά άλατα τα οποία βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασίες κάτω των 100°C. Στην πράξη, τα περισσότερα ΙΥ που έχουν χρησιμοποιηθεί παραμένουν υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (room temperature ionic liquids). Αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα, μονοσθενή ή σπανιότερα δισθενή, και ως εκ τούτου παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία στη δομή και τις ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, απαρτίζονται από ένα οργανικό κατιόν (Εικόνα 1.1α) και ένα οργανικό ή ανόργανο ανιόν (Εικόνα 1.1β), τα οποία τείνουν να μειώσουν την ενέργεια πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος και ως αποτέλεσμα χαμηλώνουν το σημείο τήξης.[1],[2]



Εικόνα 1.1 : Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα α) κατιόντα και β) ανιόντα για το σχηματισμό ιοντικών υγρών

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1 τα περισσότερα ΙΥ προέρχονται από ιόντα μονοσθενή, και η υγρή τους μορφή οφείλεται στη σωστή επιλογή των ιοντικών δομών που έχουν ασύμμετρες δομές, ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις καθώς και μικρή τάση σύνδεσης με αντίθετα φορτισμένα ιόντα. Γενικά θεωρείται ότι τα ανιόντα ρυθμίζουν τις χημικές ιδιότητες και τη σταθερότητα ενώ τα κατιόντα επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες των ΙΥ (π.χ σημείο τήξης, ιξώδες, πυκνότητα). Το να αναπτυχθεί ένα νέο ΙΥ είναι λοιπόν αρκετά εύκολο. Η δυσκολία έγκειται στον καθορισμό της χρησιμότητάς του ως διαλύτη και επομένως στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του.

Τις πρώτες ύλες για τη σύνθεση των προαναφερόμενων εμπορικά διαθέσιμων ΙΥ αποτελούν συνθετικά χημικά προερχόμενα από την επεξεργασία του πετρελαίου. Δεδομένου ότι και το πετρέλαιο ως πρώτη ύλη συνεχίζει να καταναλώνεται με μεγάλους ρυθμούς και η τιμή του συνεχώς αυξάνεται, εναλλακτικά, μη-τοξικά, βιοαποικοδομήσιμα και βιοανανεώσιμα υλικά για την σύνθεση ΙΥ εμφανίζουν ενδιαφέρον. Έτσι, τα βιοανανεώσιμα φυσικά συστατικά αποτελούν μία ιδανική εναλλακτική τόσο από περιβαλλοντικής όσο και από οικονομικής σκοπιάς.[3]

Συχνά, τα ΙΥ χαρακτηρίζονται ως σχεδιασμένοι διαλύτες (designer solvents) αφού ανάλογα με τη δομή των ιόντων από τα οποία αποτελούνται παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία στις φυσικοχημικές ιδιότητες και συνεπώς μπορούν να σχεδιαστούν κατάλληλα για διαφορετικές βιομηχανικές εφαρμογές. Ιδιότητες, όπως το σημείο τήξης, το ιξώδες, η πυκνότητα και ο υδροφοβικός χαρακτήρας μπορούν να τροποποιηθούν με απλές αλλαγές στη δομή των ιόντων.[4] Για παράδειγμα, οι ιδιότητες των ΙΥ με βάση το ιμιδαζόλιο μεταβάλλονται εύκολα με αλλαγή του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας και της συμμετρίας του κατιόντος (που οδηγεί σε μείωση του σημείου τήξης). Αντίστοιχα, μια άλλη σημαντική ιδιότητα, που διαφοροποιείται με τις αλλαγές στη δομή, είναι η αναμειξιμότητα του νερού με τα ΙΥ η οποία επηρεάζεται σημαντικά από την υδροφοβική ή υδροφιλική φύση του ανιόντος.[1]

1.1.2 Ιοντικά υγρά vs τηγμένα άλατα

Η διαφορά των ΙΥ από τα τηγμένα άλατα αφορά στο πού ακριβώς βρίσκεται το ευρύ υγρό φάσμα στην κλίμακα της θερμοκρασίας. Με τον όρο ΙΥ αναφέρονται συνήθως τα υγρά εκείνα άλατα που παραμένουν υγρά σε θερμοκρασία δωματίου. Τα κλασσικά τηγμένα άλατα ορίζονται ως υγροί ηλεκτρολύτες αποτελούμενοι αποκλειστικά από ιόντα και περιγράφουν συνήθως τήγματα ιοντικών κρυστάλλων όπως το NaCl. [5]

Ο βαθμός τάξης σε ένα κλασικό τηγμένο άλας, τουλάχιστον σε θερμοκρασίες λίγο πάνω από το σημείο τήξης, είναι παρόμοιος με το αντίστοιχο στερεό. Συγκεκριμένα, υπάρχει μόνο μια 10-15% αύξηση του όγκου κατά τη διάρκεια της μετάβασης από την κρυσταλλική στην υγρή κατάσταση, και οι αποστάσεις μεταξύ των ιόντων είναι παρόμοιες και στις δύο καταστάσεις. Η στατική αυτή συμπεριφορά οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ιόντων. Αυτές προκαλούν το σχηματισμό ζευγών και συστάδων ιόντων κατά την τήξη, οι οποίες δημιουργούν την τάση για σχηματισμό κρυστάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παρά το γεγονός ότι αντίστοιχες δυνάμεις υπάρχουν και στα ΙΥ η βασική διαφορά εμφανίζεται στην μοριακή ασυμμετρία ενός τουλάχιστον από τα δύο ιόντα τους η οποία αντιτίθεται στις ηλεκτροστατικές έλξης που θα προκαλούσαν το σύστημα να κρυσταλλώσει. Η δεύτερη διαφορά βρίσκεται στην παρουσία δεσμών υδρογόνου μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος η οποία προσδίδει μια κατεύθυνση στις δομικές μονάδες των ΙΥ. Έτσι τα ΙΥ αποτελούνται από δομές οργανωμένες και κατευθυνόμενες κυρίως μέσω δεσμών υδρογόνου σε αντίθεση με τα κλασικά τηγμένα άλατα που σχηματίζονται μόνο μέσω ιοντικών δεσμών. [6],[7]

Με άλλα λόγια, ασθενείς αλληλεπιδράσεις οργανώνουν τις δομές των ΙΥ, που είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ αλληλεπιδράσεις φορτίων προκαλούν τη δομή των κλασσικών αλάτων.

1.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η πρώτη ένωση που ανταποκρίνεται σε αυτό που σήμερα ορίζεται ως ΙΥ εμφανίζεται στα μέσα του 19ου αιώνα σε αντιδράσεις Friedel–Crafts ως χωριστή υγρή φάση που χαρακτηρίστηκε «κόκκινο έλαιο» (red oil). Η ταυτοποίηση της ένωσης αυτής ως ΙΥ έγινε, φυσικά, πολλά χρόνια αργότερα με τη χρησιμοποίηση τεχνικών πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

Η ιστορία των ΙΥ, όμως, άρχισε να αναπτύσσεται το 1914 όταν έγινε η πρώτη αναφορά τηγμένου άλατος σε θερμοκρασία δωματίου από τον Paul Walden.[8] Ο Walden περιέγραψε τις φυσικές ιδιότητες του νιτρικού αιθυλαμμωνίου ($[C_2H_5NH_3^+][NO_3^-]$), το οποίο έχει σημείο τήξης 12°C και προέκυψε από την εξουδετέρωση της αιθυλαμίνης με πυκνό νιτρικό οξύ. Αργότερα, οι Hurley και Weir ανέφεραν ότι τέτοιου είδους τηγμένα άλατα μπορούσαν να παρασκευασθούν με ανάμιξη και θέρμανση 1-αιθυλοπυριδινίου-χλωριδίου και χλωριούχου αργιλίου.[9] Στη δεκαετία του 1970 και του 1980, οι Osteryoung και Hussey διεξήγαγαν εκτεταμένες έρευνες πάνω στα ΙΥ βασισμένα σε $AlCl_3$, τα οποία και χαρακτηρίζονται ως η

πρώτη γενιά ΙΥ, και τότε γράφτηκε από τον Hussey και η πρώτη ολοκληρωμένη εργασία πάνω στα «τηγμένα άλατα» με σημείο τήξης κοντά στη θερμοκρασία δωματίου.[10],[11],[12]

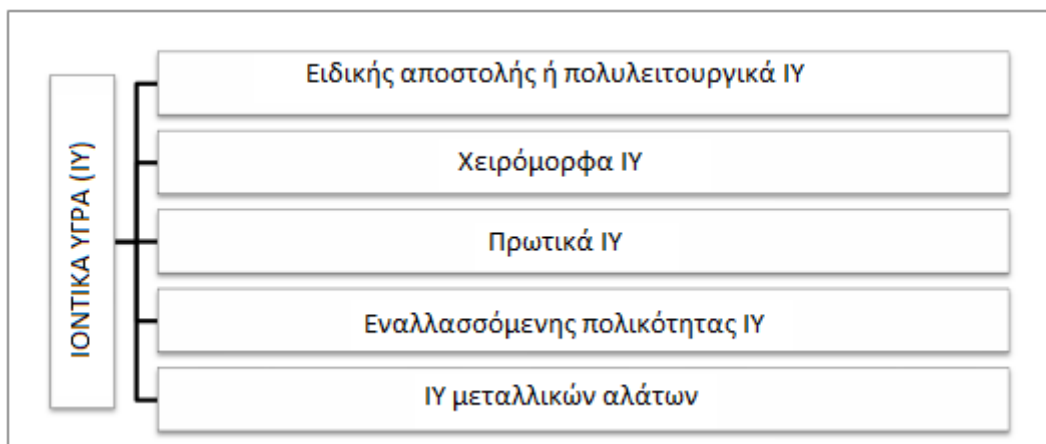
Η υγροσκοπική φύση των ΙΥ πρώτης γενιάς καθυστέρησε την πρόοδο στη χρήση τους σε πολλές εφαρμογές, δεδομένου ότι έπρεπε να παρασκευασθούν και να χρησιμοποιηθούν υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου. Χαρακτηριστικό της ομάδας των συστημάτων με τριχλωριούχο αργίλιο είναι ότι, ανάλογα με το γραμμομοριακό κλάσμα του τριχλωριούχου αργιλίου, το ιοντικό υγρό είναι όξινου χαρακτήρα για $X(\text{AlCl}_3) > 0.51$, βασικού χαρακτήρα για $X(\text{AlCl}_3) < 0.5$ ή ουδέτερο για $X(\text{AlCl}_3) = 0.5$ (κατά τον ορισμό της οξύτητας και της βασικότητας κατά Franklin και κάποιες φορές κατά Lewis). Όπως αναφέρθηκε, τα ιοντικά υγρά πρώτης γενιάς είχαν το μειονέκτημα της ευαισθησίας στην υγρασία, δηλαδή αντιδρούσαν 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. Έτσι μόνο όταν πραγματοποιήθηκε η σύνθεση «σταθερών» σε νερό και αέρα ΙΥ, τα οποία θεωρούνται η δεύτερη γενιά ιοντικών υγρών, αναπτύχθηκε περαιτέρω ενδιαφέρον για τη χρήση τους σε διάφορους τομείς.[13],[14]

Το 1992, λοιπόν, οι Wilkes και Zaworotko κατέγραψαν το πρώτο ΙΥ σταθερό στον αέρα και την υγρασία, με βάση το κατιόν 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο και ανιόν είτε το BF_4^- είτε το PF_6^- . Σε αντίθεση με τα ΙΥ της προηγούμενης γενιάς, αυτά τα ΙΥ μπορούν να παρασκευαστούν και να αποθηκεύονται με ασφάλεια έξω από αδρανή ατμόσφαιρα. Παρά το γεγονός ότι τα ιοντικά αυτά υγρά είναι γενικά μη ευαίσθητα στο νερό, η μεγάλης διάρκειας έκθεσή τους σε υγρασία μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, για αυτό και η έρευνα συνεχίστηκε με την χρήση πιο υδροφοβικών ανιόντων ενώ στα επόμενα χρόνια το ενδιαφέρον στράφηκε σε νέες τάξεις κατιόντων με βάση το φωσφόνιο και το πυρολιδίνιο.[15]

1.3. ΤΥΠΟΙ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

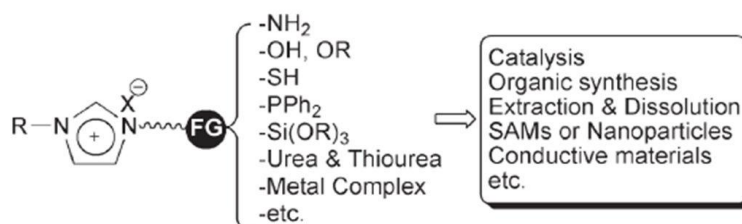
Ο διαχωρισμός των ΙΥ σε κατηγορίες μπορεί να γίνει με βάση διάφορους παράγοντες. Για παράδειγμα, με βάση την αναμειξιμότητα τους με το νερό, η οποία οφείλεται κυρίως στην φύση του ανιόντος, χωρίζονται σε *υδροφοβικά* και *υδροφιλικά*. Στην Εικόνα 1.2

παρουσιάζεται ένας συνήθης διαχωρισμός τους σε κατηγορίες οι οποίες εξετάζονται στη συνέχεια.



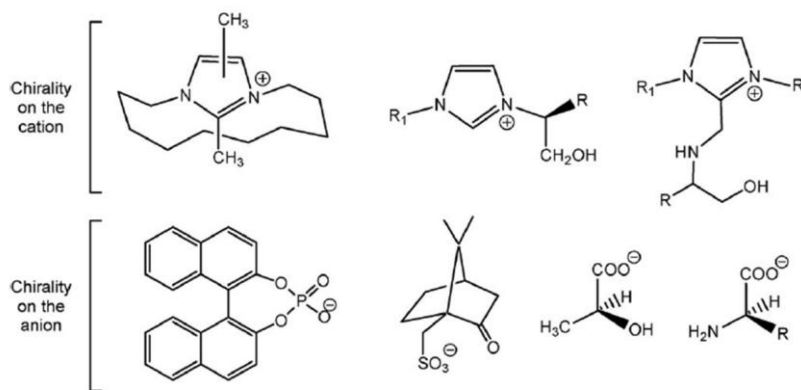
Εικόνα 1.2 : Συνήθης διαχωρισμός των ΙΥ σε κατηγορίες

Μια πολύ σημαντική κατηγορία ΙΥ είναι τα *ειδικής αποστολής* (task-specific) ή *πολυλειτουργικά* (multifunctional) ιοντικά υγρά τα οποία σχεδιάζονται έτσι ώστε να κατέχουν συγκεκριμένες ιδιότητες. Πολλά από αυτά σχηματίζονται με προσαρμογή ειδικών λειτουργικών ομάδων στο κατιόν (ειδικά στο ιμιδαζόλιο Εικόνα 1.3) οι οποίες μπορεί να δρουν 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.[16]



Εικόνα 1.3 : Ειδικά διαμορφωμένα άλατα ιμιδαζολίου για πολυλειτουργικά ΙΥ

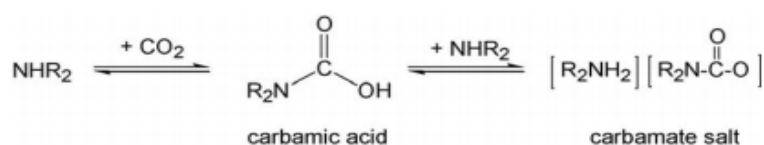
Μια ειδική υποκατηγορία των ΙΥ ειδικής αποστολής είναι τα *χειρόμορφα* ιοντικά υγρά, το χειρόμορφο κέντρο των οποίων μπορεί να βρίσκεται στο κατιονικό ή ανιονικό τμήμα του ιοντικού ή και στα δύο (Εικόνα 1.4). Στις εφαρμογές αυτών συγκαταλέγονται η ασύμμετρη κατάλυση καθώς και φασματοσκοπικές και χρωματογραφικές εφαρμογές. [17]



Εικόνα 1.4 : Παραδείγματα χειρόμορφων IY

Άλλη ομάδα IY είναι τα *πρωτικά ιοντικά υγρά* (ή IY κατά Bronsted ή Lewis), τα οποία χρησιμοποιούνται ως όξινοι καταλύτες και διαλύτες. Η βασική τους διαφορά με τα υπόλοιπα ιοντικά υγρά είναι η παρουσία ενός εύκολα ανταλλάξιμου υδρογόνου. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μια άνθηση ενδιαφέροντος για αυτή την κατηγορία κυρίως λόγω των καλών προοπτικών που εμφανίζει η χρήση των πρωτικών ιοντικών υγρών ως δότες ηλεκτρονίων στη χημεία καυσίμων και πετρελαίου. Κάποια από αυτά έχουν χαμηλά σημεία τήξης και υψηλή αγωγιμότητα. Σχηματίζονται με απευθείας μεταφορά πρωτονίων από ένα οξύ κατά Bronsted σε μια βάση. [18]

Τα *εναλλασσόμενης πολικότητας (SPS) ιοντικά υγρά* ισορροπούν μεταξύ υψηλής και χαμηλής πολικότητας ανάλογα με την περίπτωση. Αυτού του τύπου τα ιοντικά υγρά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα όταν χρειάζονται διαφορετικές πολικότητες σε ξεχωριστά στάδια της διεργασίας. Πρόσφατα, δευτεροταγείς αμίνες χρησιμοποιούνται για την δημιουργία SPS με δυνατότητα αντιστρέψιμης μετατροπής της πολικότητας τους όταν εκτεθούν σε CO₂ (Σχήμα 1.1). [19]



Σχήμα 1.1 : Αντίδραση ιοντικών υγρών εναλλασσόμενης πολικότητας

Τα *ιοντικά υγρά μεταλλικών αλάτων* συμπεριφέρονται ως ισχυρά οξέα, δεν επηρεάζονται από τον αέρα και την υγρασία αλλά είναι αρκετά ιξώδη. Η εισαγωγή

μεταλλικών ιόντων ακινητοποιεί τους καταλύτες και παρότι λιγότερο μελετημένα θεωρούνται υποσχόμενα για παρασκευή νανοϋλικών και για εφαρμογές στην ηλεκτροχημεία.[20]

Αν προχωρήσουμε λίγο πέρα από την κατηγοριοποίηση της Εικόνας 1.2 θα συναντήσουμε και άλλους τύπους ΙΥ όπως τα *βαθέως ευτηκτικά τήγματα*(DES) τα οποία μπορούν να σχηματιστούν από διάφορα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα σε συνδυασμό με καρβοξυλικά οξέα. Τα μίγματα αυτά συμπεριφέρονται ως διαλύτες και προκύπτουν από μηχανική ανάμειξη δύο διαφορετικών συστατικών χωρίς παραπροϊόντα και με μεγάλη απόδοση. Οι φυσικές τους ιδιότητες επηρεάζονται σημαντικά από τη δομή του καρβοξυλικού οξέος, αλλά η φάση των μιγμάτων μπορεί να μοντελοποιηθεί απλά λαμβάνοντας υπόψη το γραμμομοριακό κλάσμα του καρβοξυλικού οξέος στο μίγμα.[21]

Τα *πολυμερικά ιοντικά υγρά*, τέλος, αναφέρονται σε έναν ειδικό τύπο πολυμερών ηλεκτρολύτων οι οποίοι φέρουν κάποιο ιοντικό υγρό σε κάθε μία από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες τους. Έτσι, τα κατιονικά και ανιονικά κέντρα περιορίζονται στις επαναλαμβανόμενες μονάδες της αλυσίδας του πολυμερούς. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ τα ενσωματωμένα ΙΥ βρίσκονται σε υγρή φάση κοντά σε θερμοκρασία δωματίου, τα αντίστοιχα πολυμερή ιοντικά υγρά που τα περιέχουν είναι, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, στερεά. Παρά ταύτα, παρουσιάζουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αρκετά χαμηλότερη σε σύγκριση με τους συνηθισμένους στερεούς πολύ-ηλεκτρολύτες. [22]

1.4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Όπως αναφέρθηκε, τα ΙΥ αποτελούνται από ένα ογκώδες οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν. Δεδομένου ότι ο αριθμός των κατιόντων και ανιόντων που μπορούν να συνδυασθούν είναι εξαιρετικά μεγάλος, δεν υπάρχει κάποιο διακριτό όριο στον αριθμό των ΙΥ που μπορούν να προκύψουν. Το γεγονός αυτό καθιστά δύσκολο να κατηγοριοποιηθούν οι ιδιότητές τους και τα χαρακτηριστικά τους.

Ο σχεδιασμός των ιδιοτήτων των ΙΥ (designer solvents) μέσω επιλογής της ιοντικής τους σύστασης αποτελεί μία δυνατότητα που δεν ισχύει για καμία άλλη κατηγορία μοριακών διαλυτών και συνεπώς ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα της κατηγορίας αυτών των μη συμβατικών μέσων. Ο τρόπος με τον οποίο η διαφοροποίηση των ιόντων επιδρά στις

ιδιότητες κάθε ιοντικού υγρού αποτελεί αντικείμενο συνεχούς έρευνας, παρακάτω ωστόσο αναφέρονται κάποιες από τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες.

- ❖ *Σημείο Τήξης:* Τα ΙΥ έχουν ορισθεί ως άλατα με σημείο τήξης κάτω από 100°C. Το σημείο τήξης τους εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των ιόντων που τα αποτελούν. Έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση στο μέγεθος του ανιόντος οδηγεί σε μείωση του σημείου τήξης, ενώ το ίδιο συμβαίνει και με την παρουσία μεγάλων, ασύμμετρων κατιόντων.[23],[24]
- ❖ *Πυκνότητα:* Τα ΙΥ έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τους οργανικούς διαλύτες ή το νερό, με τιμές από 1 μέχρι 1,6 gcm⁻³, ενώ η πυκνότητα τους μειώνεται με αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας στο κατιόν.[25]
- ❖ *Ιξώδες:* Το ιξώδες των ΙΥ είναι συνήθως μεγαλύτερο από εκείνο των κοινών μοριακών διαλυτών και κυμαίνεται σε θερμοκρασία δωματίου από 10 mPa s έως και 500 mPa s. Σε γενικές γραμμές, όλα τα ΙΥ δείχνουν μια σημαντική ελάττωση του ιξώδους με την αύξηση της θερμοκρασίας.[26]
- ❖ *Αγωγιμότητα:* Με βάση το γεγονός ότι τα ΙΥ αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα, θα περίμενε κανείς ότι θα είχαν και υψηλή αγωγιμότητα. Δεδομένου όμως ότι η αγωγιμότητα ενός διαλύματος δεν εξαρτάται μόνο από το φορτίο του μέσου άλλα και από την κινητικότητα αυτού, κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει πάντα. Τα μεγάλα ασύμμετρα ιόντα κάποιων ΙΥ έχουν χαμηλή κινητικότητα, κάτι που οδηγεί σε χαμηλότερες αγωγιμότητες. Το εύρος της αγωγιμότητας εκτείνεται συνήθως από 0,1 σε 20 mS cm⁻¹, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι τα ιμιδαζολικής βάσης ΙΥ έχουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τα αμμωνιακής βάσης.[27]
- ❖ *Ηλεκτροχημικό παράθυρο:* Αυτή η τιμή καθορίζει την ηλεκτροχημική σταθερότητα των διαλυτών. Το εύρος του για τα ΙΥ είναι 4,1-5 V, το οποίο είναι ίσο ή ελαφρώς μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των συμβατικών οργανικών διαλυτών, αλλά σημαντικά μεγαλύτερο από των υδατικών ηλεκτρολυτών. Το μεγάλο αυτό εύρος, έχει ανοίξει τον δρόμο για την ηλεκροαπόθεση μετάλλων και ημιαγωγών σε θερμοκρασία δωματίου, κάτι που μέχρι πρότινος γινόταν μόνο με υγρά άλατα υψηλής θερμοκρασίας.[26]
- ❖ *Θερμική σταθερότητα:* Μπορεί να είναι θερμικά σταθερά σε θερμοκρασίες μέχρι και 450°C. Ωστόσο σύμφωνα με έρευνες τόσο υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να μην επηρεάσουν το ΙΥ μόνο βραχυπρόθεσμα, ενώ η μακρά έκθεση σε αυτές οδηγεί αναπόφευκτα σε αποσύνθεση. Το όριο αυτό όμως είναι τόσο υψηλό που τους επιτρέπει να χρησιμοποιηθούν σε διεργασίες που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες.[24]
- ❖ *Τάση ατμών:* Μία ενδιαφέρουσα ιδιότητα των ΙΥ, που ενισχύει τον χαρακτηρισμό τους ως

πράσινους διαλύτες, είναι η αμελητέα τάση ατμών τους. Η ιδιότητα τους αυτή μπορεί να εξηγηθεί μερικώς από την ιοντική τους φύση που τα διαφοροποιεί από τους μοριακούς διαλύτες. Η μη πτητικότητα των ΙΥ επιτρέπει την εφαρμογή τους σε συστήματα με υπερκρίσιμα ρευστά, οδηγώντας σε διαδικασίες που συνδυάζουν δύο περιβαλλοντικά φιλικά μέσα.[28]

- ❖ *Μη ευφλεκτότητα:* Η μη πτητικότητα, που αναφέρθηκε, συνεπάγεται μη ευφλεκτότητα σε ατμοσφαιρικές και υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, τα ΙΥ καίγονται και μάλιστα συμπεριφέρονται ως καύσιμα με εξαιρετικό ενεργειακό περιεχόμενο και μπορούν να αντικαταστήσουν την υδραζίνη και τα παράγωγά της.[29]
- ❖ *Διαλυτότητα και διάλυση:* Τα ΙΥ, ως ιοντικές ενώσεις, θεωρούνται πολικοί διαλύτες, ο βαθμός όμως της πολικότητας μπορεί να σχεδιαστεί σε μεγάλο βαθμό, με την κατάλληλη επιλογή των ιόντων. Η δυνατότητα ανάμιξης με το νερό μπορεί να ποικίλει από την πλήρη δυνατότητα ανάμιξης για να καταλήξει σχεδόν τελείως αδιάλυτο με την αλλαγή του ανιόντος. Ομοίως, η λιποφιλικότητα τους τροποποιείται ανάλογα με το βαθμό υποκατάστασης του κατιόντος.[30]
- ❖ *Πολικότητα:* Η πολικότητα αποτελεί την ιδιότητα εκείνη η οποία χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τη συμπεριφορά διαλύτη-διαλυμένης ουσίας. Διάφορες τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της πολικότητας των ιοντικών υγρών όπως χρωματογραφικές μέθοδοι, φάσματα απορρόφησης, φάσματα φθορισμού, μετρήσεις του δείκτη διάθλασης κ.α.[23]
- ❖ *Επιφανειακή τάση:* Λίγα μόνο δεδομένα υπάρχουν για την επιφανειακή τάση των ΙΥ, ενώ τα μέχρι τώρα δεδομένα δείχνουν ότι αυτή δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία νερού. Όσο η ανθρακική αλυσίδα του ΙΥ μεγαλώνει, τόσο η επιφανειακή του τάση μειώνεται.[30]
- ❖ *Τοξικότητα:* Με τη βιομηχανική εφαρμογή των ενώσεων αυτών, ποσότητες τους διαφεύγουν στο υδάτινο περιβάλλον όπου θα μπορούσαν δυνητικά να αποτελέσουν πηγή μόλυνσης για αυτό και η τοξικότητα τους αποτελεί τομέα εντατικής έρευνας.[31]
- ❖ *Βιοαποικοδομησιμότητα:* Ο έλεγχος της βιοαποικοδομησιμότητας των ΙΥ μπορεί να αποτελέσει και ένα προκαταρκτικό στοιχείο σχετικά με την τοξικότητα τους μια και η αδυναμία βιοαποικοδόμησης μπορεί να οφείλεται και στην τοξική τους επίδραση στους μικροοργανισμούς.[32]

Οι δύο τελευταίες ιδιότητες εξετάζονται εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο.

1.5. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

1.5.1 Σύνθεση

Γενικά υπάρχουν πολλές μέθοδοι παρασκευής ΙΥ και η επιλογή της πιο κατάλληλης εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του επιθυμητού ιοντικού υγρού. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι.

✓ *Μετάθεση:* Πολλά ΙΥ παρασκευάζονται μέσω μιας αντίδρασης μετάθεσης ανιόντων μεταξύ ενός αλογονιδίου ή παρόμοιου άλατος και του επιθυμητού κατιόντος

✓ *Σύνθεση απουσία αλογόνου:* Η μεταθετική ανταλλαγή ανιόντων συχνά παράγει αλογονωμένα παραπροϊόντα (MX), τα οποία είναι δύσκολο να διαχωριστούν. Οι φυσικές ιδιότητες των ΙΥ μπορεί να αλλάξουν δραστικά με την παρουσία των αλογονιδίων, που μπορεί ακόμη και να οδηγήσουν σε δηλητηρίαση καταλυτών και απενεργοποίηση τους. Για παράδειγμα τα ιμιδαζόλια μπορούν να παραχθούν με χρήση N-ετεροκυκλικού καρβενίου (NHC) ως ενδιάμεσο.

✓ *Μεταφορά πρωτονίου:* Τα πρωτικά ιοντικά υγρά σχηματίζονται με αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου από ένα οξύ κατά Bronsted σε μία βάση κατά Bronsted. Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται με στοιχειομετρική αναλογία ενώ δεν σχηματίζονται παραπροϊόντα. Στις περιπτώσεις αυτές μπορεί να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου μεταξύ οξέος – βάσης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι με τις κλασσικές μεθόδους θέρμανσης και το σύστημα αναρροής, η διάρκεια της αντίδρασης είναι αρκετά μεγάλη ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη και η περίσσεια ενός από τα δύο αντιδρώντα. Η χρήση λιγότερο συμβατικών μεθόδων όπως τα μικροκύματα μπορεί να μειώσει το χρόνο της αντίδρασης και να οδηγήσει σε καθαρότερα προϊόντα.

1.5.2 Καθαρισμός

Η έλλειψη σημαντικής τάσης ατμών εμποδίζει τον καθαρισμό των ΙΥ με απόσταξη, όμως επιτρέπει σε πτητικές ακαθαρσίες να απομακρυνθούν με αυτή. Γενικά, είναι προτιμότερο να απομακρύνονται οι ακαθαρσίες από τα αρχικά αντιδρώντα και να χρησιμοποιούνται μέθοδοι σύνθεσης με μικρό ποσοστό παραπροϊόντων.

Μια πιθανή μέθοδος απομάκρυνσης ακαθαρσιών που προκαλούν χρωματισμό του ΙΥ είναι η ανάδευση με χρήση ενεργού άνθρακα και στη συνέχεια η διέλευση του ΙΥ από στήλη ουδέτερης ή όξινης αλούμινας. Πλύση με νερό που ακολουθείται από ξήρανση υπό κενό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των μη αναμίξιμων με το νερό ΙΥ ενώ για τα αναμίξιμα με το νερό έχει χρησιμοποιηθεί και η μέθοδος διήθησης μέσω silica gel ακολουθούμενη από έκπλυση με υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου.[33]

Η απομάκρυνση κοινών διαλυτών γίνεται σχετικά εύκολα με θέρμανση σε υψηλό κενό, ενώ για την απομάκρυνση του νερού προτείνεται η θέρμανση με ανάδευση για δύο ή περισσότερες ώρες. Τέλος η ανακρυστάλλωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη καθαρισμού εξαιρετικής ποιότητας.[34]

1.6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

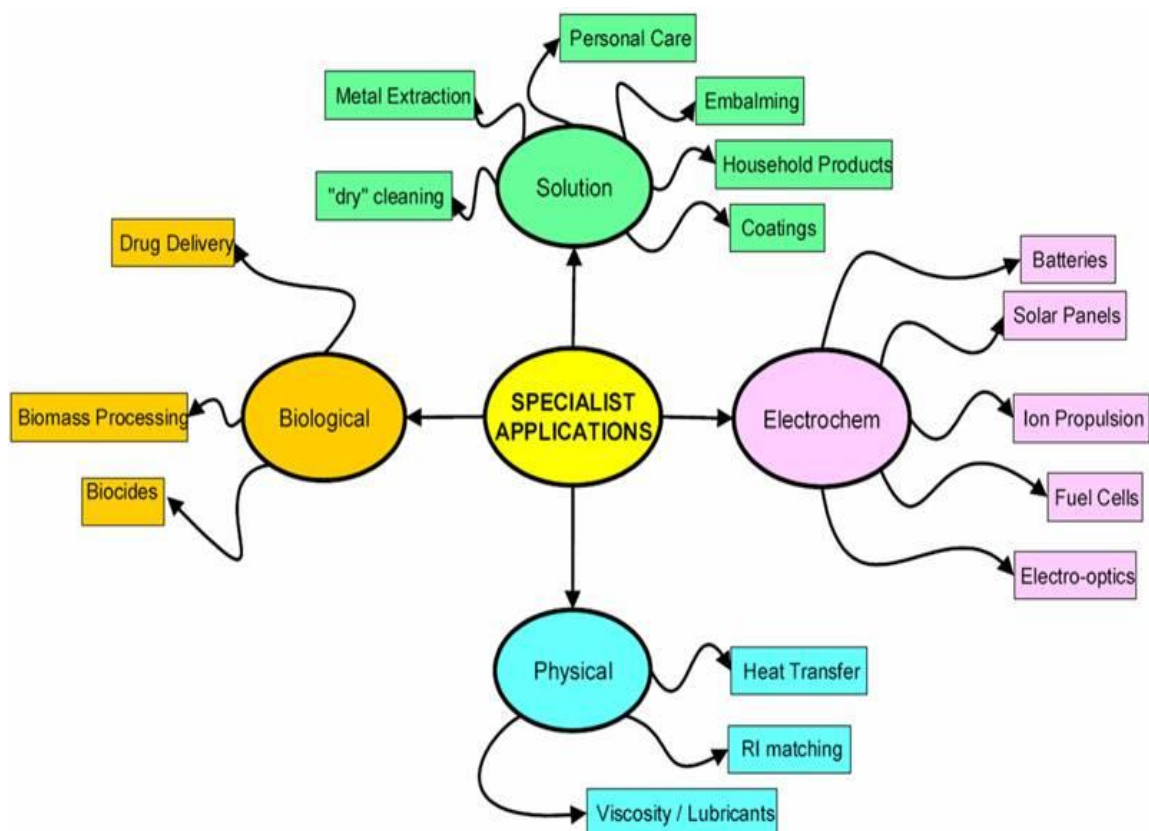
Υπάρχουν κυριολεκτικά εκατομμύρια διαφορετικές δομές που μπορεί να σχηματισθούν με το συνδυασμό διαφορετικών κατιόντων και ανιόντων και ο αριθμός των πιθανών συνδυασμών μπορεί να φτάσει τους 10^{18} . Αυτός ο τεράστιος αριθμός των πιθανών ΙΥ επιτρέπει με βάση τα ξεχωριστά φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά να επιλέγονται και να σχεδιάζονται τα κατάλληλα ΙΥ για συγκεκριμένους σκοπούς.

Με βάση τις προαναφερόμενες ιδιότητες των ΙΥ τα πλεονεκτήματα της χρήσης των μέσων αυτών συνοψίζονται στα εξής σημεία[35]:

- ✓ Το μεγάλο εύρος ρευστότητάς παρέχει πρωτοφανείς δυνατότητες κινητικού ελέγχου.
- ✓ Η αμελητέα τάση ατμών τα καθιστά «πράσινους» υποκαταστάτες των οργανικών πτητικών συστατικών στη χημική βιομηχανία.
- ✓ Η υψηλή θερμική τους σταθερότητα επιτρέπει τη χρήση τους για την πραγματοποίηση αντιδράσεων σε υψηλές θερμοκρασίες.

- ✓ Έχουν την ικανότητα να διαλυτοποιούν ποικίλα οργανικά, ανόργανα, οργανομεταλλικά και πολυμερή συστατικά.
- ✓ Η ικανότητα τους να διαλυτοποιούν αέρια όπως H_2 , CO , O_2 και CO_2 , επιτρέπει τη χρήση τους σε αντιδράσεις που εμπεριέχουν αέρια υποστρώματα.
- ✓ Η υψηλή χημική τους σταθερότητα επιτρέπει την αποθήκευσή τους για μεγάλα χρονικά διαστήματα.
- ✓ Η ιοντική τους φύση επιτρέπει την προσαρμογή και σχεδιασμό των ιδιοτήτων τους μέσω κατάλληλης επιλογής των ιοντικών ειδών που τα αποτελούν.

Τα ΙΥ βρίσκουν εφαρμογή κυρίως ως «πράσινοι» διαλύτες σε χημικές αντιδράσεις, όπου συχνά εμφανίζουν και καταλυτική δράση. Σημαντική είναι και η χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές όπως διαλύτες σε διεργασίες απομάκρυνσης μεταλλικών ιόντων, αποθείωσης καυσίμων και ελαχιστοποίησης εκπομπών CO_2 και SO_2 . Άλλες καινοτόμες χρήσεις τους σε βιομηχανική κλίμακα είναι στο διαχωρισμό αζεοτροπικών μιγμάτων, ως λιπαντικά, ηλεκτρολύτες κ.α. Στο Σχήμα 1.2 φαίνονται σε τίτλους κάποιες από τις εφαρμογές των ΙΥ που θα περιγραφούν.



Σχήμα 1.2 : Πιθανές εφαρμογές ΙΥ

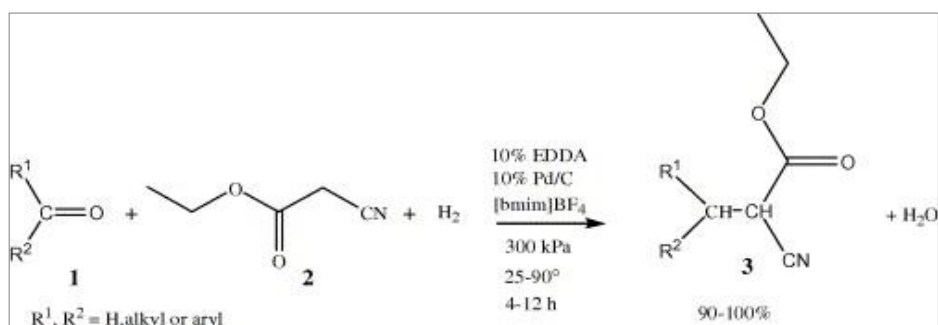
1.6.1 Εφαρμογές στην οργανική σύνθεση:

Όταν ξεκίνησε η έρευνα για τη χρήση των ΙΥ ως διαλυτών σε αντιδράσεις, τα πιο συνήθη ΙΥ που κίνησαν το ενδιαφέρον των ερευνητών ήταν τα χλωροαργιλικά. Η ισχυρή διαλυτική ικανότητα τους ήταν ένα πλεονέκτημα, αλλά η ευαισθησία τους στην υγρασία και σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις με ορισμένες συχνά εμφανιζόμενες λειτουργικές ομάδες περιόρισε την έκταση των αντιδράσεων σε αυτά τα μέσα.

Με την ανακάλυψη των σταθερών στο νερό ΙΥ, το εύρος και το πεδίο των αναπτυσσόμενων σε αυτά αντιδράσεων αυξήθηκε και περιλαμβάνει σήμερα την πλειονότητα των γνωστών οργανικών αντιδράσεων. Αν αναλογιστεί κανείς την ποικιλία των δομών και των ιδιοτήτων αυτής της κατηγορίας διαλυτών γίνεται εμφανές ότι τα πλεονεκτήματα της χρήσης τους είναι πολλά. Για παράδειγμα, η δυνατότητα προσαρμογής της διαλυτότητας με διαφορετικούς συνδυασμούς κατιόντων/ανιόντων επιτρέπει την συστηματική βελτιστοποίηση διαφασικών αντιδράσεων όσον αφορά την εκλεκτικότητα του προϊόντος. Στη συνέχεια, θα γίνει μια αναφορά των πιο συχνά εφαρμοζόμενων αντιδράσεων σε ΙΥ.

Συμπύκνωση Knoevenagel:

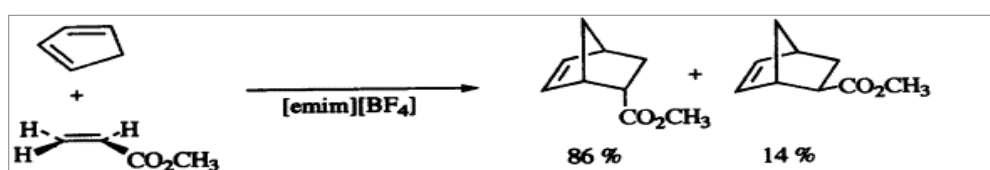
Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης Knoevenagel συγκαταλέγονται στις συνηθέστερες αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό δεσμών άνθρακα-άνθρακα μεταξύ καρβονυλίου και ενώσεων ενεργού μεθυλενίου και καταλύονται κυρίως από την παρουσία μιας βάσης. Πιο συγκεκριμένα οι αντιδράσεις αυτές γίνονται παρουσία αμίνης, αμμωνιακών αλάτων ή καταλυτών με όξινα και βασικά τμήματα και έτσι είναι πλήρως εξαρτώμενη από το διαλύτη, ενώ παρουσιάζουν και μεγάλα ποσοστά παραπροϊόντων. Η χρήση πρωτικών ΙΥ ως διαλύτες και καταλύτες για την αντίδραση αυτή έχει αποδειχθεί πολύ ελπιδοφόρα με σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους. [36]



Σχήμα 1.3 : Αντίδραση Knoevenagel

Αντίδραση Diels – Alder:

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η αντίδραση του κυκλοπενταδιενίου με ακρυλικό μεθύλιο ή μεθύλο-βίνυλο-κετόνη στο IY [EtNH₃][NO₃] περιγράφεται ως η πρώτη χρήση πρωτικού ιοντικού υγρού σε αντίδραση οργανικής σύνθεσης. Παρά το γεγονός πως ο ρυθμός της εν λόγω αντίδρασης και η εκλεκτικότητα ήταν χαμηλότερα συγκριτικά με την ίδια αντίδραση στο νερό, το θετικό ήταν πως απέδειξε ότι οι αντιδράσεις αυτού του τύπου ήταν εφικτές σε πρωτικά ιοντικά υγρά. Μετέπειτα εφαρμογές τέτοιων αντιδράσεων σε πρωτικά ιμιδαζολικά IY εμφάνισαν πολύ καλά αποτελέσματα τόσο αποδόσεων(90 – 97%) όσο και εκλεκτικότητας μεταξύ των ενδο – εξω προϊόντων(5.2 – 6).[37]



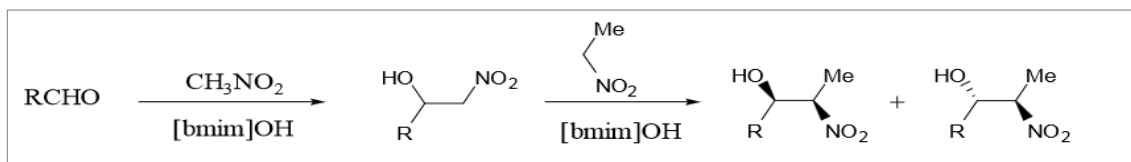
Σχήμα 1.4 : Αντίδραση Diels - Alder

Αλκυλίωση:

Η πρώτη προσπάθεια αντίδρασης αλκυλίωσης σε IY έγινε με χρήση ιμιδαζολικών απρωτικών IY που περιείχαν το ανιόν HSO₄⁻ και αν και οι αρχικές αποδόσεις τους ήταν αρκετά χαμηλές, κυμαίνονταν μεταξύ 4 – 68%, έδωσαν το έναυσμα για περαιτέρω μελέτη. Η αντίδραση πραγματοποιούταν με χρήση διπολικού απρωτικού διαλύτη (π.χ DMF) και άρα η χρήση των IY αντί αυτού της προσδίδει έναν πιο πράσινο χαρακτήρα.[38]

Αντίδραση Henry:

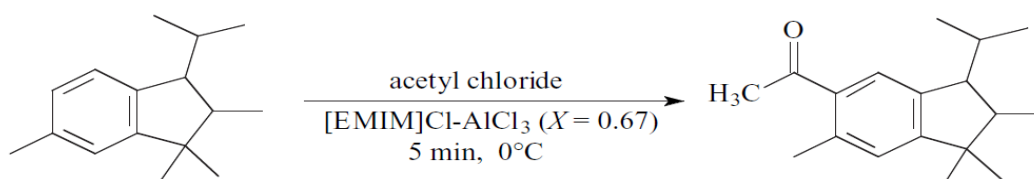
Με την αντίδραση Henry σχηματίζονται δεσμοί άνθρακα – άνθρακα μεταξύ νιτροαλκανίων και καρβονυλικών ενώσεων για την παραγωγή 2 – νιτροαλκοολών. Εξαιτίας της ευελιξίας της νιτρομάδας η αντίδραση Henry δίνει πολύ χρήσιμες δομές. Για τη διεξαγωγή της χρειάζεται κανονικά έναν βασικό καταλύτη, με τις ενώσεις γουανιδίνης να παρουσιάζουν πολύ καλή καταλυτική δράση. Με βάση αυτό έχουν γίνει αρκετά πειράματα πραγματοποίησης της με χρήση κατάλληλα σχεδιασμένων IY, όπως το 1,1,3,3-tetramethyl guanidine, και αποδόσεις έως και 73%.[39]



Σχήμα 1.5 : Αντίδραση Henry

Αντίδραση Friedel-Crafts

Οι ακυλιώσεις αυτού του τύπου έχουν ιδιαίτερη βιομηχανική σημασία και συνήθως σχετίζονται με μαζική κατανάλωση χλωριούχου τρισθενούς αργιλίου. Καταλύονται από ισχυρά οξέα. Επειδή τα προϊόντα των αντιδράσεων είναι συνήθως πιο δραστικά από τα αρχικά αντιδρώντα εμφανίζονται αρκετά προβλήματα κατά τη διεξαγωγή τους. Οι εκλεκτικότητες και οι ρυθμοί αυτών των αντιδράσεων σε ιοντικά υγρά είναι συγκρίσιμες με τις καλύτερες τιμές που αποδίδονται από τις παραδοσιακές ακυλιώσεις.[40]



Σχήμα 1.6 : Αντίδραση Friedel – Crafts

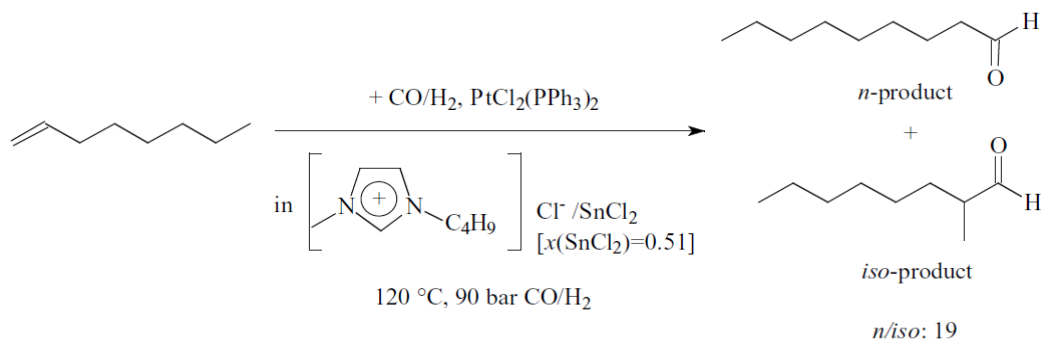
Υδρογόνωση:

Σε γενικές γραμμές, οι αντιδράσεις υδρογόνωσης σε ΙΥ παρουσιάζουν πολύ καλά αποτελέσματα αποδόσεων, επιτάχυνση της αντίδρασης έως και πέντε φορές και επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη χωρίς σημαντική φθορά. Από τη μία υπάρχουν πολλά ΙΥ ικανά να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες και από την άλλη η διαλυτότητα των αλκενίων αλλά και η διαθεσιμότητα του υδρογόνου σε αυτά φαίνεται να είναι αρκετά για την επίτευξη επαρκών αποδόσεων.[41]

Υδροφορμυλίωση:

Στην αντίδραση αυτή, η διφασική κατάλυση είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος με αποτελεσματικό διαχωρισμό του καταλύτη και επαναχρησιμοποίηση αυτού. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των Rh-καταλυόμενων αντιδράσεων υδροφορμυλίωσης το νερό χρησιμοποιείται ως φάση του καταλύτη. Δυστυχώς, αυτή η διαδικασία περιορίζεται σε

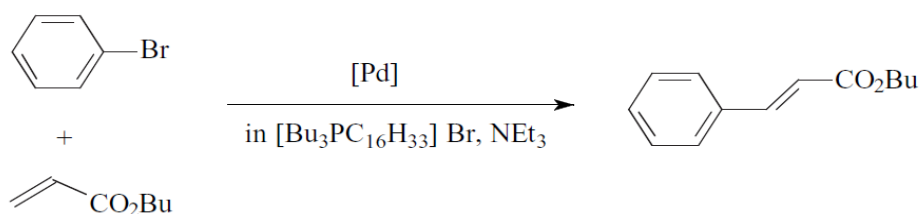
ολεφίνες C₂-C₅, λόγω της χαμηλής διαλυτότητας στο νερό των ανώτερων ολεφινών. Παρόλα αυτά, η υδροφορμυλίωση πολλών ανώτερων ολεφινών έχει μεγάλο εμπορικό ενδιαφέρον. Έτσι, η χρήση συστημάτων IY με καταλύτη λευκόχρυσο δίνει την δυνατότητα πραγματοποίησης της αντίδρασης και σε ολεφίνες με μεγαλύτερο αριθμό ανθράκων, όπως το 1-οκτένιο.[42],[43]



Σχήμα 1.7 : Υδροφορμυλίωση

Αντίδραση Heck:

Αυτές οι αντιδράσεις έρχονται αντιμέτωπες σε πολλές περιπτώσεις με την αστάθεια των χρησιμοποιούμενων καταλυτών Pd, με αποτέλεσμα υψηλή κατανάλωση καταλύτη και δύσκολη επεξεργασία. Η χρήση IY ως μέσων για την καταλυόμενη από παλλάδιο αντίδραση Heck περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Kaufmann το 1996. Τότε, η αντίδραση βρωμοβενζολίου με ακρυλικό βουτυλεστέρα για την παραγωγή butyl trans-cinnamate πέτυχε σε υψηλή απόδοση σε τηγμένα βρωμιούχα τετρακυλαμμώνια και τετρακυκλοφωσφόνια. Σύμφωνα με τους ερευνητές η παρουσία του IY έχει σταθεροποιητική επίδραση στον καταλύτη παλλαδίου, ο οποίος στη συνέχεια απομονώνεται με μεγάλη ευκολία, και οδηγεί σε πολύ καλές αποδόσεις.[44]



Σχήμα 1.8 : Αντίδραση Heck

Η λίστα των αντιδράσεων οργανικής σύνθεσης όπου χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό είναι πολύ μεγάλη. Εκτός από αυτές που περιγράφηκαν αναλυτικά

μπορούμε επίσης να αναφέρουμε και άλλες όπως η σύζευξη Suzuki, η εστεροποίηση, αντιδράσεις οξειδωσης, διμερισμού κ.α.

✓ Εφαρμογές σε αντιδράσεις πολυμερισμού:

Όπως αναφέρθηκε, τα IY έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε αντιδράσεις σχηματισμού δεσμών C – C αλλά και σε ολιγομερισμούς, όπως ο διμερισμός απλών ολεφινών. Στην πραγματικότητα, η πιο χρήσιμη από βιομηχανικής άποψης αντίδραση σχηματισμού δεσμών C – C είναι ο πολυμερισμός προσθήκης. Αυτός χρησιμοποιείται για να ληφθούν πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε ένα πλήθος εφαρμογών (σε επικαλύψεις, απορρυπαντικά, κόλλες, πλαστικά, κλπ). Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που μπορεί να εμφανισθούν οφείλεται στο ιξώδες του μίγματος της αντίδρασης που έχει σημαντική επίδραση στο αποτέλεσμα των αντιδράσεων πολυμερισμού. Τα IY έχουν συχνά ιξώδη πολύ υψηλότερα από εκείνα των συμβατικών οργανικών διαλυτών, δημιουργώντας έτσι δυσχερέστερες συνθήκες για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων.

Παρά την φαινομενική δυσκολία η χρήση IY έχει εξετασθεί σε αντιδράσεις πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, πολυμερισμούς Ziegler – Natta, πολυμερισμούς μετάθεσης, κατιονικούς πολυμερισμούς κ.α με θετικά αποτελέσματα. Για παράδειγμα, η εφαρμογή χλωροαργιλικών IY σαν καταλύτες και διαλύτες σε κατιονικούς πολυμερισμούς ολεφινών όχι μόνο δίνει καθαρότερα προϊόντα σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους, αλλά επιτρέπει και την ανάκτηση και την επαναχρησιμοποίηση του IY.

1.6.2 Εφαρμογές σε βιομηχανική κλίμακα:

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια συνεχώς αυξανόμενη χρήση των IY σε βιομηχανικές διεργασίες η οποία αποδίδεται στη δυνατότητα καθορισμού των ιδιοτήτων τους. Έτσι για παράδειγμα, λόγω της ρυθμιζόμενης υδροφοβικότητας και διαλυτικής ικανότητας έχουν εξετασθεί και αποδειχθεί αποτελεσματικοί διαλύτες σε παραδοσιακές μεθόδους εξόρυξης και σε διαχωρισμούς αερίων. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται μερικές από τις πιο υποσχόμενες βιομηχανικές εφαρμογές.

✓ Ρευστά μεταφοράς θερμότητας

Τα ρευστά μεταφοράς θερμότητας έχουν εφαρμογές σε διάφορα συστήματα, συμπεριλαμβανομένων των συστημάτων ψύξης και των ηλιακών συστημάτων συλλογής ενέργειας. Οι ειδικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα ρευστά μεταφοράς θερμότητας

περιλαμβάνουν το σημείο ψύξης, τη θερμική σταθερότητα, το χαμηλό κόστος, τη χαμηλή τάση ατμών, σταθερότητα κατά την αποθήκευσή κ.α. Σύμφωνα με έρευνες τα συνήθη ΙΥ (π.χ. το [EMIM][BF4]) είναι πιο θερμικά σταθερά και έχουν μεγαλύτερες τιμές θερμοχωρητικότητας από τα συνήθη χρησιμοποιούμενα ρευστά όπως αυτά που έχουν ως βάση τη γλυκόλη ή την σιλικόνη. Αν και πολλές ιδιότητες ΙΥ είναι καλύτερες πρέπει ακόμα να ελεγχθεί κόστος τους, η καθαρότητα και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις.[45],[46]

✓ Υγρά που σπάζουν αζεότροπα

Ο διαχωρισμός αζεότροπων μιγμάτων είναι μία από τις πιο δύσκολες διεργασίες απόσταξης. Αυτό το δύσκολο πρόβλημα συχνά λύνεται από τους μηχανικούς παράγοντες που συμπαρασύρουν το ένα από το συστατικά του αζεοτρόπου. Τα ΙΥ ως μη πτητικοί διαλύτες εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα συνήθη χρησιμοποιούμενα μέσα. Αρχικά τα ΙΥ είναι υψηλού σημείου ζέσεως και θερμικά σταθερές ενώσεις και έτσι προκαλούν ελάχιστη μόλυνση του αποστάγματος. Έπειτα λόγω του μεγάλου εύρους των συνδυασμών τα σχεδιασμένα για τέτοιες διεργασίες ΙΥ μπορούν να εμφανίζουν μεγάλη εκλεκτικότητα. Τέλος, η αναγέννηση τους μετά το διαχωρισμό του αζεοτρόπου μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους όπως εξάτμιση, ξήρανση, ή κρυστάλλωση. Πιο συγκεκριμένα τώρα, έχουν επιδείξει καλά αποτελέσματα σε συστήματα αιθανόλης/νερού, ακετόνης/μεθανόλης, THF/νερού, μεθυλοκυκλοεξανίου/τολουενίου κ.α. Ειδικά για το διαχωρισμό αιθανόλης νερού το [EMIM][BF4] θεωρείται εξαιρετικός παράγοντας διαχωρισμού.[47]

✓ Λιπαντικά

Η ελαιώδης μορφή των ΙΥ τα καθιστά ιδανικά για δοκιμή σε λιπαντικές εφαρμογές. Στην πραγματικότητα, τα ΙΥ έχουν τις ιδιότητες εκείνες που χρειάζεται ένα καλό λιπαντικό : χαμηλή πτητικότητα, υψηλή θερμική σταθερότητα και ρευστότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έρευνες σε δύο ΙΥ, τα [C6MIM][BF4] και [C6EtIM][BF4], έδειξαν ότι αυτά μειώνουν άριστα την τριβή και την φθορά σε επιφάνειες που βρίσκονται σε επαφή όπως χάλυβα/χάλυβα, χάλυβα/αλουμινίου, χάλυβα/χαλκού, πυριτικών επιφανειών κ.α.[48]

✓ Ηλεκτρολύτες

Αυτά τα νέα υλικά έχουν ενισχυμένη μηχανική αντοχή και βελτιωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, που τους επιτρέπει να έχουν πιθανές εφαρμογές ως τμήματα ηλεκτρονικών συσκευών. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολυμερή ηλεκτρολυτικά συστήματα, όπου διαδραματίζουν το ρόλο του μεταφορέα φορτίων. Τέλος, αρκετά πρόσφατα ερευνήθηκε και η

χρήση τους ως ηλεκτρολύτες σε συνδυασμό με ηλεκτρόδια νανοσωλήνων άνθρακα όπου παρατηρήθηκαν ευρύτερα ηλεκτροχημικά παράθυρα, αλλά και στη σύνθεση μαλακών υλικών βασισμένων σε νανοσωλήνες άνθρακα.[49],[50]

✓ Καταλύτες σε διμερισμούς αλκανίων

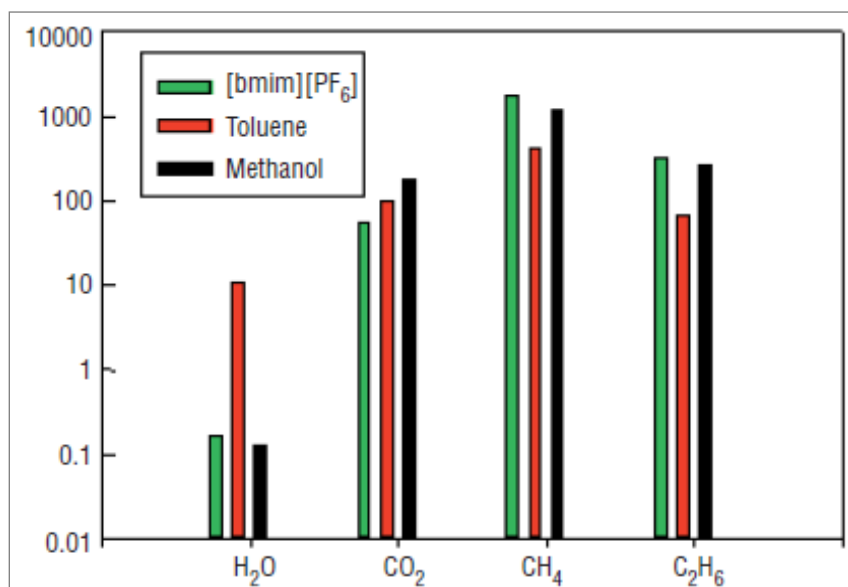
Ήδη από το 1998 το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (Institut français du pétrole, **IFP**) μέσω της θυγατρικής του εταιρίας Axens, εισήγαγε μια βιομηχανική διεργασία, την Difasol, η οποία χρησιμοποιεί IY για την παραγωγή ισοοκτενίων από βουτένιο. Τα ισοοκτένια είναι πολύ χρήσιμα στην βιομηχανία για την παραγωγή αλκοολών. Η διεργασία Difasol είναι μια συνεχής διεργασία διμερισμού βουτενίου, δύο υγρών φάσεων που πραγματοποιείται μεταξύ -15 έως 0°C. Η διεργασία αυτή πραγματοποιούταν παλαιότερα απουσία διαλύτη και παρουσία ενός κατιονικού σύμπλεγματος νικελίου (Dimersol process). Η διαφορά της τώρα είναι η διάλυση του καταλύτη σε IY η οποία οδηγεί όχι μόνο σε μεγαλύτερες αποδόσεις αλλά και σε καλύτερη εκλεκτικότητα προϊόντος. Επίσης, η Difasol οδηγεί στην παραγωγή ισοοκτανίων με κατανάλωση μικρότερης ποσότητας καταλύτη σε σύγκριση με την πρόωμη της Dimersol.[51]

✓ Διεργασία Basil

Πολλές χημικές διεργασίες παράγουν οξέα ως παραπροϊόντα και συνηθέστερα υδροχλωρικό οξύ (HCl). Σε εκείνες τις περιπτώσεις όπου το προϊόν της αντίδρασης πρέπει να προστατεύεται από αποσύνθεση ή άλλες παράπλευρες αντιδράσεις, είναι αναγκαίο το οξύ να δεσμεύεται. Συνήθως, τριτοταγείς αμίνες όπως η τριαιθυλαμίνη προστίθενται στο μίγμα τέτοιων αντιδράσεων, για να δεσμεύσουν το οξύ δημιουργώντας ένα άλας αμμωνίου. Σε πολλές περιπτώσεις, αυτό το άλας του αμμωνίου μπορεί να αφαιρεθεί μέσω μιας υδατικής εκχύλισης. Στην περίπτωση όμως μειγμάτων αντίδρασης που είναι ευαίσθητα στο νερό, η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη λόγω του σχηματισμού πυκνής αδιάλυτης πάστας. Αυτή ήταν ακριβώς η κατάσταση που αντιμετώπισε η BASF στην παραγωγή αλκοξυ-φαινυλο-φωσφωνών, των προδρόμων φωτοεκκινητών που παρασκευάζονται από την αντίδραση διχλωρο-φαινυλο-φωσφίνης με αιθανόλη. Για την λύση του προβλήματος αντί τριαιθυλαμίνης χρησιμοποιήθηκε το 1-μεθυλο-ιμιδαζόλιο ως δεσμευτής του HCl προς σχηματισμό χλωριούχου μεθυλιμιδαζολίου, με πολύ καλά αποτελέσματα. Μετά την αντίδραση, υπάρχουν δύο σαφείς υγρές φάσεις που μπορούν εύκολα να διαχωριστούν.[52]

✓ Διεργασίες διαχωρισμού αερίων

Πολλά ΙΥ είναι υγροσκοπικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση υγρασίας από μίγματα αερίων. Επιπρόσθετα, η διαλυτότητα άλλων αερίων σε ΙΥ είναι πολύ μεγάλη. Για παράδειγμα, στους 40 ° C και μόλις 50 bar πίεση, η διαλυτότητα του CO₂ στο [BMIM][PF₆] είναι περίπου 0,5(γραμμομοριακό κλάσμα). Είναι ενδιαφέρον, πως η διάλυση τόσο μεγάλων ποσοτήτων CO₂ συνοδεύεται από μια αύξηση μόνο κατά 10% σε όγκο. Επιπλέον, η διαλυτότητα κάθε αερίου μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με την επιλογή των ιόντων και των υποκαταστατών. Με βάση τις διαφορές στην διαλυτότητα των διαφόρων αερίων και ατμών, τα ΙΥ μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διεργασίες διαχωρισμού και καθαρισμού αερίων.[53]



Σχήμα 1.9 : Σύγκριση των σταθερών του Henry για το H₂O, το CO₂, το CH₄ και το C₂H₆ σε [BMIM][PF₆], τολουένιο και μεθανόλη στους 25°C.

