

Sinteza ionskih kapljevina i eutektičkih otapala

Šimičević, Albina

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:603784>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Albina Šimičević

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Albina Šimičević

SINTEZA IONSKIH KAPLJEVINA I EUTEKTIČKIH OTAPALA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Bruno Zelić

Članovi ispitnog povjerenstva:
prof. dr. sc. Bruno Zelić
prof. dr. sc. Marko Rogošić
prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2018.

Sažetak

"Zelena" kemija je dio kemije koja se u zadnja dva desetljeća intenzivno razvija, a koja između ostalog kao prioritet stavlja korištenje supstancija neopasnih za ljude i okoliš. Kao potencijalna zamjena za organska otapala, koja svojom hlapljivošću i toksičnošću negativno djeluju na ljudsko zdravlje i okoliš, sve se više koriste ionske kapljevine i eutektička otapala. Zbog svojih svojstava ionske kapljevine mogu se prilagoditi specifičnostima različitih procesa, a njihova je primjena u velikom broju industrijskih procesa od pročišćavanja plinova ili tla sve do proizvodnje biodizela. Jednostavno ih je sintetizirati i prilagoditi zahtjevima procesa, ali je njihova ekološka prihvatljivost postala upitna. Naime, pri sintezi ionskih kapljevina u nekim slučajevima koriste se tvari nepovoljnog učinka na okoliš koje svojim ispuštanjem mogu uzrokovati štetno djelovanje na ekosustave ili primjerice toksične soli koje štetno djeluju na zdravlje. Eutektička otapala za razliku od ionskih kapljevina se mogu prirediti iz prirodnih supstancija te zbog toga nemaju negativan učinak na okoliš što im je osnovna prednost u odnosu na ionske kapljevine. Primjena eutektičkih otapala je već i sada rasprostranjena, a koriste se u elektrokemijskim procesima, sintezi materijala i pročišćavanju biodizela. U ovom trenutku postoji čitav niz procesa koji se razvijaju, a u kojima se koriste eutektička otapala te je stoga za očekivati da će eutektička otapala, kao i ionske kapljevine, pronaći široku industrijsku primjenu.

Ključne riječi: ionske kapljevine, eutektička otapala, sinteza, svojstva, primjena

Summary

"Green" chemistry is part of chemistry that is intensifying in the last two decades, which among other things puts the use of substances that are not dangerous to humans and the environment as a priority. As a potential substitute for organic solvents, which volatility and toxicity negatively affect human health and the environment, ionic liquids and eutectic solvents are increasingly used. Because of its properties, ionic liquids can be adapted to the specificities of different processes, and their application has been found in a large number of industrial processes for purifying gases or soils all the way up to biodiesel production. They are simply synthesized and can adapt to process requirements, but their ecological acceptability has become questionable. In some cases, in the synthesis of ionic liquids, substances of adverse environmental effects are used, which by their release can cause negative effects on ecosystems or, for example, toxic salts that are harmful to human health can be used. Eutectic solvents, unlike ionic liquids, can be prepared from natural substances and therefore have no negative effect on the environment that is their primary advantage over ionic liquids. The application of eutectic solvents is already well-spread and they are used in electrochemical processes, synthesis of materials and biodiesel purification. At this point there is a whole series of evolving processes in which eutectic solvents are used and therefore it is expected that eutectic solvents, as well as ionic liquids, will find a wide industrial application.

Key words: ionic liquids, eutectic solvents, synthesis, properties, application

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Opći dio.....	2
2.1. Ionske kapljevine	2
2.2. Svojstva ionskih kapljevina	2
2.2.1. Interakcije ionskih kapljevina s vodom.....	6
2.2.2. Polarnost.....	7
2.2.3. Kiralne ionske kapljevine.....	8
2.2.4. Utjecaj na okoliš	9
3. Pregledni dio.....	11
3.1. Sinteza ionskih kapljevina	11
3.2. Primjena ionskih kapljevina.....	12
3.2.1. Zamjena za organska otapala	12
3.2.2. Pročišćavanje plinova	13
3.2.3. Homogena i heterogena kataliza	14
3.2.4. Pročišćavanje tla	15
3.2.5. Proizvodnja biodizela.....	17
3.3. Eutektička otapala	18
3.4. Svojstva eutektičkih otapala.....	22
3.4.2. Gustoća.....	24
3.4.3. Viskoznost	25

3.4.4. Ostala svojstva eutektičkih otapala	26
3.5. Primjena eutektičkih otapala	26
3.5.1. Biokataliza	27
3.5.2. Ekstrakcija	28
3.5.3. Otapanje i separacija u eutektičkim otapalima	29
3.5.4. Pročišćavanje biodizela	29
3.5.5. Organska sinteza u eutektičkim otapalima.....	30
3.5.6. Elektrokemijski procesi	31
3.5.7. Sinteza materijala u eutektičkim otapalima	31
3.6. Utjecaj na okoliš.....	32
4. Zaključak.....	34
5. Literatura	35
Životopis.....	38

1. Uvod

U potrazi za najboljim rješenjem koje će zamijeniti tradicionalna organska otapala, pozornost su privukle ionske kapljevine koje ne samo da zadovoljavaju principe "zelene" kemije, već se mogu primijeniti u velikom broju industrijskih procesa. Ionske kapljevine priređuju se iz supstancija koje svojim miješanjem čine strukturu koja sadrži kationski i anionski dio koji svojom vrstom i veličinom određuju svojstva poput gustoće, viskoznosti te polarnosti. Ionske kapljevine na sobnoj temperaturi nalaze se u kapljevitom agregatnom stanju, sposobne su otopiti različite organske i anorganske tvari, nemješljive su s većinom organskih otapala, a termalno su stabilne i do 300 °C te kao takve mogu poslužiti kao otapala u različitim procesima. Ionske kapljevine koriste se u proizvodnji materijala, pročišćavanju plinova, biokatalizi, kao mediji za enzimske reakcije te u elektrokemijskim procesima za čišćenje ili elektrodepoziciju metala [1].

Novije otkriće predstavljaju eutektička otapala koja su kao i ionske kapljevine, pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju te se također koriste kao zamjena za toksična organska otapala. Eutektička otapala poznata su kao nova generacija ionskih kapljevina, a budući da ih je moguće sintetizirati iz prirodnih komponenti predstavljaju bolju alternativu u odnosu na ionske kapljevine koje ponekad nepovoljno utječu na okoliš [2]. Eutektička otapala imaju gotovo jednaka svojstva kao i ionske kapljevine, a mogu se sintetizirati iz jeftinijih sirovina jednostavnim miješanjem komponenata pri čemu dolazi do sniženja točke tališta. Na sobnoj temperaturi mogu biti u kapljevitom ili krutom agregatnom stanju.

Unatoč brojnim prednostima i raznolikim primjenama ionskih kapljevina i eutektičkih otapala nužan je njihov daljnji razvoj kako bi se proširilo područje njihove primjene u industrijskim procesima [3].