✓ Διαλύτες σε διεργασίες καθαρισμού

Πολλά ΙΥ είναι εντυπωσιακά καλοί διαλύτες για μια μεγάλη ποικιλία πολικών και μη πολικών ενώσεων κάτι το οποίο δεν συμβαίνει με τους κοινούς διαλύτες. Για το λόγο αυτό τα ΙΥ μπορούν να λειτουργήσουν ως πολύ αποτελεσματικοί καθαριστικοί διαλύτες ιδιαίτερα για μεγάλους εξοπλισμούς ασυνεχών διεργασιών. Το μειονέκτημα είναι ότι ο διαλύτης που θα μείνει ως υπόλειμμα στην επιφάνεια είναι δύσκολο να απομακρυνθεί, δεδομένου ότι τα ΙΥ είναι μη πτητικά. Έτσι, μια δεύτερη έκπλυση, ίσως με νερό είναι αναγκαία και αυτό θα

μπορούσε να δημιουργήσει ένα υδατικό ρεύμα αποβλήτων με ΙΥ. Παρά ταύτα, μπορεί να υπάρχουν ορισμένες εφαρμογές καθαρισμού όπου χρήση ΙΥ θα είναι ελκυστική.[54]

✓ Χρωματογραφικές εφαρμογές

Στην αέρια χρωματογραφία έχει παρατηρηθεί ότι το ιξώδες και η ικανότητα διαβροχής των ιοντικών υγρών τα καθιστά ιδανικά για επιστρώσεις σταθερών φάσεων. Ειδικά τα χειρόμορφα ΙΥ δείχνουν να διαχωρίζουν αποτελεσματικά πολλών ειδών διαλύματα που μπορεί να περιλαμβάνουν αλκοόλες, διόλες, αλκοξείδια, σουλφοξείδια, εποξείδια και ακετυλιωμένες αμίνες. Στην υγρή χρωματογραφία η χρήση των ΙΥ δεν είναι τόσο διαδεδομένη λόγω των προβλημάτων που προκαλούνται από το υψηλό τους ιξώδες, αν και έχουν ήδη γίνει αρκετές προσπάθειες για το διαχωρισμό αμινών με αξιόλογα αποτελέσματα. [55],[56]

Πολλές εταιρίες έχουν ήδη από τις αρχές του 2000 θέσει σε εφαρμογή βιομηχανικές διεργασίες που βασίζονται στη χρήση ιοντικών υγρών. [57] Κάποιες εταιρίες και μερικές από της διεργασίες τους όπου χρησιμοποιούν ΙΥ είναι :

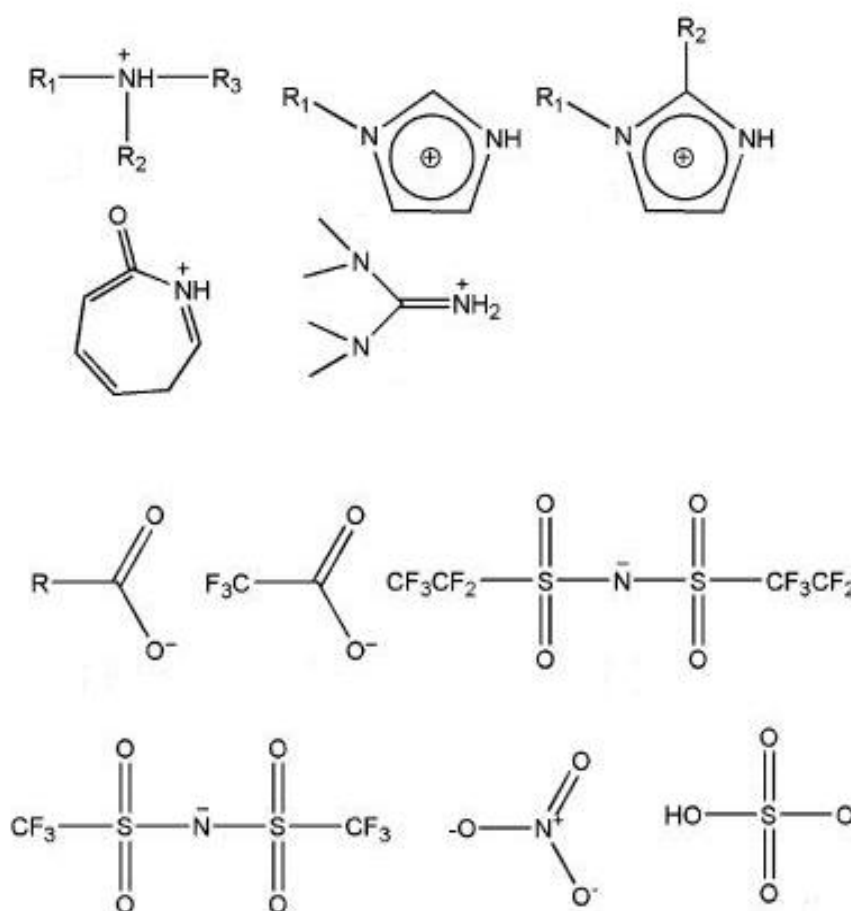
- Η BASF στη διεργασία BASIL
- Η Axens(IFP Energies Nouvelles) στη διεργασία Difasol
- Η Degussa σε διεργασίες υδροπυριτιλίωσης, παραγωγής προσθέτων για βαφές και μπαταριών λιθίου
- Η IoLiTech σε διεργασίες καθαρισμού επιφανειών
- Η BP σε διαφορες πετροχημικές διεργασίες (π.χ. Διαλύτες σε αρωματικές αλκυλιώσεις)
- Η ExxonMobil στη διαφασική καταλυόμενη καρβονυλίωση
- Η Chevron σε διεργασίες απομάκρυνσης CO₂ από ρεύματα αερίων

1.7. ΠΡΩΤΙΚΑ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

1.7.1 Ορισμός

Μια ειδική κατηγορία ιοντικών υγρών είναι τα πρωτικά ιοντικά υγρά, τα οποία σχηματίζονται εύκολα με το συνδυασμό ενός οξέος και μια βάσης κατά Bronsted. Η βασική ιδιότητα που διαχωρίζει αυτή την κατηγορία των ΙΥ είναι η μεταφορά πρωτονίου από το οξύ στην βάση, με αποτέλεσμα την παρουσία ενός τμήματος που δρα ως δότης και ενός που δρα ως δέκτης πρωτονίου. Τα τμήματα αυτά συχνά σχηματίζουν δίκτυα δεσμών υδρογόνου. Το πλεονέκτημά τους είναι το χαμηλό κόστος και ο εύκολος τρόπος παρασκευής, ενώ δεν προκύπτουν παραπροϊόντα. Ένα από τα πιο γνωστά πρωτικά ΙΥ που έχει ερευνηθεί εκτενώς είναι το νιτρικό-αιθυλαμμώνιο (EAN).[58]

Στην Εικόνα 1.5 φαίνονται κάποια συχνά χρησιμοποιούμενα ιόντα για τον σχηματισμό πρωτικών ΙΥ :



Εικόνα 1.5 : Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα και ανιόντα για το σχηματισμό πρωτικών ΙΥ

1.7.2 Ξεχωριστές ιδιότητες

- ◆ Η πλειονότητα των πρωτικών ΙΥ έχουν μη αμελητέα τάση ατμών, όμως οι καλές τους ιδιότητες για ορισμένες εφαρμογές αντισταθμίζουν αυτό το φαινομενικά αρνητικό χαρακτηριστικό.
- ◆ Μια πολύ ευεργετική ιδιότητα είναι ότι είναι εύκολα αποστάξιμα, υπό την προϋπόθεση ότι δεν υφίστανται αποσύνθεση πριν από το βρασμό. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει την απλή μεταφορά πρωτονίων από το κατιόν πίσω στο ανιόν και άρα την επανεμφάνιση των αρχικών ουδέτερων αντιδρώντων ενώ με απλή συμπύκνωση το πρωτικό ΙΥ επανασηματίζεται.[59]
- ◆ Στις περισσότερες εφαρμογές όπου χρησιμοποιούνται πρωτικά ΙΥ είναι επιθυμητές χαμηλές τιμές ιξώδους. Επιπλέον, ορισμένες εφαρμογές απαιτούν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Οι δύο αυτές ιδιότητες συχνά αντανακλώνται στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g . Σύμφωνα με τα διαγράμματα Arrhenius για το T_g πολλών γνωστών πρωτικών ΙΥ αυτά εμφανίζουν μια ευθραυστότητα, δηλαδή με αύξηση της θερμοκρασίας τους το ιξώδες πέφτει με ρυθμούς πολύ υψηλότερους από τους προβλεπόμενους σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius.[60]
- ◆ Ανάλογα με τη δομή των ιόντων οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης τους μπορεί να είναι από $120^\circ\text{C} - 360^\circ\text{C}$.
- ◆ Γενικά εμφανίζουν υψηλή πολικότητα, ενώ αυτά που σχηματίζονται με δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες θεωρούνται η πιο πολική ομάδα ΙΥ με πολικότητες συγκρίσιμες με αυτή του νερού.

1.7.3 Ιδιαίτερες εφαρμογές

- ◆ Θεωρούνται χρήσιμοι αγωγίμοι ηλεκτρολύτες σε ηλεκτροχημικά συστήματα αλλά και ηλεκτρολύτες με δυνατότητα μεταφοράς πρωτονίων σε συστήματα πολυμερικών μεμβρανών. Το πιο εκπληκτικό εύρημα στις ηλεκτρολυτικές τους εφαρμογές είναι ότι η πόλωση του ηλεκτροδίου οξυγόνου, πάντα ένα μείζον πρόβλημα αποτελεσματικότητας των κυψελών καυσίμου, μπορεί σχεδόν να ξεπεραστεί σε κυψέλες καυσίμου πρωτικού ιοντικού υγρού.
- ◆ Έχουν την ικανότητα να αντιδρούν ταχύτερα με τις ελεύθερες μεταλλικές επιφάνειες και να δημιουργούν ένα προστατευτικό φιλμ για αυτό και θεωρούνται καλύτερα λιπαντικά μέσα σε σύγκριση με τα απρωτικά ΙΥ.[61]

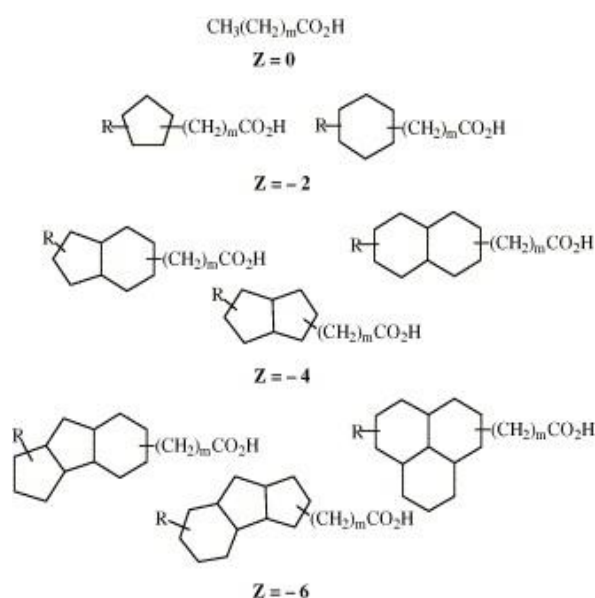
- ◆ Τα πρωτικά ΙΥ με βάση το νιτρικό-αλκυλ-αμμώνιο είναι γνωστά για την για την ιδιαίτερα εκρηκτική εξώθερμη αποσύνθεση τους, όταν θερμαίνονται. Έτσι, με βάση αυτά έχουν δημιουργηθεί πολλά νέα εκρηκτικά και προωθητικά μέσα.[62]
- ◆ Η υδροφοβική, ιοντική φύση του EAN το καθιστά πολύ καλό διαλύτη πρωτεϊνών για αυτό και γίνονται έρευνες για πιθανές βιολογικές του δράσεις στην καταπολέμηση τοξινών, την βιοκατάλυση αλλά και σε αντιμικροβιακές εφαρμογές.[63]
- ◆ Θεωρούνται καλοί διαλύτες για τασιενεργά αμφίφιλα μόρια λόγω της ικανότητας τους, ανάλογα με τη δομή των ιόντων τους, ένα μεγάλο βαθμό ελέγχου πάνω στις διακριτές φάσεις που δημιουργούνται από τους σχηματισμούς των επιφανειοδραστικών ουσιών.

Υπάρχει ένας τεράστιος αριθμός των πιθανών συνδυασμών οξέων και βάσεων κατά Bronsted που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή νέων πρωτικών ΙΥ. Ως κατηγορία διαλυτών, αυτά έχουν μια σειρά από ξεχωριστές ιδιότητες, με βασικές την πολικότητα του φύση αλλά και την ικανότητα να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου λειτουργώντας ως δότες ή δέκτες πρωτονίων. Οι χρήσεις που εξετάστηκαν αποτελούν μόνο ένα μικρό παράδειγμα των ικανοτήτων τους ενώ είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα πρωτικά ΙΥ έχουν δοκιμασθεί και σε όλες εκείνες τις γενικές εφαρμογές που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο “Εφαρμογές των Ιοντικών Υγρών”, με εξαιρετικά αποτελέσματα.

Όπως θα περιγραφεί και αργότερα, η νέα πρόκληση είναι η δημιουργία σχεδιασμένων ΙΥ τα οποία εκτός των άλλων ιδιοτήτων τους είναι απαραίτητα και να βιοαποικοδομούνται, άρα το ίδιο ισχύει και για τα νέα πρωτικά ΙΥ. Στο πλαίσιο αυτό ξεκίνησε η προσπάθεια χρήσης οξέων με ξεχωριστές ιδιότητες, που βρίσκονται σε αφθονία, όπως είναι τα ναφθενικά οξέα τα οποία είναι παράγωγα της πετροχημικής βιομηχανίας.

1.7.4 Ναφθενικά οξέα

Τα ναφθενικά οξέα είναι αλκυλο-υποκατεστημένα, κυκλικά ή μη, αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα, με γενικό χημικό τύπο $C_nH_{2n+Z}O_2$, όπου το n περιγράφει τον αριθμό των ανθράκων ενώ το Z είναι μηδενικός ή αρνητικός, ζυγός ακέραιος αριθμός που καταδεικνύει τον μειωμένο αριθμό υδρογόνων ο οποίος προκύπτει από τον σχηματισμό δακτυλίων (Εικόνα 1.6). Το Z διαιρεμένο δια του δύο μπορεί να δείξει τον αριθμό των δακτυλίων στο μόριο του εκάστοτε οξέος. Τα άκυκλα οξέα αυτής της κατηγορίας παρουσιάζουν πολλές διακλαδώσεις σε αντίθεση με τα λιπαρά οξέα που μπορούν επίσης να περιγραφούν από τον ίδιο χημικό τύπο.[65]



Εικόνα 1.6 : Παραδείγματα ναφθενικών οξέων για διαφορετικές τιμές Z

Τα ναφθενικά οξέα είναι μη πτητικά, χημικώς σταθερά και δρουν ως τασιενεργά, ενώ τα άλατα νατρίου τους είναι διαλυτά στο νερό. Δεδομένου ότι είναι διαβρωτικά, πρέπει να αφαιρεθούν από το ακατέργαστο πετρέλαιο ή τα αποστάγματα με αλκαλική εκχύλιση κατά τη διαδικασία απόσταξης. Τα διαχωρισμένα ναφθενικά οξέα πωλούνται ως όξινα εκχυλιστικά για μέταλλα, ενώ τα ναφθενικά άλατα ως σάπωνες μετάλλων.

Είναι φυσικά συστατικά του πετρελαίου και βρίσκονται σε αυτό σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ανάλογα με την προέλευσή του.[64] Συναντώνται κυρίως σε κοιτάσματα μη ώριμου αργού πετρελαίου και για αυτό θεωρείται ότι προέρχονται από την βιοαποικοδόμηση των υδρογονανθράκων μέσα στο ίδιο το κοίτασμα του πετρελαίου. Είναι σημαντικό να

σημειωθεί ότι τα ναφθενικά οξέα που απομονώνονται από το πετρέλαιο, περιέχουν συχνά και ετεροάτομα και συνεπώς δεν ανταποκρίνονται πάντα στον γενικό τύπο που αναφέρθηκε.[66]

Παρά το γεγονός ότι τα ναφθενικά οξέα θεωρούνται συχνά τοξικά για τους οργανισμούς και το περιβάλλον, έρευνες έχουν δείξει ότι βιοαποικοδομούνται σε CO_2 ή CH_4 μόνο με φυσική γήρανση ή παρουσία μικροβιακής δραστηριότητας σε εργαστηριακές καλλιέργειες.[67],[68] Αυτός είναι ο λόγος ανάπτυξης του ενδιαφέροντος για αυτή την κατηγορία ενώσεων και στη σύνθεση βιοαποικοδομήσιμων ΙΥ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : **ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ – ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ**

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η δήλωση πως τα ΙΥ είναι οι διαλύτες του μέλλοντος κρύβει μέσα τις πολλά διλήμματα. Στην πραγματικότητα ο όρος ιοντικά υγρά περιλαμβάνει ένα τεράστιο αριθμό χημικών ενώσεων ο οποίος δεν έχει ακόμα καθοριστεί. Αδιευκρίνιστος παραμένει και ο αριθμός των πιθανών τομέων εφαρμογής των ΙΥ ενώ λίγες είναι οι αναφορές στην ορθή χρήση αυτών, τον κύκλο ζωής τους και τέλος τις βιολογικές επιπτώσεις τους στον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Τα διλήμματα αυτά δεν επιτρέπουν την εφαρμογή μιας διαδικασίας δοκιμής και σφάλματος για το σχηματισμό κατάλληλων ιοντικών υγρών ανάλογα με την εκάστοτε διεργασία. Απο την άλλη μεριά όμως ο τεράστιος αριθμός σχηματισμών δίνει την δυνατότητα ρύθμισης των δομικών μονάδων του ιοντικού υγρού με τέτοιο τρόπο ώστε να συνάδει με τις αρχές της Πράσινης Χημείας και της βιώσιμης ανάπτυξης.

2.2. ΑΝΑΓΚΗ ΓΙΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ «ΠΡΑΣΙΝΟΥ» ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ

Παρά το γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια υπάρχει συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις πολλαπλές χρήσεις των ΙΥ, σχετικά λίγα είναι γνωστά για την τοξικότητα και την ικανότητα βιοδιάσπασής τους, δύο βασικές παραμέτρους στην εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων κάθε οργανικής ένωσης, πόσω μάλλον ενώσεων που χαρακτηρίζονται ως «πράσινοι» διαλύτες.[69]

Αν και η χρήση των ΙΥ θα βοηθούσε στην μείωση της ρύπανσης του αέρα, μια και όπως έχει αναφερθεί η τάση ατμών των ενώσεων αυτών είναι αμελητέα, εντούτοις η υδατοδιαλυτότητα πολλών ΙΥ δεν είναι αμελητέα, άρα η απόρριψή τους σε υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα ενδέχεται να επιφέρει προβλήματα. Ο έλεγχος της βιοαποικοδομησιμότητάς τους μπορεί να αποτελέσει και ένα προκαταρκτικό στοιχείο σχετικά με την τοξικότητα τους αφού η δυσκολία βιοαποικοδόμησης μπορεί να οφείλεται και στην τοξική τους επίδραση στους μικροοργανισμούς. Επίσης, κάθε ΙΥ το οποίο δεν χαρακτηρίζεται

από δυνατότητα βιοαποικοδόμησης παρουσιάζει μεγαλύτερες πιθανότητες βιοσυσσώρευσης.[70],[71]

Η εκτίμηση, λοιπόν, της επικινδυνότητας των ΙΥ αποτελεί έναν σημαντικό τομέα έρευνας. Επιπρόσθετα, οι διαλύτες αυτοί δεν έχουν απελευθερωθεί στο περιβάλλον, σε μεγάλη κλίμακα, αλλά έχουν μελετηθεί εκτενώς και σήμερα χρησιμοποιούνται σε καινοτόμες εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Έτσι δίνεται η ευκαιρία μελέτης της επίδρασης τους και προληπτικού ελέγχου της βιοαποικοδομησιμότητας πριν η ρύπανση του περιβάλλοντος από ΙΥ γίνει πρόβλημα.

Αξίζει, αρχικά, να προσδιοριστούν κάποιοι βασικοί ορισμοί[72] που χρησιμοποιούνται στο κεφάλαιο αυτό :

- ✓ *Βιοαποικοδόμηση*: μετατροπή ή διάσπαση της ουσίας που γίνεται από τη δράση φυσικών μικροοργανισμών όπως βακτήρια, μύκητες ή άλγη.
- ✓ *Δυνητικά 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*: 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).
- ✓ *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 φυγοκέντρωση.
- ✓ *TOC (Total Organic Carbon)*: είναι ο ολικός οργανικός άνθρακας (άθροισμα του οργανικού άνθρακα που είναι είτε σε διαλυτή είτε σε αιωρούμενη μορφή).
- ✓ *COD (Chemical Oxygen Demand)*: είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξείδωση της υπό εξέταση ουσίας από ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Το COD είναι μια μετρούμενη ποσότητα η οποία δεν εξαρτάται ούτε από την ικανότητα βιοαποικοδόμησης των μικροοργανισμών ούτε από τη γνώση της χημικής σύστασης και δομής των οργανικών μορίων που υπάρχουν σε ένα απόβλητο. Η τιμή

αυτή αναφέρεται στη συνολική απαίτηση σε οξυγόνο χωρίς να μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ των βιοαποικοδομήσιμων ή μη τμημάτων που περιέχονται σε μια ένωση. Για αυτό και η τιμή του COD είναι πάντα μεγαλύτερη από την τιμή του BOD.

2.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΧΓΟΥ

Η βιοαποικοδομησιμότητα των ΙΥ προσδιορίζεται με διάφορες μεθόδους οι πιο συνηθισμένες από τις οποίες είναι η DOC Die-Away test, η μέθοδος Εξέλιξης του CO₂ (τροποποιημένη εξέταση Sturm), η μέθοδος Κλειστού Δοχείου (*Closed Bottle test*), η μέθοδος 5-day BOD test, η μέθοδος Υπερκείμενης Φάσης CO₂ (*CO₂ headspace test*), η μανομετρική μέθοδος (*Manometric respirometry*) και η μέθοδος Αερόβιας Ανοργανοποίησης στην επιφάνεια νερού (*OECD 309*).[71]

Κάθε μέθοδος βασίζεται σε μια παρόμοια αρχή ελέγχου και η βιοαποικοδόμηση παρακολουθείται με τον προσδιορισμό παραμέτρων όπως ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC), η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και η κατανάλωση οξυγόνου. Οι μετρήσεις αυτών των παραμέτρων λαμβάνονται σε συχνά χρονικά διαστήματα, προκειμένου να εντοπιστεί η αρχή και το τέλος της βιοαποικοδόμησης. Δεν είναι όλες οι μέθοδοι κατάλληλες για όλες τις οργανικές ενώσεις, αντίθετα η καταλληλότητα κάθε μεθόδου καθορίζεται από την πτητικότητα, τη διαλυτότητα και την ροφητική ικανότητα της εκάστοτε ένωσης. Η διάρκεια των ελέγχων ποικίλει και εξαρτάται από το χρονικό διάστημα που απαιτείται έτσι ώστε η καμπύλη βιοαποικοδόμησης (σχημα) να σταθεροποιηθεί σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο. Σε περίπτωση η σταθεροποίηση δεν εμφανισθεί μετά από 28 ημέρες, η εξεταζόμενη ένωση δεν μπορεί να θεωρηθεί δυνητικά βιοαποικοδομήσιμη.

Πίνακας 2.1 : Συνήθεις μέθοδοι προσδιορισμού της βιοαποικοδομησιμότητας

Μέθοδος	Παράμετρος Ελέγχου	Καταλληλότητα για ενώσεις που είναι :		
		Ελάχιστα διαλυτές	Πτητικές	Προσροφητικές
DOC Die-Away test	Dissolved organic carbon	-	-	±
CO ₂ evolution	CO ₂ evolution	+	-	+
Closed bottle	Dissolved oxygen	±	+	+

Modified OECD screening	Dissolved organic carbon	-	-	±
Manometric respirometry	Oxygen consumption	+	±	+
CO ₂ headspace test	CO ₂ evolution	+	+	+
OECD 309	¹⁴ C labelling	±	+	+

+ : Κατάλληλη μέθοδος, - : Ακατάλληλη μέθοδος

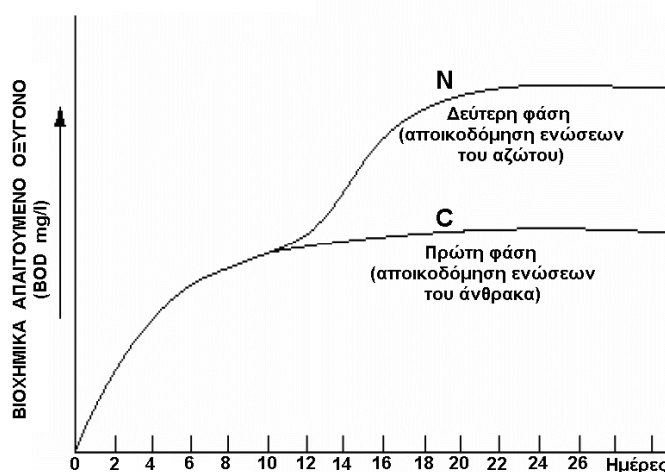
Στο πλαίσιο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε η μανομετρική μέθοδος μέτρησης του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου BOD. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για όλες σχεδόν τις οργανικές ενώσεις για αυτό και χρησιμοποιείται ευρέως, δίνοντας αξιόπιστα αποτελέσματα. Για τη μέτρηση του BOD το δείγμα τοποθετείται σε μια γυάλινη σκουρόχρωμη φιάλη και αναδεύεται ισχυρά ώστε το περιεχόμενό της να εμπλουτιστεί με οξυγόνο. Στη συνέχεια σφραγίζεται και διατηρείται υπό ανάδευση στο σκοτάδι και σταθερή θερμοκρασία 20°C. Μετά την πάροδο του χρόνου μέτρησης υπολογίζεται μανομετρικά η διαφορά πίεσης που υπάρχει στη φιάλη από την κατανάλωση οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς προκειμένου αυτοί να επιβιώσουν και να αποικοδομήσουν το οργανικό φορτίο του δείγματος.

2.4. ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (BOD)

Το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD) είναι η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για την πλήρη βιοχημική οξείδωση των περιεχόμενων οργανικών ουσιών στα υγρά απόβλητα. Η ταχύτητα της βιολογικής αυτής οξείδωσης εξαρτάται από το είδος της οργανικής ύλης που περιέχεται στο προς εξέταση δείγμα. Υπάρχουν οργανικές ουσίες που οξειδώνονται ή αποικοδομούνται βιολογικά σχετικά εύκολα αλλά υπάρχουν και αυτές που δεν οξειδώνονται βιολογικά. Η παρουσία προσμίξεων και τοξικών ουσιών (π.χ βαρέων μετάλλων) καταστρέφει το σύνολο ή μέρος των μικροοργανισμών και παρεμποδίζει τον παραπάνω προσδιορισμό.

Ο προσδιορισμός του BOD είναι μια από τις παλαιότερες και η πιο συχνά εφαρμοζόμενη έως σήμερα, μέθοδος για την εκτίμηση της οργανικής κυρίως ρύπανσης από λύματα ή υγρά βιομηχανικά απόβλητα σε φυσικούς αποδέκτες, το σχεδιασμό και τον έλεγχο συστημάτων βιολογικού καθαρισμού λυμάτων και αποβλήτων κ.α.

Οι περισσότερες ουσίες κατά την βιολογική οξείδωση διασπώνται σε άλλες απλούστερες ενδιάμεσες οργανικές ενώσεις και δίνουν ανάλογα προϊόντα όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), αμμωνία (NH_3) και νερό (H_2O). Η βιοχημική αποικοδόμηση των ρυπαντικών (οργανικών) ουσιών γίνεται σε δύο στάδια. Το πρώτο αφορά στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα προς ενδιάμεσα οργανικά προϊόντα και τελικά διοξείδιο του άνθρακα, ενώ το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την οξείδωση των μορφών αζώτου προς νιτρικά ιόντα (νιτροποίηση). Το πρώτο στάδιο, για θερμοκρασία 20°C , αρχίζει αμέσως και ολοκληρώνεται μέσα σε 20 περίπου ημέρες. Το δεύτερο στάδιο, για θερμοκρασία 20°C , αρχίζει μετά την πάροδο 7 ημερών και διαρκεί πολύ περισσότερο χρόνο.



Σχήμα 2.1 : Τα δύο στάδια της βιολογικής αποικοδόμησης των οργανικών ενώσεων

2.5. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ

Με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα η κατανάλωση των οργανικών αποβλήτων από τους μικροοργανισμούς θεωρείται ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Αν ορισθεί ως L_t η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που παραμένει στο διάλυμα μετά από χρόνο t τότε με βάση την κινητική $1^{\text{ης}}$ τάξης θα ισχύει η εξίσωση (1) :

$$dL_t/dt = -k \cdot L_t \quad (1)$$

όπου k είναι η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης κατανάλωσης οξυγόνου (t^{-1}).

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (1) λαμβάνεται μια πιο απλή μορφή του ίδιου ορισμού η οποία εμφανίζεται στην εξίσωση (2) :

$$L_t = L_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

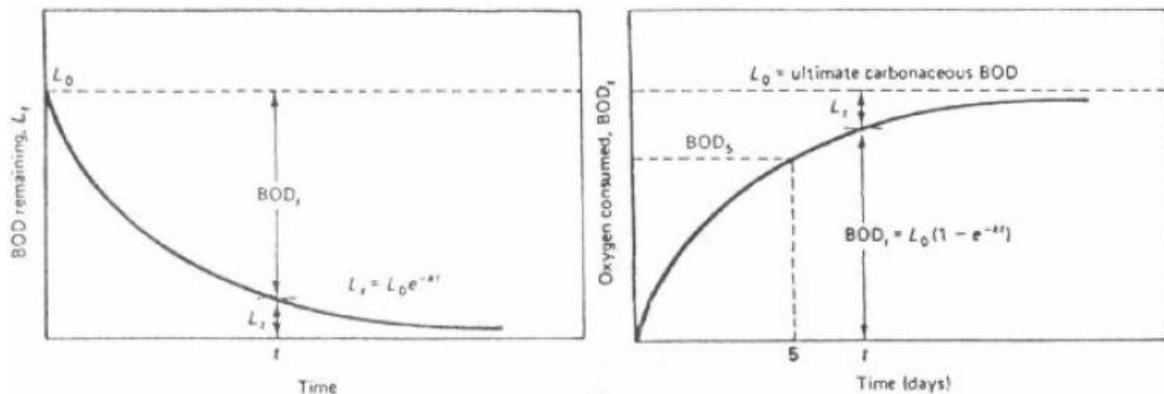
όπου L_0 είναι η αρχική ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου στο διάλυμα, δηλαδή το UBOD που προκύπτει από τις θεωρητικές εξισώσεις πλήρους οξειδωσης κάθε ιοντικού υγρού. Πιο απλά, το L_0 απεικονίζει το άθροισμα της ποσότητας του οξυγόνου που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς σε χρόνο t και την ποσότητα του οξυγόνου που παραμένει στο διάλυμα μετά από χρόνο t . Δηλαδή ισχύει η εξίσωση (3) :

$$L_0 = \text{BOD}_t + L_t \quad (3)$$

Επομένως, από το συνδυασμό των εξισώσεων (2) και (3) προκύπτει η εξίσωση (4) που υπολογίζει την ποσότητα του οξυγόνου που έχει καταναλωθεί σε χρόνο t :

$$\text{BOD}_t = L_0 \cdot (1 - e^{-kt})$$

Οι γραφικές παραστάσεις των εξισώσεων (3) και (4) δίνονται στο Σχήμα 2.2. Από το σχήμα αυτό φαίνεται καθαρά ότι όταν είναι γνωστή η τιμή του BOD_t και τη σταθερά k , μπορεί να υπολογισθεί η τιμή του L_0 .



Σχήμα 2.2 : Γραφικές παραστάσεις εξισώσεων βιοαποικοδόμησης

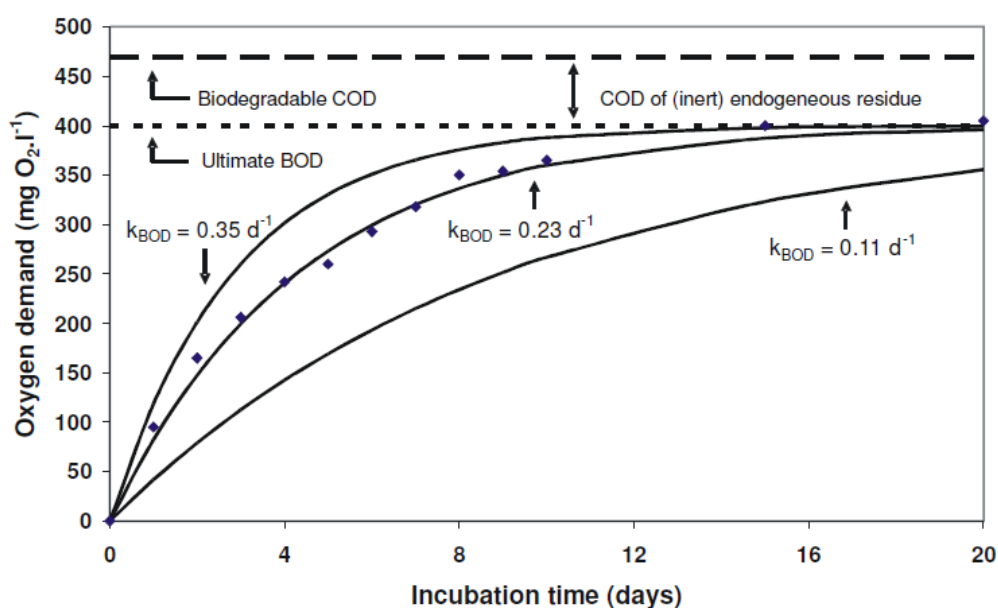
Η σταθερά αντίδρασης k :

Η σταθερά k είναι ενδεικτική του ρυθμού βιοαποικοδόμησης του οργανικού φορτίου του αποβλήτου. Αύξηση της σταθεράς σημαίνει ότι η ταχύτητα με την οποία καταναλώνεται το οξυγόνο αυξάνει, αλλά η τιμή του L_0 παραμένει αμετάβλητη. Οι κυριότεροι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το k σχετίζονται με :

- ❖ τη φύση του αποβλήτου (π.χ. απλά σάκχαρα και άμυλο αποικοδομούνται ευκολότερα από την κυτταρίνη),
- ❖ την ικανότητα των μικροοργανισμών να αποικοδομήσουν ένα συγκεκριμένο απόβλητο,

❖ τη θερμοκρασία (αυξανόμενη της θερμοκρασίας αυξάνει η ταχύτητα βιοαποικοδόμησης).

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι εκτός από τους παραπάνω παράγοντες κύριο ρόλο στην τιμή της σταθεράς k παίζει και η προέλευση των μικροοργανισμών (Σχήμα 2.3). Για αυτό η σταθερά k πρέπει να υπολογίζεται συχνά και όχι να λαμβάνεται ως σταθερή σε περίπτωση επανάληψης της δοκιμής μετά από μεγάλα χρονικά διαστήματα. Από αυτό γίνεται φανερό ότι η αναπαραγωγισιμότητα των αποτελεσμάτων προσδιορισμού του BOD δεν είναι εύκολη, και είναι σίγουρα μικρότερη σε σύγκριση με αυτή μιας δοκιμασίας COD. Παρά ταύτα τα αποτελέσματα του προσδιορισμού αυτού είναι ιδιαίτερα σημαντικά γιατί δείχνουν την τάση μιας ουσίας να βιοαποικοδομείται.[73]



Σχήμα 2.3 : Καμπύλη βιοαποικοδόμησης για διαφορετικές τιμές της σταθεράς k .

2.6. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Αρκετές ιδιότητες των ΙΥ και οι επιπτώσεις τους στους υδρόβιους οργανισμούς βρίσκονται υπό διερεύνηση. Γενικά προτιμώνται οι δοκιμές σε άλγη, γιατί έχουν σύντομο κύκλο ζωής που τα καθιστά ιδανικά για τοξικολογικές μελέτες, καθώς μπορούν να ανταποκρίνονται γρήγορα στις περιβαλλοντικές αλλαγές. Σύμφωνα με τα πρώτα βιβλιογραφικά δεδομένα, η τοξικότητα αυξάνει με την πολυπλοκότητα του μορίου της οργανικής ένωσης. Έτσι, ΙΥ με μακριές ανθρακικές αλυσίδες έχουν υψηλότερη τοξικότητα συγκρινόμενα με ιοντικά υγρά με βραχείες αλυσίδες. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται με βάση την ικανότητα μεγάλων αλκυλικών αλυσίδων να ενσωματώνονται στις πολικές κεφαλές του

στρώματος φωσφολιπιδίων των μεμβρανών προκαλώντας πολική νάρκωση (polar narcosis) του κυττάρου ή οργανισμού.[74]

Όλες σχεδόν οι δοκιμές σε ιμιδαζολικά ΙΥ δείχνουν ότι το κατιονικό μέρος του ΙΥ είναι υπεύθυνο για την τοξικότητα. Η επίδραση του ανιόντος φαίνεται να είναι δευτερεύουσα όσον αφορά στην τοξικότητα, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό και θετικό, καθώς η φύση του ανιόντος επηρεάζει σημαντικά τις υπόλοιπες ιδιότητες των ΙΥ και άρα καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις εφαρμογές τους. Αυτή η ομάδα ΙΥ εμφανίζει υψηλά ποσοστά τοξικότητας σε διάφορες ομάδες μικροοργανισμών συχνά υψηλότερα σε σύγκριση με τους χρησιμοποιούμενους οργανικούς διαλύτες. Αντίθετα, τα πρωτικά ΙΥ με αμμωνιακά κατιόντα εμφανίζουν τόσο μικρά ποσοστά τοξικότητας που βρίσκονται χαμηλότερα από τα όρια της Ε.Ε. και άρα κρίνονται ως μη τοξικά.[75]

Στις περισσότερες βιοδοκιμές, η τοξικότητα αναφέρεται ως LC₅₀ ή EC₅₀, δηλαδή αντιστοιχεί στη θανατηφόρα ή αποτελεσματική συγκέντρωση που επιδρά στο 50% του πληθυσμού. Όσο μικρότερος είναι ο δείκτης LC₅₀ ή EC₅₀ τόσο πιο τοξικό είναι το σύστατικό, διότι θα απαιτηθεί μικρότερη συγκέντρωσή του προκειμένου να επηρεάσει δυσμενώς το 50% του εξεταζόμενου πληθυσμού.

2.7. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ VS ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ

Δεδομένα για την ικανότητα βιοαποικοδόμησης που έχουν προκύψει από μακροχρόνιες έρευνες και αναλύσεις φυτοφαρμάκων, επιφανειοδραστικών ουσιών και άλλων ρύπων έχουν επιτρέψει στους ερευνητές να εντοπίσουν τα μοριακά χαρακτηριστικά εκείνα που επιβραδύνουν την βιοαποικοδόμηση κάποιων ενώσεων οδηγώντας έτσι στην παραμονή τους στο περιβάλλον για πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι επίμονοι οργανικοί ρύποι (persistent organic pollutant, POPs) συνήθως περιέχουν αλογόνα (κυρίως χλώριο και φθόριο), διακλαδωμένες αλυσίδες (με έμφαση στις ενώσεις που περιέχουν τεταρτοταγείς άνθρακες), τριτοταγείς αμίνες, πολυκυκλικά και ετεροκυκλικά συστήματα. [76]

Είναι λογικό ότι μια συμβιβαστική λύση πρέπει οπωσδήποτε να προκύψει στο σχεδιασμό των βιοαποδομήσιμων ΙΥ προκειμένου να εξισορροπηθεί η απαιτούμενη σταθερότητα του διαλύτη αλλά και η ικανότητα βιοαποικοδόμησης αυτού. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στις περιπτώσεις που οι ομάδες που ίσως βελτιώνουν την βιοαποικοδομησιμότητα ενός ΙΥ μπορεί να περιορίζουν τις πρακτικές του εφαρμογές. Ένα παράδειγμα αυτού του διχασμού είναι η εύρεση ενός βιοαποικοδομήσιμου ΙΥ για καταλυτικές

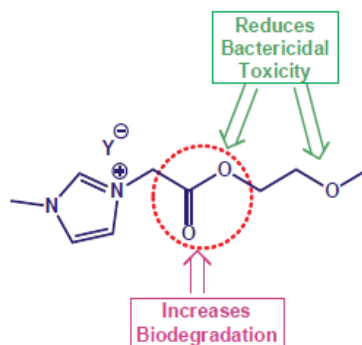
αντιδράσεις υδρογόνωσης. Ενώ παραδείγματα κατιόντων πυριδινίου με καλή βιοαποικοδομησιμότητα έχουν αναφερθεί αυτά είναι ακατάλληλα για αντιδράσεις υδρογόνωσης, λόγω της χαμηλής δραστηριότητας του καταλύτη και σε ορισμένες περιπτώσεις της ευπάθειας του πυριδινικού δακτυλίου σε αναγωγή. Τα ιμιδαζολικά ΙΥ αποτελούν την πιο κοινή επιλογή για τις αντιδράσεις υδρογόνωσης, παρά την μειωμένη ικανότητα βιοαποικοδόμησής τους, και αυτό γιατί παρουσιάζουν υψηλή απόδοση και καλή σταθερότητα του δακτυλίου τους ακόμα και σε υψηλές πιέσεις.[77],[78]

Επιπλέον, υπάρχουν διεργασίες όπου η μη βιοαποικοδομησιμότητα του διαλύτη αποτελεί θεμελιώδη αρχή. Αυτό ισχύει σε βιοτεχνολογικές εφαρμογές ιδιαίτερα όταν ο διαλύτης πρέπει να επαναχρησιμοποιείται σε συνεχή βάση. Μετά από μελέτες, οι ερευνητές κατέληξαν πως η τοξικότητα και η βιοαποικοδομησιμότητα των χημικών ουσιών από μικροβιακά κύτταρα πρέπει να εξετάζονται καταρχάς σε ενεργό ύψος, διότι τα μικροβιακά στελέχη που βρίσκονται σε αυτή είναι προσαρμοσμένα στην παρουσία τοξικών προσμείξεων και ξενοβιοτικών ουσιών. Επίσης, το ευρύ καταβολικό φάσμα της ενεργού ύψος περιλαμβάνει την εν δυνάμει βιοαποικοδομησιμότητα των ΙΥ. Παρ' όλα αυτά, αν μια βιολογική διαδικασία έχει προγραμματιστεί να πραγματοποιηθεί με μια καθαρή καλλιέργεια, οι δοκιμές τοξικότητας και βιοαποικοδομησιμότητας πρέπει να εκτελούνται και με τους ειδικούς αυτούς μικροοργανισμούς.[79]

2.8. ΣΧΕΔΙΑΖΟΝΤΑΣ «ΠΡΑΣΙΝΑ» ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

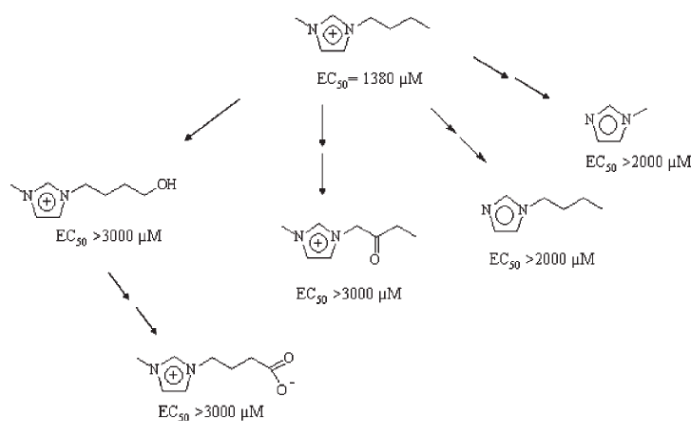
Με βάση σχετική βιβλιογραφική έρευνα, αναφέρονται στη συνέχεια κάποιες βασικές παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό βιοαποικοδομήσιμων ή λιγότερο τοξικών ΙΥ[80] :

- ✓ Οι ευθύγραμμες ανθρακικές αλυσίδες αυξάνουν την βιοαποικοδομησιμότητα σε σύγκριση με τις διακλαδισμένες.
- ✓ Η τοξικότητα συχνά αυξάνει με αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας.
- ✓ Οι χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, όπως η εστερομάδα ή η υδροξυλομάδα, στην πλευρική αλυσίδα του κατιόντος όχι μόνο μειώνουν τη μικροβιακή τοξικότητα, αλλά επίσης αυξάνουν το ρυθμό βιοαποικοδόμησης.
- ✓ Οι αιθέρες ως υποκαταστάτες μειώνουν τη βακτηριακή τοξικότητα.
- ✓ Η εστερομάδα στην 1 και 3 θέση του κατιόντος πυριδινίου μπορεί να βελτιώσει την βιοαποικοδόμηση.



Εικόνα 2.1 : Οδηγίες για το σχεδιασμό «πράσινων» ΙΥ

Τέλος, υπάρχει ένας ακόμα παράγοντας που πρέπει οι ερευνητές να λαμβάνουν υπόψη τους κατά το σχεδιασμό ενός νέου βιοαποικοδομήσιμου ΙΥ. Είναι τα προϊόντα της βιοαποικοδόμησης λιγότερο ή έστω το ίδιο τοξικά με την αρχική ένωση; Προς αυτή την κατεύθυνση έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες προσδιορισμού των πιο πιθανών μεταβολικών οδών μερικών συχνά χρησιμοποιούμενων κατιόντων όπως του 1-βουτυλ-μεθυλιμιδαζολίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, κατά τα πρώτα στάδια βιοαποικοδόμησης παρατηρείται ο σχηματισμός υδροξυλομάδων, καρβονυλομάδων ή καρβοξυλομάδων κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (Εικόνα 2.2). Όπως φαίνεται από τις τιμές EC_{50} τα προϊόντα της βιοαποικοδόμησης είναι σημαντικά λιγότερο τοξικά (έως και τρεις φορές) σε σύγκριση με το αρχικό κατιόν.[81]



Εικόνα 2.2 : Τοξικότητα του κατιόντος [bmim] σε σύγκριση με τους πιο πιθανούς μεταβολίτες του

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 :

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. ΣΚΟΠΟΣ

Όπως αναφέρθηκε τα ιοντικά υγρά αποτελούν μία «νέα» και ενδιαφέρουσα κατηγορία διαλυτών, με χρήσιμες ιδιότητες και πιθανό «πράσινο» χαρακτήρα που τα τελευταία δέκα χρόνια απασχολούν την πλειοψηφία των ερευνητικών κλάδων της χημικής μηχανικής.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δώδεκα ΙΥ, βασισμένων σε τέσσερις υποκατεστημένες αιθανολαμίνες και τρία καρβοξυλικά οξέα. Η επιλογή των συγκεκριμένων αμινών έγινε για να υπάρχει δυνατότητα σύγκρισης της επίπτωσης που έχουν οι διαφορετικοί υποκαταστάτες του κατιόντος στην φυσική κατάσταση, τις ιδιότητες αλλά και την ικανότητα βιοαποικοδόμησης του σχηματιζόμενου ΙΥ. Για την μελέτη των αντίστοιχων επιδράσεων του ανιόντος επιλέχθηκαν τρία ξεχωριστά καρβοξυλικά οξέα, το ευρέως χρησιμοποιούμενο μυρμηκικό οξύ, το μακριάς ανθρακικής αλυσίδας εξανοϊκό οξύ αλλά και το κυκλοπεντανοϊκό οξύ, του οποίου η χρήση για την παρασκευή ΙΥ με τις εν λόγω αιθανολαμίνες δεν έχει ξανά αναφερθεί στην βιβλιογραφία.

Ο χαρακτηρισμός της δομής των ΙΥ πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) πρωτονίου και άνθρακα καθώς και με φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR).

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης των ΙΥ, με εφαρμογή της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού της παραμέτρου BOD₅, ενώ έγινε και μια προσπάθεια προσδιορισμού της κινητικής βιοαποικοδόμησης σε διάστημα δύο εβδομάδων.

3.2. ΟΡΓΑΝΑ - ΣΥΣΚΕΥΕΣ

- ✓ Για τις αντιδράσεις σύνθεσης των ιοντικών υγρών χρησιμοποιήθηκαν σφαιρικές φιάλες (απλές ή διλαιμες), συσκευές ανάδευσης, ψυκτήρες, μέσα διοχέτευσης αζώτου για εξασφάλιση αδρανών συνθηκών καθώς.
- ✓ Για την επεξεργασία των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε αντλία υψηλού κενού και συσκευές θέρμανσης.
- ✓ Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^1H και ^{13}C NMR) έχουν καταγραφεί με το όργανο Varian Gemini 300MHz.

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

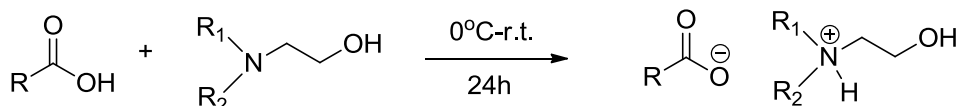
- s (singlet, απλό)
- d (doublet, διπλό)
- t (triplet, τριπλό)
- q (quartet, τετραπλό)
- m (multiplet, πολλαπλό) br (broad, ευρύ).

Οι σταθερές συζεύξεως J δίνονται σε Hz.

- ✓ Τα φάσματα υπερύθρου έχουν καταγραφεί με όργανο JASCO 4200, τεχνική ATR.
- ✓ Η μελέτη της βιοαποικοδομησιμότητας έγινε με μανομετρική συσκευή VELP BOD.
- ✓ Για την παρασκευή των θρεπτικών ουσιών αλλά και των διαλυμάτων κάθε δείγματος προσδιορισμού της παραμέτρου BOD χρησιμοποιήθηκαν ογκομετρικές φιάλες, ογκομετρικοί κύλινδροι και αναλυτικός ζυγός.

3.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Η σύνθεση των ιοντικών υγρών που μελετήθηκαν, βασίζεται σε μια αντίδραση εξουδετέρωσης όπου ως βάση έχουμε μια υποκατεστημένη αιθανολαμίνη και ως οξύ ένα καρβοξυλικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα έχουμε αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου από το καρβοξυλικό οξύ στην αμίνη. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η γενική αντίδραση σύνθεσης των ιοντικών υγρών :



- 1 R=R₁=R₂=H
- 2 R=R₁=H, R₂=CH₃
- 3 R=H, R₁=R₂=CH₃
- 4 R=R₁=H, R₂=CH₂CH₂OH
- 5 R=n-C₅H₁₃, R₁=R₂=H
- 6 R=n-C₅H₁₃, R₁=H, R₂=CH₃
- 7 R=n-C₅H₁₃, R₁=R₂=CH₃
- 8 R=n-C₅H₁₃, R₁=H, R₂=CH₂CH₂OH
- 9 R=C₅H₉, R₁=R₂=H
- 10 R=C₅H₉, R₁=H, R₂=CH₃
- 11 R=C₅H₉, R₁=R₂=CH₃
- 12 R=C₅H₉, R₁=H, R₂=CH₂CH₂OH

Σχήμα 3.1 : Γενική αντίδραση σύνθεσης των δώδεκα ιοντικών υγρών που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της εργασίας

Όπως φαίνεται και στο σχήμα οι αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι η αιθανολαμίνη, η 2 – (μεθυλαμινο)αιθανολη, η 2 – (διμεθυλαμινο)αιθανολη και η διαιθανολαμίνη. Αντίστοιχα, τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν είναι το μυρμηκικό οξύ, το εξανοϊκό(ή καπροϊκό) οξύ και το κυκλοπεντανοϊκό οξύ.

Για κάθε ένα από τα οξέα ελέγχθηκε η αναμιξιμότητα με το νερό και τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες : διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂), μεθανόλη (MeOH) και οξικό αιθυλεστέρα (EtOAc), σε θερμοκρασία δωματίου (25°C).

ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η αμίνη τοποθετείται σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη όπου και γίνεται η στάγδην προσθήκη του οξέος. Χρησιμοποιούνται στοιχειομετρικές ποσότητες αντιδρώντων. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης το μίγμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση σε αδρανείς συνθήκες με διοχέτευση αζώτου. Η αντίδραση αυτή είναι ισχυρά εξώθερμη και για αυτό το λόγο πρέπει η θερμοκρασία να διατηρείται χαμηλή (0°C) σε όλη τη διάρκεια της προσθήκης του οξέος στην

αμίνη. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 24h σε θερμοκρασία δωματίου. Για να επιβεβαιωθεί η πλήρης εξουδετέρωση των αντιδρώντων ελέγχεται το pH με πεχαμετρικό χαρτί. Έπειτα, το παραγόμενο ΙΥ τοποθετείται σε αντλία υψηλού κενού υπό θέρμανση στους 40°C για 2h, για να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας που μπορεί να υπάρχει σε αυτό. Στη συνέχεια, ελέγχεται η καθαρότητα και η δομή με φασματοσκοπικές μεθόδους, NMR και IR.

Μυρμηκικό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (1)

$\text{HCOO}^- \text{H}_3\text{N}^+ \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{OH}$ Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 5ml μυρμηκικού οξέος (0,1325mol) και 8ml αιθανολαμίνης (0,1325mol). Το ΙΥ που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι πορτοκαλί, ιξώδες υγρό με $\text{pH} = 7$

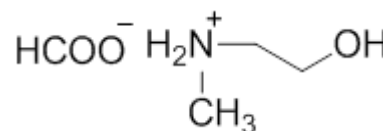
Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 26°C): δ (ppm) 8.39 (1H, s, H-COO⁻), 7.72 (4H, br s, -NH₃-OH), 3.55 (2H, t, J = 5.1Hz, -O-CH₂-), 2.82 (2H, t, J = 5.1 Hz, -CH₂-NH₃)

Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6 , 26°C): δ (ppm) 167.44, 57.95, 41.42

Φάσμα FT-IR (ATR): δ 3623 ν(OH), 2931 – 2863 ν(N⁺H₃), 1535 ν_{as}(COO⁻), δ(N⁺H₃), 1400 ν_s(COO⁻), 1338 ν(C – N)

Μυρμηκικό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (2)

Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 5ml μυρμηκικού οξέος (0,1325mol) και 10,6ml 2-μεθυλ-αμινο-αιθανόλη (0,1325mol). Το ΙΥ που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι διάφανο, ιξώδες υγρό με $\text{pH} = 8-9$.



Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 26°C): δ 8.42 (s, 1H, HCOO⁻), 7.65 (s, 3H, NH₂⁺, OH), 3.62 (t, J = 5.3 Hz, 2H, -CH₂OH), 2.90 (t, J = 5.2 Hz, 2H, -CH₂NH⁺), 2.50 (s, 3H, -CH₃).

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 40°C): δ 8.42 (s, 1H, HCOO⁻), 7.57 (s, 3H, NH₂⁺, OH), 3.62 (t, J = 5.3 Hz, 2H, -CH₂OH), 2.89 (t, J = 5.2 Hz, 2H, -CH₂NH⁺), 2.50 (s, 3H, -CH₃).

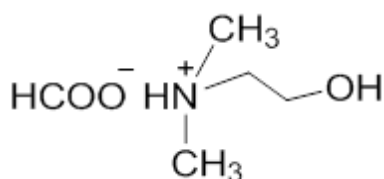
Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 60°C) : δ 8.42 (s, 1H, HCOO^-), 7.42 (s, 3H, NH_2^+ , OH), 3.63 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.88 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}^+$), 2.50 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 26°C) : δ

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 26°C) : δ 8.54 (s, 1H, HCOO^-), 7.88 (s, 3H, NH_2^+ , OH), 3.86 – 3.82 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.05 – 2.95 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}^+$), 2.65 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

Φάσμα FT-IR (ATR) : δ 3646 $\nu(\text{OH})$, 2775 $\nu(\text{N}^+\text{H}_2)$, 1587 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$, 1469 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1340 $\nu(\text{C} - \text{N})$

Μυρμηκικό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (3)



Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 4ml μυρμηκικού οξέος(0,106mol) και 10,7ml 2-διμεθυλ-αμινο-αιθανόλης(0,106mol). Το ΙΥ που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι διάφανο, ιξώδες υγρό με $pH = 7-8$.