2. Opći dio

2.1. Ionske kapljevine

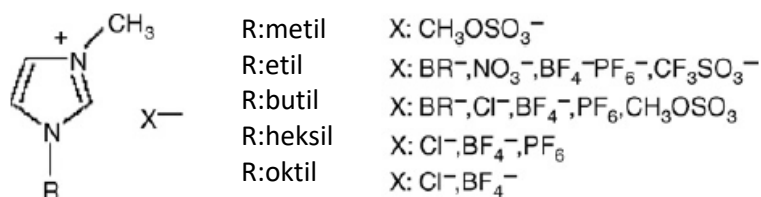
Ionske kapljevine su soli koje su na sobnoj temperaturi u kapljevitom agregatnom stanju. Zbog širokog spektra fizikalnih i kemijskih svojstava mogu se koristiti kao zamjena za organska otapala. Ionske kapljevine građene su isključivo od iona, pozitivno ili negativno nabijenih. Za razliku od rastopljenih soli koje imaju visoke temperature tališta, ionske kapljevine nemaju visoke temperature tališta. Upravo zbog visokih temperatura tališta, rastopljene soli imaju ograničenu primjenu kao otapala. Kao referenca za klasifikaciju, gornja granica temperature tališta za ionske kapljevine je 100 °C. Razlog ovako niskim temperaturama tališta ionskih kapljevina je slaba veza među ionima od kojih su građene. Struktura koju čine veliki i asimetrični kation s anionima uzrokuje malu energiju kristalne rešetke, a tako i nižu temperaturu tališta. Kombinacijom kationa s većim anionima dodatno se snižava temperatura tališta ionskih kapljevina [1].

2.2. Svojstva ionskih kapljevina

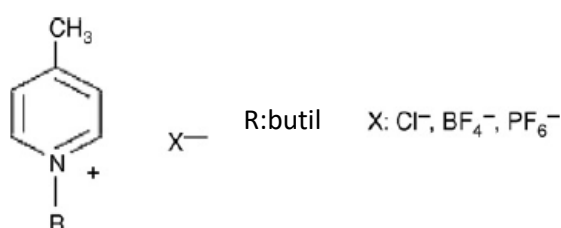
Postoji velik broj ionskih kapljevina, a svaka se sastoji od različitih aniona i kationa. Veliki broj mogućih kombinacija iona rezultira različitim svojstvima ionskih kapljevina te je stoga moguće njihova svojstva prilagoditi određenoj primjeni. U većini ionskih kapljevina dobro su topljive mnoge organske, organometalne i anorganske tvari. S druge strane ionske kapljevine su nemješljive s većinom organskih otapala. Ionske kapljevine su visoko polarne i dobra su alternativa za procese faznih prijenosa. Termalno su stabilne i do 300 °C te imaju niski tlak para. Za razliku od organskih otapala, koja su u pravilu hlapljiva i lako zapaljivi organski spojevi, ionske kapljevine ne isparavaju, nisu eksplozivne, a kao i organska otapala mogu se regenerirati i ponovo koristiti.

Najzastupljenije grupe ionskih kapljevina su one koje se sastoje od imidazolskog (Slika 1) ili piridinskog kationa (Slika 2) te heksafluorofosfat ili

tetrafluoroborat aniona [1]. Osim heksafluorofosfat ili tetrafluoroborat aniona u pripremi ionskih kapljevina koriste se i različiti drugi anioni kao što su $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, CF_3SO_3^- , B^- , Cl^- , NO_3^- (Slike 1 i 2).



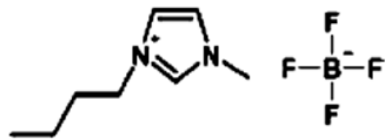
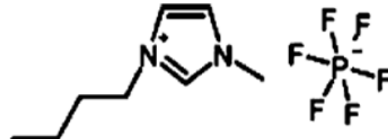
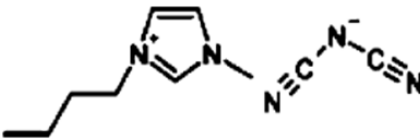
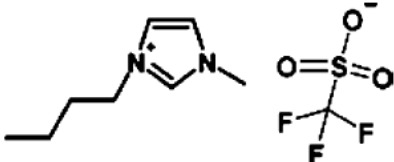
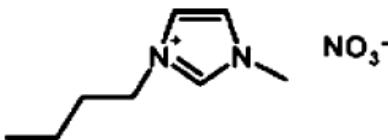
Slika 1. Derivati ionskih kapljevina na bazi imidazola [1]



Slika 2. Derivati ionskih kapljevina na bazi piridina [1]

Kabo i sur. [4] odredili su tlak para 1-n-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfata koji pri 25 °C iznosi 10^{-11} Pa. Upravo je niski tlak para jedna od najvažnijih značajki koja svrstava ionske kapljevine u otapala povoljna za okoliš. Uslijed njihove nehlapljivosti ionske kapljevine je moguće koristiti i u vakuumu. U Tablici 1 prikazane su najčešće korištene ionske kapljevine s pripadajućim kraticama te njihove strukture [1].

Tablica 1. Najčešće korištene ionske kapljevine, njihove kratice i strukture [1]

Naziv	Struktura
1-n-butil-3-metilimidazol tetrafluoroborat [bmim][BF ₄]	
1-n-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfat [bmim][PF ₆]	
1-n-butil-3-metilimidazol-dicijanoamid [bmim][DCA]	
1-n-butil-3-metilimidazol triflat [bmim][TfO]	
1-butil-3-metilimidazol nitrat [bmim][NO ₃]	

Ionske kapljevine, iako su polarne, slabo su koordinirajuće jer sadrže glomazni kation, a to se odražava i na njihova svojstva kao otapala. Otapala mogu biti polarna, nepolarna i apolarna, a ionske kapljevine pripadaju polarnim otapalima. To svojstvo vrijedi za većinu ionskih kapljevine, ali se ne može poopćiti budući da se ionske kapljevine mogu prirediti na puno načina i od različitih komponenti. Općenito, otapalo je polarno ako ima sposobnost stabilizirati i otopiti dipolne ili supstance s nabojem. Svojstvo ionskih kapljevine da su i hidrofilne i hidrofobne uzrokovano je postojanjem i polarnih i nepolarnih

dijelova u strukturi. Carmichael i Seddon [5] pokazali su da soli heksafluorofosfata i tetrafluoroborata pokazuju takva svojstva. Ionske kapljevine koje sadrže 1-n-butil-3-metilimidazol kation s anionima PF_6^- i BF_4^- manje su polarne od metanola, etanola ili butanola, a imaju približno jednaku polarnost kao i 2-aminoetanol.

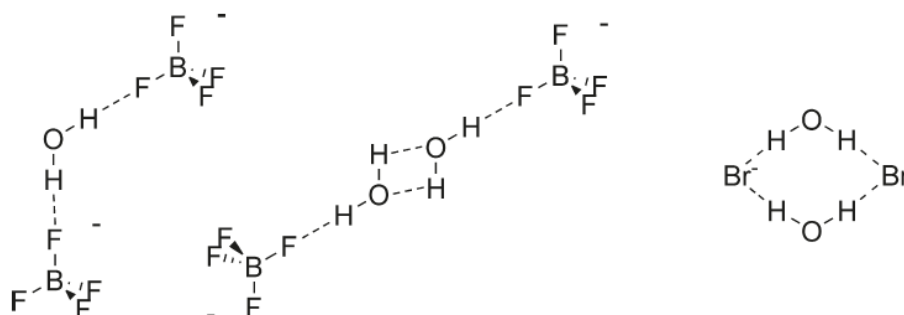
Svojstva ionskih kapljevina određena su vrstom aniona i kationa, njihovom veličinom, geometrijom i nabojem. Općenito se anioni od kojih su izgrađene ionske kapljevine mogu svrstati u dvije grupe; anioni s fluoridnim anionom i oni bez fluoridnih aniona poput AlCl_4^- . Najčešće prisutni anioni u ionskim kapljevina, PF_6^- i BF_4^- , imaju veliki nedostatak jer njihovim zagrijavanjem može doći do dekompozicije ionske kapljevine i stvaranja fluorovodika, HF. Anioni s fluorom su nepogodni za okoliš i skuplji od aniona bez fluorida od kojih su najpoznatiji alkilsulfatni anioni koji se odlikuju netoksičnošću i biorazgradivošću.

Promjenom aniona u strukturi ionske kapljevine moguće je utjecati na njenu topljivost, gustoću, viskoznost i druga svojstva. S druge strane, najviše ionskih kapljevina je na bazi amonijevog, sulfonijevog ili fosfonijevog kationa te imidazola, piridina ili piperidina. Istraživanja su pokazala kako su najčešće strukture asimetrični N,N-dialkilimidazol kation u kombinaciji s anionom. Alkilna grupa u strukturi je obično metilna ili etilna.

Do smanjenja temperature tališta dolazi s povećanjem kationa. Važno je moći utjecati na talište, jer je ono prikaz termalne stabilnosti i područja u kojem je moguće ionske kapljevine primjenjivati kao otapala [1]. U rasponu temperatura od 250 °C do 450 °C moguć je termički raspad ionskih kapljevina. Tako su Meine i sur. [6] pokazali da se nakon 24 sata zagrijavanja na 200 °C degradira tek 10 % 1-butil-3-metilimidazol bromida [2]. Temperaturu tališta teško je utvrditi ukoliko tvar ima više polimorfa različitih temperatura tališta, a ako je prisutno više polimorfa u čvrstom stanju rezultat je niža temperatura eutektičke točke. Temperatura vrelišta u ovom slučaju predstavlja interval temperatura unutar kojeg ionska kapljevina kao takva može biti korisna [7].

2.2.1. Interakcije ionskih kapljevina s vodom

Ionske kapljevine koje su nemješljive s vodom, u kontaktu čak i s malim količinama vode mijenjaju svoja svojstva. Ne ponašaju se sve ionske kapljevine jednako u vodenom mediju, budući da ih postoji mnogo. Istraživanja su pokazala kako ionske kapljevine strukture $[C_nC_{1im}][PF_6]$ gdje je $n = 4, 6$ ili 8 formiraju dvofazne smjese s vodom, a mješljivost s vodom im opada s povećanjem alkilnog lanca. S druge strane, ionske kapljevine jednakog kationskog dijela, ali s kloridnim ionom, ne stvaraju dvije faze. Potpuno su mješljive s vodom ionske kapljevine $[C_nC_{1im}][BF_4]$ gdje je n između 2 i 5 , a ukoliko je n između 6 i 10 formiraju se dva sloja. Nadalje, ionske kapljevine građene od $[C_4C_{1im}]^+$ i aniona Cl^- , Br^- , OTf^- i $[BF_4]^-$ pokazuju mješljivost s vodom u svim sastavima, a razdvajanje faza je prisutno u kombinaciji s anionima $[C(CN)_3]^-$, $[PF_6]^-$ i $[NTf_2]^-$. Molekule ionske kapljevine se s vodom vežu pomoću vodikovih veza. IR spektri smjesa vode i ionskih kapljevina pokazuju da voda formira kompleks s molekulama ionskih kapljevina tako da sa svoja dva vodika stvara dvije veze i to u slučaju $[C_4C_{1im}]^+$ s anionima $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[NTf_2]^-$, $[OTf]^-$. Postojanje vodenih agregata, čak i kapljica, pokazalo se u IR spektrima $[C_4C_{1im}][CF_3CO_2]$ i $[C_4C_{1im}][NO_3]$. Na Slici 3 se nalazi prikaz vezanja molekula ionskih kapljevina s vodom pomoću vodikovih veza. Anioni na taj način mogu s vodom formirati simetrične komplekse i lance ili cikličke dimere [7].



Slika 3. Strukture nastale vezanjem ionske kapljevine i vode vodikovim vezama [7]

Osim mješljivosti i razdvajanja faza, neke ionske kapljevine s vodom formiraju micelle ili gel formacije. Ionske kapljevine koje su mješljive s vodom u smjesama stvaraju hidratizirane ili potpuno bezvodne dijelove i zato se mogu koristiti kao sredstva za sušenje u procesima dehidracije [7].

2.2.2. Polarnost

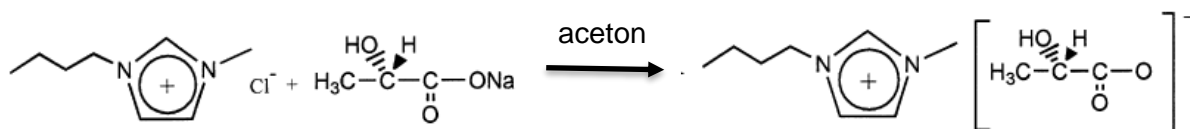
Nisu sve ionske kapljevine jednako polarne, a ni jedna nije "superpolarna". Najčešće korišteno mjerilo polarnosti je dielektrična konstanta čiste kapljevine, ϵ_r . Ako je ϵ_r manja od 9, otapalo je nepolarno. Ukoliko je između 9 i 15 otapalo je srednje polarno, a za vrijednosti ϵ_r između 15 i 30 otapalo je polarno. Neka otapala imaju vrijednost dielektrične konstante iznad 50 i smatraju se visoko polarnim. Većina ionskih kapljevina ima vrijednost dielektrične konstante između 9 i 15, ali postoje i neke protične ionske kapljevine s vrijednošću ϵ_r iznad 30 [7]. Primjeri ionskih kapljevina i njihove pripadajuće statičke dielektrične konstante izvedene pomoću mikrovalne dielektrične spektroskopije nalaze se u Tablici 2.