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 26°C) : δ 8.17 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, HCOO^-), 7.41 (br s, 2H, NH^+ , OH), 3.47 – 3.42 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.62 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}^+$), 2.34 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$).

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 40°C) :

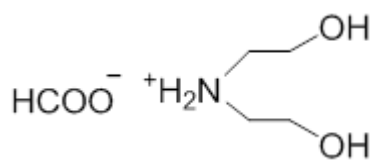
Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 60°C) : δ 8.36 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H, HCOO^-), 7.40 (br s, 2H, NH^+ , OH), 3.67 – 3.62 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.77 – 2.73 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}^+$), 2.52 (t, $J = 9.2$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$).

Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 26°C) : δ 168.99, 60.46, 56.42, 43.52.

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 26°C) : δ 9.48 (br s, 2H, NH^+ , OH), 8.45 (s, 1H, HCOO^-), 4.89 – 3.86 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.05 – 3.01 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}^+$), 2.74 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$).

Φάσμα FT-IR (ATR) : δ 3632 $\nu(\text{OH})$, 2775 $\nu(\text{N}^+\text{H})$, 1600 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1475 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1340 $\nu(\text{C} - \text{N})$

Μυρμηκικό διυδροξυ – αιθυλαμμώνιο (4)

 Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 4ml μυρμηκικού οξέος(0,106mol) και 10,23ml διαιθανολαμίνης(0,106mol). Το ΙΥ που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι διάφανο, ιξώδες υγρό με $\text{pH} \equiv 8$.

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 26°C) : δ 8.37 (s, 1H, HCOO^-), 6.34 (br s, 4H, NH_2^+ , 2(OH)), 3.61 (t, $J = 5.4$ Hz, 4H, 2(- CH_2OH)), 2.91 (t, $J = 5.4$ Hz, 4H, $\text{NH}_2^+(\text{CH}_2)_2$).

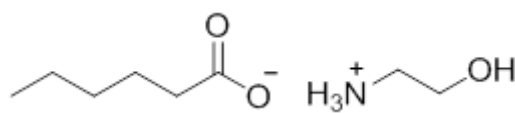
Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 40°C) : δ 8.37 (s, 1H, HCOO^-), 6.19 (s, (br s, 4H, NH_2^+ , 2(OH))), 3.70 – 3.51 (m, (s, 4H, 2(- CH_2OH))), 2.96 – 2.83 (m, 4H, $\text{NH}_2^+(\text{CH}_2)_2$).

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 60°C) : δ 8.36 (s, 1H, HCOO^-), 6.02 (s, (br s, 4H, NH_2^+ , 2(OH))), 3.70 – 3.52 (m, 4H, 2(- CH_2OH)), 2.95 – 2.71 (m, 4H, $\text{NH}_2^+(\text{CH}_2)_2$).

Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 26°C) : δ 166.61, 57.38, 49.70.

Φάσμα FT-IR (ATR) : δ 3658 $\nu(\text{OH})$, 2798 $\nu(\text{N}^+\text{H}_2)$, 1587 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$, 1450 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1342 $\nu(\text{C} - \text{N})$

Εξανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (5)

 Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 5ml εξανοϊκού(ή καπροϊκού) οξέος(0,04mol) και 2,4ml αιθανολαμίνης (0,04mol). Μετά την προσθήκη του οξέος στην αμίνη το μίγμα της αντίδρασης στερεοποιήθηκε και χρειάστηκε ελαφριά θέρμανση για την ολοκλήρωση της ανάδευσης για 24h. Το ΙΥ που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι πορτοκαλοκίτρινο στερεό με $\text{pH} \equiv 8-9$.

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 26°C) : δ 4.98 (br s, 4H, NH_3^+ , OH), 3.50 (dt, $J = 9.7, 6.2$ Hz, 2H, HOCH_2^-), 2.69 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 2.06 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2COO^-), 1.54 – 1.37 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$), 1.22 (dd, $J = 14.9, 1.6$ Hz, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$), 0.85 (dd, $J = 6.8, 5.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 40°C) : δ 4.75 (br s, 4H, NH_3^+ , OH), 3.58 – 3.37 (m, 2H, HOCH_2^-), 2.66 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 2.08 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, CH_2COO^-), 1.55 – 1.38 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$), 1.33 – 1.15 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$), 0.86 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

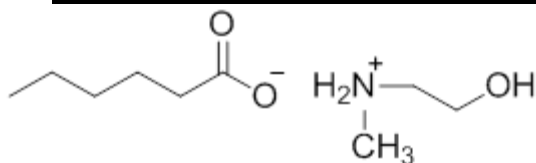
Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 60°C) : δ 4.44 (br s, 4H, NH_3^+ , OH), 3.65 – 3.33 (m, 2H, HOCH_2^-), 2.64 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 2.12 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, CH_2COO^-), 1.63 – 1.37 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$), 1.24 (d, $J = 16.8$ Hz, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$), 0.87 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 26°C) : δ 181.51, 58.78, 41.89, 37.55, 31.69, 25.86, 22.41, 13.90.

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 26°C) : δ 6.61 (br s, 4H, NH_3^+ , OH), 3.76 (s, 2H, HOCH_2^-), 2.99 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 2.28 – 2.11 (m, 2H, CH_2COO^-), 1.58 – 1.47 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$), 1.36 – 1.18 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

Φάσμα FT-IR (ATR) : δ 3500 $\nu(\text{OH})$, 2921 – 2859 $\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$, 1631 – 1533 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$, 1402 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1336 $\nu(\text{C} - \text{N})$

Εξανοϊκό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (6)



Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 7,5ml εξανοϊκού(ή καπροϊκού) οξέος(0,06mol) και 4.8ml 2-μέθυλ-αμινοαιθανόλης(0,06mol). Το IY που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι κίτρινο, ιξώδες υγρό με $\text{pH} = 7-8$.

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 26°C) : δ 6.14 (br s, 3H, NH_2^+ , OH), 3.53 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H, HOCH_2^-), 2.71 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_2^+$), 2.38 (s, 3H, NH_2^+CH_3), 2.04 (t, $J =$

7.4 Hz, 2H, CH_2COO^-), 1.51 – 1.41 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.30 – 1.20 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0.85 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 40°C) : δ 5.90 (br s, 3H, NH_2^+ , OH), 3.52 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H, HOCH_2-), 2.69 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_2^+$), 2.37 (s, 3H, NH_2^+CH_3), 2.06 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, CH_2COO^-), 1.52 – 1.42 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.30 – 1.20 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

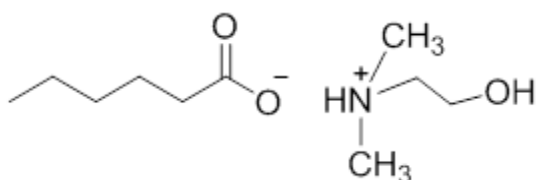
Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 60°C) : δ 5.65 (br s, 3H, NH_2^+ , OH), 3.51 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H, HOCH_2-), 2.67 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_2^+$), 2.36 (s, 3H, NH_2^+CH_3), 2.09 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, CH_2COO^-), 1.54 – 1.44 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.32 – 1.24 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 26°C) : δ 181.64, 57.42, 51.86, 37.49, 33.11, 31.72, 25.90, 22.41, 13.92.

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 26°C) : δ 7.69 (br s, 3H, NH_2^+ , OH), 3.82 (t, 2H, HOCH_2-), 2.98 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_2^+$), 2.60 (s, 3H, NH_2^+CH_3), 2.20 – 2.15 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{COO}^-$), 1.61 – 1.51 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.36 – 1.23 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

Φάσμα FT-IR (ATR) : δ 3662 $\nu(\text{OH})$, 2956 – 2864 $\nu(\text{N}^+\text{H}_2)$, 1562 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$, 1463 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1308 $\nu(\text{C} - \text{N})$

Εξανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξαιθυλαμμώνιο (7)



Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 5gr εξανοϊκού(ή καπροϊκού) οξέος(0,043mol) και 4.33ml διμεθυλ-αμινο-αιθανόλης(0,043mol). Το ΙΥ που λαμβάνεται

μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι κίτρινο, ιξώδες υγρό με $\text{pH} = 6-7$.

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 26°C) : δ 6.10 (br s, 2H, NH^+ , OH), 3.47 (t, $J = 6.2$

Hz, 2H, HOCH₂-), 2.37 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, -CH₂NH⁺), 2.19 (s, 6H, (CH₃)₂ NH⁺), 2.15 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, -CH₂COO⁻), 1.53 – 1.44 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 1.26 (d, $J = 3.0$ Hz, 4H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 0.86 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, -CH₃).

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 40°C) : δ 6.71 (br s, 2H, NH⁺, OH), 3.46 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, HOCH₂-), 2.36 – 2.31 (m, 2H, -CH₂NH⁺), 2.20 – 2.15 (m, 8H, (CH₃)₂ NH⁺, CH₂COO⁻), 1.55 – 1.45 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 1.32 – 1.25 (m, 4H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 0.86 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, -CH₃).

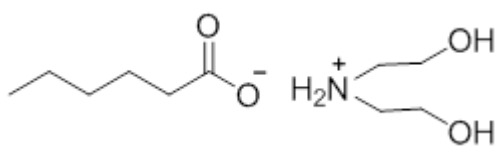
Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 60°C) : δ 6.56 (br s, 2H, NH⁺, OH), 3.47 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, HOCH₂-), 2.34 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H, -CH₂NH⁺), 2.24 – 2.11 (m, 8H, (CH₃)₂ NH⁺, CH₂COO⁻), 1.56 – 1.47 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 1.32 – 1.22 (m, 4H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, -CH₃).

Φάσμα ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 26°C) : δ 174.84, 61.10, 58.66, 45.29, 34.04, 30.90, 24.39, 21.91, 13.88.

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 26°C) : δ 8.23 (br s, 2H, NH⁺, OH), 3.80 – 3.76 (m, 2H, HOCH₂-), 2.81 – 2.79 (m, 2H, -CH₂NH⁺), 2.54 (s, 6H, (CH₃)₂ NH⁺), 2.22 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, -CH₂COO⁻), 1.64 – 1.54 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 1.32 – 1.26 (m, 4H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, -CH₃).

Φάσμα FT-IR (ATR) : δ 3662 ν(OH), 2956 – 2867 ν(N⁺H), 1575 ν_{as}(COO⁻), 1402 ν_s(COO⁻), 1250 ν(C – N)

Εξανοϊκό διυδροξυ – αιθυλαμμώνιο (8)



Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 6gr εξανοϊκού(ή καπροϊκού) οξέος(0,05mol) και 4,83ml

διαιθανολαμίνης(0,05mol). Το ΙΥ που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι κίτρινο, ιξώδες υγρό με $pH \equiv 8$.

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 26°C) : δ 5.77 (br s, 4H, NH₂⁺, 2(OH)), 3.49 (q, $J = 5.9$ Hz, 4H, 2(-CH₂OH)), 2.72 – 2.64 (m, 4H, NH₂⁺(CH₂)₂), 2.13 – 2.06 (m, 2H, CH₂COO⁻),

1.52 – 1.42 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 1.30 – 1.21 (m, 4H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 0.85 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, -CH₃).

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 40°C) : δ 5.58 (br s, 4H, NH₂⁺, 2(OH)), 3.48 (q, $J = 6.0$ Hz, 4H, 2(-CH₂OH)), 2.70 – 2.50 (m, 4H, NH₂⁺(CH₂)₂), 2.13 – 2.09 (m, 2H, -CH₂COO⁻), 1.53 – 1.46 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 1.26 (d, $J = 3.4$ Hz, 4H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, -CH₃).

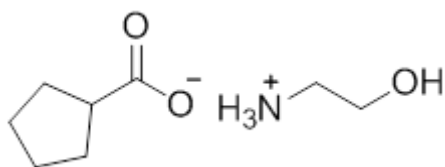
Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 60°C) : δ 5.16 (br s, 4H, NH₂⁺, 2(OH)), 3.47 (t, $J = 5.6$ Hz, 4H, 2(-CH₂OH)), 2.64 (t, $J = 5.6$ Hz, 4H, NH₂⁺(CH₂)₂), 2.15 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, -CH₂COO⁻), 1.53 – 1.48 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 1.28 (d, $J = 3.3$ Hz, 4H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, -CH₃).

Φάσμα ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 26°C) : δ 176.19, 58.80, 50.67, 35.54, 31.15, 24.98, 22.01, 13.93.

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 26°C) : δ 6.87 (s, 4H, NH₂⁺, 2(OH)), 3.84 (t, 4H, 2(-CH₂OH)), 3.05 (t, 4H, NH₂⁺(CH₂)₂), 2.17 (t, 2H, -CH₂COO⁻), 1.60 – 1.51 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 1.27 (d, $J = 4.8$ Hz, 4H, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, -CH₃).

Φάσμα FT-IR (ATR) : δ 3674 ν(OH), 2958 ν(N⁺H₂), 1558 ν_{as}(COO⁻), δ(N⁺H₂), 1450 – 1402 ν(COO⁻), 1257 (C – N stretching)

Κυκλοπεντανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (9)



Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 4,3ml κυκλοπεντανοϊκού οξέος(0,04mol) και 2,4ml αιθανολαμίνης(0,04mol). Το ΙΥ που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι ανοικτό πορτοκαλί, ιξώδες υγρό με $pH \equiv 9$.

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 26°C) : δ 5.62 (br s, 4H, NH₃⁺, OH), 3.48 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H, HOCH₂-), 2.72 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H, -CH₂NH₃⁺), 2.46 – 2.39 (m, 1H, CH), 1.72 – 1.40

(m, 8H, 4(CH₂)).

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 40°C) : δ 5.44 (br s, 4H, NH₃⁺, OH), 3.47 (t, *J* = 4.7 Hz, 2H, HOCH₂-), 2.70 (s, 2H, -CH₂NH₃⁺), 2.48 – 2.42 (m, 1H, CH), 1.68 – 1.43 (m, 8H, 4(CH₂)).

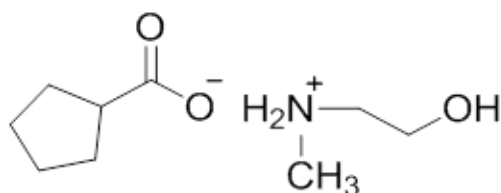
Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 60°C) : δ 4.96 (br s, 4H, NH₃⁺, OH), 3.46 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H, HOCH₂-), 2.70 (s, 2H, -CH₂NH₃⁺), 2.58 – 2.45 (m, 1H, CH), 1.71 – 1.41 (m, 8H, 4(CH₂)).

Φάσμα ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 26°C) : δ 184.37, 59.01, 46.94, 42.03, 30.64, 25.77.

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 26°C) : δ 6.96 (br s, 4H, NH₃⁺, OH), 3.75 (t, 2H, HOCH₂-), 2.98 (t, 2H, -CH₂NH₃⁺), 2.58 – 2.45 (m, 1H, CH), 1.85 – 1.49 (m, 8H, 4(CH₂)).

Φάσμα FT-IR (ATR) : δ 3305 ν(OH), 2948 – 2867 ν(N⁺H₃), 1538 - 1633 ν_{as}(COO⁻), δ(N⁺H₃), 1400 ν_s(COO⁻), 1324 – 1276 ν(C – N)

Κυκλοπεντανοϊκό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (10)



Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 6ml κυκλοπεντανοϊκού οξέος(0,055mol) και 4,4ml 2-μέθυλ-αμινο-αιθανόλης(0,055mol). Το ΙΥ που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι κίτρινο, ιξώδες υγρό με $pH \equiv 8$.

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 26°C) : δ 5.93 (br s, 3H, NH₂⁺, OH), 3.52 (t, *J* = 4.2 Hz, 2H, HOCH₂-), 2.70 – 2.68 (m, 2H, -CH₂NH₂⁺), 2.45 – 2.43 (m, 1H, -CH-), 2.37 (s, 3H, -CH₃), 1.72 – 1.43 (m, 8H, 4(CH₂)).

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 40°C) : δ 5.68 (br s, 3H, NH₂⁺, OH), 3.51 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H, HOCH₂-), 2.67 (s, 2H, -CH₂NH₂⁺), 2.58 – 2.52 (m, 1H, -CH-), 2.36 (s, 3H, -CH₃), 1.74 – 1.45 (m, 8H, 4(CH₂)).

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 60°C) : δ 5.32 (br s, 3H, NH₂⁺, OH), 3.50 (t, *J* = 5.6

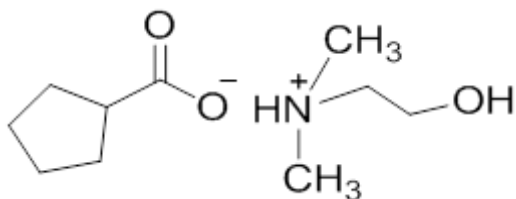
Hz, 2H, HOCH₂-), 2.65 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H, -CH₂NH₂⁺), 2.59 – 2.54 (m, 1H, -CH-), 2.36 (s, 3H, -CH₃), 1.77 – 1.45 (m, 8H, 4(CH₂)).

Φάσμα ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 26°C) : δ 179.59, 58.03, 52.06, 45.25, 33.88, 30.01, 25.53.

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 26°C) : δ 8.14 (br s, 3H, NH₂⁺, OH), 3.80 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H, HOCH₂-), 2.97 – 2.94 (m, 2H, -CH₂NH₂⁺), 2.59 (d, $J = 3.0$ Hz, 3H, -CH₃), 2.55 – 2.50 (m, 1H, -CH-), 1.87 – 1.52 (m, 8H, 4(CH₂)).

Φάσμα FT-IR (ATR) : δ 3671 ν(OH), 2969 – 2902 ν(N⁺H₂), 1556 ν_{as}(COO⁻), δ(N⁺H₂ bending), 1452 – 1396 ν_s(COO⁻), 1253 ν(C – N)

Κυκλοπεντανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (11)



Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 4ml κυκλοπεντανοϊκού οξέος(0,0368mol) και 3,7ml διμεθυλ-αμινο-αιθανόλης(0,0368mol). Το ΙΥ που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι διάφανο, ιξώδες υγρό με $pH \equiv 6-7$.

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 26°C) : δ 6.62 (br s, 2H, NH⁺, OH), 3.51 – 3.46 (m, 2H, HOCH₂-), 2.64 – 2.54 (m, 1H, -CH-), 2.44 – 2.39 (m, 2H, -CH₂NH⁺), 2.22 (d, $J = 2.2$ Hz, 6H, (CH₃)₂ NH⁺), 1.82 – 1.46 (m, 8H, 4(CH₂)).

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 40°C) : δ 6.33 (br s, 2H, NH⁺, OH), 3.48 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, HOCH₂-), 2.66 – 2.56 (m, 1H, -CH-), 2.42 – 2.37 (m, 2H, -CH₂NH⁺), 2.21 (d, $J = 0.9$ Hz, 6H, (CH₃)₂ NH⁺), 1.79 – 1.48 (m, 8H, 4(CH₂)).

Φάσμα ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 60°C) : δ 6.08 (br s, 2H, NH⁺, OH), 3.33 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, HOCH₂-), 2.51 – 2.41 (m, 1H, -CH-), 2.23 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, -CH₂NH⁺), 2.03 (d, $J = 5.7$ Hz, 6H, (CH₃)₂ NH⁺), 1.64 – 1.33 (m, 8H, 4(CH₂)).

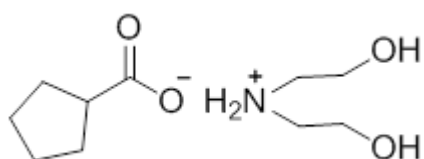
Φάσμα ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 26°C) : δ 178.03, 61.04, 58.47, 45.05, 43.79, 29.64,

25.44.

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 26°C) : δ 8.68 (br s, 2H, NH^+ , OH), 3.83 – 3.67 (m, 2H, HOCH_2 -), 2.83 – 2.71 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}^+$), 2.68 – 2.57 (m, 1H, $-\text{CH}$ -), 2.50 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$), 1.85 – 1.51 (m, 8H, $4(\text{CH}_2)$).

Φάσμα FT-IR (ATR) : δ 3669 $\nu(\text{OH})$, 2971 – 2902 $\nu(\text{N}^+\text{H})$, 1569 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1403 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1251 $\nu(\text{C} - \text{N})$

Κυκλοπεντανοϊκό διυδροξυ – αιθυλαμμώνιο (12)



Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 4ml κυκλοπεντανοϊκού οξέος(0,0368mol) και 3.6ml διαιθανολαμίνης(0,0368mol).

Το ΙΥ που λαμβάνεται μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης της υγρασίας είναι ωχρό, ιξώδες υγρό με $pH = 8$.

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , 26°C) : δ 5.34 (br s, 4H, NH_2^+ , $2(\text{OH})$), 3.51 (t, $J = 5.4$ Hz, 4H, $2(-\text{CH}_2\text{OH})$), 2.71 (s, 4H, $\text{NH}_2^+(\text{CH}_2)_2$), 2.54 (s, 1H, CH), 1.69 – 1.50 (m, 8H, $4(\text{CH}_2)$).

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , 38°C) : δ 5.29 (br s, 4H, NH_2^+ , $2(\text{OH})$), 3.51 (t, $J = 5.4$ Hz, 4H, $2(-\text{CH}_2\text{OH})$), 2.71 (t, $J = 4.9$ Hz, 4H, $\text{NH}_2^+(\text{CH}_2)_2$), 2.54 (s, 1H, CH), 1.69 – 1.50 (m, 8H, $4(\text{CH}_2)$).

Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , 60°C) : δ 4.99 (s, 4H, NH_2^+ , $2(\text{OH})$), 3.49 (t, $J = 5.5$ Hz, 4H, $2(-\text{CH}_2\text{OH})$), 2.68 (t, $J = 4.6$ Hz, 4H, $\text{NH}_2^+(\text{CH}_2)_2$), 2.62 – 2.52 (m, 1H, CH), 1.71 – 1.52 (m, 8H, $4(\text{CH}_2)$).

Φάσμα $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMSO-d_6 , 26°C) : δ 179.02, 58.95, 50.79, 44.64, 29.85, 25.49.

Φάσμα FT-IR (ATR) : δ 3669 $\nu(\text{OH})$, 2960 – 2900 $\nu(\text{N}^+\text{H}_2)$, 1554 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$, 1450 – 1402 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1261 $\nu(\text{C} - \text{N})$

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

Ο χαρακτηρισμός της δομής των ΙΥ πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) πρωτονίου και άνθρακα καθώς και με φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR).

Με τη με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) εξετάστηκε η επίδραση δύο διαφορετικών παραμέτρων στην διαμόρφωση των ΙΥ. Πιο συγκεκριμένα, για την παρατήρηση της επίδρασης του διαλυτικού μέσου λήφθηκαν φάσματα τόσο στον μη πολικό διαλύτη CDCl_3 όσο και στον πολικό διαλύτη DMSO-d_6 ενώ για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας λήφθηκαν φάσματα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (26°C , 40°C , 60°C για διαλύτη DMSO).

3.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

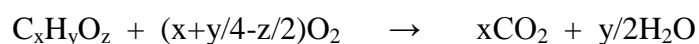
3.3.1 Εισαγωγή

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 σε απλούστερα οργανικά και ανόργανα συστατικά από τους μικροοργανισμούς. Μέτρο εκτίμησης του βιοαποικοδομήσιμου οργανικού φορτίου αποτελεί η παράμετρος BOD (Biochemical Oxygen Demand), δηλαδή το Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνο που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς για την αποικοδόμηση, μέσω βιο-οξείδωσης του οργανικού φορτίου απουσία φωτός, σε θερμοκρασία 20°C. Η παράμετρος αυτή εκφράζεται ως mg O₂ ανά λίτρο διαλύματος.

Η βιοχημική οξείδωση στους 20°C ολοκληρώνεται σε μια περίοδο 21 – 28 ημερών, σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Με δεδομένο ότι αυτή η περίοδος είναι πολύ μεγάλη χρονικά, συμβατικά η μέτρηση λαμβάνεται μετά τις πέντε πρώτες μέρες (BOD₅) οπότε και θεωρείται ότι έχει καταναλωθεί το 70% περίπου του συνολικού οργανικού φορτίου που θα καταναλωνόταν σε 21 – 28 ημέρες, για τις περιπτώσεις οργανικών ενώσεων που είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμες.

Ως διεργασία που πραγματοποιείται από ζώντες μικροοργανισμούς, η κατανάλωση οξυγόνου μπορεί να μετρηθεί σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ 0 – 50°C, ενώ η ταχύτητα της αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας. Είναι προσδιορισμός ιδιαίτερα ευαίσθητος, καθώς παρεμποδίζεται από την παρουσία τοξικών ουσιών. Σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους η μέτρηση πραγματοποιείται στους 20°C για να υπάρχουν συγκρίσιμα αποτελέσματα, ενώ γίνεται σε σκοτεινό περιβάλλον προς αποφυγή παρεμβολών από την παραγωγή οξυγόνου λόγω της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των αλγών.

Οι αντιδράσεις που διέπουν τη διαδικασία βιοαποικοδόμησης είναι για απλές οργανικές ενώσεις:



και για αζωτούχες οργανικές ενώσεις:



Η μελέτη της βιοαποικοδομησιμότητας των ΙΥ μέσω της παραμέτρου BOD₅ έγινε με εφαρμογή της μανομετρικής μεθόδου, η οποία περιγράφεται στη συνέχεια.

3.3.2 Αρχή της μεθόδου – περιγραφή συσκευής

Οι μικροοργανισμοί που περιέχονται (ή τοποθετούνται) σε ένα υδατικό δείγμα το οποίο περιλαμβάνει βιοαποικοδομήσιμο οργανικό φορτίο, καταναλώνουν οξυγόνο και παράγουν ένα αντίστοιχο ποσό διοξειδίου του άνθρακα. Αν η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε ένα κλειστό σύστημα και το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται από ένα ισχυρά αλκαλικό μέσο (όπως το υδροξείδιο του καλίου), τότε προκύπτει μια σταθερή μείωση στην αέρια πίεση στο εσωτερικό του κλειστού συστήματος, η οποία μπορεί να μετρηθεί από κατάλληλα μανόμετρα. Η λειτουργία της μανομετρικής συσκευής VELP BOD βασίζεται σε αυτή την αρχή.

Η παραπάνω συσκευή δέχεται ταυτόχρονα έξι (6) φιάλες δειγμάτων, συνδεδεμένες η κάθε μια με μανόμετρο και διαθέτει κλίμακες, ανάλογα με τις αναμενόμενες τιμές του BOD οι οποίες προσαρμόζονται σε κάθε μανόμετρο και δίνουν απ' ευθείας την τιμή του O_2 που καταναλώνεται σε mg/L, μετά το συγκεκριμένο χρόνο επώασης. Σε κάθε φιάλη τοποθετείται μαγνητικός αναδευτήρας που εξασφαλίζει τη συνεχή ανάδευση του δείγματος.

Αραιωτικό διάλυμα – διαλύματα θρεπτικών:

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

1. Διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου $FeCl_3$: 0.25g ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L.
2. Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου $CaCl_2$: 27.5g $CaCl_2$ διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L.
3. Διάλυμα θειικού μαγνησίου $MgSO_4$: 22.5g ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L.
4. Διάλυμα φωσφορικών αλάτων(ρυθμιστικό): 8.5g KH_2PO_4 , 21,7g K_2HPO_4 , 33.4g $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, 1.7g NH_4Cl διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται σε τελικό όγκο 1L.
5. Διάλυμα θειουρίας: 2g θειουρίας διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 1L. Η χρησιμότητα του διαλύματος θειουρίας περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο.

Το αραιωτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή των δειγμάτων περιέχει τα τέσσερα πρώτα θρεπτικά συστατικά. Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε 1 λίτρο απιονισμένου νερού προστίθεται 1mL από το κάθε διάλυμα θρεπτικών. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων δεν παρασκευάστηκε ξεχωριστά το αραιωτικό διάλυμα, αλλά για κάθε ιοντικό υγρό η χρησιμοποιούμενη ποσότητα τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη (500mL) όπου προστέθηκαν οι κατάλληλες ποσότητες θρεπτικών (0,5mL) και στη συνέχεια το απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

Επιλογή μανομετρικής κλίμακας:

Η μανομετρική συσκευή έχει τη δυνατότητα να μετράει τιμές BOD σε κλίμακες μέχρι 90, 250, 600 και 1000 mg/L. Στις περιπτώσεις που το δείγμα περιέχει μόνο μια οργανική ένωση γνωστής συγκέντρωσης τότε εύκολα υπολογίζεται θεωρητικά η αναμενόμενη τιμή BOD του δείγματος οπότε και η επιλογή της κατάλληλης κλίμακας είναι εύκολη.

Όταν η τιμή του BOD αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από 900 – 950 mg/L, απαιτείται τα δείγματα να αραιώνονται κατάλληλα πριν την διεξαγωγή της μέτρησης. Το ίδιο συνιστάται και για περιπτώσεις δειγμάτων με πολύ μεγάλο ιξώδες. Οι αραιώσεις γίνονται με το αραιωτικό διάλυμα του οποίου η παρασκευή περιγράφηκε στην αντίστοιχη παράγραφο του κεφαλαίου.

Ανάλογα με την κλίμακα στην οποία βρίσκεται η θεωρητική τιμή BOD του δείγματος (μετά και τις κατάλληλες αραιώσεις, εάν απαιτούνται), επιλέγεται ο τελικός όγκος δείγματος που πρέπει να τοποθετηθεί στις φιάλες της μανομετρικής συσκευής. Στον Πίνακα 3.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι όγκοι του δείγματος που πρέπει να χρησιμοποιούνται με βάση την αναμενόμενη περιοχή τιμών BOD:

Πίνακας 3.1 : Μανομετρικές κλίμακες

Αναμενόμενη περιοχή BOD	Όγκος δείγματος
0 – 1000 mg O ₂ /L	100 mL
0 – 600 mg O ₂ /L	150 mL
0 – 250 mg O ₂ /L	250 mL
0 – 90 mg O ₂ /L	400 mL

Οι βαθμονομημένες κλίμακες της συσκευής δίνουν άμεσα την τιμή του καταναλισκόμενου οξυγόνου σε mg O₂/L, δηλαδή την τιμή του BOD. Η δυνατότητα χρήσης αραιωμένων διαλυμάτων επεκτείνει κατά πολύ το εύρος των μετρήσεων που μπορούν να πραγματοποιηθούν με την μανομετρική συσκευή.

Αναστολή νιτροποίησης:

Σε πολλές περιπτώσεις ζητείται να μην περιλαμβάνεται στη μέτρηση του BOD η συνεισφορά των νιτροποιητικών βακτηρίων και να μετράται μόνο η κατανάλωση οξυγόνου που οφείλεται στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα. Γενικά, θεωρείται ότι η νιτροποίηση αρχίζει μετά τις πέντε μέρες (στους 20°C) και κατά συνέπεια η επίδραση της στην τιμή του BOD₅ δεν μπορεί παρά να είναι μικρή. Αυτό, όμως, εξαρτάται και από το στάδιο ανάπτυξης αλλά και την ποσότητα στην οποία βρίσκονται τα νιτροποιητικά βακτήρια στο δείγμα μικροοργανισμών που χρησιμοποιείται. Για μεγαλύτερη ακρίβεια και βεβαιότητα κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων βιοαποικοδόμησης προτείνεται η προσθήκη 0,05% διαλύματος θειουρίας σε κάθε μια από τις φιάλες μέτρησης του BOD, σε ποσότητες που επιλέγονται με βάση τον Πίνακα 3.2. Η θειουρία αναστέλλει τη δράση των νιτροποιητικών βακτηρίων. Ως αποτέλεσμα, το οξυγόνο που χρησιμοποιείται για τη νιτροποίηση του αζώτου δεν περιλαμβάνεται στα αποτελέσματα που λαμβάνονται και αυτά αναφέρονται μόνο στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα.

Πίνακας 3.2 : Όγκος διαλύματος θειουρίας ανά όγκο δείγματος για αναστολή της νιτροποίησης

Όγκος δείγματος	Όγκος διαλύματος θειουρίας
100 mL	0,3 mL
150 mL	0,5 mL
250 mL	0,8 mL
400 mL	1,3 mL

Μικροοργανισμοί:

Για τα πειράματα που περιγράφονται στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ως πηγή μικροβιακού πληθυσμού, ανάμικτο υγρό από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων της Ψυτάλλειας. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη πηγή, γιατί θεωρείται ότι σε αυτό το στάδιο οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε πλήρη ανάπτυξη. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αντί ανάμικτου υγρού, ιλύς από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης (ενεργός ιλύ), με κατάλληλη αραίωση, ή ακόμα υγρό από τη δεξαμενή πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, σε μεγαλύτερη όμως ποσότητα.

Συνήθως χρησιμοποιείται ένας όγκος ανάμικτου υγρού ίσος με το 10% του τελικού όγκου του δείγματος. Το BOD που οφείλεται στην ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών πρέπει να μετράται σε τυφλό δείγμα, παράλληλα με τις μετρήσεις των ενώσεων που

εξετάζονται, και η τιμή του αφαιρείται από τις προσδιορισθείσες τιμές BOD των δειγμάτων.

3.3.3. Μεθοδολογία μέτρησης BOD₅:

1. Παρασκευάζονται τα διαλύματα θρεπτικών με βάση τα όσα περιγράφηκαν στην αντίστοιχη παράγραφο.
2. Επιλέγεται ο όγκος του δείγματος ανάλογα με την αναμενόμενη περιοχή τιμής BOD. Με βάση τις συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου στα υπό εξέταση δείγματα, υπολογίσθηκε η μέγιστη αναμενόμενη τιμή BOD (με βάση τις θεωρητικές τιμές BOD που προκύπτουν από τις εξισώσεις πλήρους οξείδωσης κάθε ΙΥ και την αρχική συγκέντρωσή του στο δείγμα), η οποία εμπίπτει στην περιοχή 0 – 600mg O₂/L και επομένως αντιστοιχεί σε όγκος δείγματος 150mL.
3. Ζυγίζονται οι κατάλληλες ποσότητες ΙΥ και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη όπου προστίθενται με ηλεκτρονική πιπέτα οι αντίστοιχες ποσότητες θρεπτικών και ακολουθεί προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι την χαραγή. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε ΙΥ παρουσιάζονται στον πίνακα των αποτελεσμάτων.
4. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται και για την παρασκευή του τυφλού δείγματος, για προσδιορισμό της ενδογενούς αναπνοής των μικροοργανισμών, τοποθετώντας στην ογκομετρική φιάλη αραιώσης μόνο τα θρεπτικά συστατικά και απιονισμένο νερό (αραιωτικό διάλυμα).
5. Λαμβάνονται 135mL από κάθε διάλυμα ΙΥ – αραιωτικού και προστίθενται στις σκουρόχρωμες φιάλες επώασης BOD της μανομετρικής συσκευής.
6. Στις ίδιες φιάλες προστίθενται 15ml ανάμικτου υγρού από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων (πληθυσμός μικροοργανισμών), δηλαδή το 10% του συνολικού τελικού όγκου.
7. Σε κάθε μια φιάλη με ηλεκτρονική πιπέτα προστίθενται 0,5ml διαλύματος θειουρίας και μαγνητικός αναδευτήρας.
8. Σε μικρά δοχεία που προσαρμόζονται στο στόμιο των φιαλών, τοποθετείται υδροξείδιο του καλίου για τη δέσμευση του παραγόμενου κατά τη βιο-οξείδωση διοξειδίου του άνθρακα και την αποφυγή της επίδρασής του στη μετρούμενη πίεση.
9. Οι κλίμακες της συσκευής τοποθετούνται κατάλληλα για δείγματα όγκου 150mL, ενώ ελέγχεται και η στάθμη του υδραργύρου των μανομέτρων η οποία πρέπει να αντιστοιχεί στο σημείο μηδέν της κλίμακας, κατά την έναρξη της διαδικασίας.
10. Οι φιάλες τοποθετούνται στη μανομετρική συσκευή και κλείνονται ερμητικά με βιδωτά

καπάκια που συνδέονται, κάθε ένα ξεχωριστά, με ένα μανόμετρο.

11. Τέλος, αφήνονται σε σκοτεινό χώρο σταθερής θερμοκρασίας $20 + 1^{\circ}\text{C}$, για χρονικό διάστημα 5 ημερών και η πορεία κατανάλωσης του οξυγόνου ελέγχεται και καταγράφεται καθημερινά μέσω του μανομέτρου.

3.3.4. Μελέτη κινητικής της βιοαποικοδόμησης

Τα βασικά στάδια των πειραμάτων προσδιορισμού της κινητικής της βιοαποικοδόμησης των ΙΥ είναι ίδια με αυτά των πειραμάτων προσδιορισμού του BOD_5 . Η διαφορά εμφανίζεται στα εξής:

- Κατά την παρασκευή των αραιωτικών διαλυμάτων στο στάδιο 3, προστίθενται διπλάσιες ποσότητες θρεπτικών, προκειμένου να εξασφαλίζεται η ανάπτυξη και δράση των μικροοργανισμών χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των πέντε ημερών (π.χ. για δύο εβδομάδες).
- Παρασκευάζονται δείγματα με και χωρίς θειουρία για τον έλεγχο επίδρασης των νιτροποιητικών βακτηρίων στη διαδικασία βιοαποικοδόμησης.
- Οι φιάλες αφήνονται σε σκοτεινό χώρο σταθερής θερμοκρασίας $20 + 1^{\circ}\text{C}$, για χρονικό διάστημα δύο εβδομάδων ημερών και η πορεία κατανάλωσης του οξυγόνου ελέγχεται και καταγράφεται καθημερινά μέσω της βαθμονομημένης κλίμακας του μανομέτρου.

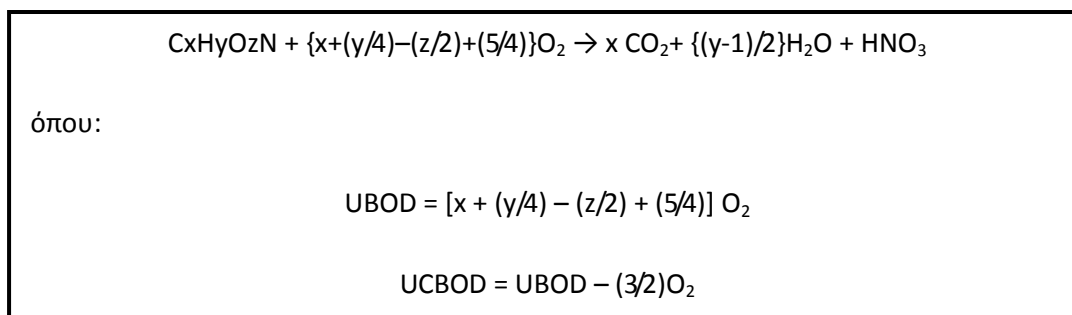
3.3.5 Υπολογισμοί

Λαμβάνοντας υπόψη την αρχή της μεθόδου, τα στάδια βιοαποικοδόμησης και την χημική εξίσωση οξείδωσης για κάθε ιοντικό υγρό χρησιμοποιούνται οι εξής όροι:

- CBOD_5 : η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση μόνο του οργανικού άνθρακα της υπό εξέταση ένωσης σε διάστημα πέντε ημερών
- BOD_5 : η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την οξείδωση του οργανικού άνθρακα και του αζώτου(νιτροποίηση) της υπό εξέταση ένωσης σε διάστημα πέντε ημερών
- UCBOD : η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την τελική αποικοδόμηση της οργανικής ένωσης που αναφέρεται μόνο στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα

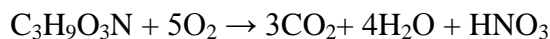
- UBOD: η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (καταναλώνεται) από τους μικροοργανισμούς για την τελική αποικοδόμηση της οργανικής ένωσης που αναφέρεται στην οξείδωση και του οργανικού άνθρακα και του αζώτου (νιτροποίηση)

Η γενική εξίσωση οξείδωσης για αζωτούχες οργανικές ενώσεις, όπως τα εξεταζόμενα ιοντικά υγρά, είναι η εξής :



Με βάση τη γενική εξίσωση και την αρχική συγκέντρωση κάθε ΙΥ, υπολογίζεται η αντίστοιχη τιμή του UBOD. Ειδικότερα:

- *Μυρμηκικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (1)*

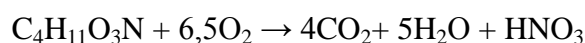


1mol C₃H₉O₃N καταναλώνει 5mol O₂

107,11mg C₃H₉O₃N απαιτούν την κατανάλωση 5x32 = 160mg O₂

Για δείγμα συγκέντρωσης 200mg/L C₃H₉O₃N προκύπτει UBOD = 299,1mg O₂/L

- *Μυρμηκικό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (2)*

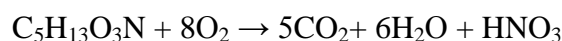


1mol C₄H₁₁O₃N καταναλώνει 6,5mol O₂

121,14mg C₄H₁₁O₃N απαιτούν την κατανάλωση 6,5x32 = 208mg O₂

Για δείγμα συγκέντρωσης 285mg/L C₄H₁₁O₃N προκύπτει UBOD = 488,3mg O₂/L

- *Μυρμηκικό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (3)*

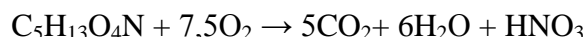


1mol C₅H₁₃O₃N καταναλώνει 8mol O₂

135,16mg C₅H₁₃O₃N απαιτούν την κατανάλωση 8x32 = 256mg O₂

Για δείγμα συγκέντρωσης 268,4mg/L C₅H₁₃O₃N προκύπτει UBOD = 508,4 mg O₂/L

- *Μυρμηκικό διυδροξυ – αιθυλαμμώνιο (4)*

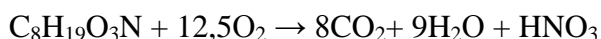


1mol $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ καταναλώνει 7,5mol O_2

151,16mg $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ απαιτούν την κατανάλωση $7,5 \times 32 = 240\text{mg O}_2$

Για δείγμα συγκέντρωσης 312,4mg/L $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ προκύπτει UBOD = 496mg O_2/L

- *Εξανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (5)*

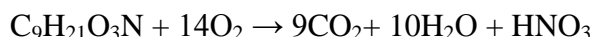


1mol $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ καταναλώνει 12,5mol O_2

177,24mg $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ απαιτούν την κατανάλωση $12,5 \times 32 = 400\text{mg O}_2$

Για δείγμα συγκέντρωσης 180mg/L $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ προκύπτει UBOD = 406,23mg O_2/L

- *Εξανοϊκό N-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (6)*

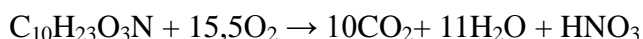


1mol $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ καταναλώνει 14mol O_2

191,27mg $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ απαιτούν την κατανάλωση $14 \times 32 = 448\text{mg O}_2$

Για δείγμα συγκέντρωσης 214,8mg/L $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ προκύπτει UBOD = 503,11mg O_2/L

- *Εξανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (7)*



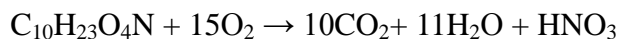
Δηλαδή :

1mol $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ καταναλώνει 15,5mol O_2

205,29mg $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ απαιτούν την κατανάλωση $15,5 \times 32 = 496\text{mg O}_2$

Για δείγμα συγκέντρωσης 212,8mg/L $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ προκύπτει UBOD = 514,14mg O_2/L

- *Εξανοϊκό διυδροξυ – αιθυλαμμώνιο (8)*

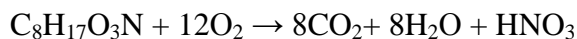


1mol $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ καταναλώνει 15mol O_2

221,29mg $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ απαιτούν την κατανάλωση $15 \times 32 = 480\text{mg O}_2$

Για δείγμα συγκέντρωσης 230mg/L $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ προκύπτει UBOD = 498,9mg O_2/L

- *Κυκλοπεντανοϊκό 2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (9)*

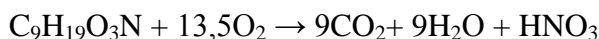


1mol $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ καταναλώνει 12mol O_2

175,23mg $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ απαιτούν την κατανάλωση $12 \times 32 = 384\text{mg O}_2$

Για δείγμα συγκέντρωσης 230,6mg/L $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ προκύπτει UBOD = 505,34mg O_2/L

- *Κυκλοπεντανοϊκό Ν-μεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (10)*

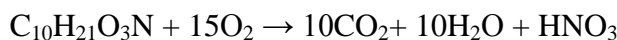


1mol $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ καταναλώνει 13,5mol O_2

189,25mg $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ απαιτούν την κατανάλωση $13,5 \times 32 = 432\text{mg O}_2$

Για δείγμα συγκέντρωσης 219,6mg/L $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ προκύπτει UBOD = 501,28mg O_2/L

- *Κυκλοπεντανοϊκό διμεθυλο-2-Υδροξυαιθυλαμμώνιο (11)*

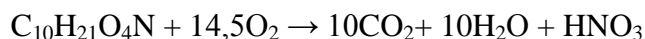


1mol $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ καταναλώνει 15mol O_2

203,28mg $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ απαιτούν την κατανάλωση $15 \times 32 = 480\text{mg O}_2$

Για δείγμα συγκέντρωσης 210,8mg/L $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ προκύπτει UBOD = 497,76mg O_2/L

- *Κυκλοπεντανοϊκό διυδροξυ – αιθυλαμμώνιο (12)*



1mol $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ καταναλώνει 14,5mol O_2

219,28mg $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ απαιτούν την κατανάλωση $14,5 \times 32 = 464\text{mg O}_2$

Για δείγμα συγκέντρωσης 240,2mg/L $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ προκύπτει UBOD = 508,28mg O_2/L

Με βάση το γεγονός ότι το 10% του τελικού όγκου (δηλαδή 15mL) είναι το ανάμικτο υγρό που περιέχει τους μικροοργανισμούς, η τιμή UBOD προκύπτει με βάση τον νόμο της αραίωσης:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Επομένως, για κάθε ιοντικό υγρό τελικά ισχύει :

$$\text{UBOD}_{\text{αρχ}} * 135\text{mL} = \text{UBOD} * 150\text{mL}$$

Επίσης, από τις μετρούμενες τιμές BOD της μανομετρικής συσκευής αφαιρείται το ποσό που αντιστοιχεί στην ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών πριν την τελική σύγκριση και τον υπολογισμό του αντίστοιχου ποσοστού βιοαποικοδόμησης.

Υπολογισμοί κινητικής βιοαποικοδόμησης

Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος η βιοαποικοδόμηση των οργανικών αποβλήτων από τους μικροοργανισμούς ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης όταν υπάρχει κατάλληλη μικροβιακή δραστηριότητα και θρεπτικά συστατικά. Μετά την καταγραφή των τιμών BOD από τη μανομετρική συσκευή σε καθημερινή βάση για χρονικό διάστημα περίπου δύο εβδομάδων, εξάγονται οι εξής εξισώσεις βιοαποικοδόμησης:

- Κατανάλωσης οξυγόνου ανά ημέρα ($x = \text{days}$, $y = \text{CBOD}$) με βάση την εξίσωση:

$$\text{BOD}_t = L_0 \cdot (1 - e^{-kt})$$

- Ποσότητας οξυγόνου που παραμένει στο διάλυμα ανά ημέρα ($x = \text{days}$, $y = L_t$) με βάση την εξίσωση: $L_t = L_0 \cdot e^{-kt}$

όπου:

BOD_t : η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς για τη βιοχημική οξείδωση της ένωσης σε χρόνο t

L_0 : η συνολική ποσότητα βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου, δηλαδή η τιμή του UBOD όπως προκύπτει από τις θεωρητικές εξισώσεις οξείδωσης κάθε ιοντικού υγρού.

L_t : η ποσότητα του οξυγόνου που παραμένει μετά από χρόνο t

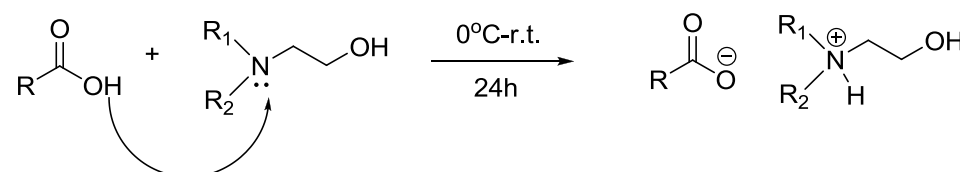
k : η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης κατανάλωσης οξυγόνου (t^{-1})

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 :

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

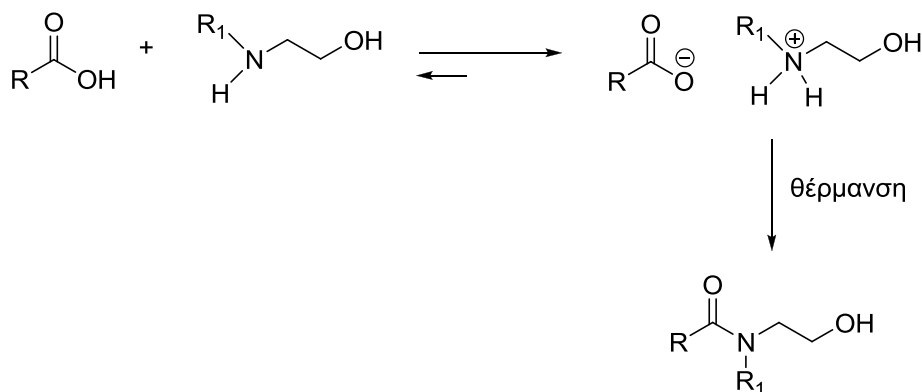
4.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Η σύνθεση των ΙΥ βασίζεται σε μια αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου από το καρβοξυλικό οξύ στην αμίνη, η οποία πραγματοποιείται με στάγδην προσθήκη του οξέος στην αμίνη, υπό συνεχή ανάδευση σε αδρανείς συνθήκες. Η αντίδραση αυτή είναι ισχυρά εξώθερμη και για αυτό το λόγο πρέπει η θερμοκρασία να διατηρείται χαμηλή (0°C) σε όλη τη διάρκεια της προσθήκης του οξέος στην αμίνη.



Σχήμα 4.1 : Αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου μεταξύ καρβοξυλικού οξέος και αμίνης

Η διατήρηση της χαμηλής θερμοκρασίας είναι απαραίτητη καθώς αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε αντίδραση αφυδάτωσης του σχηματιζόμενου άλατος με αποτέλεσμα την παραγωγή μη ιονικών αμιδίων ως παραπροϊόντων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2 : Σχηματισμός αμιδίου κατά τη θέρμανση καρβοξυλικού οξέος με αμίνες

Η αντίδραση συνεχίζει υπό συνεχή ανάδευση για 24h σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, το παραγόμενο ΙΥ τοποθετείται σε αντλία υψηλού κενού υπό θέρμανση στους 40°C για 2h, για να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας που μπορεί να υπάρχει σε αυτό. Η μορφή

των ΙΥ διαφέρει ανάλογα με τα αντιδραστήρια από τα οποία προέρχονται. Στα φάσματα ^1H και ^{13}C NMR όλων των ΙΥ που παρασκευάστηκαν σε αυτή την εργασία δεν παρατηρήθηκαν σήματα που να οφείλονται στο σχηματισμό παραπροϊόντων.

Για κάθε ένα από τα δώδεκα ΙΥ ελέγχθηκε η αναμιξιμότητα με το νερό και τρεις κοινούς οργανικούς διαλύτες, τη μεθανόλη, το διχλωρομεθάνιο και τον οξικό αιθυλεστέρα. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιήθηκε ποιοτικά με απλή ανάμιξη 1ml ΙΥ με 1ml από τον κάθε διαλύτη, ανάδευση και παρατήρηση του σχηματισμού ή μη ξεχωριστών φάσεων.

Τα αποτελέσματα της μελέτης αναμιξιμότητας με το νερό και τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες καθώς η φυσική κατάσταση των ΙΥ στους 25°C παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1 : Φυσική κατάσταση των ΙΥ και αναμιξιμότητα με H₂O και οργανικούς διαλύτες

Ιοντικό υγρό	Φυσική κατάσταση (25°C)	Αναμιξιμότητα με το H ₂ O και οργανικούς διαλύτες			
		H ₂ O	MeOH	CH ₂ Cl ₂	EtOAc
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOCH (1)	Υγρό/πορτοκαλί	A*	A	M.A.**	M.A.
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ ⁻ OOCH (2)	Υγρό/άχρωμο	A	A	M.A.	M.A.
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ ⁻ OOCH (3)	Υγρό/άχρωμο	A	A	A	M.A.
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ ⁻ OOCH (4)	Υγρό/άχρωμο	A	M.A.	M.A.	M.A.
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (5)	Στερεό/κίτρινο-πορτοκαλί	A	A	A	M.A.
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ ⁻ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (6)	Υγρό/κίτρινο	A	A	A	A
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ ⁻ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (7)	Υγρό/κίτρινο	A	A	A	A
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ ⁻ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (8)	Υγρό/κίτρινο	A	A	A	M.A.
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (9)	Υγρό/ανοικτό πορτοκαλί	A	A	M.A.	M.A.
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (10)	Υγρό/κίτρινο	A	A	A	M.A.
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (11)	Υγρό/διάφανο	A	A	A	A
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (12)	Υγρό/ωχρό	A	M.A.	A	M.A.

*A=αναμίξιμο, **M.A.=Μη Αναμίξιμο

Από τον Πίνακα φαίνεται ότι όλα τα ΙΥ είναι αναμίξιμα με το νερό, ενώ με εξαίρεση τα ΙΥ **4** και **12** τα υπόλοιπα είναι αναμίξιμα και με τη μεθανόλη. Αν διαχωριστούν τα ΙΥ σε ομάδες, ανάλογα με το οξύ από το οποίο προέρχονται τότε γίνεται εμφανές ότι και στις τρεις ομάδες (1 – 4) , (5 – 8) και (9 – 12) τα πιο εύκολα αναμίξιμα ΙΥ είναι αυτά που έχουν ως κατιόν τη 2 – (διμεθυλαμινο) – αιθανόλη, δηλαδή τα **3**, **7** και **11**. Μια πιθανή εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι η προσθήκη μιας ακόμα λιπόφιλης ομάδας όπως το CH₃, διευκολύνει την ανάμιξη του ΙΥ με τους οργανικούς διαλύτες.

Στη συνέχεια, χωρίς περαιτέρω καθαρισμό, έγινε η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός της δομής των ΙΥ με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR, όργανο Varian Gemini 300MHz) πρωτονίου και άνθρακα και με φασματοσκοπία υπέρυθρου (όργανο JASCO 4200, τεχνική ATR).

4.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

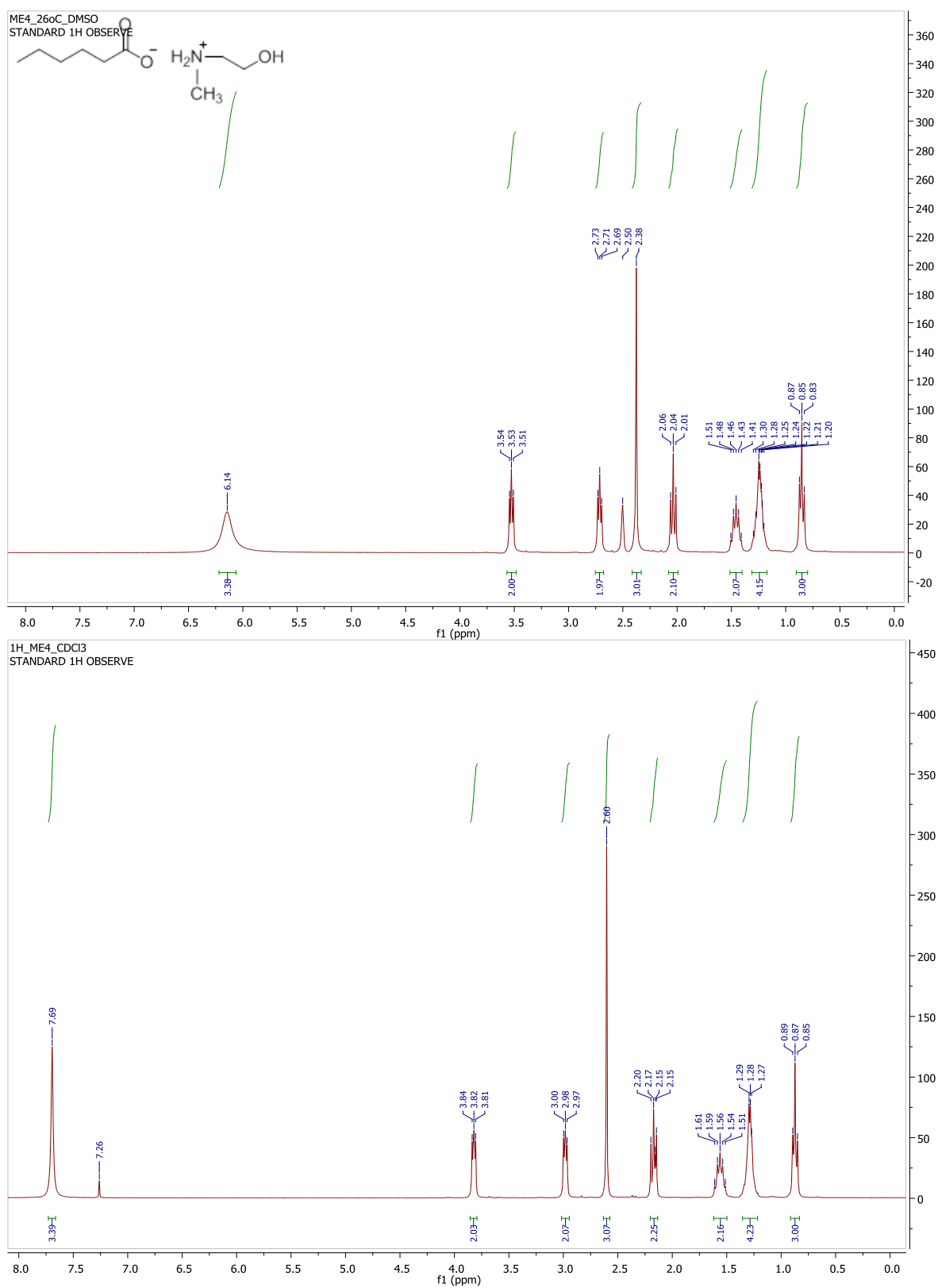
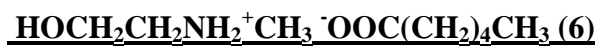
4.2.1 Χαρακτηρισμός δομής ιοντικών υγρών με φασματοσκοπία NMR

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry) είναι μια μορφή φασματομετρίας απορρόφησης, όπου το δείγμα που βρίσκεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (4 – 900Hz) και οι προσανατολισμένοι πυρήνες των ατόμων από την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας μεταβαίνουν στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας με αναστροφή του σπιν. Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες έχουν συντονισθεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, απ' όπου προκύπτει και ο όρος συντονισμός.

Η συχνότητα απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που παρατηρείται από την αλληλεπίδραση της με τους πυρήνες του αναλυτή, είναι χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα, με αποτέλεσμα η μέθοδος NMR να αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο για την ταυτοποίηση της δομής οργανικών ενώσεων.

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό της δομής τους, εξετάστηκε η επίδραση δύο διαφορετικών παραμέτρων στην διαμόρφωση των IY. Πιο συγκεκριμένα, για την παρατήρηση της επίδρασης του διαλυτικού μέσου λήφθηκαν φάσματα τόσο στον μη πολικό διαλύτη CDCl_3 όσο και στον πολικό διαλύτη DMSO-d_6 ενώ για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας λήφθηκαν φάσματα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (26°C , 40°C , 60°C για διαλύτη DMSO).