Tablica 2. Ionske kapljevine i odgovarajuće vrijednosti dielektričnih konstanti [7]

Ionska kapljovina	Dielektrična konstanta (ϵ_r)
[C ₂ NH ₃][HCO ₂]	30,3
[C ₄ NH ₃][HCO ₂]	29,2
[C ₂ C ₁ im][C ₂ OSO ₄]	27,9
[C ₂ C ₁ im][OTf]	15,2
[C ₄ C ₁ im][OTf]	13,2
[C ₂ C ₁ im][BF ₄]	12,8
[C ₄ C ₁ im][BF ₄]	11,7
[C ₄ C ₁ im][PF ₆]	11,4
[C ₆ C ₁ im][PF ₆]	8,9

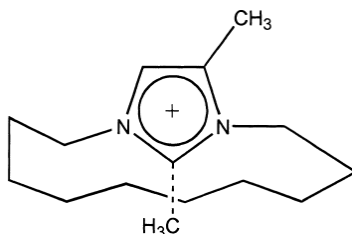
2.2.3. Kiralne ionske kapljevine

Kiralne molekule se ne mogu preklopiti sa svojom zrcalnom slikom, a njihova primjena je moguća u velikom broju područja i tehnologija. Seddon i sur. [8] predstavili su prvu kiralnu ionsku kapljevinu, 1-butil-3-metilimidazol laktat. Dobivena je izmjenom aniona između 1-butil-3-metilimidazol klorida i natrij-(S)-2-hidroksipropionata (Slika 4) [9].



Slika 4. Sinteza 1-butil-3-metilimidazol laktata [8]

Saigo i sur. [10] predstavili su kiralnu ionsku kapljevinu koja ima planarnu kiralnost (Slika 5). Glavni joj je nedostatak što ju je moguće dobiti samo kao racemičnu smjesu, odnosno smjesu dva enantiomera, a njihovo razdvajanje i izolacija predstavlja dodatni trošak [9].



Slika 5. Struktura bicikličke ionske kapljevine s planarnom kiralnosti na bazi imidazola [10]

Veliki naglasak stavljen je na upotrebu kiralnih ionskih kapljevine kao kiralnih otapala u organskim reakcijama budućnosti. Uz to, važna je njihova primjena u reakcijama s kiralnim reagensima ili katalizatorima kako bi poboljšali enantiomerne ishode u asimetričnoj sintezi [9].

2.2.4. Utjecaj na okoliš

U zadnje vrijeme veliki naglasak stavlja se na učinak organskih otapala na okoliš. Otapala bi trebala biti neotrovnna, biorazgradiva i povoljna za okoliš, a istovremeno trebaju ispunjavati zahtjeve same primjene. Kao potencijalna zamjena za konvencionalna organska otapala, u središtu se nalaze ionske kapljevine [2]. Organska otapala su u pravilu toksična i zapaljiva, stoga ionske kapljevine kao stabilne, nehlapljive i s prilagodljivom mješljivošću sve više dobivaju na važnosti [1]. Obzirom da su ionske kapljevine nehlapljive, ne mogu uzrokovati zagađenje zraka i stoga su prihvatljivo "zeleno" rješenje u odnosu na hlapljiva organska otapala [7]. Iako nehlapljive, ionske kapljevine mogu utjecati na okoliš na neki drugi način. Naime, mogu ući u vodene ekosustave izlijevanjem te utjecati na živi svijet obzirom da je većina ionskih kapljevine topljiva u vodi. Tako se primjerice 1-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfat i 1-butil-3-metilimidazol tetrafluoroborat raspadaju u

vodenom mediju uz nastajanje fluorovodične i fosforne kiseline što može imati negativan utjecaj na ekosustav [1].

Pri sintezi ionskih kapljevina upotrebljavaju se sirovi materijali poput haloalkana i imidazola, koji nisu povoljni za okoliš. Za sintezu 1-butil-3-metilimidazol dicitijanoamida koristi se toksična sol $\text{AgN}(\text{CN})_2$. Takve sinteze moguće je izbjeći koristeći isključivo prirodne materijale poput aminokiselina, šećera ili kolin-klorida. U takvim sintezama, jedini međuprodukt koji nastaje reakcijom je voda, a same sirovine su biorazgradive i netoksične [2].

3. Pregledni dio

3.1. Sinteza ionskih kapljevina

Obzirom na velik broj mogućih kombinacija kationa i aniona koji se mogu koristiti za sintezu ionskih kapljevina, moguće je modificirati svojstva ionskih kapljevina ovisno o njihovoj primjeni i zahtjevima procesa. Pri sintezi ionskih kapljevina nastaje kvaterna sol amina/fosfina/sulfida kao intermedijer. Slijedi izmjena aniona koja rezultira ionskom kapljevonom.

Početnu sirovinu potrebno je pročistiti od potencijalnih nečistoća koje kasnije utječu na svojstva konačnog produkta. Primjenom separacijskog procesa poput destilacije ili sušenja moguće je dobiti zadovoljavajuću čistoću sirovina.

Nakon pročišćavanja sirovina slijedi alkiliranje, reakcija nukleofilne supstitucije koju treba provoditi u uvjetima bez zraka i vlage. Ova reakcija treba se provoditi na optimalnoj temperaturi obzirom da je eliminacija kompetitivna reakcija supstituciji koja favorizira više temperature. Ovaj stupanj sinteze moguće je provoditi uz mikrovalno zagrijavanje ili pod djelovanjem ultrazvuka. Nedostatak mikrovalnog zagrijavanja je nastajanje pregrijanih mjesta koja utječu na kvalitetu konačnog proizvoda, dok se kod vođenja reakcije djelovanjem ultrazvuka postižu visoke konverzije i čistoća konačnog produkta pri nižim temperaturama [7]. Primjenom ultrazvuka ili mikrovalnog zagrijavanja, znatno se smanjuje vrijeme reakcije, ali je nedostatak obje metode visoka cijena aparature. Nadalje, pri takvoj sintezi ionskih kapljevina na bazi imidazola može doći do obojenja produkta, što dovodi do dodatnih troškova povezanih s uklanjanjem obojenja, a što utječe na ekonomiku cijelog procesa i same principe "zelene" kemije.

Kako bi se dodatno unaprijedio proces sinteze ionskih kapljevina u zadnje vrijeme se sve više koriste mikrostrukturirani uređaji čija primjena u sintezama rezultira velikim iskorištenjima i čistim produktima bez obojenja [2].

Drugi dio sinteze ionskih kapljevina je metateza halogenidne soli. Ovisno o prirodi kapljevine, može se provoditi u vodenoj otopini ili organskom otapalu. Provodi se na višim temperaturama pri čemu treba voditi brigu o mogućoj

dekompoziciji. Nakon reakcije, smjesu treba filtrirati i ukloniti prisutne nečistoće ili ostatke soli te na kraju u vakuumu ukloniti otapalo [7].

3.2. Primjena ionskih kapljevina

3.2.1. Zamjena za organska otapala

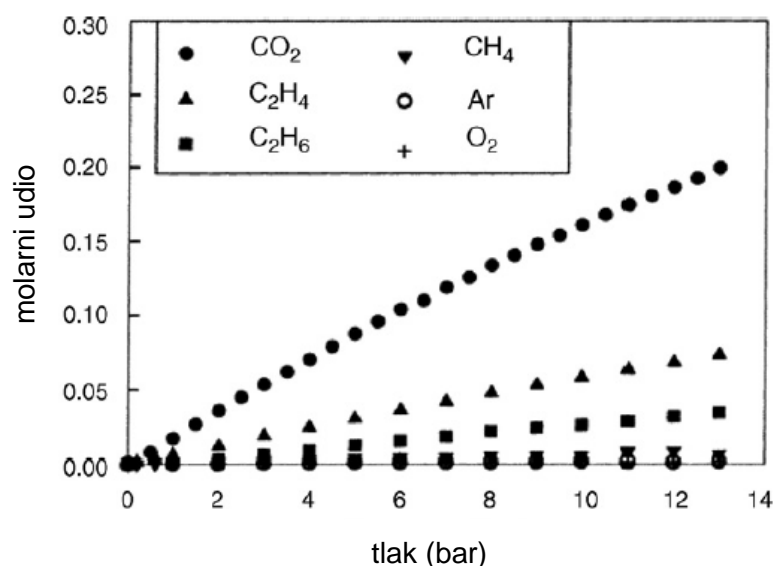
Hlapljivi organski spojevi koji potječu iz organskih otapala potencijalni su uzročnici zdravstvenih opasnosti jer zagađuju zrak, a prvenstveno dolaze iz farmaceutske i petrokemijske industrije. U ovim industrijama uobičajena je upotreba organskih otapala u tzv. "prljavim" procesima te su upravo ovi procesi jedni od prvih kandidata u kojima zamjena s ionskim kapljevinama može reducirati štetni utjecaj organskih otapala na zdravlje i okoliš.

Ionske kapljevine moguće je koristiti u ekstrakciji kapljevina-kapljevina umjesto organskih otapala budući da imaju sposobnost otopiti mnoge supstance. Huddleston i suradnici [11] su pokazali da se primjenom [bmim][PF₆] kao otapala mogu ekstrahirati aromatične supstance iz vode. Isto tako, primjena dvije ionske kapljevine na bazi imidazola pokazala se učinkovitom pri ekstrakciji butanola iz fermentacijske smjese. Ionskim kapljevinama mogu se ekstrahirati aromati iz smjese aromata i alkana te alkoholi iz smjese alkohola i alkana što su samo neki od mnogih primjera primjene ionskih kapljevina [1].

Jedan od najpoznatijih procesa primjene ionskih kapljevina u industriji je BASIL proces. BASIL proces koristi ionske kapljevine u svrhu pročišćavanja kiselina u dvofaznom sustavu. Produkt BASIL procesa su alkilfenilfosfoni dobiveni korištenjem alkilamina kao što je trietilamin. Produkt ove reakcije je gusta, netopiva sol koju je teško ukloniti iz reaktora što zahtjeva upotrebu dodatnog otapala. Korištenjem 1-metilimidazola umjesto alkilamina dobiva se 1-metilimidazol klorid koji u reakcijskoj smjesi stvara dvofazni sustav čije se faze mogu jednostavno razdvojiti i odvesti iz reaktora [12].

3.2.2. Pročišćavanje plinova

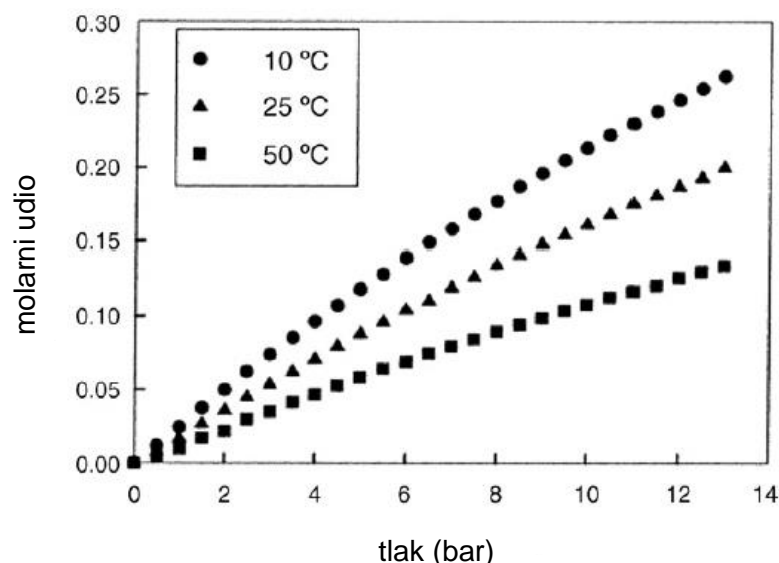
Obzirom na veliku topljivost nekih plinova u ionskim kapljevinaama nametnula se i njihova primjena u pročišćavanje plinovitih struja. Anthony, Maginn i sur. [13] proučavali su topljivost 9 različitih plinova u 1-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfatu. Proučavana je topljivost ugljikovog(IV) oksida (CO_2), etena (C_2H_4), etana (C_2H_6), metana (CH_4), argona (Ar), kisika (O_2), ugljikovog(II) oksida (CO), vodika (H_2) i dušika (N_2) na različitim tlakovima do 13 bara. Istraživanja su pokazala da najveću topljivost i najsnažnije interakcije s 1-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfatom pri 25 °C ima ugljikov(IV) oksid. Njega slijede eten i etan, a slabu topljivost i nemjerljive interakcije imaju argon i kisik. Na Slici 6 prikazana je topljivost ovih plinova u 1-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfatu pri 25 °C [1].



Slika 6. Topljivost različitih plinova u 1-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfatu ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$) pri 25 °C [1]

Iz Slike 6 je vidljivo da ugljikov(IV) oksid ima najveću topljivost, dok je topljivost ostalih plinova manja. S druge strane ovim plinovima topljivost je mala i u drugim otapalima. Ugljikov(IV) oksid više je topljiv u 1-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfatu nego u ostalim otapalima, a to se objašnjava njihovim snažnim međudjelovanjima i velikim kvadripolnim momentom [1].

Topljivost ugljikova(IV) oksida u 1-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfatu pri različitim temperaturama prikazana je na Slici 7.



Slika 7. Topljivost CO₂ u 1-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfatu na različitim temperaturama [1]

Ionske kapljevine moguće je koristiti pri apsorpciji plinova, a njihova najnovija primjena je kod separacije ugljikova(IV) oksida iz otpadnih plinova nastalih prilikom izgaranja fosilnih goriva. Korištenjem ionskih kapljevina u pročišćavanju struja otpadnih plinova smanjuje se zagađenje zraka zbog njihove nehlapljivosti, a nakon regeneracije jednostavnom ili *flash* destilacijom mogu se ponovno upotrijebiti u procesu te se ne ispuštaju u okoliš. Ionske kapljevine koriste se i za skladištenje te prijenos štetnih plinova kao što su arsin, fosfin ili stibin [1].