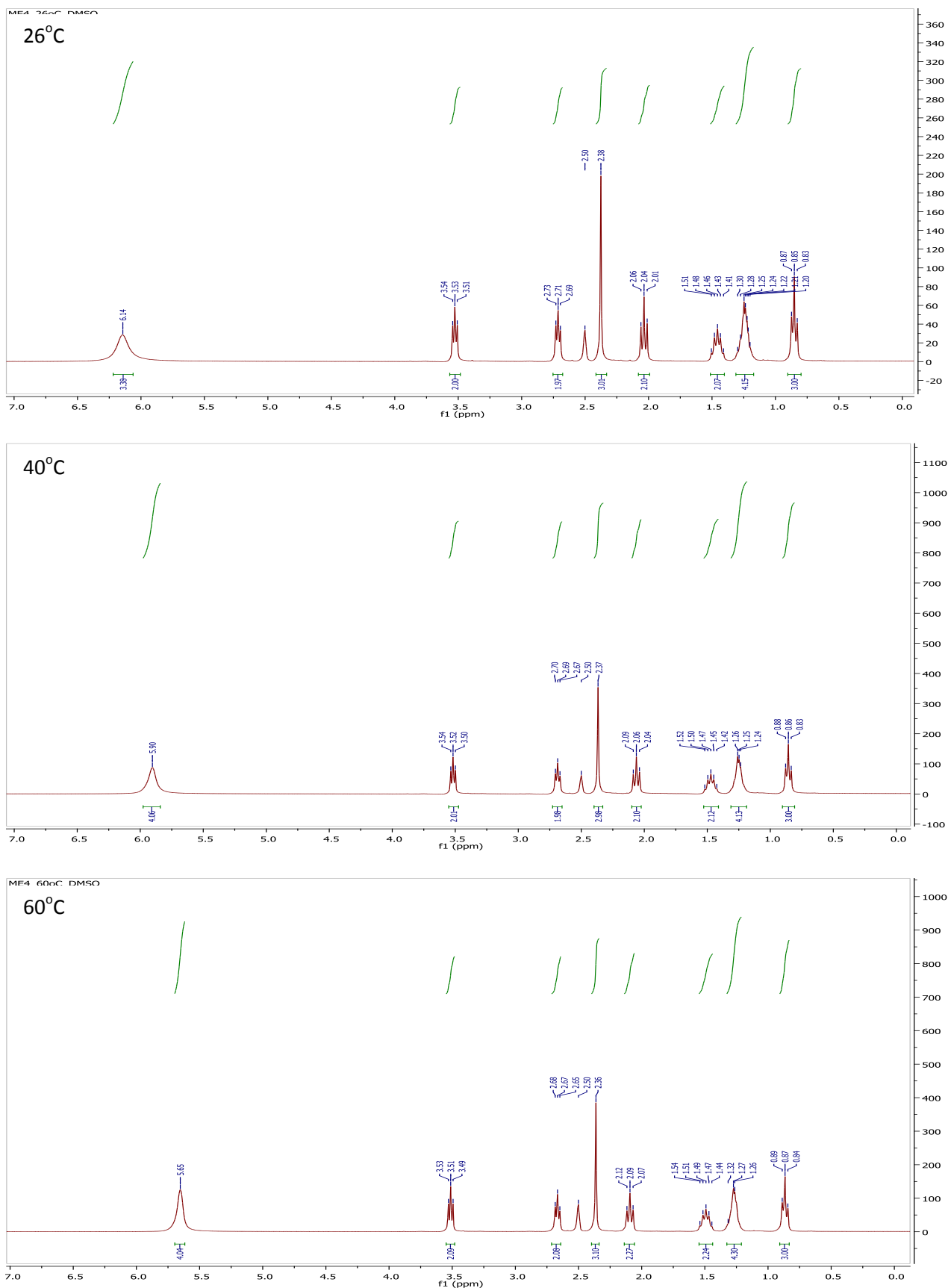
Στη συνέχεια, περιγράφονται ενδεικτικά τα φάσματα δύο εκ των δώδεκα IY, του $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**6**) και του $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**10**).



Εικόνα 4.1 : Φάσμα ¹H NMR του ΙΥ HOCH₂CH₂NH₂⁺CH₃⁻OOC(CH₂)₄CH₃ (6) σε διαλύτες DMSO-d₆ (1α) και CDCl₃ (1β)

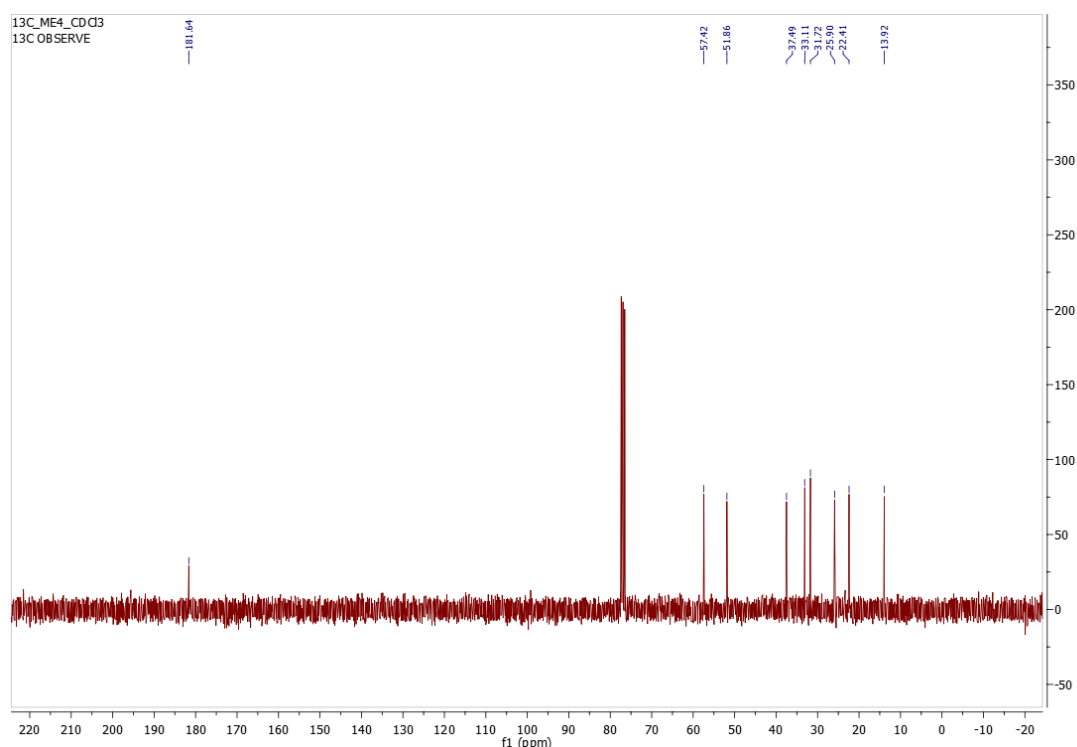
Στην Εικόνα 4.1 παρατίθενται τα φάσματα ^1H NMR του ΙΥ **6**, σε πολικό διαλύτη (DMSO-d_6) και σε μη πολικό διαλύτη (CDCl_3). Πριν γίνει αναφορά στις διαφορές των δύο φασμάτων θα αναφερθούν τα βασικά στοιχεία που βοηθούν στον χαρακτηρισμό δομής του μορίου. Στο πρώτο φάσμα, λοιπόν, διακρίνονται μια ευρεία κορυφή στα 6.14ppm, που ολοκληρώνεται για τρία πρωτόνια και οφείλεται στα υδρογόνα των ομάδων NH_2^+ και OH . Στη συνέχεια, υπάρχουν δύο τριπλές κορυφές στα 3.53 και 2.71ppm, οι οποίες οφείλονται στα πρωτόνια των μεθυλενίων HOCH_2- και $-\text{CH}_2\text{NH}_2^+$, αντίστοιχα, και μια απλή κορυφή στα 2.38ppm η οποία ολοκληρώνεται για τρία πρωτόνια και αποδίδεται στα πρωτόνια του ακριανού μεθυλενίου NH_2^+CH_3 . Τα πρωτόνια της αλειφατικής αλυσίδας του εξανοϊκού ανιόντος εμφανίζονται ως μια τριπλή κορυφή στα 2.04ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια του μεθυλενίου CH_2COO^- , μια πολλαπλή κορυφή στα 1.51 – 1.41ppm που αποδίδεται στο αμέσως επόμενο μεθυλένιο $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, μια ακόμα πολλαπλή κορυφή στα 1.30 – 1.20ppm για τα τέσσερα πρωτόνια $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ και τέλος μια τριπλή κορυφή στα 0.85ppm που ολοκληρώνεται για τα τρία πρωτόνια του ακριανού μεθυλενίου της αλειφατικής αλυσίδας $-\text{CH}_3$. Αντίστοιχα ολοκληρώνονται και οι κορυφές του φάσματος στον μη πολικό διαλύτη CDCl_3 .

Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα μεταξύ τους φαίνεται πως η διαφορετική πολικότητα των διαλυτών έχει ως αποτέλεσμα διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις των σημάτων αφού οι αλληλεπιδράσεις διαλύτη-ΙΥ είναι διαφορετικές. Ως γενική τάση, παρατηρείται η μετατόπιση των χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων στο φάσμα του πολικού διαλύτη DMSO-d_6 προς υψηλότερα πεδία. Η μεγαλύτερη διαφορά εντοπίζεται στα ευκίνητα πρωτόνια της υδροξυλομάδας και της αμινομάδας, και είναι της τάξης των 1,55ppm. Αντίστοιχη, αλλά πολύ μικρότερη διαφορά εντοπίζεται και στα πρωτόνια των μεθυλενίων που βρίσκονται κοντά σε οξυγόνο και άζωτο, δηλαδή των HOCH_2 , CH_2NH_2^+ , NH_2^+CH_3 και CH_2COO^- , η οποία φτάνει τα 0,3ppm. Τέλος, για τα πιο προστατευμένα πρωτόνια της αλειφατικής αλυσίδας, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, δεν παρατηρούνται μεταβολές στις χημικές μετατοπίσεις.



Εικόνα 4.2 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**6**) σε διαλύτη DMSO-d_6 και θερμοκρασίες 26°C , 40°C και 60°C

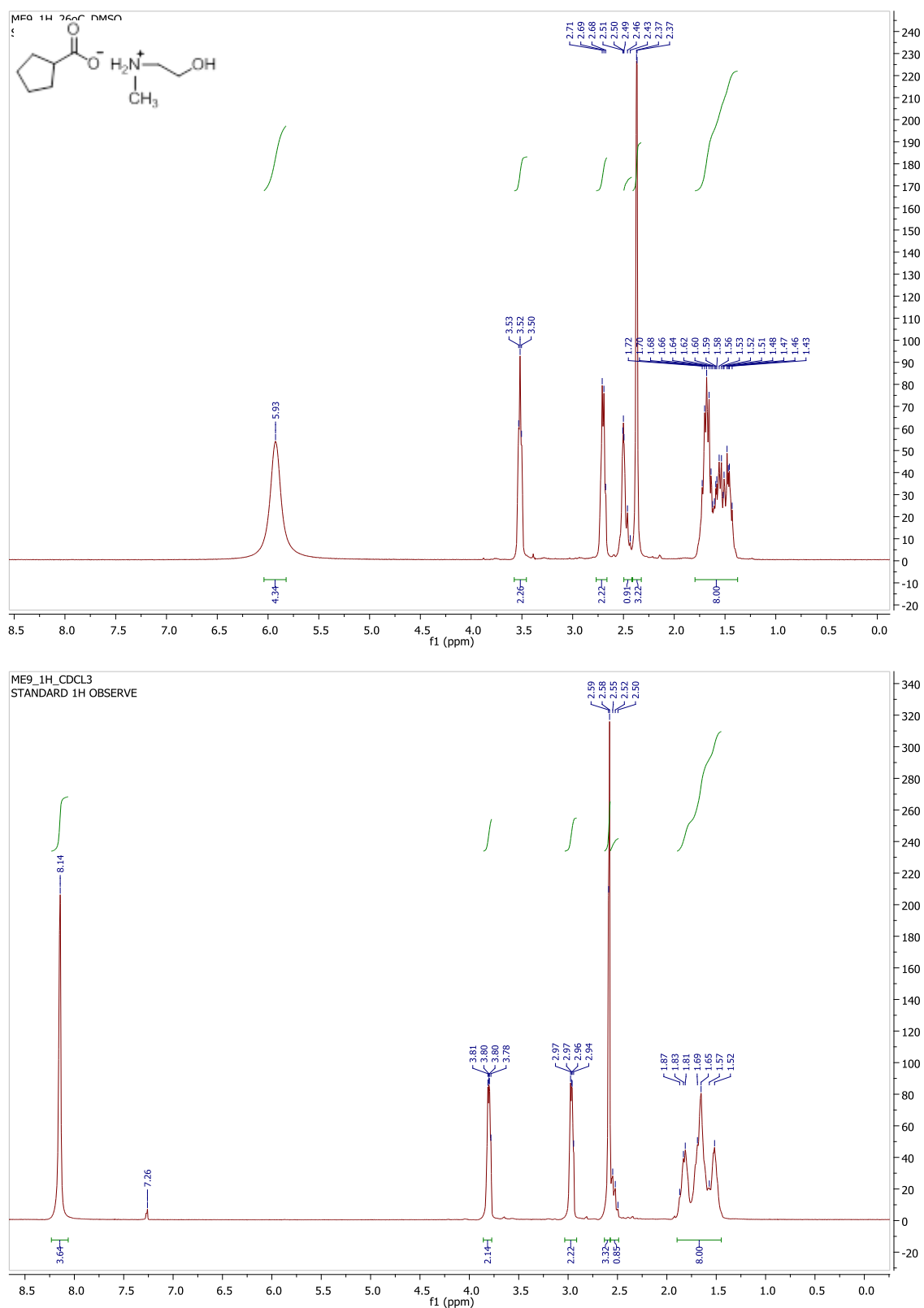
Στην Εικόνα 4.2, παρουσιάζονται τα φάσματα ^1H NMR του ΙΥ (**6**) στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 26, 40 και 60°C όπου παρατηρούνται μεταβολές στη χημική μετατόπιση των πρωτονίων. Η χημική μετατόπιση, φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τη μέγιστη μεταβολή, παρουσιάζουν και εδώ, τα ευκίνητα πρωτόνια που είναι συνδεδεμένα με ηλεκτραρνητικά άτομα (-OH και $-\text{NH}_2^+$) ($\Delta\delta_{\text{max}} = 0,49\text{ppm}$). Αντίστοιχη, αλλά αρκετά μικρότερη μεταβολή, εμφανίζεται και στα πρωτόνια της αλειφατικής αλυσίδας. Αυτές οι μετατοπίσεις, αντικατοπτρίζουν τη διαφοροποίηση των διαμορφώσεων συναρτήσεως της θερμοκρασίας (αύξηση βαθμών ελευθερίας), καθώς επίσης και της περιστροφής της μακριάς ανθρακικής αλυσίδας του μορίου.



Εικόνα 4.3 : Φάσμα ^{13}C NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**6**) σε διαλύτη CDCl_3

Τέλος, στην Εικόνα 4.3 εμφανίζεται το φάσμα ^{13}C NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**6**) όπου διακρίνονται εννέα κορυφές. Ως πιο χαρακτηριστική αναφέρεται η κορυφή στα 181,64ppm η οποία αντιστοιχεί στον άνθρακα του καρβοξυλίου, που είναι ο λιγότερο προστατευμένος άνθρακας.

HOCH₂CH₂NH₂⁺CH₃⁻OOC(C₅H₉) (10)

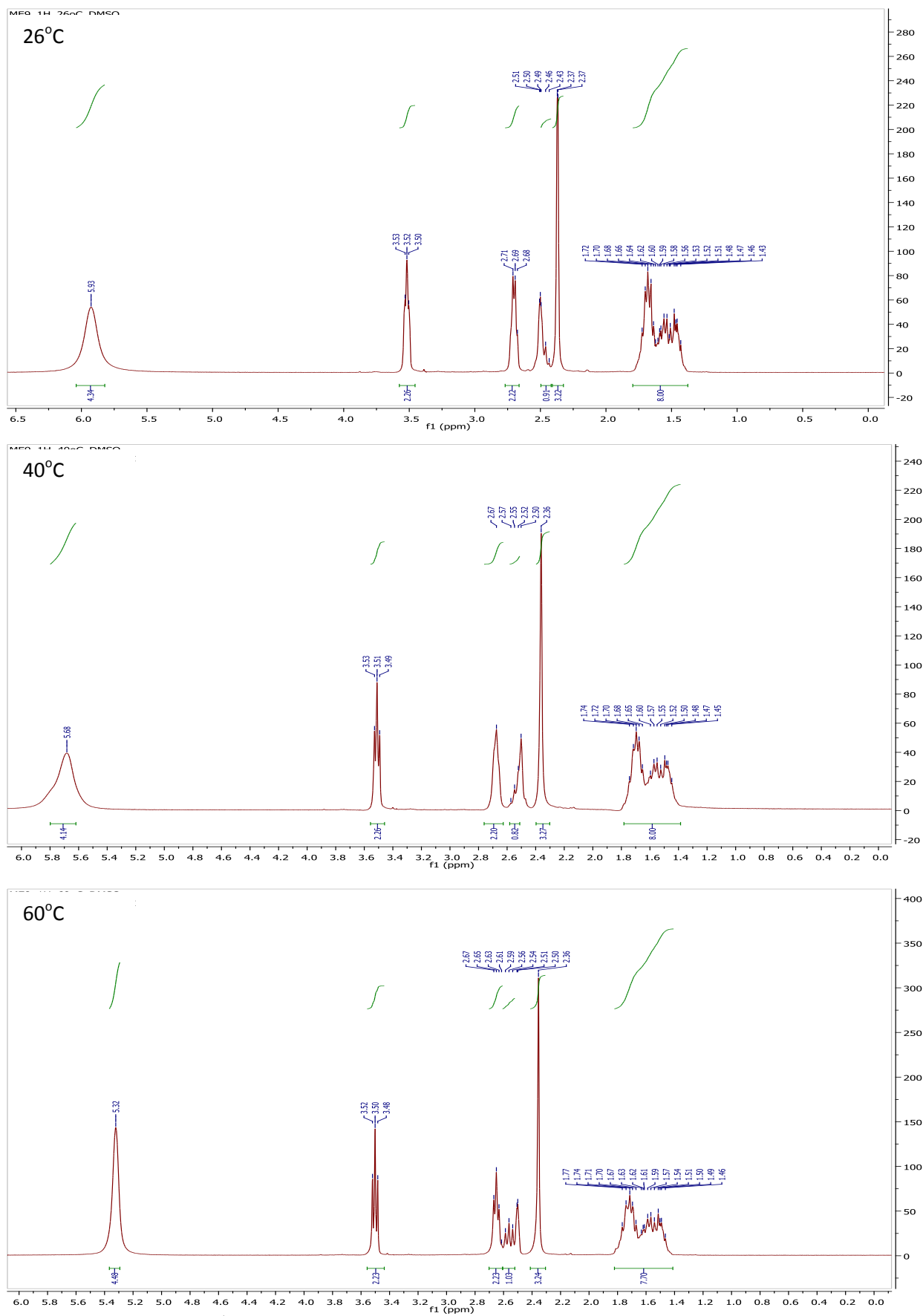


Εικόνα 4.4 : Φάσμα ¹H NMR του ΙΥ HOCH₂CH₂NH₂⁺CH₃⁻OOC(C₅H₉) (10) σε διαλύτες DMSO-d₆ (4α) και CDCl₃ (4β)

Στην Εικόνα 4.4 παρατίθενται τα φάσματα ^1H NMR του ΙΥ **10**, σε πολικό διαλύτη (DMSO-d_6) και σε μη πολικό διαλύτη (CDCl_3). Και εδώ, πριν γίνει αναφορά στις διαφορές των δύο φασμάτων θα αναφερθούν τα βασικά στοιχεία που βοηθούν στον χαρακτηρισμό δομής του μορίου. Στο πρώτο φάσμα, λοιπόν, διακρίνονται μια ευρεία κορυφή στα 5.93ppm, που ολοκληρώνεται για 3 πρωτόνια και οφείλεται στα υδρογόνα των ομάδων NH_2^+ και OH , μια τριπλή κορυφή στα 3.52ppm, η οποία αφέιλεται στα πρωτόνια του μεθυλενίου HOCH_2 - και μια πολλαπλή κορυφή στα 2.70 – 2.68ppm για τα πρωτόνια $-\text{CH}_2\text{NH}_2^+$. Μέχρι εδώ παρατηρείται μεγάλη ομοιότητα με τα φάσματα του ΙΥ (**6**) που περιγράφηκαν και αυτό γιατί οι δύο ενώσεις έχουν κοινό θετικό μέρος, το κατιόν της 2-(μεθυλαμινο)αιθανόλης.

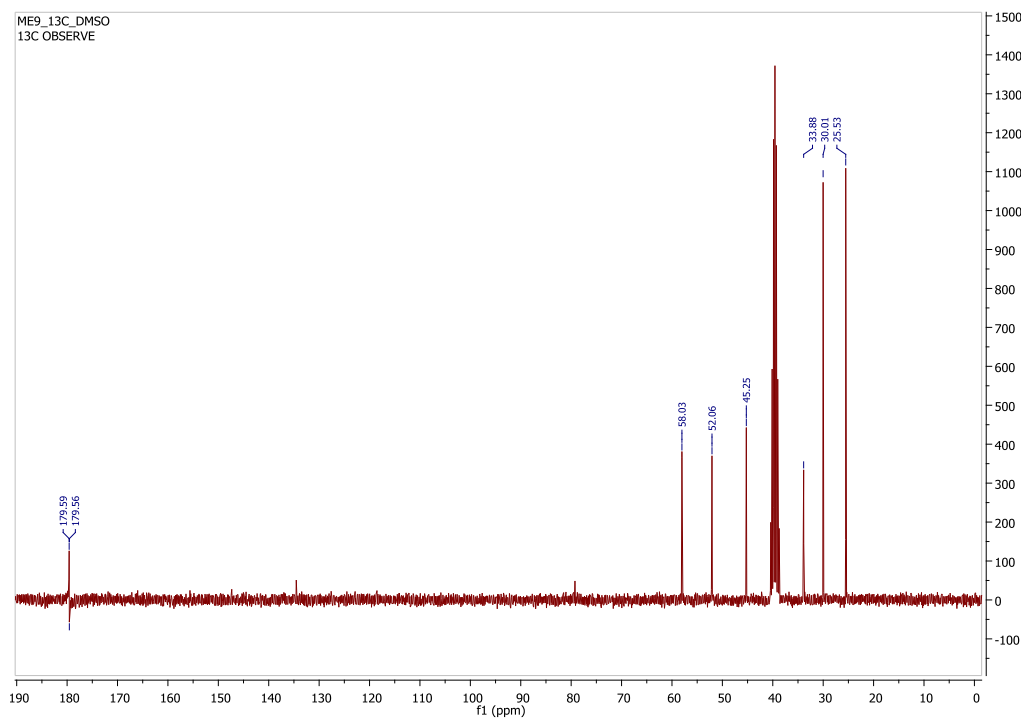
Στη συνέχεια, εμφανίζεται μια πολλαπλή κορυφή στα 2.45 – 2.43ppm, η οποία επικαλύπτεται με αυτή του διαλύτη DMSO-d_6 , και θα πρέπει να ολοκληρώνεται για ένα πρωτόνιο, αυτό του κυκλικού δακτυλίου που ενώνεται με τον άνθρακα του καρβοξυλίου ($-\text{CH}-$). Ακολουθεί μια απλή κορυφή στα 2.37ppm για τα τρία πρωτόνια του μεθυλίου NH_2^+CH_3 . Τέλος, μια ευρεία πολλαπλή κορυφή στα 1.72 – 1.43ppm ολοκληρώνεται για τα οκτώ πρωτόνια του κυκλοπεντανικού δακτυλίου και εμφανίζεται σε όλα τα φάσματα των ιοντικών υγρών που σχηματίζονται με το κυκλοπεντανοϊκό ανιόν. Αντίστοιχα ολοκληρώνονται και οι κορυφές του φάσματος στον μη πολικό διαλύτη CDCl_3 . Στο φάσμα αυτό η απλή κορυφή που οφείλεται στα τρία πρωτόνια του μεθυλίου NH_2^+CH_3 εμφανίζεται σαφώς μετατοπισμένη σε χαμηλότερο πεδίο (2.58ppm) ενώ η πολλαπλή κορυφή του πρωτονίου του κυκλοπεντανικού δακτυλίου είναι τώρα περισσότερο διακριτή.

Όσον αφορά τη σύγκριση των δύο φασμάτων και εδώ η μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται στα ευκίνητα πρωτόνια που είναι συνδεδεμένα με ηλεκτραρνητικά άτομα (N,O), και φτάνει τα 2.21ppm. Η δεύτερη σημαντική διαφορά εντοπίζεται στο πρωτόνιο του κυκλικού δακτυλίου ($-\text{CH}-$) το οποίο στο φάσμα του πολικού διαλύτη DMSO-d_6 εμφανίζεται με μια πολλαπλή κορυφή στα 2.45 – 2.43ppm η οποία συμπίπτει έως ένα βαθμό με εκείνη του διαλύτη στα 2.50ppm. Το ίδιο πρωτόνιο στο φάσμα του μη πολικού διαλύτη CDCl_3 εμφανίζεται στα 2.50 – 2.55ppm, αυτή τη φορά όμως πολύ κοντά στην απλή κορυφή των πρωτονίων του μεθυλίου ($-\text{NH}_2^+\text{CH}_3$). Μικρές διαφορές της τάξης του 0,1ppm, φαίνονται και στις χημικές μετατοπίσεις των υπόλοιπων πρωτονίων του κυκλικού δακτυλίου.



Εικόνα 4.5 : Φάσμα ^1H NMR του IY $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**10**) σε διαλύτη DMSO-d_6 και θερμοκρασίες 26°C, 40°C και 60°C

Στην Εικόνα 4.5, παρουσιάζονται τα φάσματα ^1H NMR του ΙΥ (**10**) στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 26, 40 και 60°C όπου παρατηρούνται μεταβολές στη χημική μετατόπιση των πρωτονίων. Τη μέγιστη μεταβολή, παρουσιάζουν ξανά τα ευκίνητα πρωτόνια της υδροξυλομάδας και της αμινομάδας ($-\text{OH}$ και $-\text{NH}_2^+$), όπου αλλάζει και η μορφή της κορυφής η οποία είναι πιο ευρεία σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η πιο σημαντική παρατήρηση έχει να κάνει με το πρωτόνιο του κυκλοπεντανοϊκού δακτυλίου το σήμα του οποίου μετακινείται σταδιακά σε χαμηλότερο πεδίο. Πιο συγκεκριμένα, στους 26°C η πολλαπλή κορυφή του πρωτονίου εμφανίζεται στα 2.45ppm, στους 40°C διακρίνεται με δυσκολία μια και ταυτίζεται με την κορυφή του DMSO, ενώ στους 60°C η κορυφή εμφανίζεται στα 2.59ppm ως διακριτή πενταπλή κορυφή. Αυτές οι μετατοπίσεις, αντικατοπτρίζουν τη διαφοροποίηση των διαμορφώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας (αύξηση βαθμών ελευθερίας), καθώς επίσης και την μεγαλύτερη ευκολία κίνησης των πρωτονίων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα πολύ προστατευμένα πρωτόνια του δακτυλίου δεν εμφανίζουν καμία διαφορά στη διαμόρφωση και εμφανίζονται στην ίδια χημική μετατόπιση και στις τρεις θερμοκρασίες.



Εικόνα 4.6 : Φάσμα ^{13}C NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**10**) σε διαλύτη DMSO-d_6

Τέλος, στην Εικόνα 4.6 εμφανίζεται το φάσμα ^{13}C NMR του $\text{IY HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^- \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**10**) σε διαλύτη DMSO-d_6 . Διακρίνονται επτά κορυφές, με πιο χαρακτηριστική την κορυφή στα 179,59ppm η οποία αντιστοιχεί στον άνθρακα του καρβοξυλίου. Οι κορυφές δεν είναι εννέα, όσοι και οι άνθρακες της ένωσης, αλλά επτά γιατί οι τέσσερις από τους πέντε άνθρακες του κυκλοπεντανοϊκού δακτυλίου είναι ανά δύο ισοδύναμοι μεταξύ τους.

4.2.2 Χαρακτηρισμός δομής ιοντικών υγρών με φασματοσκοπία FT – IR (ATR)

Στην υπέρυθη φασματοσκοπία μετριέται το ποσοστό απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από την εξεταζόμενη ουσία. Με την ακτινοβολία αυτή αυξάνονται οι δονήσεις των μορίων, των οποίων τα άτομα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με δεσμούς που προσομοιάζουν με ελατήρια.

Στην περιοχή ενός φάσματος IR ($4000 - 1000\text{cm}^{-1}$) επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων. Λαμβάνοντας, λοιπόν, τα φάσματα IR, και με βάση το άλας που προκύπτει από τη δομή των ιόντων που χρησιμοποιήθηκαν, αναμένονται οι εξής ενδείξεις:

- Δονήσεις τάσης(stretching) N – H στα άλατα των :

1 ^ο ταγών αμινών	3000 – 2800 cm^{-1}
2 ^ο ταγών αμινών	3000 – 2700 cm^{-1}
3 ^ο ταγών αμινών	2700 – 2250 cm^{-1}
- Δονήσεις κάμψης(bending) N – H στα άλατα των :

1 ^ο ταγών αμινών	1600 – 1575 cm^{-1} (ασύμμετρη)
	1550 – 1504 cm^{-1} (συμμετρική)
2 ^ο ταγών αμινών	1620 – 1560 cm^{-1}
3 ^ο ταγών αμινών	μη πρακτική αξία
- Δονήσεις τάσης(stretching) C – N στα άλατα των :

1 ^ο ταγών αμινών	1340 – 1250 cm^{-1}
2 ^ο ταγών αμινών	1350 – 1280 cm^{-1}
3 ^ο ταγών αμινών	1360 – 1310 cm^{-1}
- Δονήσεις τάσης(stretching) COO⁻ :

ασύμμετρη	1650 – 1550 cm^{-1}
συμμετρική	1400 cm^{-1}

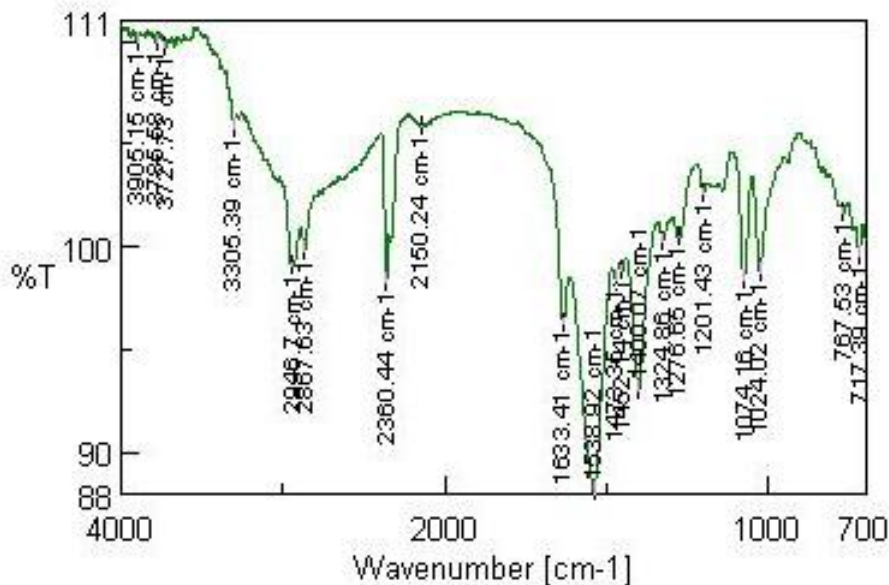
- Δονήσεις τάσης (stretching) OH:

χωρίς συμμετοχή σε δεσμό υδρογόνου	3650 – 3584cm ⁻¹
με συμμετοχή σε διαμοριακό δεσμό υδρογόνου	3550 – 3200cm ⁻¹

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, εφαρμόσθηκε η τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR). Στη μέθοδο αυτή η ακτίνα IR κατευθύνεται μέσω ενός στοιχείου εσωτερικής ανάκλασης (κάποιον κρύσταλλο – συνήθως διαμάντι) υψηλού δείκτη διάθλασης. Η ακτινοβολία IR ανακλάται ολικά εσωτερικά από την πίσω επιφάνεια, η οποία είναι σε επαφή με το δείγμα. Κατά την ανάκλαση στη διεπιφάνεια κρυστάλλου-δείγματος, η ακτινοβολία IR διεισδύει στο δείγμα και έτσι λαμβάνονται τα δεδομένα από αυτό. Βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η εύκολη προετοιμασία των προς μελέτη δειγμάτων, τα οποία σε πολύ μικρή ποσότητα τοποθετούνται ως έχουν στο όργανο, δεν χρειάζεται δηλαδή ο σχηματισμός παστίλιας ή διαλύματος.

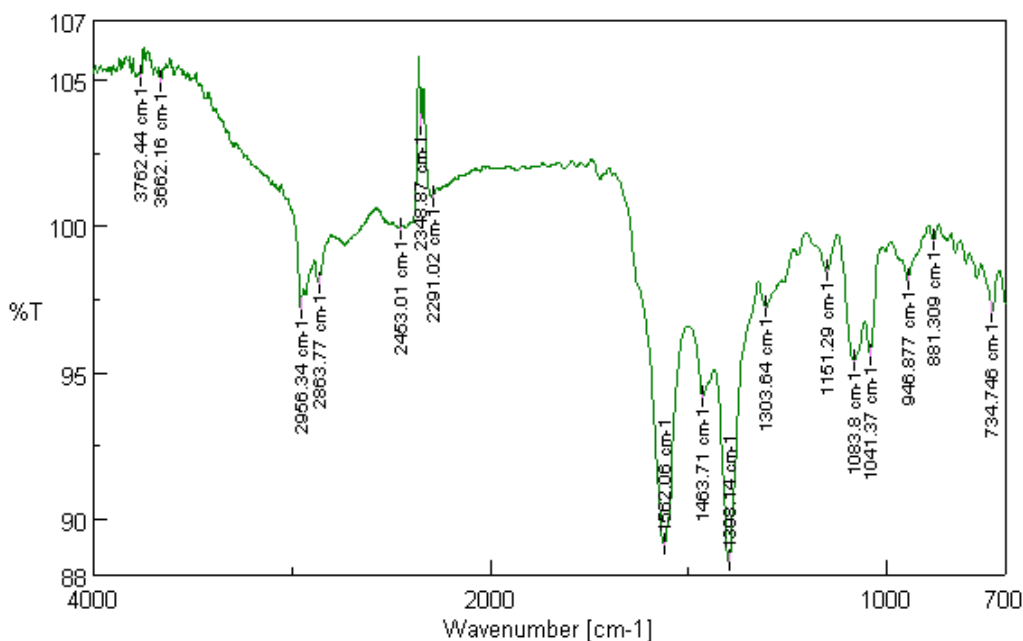
Στη συνέχεια, περιγράφονται ενδεικτικά τα φάσματα τριών ΙΥ, του HOCH₂CH₂NH₃⁺ OOC(C₅H₉) (**9**), με πρωτοταγή αμίνη, του HOCH₂CH₂NH₂⁺CH₃⁻ OOC(CH₂)₄CH₃ (**6**), που έχει δευτεροταγή αμίνη, και του HOCH₂CH₂NH⁺(CH₃)₂⁻ OOC(C₅H₉) (**11**), με τριτοταγή.

Στην Εικόνα 4.7, παρατίθεται το φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ HOCH₂CH₂NH₃⁺ OOC(C₅H₉) (**9**). Στα 3305cm⁻¹ διακρίνεται η κορυφή δόνησης τάσης του υδροξυλίου (OH) ενώ ακολουθεί στα 2946 – 2867cm⁻¹ η κορυφή που αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης δεσμού N-H σε άλατα πρωτοταγών αμινών, όπως αυτή του ΙΥ (**9**). Η ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού C=O καθώς και η δόνηση κάμψης N-H σε άλας πρωτοταγούς αμίνης(NH₃⁺) εμφανίζονται στο φάσμα με κορυφές στα 1538 – 1633cm⁻¹, ενώ η συμμετρική τάση του δεσμού C=O ακολουθεί στα 1400cm⁻¹. Τέλος, η κορυφή που αντικατοπτρίζει την δόνηση τάσης δεσμού C-N σε άλας πρωτοταγούς αμίνης εμφανίζεται στα 1324cm⁻¹.



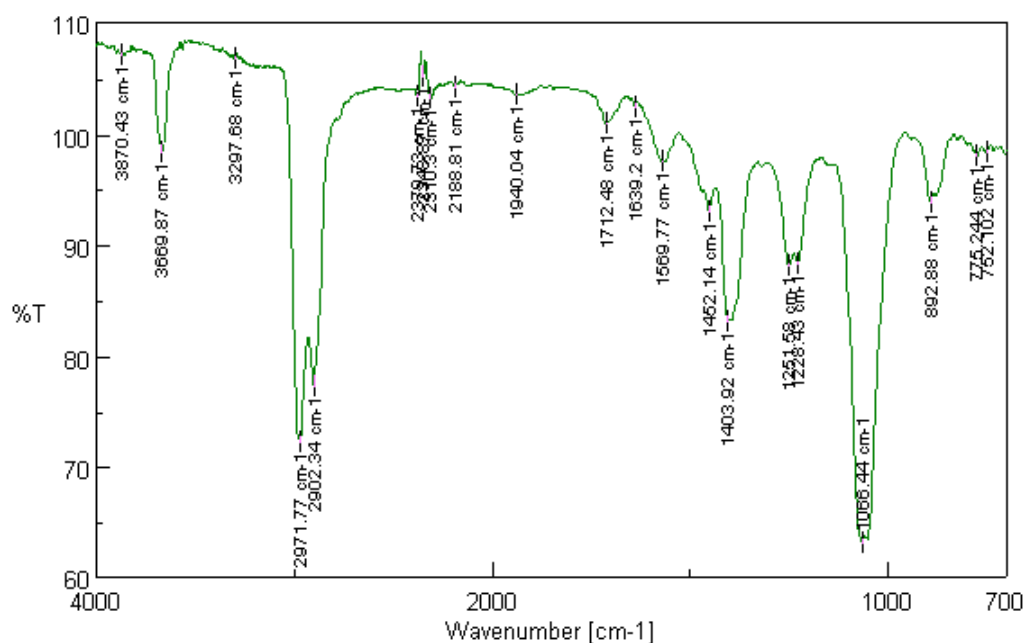
Εικόνα 4.7 : Φάσμα FT-IR (ATR) του IY HOCH₂CH₂NH₃⁺ OOC(C₅H₉) (**9**)

Αντίστοιχα, στο φάσμα FT-IR του IY (**6**) (Εικόνα 4.8) εμφανίζεται στα 3662cm⁻¹ η δόνηση τάσης του υδροξυλίου (OH), στα 2956 – 2863cm⁻¹ εμφανίζεται η κορυφή δόνησης τάσης N-H όπως είναι αναμενόμενο για τα άλατα των δευτεροταγών αμινών. Ακολουθεί στα 1562cm⁻¹ η κορυφή της δόνησης κάμψης N-H αλλά και της ασύμμετρης δόνησης τάσης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού ανιόντος και η αντίστοιχη για τη συμμετρική δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού στα 1463cm⁻¹. Τέλος, στο φάσμα διακρίνεται η κορυφή στα 1308cm⁻¹ που καταδεικνύει την δόνηση τάσης C-N στα άλατα των δευτεροταγών αμινών.



Εικόνα 4.8 : Φάσμα FT-IR (ATR) του IY HOCH₂CH₂NH₂⁺CH₃⁻ OOC(CH₂)₄CH₃ (**6**).

Τέλος στην Εικόνα 4.9, εμφανίζεται το φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**11**). Εδώ παρατηρούνται και πάλι οι κορυφές ασύμμετρης και συμμετρικής δόνησης τάσης του δεσμού $\text{C}=\text{O}$ του καρβοξυλικού ανιόντος, στα 1569cm^{-1} και 1403cm^{-1} αντίστοιχα, αλλά και η δόνηση τάσης του υδροξυλίου (OH), στα 3669cm^{-1} . Η διαφορά εμφανίζεται στις δόνησης N-H και C-N που εδώ εμφανίζονται σε τιμές που αντιστοιχούν σε άλατα τριτοταγών αμινών. Πιο συγκεκριμένα, η δόνηση τάσης δεσμού C-N διακρίνεται στα 1251cm^{-1} και η δόνηση τάσης N-H στα 2379cm^{-1} .



Εικόνα 4.9 : Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**11**)

4.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

4.3.1 Παράμετρος BOD₅

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ελέγχου βιοαποικοδομησιμότητας των ΙΥ, με βάση τους υπολογισμούς που περιγράφηκαν στην Ενότητα 3.3.5.

- Οι τιμές του UBOD που αναγράφονται στον πίνακα προκύπτουν με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης πλήρους οξείδωσης και την αρχική συγκέντρωση για κάθε ΙΥ
- Οι αντίστοιχες τιμές UCBO_D προκύπτουν αφαιρώντας από το UBOD το οξυγόνο που αντιστοιχεί στην πλήρη οξείδωση (νιτροποίηση) του αζώτου.
- Το CBOD₅ είναι η τιμή που λαμβάνεται από τη μανομετρική συσκευή από την οποία έχει αφαιρεθεί το ποσό που αφορά στην ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών
- Τα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί με προσθήκη θειουρίας που δρα ανασταλτικά στην δράση των νιτροποιητικών μικροοργανισμών, συνεπώς λαμβάνονται υπόψη μόνο οι τιμές UCBO_D – CBOD₅ που αντιπροσωπεύουν την οξείδωση του οργανικού άνθρακα και όχι του αζώτου.

Πίνακας 4.2 : Τιμές UBOD, UCBOD, CBOD₅ και CBOD₅/UCBOD των ΙΥ

Ιοντικό υγρό	UBOD (mg/L)	UCBOD (mg/L)	CBOD ₅ (mg/L)	CBOD ₅ / UCBOD(%)
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ OOC(1) (αρχική C : 200 mg/L)	299.1	209.4	123.3	58.9
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ OOC(2) (αρχική C : 285 mg/L)	440.4	338.8	186.3	55.0
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ OOC(3) (αρχική C : 268.4 mg/L)	457.5	371.7	213.3	57.4
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ OOC(4) (αρχική C : 312.4 mg/L)	446.4	357.1	186.3	52.2
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (5) (αρχική C : 180 mg/L)	365.6	321.7	166.3	51.7
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (6) (αρχική C : 214.8 mg/L)	452.8	404.3	176.3	43.6
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (7) (αρχική C : 212.8 mg/L)	462.7	418.0	191.3	45.8
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (8) (αρχική C : 230 mg/L)	449.0	404.1	166.3	41.2
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ OOC(C ₅ H ₉) (9) (αρχική C : 230.6 mg/L)	454.8	397.9	209.3	52.6
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ OOC(C ₅ H ₉) (10) (αρχική C : 219.6 mg/L)	451.2	401	251.3	62.7
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ OOC(C ₅ H ₉) (11) (αρχική C : 210.8 mg/L)	448	403.2	216.3	53.7
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ OOC(C ₅ H ₉) (12) (αρχική C : 240.2 mg/L)	457.4	410.2	206.3	50.3

Γίνεται φανερό ότι και τα δώδεκα ΙΥ είναι επιδεικτικά βιοαποικοδόμησης, δεδομένου ότι σε χρονικό διάστημα πέντε ημερών παρουσιάζουν ποσοστά βιοαποικοδόμησης οργανικού άνθρακα που κυμαίνονται από 41 έως 62%.

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.2, παρατηρείται ότι η δεύτερη ομάδα ΙΥ, δηλαδή τα ΙΥ 5 – 8 τα οποία έχουν μακριά ευθύγραμμη ανθρακική αλυσίδα και προέκυψαν

από την αντίδραση των διαφορετικών αμινών με το εξανοϊκό οξύ παρουσιάζουν συνολικά τα χαμηλότερα ποσοστά βιοαποικοδόμησης (από 41.2 έως 51.7%). Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο διότι όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας δυσχεραίνει τη βιοαποικοδόμηση του ΙΥ.

Σε κάθε ομάδα ξεχωριστά, τα μικρότερα ποσοστά βιοαποικοδόμησης εμφανίζονται στα ΙΥ που έχουν ως θετικό μέρος το κατιόν της διαιθανολαμίνης, δηλαδή στα ΙΥ **4**, **8** και **12**. Αυτό δεν δείχνει απαραίτητα ότι τα ΙΥ αυτά είναι πιο δύσκολο να βιοαποικοδομηθούν, αλλά μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το παραπάνω οξυγόνο που περιέχουν στο μόριο τους συμμετέχει στην διεργασία βιοαποικοδόμησης.

Ωστόσο, η ικανότητα βιοαποικοδόμησης μιας ένωσης πρέπει να εξετάζεται και σε διάστημα μεγαλύτερο των πέντε ημερών αλλά και χωρίς την αναστολή των νιτροποιητικών βακτηρίων, όπως αναλυτικά περιγράφεται στην Ενότητα 4.3.2.

4.3.2 Μελέτη της κινητικής βιοαποικοδόμησης

Σε μια προσπάθεια προσδιορισμού της κινητικής της βιοαποικοδόμησης αλλά και επιβεβαίωσης του συμπεράσματος ότι τα ποσοστά βιοοξειδωσης που επιτεύχθηκαν είναι πράγματι ενθαρρυντικά, τα πειράματα επαναλήφθηκαν, για κάποια από τα υπό εξέταση ΙΥ, αυτή τη φορά όμως για χρονικό διάστημα δύο εβδομάδων. Τα δείγματα εξετάστηκαν με και χωρίς προσθήκη θειουρίας με σκοπό να εξετασθεί και η επίδραση των νιτροποιητικών βακτηρίων στη συνολική βιοαποικοδόμηση.

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2, η ταχύτητα βιοαποικοδόμησης θεωρείται ότι είναι ανάλογη της ποσότητας του βιοαποικοδομήσιμου οργανικού φορτίου. Αν λοιπόν η θεώρηση ότι τα ΙΥ που εξετάζονται είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμα ήταν σωστή τότε τα αποτελέσματα της βιοαποικοδόμησης των πειραμάτων 2 εβδομάδων έπρεπε να δίνουν καμπύλες αντίστοιχες με αυτές που παρουσιάζονται στο θεωρητικό μέρος.

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι τιμές των UBOD, UCBOD, CBOD₁₂ και BOD₁₂ των ΙΥ που εξετάστηκαν στο πλαίσιο των πειραμάτων προσδιορισμού της κινητικής, ενώ στα Διαγράμματα 4.10 έως 4.16 παρουσιάζονται τα διαγράμματα (BOD_t – t μέρες) και (L_t – t μέρες) των ΙΥ για δείγματα με και χωρίς θειουρία. Σημειώνεται ότι η παράμετροι BOD_t και L_t αναφέρονται στην ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς για τη βιοχημική οξείδωση της ένωσης σε χρόνο t και στην ποσότητα οξυγόνου που παραμένει στο δείγμα μετά από χρόνο t, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.3 : Τιμές UBOD, UCBOD, CBOD₁₂ και BOD₁₂

Ιοντικό υγρό	UBOD (mg/L)	UCBOD (mg/L)	BOD ₁₂ (mg/L)	CBOD ₁₂ (mg/L)
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOCH (1) (αρχική C : 333 mg/L)	447,6	358,1	381,3	261,3
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ ⁻ OOCH (2) (αρχική C : 287 mg/L)	444,1	341,6	346,3	291,3
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ ⁻ OOCH (3) (αρχική C : 270 mg/L)	460,2	373,9	346,3	311,3
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ ⁻ OOCH (4) (αρχική C : 309.8 mg/L)	442,7	354,2	291,3	-
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (9) (αρχική C : 230.6 mg/L)	478,1	418,3	341,3	-
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (10) (αρχική C : 215 mg/L)	441,3	392,3	416,3	381,3
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (11) (αρχική C : 217 mg/L)	461,157	415,041	446,3	391,3
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (12) (αρχική C : 241 mg/L)	458,583	411,143	361,3	276,3

❖ HOCH₂CH₂NH₃⁺ OOH⁻ (1)

Στο Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των παραμέτρων BOD_t και L_t, για το IY 1 (δείγματα με και χωρίς θειουρία) που περιγράφεται με τις εξής εξισώσεις:

Με θειουρία

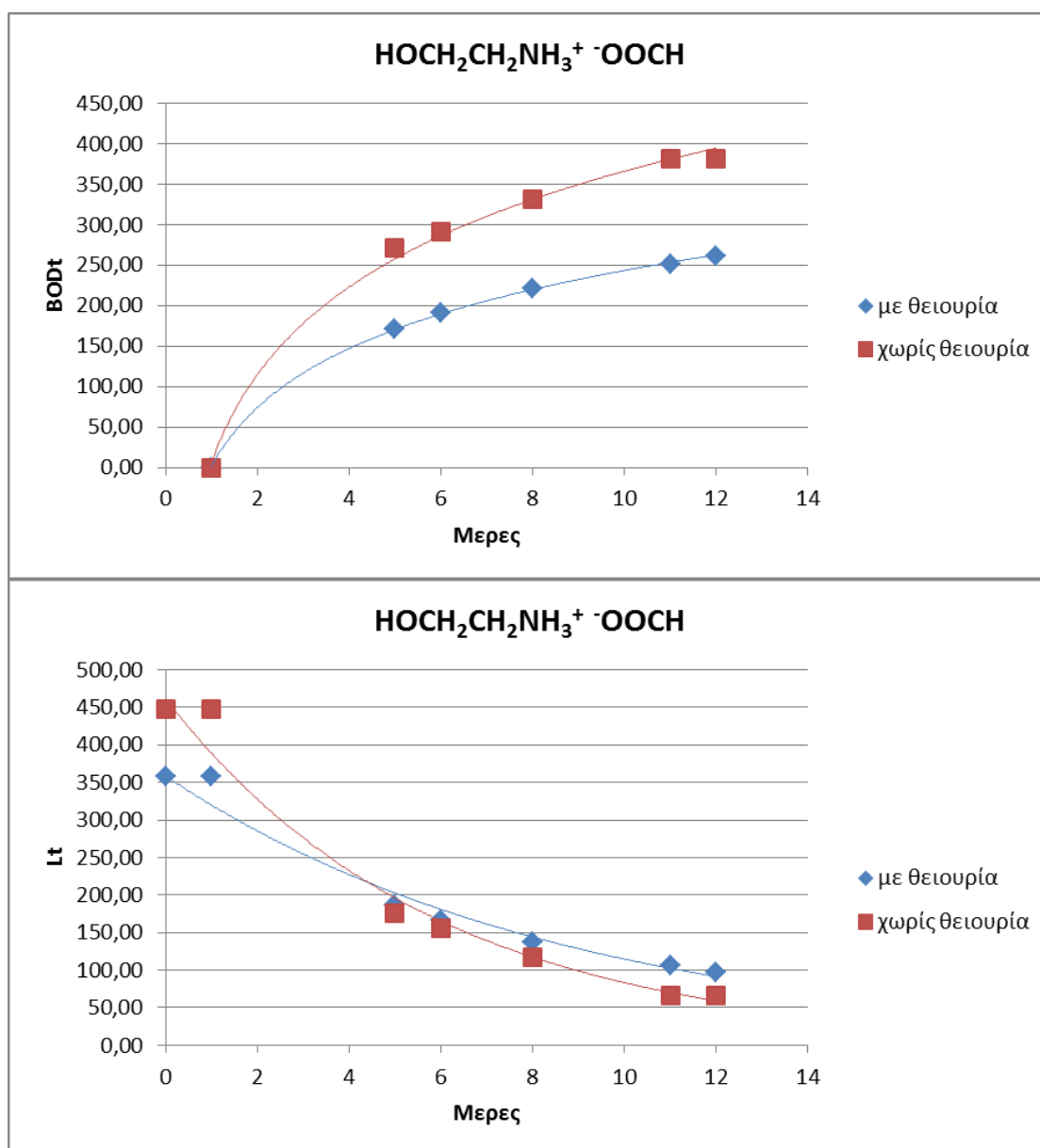
$$BOD_t = 358,2 * (1 - e^{-0,128t}), R^2 = 0,999$$

$$L_t = 358,2 * e^{-0,114t}, R^2 = 0,98$$

Χωρίς θειουρία

$$BOD_t = 447,8 * (1 - e^{-0,178t}), R^2 = 0,996$$

$$L_t = 447,8 * e^{-0,171t}, R^2 = 0,986$$



Διάγραμμα 4.1 : Χρονική εξέλιξη BOD_t και L_t του

IY HOCH₂CH₂NH₃⁺ OOH⁻ (1)

❖ HOCH₂CH₂NH₂⁺CH₃⁻OOCH (2)

Στο Διάγραμμα 4.2 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των παραμέτρων BOD_t και L_t, για το ΙΥ 2 (δείγματα με και χωρίς θειουρία) που περιγράφεται με τις εξής εξισώσεις:

Με θειουρία

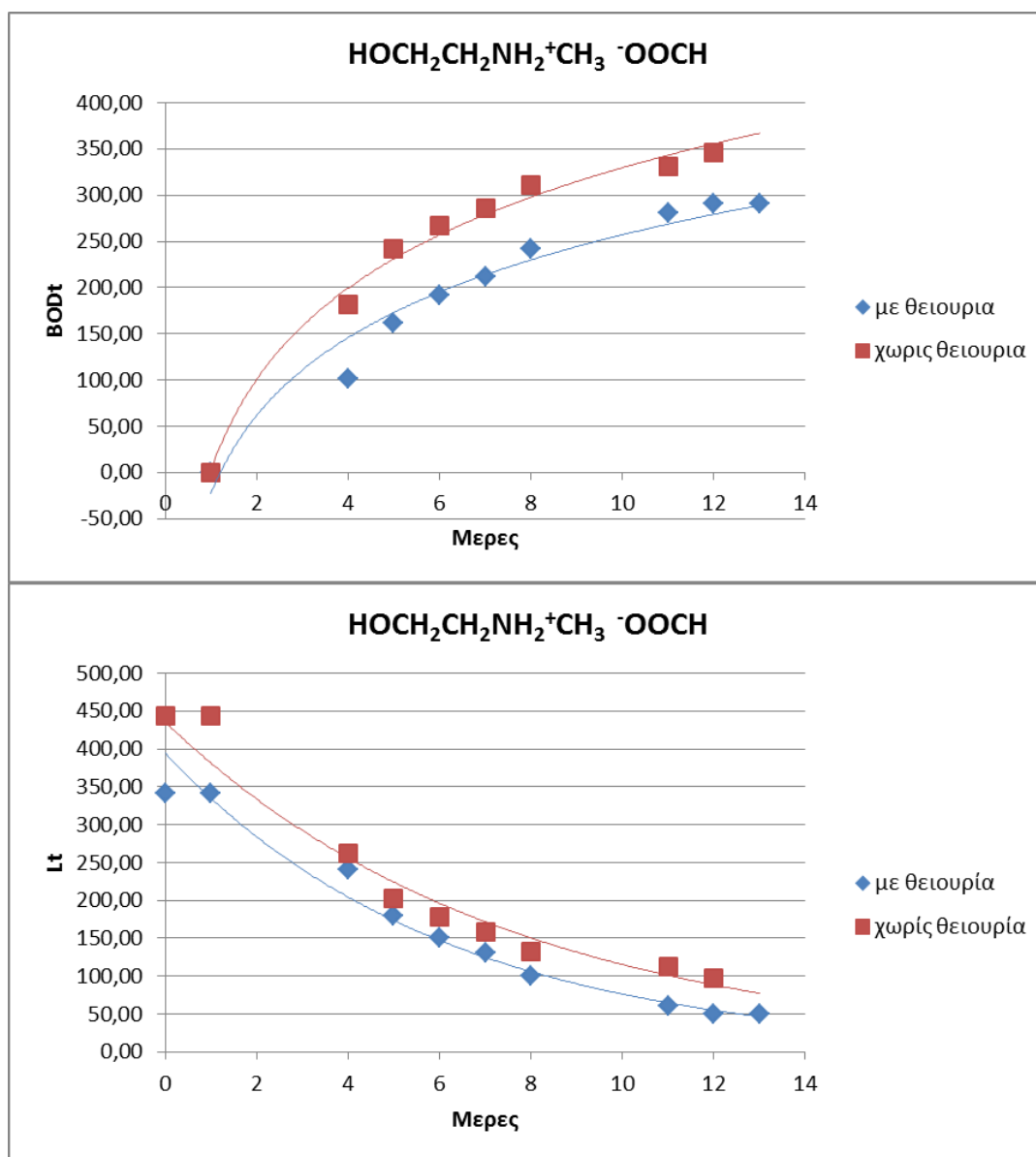
$$BOD_t = 341,6 \cdot (1 - e^{-0,169t}), R^2 = 0,959$$

$$L_t = 341,6 \cdot e^{-0,164t}, R^2 = 0,989$$

Χωρίς θειουρία

$$BOD_t = 444,1 \cdot (1 - e^{-0,138t}), R^2 = 0,983$$

$$L_t = 444,1 \cdot e^{-0,133t}, R^2 = 0,963$$



Διάγραμμα 4.2 : Χρονική εξέλιξη BOD_t και L_t του ΙΥ HOCH₂CH₂NH₂⁺CH₃⁻OOCH (2)

❖ HOCH₂CH₂NH⁺(CH₃)₂⁻OOCH (3)

Στο Διάγραμμα 4.3 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των παραμέτρων BOD_t και L_t, για το ΙΥ 3 (δείγματα με και χωρίς θειουρία) που περιγράφεται με τις εξής εξισώσεις:

Με θειουρία

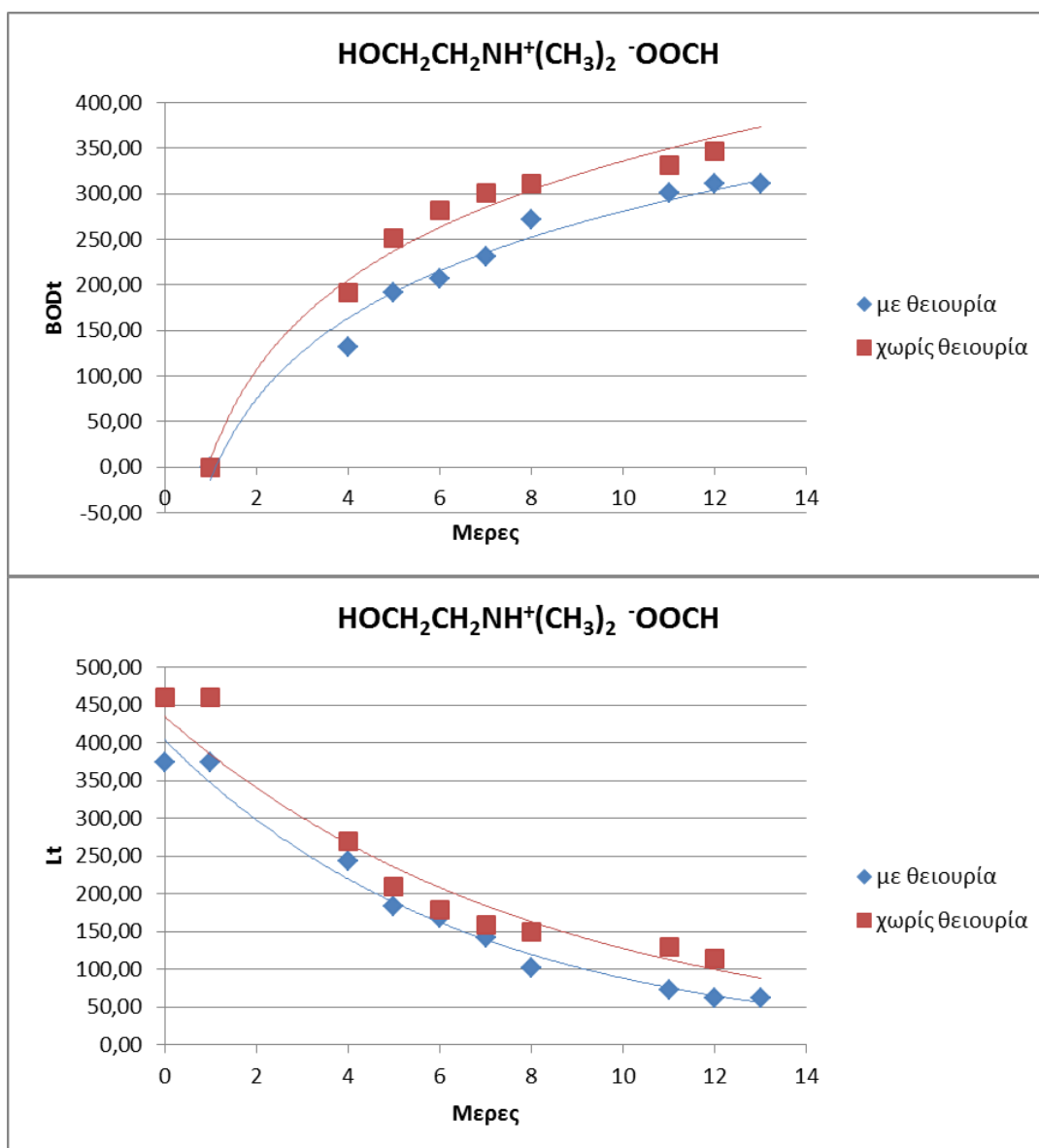
$$BOD_t = 373,9 * (1 - e^{-0,209t}), R^2 = 0,978$$

$$L_t = 373,9 * e^{-0,152t}, R^2 = 0,985$$

Χωρίς θειουρία

$$BOD_t = 460,2 * (1 - e^{-0,141t}), R^2 = 0,981$$

$$L_t = 460,2 * e^{-0,123t}, R^2 = 0,935$$



Διάγραμμα 4.3: Χρονική εξέλιξη BOD_t και L_t του

ΙΥ HOCH₂CH₂NH⁺(CH₃)₂⁻OOCH (3)

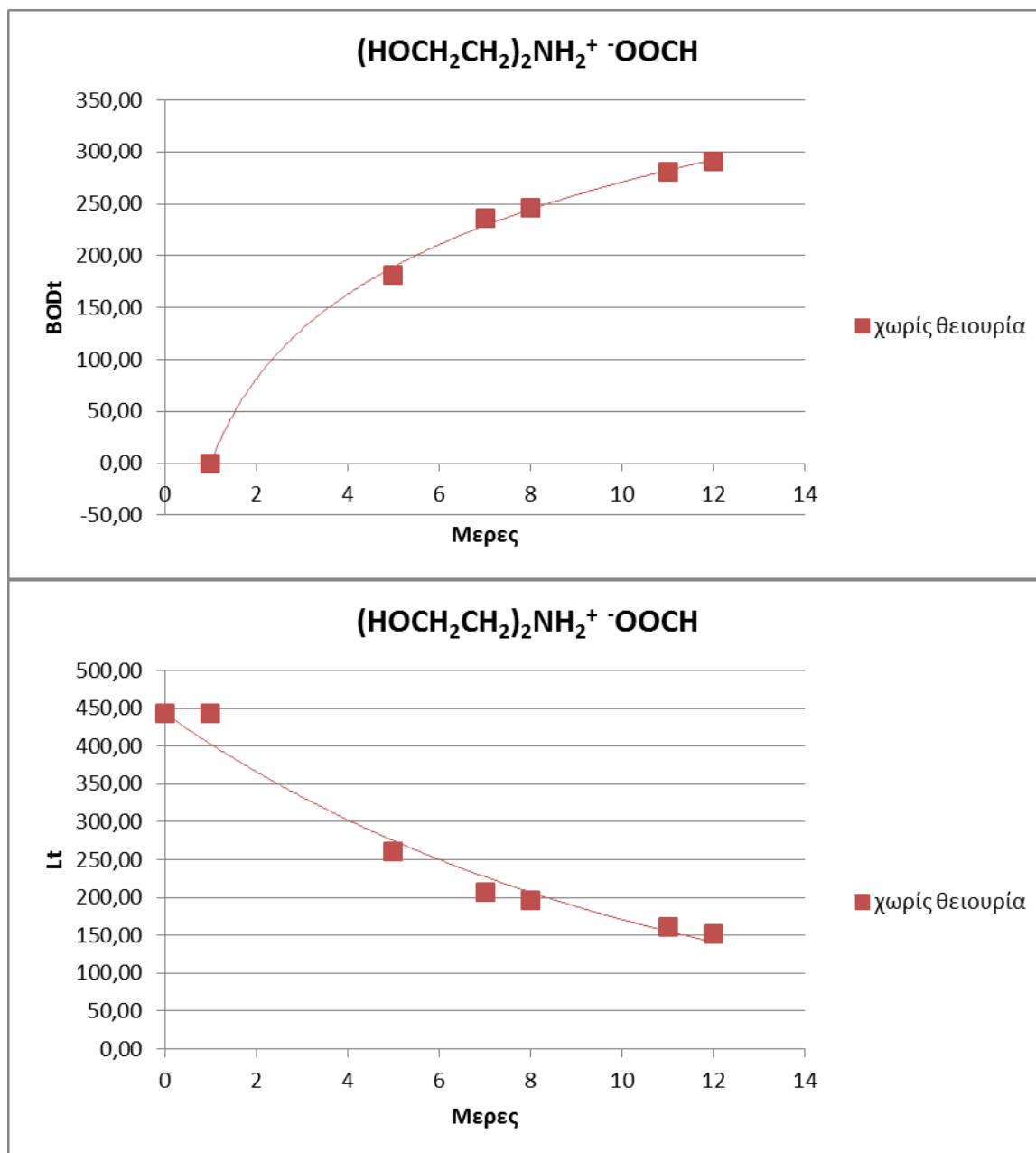
❖ (HOCH₂CH₂)₂NH₂⁺ O⁻CH (4)

Στο Διάγραμμα 4.4 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των παραμέτρων BOD_t και L_t, για το IY 4 (δείγματα με και χωρίς θειουρία) που περιγράφεται με τις εξής εξισώσεις:

Χωρίς θειουρία

$$BOD_t = 442.7 * (1 - e^{-0.160t}), R^2 = 0.998$$

$$L_t = 442.7 * e^{-0.095t}, R^2 = 0.975$$



Διάγραμμα 4.4 : Χρονική εξέλιξη BOD_t και L_t του IY (HOCH₂CH₂)₂NH₂⁺ O⁻CH (4)

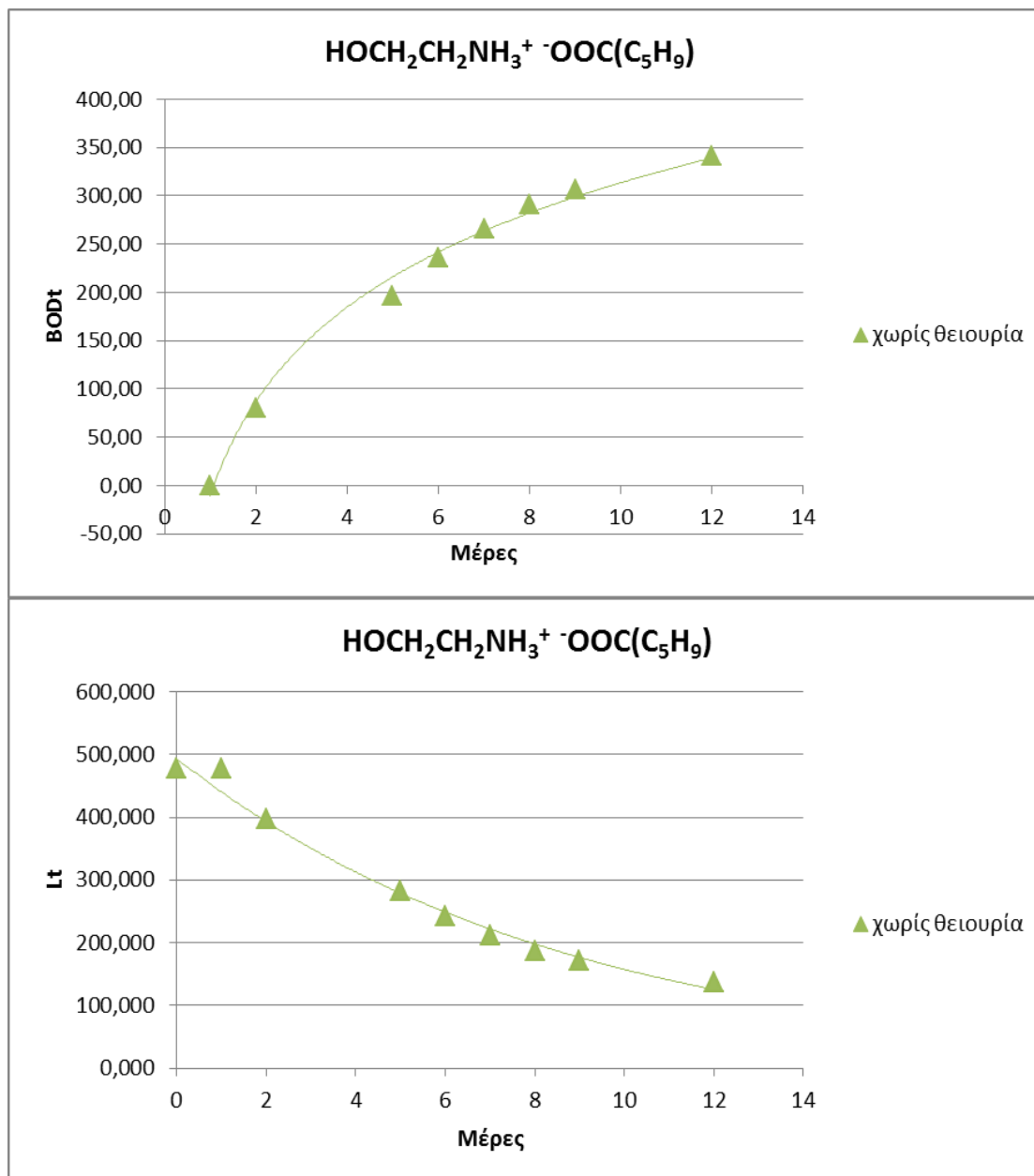
❖ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (9)

Στο Διάγραμμα 4.5 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των παραμέτρων BODt και Lt, για το ΙΥ 9 (δείγματα με και χωρίς θειουρία) που περιγράφεται με τις εξής εξισώσεις:

Χωρίς θειουρία

$$\text{BOD}_t = 478,1 \cdot (1 - e^{-0,116t}), R^2 = 0,993$$

$$L_t = 478,1 \cdot e^{-0,114t}, R^2 = 0,986$$



Διάγραμμα 4.5 : Χρονική εξέλιξη BODt και Lt του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (9)

❖ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10)

Στο Διάγραμμα 4.6 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των παραμέτρων BODt και Lt, για το ΙΥ 10 (δείγματα με και χωρίς θειουρία) που περιγράφεται με τις εξής εξισώσεις:

Με θειουρία

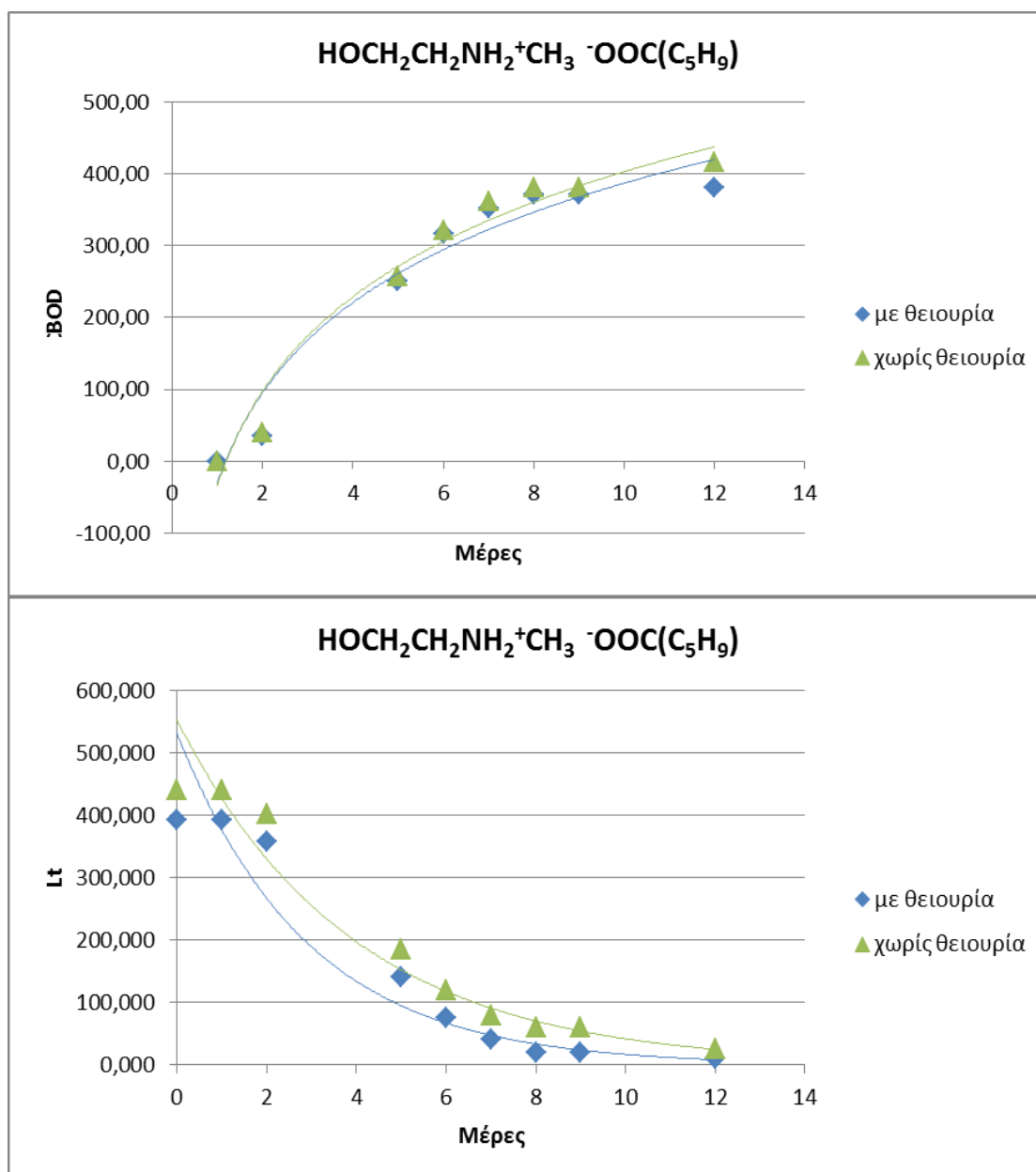
$$\text{BOD}_t = 392,3 \cdot (1 - e^{-0,359t}), R^2 = 0,952$$

$$L_t = 392,3 \cdot e^{-0,34t}, R^2 = 0,956$$

Χωρίς θειουρία

$$\text{BOD}_t = 441,3 \cdot (1 - e^{-0,262t}), R^2 = 0,965$$

$$L_t = 441,3 \cdot e^{-0,257t}, R^2 = 0,979$$



Διάγραμμα 4.6 : Χρονική εξέλιξη BODt και Lt του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10)

❖ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11)

Στο Διάγραμμα 4.7 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των παραμέτρων BODt και Lt, για το IY **11** (δείγματα με και χωρίς θειουρία) που περιγράφεται με τις εξής εξισώσεις:

Με θειουρία

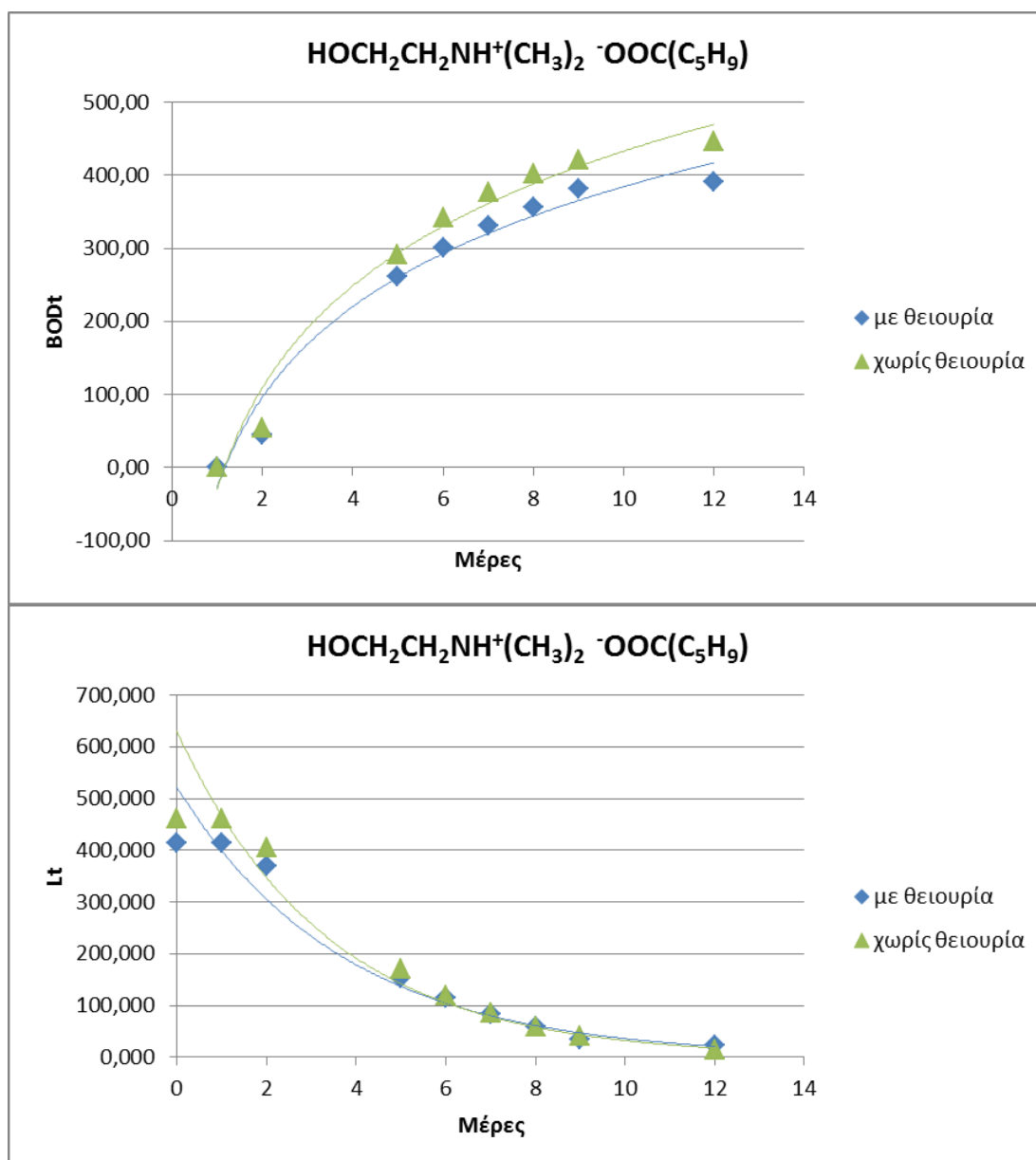
$$\text{BOD}_t = 415 * (1 - e^{-0,275t}), R^2 = 0,971$$

$$L_t = 415 * e^{-0,268t}, R^2 = 0,974$$

Χωρίς θειουρία

$$\text{BOD}_t = 461,2 * (1 - e^{-0,304t}), R^2 = 0,975$$

$$L_t = 461,2 * e^{-0,298t}, R^2 = 0,981$$



Διάγραμμα 4.7 : Χρονική εξέλιξη BODt και Lt του

IY $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11)

❖ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (12)

Στο Διάγραμμα 4.12 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των παραμέτρων BODt και Lt, για το ΙΥ 12 (δείγματα με και χωρίς θειουρία) που περιγράφεται με τις εξής εξισώσεις:

Με θειουρία

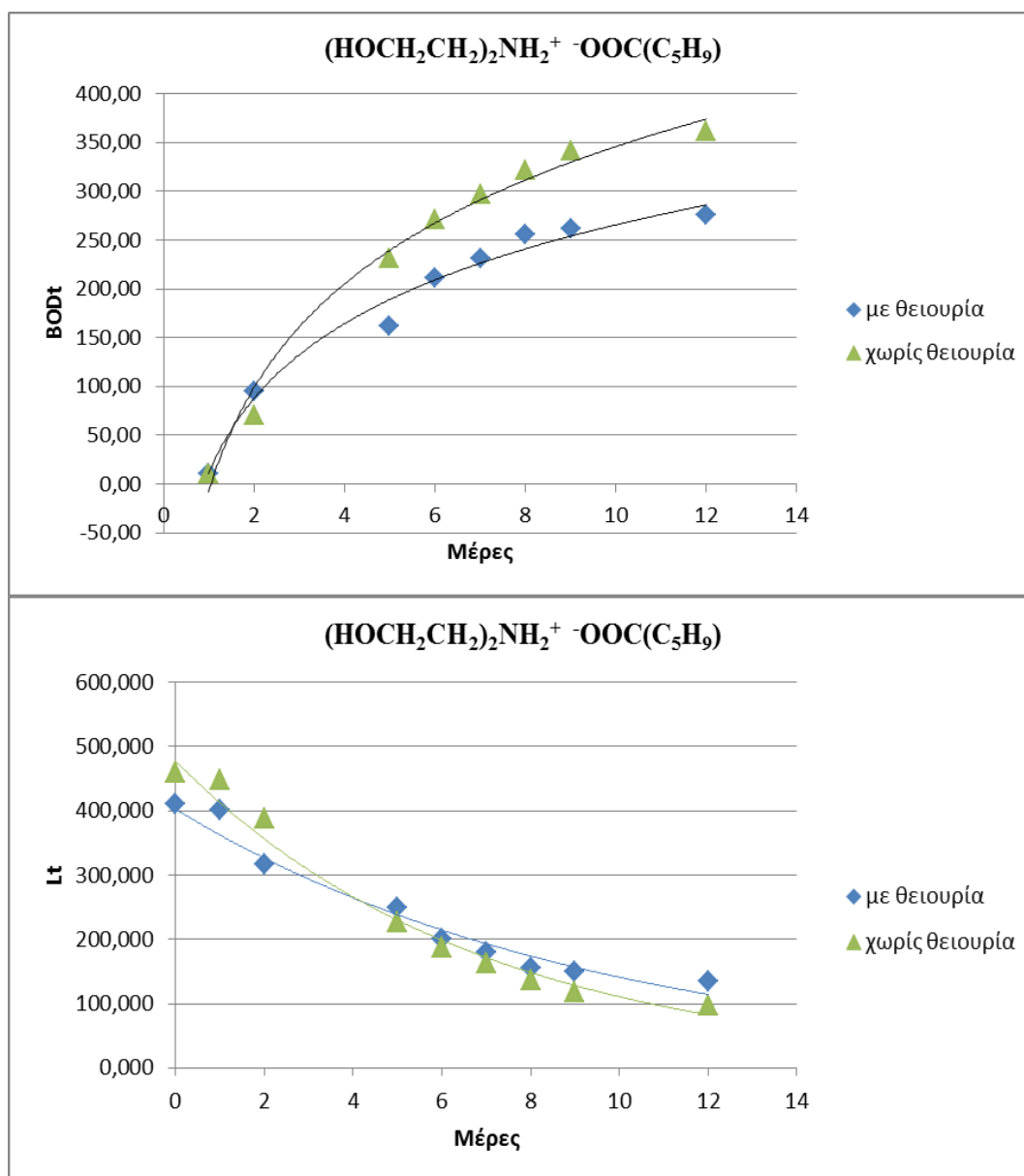
$$\text{BOD}_t = 411,1 \cdot (1 - e^{-0,109t}), R^2 = 0,98$$

$$L_t = 411,1 \cdot e^{-0,105t}, R^2 = 0,954$$

Χωρίς θειουρία

$$\text{BOD}_t = 458,6 \cdot (1 - e^{-0,149t}), R^2 = 0,986$$

$$L_t = 458,6 \cdot e^{-0,146t}, R^2 = 0,977$$



Διάγραμμα 4.8 : Χρονική εξέλιξη BODt και Lt του ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (12)

Στον Πίνακα 4.4 που ακολουθεί, παρουσιάζονται συγκριτικά, τα ποσοστά απομάκρυνσης μετά από χρονικό διάστημα βιοοξείδωσης πέντε και δώδεκα ημερών.

Πίνακας 4.4 : Ποσοστά απομάκρυνσης μετά από βιοοξείδωση πέντε και δώδεκα ημερών

Ιοντικό υγρό	CBOD ₅ / UCBOD(%)	CBOD ₁₂ / UCBOD(%)	BOD ₁₂ / UBOD(%)
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOCH (1)	58.9	69,9	85,2
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ ⁻ OOCH (2)	55.0	85,2	77,9
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ ⁻ OOCH (3)	57.4	83,3	75,2
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ ⁻ OOCH (4)	52.2	-	65,8
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (9)	52.6	-	71,4
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (10)	62.7	97,2	94,3
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (11)	53.7	94,2	96,7
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (12)	50.3	97,2	94,3

Με βάση τα παραπάνω, επισημαίνονται τα εξής:

- Και τα έξι ΙΥ που εξετάστηκαν ακολουθούν σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό τις εξισώσεις που περιγράφουν την κινητική βιοαποικοδόμησης για δυνητικά βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις
- Τα ποσοστά απομάκρυνσης μετά από βιοοξείδωση δώδεκα ημερών για τα δείγματα με και χωρίς θειουρία (Πίνακας 4.4) είναι ιδιαίτερα υψηλά , γεγονός που επιβεβαιώνει ότι τα υπό εξέταση ΙΥ είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμα, αφού η βιοαποικοδόμηση θεωρείται ότι ολοκληρώνεται μετά την πάροδο είκοσι οκτώ ημερών.
- Τα ΙΥ 1 – 4 που έχουν ως ανιόν το μυρμηκικό οξύ παρουσιάζουν στις δώδεκα μέρες αύξηση στα ποσοστά βιοαποικοδόμησης του οργανικού άνθρακα, από 10 έως 26% σε σύγκριση με τα ποσοστά των πέντε ημερών.

- Η αντίστοιχη αύξηση στα ποσοστά των ΙΥ **9 – 12**, που σχηματίζονται με το ανιόν του κυκλοπεντανοϊκού οξέος, είναι πολύ μεγάλη, προσεγγίζοντας το 47%.
- Τα ΙΥ που περιέχουν το ναφθενικό οξύ (**9 – 12**) παρουσιάζουν εξαιρετικά ποσοστά βιοαποικοδόμησης σε διάστημα δώδεκα ημερών φθάνοντας έως 97%. Αυτό πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι ο κυκλοπεντανοϊκός δακτύλιος του οξέος διασπάται πλήρως κατά τη διεργασία της βιοαποικοδόμησης.
- Σε όλα τα δείγματα, η δράση των νιτροποιητικών βακτηρίων δείχνει να έχει ξεκινήσει ήδη από την πέμπτη μέρα της διεργασίας και συνεχίζεται καθ' όλη τη διάρκεια της βιοαποικοδόμησης, όπως επιβεβαιώνεται από τις καμπύλες κινητικής ($BOD_t - t$ μέρες) των δειγμάτων χωρίς θειουρία. Γενικά, θεωρείται ότι η νιτροποίηση αρχίζει μετά τις επτά μέρες (στους 20°C) και κατά συνέπεια η επίδραση της στην τιμή του BOD_5 δεν μπορεί παρά να είναι μικρή [73] όμως όπως φαίνεται από τα διαγράμματα αυτό δεν ισχύει πάντα.
- Οι τιμές των σταθερών k που υπολογίζονται κυμαίνονται από 0,1 έως 0,35 παρά το γεγονός ότι σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν μικροοργανισμοί ίδιας προέλευσης (μικροβιακός πληθυσμός από το ανάμικτο υγρό δεξαμενής δευτεροβάθμιας βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων). Η παρατήρηση αυτή, επιβεβαιώνει ότι η τιμή της σταθεράς k εξαρτάται σημαντικά από το είδος του προς βιοδιάσπαση οργανικού συστατικού.

4.3.3 Προσδιορισμός του μηχανισμού βιοαποικοδόμησης των ΙΥ

Όπως είναι γνωστό, τα ΙΥ αποτελούνται από δύο διακριτά τμήματα, ένα ανιόν και ένα κατιόν, τα οποία μπορεί να αποικοδομούνται είτε παράλληλα είτε ξεχωριστά. 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 απασχολεί αρκετά τους ερευνητές.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η βιοαποικοδόμηση των ΙΥ ξεκινάει πρώτα από το κατιόν.[81] Εξετάζοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.2 παρατηρείται πως ενώ η τάση για βιοαποικοδόμηση επηρεάζεται σαφώς και από το ανιόν (για το λόγο αυτό τα ΙΥ 5-8 που περιέχουν το εξανοϊκό οξύ είναι τα λιγότερο βιοαποικοδομήσιμα), τα διαφορετικά κατιόντα είναι αυτά που καθορίζουν το μεγαλύτερο ποσοστό της βιοοξειδωσης. Με βάση την παρατήρηση αυτή, έγινε μια προσπάθεια θεωρητικής προσέγγισης του μηχανισμού βιοαποικοδόμησης των ΙΥ, μέσω υπολογισμού των τιμών UCBOD του κατιόντος και του ανιόντος κάθε ένωσης ξεχωριστά (με βάση τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων οξειδωσης και τις αρχικές συγκεντρώσεις κάθε ΙΥ) και σύγκρισής τους με την ολική απομάκρυνση που επιτεύχθηκε σε χρονικό διάστημα πέντε ημερών (CBOD₅). (Πίνακας 4.5)

Πίνακας 4.5 : Τιμές UCBOD κατιόντος και ανιόντος και CBOD₅ για τα δώδεκα ΙΥ

Ιοντικό υγρό	UCBOD κατιόντος	UCBOD ανιόντος	CBOD ₅
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOCH (1)	195,3	14,9	123,3
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ ⁻ OOCH (2)	321,8	16,9	186,3
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ ⁻ OOCH (3)	357,4	14,3	213,3
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ ⁻ OOCH (4)	342,2	14,9	186,3
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (5)	95,1	226,7	166,3
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ CH ₃ ⁻ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (6)	153,6	250,6	176,3
HOCH ₂ CH ₂ NH ⁺ (CH ₃) ₂ ⁻ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (7)	186,6	231,3	191,3
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ ⁻ OOC(CH ₂) ₄ CH ₃ (8)	172,1	232	166,3
HOCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ ⁻ OOC(C ₅ H ₉) (9)	123,2	274,8	209,3

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10)	158,7	242,3	251,3
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11)	186,7	216,5	216,3
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (12)	181,4	228,7	206,3

Όσον αφορά τα ΙΥ **1 – 4**, που έχουν ως ανιόν το μυρμηκικό οξύ, φαίνεται ότι η συνεισφορά του στο συνολικό UCBOD της ένωσης είναι πολύ μικρή αφού έχει μόνο έναν άνθρακα. Κατά συνέπεια, είναι λογικό πως κύριο ρόλο στην πορεία βιοαποικοδόμησης παίζει το κατιόν των εν λόγω ΙΥ.

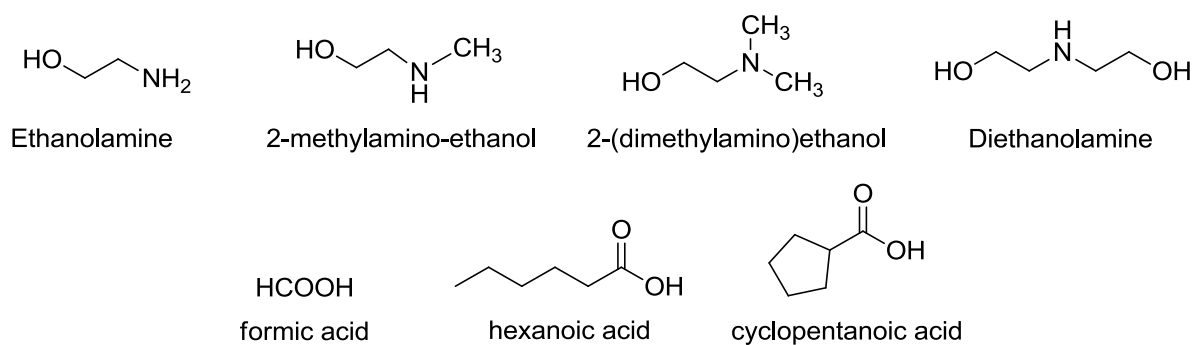
Από τα δεδομένα του Πίνακα 4.5, όμως, παρατηρείται ότι για τα ΙΥ **5 – 12**, η βιοαποικοδόμηση τις πέντε πρώτες μέρες μπορεί μεν να ξεκινάει από το κατιόν, επεκτείνεται όμως και στο ανιόν αφού τα UCBOD των κατιόντων είναι μικρότερα από τις μετρούμενες τιμές CBOD₅.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 :

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

- ♦ Όπως περιγράφηκε αναλυτικά στα Κεφάλαια 3 και 4, συντέθηκαν δώδεκα νέα πρωτικά ΙΥ μέσω αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίου από καρβοξυλικά οξέα σε αμίνες. Χρησιμοποιήθηκαν 4 υποκατεστημένες αιθανολαμίνες και τρία καρβοξυλικά οξέα που φαίνονται στην εικόνα 5.1. Τα δώδεκα ΙΥ που παρασκευάστηκαν είναι ασθενώς βασικά με pH που κυμαίνεται από 6 – 9.

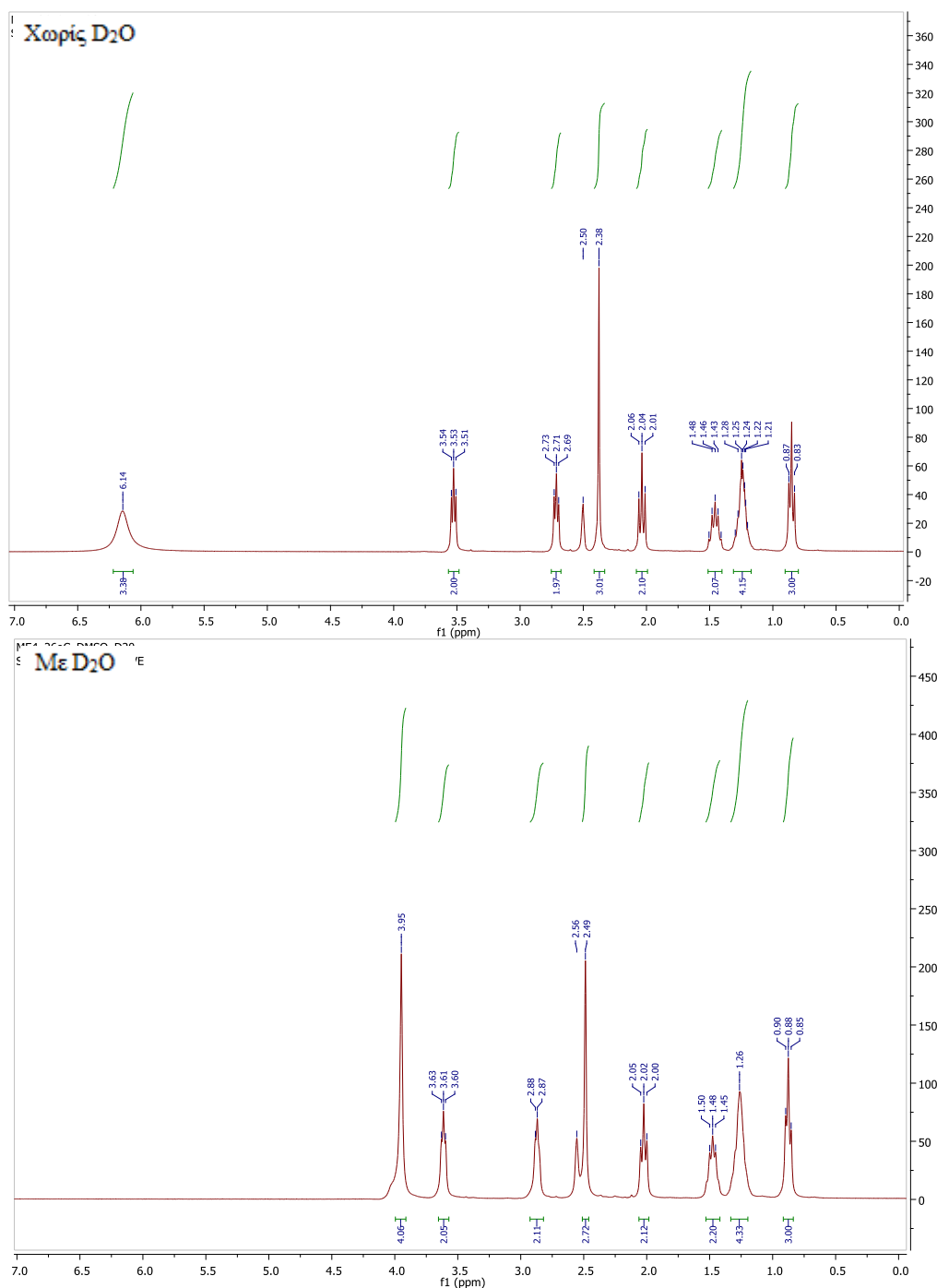


Εικόνα 5.1 : Αμίνες και καρβοξυλικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ΙΥ

- ♦ Τα δώδεκα ΙΥ που συντέθηκαν είναι υδροφιλικά, αναμιγνύονται δηλαδή πλήρως με το νερό. Όσον αφορά στην αναμιξιμότητα με τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες, αυτή μεταβάλλεται ανάλογα με το κατιόν και το ανιόν του ΙΥ. Παρατηρείται ότι το εξανοϊκό ανιόν και το κατιόν της 2-(διμεθυλάμινο)-αιθανόλης διευκολύνουν την αναμιξιμότητα με τους οργανικούς διαλύτες.
- ♦ Η σύνθεση των ιοντικών υγρών ήταν το πρώτο στάδιο μελέτης στην παρούσα εργασία. Στην συνέχεια, έγινε πλήρης χαρακτηρισμός της δομής τους με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα (NMR ^1H και ^{13}C) καθώς και με φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR).

- ♦ Κατά την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό της δομής των ΙΥ με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR, όργανο Varian Gemini 300MHz) πρωτονίου και άνθρακα, εξετάστηκε η επίδραση δύο διαφορετικών παραμέτρων στην διαμόρφωση του ΙΥ. Πιο συγκεκριμένα, για την παρατήρηση της επίδρασης του διαλυτικού μέσου λήφθηκαν φάσματα τόσο στο μη πολικό διαλύτη CDCl_3 όσο και στον πολικό διαλύτη DMSO-d_6 , όπου παρατηρήθηκε ότι η διαφορά πολικότητας έχει ως αποτέλεσμα διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις των σημάτων αφού οι αλληλεπιδράσεις διαλύτη-ΙΥ είναι διαφορετικές. Η μεγαλύτερη διαφορά εμφανίζεται, σε όλα τα ΙΥ, στην χημική μετατόπιση των ευκίνητων πρωτονίων που είναι συνδεδεμένα με τα πιο ηλεκτραρνητικά άτομα, το N και το O. Το γεγονός ότι τα εν λόγω ηλεκτρόνια είναι τα ευκίνητα επιβεβαιώθηκε πειραματικά με την προσθήκη δευτεριωμένου νερού στο δείγματα NMR. Το δευτέριο αντικαθιστά τα ευκίνητα πρωτόνια, με αποτέλεσμα αυτά να μην φαίνονται πλέον στο φάσμα NMR.

Στην Εικόνα 5.2 παρουσιάζονται τα φάσματα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**6**) σε διαλύτη DMSO-d_6 χωρίς και με δευτεριωμένο νερό. Τα ευκίνητα πρωτόνια (NH_2^+ , OH) που στο αρχικό φάσμα εμφανίζονται στα 6.14ppm, έχουν εξαφανιστεί μετά την προσθήκη D_2O , αφού αντικαθίστανται με το δευτέριο. Η νέα κορυφή που εμφανίζεται στο 3.95ppm είναι αυτή του νερού.



Εικόνα 5.2 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**6**) σε διαλύτη DMSO- d_6 χωρίς και με D₂O.

Αντίστοιχα, για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας λήφθηκαν φάσματα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (26°C, 40°C, 60°C για διαλύτη DMSO). Ως γενική τάση εμφανίστηκε η μεταφορά των χημικών μετατοπίσεων σε υψηλότερο πεδίο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Και εδώ η μεγαλύτερη διαφορά εμφανίζεται στα ευκίνητα πρωτόνια, ενώ τα πιο προστατευμένα πρωτόνια των ΙΥ δεν δείχνουν να μετατοπίζονται. Οι

μεταβολές στα φάσματα αποδίδονται στη διαφοροποίηση των διαμορφώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας (αύξηση βαθμών ελευθερίας), καθώς επίσης και την μεγαλύτερη ευκολία κίνησης των πρωτονίων με την αύξηση της θερμοκρασίας.

- ◆ Τα φάσματα FT – IR (τεχνική ATR) πιστοποιούν επίσης ότι οι αντιδράσεις έχουν ολοκληρωθεί εφόσον οι κορυφές που δίνουν τα IY αντιστοιχούν στα άλατα των αμινών και των οξέων και όχι στις ελεύθερες μορφές αυτών. Η τεχνική ATR προτιμήθηκε γιατί για τη λήψη των φασμάτων τα IY χρησιμοποιούνται ως έχουν χωρίς το σχηματισμό παστίλιας ή διαλύματος.
- ◆ Κάποια από τα IY, έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως «πράσινοι» διαλύτες σε αντιδράσεις οργανικής σύνθεσης δίνοντας πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Σε εξέλιξη βρίσκονται, επίσης, πειράματα προσδιορισμού άλλων φυσικοχημικών ιδιοτήτων, όπως το ιξώδες και η πυκνότητα, έτσι ώστε να επιτευχθεί ο πλήρης χαρακτηρισμός των αναφερόμενων IY.

5.2 ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

- ◆ Όλα τα IY είναι βιοαποικοδομήσιμα, δεδομένου ότι τα ποσοστά βιοχημικής αποδόμησης του οργανικού άνθρακα κυμαίνονται από 41 έως 62% για τις πέντε πρώτες μέρες, και από 70 έως 97% για δύο εβδομάδες.
- ◆ Λιγότερο επιδεκτικά σε άμεση βιοαποικοδόμηση παρουσιάζονται τα IY **5 – 8** που έχουν ως ανιόν το εξανοϊκό οξύ, εμφανίζοντας για τις πρώτες πέντε ημέρες τα χαμηλότερα ποσοστά βιοαποικοδόμησης που κυμαίνονται από 41 – 51%. Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας όπου αναφέρεται πως αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του ανιόντος προκαλεί μείωση της ικανότητας βιοαποικοδόμησης των IY.
- ◆ Σε κάθε ομάδα ξεχωριστά, τα μικρότερα ποσοστά βιοαποικοδόμησης εμφανίζονται στα IY που έχουν ως θετικό μέρος το κατιόν της διαιθανολαμίνης, δηλαδή στα IY **4, 8** και **12**. Αυτό δεν δείχνει απαραίτητα ότι τα IY αυτά είναι πιο δύσκολο να βιοαποικοδομηθούν,

αλλά μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν ένα παραπάνω άτομο οξυγόνου στο μόριο τους το οποίο ενδέχεται να συμμετέχει στη διεργασία βιοαποικοδόμησης.

- ◆ Όσον αφορά στην κινητική βιοαποικοδόμησης, όλα τα εξεταζόμενα ΙΥ ακολουθούν την κινητική διάσπασης των βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων η οποία περιγράφεται από τις εξισώσεις $BOD_t = L_o*(1 - e^{-kt})$ και $L_t = L_o*e^{-kt}$, που περιγράφηκα αναλυτικά στην ενότητα 2.5 του Κεφαλαίου 2.
- ◆ Οι σταθερές k των εξισώσεων κινητικής κυμαίνονται από 0,1 έως 0,35 με τις μεγαλύτερες τιμές να αντιστοιχούν στα ΙΥ **9-11** που παρουσίασαν μεγαλύτερα ποσοστά βιοαποικοδόμησης στο χρονικό διάστημα των δύο εβδομάδων.
- ◆ Από την μελέτη δειγμάτων ΙΥ με και χωρίς προσθήκη αναστολέα νιτροποίησης (θειουρία), γίνεται φανερό ότι η νιτροποίηση ξεκινάει πριν από την πέμπτη μέρα ελέγχου. Η δράση των νιτροποιητικών βακτηρίων έχει ως αποτέλεσμα οι τιμές BOD των δειγμάτων χωρίς προσθήκη θειουρίας να είναι μεγαλύτερες καθ' όλη την περίοδο ελέγχου.
- ◆ Τα ΙΥ **9-12** που σχηματίζονται με το κυκλοπεντανοϊκό οξύ εμφανίζουν εξαιρετικά ποσοστά βιοαποικοδόμησης που φτάνουν μέχρι και το 97%, για δείγματα με θειουρία και έως 96% για δείγματα χωρίς, μετά την πάροδο δύο εβδομάδων. Η παρατήρηση αυτή είναι ενθαρρυντική για τη χρήση και άλλων ναφθενικών οξέων στην παρασκευή πρωτικών ΙΥ.
- ◆ Με βάση μια πρώτη θεωρητική προσέγγιση του μηχανισμού βιοαποικοδόμησης των εξεταζόμενων ΙΥ, παρατηρείται ότι η βιοαποικοδόμηση κατά τις πέντε πρώτες μέρες ξεκινάει μεν από το κατιόν των ΙΥ επεκτείνεται όμως και στο ανιόν αυτών, σε μικρότερο βαθμό. Αυτό γίνεται ιδιαίτερα εμφανές στα ΙΥ **5-7** όπου το εξανοϊκό ανιόν δείχνει να δυσχεραίνει ως ένα σημείο την ταχύτητα βιοαποικοδόμησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. V. G. Rao, S. Ghosh, C. Ghatak, S. Mandal, U. Brahmachari, N. Sarkar, “Designing a New Strategy for the Formation of IL-in-Oil Microemulsions.” *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 2850–2855.
- [2]. K.R. Gmehling, J. “Activity coefficients at infinite dilution of various solutes in the ionic liquids [MMIM]⁺[CH₃SO₄]⁻, [MMIM]⁺-[CH₃OC₂H₄SO₄]⁻, [MMIM]⁺[(CH₃)₂PO₄]⁻, [C₅H₅NC₂H₅]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ and [C₅H₅NH]⁺[C₂H₅OC₂H₄O₃]⁻.” *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *226*, 37–44.
- [3]. G. Imperato, B. König, and C. Chiappe. “Ionic Green Solvents from Renewable Resources.” *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1049–1058.
- [4]. K. Gong, H.L. Wang, D. Fang, Z.L. Liu, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 650.
- [5]. J. Dupont, “From Molten Salts to Ionic Liquids.” *Accounts of Chemical Research.* **2011**, *Vol. 44*, No. 11, 1223–1231.
- [6]. Sundermeyer, W. “Fused Salts And Their Use As Reaction Media.” *Angew. Chem., Int. Ed.* **1965**, *4*, 222–238.
- [7]. Dupont, J. “On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids.” *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350.
- [8]. P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, *1*, 1800.
- [9]. F. H. Hurley and T. P. Weir, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207.
- [10]. H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3264.
- [11]. J. Robinson and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 323.
- [12]. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
- [13]. D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon and J. E. Turp, *Nature.* **1986**, *323*, 614.
- [14]. C. L. Hussey, *Adv. Molten Salt Chem.* **1983**, *5*, 185.
- [15]. J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
- [16]. Winkel A., Reddy P. V. G., & Wilhelm R. “Recent Advances in the Synthesis and Application of Chiral Ionic Liquids. Synthesis.” **2008**, *7*, 999-1016.
- [17]. Baudequinm C., Baudoux J., Levillian J., Cahard D., Gaumont A. & Plaquevent, J. “Ionic Liquids and chirality: opportunities and challenges.” *Tetrahedron: Asymmetry.* **2003**, *14*, 3081-1093.

- [18]. T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, and C. J. Drummond “Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties.” *J. Phys. Chem. B*, **2006**, Vol. 110, No. 45.
- [19]. Lin, I. J. B., & Vasam, C. S. “Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety” *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3498-3512.
- [20]. N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Lee, M. Holtzapple, & M. Ladisch, “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.” *Bioresour. Technol.* **2005**, 96, 673-686.
- [21]. Andrew P. Abbott,* David Boothby, Glen Capper, David L. Davies, and Raymond K. Rasheed, “Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids”, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2004**,126, 9142-9147.
- [22]. Ricks-Laskoski HL, Snow AW. *J Am Chem Soc.*, **2006**, 28:12402e3.
- [23]. J. D. Hlbrey and R. D. Rogers, in *Ionic Liquids in Synthesis* , ed. P. Wasserscheid and T. Welton, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [24]. P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772.
- [25]. K. N. Marsh, J. A. Boxall and R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.* , **2004**, 219 , 93.
- [26]. Frank Endres and Sherif Zein El Abedin, “Air and water stable ionic liquids in physical chemistry.” *Phys. Chem.*, **2006**, 8, 2101–2116.
- [27]. P. C. Trulove and R. A. Mantz, in “Ionic Liquids in Synthesis.” ed. P. Wasserscheid and T. Welton, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, pp. 103–126.
- [28]. H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem*, **2006**, B 110, 19593.
- [29]. 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.
- [30]. J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.* , **2001**, 3, 156–164.
- [31]. D. Behar, C. Gonzalez, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 7607.
- [32]. Dongbin Zhao, Yongcheng Liao, Ziding Zhang, “Toxicity of Ionic Liquids” *Clean*, **2007**, 35 (1), 42 – 48.
- [33]. Seongsoon Park and Romas J Kazlauskas, Seongsoon Park and Romas J Kazlauskas, “Biocatalysis in ionic liquids – advantages beyond green technology.” *Current Opinion in Biotechnology*, **2003**,14 : 432–437.

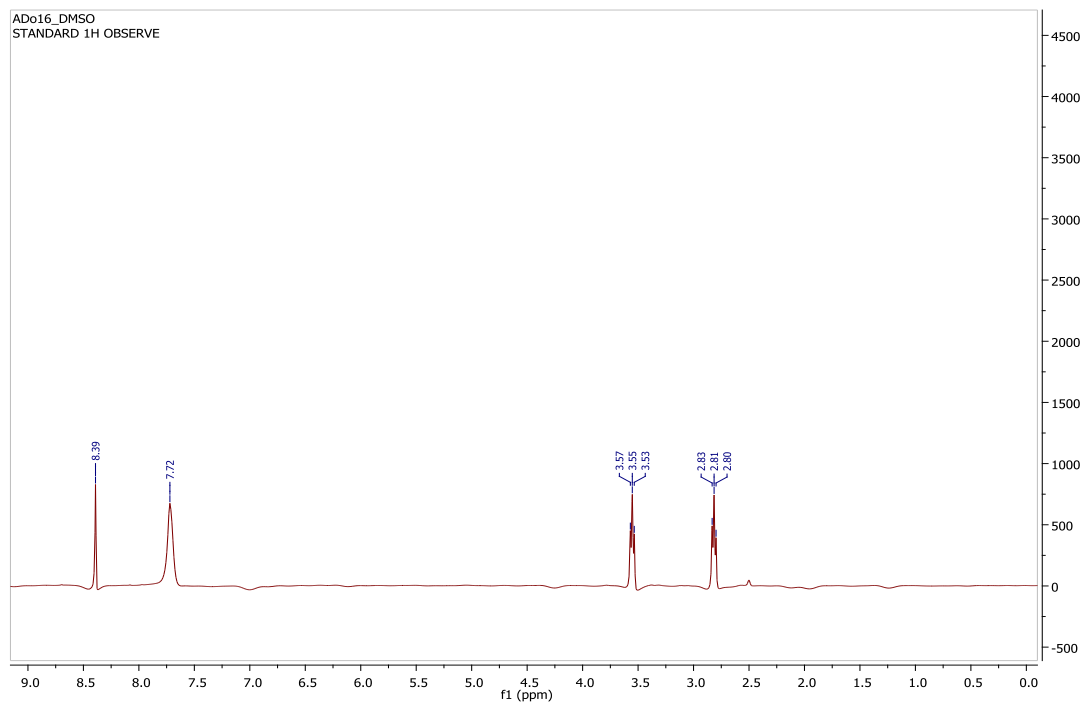
- [34]. L. Cammarata, S. Kazarian, P. Salter, and T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* , **2001**, *3*, 5192.
- [35]. Κατσούρα Μαρία, “Βιομετασχηματισμοί φυσικών αντιοξειδωτικών σε ιοντικά υγρά” Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2010**.
- [36]. Hangarge, R. V.; Jarikote, D. V.; Shingare, M. S. *Green Chem.*, **2002**, *4*, 266.
- [37]. Jaeger, D. A.; Tucker, C. E. *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 1785.
- [38]. Wasserscheid, P.; Sessing, M.; Korth, W. *Green Chem.*, **2002**, *4*, 134.
- [39]. Jiang, T.; Gao, H. X.; Han, B. X.; Zhao, G. Y.; Chang, Y. H.; Wu, W. Z.; Gao, L.; Yang, G. Y. *Tetrahedron Lett.* , **2004**, *45*, 2699.
- [40]. H. Dibowski, F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, *37*, 476–478.
- [41]. P. A. Chaloner, M. A. Esteruelas, F. J. J. Oro, L. A. Oro, “Homogeneous Hydrogenation”, *Kluwer Academic Publisher, Dordrecht*, **1994**.
- [42]. G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716–8719.
- [43]. P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, *164(1–2)*, 61–67.
- [44]. D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett*, **1996**, 1091–1092.
- [45]. Wu, B., Reddy, R. G., and Rogers, R. D. In: “Proceedings of Solar Forum 2001: Solar Energy: The Power to Choose”, ed. R. Campbell-Howe, **2001**, 7 pp, ASES, Washington, D.C.
- [46]. Van Valkenburg M. E., Vaughn R. L., Williams M., and Wilkes J. S. *Thermochim. Acta*, **2005**, *425*, 181–188.
- [47]. Jork C., Seiler M., Beste Y.-A., and Arlt W. J., *Chem. Eng. Data*, **2004**, *49*, 852–857.
- [48]. Ye, C., Liu, W., Chen, Y., and Yu, L. *Chem. Commun.*, **2001**, *21*, 2244–2245.
- [49]. Trulove, P. C. and Mantz, R. A. “*Ionic Liquids in Synthesis*”, eds. P. Wasserscheid and T. Welton, 103–126, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
- [50]. Fukushima, T. and Aida, T. *Polym. Prepr.*, **2004**, *45*, 306.
- [51]. Michael Freemantle, An Introduction to Ionic Liquids p.248
- [52]. Dr. Matthias Maase, Dr. Klemens Massonne, Dr. Uwe Vagt, BASF’s Processes Based on Ionic Liquids, Chemfiles Volume 5 Article 6, **2004**.
- [53]. Anthony, J. L., Z. Gu, L. A. Blanchard, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, “Gas Solubility in Ionic Liquids,” *ACS Meeting*, Apr., **2001c**
- [54]. Blanchard, L. A., and J. F. Brennecke, “Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 287.
- [55]. A. Berthod, L.F. He, D.W. Armstrong, *Chromatographia*, **200**, 53 – 63.
- [56]. W.Z. Zhang, L.J. He, Y.L. Gu, X. Liu, S.X. Jiang, *Anal. Lett.* , **2003**, *36*, 827.