3.2.3. Homogena i heterogena kataliza

Ovisno o svojim svojstvima ionska kapljevina može otopiti katalizator ili biti nemješljiva s reaktantima i produktima. Može se koristiti i u homogenoj ili u heterogenoj katalizi te pritom imobilizirati katalizator ili kao kapljevina dopuštati njegovo kretanje u masi reakcijske smjese. Holbrey i Sheddon [14] u svom su

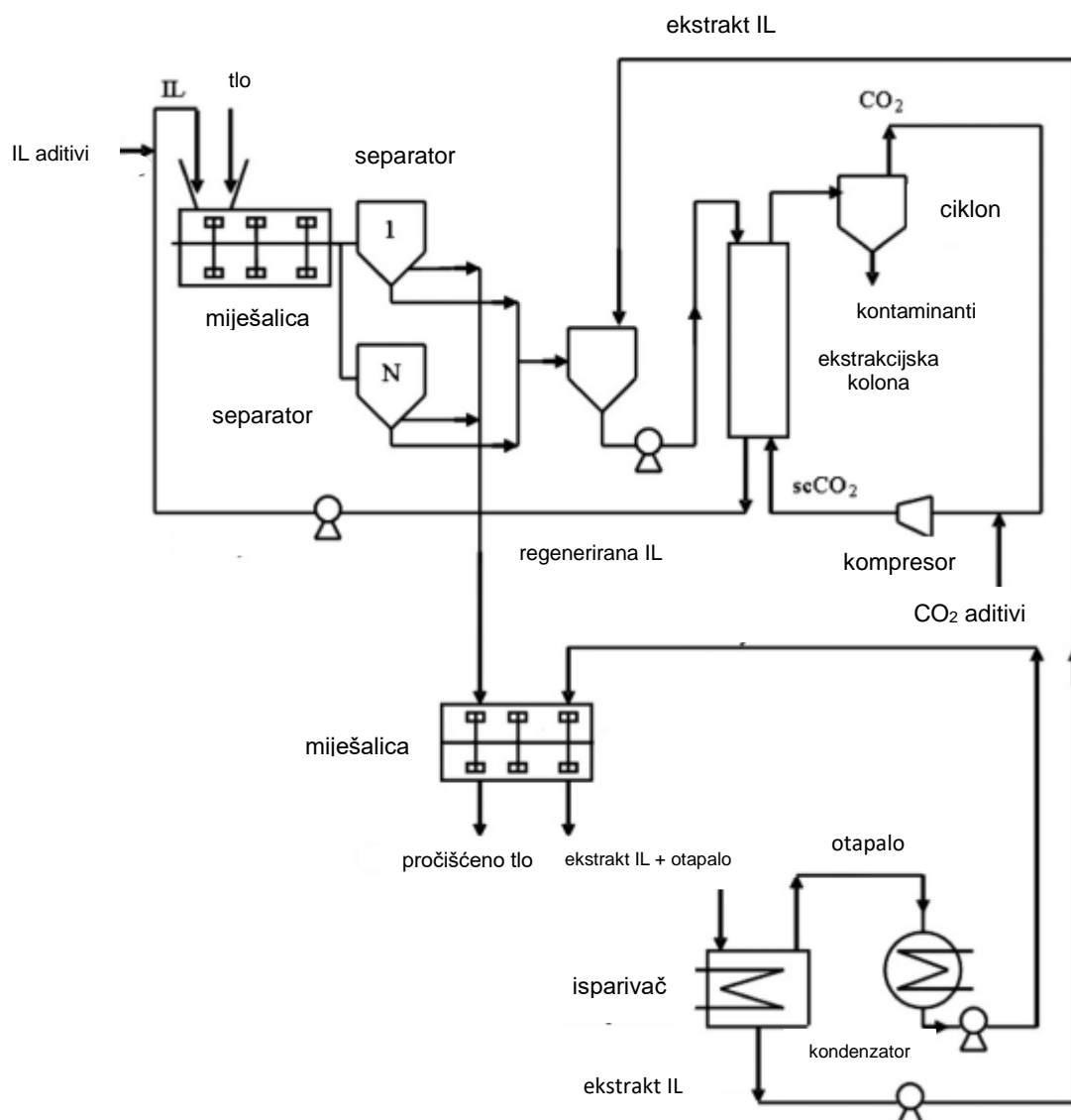
radu zaključili da se ionske kapljevine mogu koristiti kao učinkovita otapala i katalizatori u reakcijama izomerizacije, dimerizacije, hidroformiliranja i prijelaza metala kataliziranog hidrogeniranjem. Brennecke i Maginn [15] dokazali su da su ishodi i selektivnost reakcija isti ili čak bolji u ionskim kapljevina nego u organskim otapalima u reakcijama hidrogeniranja, hidroformiliranja, dimerizacije i u Diels-Alderovoj reakciji.

U nekim reakcijama dolazi i do povećanja iskorištenja i selektivnosti korištenjem ionskih kapljevine, primjerice u reakciji hidrogeniranja cikloheksana uz homogeni katalizator na bazi rodija, ali s druge strane postoje teorije (Lagrost i suradnici [16]) koje pokazuju da ionske kapljevine nemaju značajan utjecaj na provedbu reakcije. Lagrost i suradnici [16] su koristili ionske kapljevine na bazi imidazola i piridina, (jedna od korištenih ionskih kapljevine je bio 1-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfat) te zaključili da mehanizam i ishodi reakcija nisu ništa drugačiji nego za reakcije provedene u tradicionalnim organskim otapalima [1].

3.2.4. Pročišćavanje tla

Superkritični fluidi su tvari koje se nalaze iznad kritične temperature i tlaka, a po svojim svojstvima mogu se svrstati u grupu "zelenih" otapala. Imaju sposobnost obnavljanja različitih komponenti iz ionskih kapljevine pa se tako zajedno s njima koriste za superkritičnu kapljevitu ekstrakciju. Najčešće se upotrebljava superkritični ugljikov(IV) oksid ($scCO_2$) zbog niske kritične temperature i tlaka, a dodatna prednost mu je i niska cijena. Inače su superkritični fluidi neotrovne prirode, imaju mogućnost regeneracije i lako ih je odvojiti od krajnjih produkata. Tako se superkritični ugljikov(IV) oksid zajedno s ionskim kapljevina upotrebljava u različitim procesima, pri čemu formiraju dvofazne sustave u kojem je superkritični ugljikov(IV) oksid topljiv u ionskoj kapljevini, dok je ionska kapljevina netopljiva u $scCO_2$. Prilikom kontakta ionske kapljevine sa $scCO_2$ dolazi do znatnog smanjenja njene viskoznosti te je time poboljšán prijenos tvari kroz smjesu. Kako je velik broj organskih tvari topljiv u $scCO_2$, iste se prenose iz ionske kapljevine u superkritični oblik pa se koriste za pročišćavanje različitih produkata. Nedavno je otkriveno kako ionska