- [57]. Natalia V. Plechkova and Kenneth R. Seddon, “Applications of ionic liquids in the chemical industry”, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- [58]. Tamar L. Greaves and Calum J. Drummond, “Protic Ionic Liquids: Properties and Applications”, *Chemical Reviews*, **2008**, Vol. *108*, No. 1.
- [59]. Earle M. J.; Esperanca J. M. S. S.; Gilea M. A.; Canongia Lopes J. N.; Rebelo L. P. N.; Magee J. W.; Seddon K. R.; Widegren J. A. *Nature*, **2006**, *439*, 831.
- [60]. Yoshizawa M.; Xu W.; Angell C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15411.
- [61]. Qu J.; Truhan J. J.; Dai S.; Luo H.; Blau P. J.; *Tribol. Lett.* , **2006**, *22*, 207.
- [62]. Jain S. R.; Rao M. V.; Pai Verneker V. R. *Propellants, Explos. Pyrotech.*, **1978**, *3*, 83.
- [63]. Garlitz J. A.; Summers C. A.; Flowers R. A.; Borgstahl G. E. O. *Acta Crystallogr., Sect D*, **1999**, *55*, 2037.
- [64]. Rudzinski, W.E., Oehlers, L., Zhang, Y.: “Tandem mass spectrometric characterization of commercial naphthenic acids and a Maya crude oil.” *Energy Fuels*. **2002**, *16*, 1178–1185.
- [65]. Lochte H.L., Litman, E.R.: “The Petroleum Acids and Bases”, *Chemical Publishing Co. Inc. New York*, **1955**.
- [66]. D. C. Herman, P. M. Fedorak, M. D. MacKinnon, J. W. Costerton, *Can. J. Microbiol.* **1998**, *40*, 467–477.
- [67]. F. M. Holowenko, M. D. MacKinnon, P. M. Fedorak, *Water Res.* **2001**, *35*, 2595–2606.
- [68]. Ø. Brandal, A.D. Hanneseth, P.V. Hemmingsen, and J.Sjoblom, “Isolation and Characterization of Naphthenic Acids from a Metal Naphthenate Deposit: Molecular Properties at Oil-Water and Air-Water Interfaces”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **2006**, *27*:295–305.
- [69]. Kathryn M. Docherty Z JaNeille K. Dixon Z, Charles F. Kulpa Jr. “Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community.” *Biodegradation*, **2007**, *18*:481–493
- [70]. ZhaoDB, LiaoYC, ZhangZD., *Clean Soil Air Water*, **2007**, *35*:42–48.
- [71]. Deborah Coleman, Nicholas Gathergood. Biodegradation studies of ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 600-606.
- [72]. OECD guideline for testing of chemicals; adopted by council July 1992—ready biodegradability.
- [73]. Handbook Biological Wastewater Treatment : Chapter 2 - Organic Material and Bacterial Metabolism

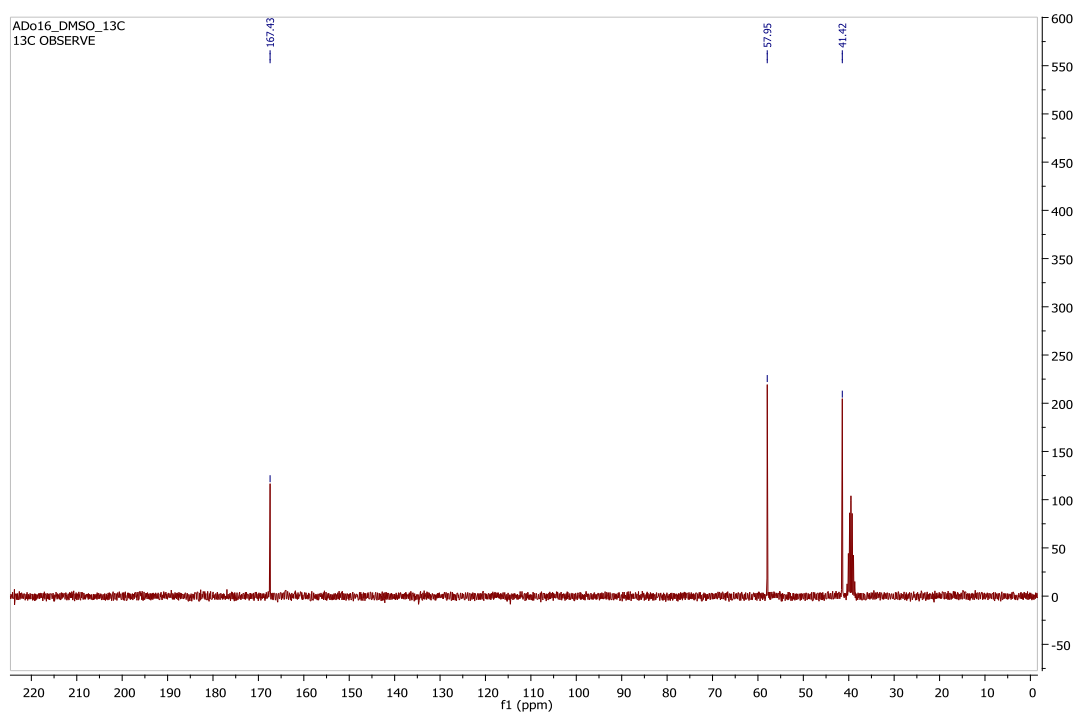
- [74]. Blaise, C., Férard, J. F. (Ed.) **2005**, Small-scale Freshwater Toxicity Investigations: Toxicity test methods, Springer Science & Business.
- [75]. B. Peric, E. Martí, J. Sierra, R. Cruañas and M. A. Garau. “Green chemistry: Ecotoxicity and biodegradability of ionic liquids.” *Recent Advances in Pharmaceutical Sciences II*, **2012**: 89-113
- [76]. R. S. Boethling, E. Sommer and D. Difiore, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2207–2227.
- [77]. J. R. Harjani, R. D. Singer, M. T. Garcia and P. J. Scammells, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 83–90.
- [78]. J. R. Harjani, R. D. Singer, M. T. Garcia and P. J. Scammells, *Green Chem.*, **2008**, *4*, 436–438.
- [79]. G. Quijano, A. Couvert, A. Amrane, “Ionic liquids: application and future trends in bioreactor technology.” *Bioresource Technol.* **2010**, *101*, 8923–8930.
- [80]. Rohitkumar G. Gore and Nicholas Gathergood. Safer and Greener Catalysts – Design of High Performance, Biodegradable and Low Toxicity Ionic Liquids. *Ionic Liquids - New Aspects for the Future Chapter 2*.
- [81]. S. Stolte, Untersuchungen zum Metabolismus von Ionischen Flüssigkeiten am Beispiel der Imidazol-Derivate, Diploma Thesis, University of Bremen, 2004

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

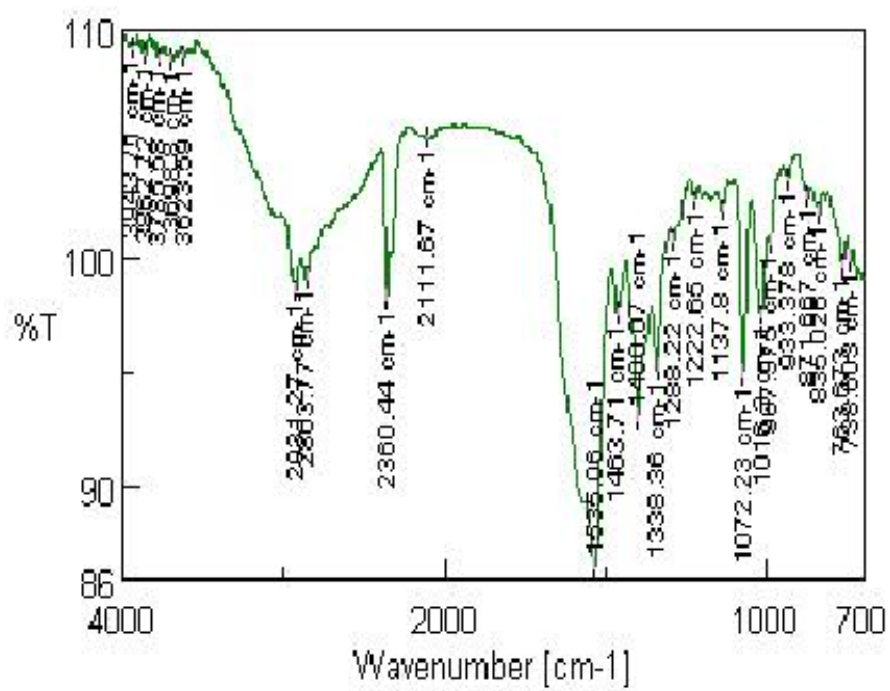
Φάσματα NMR και FT – IR(ATR) :



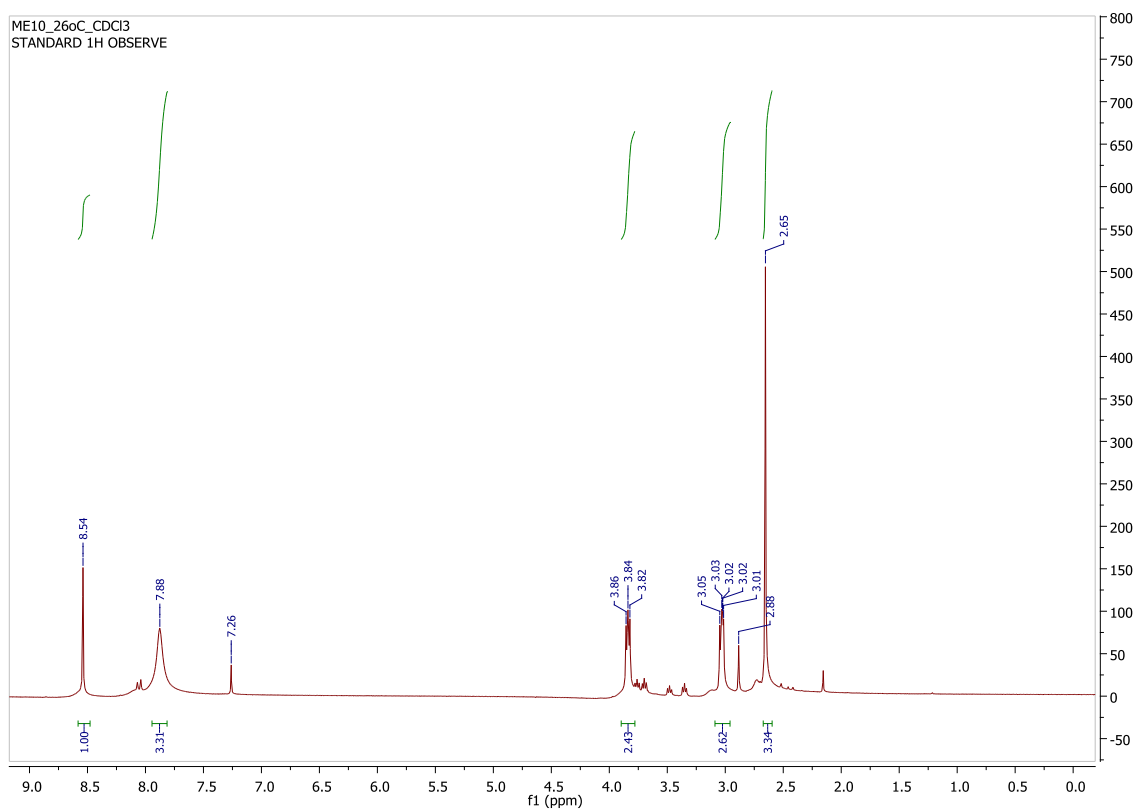
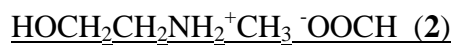
Εικόνα Π.1 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{ } ^-\text{OOC} \text{H}$ (1) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 26°C



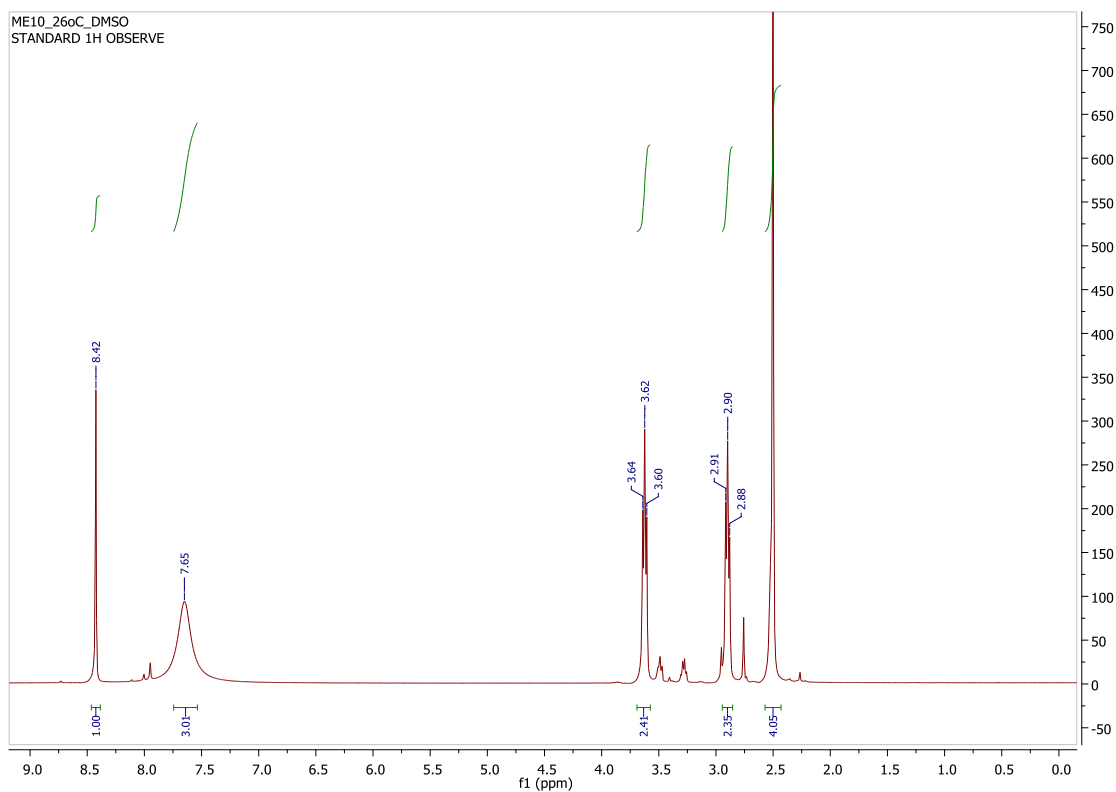
Εικόνα Π.2 : Φάσμα ^{13}C NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{ } ^-\text{OOC} \text{H}$ (1) σε διαλύτη DMSO-d_6



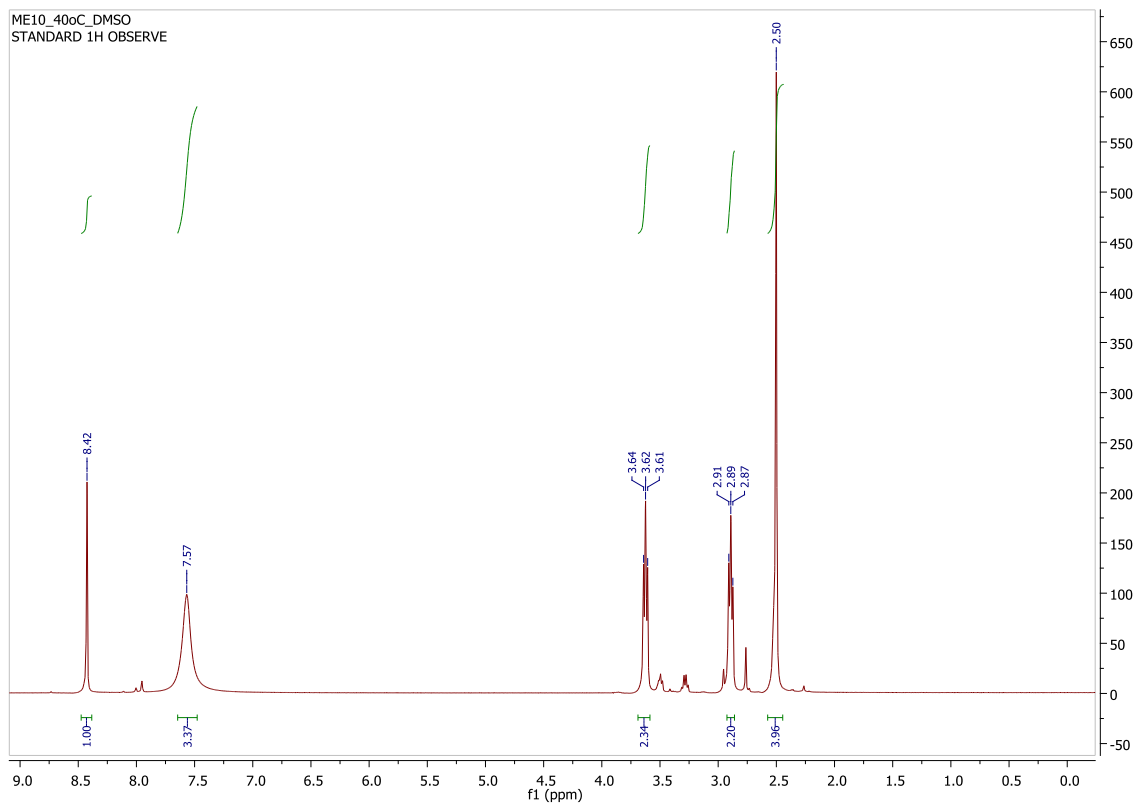
Εικόνα Π.3 : Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{OOC}$ (1)



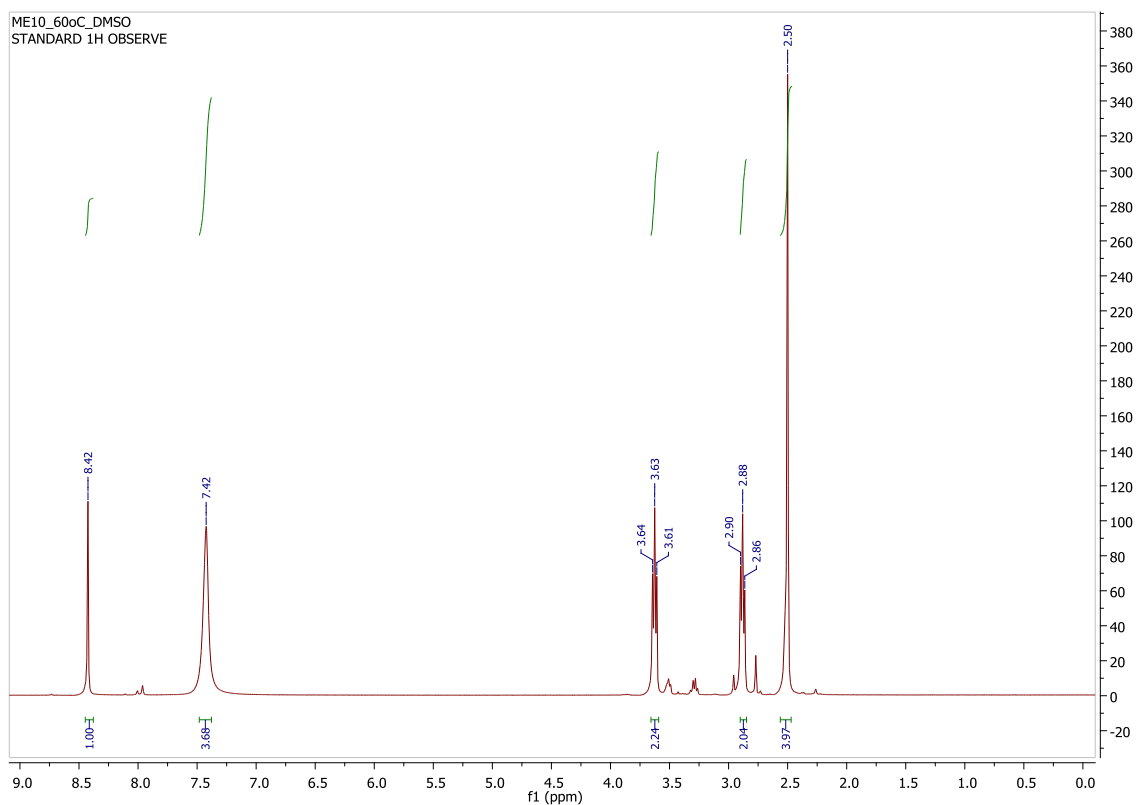
Εικόνα Π.4 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOCH}$ (2) σε διαλύτη CDCl_3



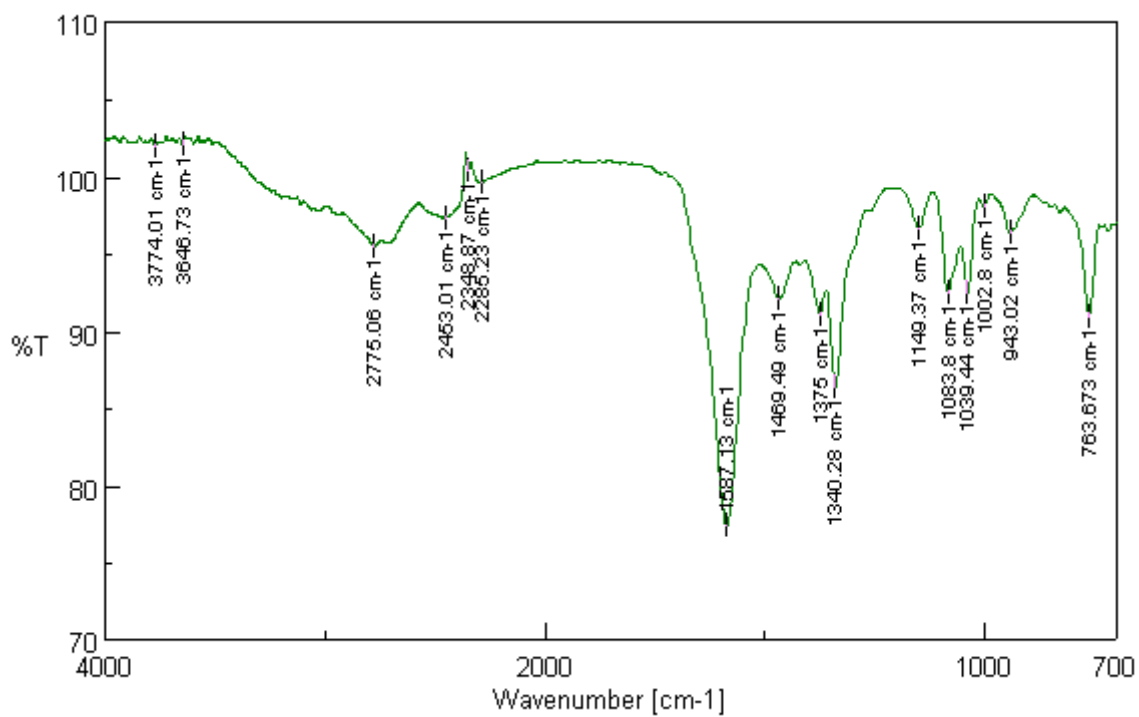
Εικόνα Π.5 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOCH}$ (2) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 26°C



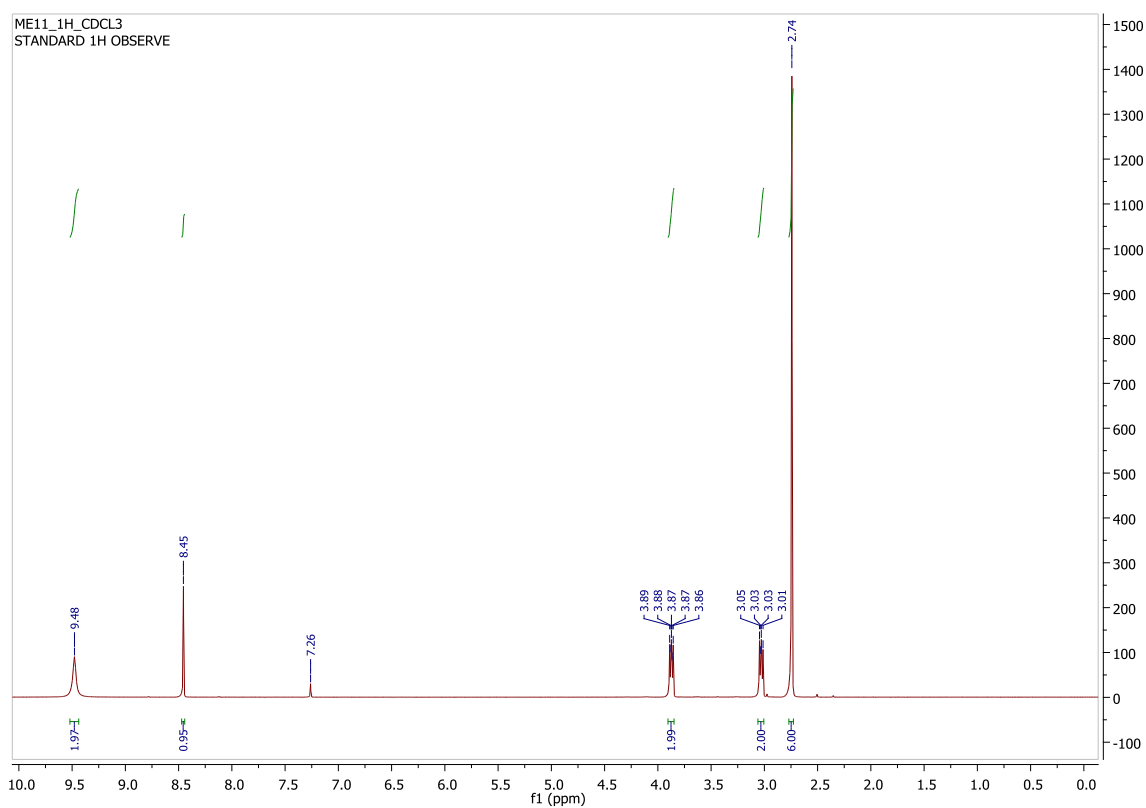
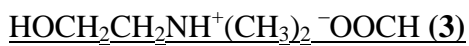
Εικόνα Π.6 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}$ (2) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 40°C



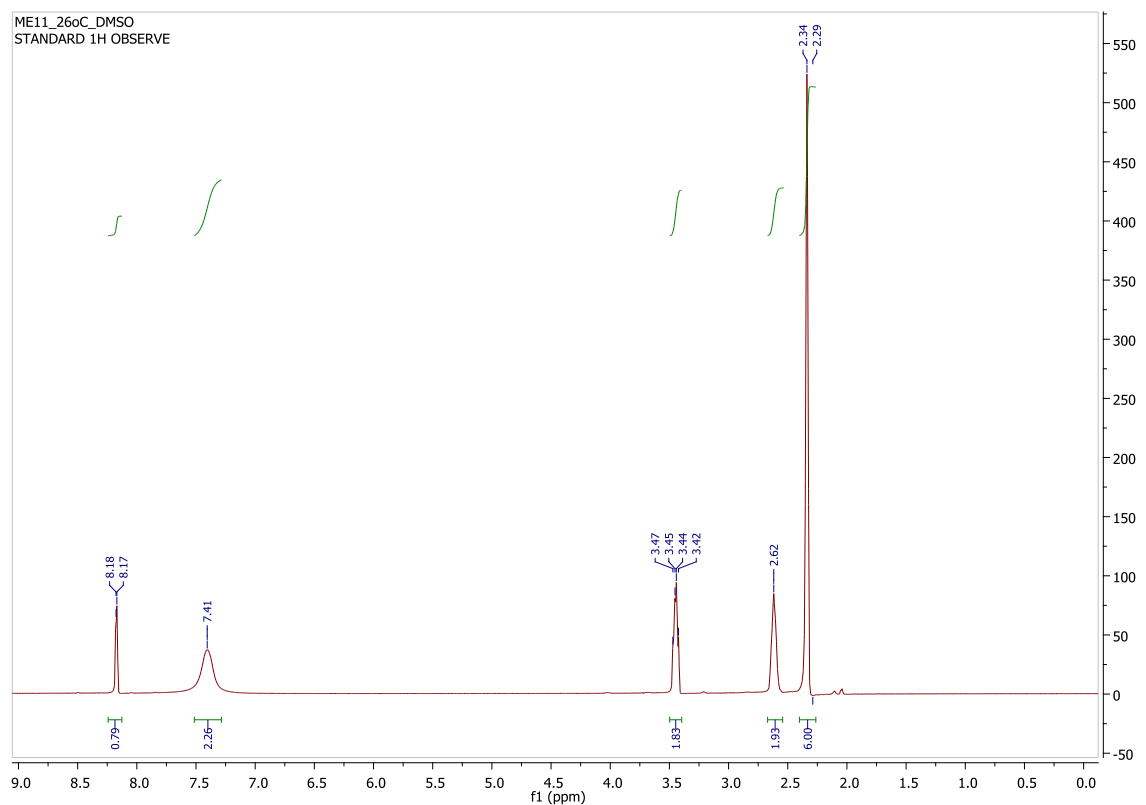
Εικόνα Π.7 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}$ (2) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 60°C



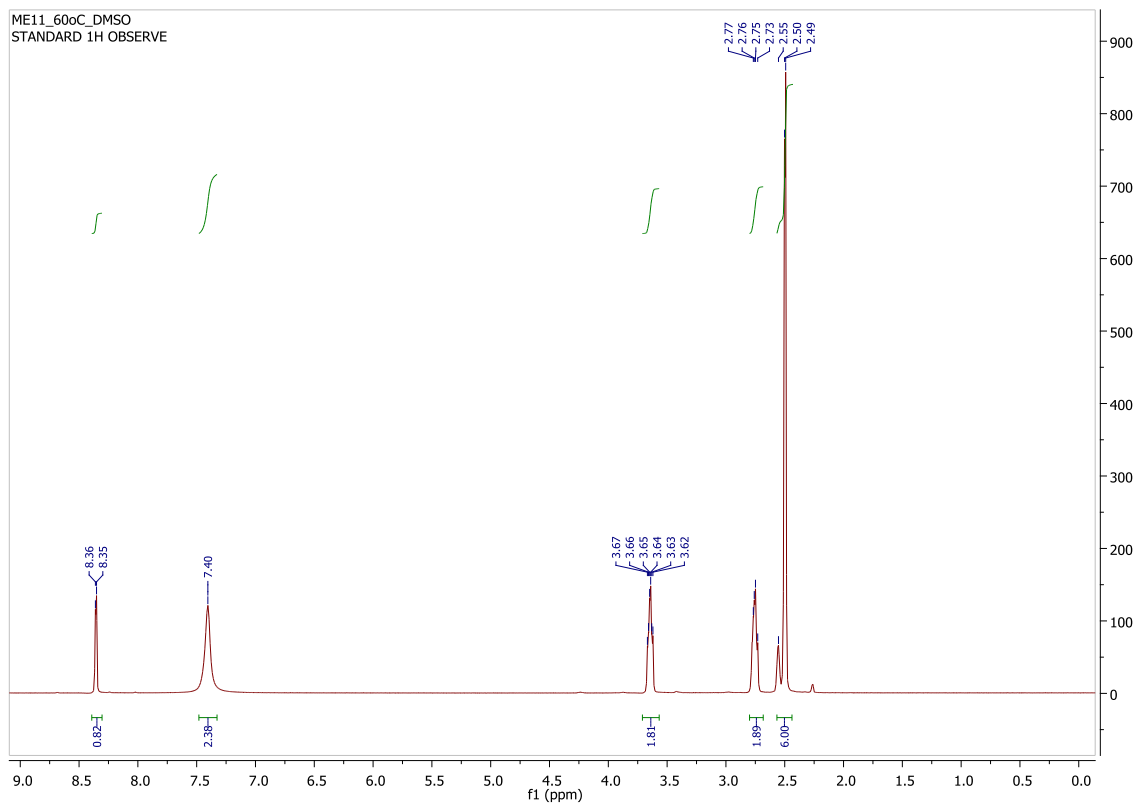
Εικόνα Π.9 : Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOCH}$ (2)



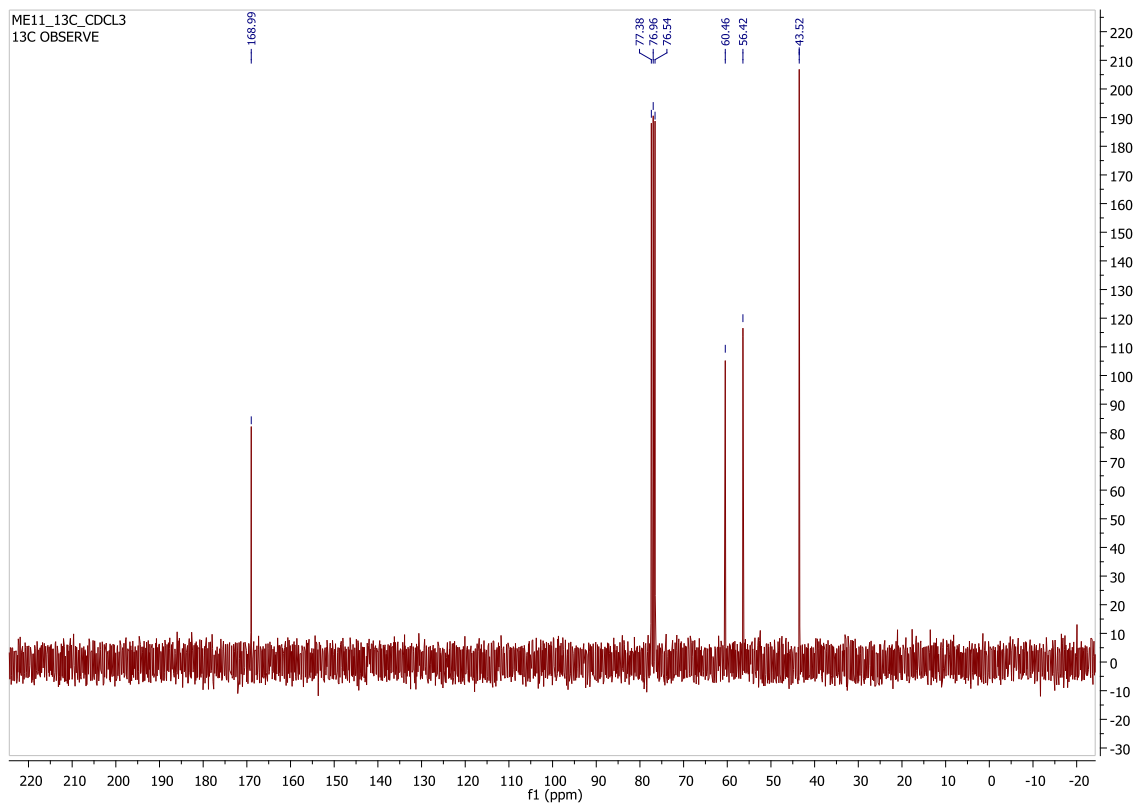
Εικόνα Π.10 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOCH (3)}$ σε διαλύτη CDCl_3



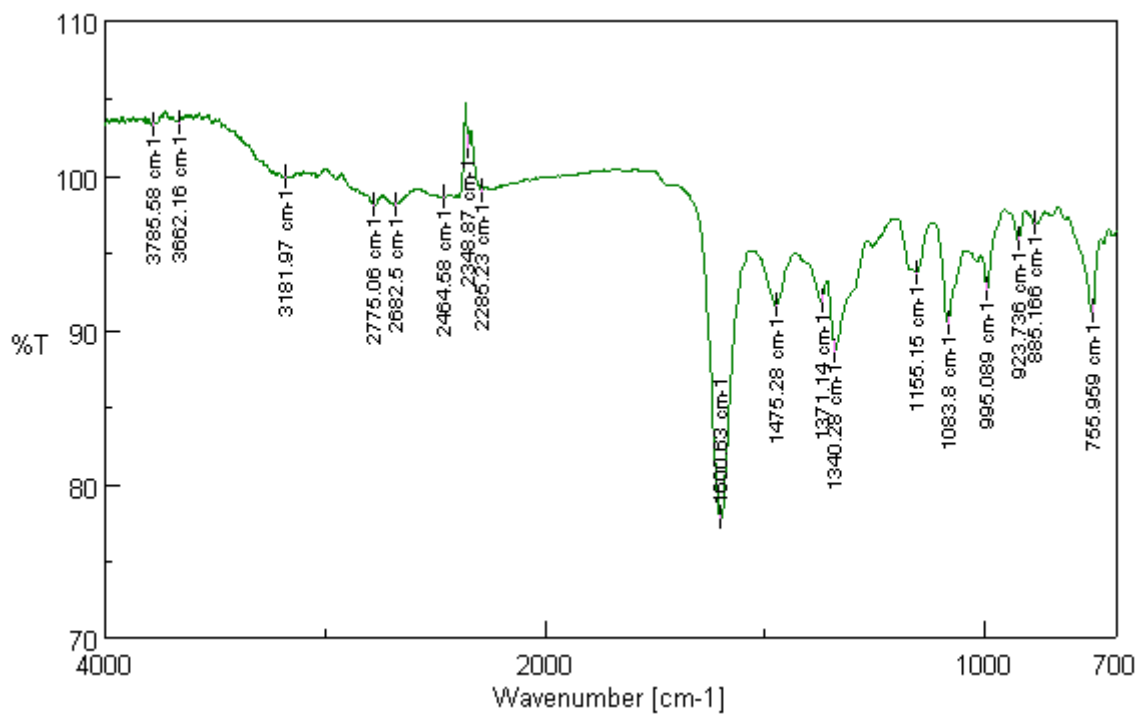
Εικόνα Π.11 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOCH (3)}$ σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 26°C



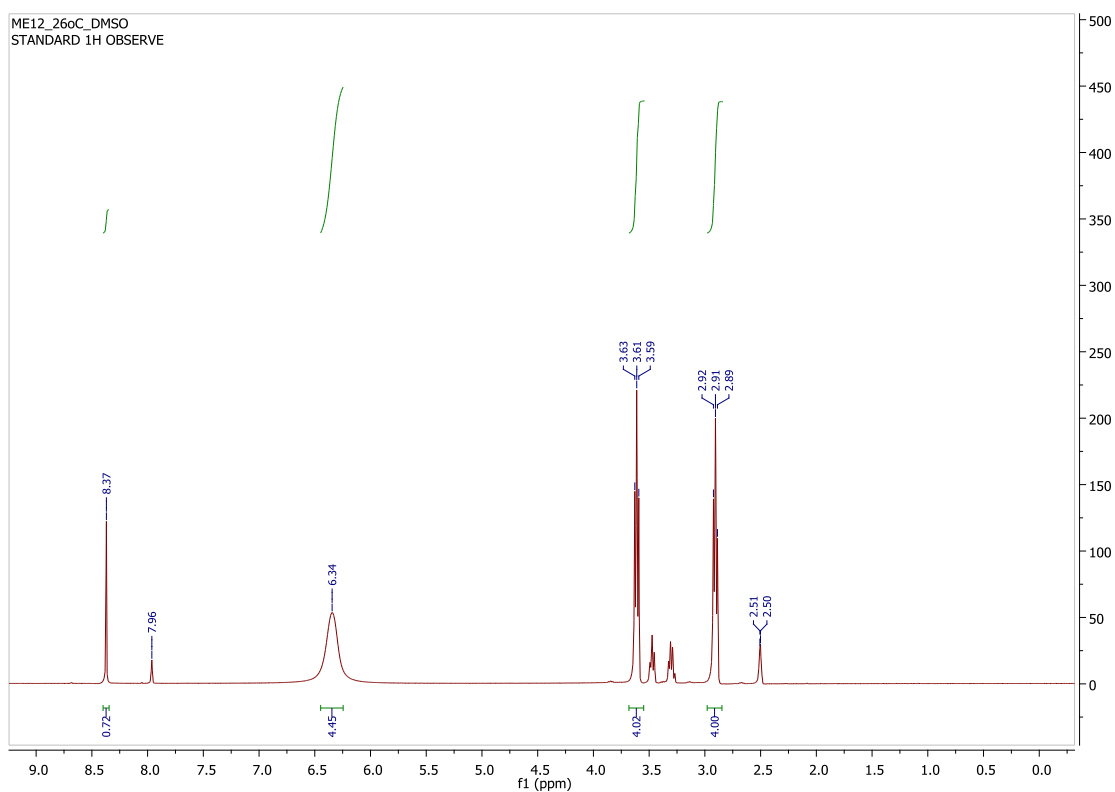
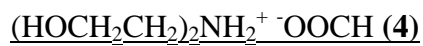
Εικόνα Π.12 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOC}$ (**3**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 60°C



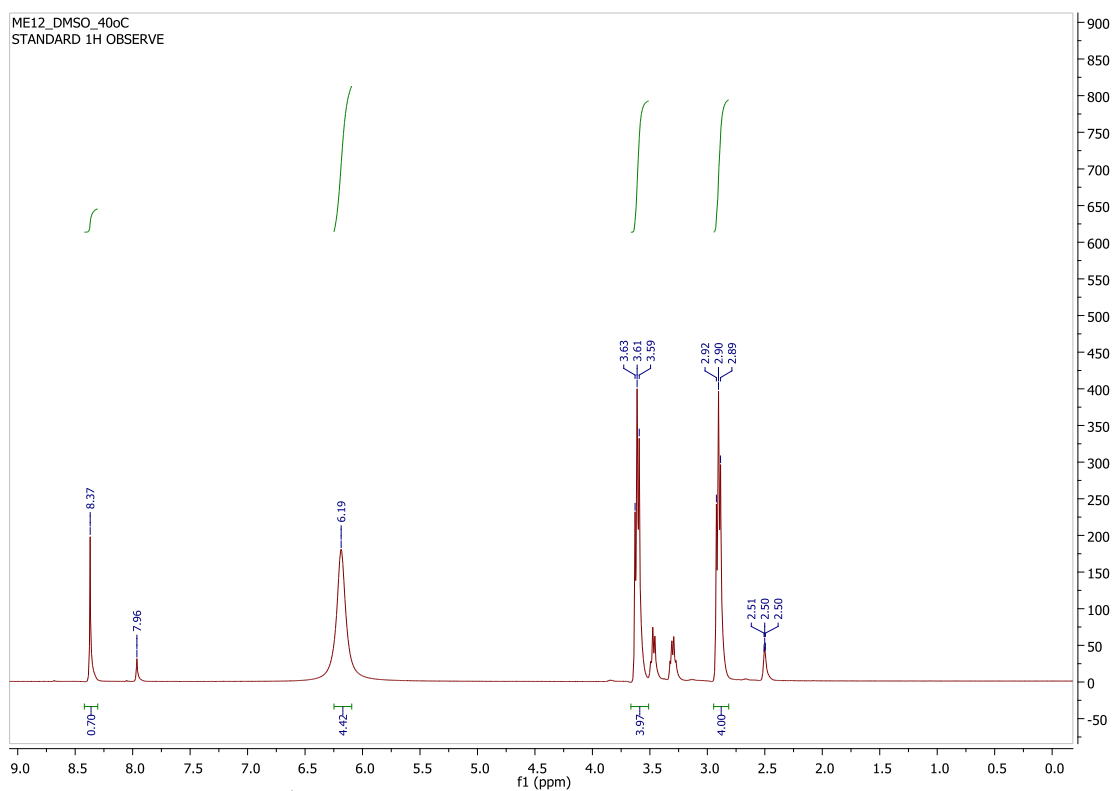
Εικόνα Π.13 : Φάσμα ^{13}C NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOC}$ (**3**) σε διαλύτη CDCl_3



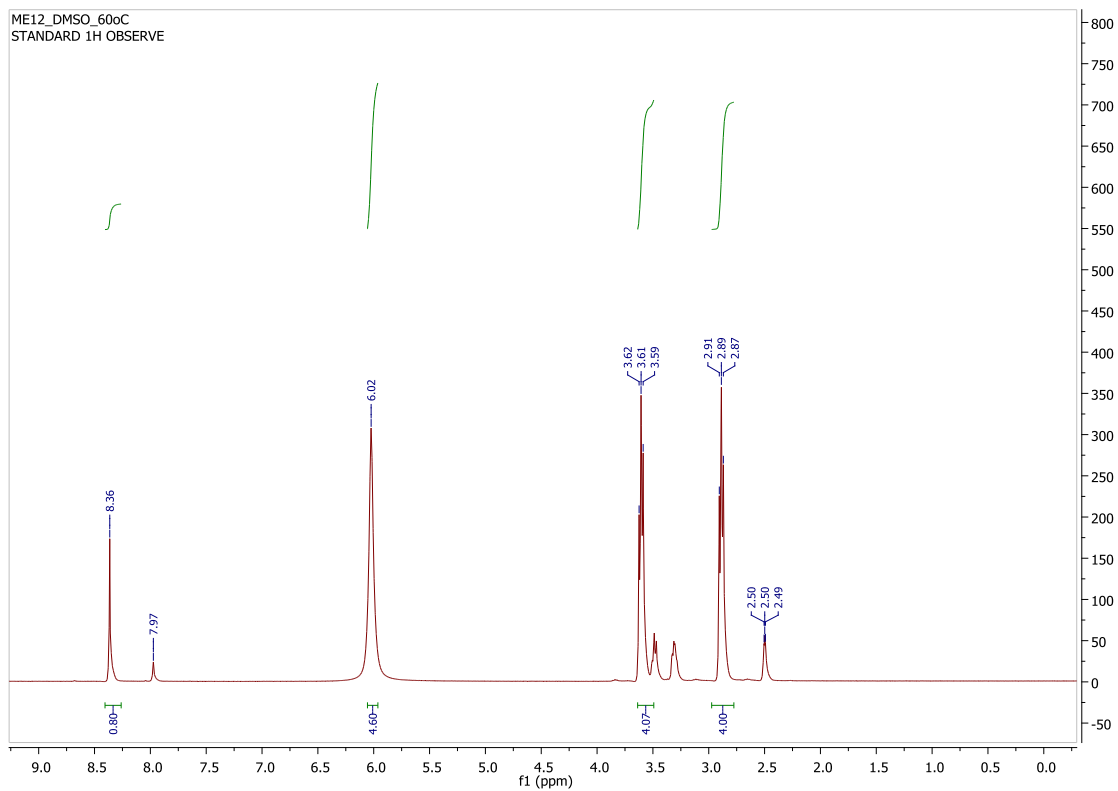
Εικόνα Π.14 : Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOCH}$ (**3**)



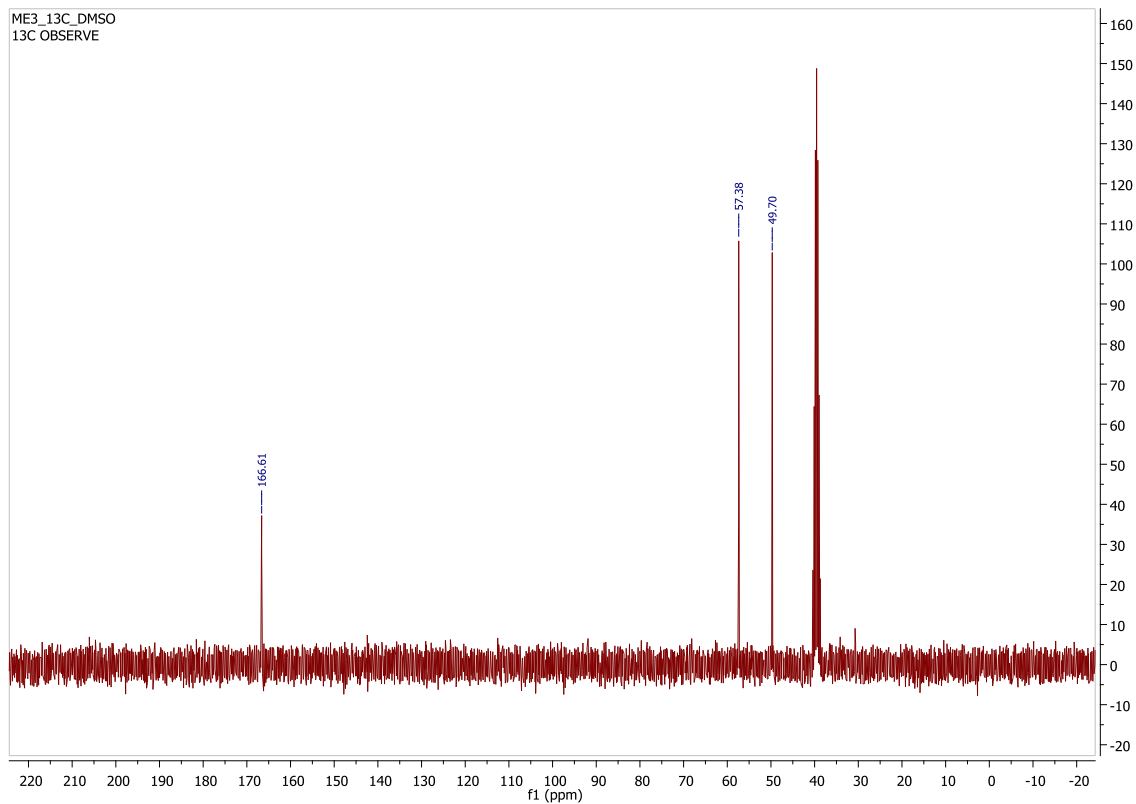
Εικόνα Π.15 : Φάσμα ^1H NMR του $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{OOCH} \text{ (4)}$ σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 26°C



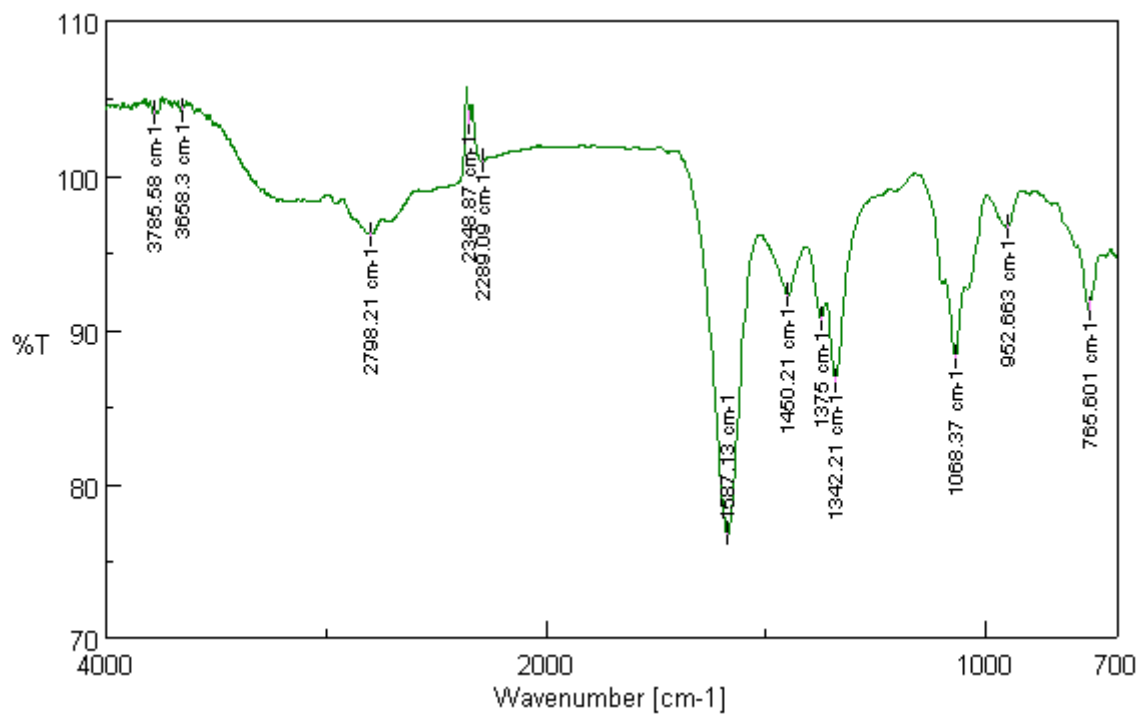
Εικόνα Π.16 : Φάσμα ^1H NMR του $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{OOCH} \text{ (4)}$ σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 40°C



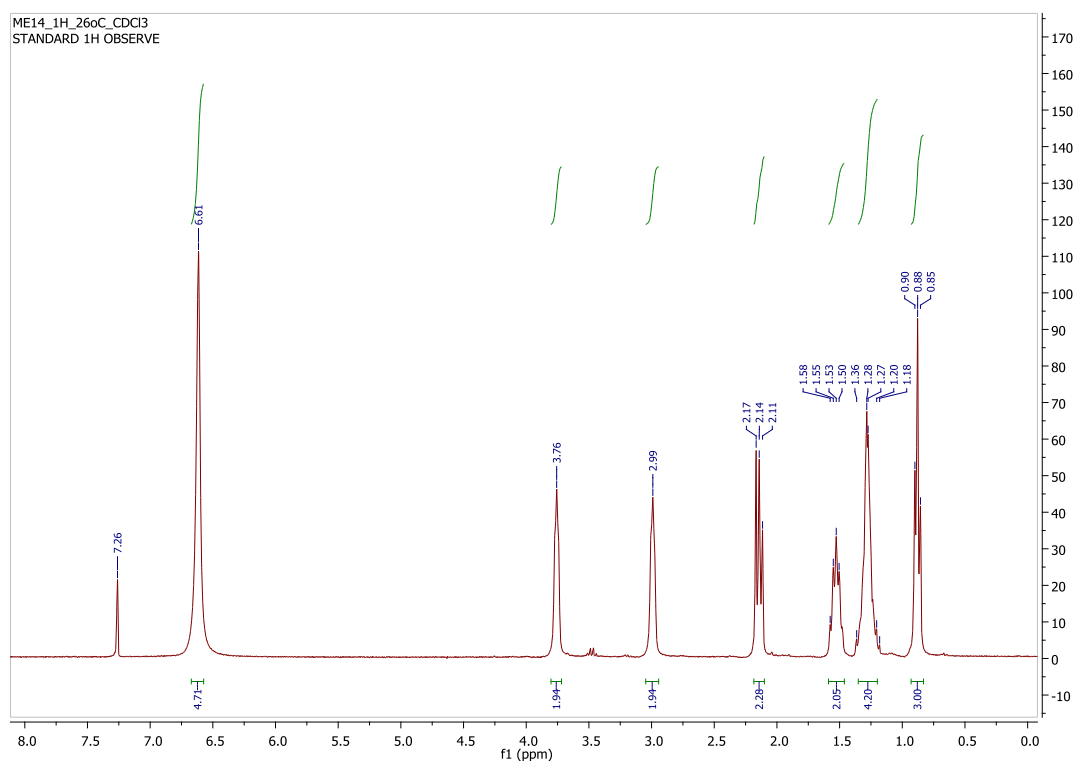
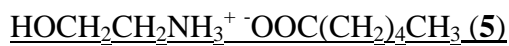
Εικόνα Π.17 : Φάσμα ^1H NMR του IY $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{OOCH}$ (**4**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 60°C



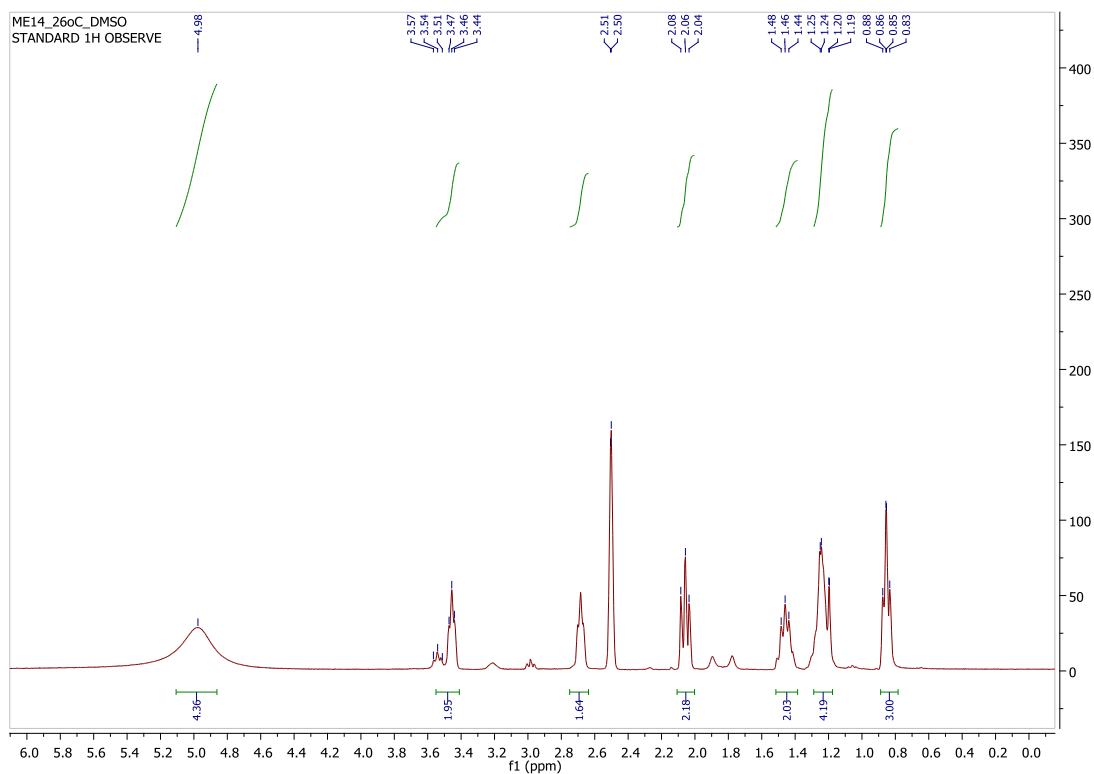
Εικόνα Π.18 : Φάσμα ^{13}C NMR του IY $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{OOCH}$ (**4**) σε διαλύτη DMSO



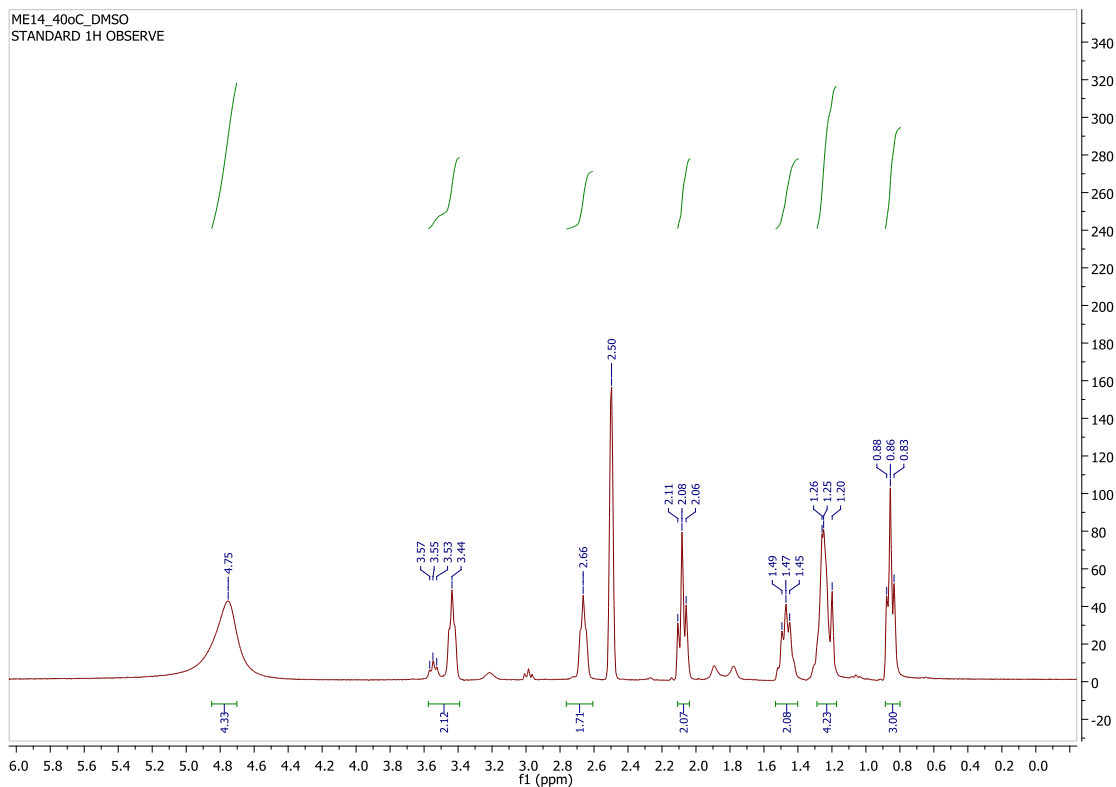
Εικόνα Π.19 : Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ (HOCH₂CH₂)₂NH₂⁺ OOCCH⁻ (4)



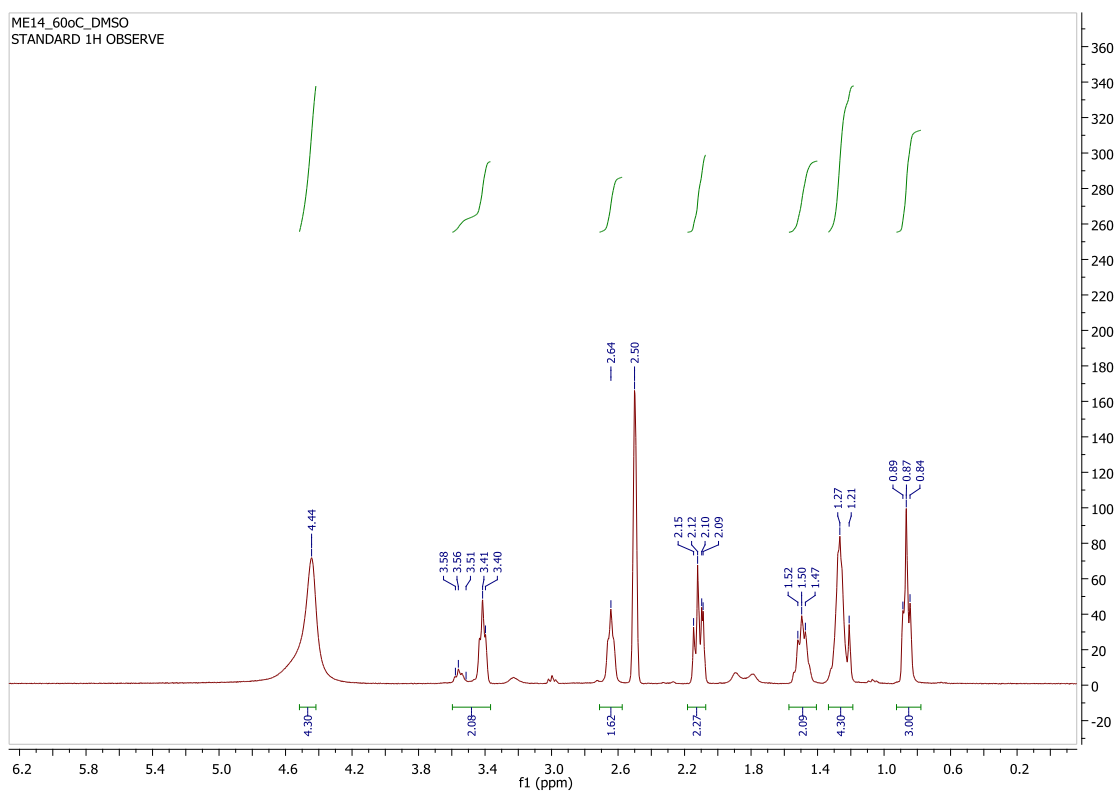
Εικόνα Π.20 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{ } ^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**5**) σε διαλύτη CDCl_3



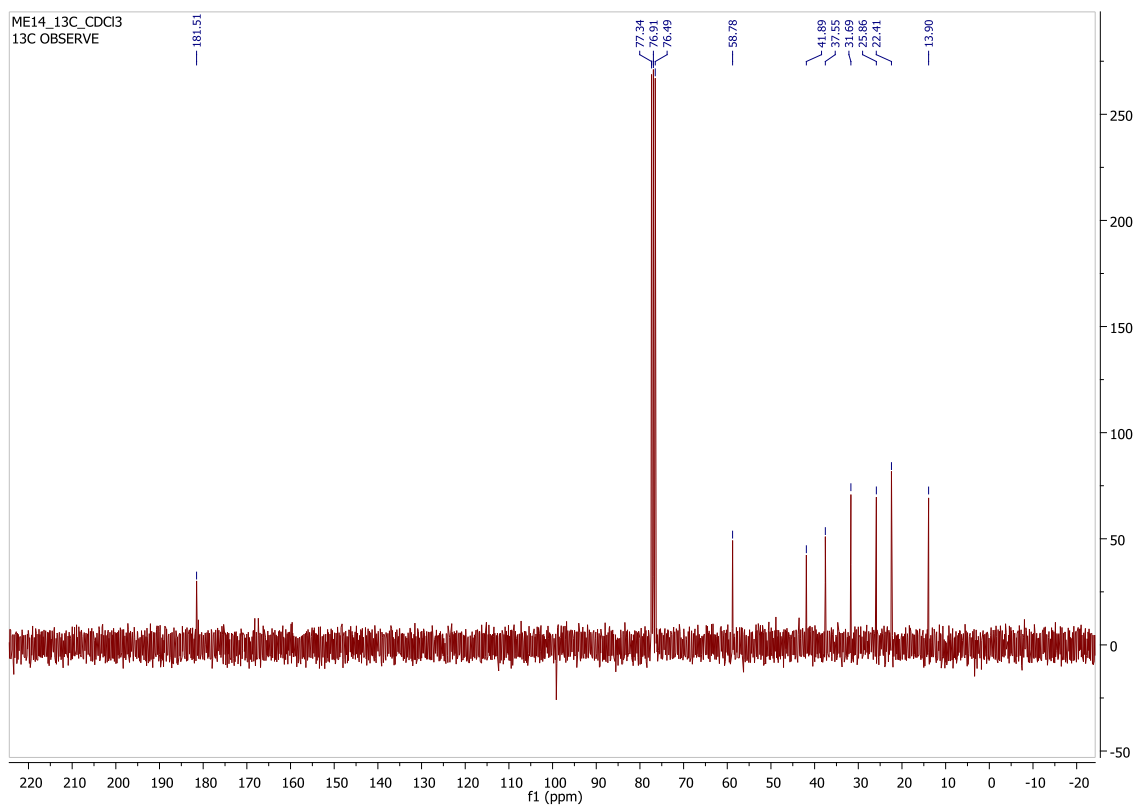
Εικόνα Π.21 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{ } ^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**5**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 26°C



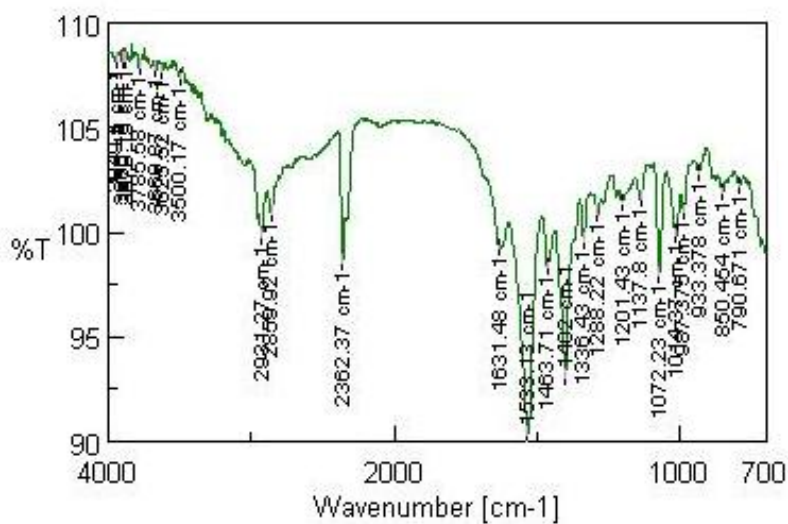
Εικόνα Π.22 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**5**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 40°C



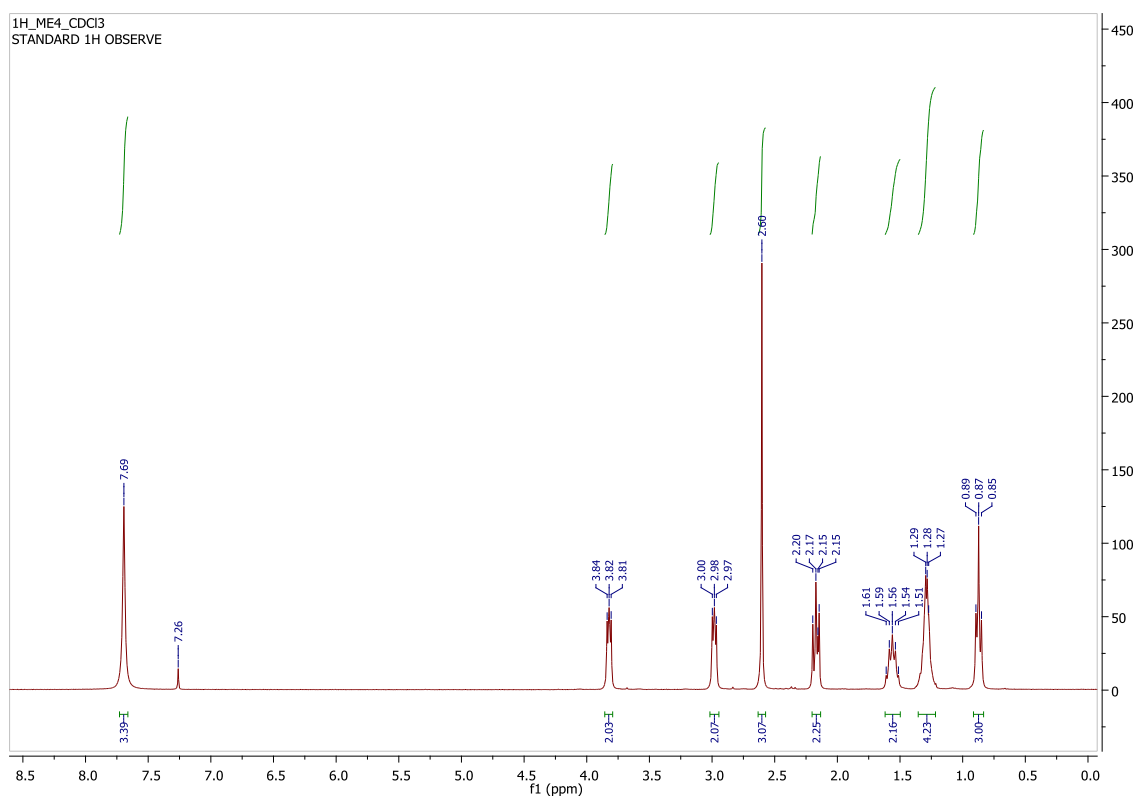
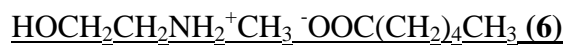
Εικόνα Π.23 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**5**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 60°C



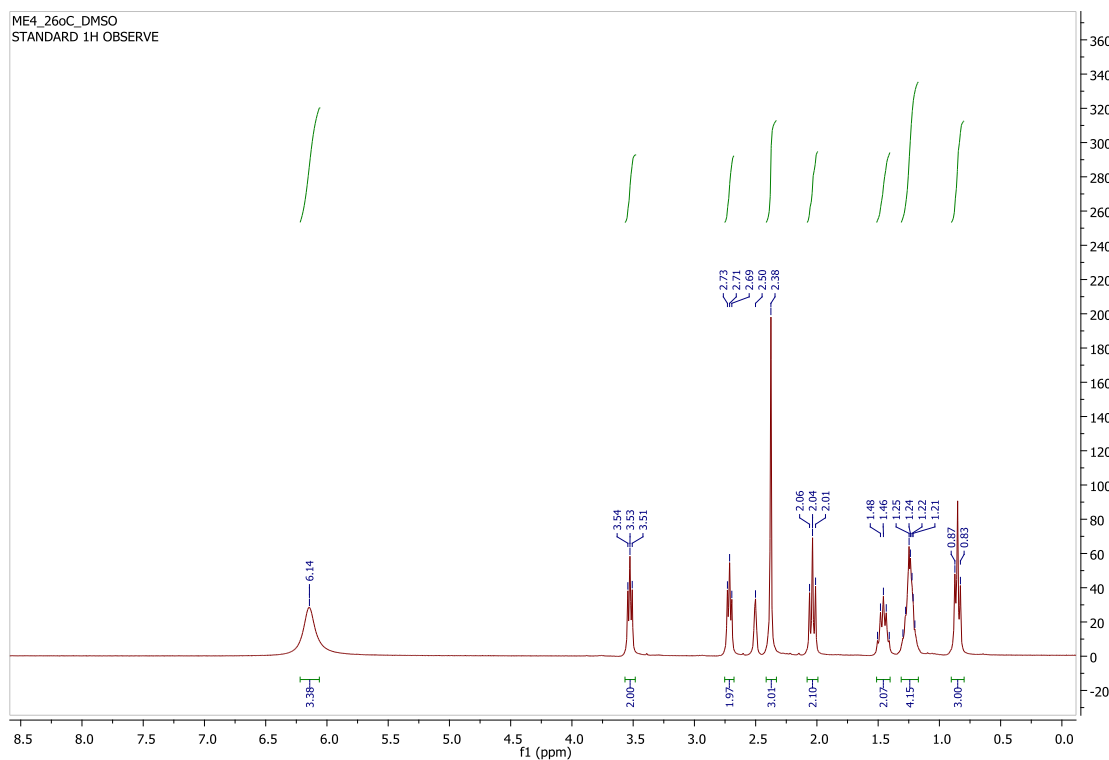
Εικόνα Π.24 : Φάσμα ^{13}C NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{ } ^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**5**) σε διαλύτη CDCl_3



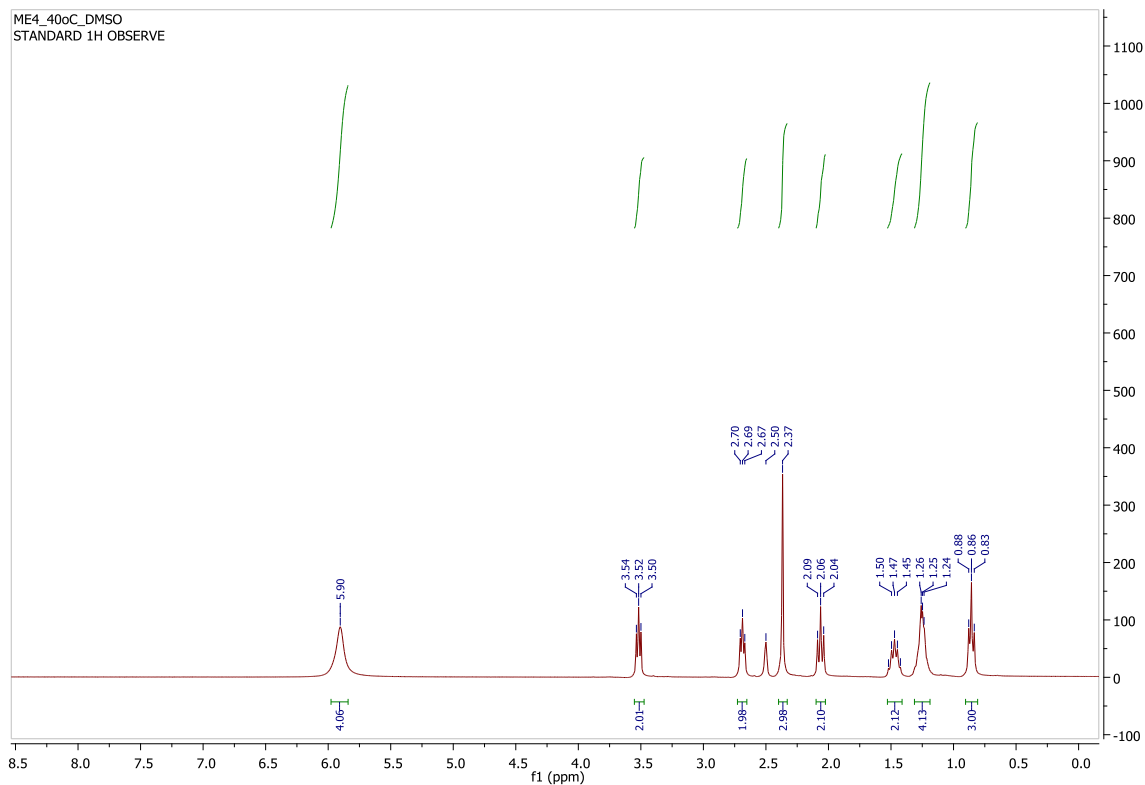
Εικόνα Π.25 : Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{ } ^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**5**)



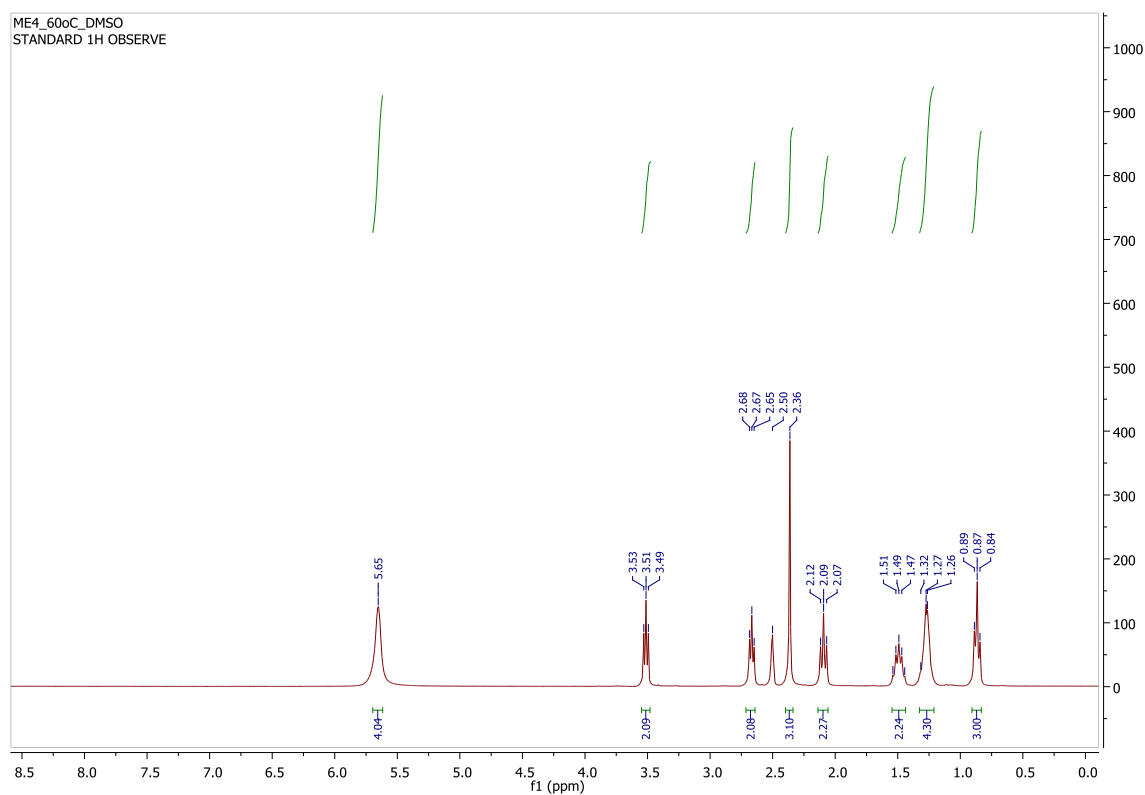
Εικόνα Π.26 : Φάσμα ¹H NMR του ΙΥ HOCH₂CH₂NH₂⁺CH₃⁻OOC(CH₂)₄CH₃ (6) σε διαλύτη CDCl₃



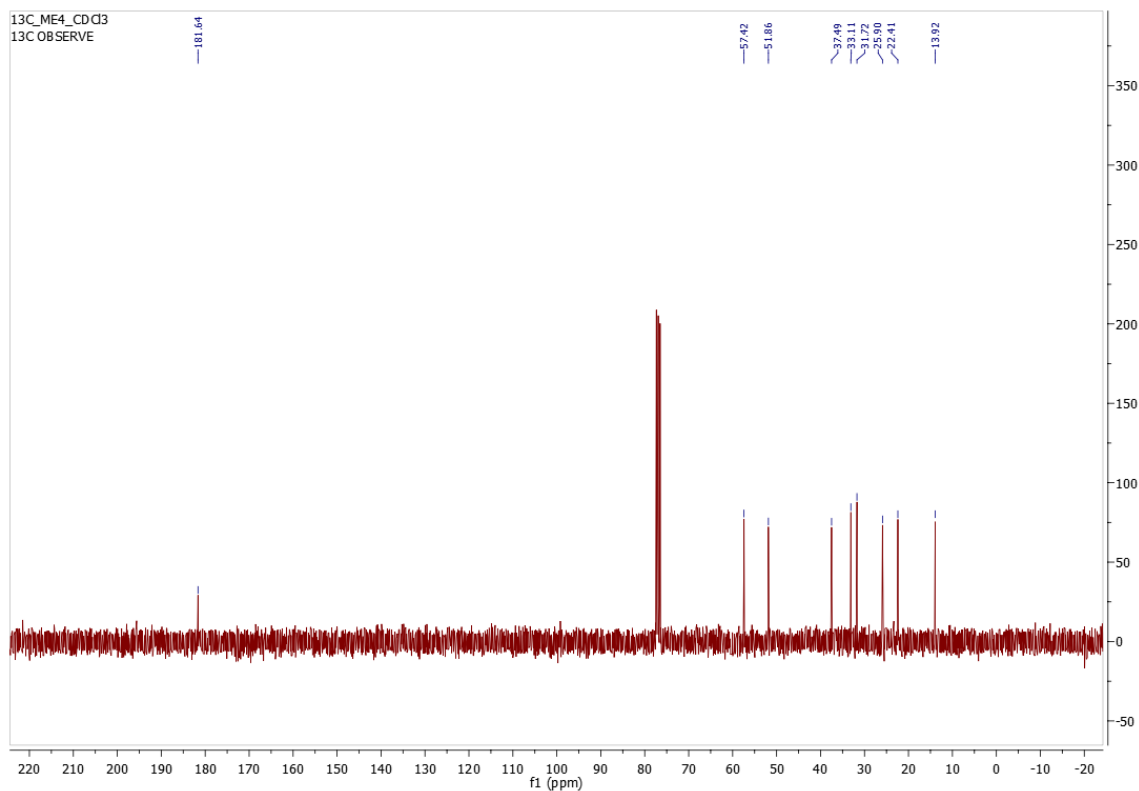
Εικόνα Π.27 : Φάσμα ¹H NMR του ΙΥ HOCH₂CH₂NH₂⁺CH₃⁻OOC(CH₂)₄CH₃ (6) σε διαλύτη DMSO-d₆ στους 26°C



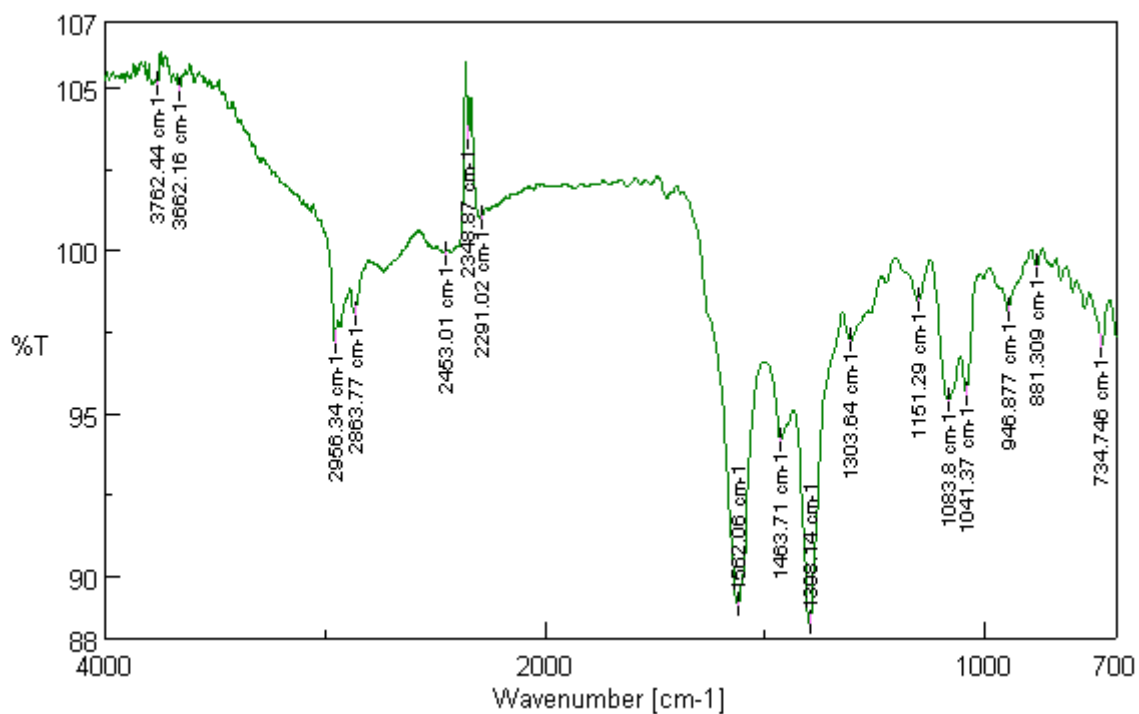
Εικόνα Π.28 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**6**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 40°C



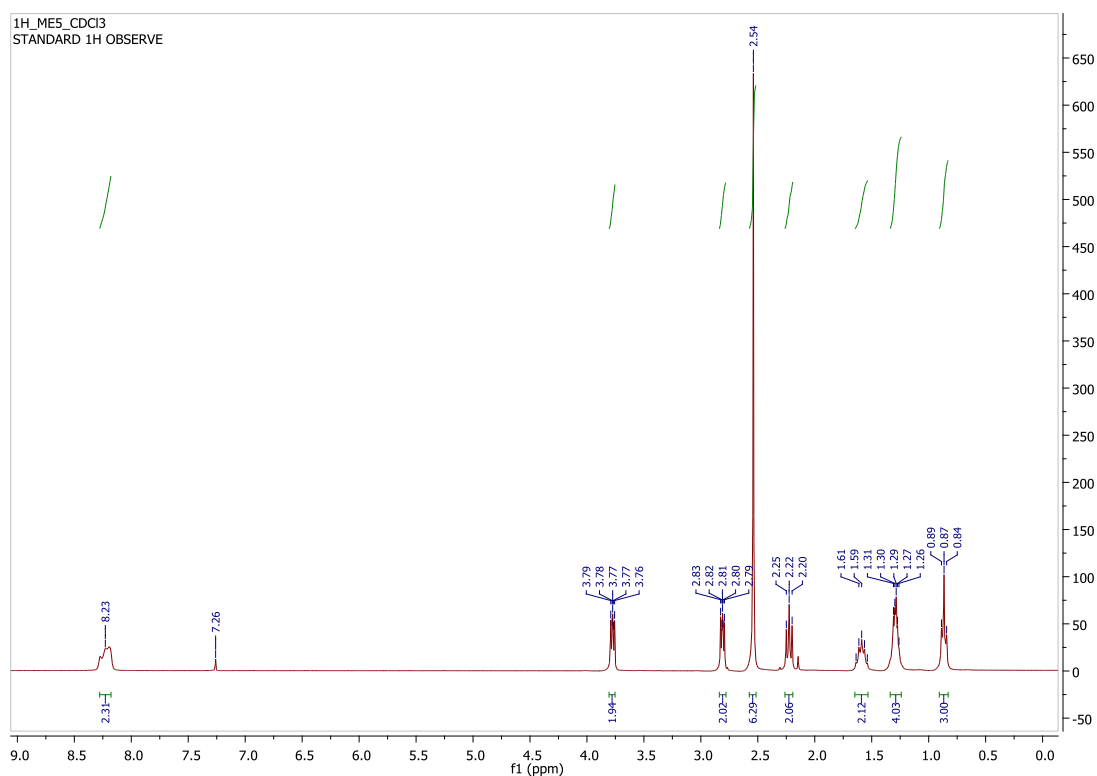
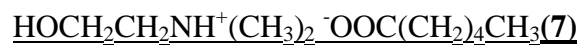
Εικόνα Π.29 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**6**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 60°C



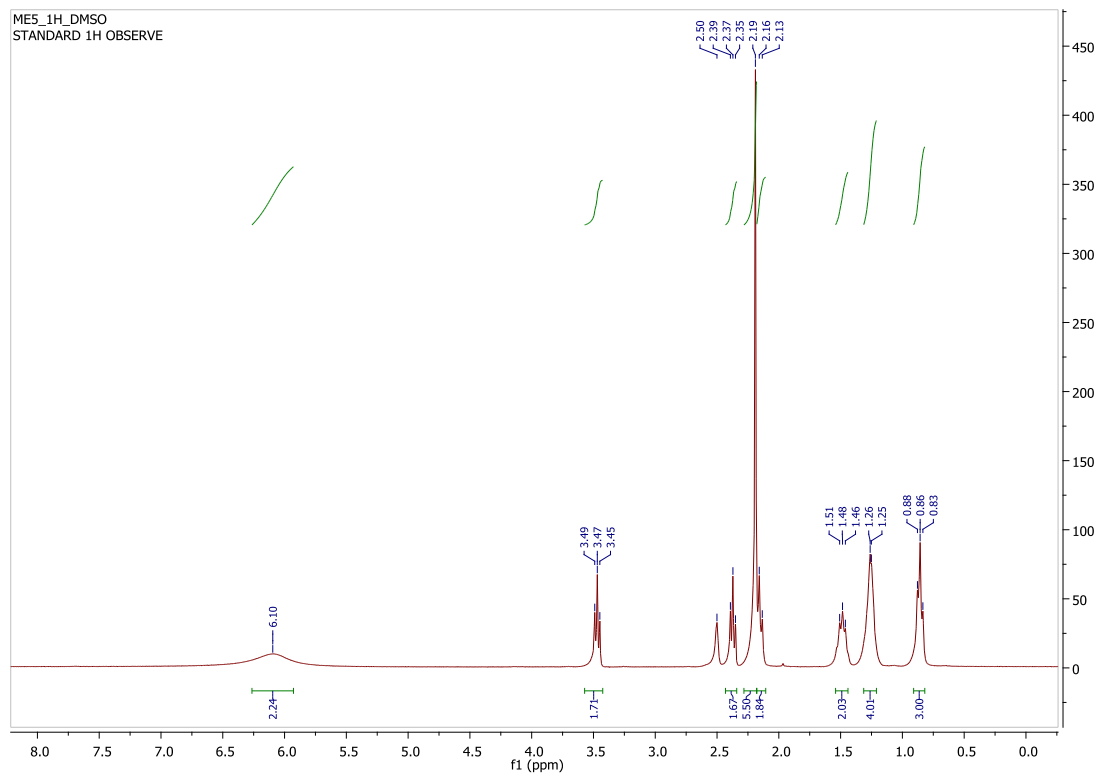
Εικόνα Π.30 : Φάσμα ^{13}C NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**6**) σε διαλύτη DMSO-d_6



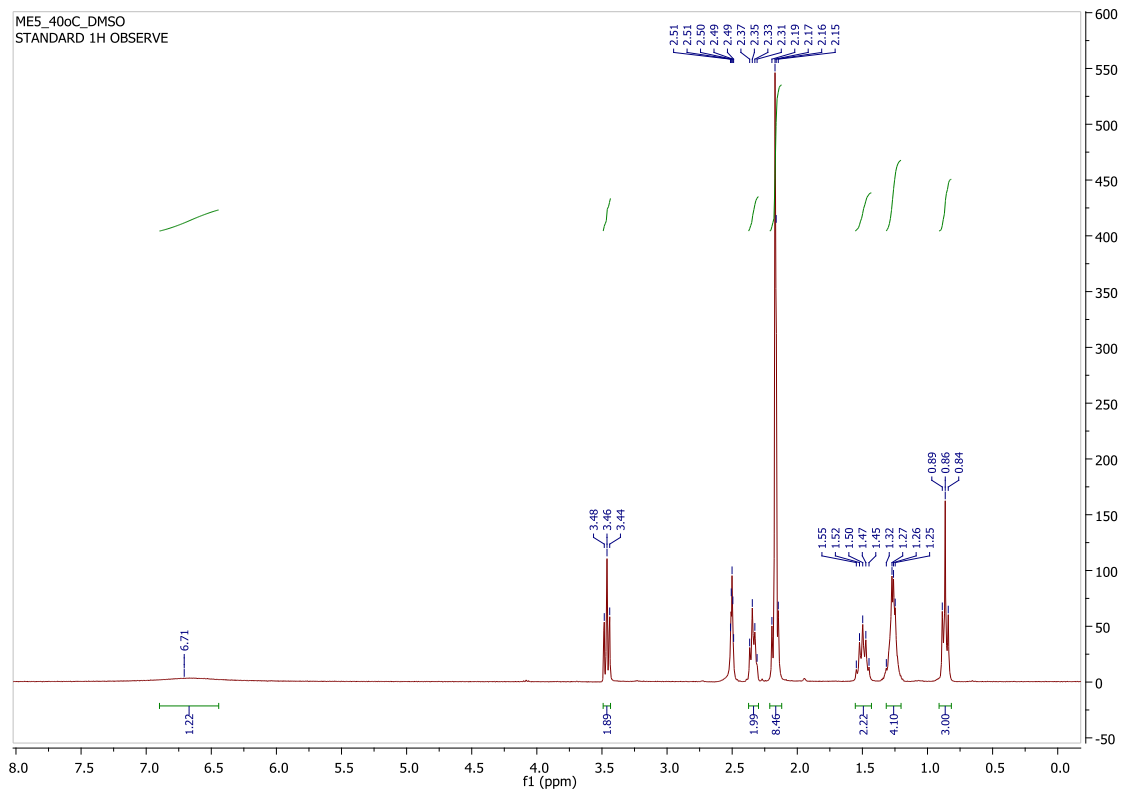
Εικόνα Π.31 : Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**6**)



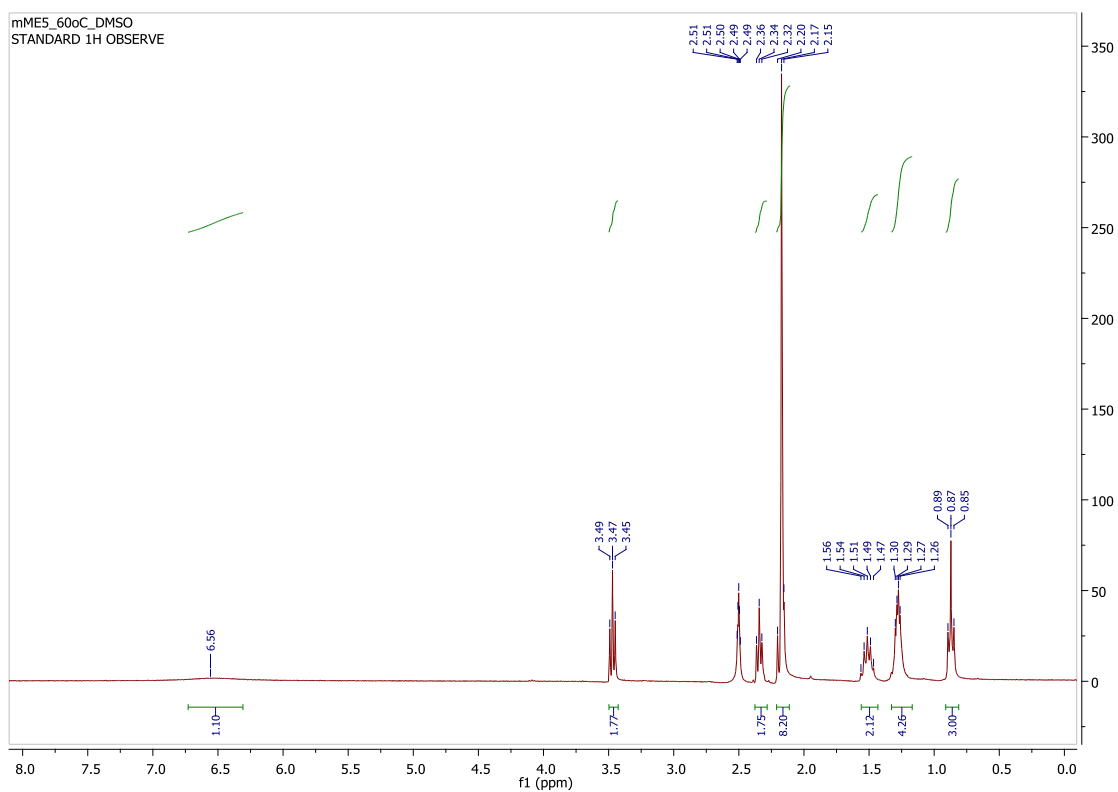
Εικόνα Π.32 : Φάσμα ¹H NMR του ΙΥ HOCH₂CH₂NH⁺(CH₃)₂⁻OOC(CH₂)₄CH₃(**7**) σε διαλύτη CDCl₃



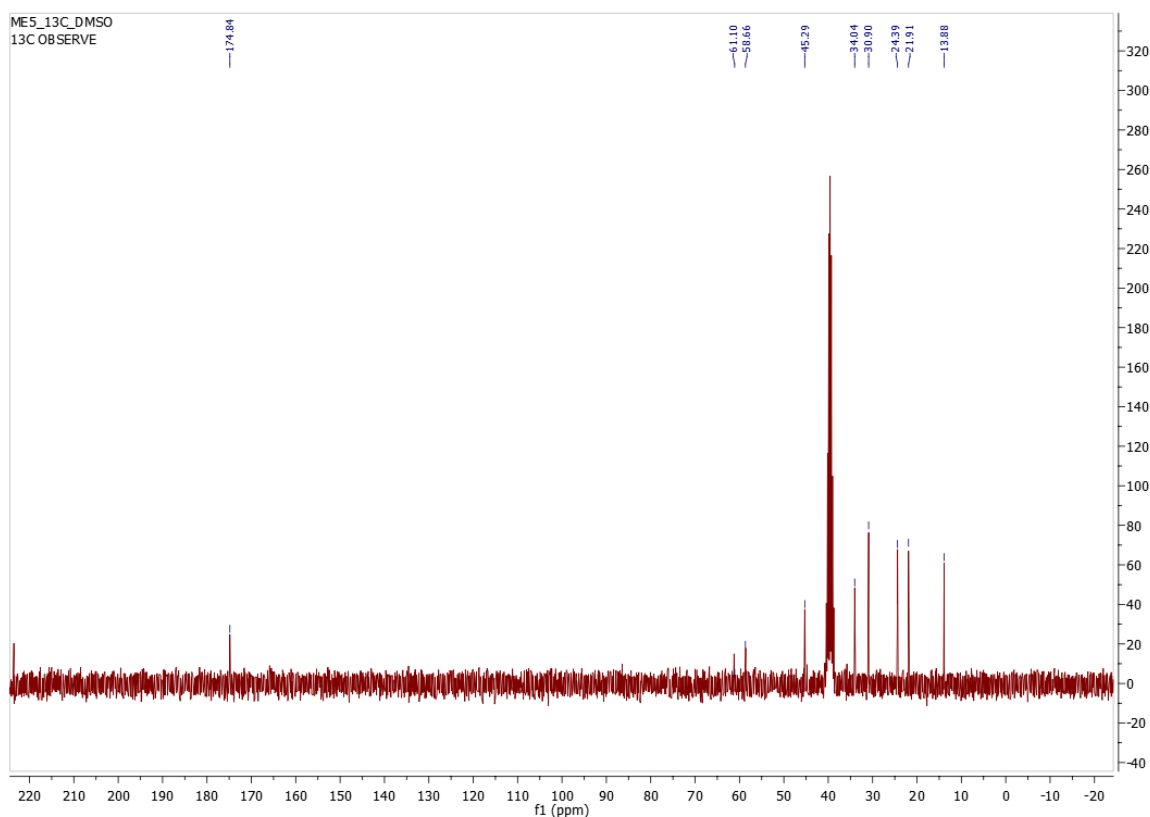
Εικόνα Π.33 : Φάσμα ¹H NMR του ΙΥ HOCH₂CH₂NH⁺(CH₃)₂⁻OOC(CH₂)₄CH₃(**7**) σε διαλύτη DMSO-d₆ στους 26°C



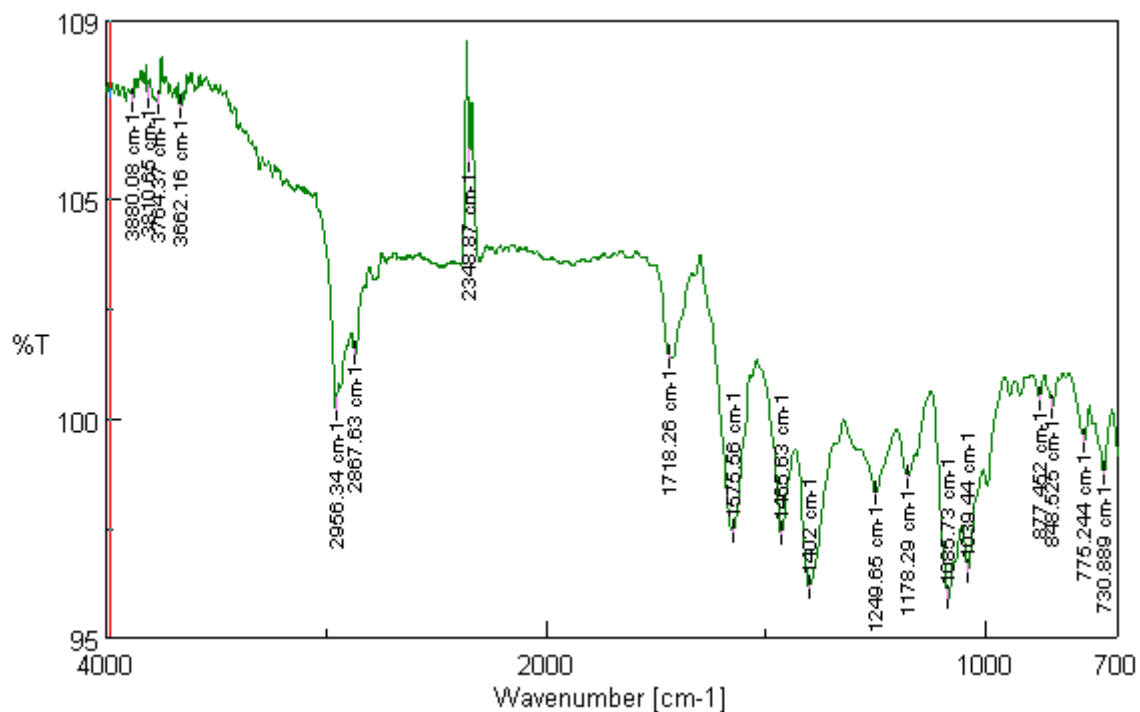
Εικόνα Π.34 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (7) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 40°C



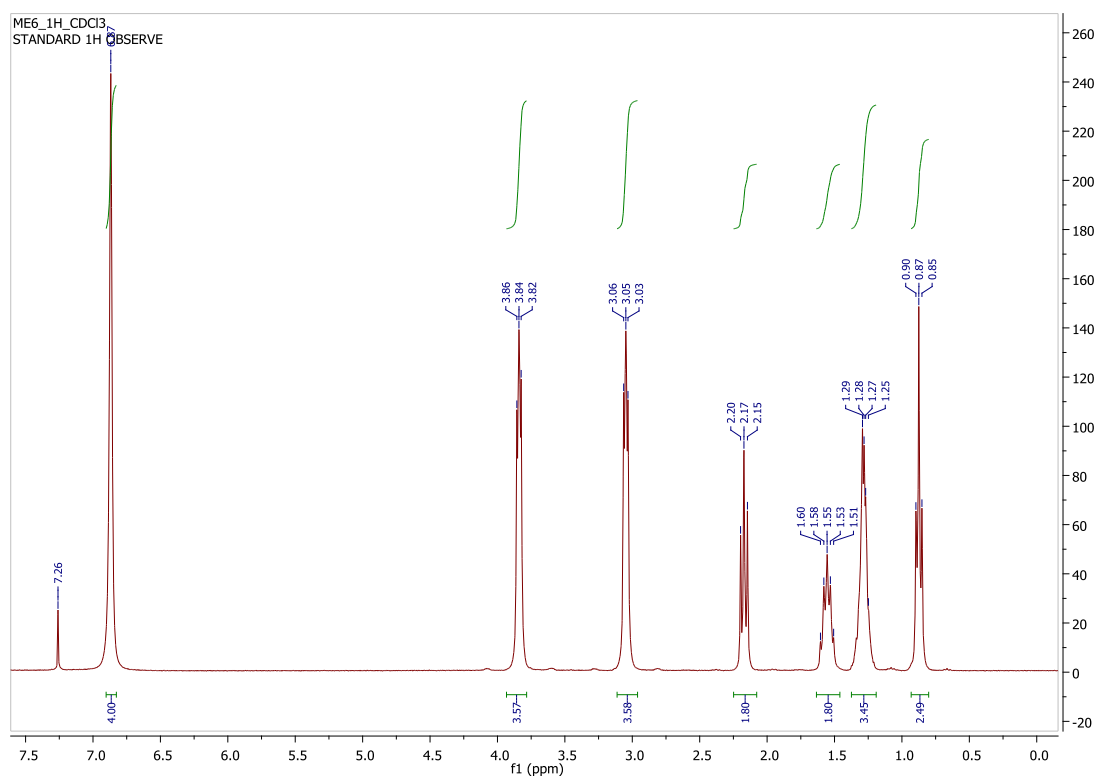
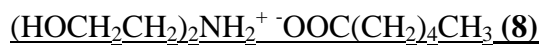
Εικόνα Π.35 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (7) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 60°C



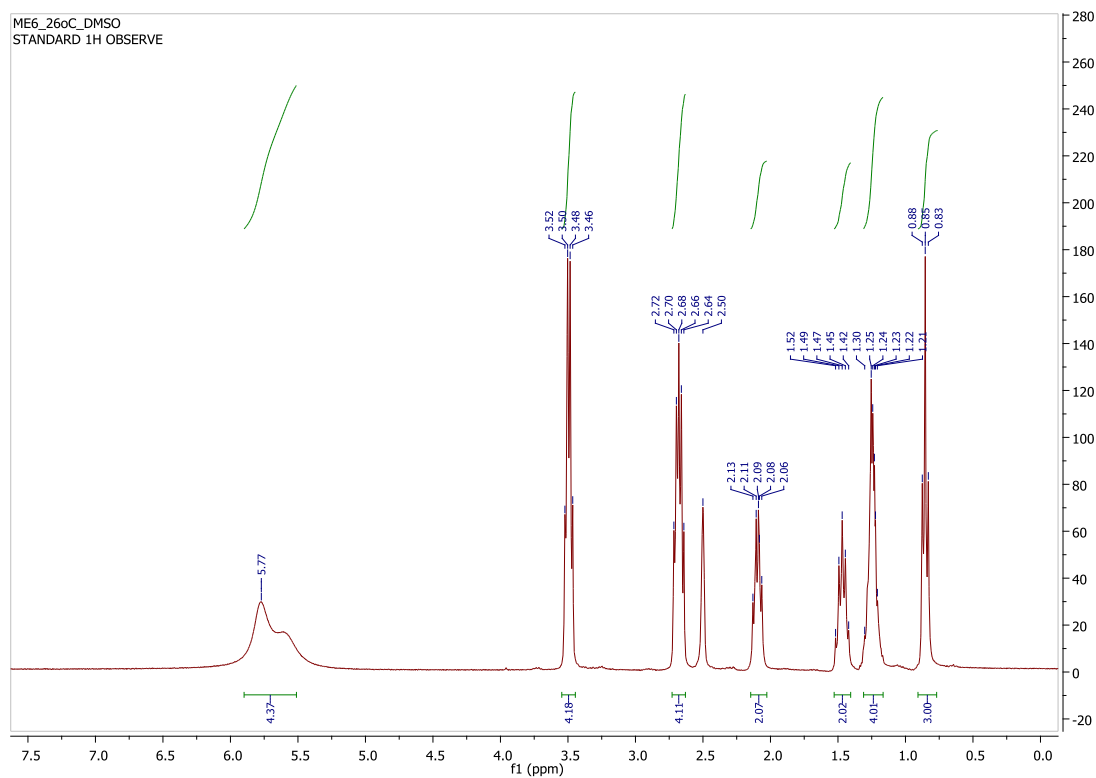
Εικόνα Π.36 : Φάσμα ^{13}C NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**7**) σε διαλύτη DMSO-d_6



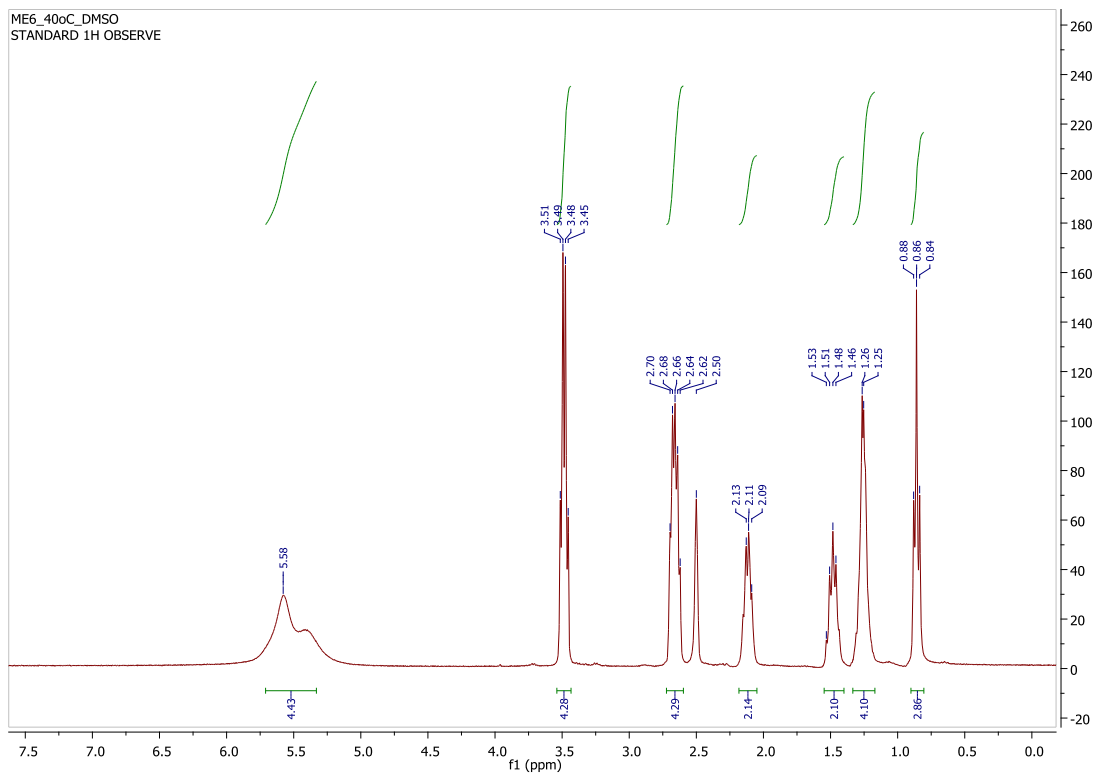
Εικόνα Π.37 : Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**7**)



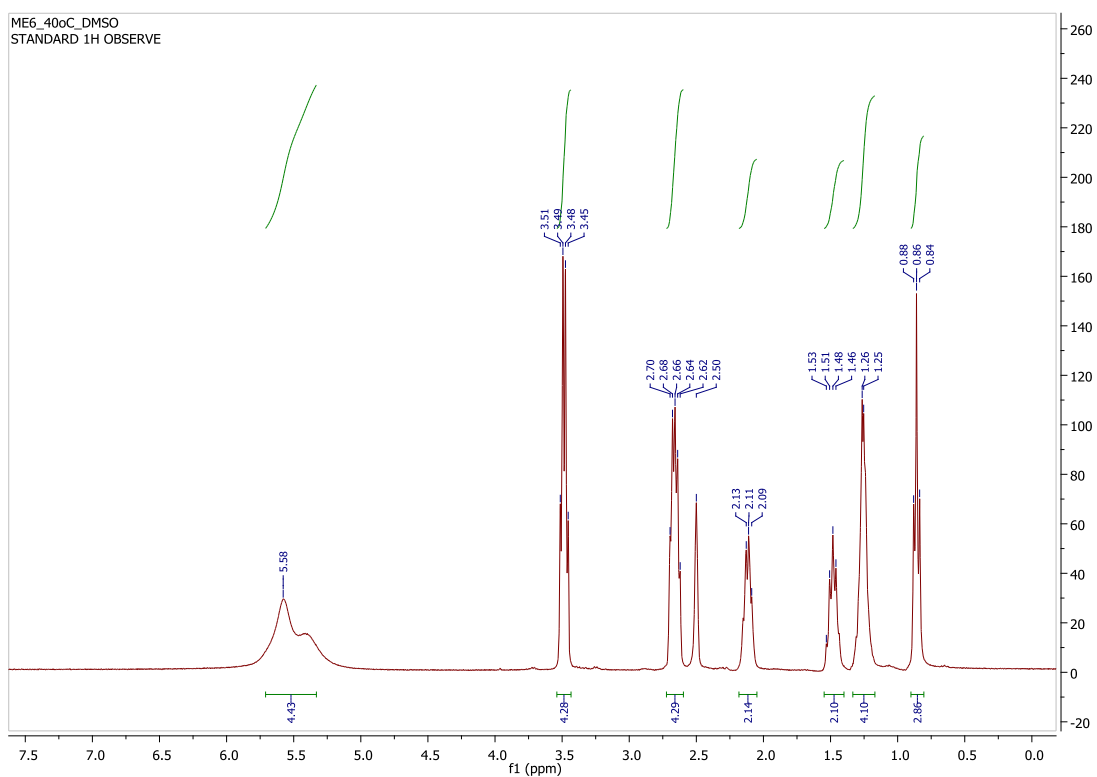
Εικόνα Π.38 : Φάσμα ^1H NMR του IY $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{ } ^-\text{OOC(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$ (8) σε διαλύτη CDCl_3



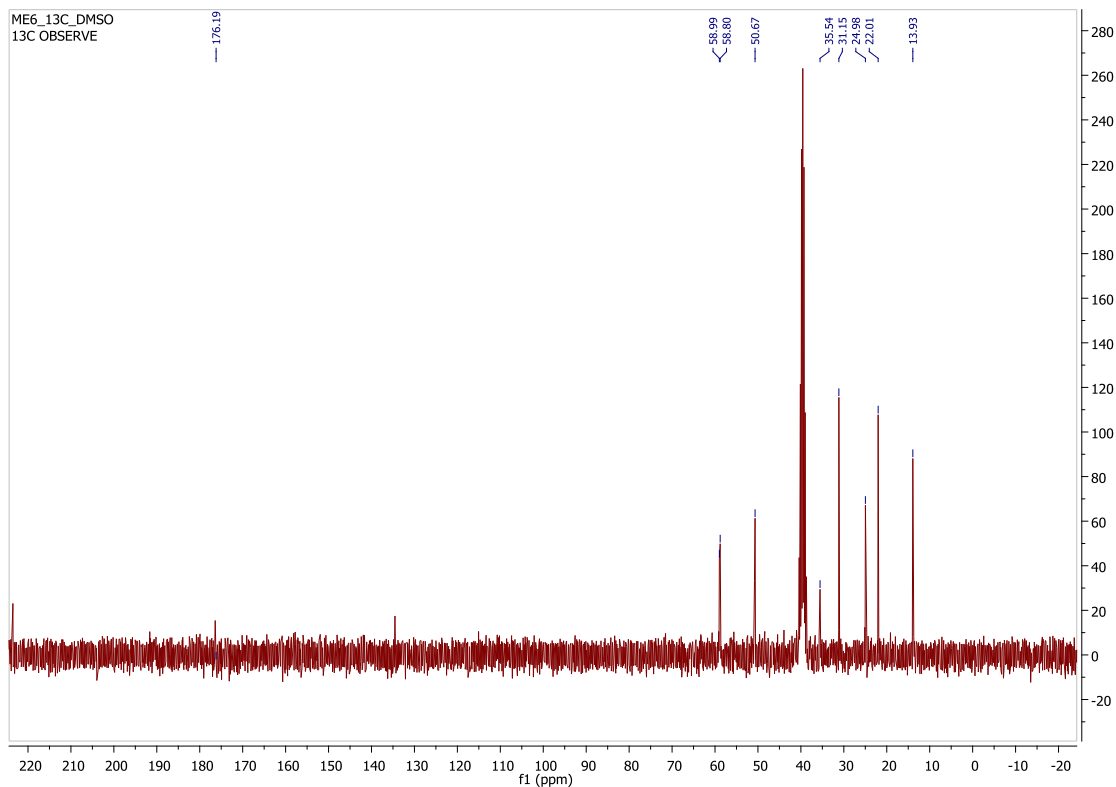
Εικόνα Π.39 : Φάσμα ^1H NMR του IY $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{ } ^-\text{OOC(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$ (8) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 26°C



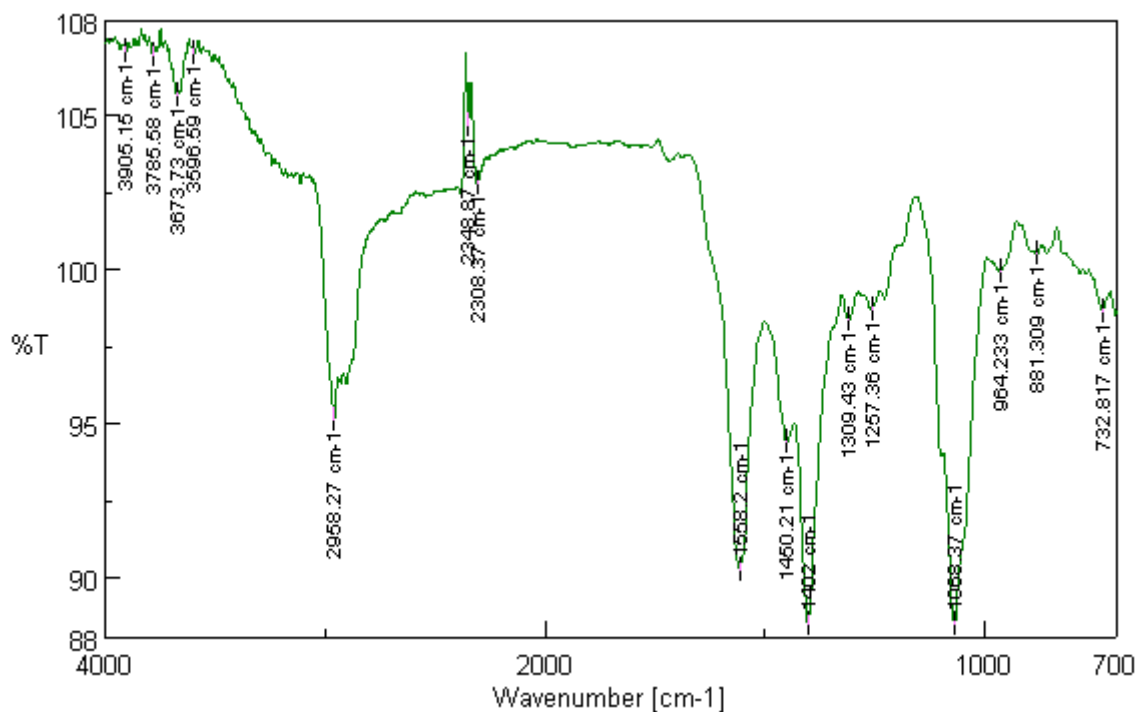
Εικόνα Π.40 : Φάσμα ^1H NMR του IY $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**8**) σε διαλύτη DMSO- d_6 στους 40°C



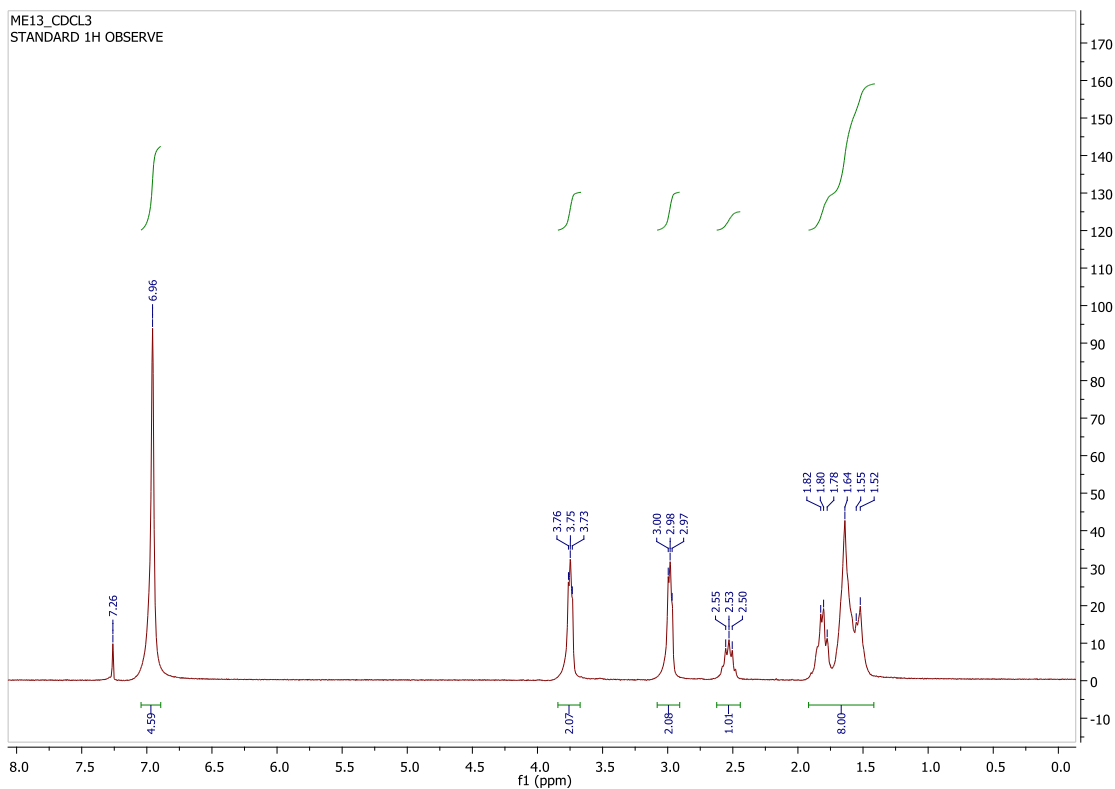
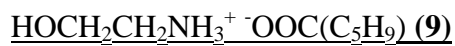
Εικόνα Π.41 : Φάσμα ^1H NMR του IY $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**8**) σε διαλύτη DMSO- d_6 στους 60°C



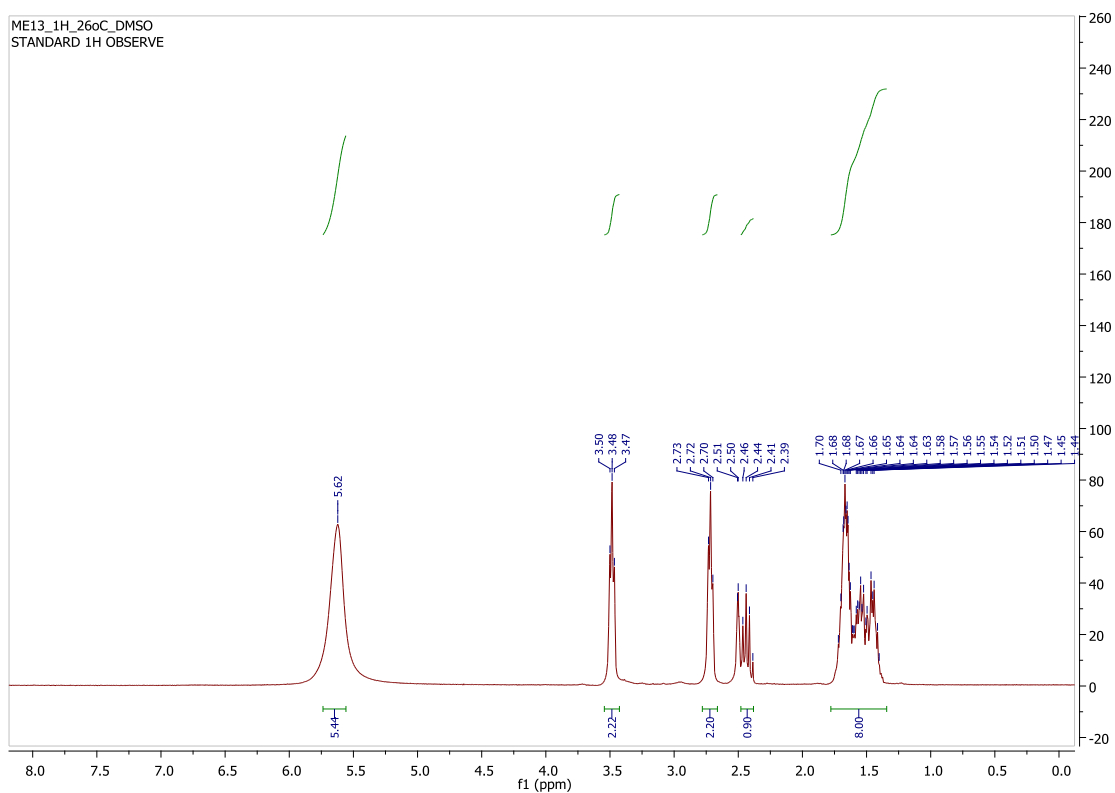
Εικόνα Π.42 : Φάσμα ^{13}C NMR του IY $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**8**) σε διαλύτη DMSO- d_6