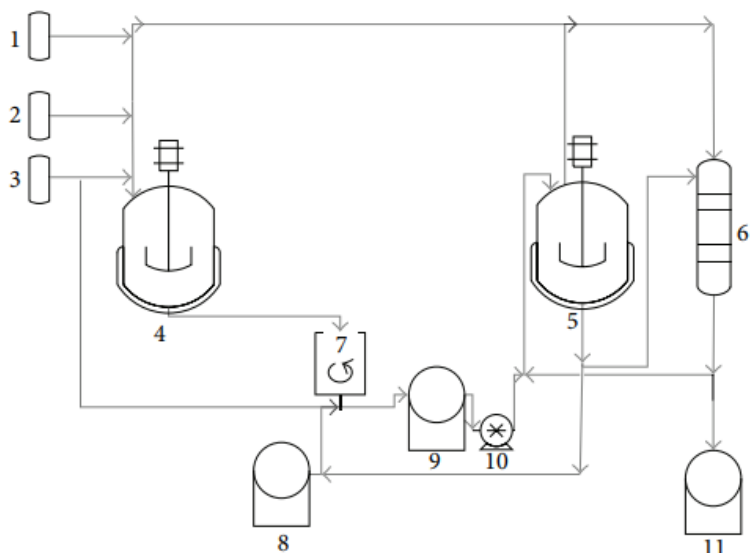
kapljevina ima sposobnost otopiti zagađivače iz zagađenog tla, dok ih scCO_2 separira iz ionske kapljevine. Tako je u istraživanju pročišćavanja tla kao reprezentativni zagađivač korišten naftalen, dok je kao ionska kapljevina korišten 1-n-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfat ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$). Rezultati su pokazali da je nakon provedenog pročišćavanja količina naftalena preostala u tlu znatno niža od kritične količine dozvoljene u tlu. Prema razmatranjima i rezultatima procesa predložen je model sustava za ekstrakciju kontaminanata iz tla pomoću ionske kapljevine i scCO_2 metodom superkritične ekstrakcije (Slika 8) [1].



Slika 8. Model sustava za pročišćavanje tla pomoću superkritične ekstrakcije s ionskom kapljevinom i superkritičnim ugljikovim(IV) oksidom [1]

3.2.5. Proizvodnja biodizela

Ionske kapljavine sve se više koriste kao novi tip nevodnog medija u enzimskoj katalizi. Tako se primjerice u procesu proizvodnje biodizela transesterifikacijom uz enzim lipazu (podrijetlom iz *Candida antarctica*) imobiliziranu na neporozni silikagel (Limczyme) kao reakcijski mediji koriste ionske kapljavine [BMIM][PF₆] i [BMIM][BF₄]. Alkoholi, ionske kapljavine i životinjske masti (trigliceridi) čine reakcijsku smjesu. Enzimska reakcija se provodi u dva odvojena reaktora u kojima se odvija dvostupnjevita reakcija proizvodnje biodizela (Slika 9). Metanol se konstantno uvodi u oba reaktora s ciljem održavanja omjera metanola i triglicerida 3:1 nužnog za optimalno provođenje reakcije [17].



Slika 9. Proces proizvodnje biodizela s katalizatorom Limczyme u mediju [BMIM][PF₆] (1 – spremnik alkohola, 2 – spremnik ionske kapljavine, 3 – spremnik životinjskih masti, 4 – reaktor A s lipazom, 5 – reaktor B s lipazom, 6 – destilacijska kolona, 7 – separator, 8 – spremnik glicerola, 9 – spremnik masnih kiselina, 10 – pumpa, 11 – spremnik biodizela) [17]

Poznato je da je u procesu proizvodnje biodizela [BMIM][PF₆] bolje otapalo i medij za provedbu enzimskih reakcija nego tradicionalna organska otapala. U ovom slučaju, lipaza kao hidrofilna komponenta mora biti okružena

molekulama vode i alkohola. Rezultati su pokazali kako [BMIM][BF₄] kao hidrofilna komponenta oduzima molekule vode koje se nalaze oko lipaze i tako smanjuje njezinu aktivnost, a na kraju i učinkovitost samog procesa. S druge strane je [BMIM][PF₆] kao medij hidrofoban i stoga je u ovom mediju lipaza okružena molekulama vode i alkohola čineći micelle. Posljedično lipaza zadržava svoju aktivnost što rezultira većom učinkovitošću procesa nego kod reakcije koja se provodi u [BMIM][BF₄]. Zbog visoke polarnosti [BMIM][PF₆], zadržava se krutost strukture lipaze čiji aktivni dijelovi ostaju neoštećeni što također doprinosi većoj učinkovitosti procesa proizvodnje biodizela [17].

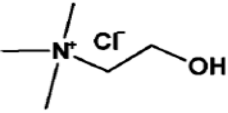
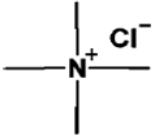
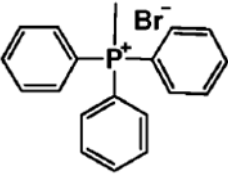
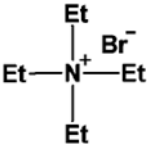
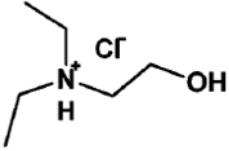
3.3. Eutektička otapala

Ograničen je broj otapala koji zadovoljavaju kriterije koji se postavljaju za "zelena" otapala, a uz ionske kapljevine postoji još jedna grupa otapala koja pripadaju "zelenim" otapalima čiji razvoj i upotreba ubrzano rastu – eutektička otapala. Eutektička otapala zajedno s ionskim kapljevina zadovoljavaju mnoge od zahtjeva koji se postavljaju pred "zelena" otapala, a neki od najvažnijih su dostupnost, biorazgradivost, neotrovnost i mogućnost regeneracije. Eutektička otapala su smjese dviju ili više komponenti čijim miješanjem dolazi do sniženja točke tališta, a mogu biti u krutom ili kapljevitom agregatnom stanju [18].

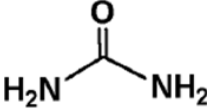
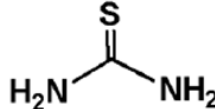
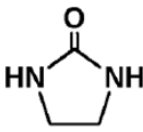

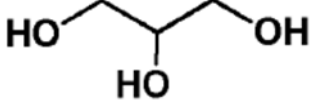

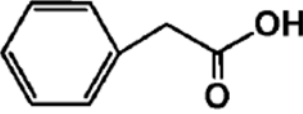
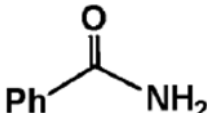
Eutektička otapala su kapljevine sastavljene od komponenti koje su u mogućnosti međusobno se povezati, obično vodikovim vezama. Ove komponente čine eutektičku smjesu čija je temperatura tališta niža od tališta zasebnih komponenti. Kao i ionske kapljevine, eutektička otapala nalaze se u kapljevitom agregatnom stanju uglavnom na temperaturama nižim od 100 °C. Pravilnim miješanjem metalnih soli i kvaternih amonijevih soli dolazi do formacije kapljevite eutektičke smjese. Ionske kapljevine zadovoljavaju većinu zahtjeva koja se postavljaju za "zelena" otapala, ali mnoga su istraživanja pokazala da je većina njih otrovna i da nisu biorazgradiva. Njihova sinteza s druge strane, zahtjeva velike količine soli koje su nužne kako bi se dobilo zadovoljavajuće iskorištenje.