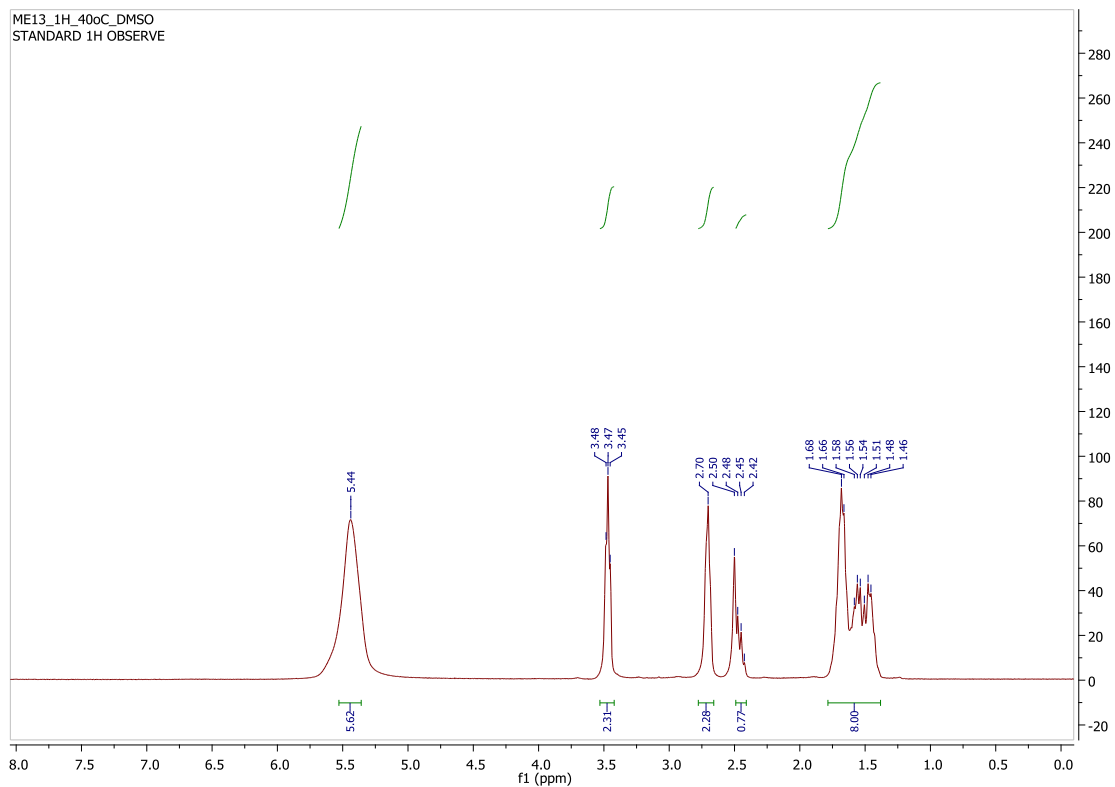
Εικόνα Π.43 : Φάσμα FT-IR (ATR) του IY $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (**8**)



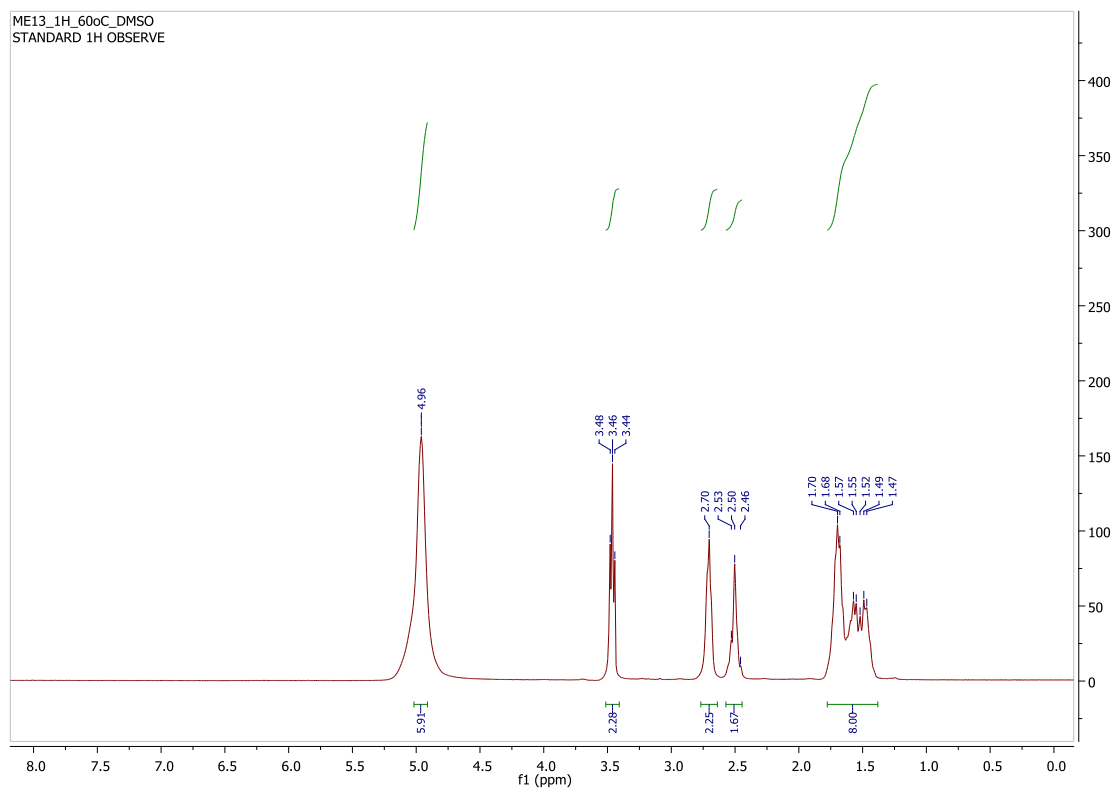
Εικόνα Π.44 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (9) σε διαλύτη CDCl_3



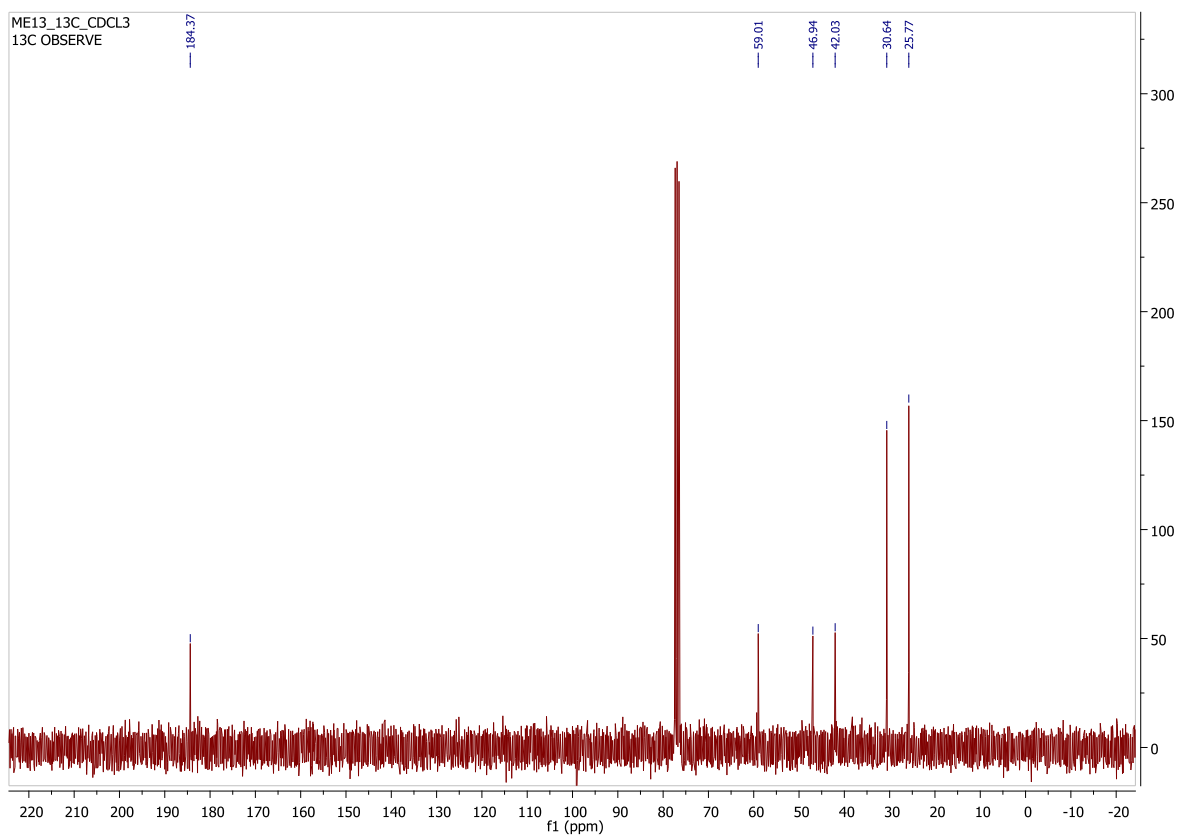
Εικόνα Π.45 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (9) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 26°C



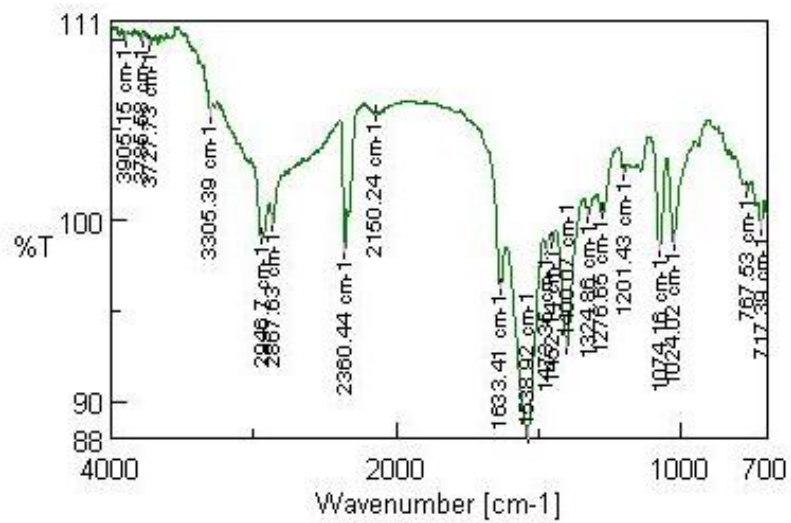
Εικόνα Π.46 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**9**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 40°C



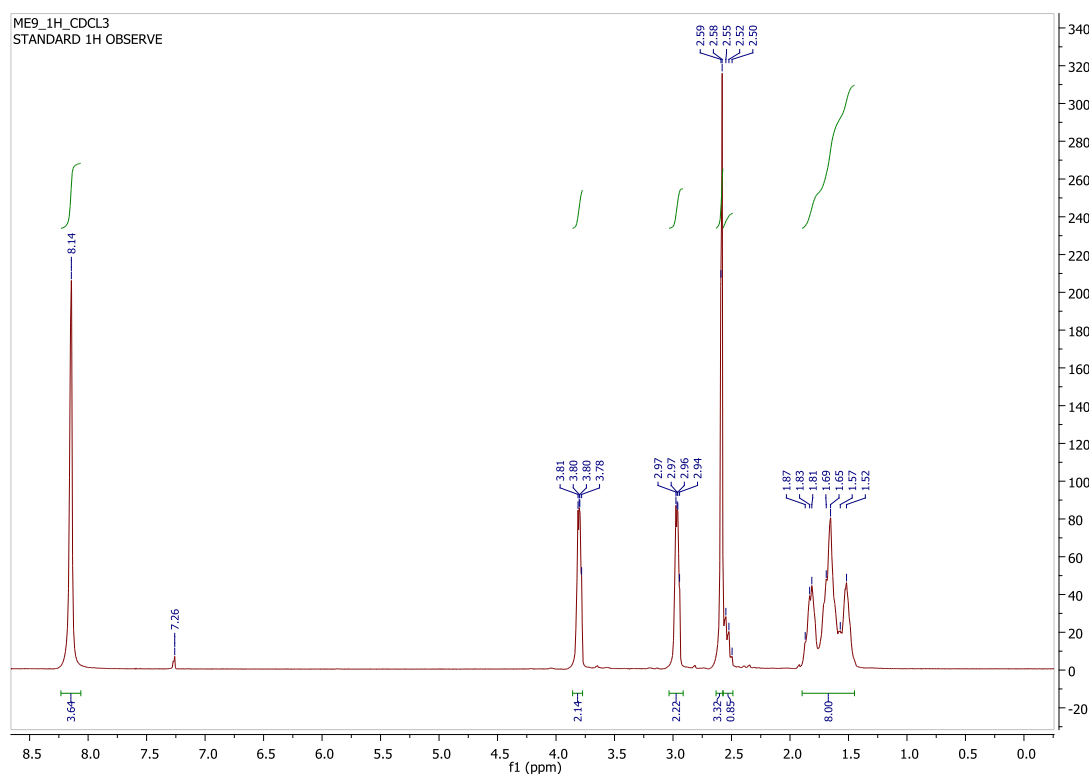
Εικόνα Π.47 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**9**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 60°C



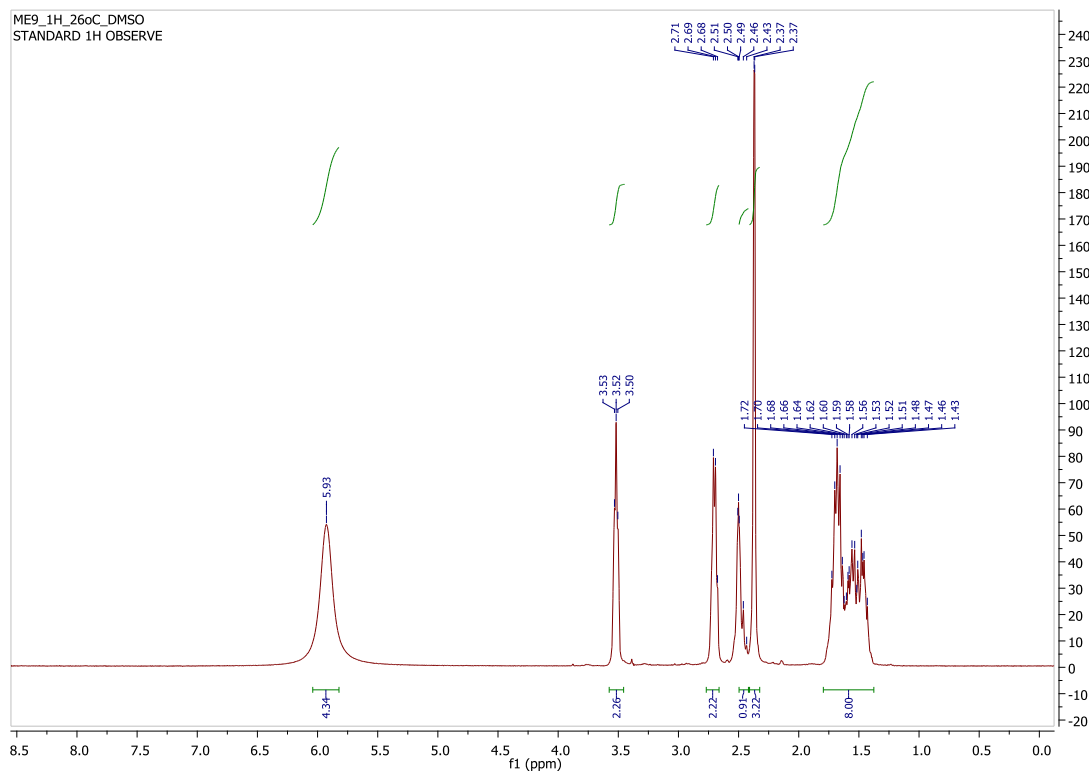
Εικόνα Π.48 : Φάσμα ^{13}C NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**9**) σε διαλύτη CDCl_3



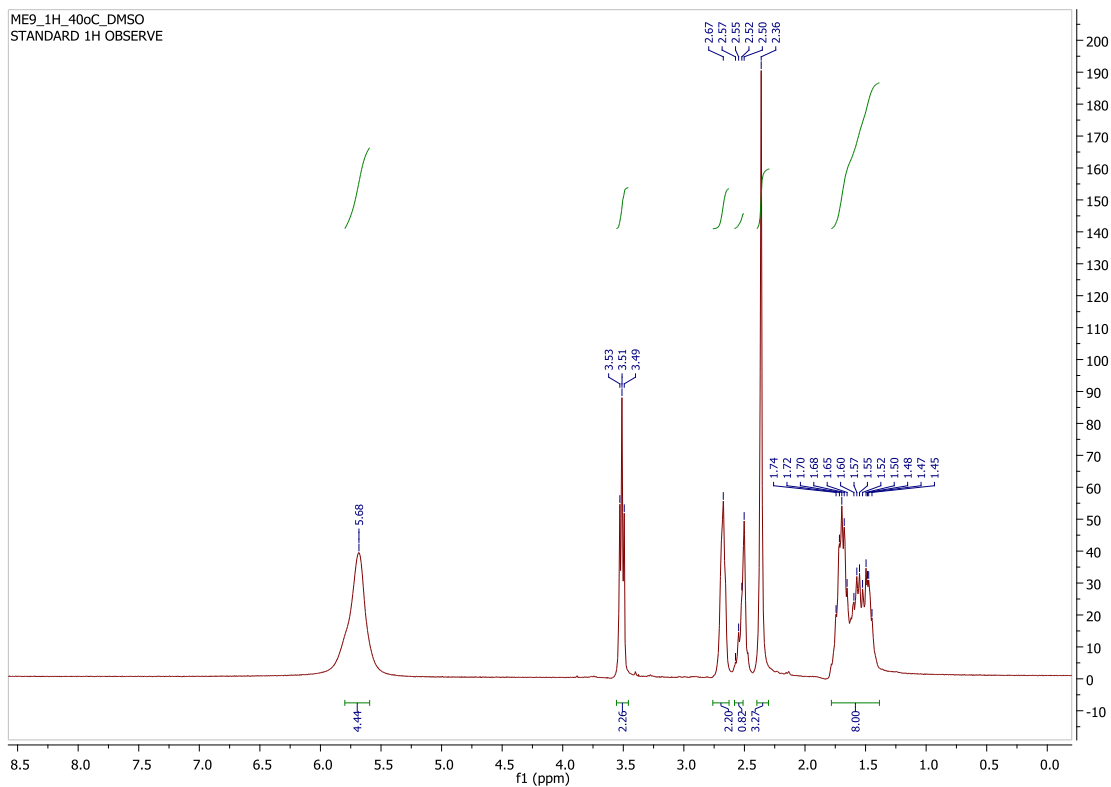
Εικόνα Π.49 : Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**9**)



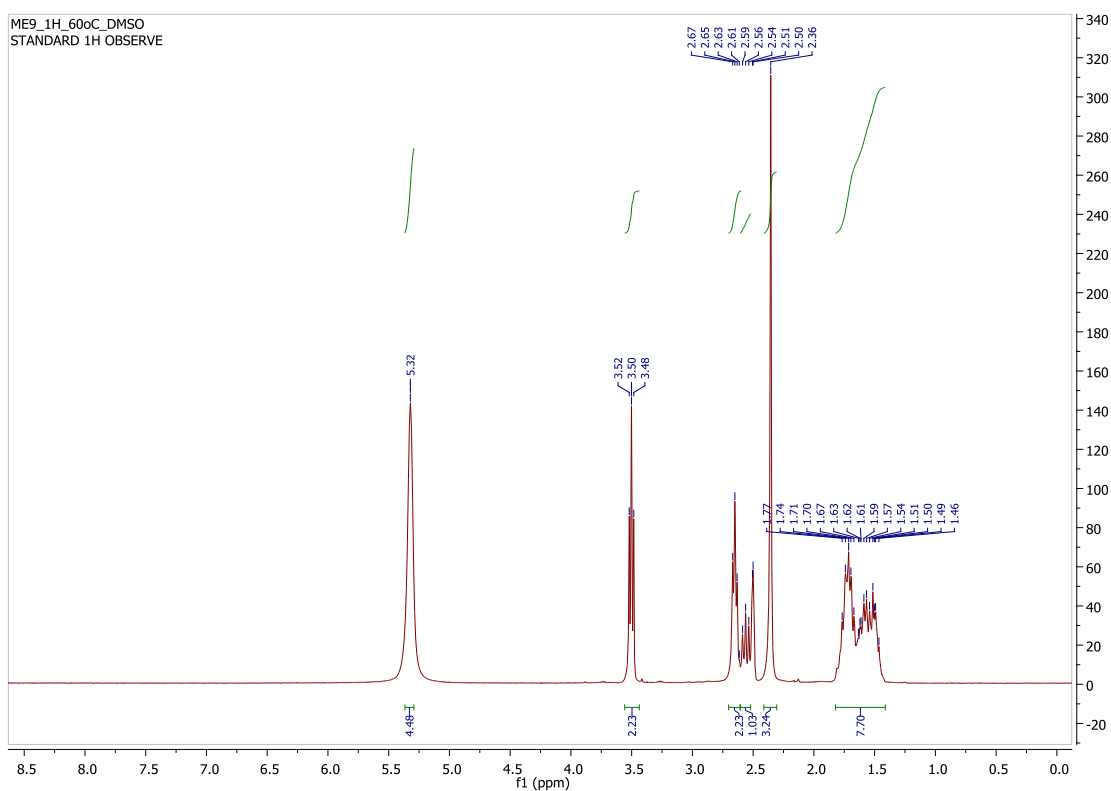
Εικόνα Π.50: Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10) σε διαλύτη CDCl_3



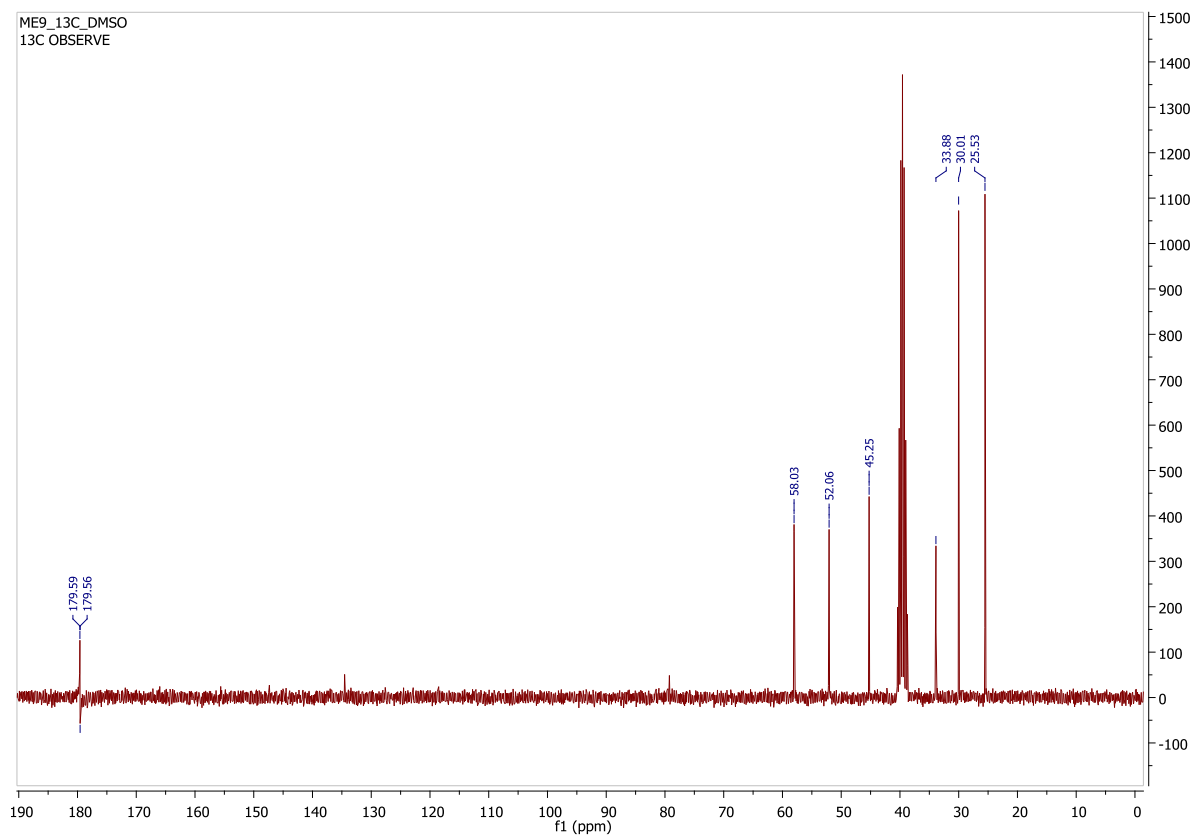
Εικόνα Π.51 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (10) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 26°C



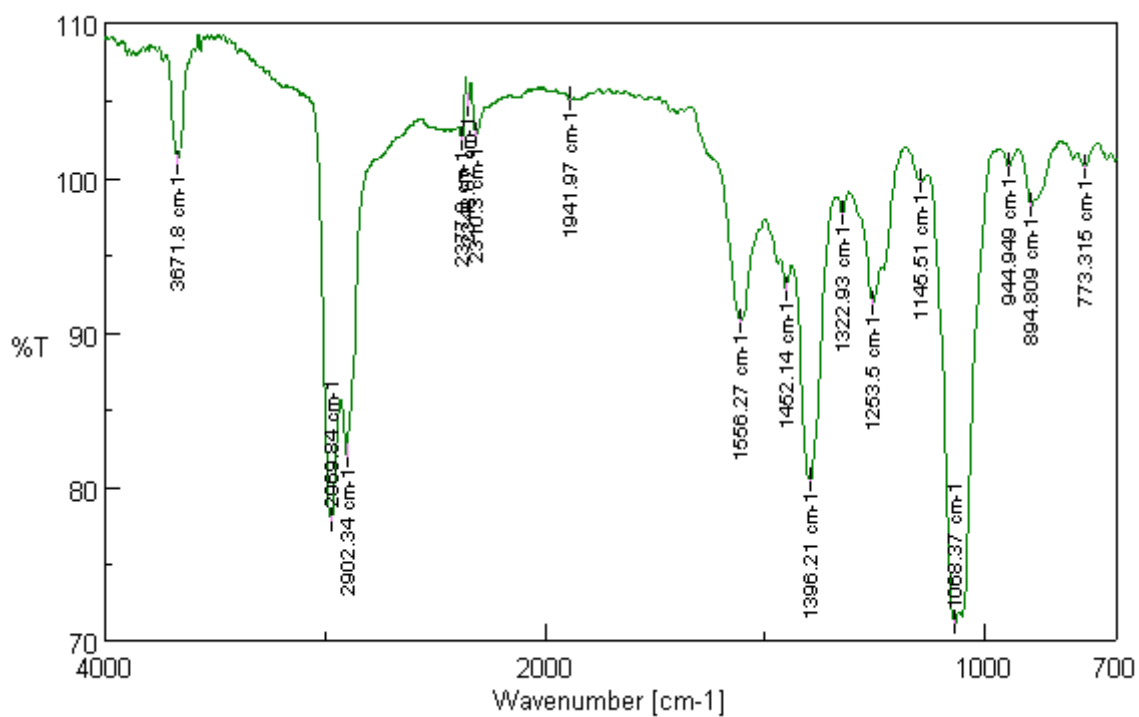
Εικόνα Π.52 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**10**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 40°C



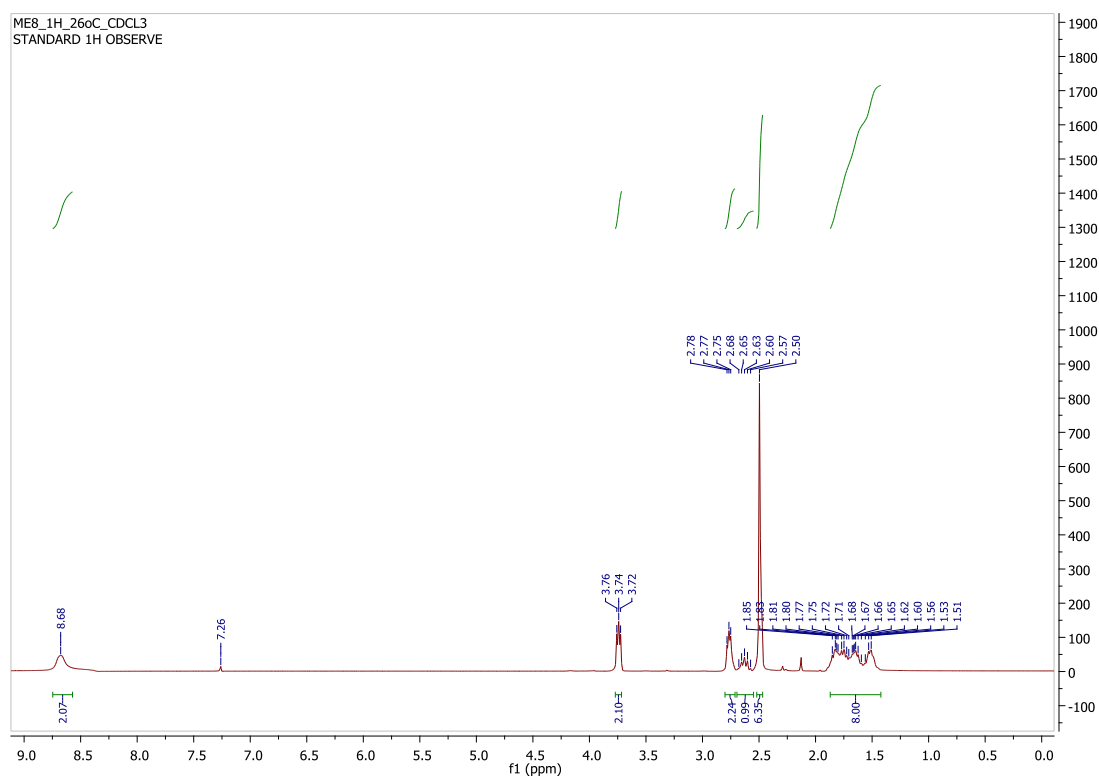
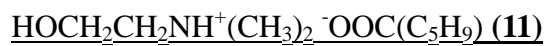
Εικόνα Π.53 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**10**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 60°C



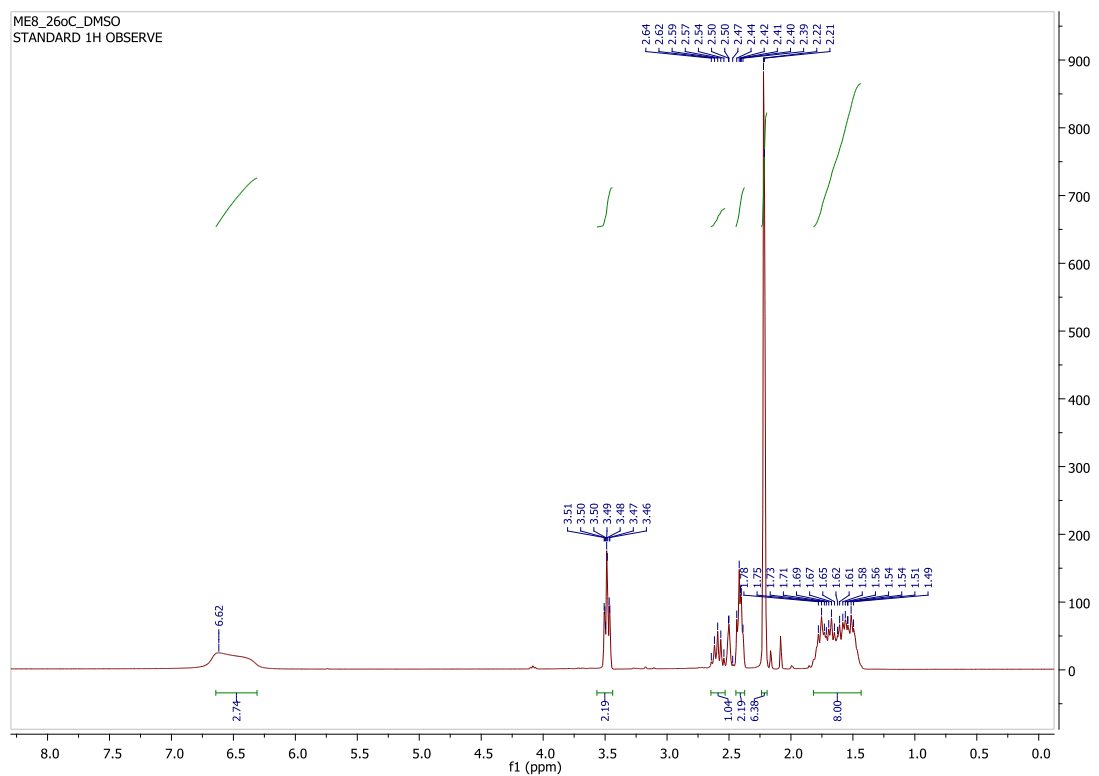
Εικόνα Π.54 : Φάσμα ^{13}C NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**10**) σε διαλύτη CDCl_3



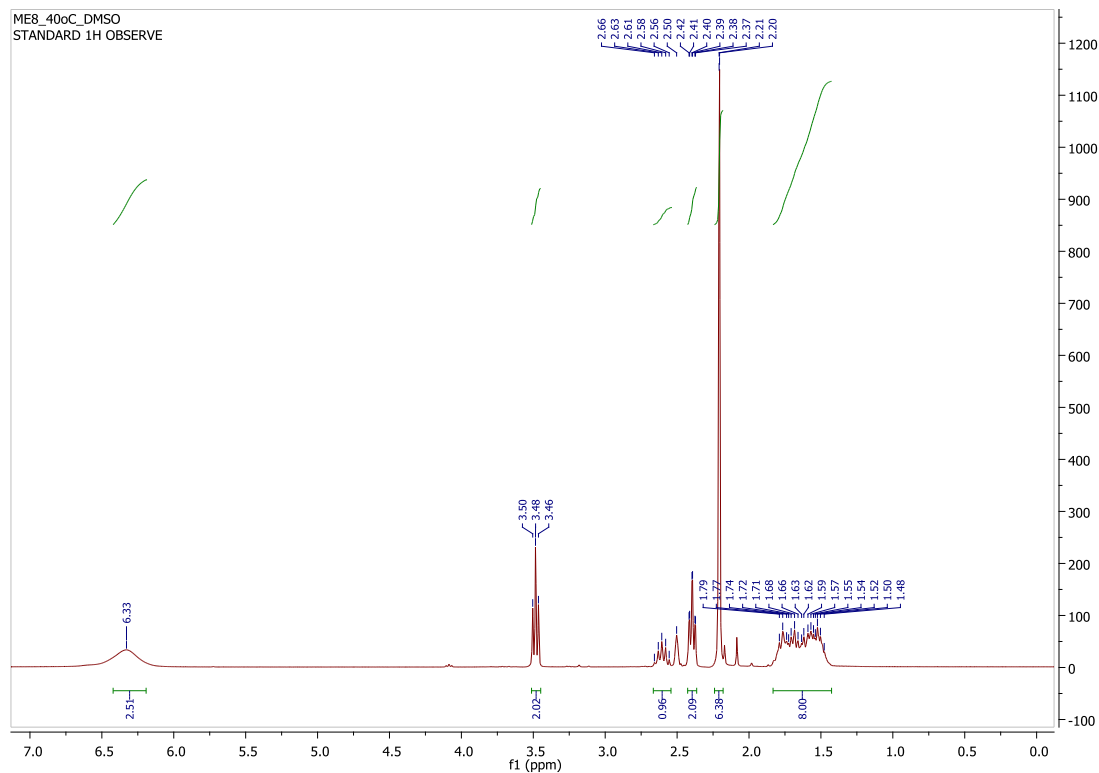
Εικόνα Π.55 : Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**10**)



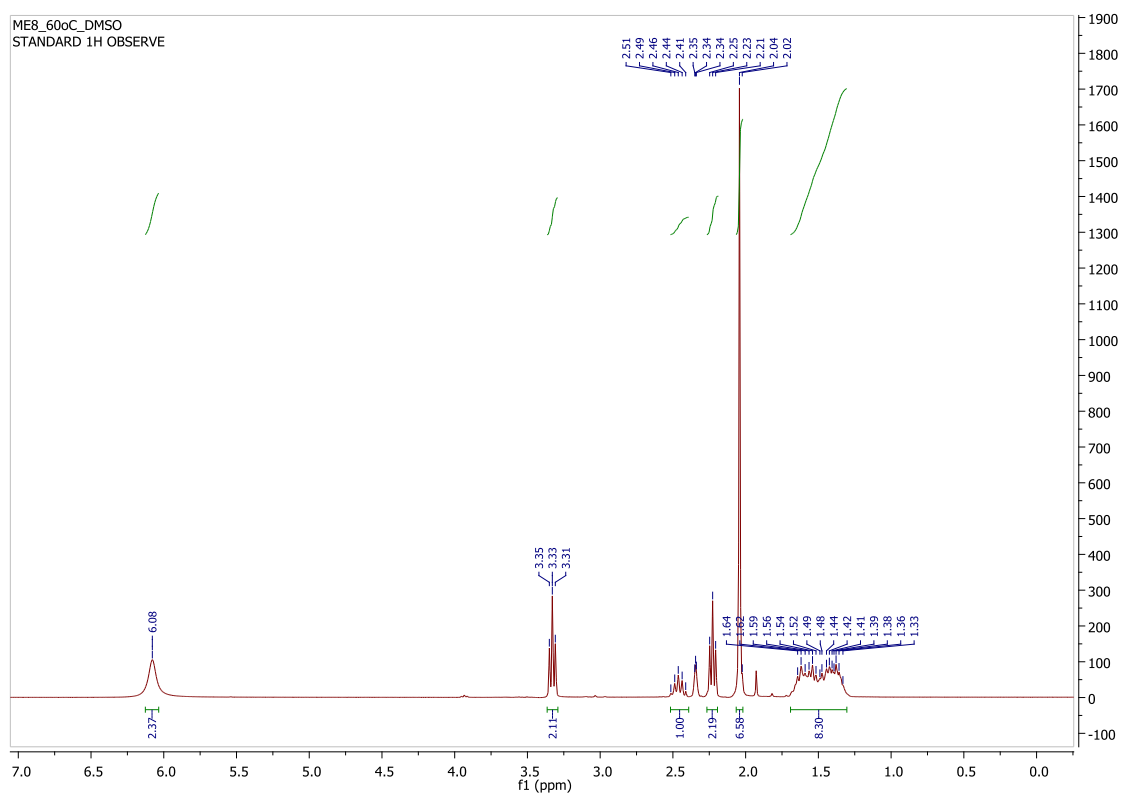
Εικόνα Π.56 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11) σε διαλύτη CDCl_3



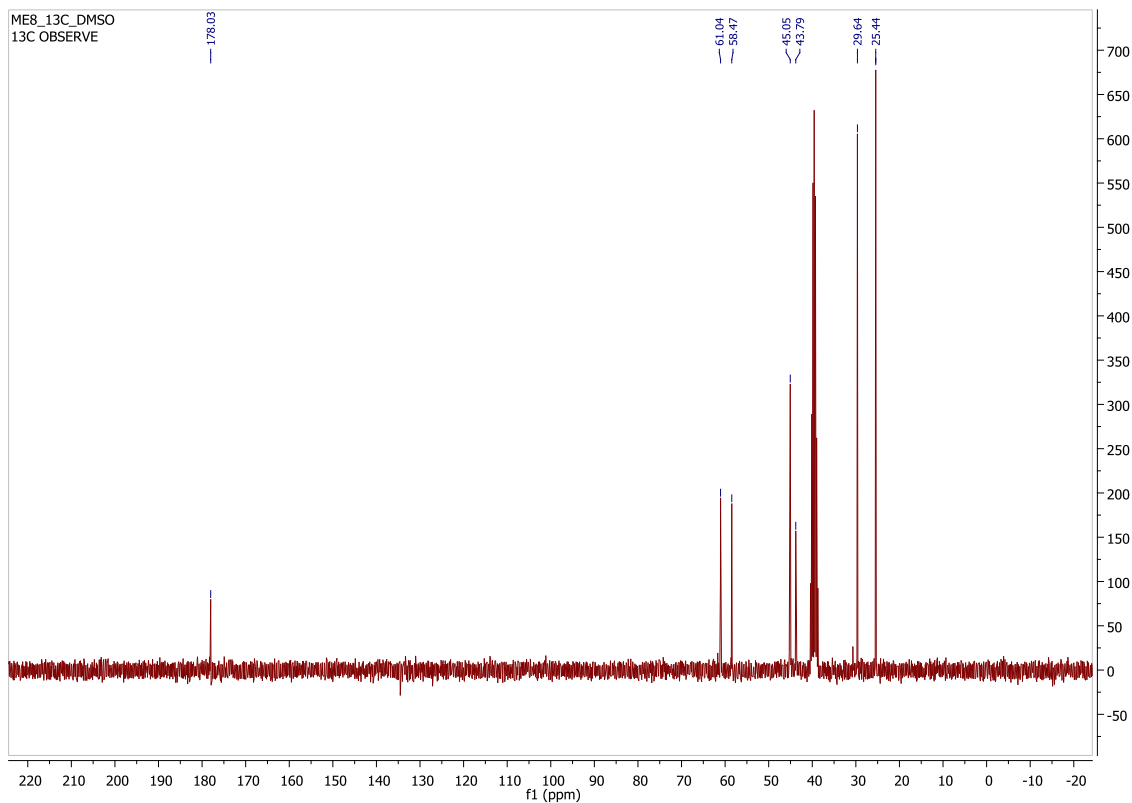
Εικόνα Π.57 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (11) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 26°C



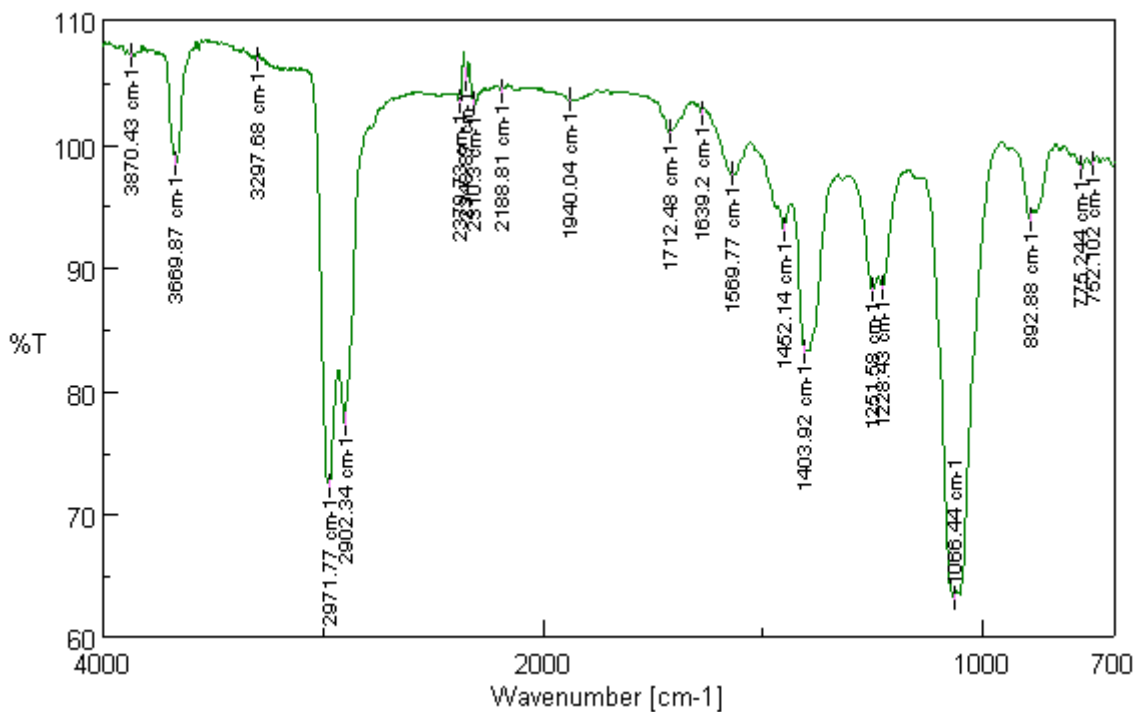
Εικόνα Π.58 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**11**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 40°C



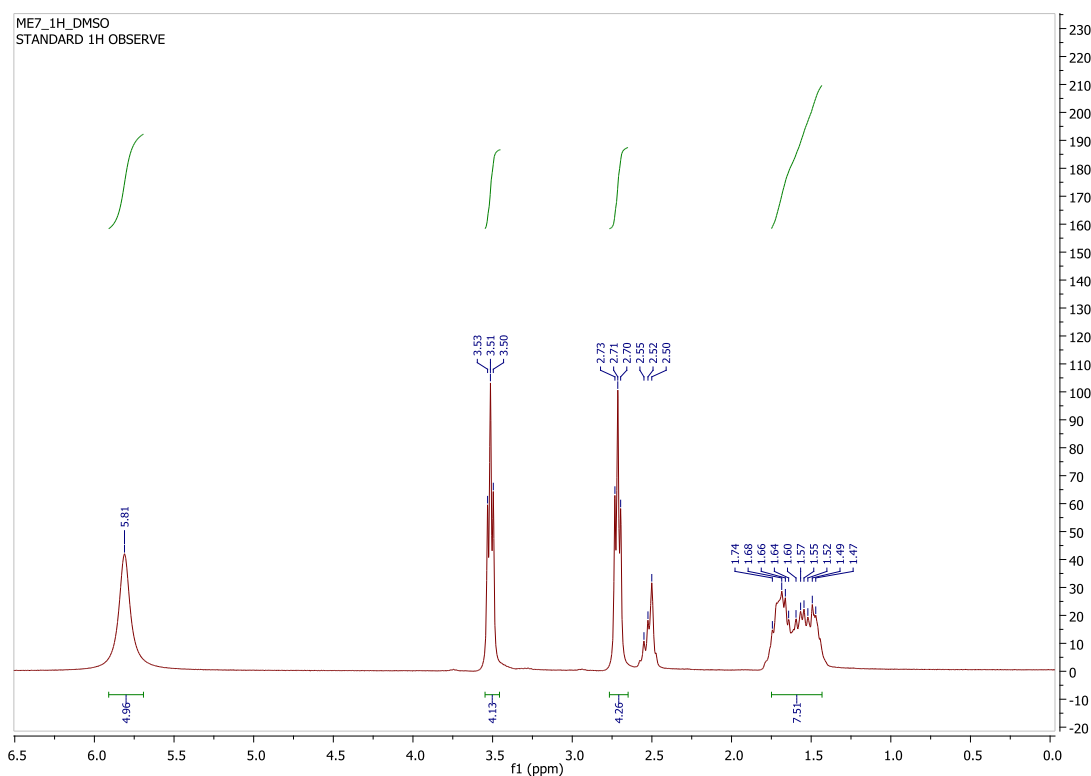
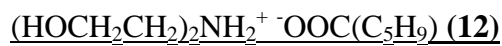
Εικόνα Π.59 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**11**) σε διαλύτη DMSO-d_6 στους 60°C



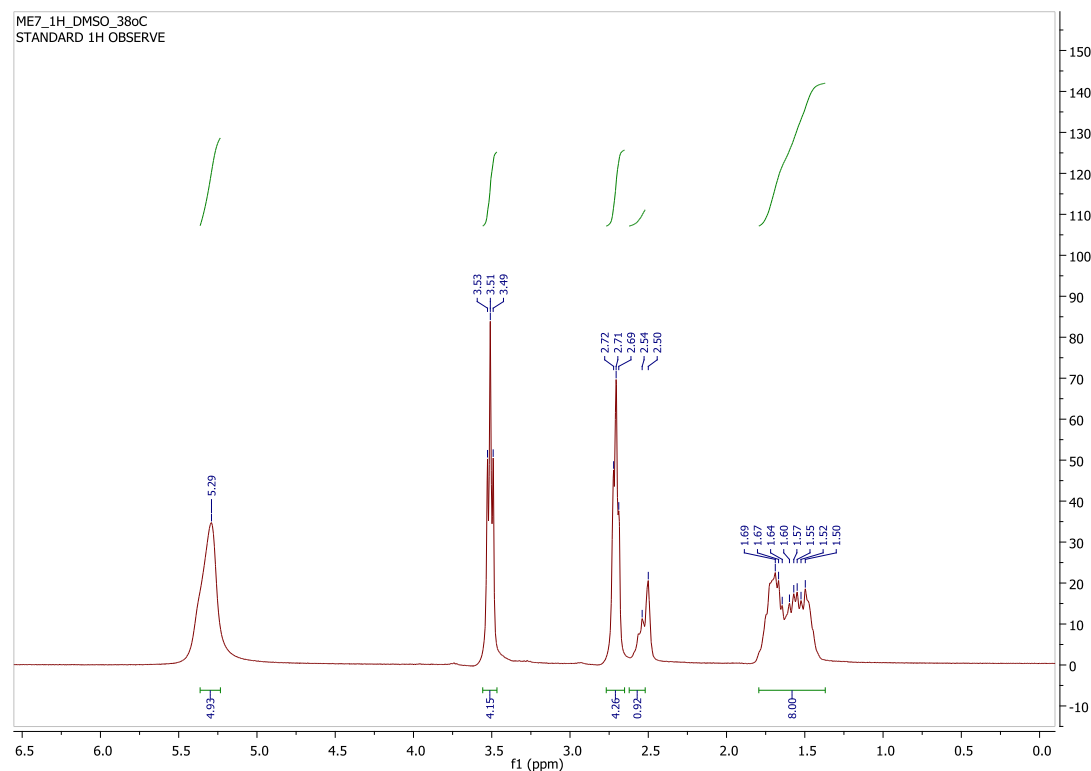
Εικόνα Π.60 : Φάσμα ^{13}C NMR του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**11**) σε διαλύτη DMSO-d_6



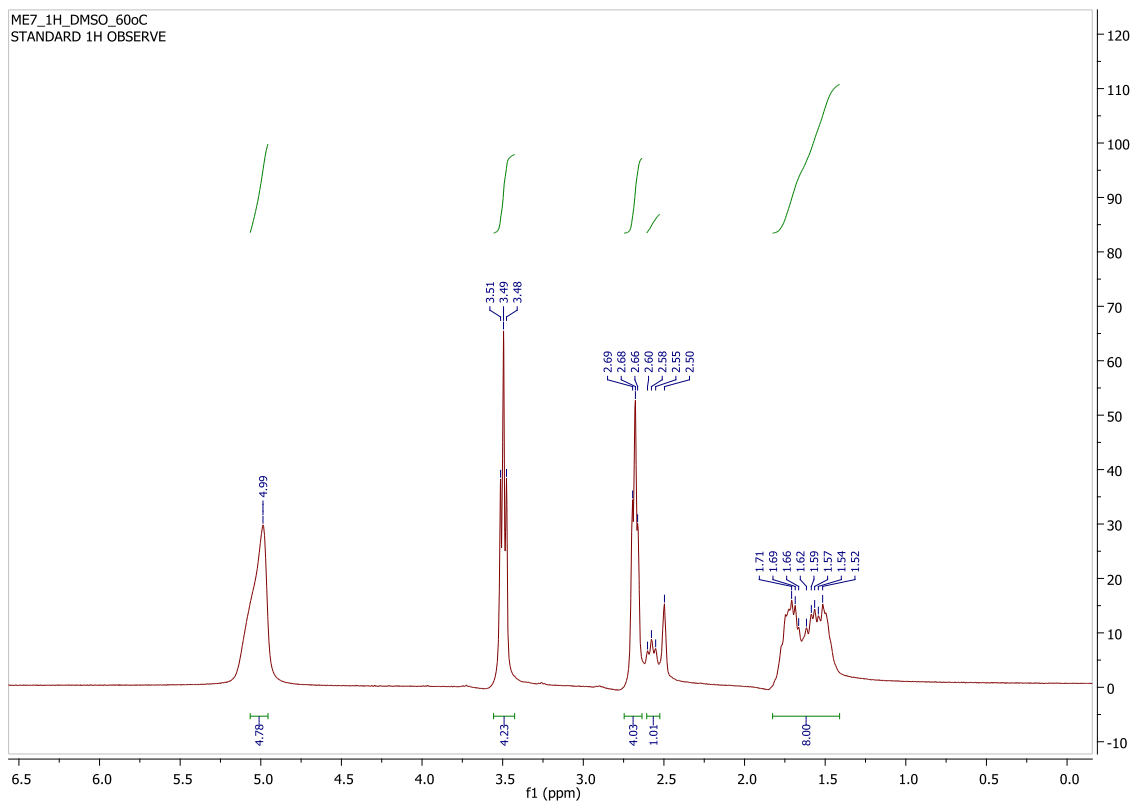
Εικόνα Π.61 : Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 \text{ } ^-\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**11**)



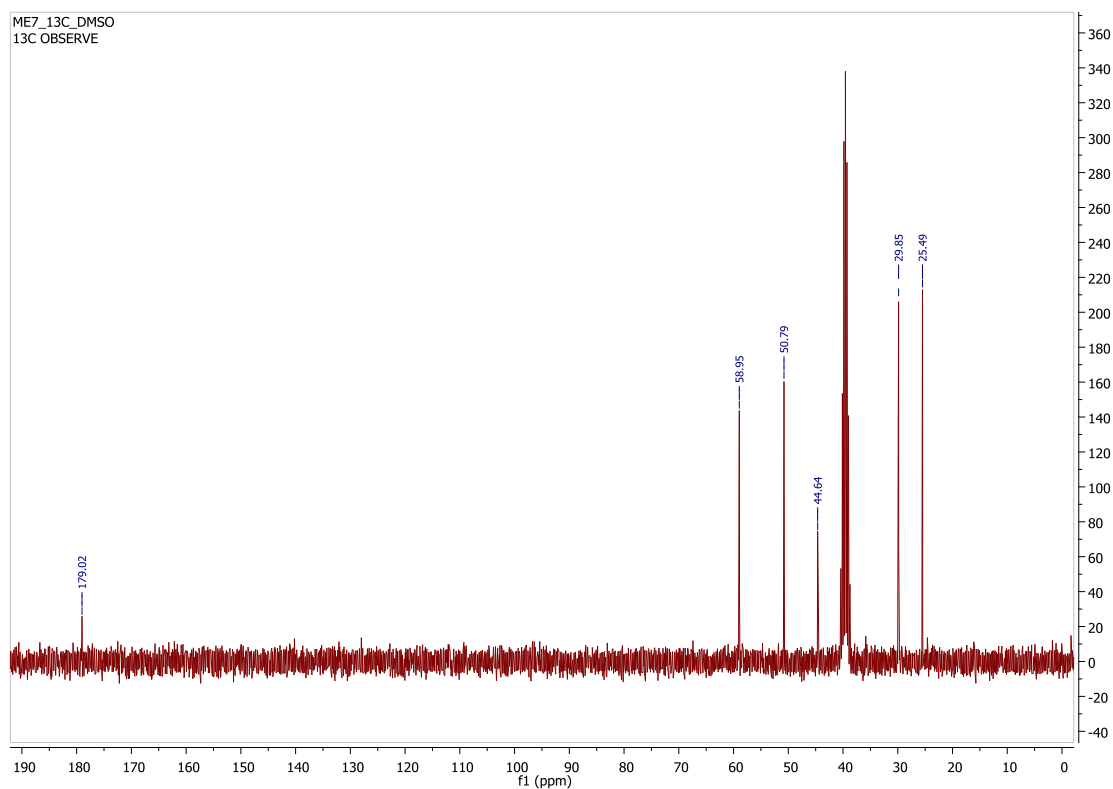
Εικόνα Π.62 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{ } ^-\text{OOC(C}_5\text{H}_9\text{)}$ (12) σε διαλύτη DMSO- d_6 στους 26°C



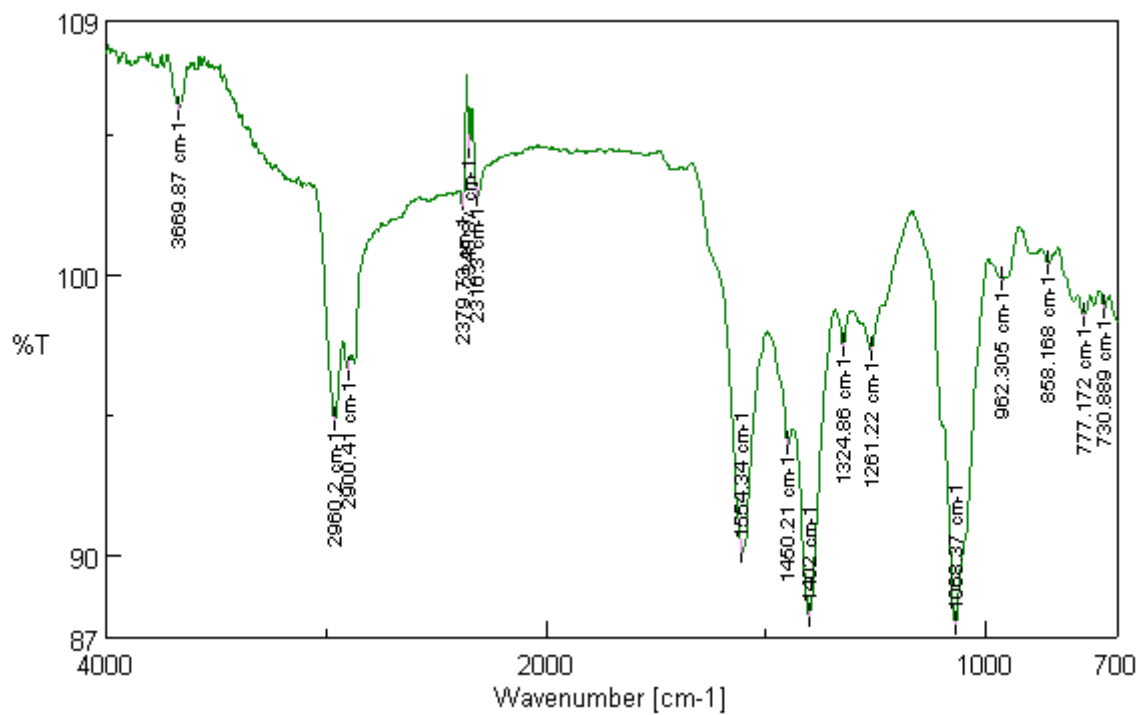
Εικόνα Π.63 : Φάσμα ^1H NMR του ΙΥ $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+ \text{ } ^-\text{OOC(C}_5\text{H}_9\text{)}$ (12) σε διαλύτη DMSO- d_6 στους 40°C



Εικόνα Π.64 : Φάσμα ^1H NMR του IY (HOCH_2CH_2) $_2\text{NH}_2^+ \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**12**) σε διαλύτη DMSO- d_6 στους 60°C



Εικόνα Π.65 : Φάσμα ^{13}C NMR του IY (HOCH_2CH_2) $_2\text{NH}_2^+ \text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_9)$ (**12**) σε διαλύτη DMSO- d_6



Εικόνα Π.66 : Φάσμα FT-IR (ATR) του IY (HOCH₂CH₂)₂NH₂⁺ OOC(C₅H₉) (12)