Kako bi se izbjegla visoka cijena i otrovnost ionskih kapljevina sve više se koriste eutektička otapala. Pri sintezi eutektičkih otapala miješaju se jeftine, razgradive i obnovljive komponente [3]. Ukoliko su sastavnice eutektičkog otapala organske kiseline, aminokiseline, derivati kolina ili šećeri, eutektička otapala se zovu i prirodna eutektička otapala. Mogu se prirediti miješanjem vodenih otopina spomenutih komponenata, otopine jedne komponente u otopini druge ili taljenjem krute smjese dviju komponenata [18]. Za razliku od ionskih kapljevina, eutektička otapala mogu imati neionske komponente. Najšire upotrebljavana komponenta za sintezu eutektičkih otapala je kolin klorid (ChCl). Kolin klorid je kvaterna amonijeva sol koja je obnovljiva i lako dostupna, a može se i ekstrahirati iz biomase. Zajedno s dobrim donatorom vodikove veze lako formira eutektičku smjesu. Dobrim donorima vodikove veze pripadaju urea, karboksilne kiseline ili polioli kao što je glicerol. Eutektička otapala se dobivaju jednostavnim miješanjem i kombinacijom dviju ili više komponenata čije prethodno pročišćavanje nije potrebno. Na ovaj način njihova priprava je pojednostavljena jer nema potrebe za pročišćavanjem polaznih reaktanata i nastajanja otpada koji su veliki problem sinteze ionskih kapljevina. Većina eutektičkih otapala dobiva se kombinacijom kvaterne amonijeve soli i metalne soli ili donora vodikove veze koji će formirati kompleks s halogenidnim anionom kvaterne amonijeve soli. U Tablici 3 su navedeni primjeri najčešće korištenih kvaternih soli, dok su u Tablici 4 navedeni donori vodikove veze za sintezu eutektičkih otapala [3].

Tablica 3. Primjeri kvaternih soli za sintezu eutektičkih otapala [3]

Naziv	Struktura
kolin klorid (ChCl)	
tetrametilamonij klorid (TMACl)	
metiltrifenilfosfonij bromid (MeP(Ph) ₃ Br)	
tetraetilamonij bromid (TEABr)	
2-(dietilamino)etanol klorid	

Tablica 4. Primjeri donora vodikove veze za sintezu eutektičkih otapala [3]

Naziv	Struktura
urea	
tiourea	
imidazolinon	
etilen-glikol (etan-1,2-diol)	
glicerol (propan-1,2,3-triol)	
malonska kiselina	
2-feniletanska kiselina	
benzamid	

Upotrebom kolin klorida za sintezu eutektičkih otapala i prikladnog donora vodikove veze dobivaju se otapala koja su sigurna, nehlapljiva, neutrovnna i nezapaljiva, a svojstva su im slična ionskim kapljevinama na bazi

imidazola. Stoga eutektička otapala mogu u praksi zamijeniti ionske kapljevine obzirom na činjenicu da su jeftinija i biorazgradiva te se mogu lako i sigurno sintetizirati i skladištiti [3].

3.4. Svojstva eutektičkih otapala

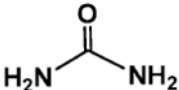
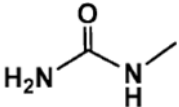
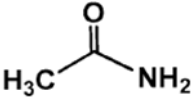
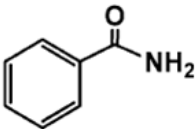
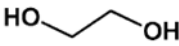
Eutektička otapala mogu se sintetizirati različitim kombinacijama velikog broja komponenti pa su njihova fizikalna i kemijska svojstva brojna i moguće ih je prilagoditi potencijalnoj primjeni. Spajanjem različitih komponenti moguće je dobiti eutektička otapala različite temperature ledišta, viskoznosti, gustoće, pH-vrijednosti i mnogih drugih svojstava [3].

3.4.1. Temperatura ledišta

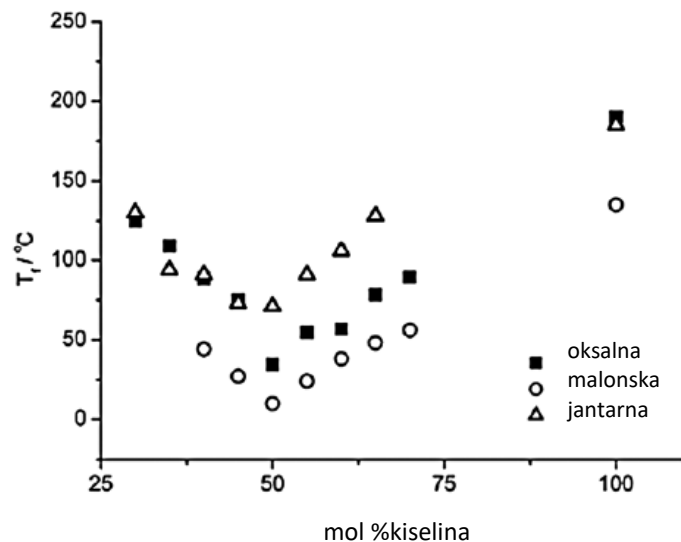
Eutektičku smjesu karakterizira niža temperatura ledišta nego one zasebnih komponenata. Prilikom miješanja kolin klorida s ureom dobiva se eutektik čija je točka ledišta na 12 °C, dok su ledišta uree i kolin klorida 133 °C, odnosno 302 °C [3]. Eutektička točka je najniža temperatura pri kojoj eutektička smjesa može postojati u kapljevitoj fazi, a za ovaj sustav to je 12 °C. Dvije komponente formiraju eutektičku smjesu koja može biti u kapljevitom stanju na većem temperaturnom području, a ovisno o udjelima tih komponenata i temperaturi dolazi do parcijalne ili potpune kristalizacije smjese [19]. Što je niža temperatura ledišta, smjesa je prikladnije i sigurnije otapalo jer se može koristiti pri nižim temperaturama. Pojava sniženja temperature ledišta, odnosno tališta objašnjava se međusobnim interakcijama dviju komponenata. Ovisno o jačini interakcija, stvaraju se eutektičke smjese s nižom ili višom temperaturom ledišta, ali važno je napomenuti da je broj eutektičkih smjesa koje su na sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju još uvijek malen. U Tablici 5 su prikazane temperature ledišta koje određeni donori vodikove veze formiraju s kolin kloridom u molarnom omjeru 2:1. Neke komponente u kombinaciji s kolin kloridom daju eutektičke smjese s temperaturom ledišta nižom od 0 °C zbog njihove mogućnosti jakog

međusobnog vezanja vodikovom vezom te su pogodne za rad na sobnoj temperaturi [3].

Tablica 5. Temperature ledišta eutektičkih otapala dobivenih miješanjem kolin klorida i donora vodikove veze u molarnom omjeru 1:2 [3]

Donor vodikove veze	Naziv	Temperatura ledišta
	urea	12 °C
	1-metilurea	29 °C
	acetamid	51 °C
	benzamid	92 °C
	etilen-glikol	-66 °C

Za temperaturu ledišta osim odabira donora veze, važan je i odabir organskog kationa te molarni omjer u kojem se miješaju, ali i sposobnost i jačina privlačenja te otpuštanja vodika. Na Slici 10 je prikazana ovisnost temperature ledišta o udjelu dodanih kiselina kolin kloridu.

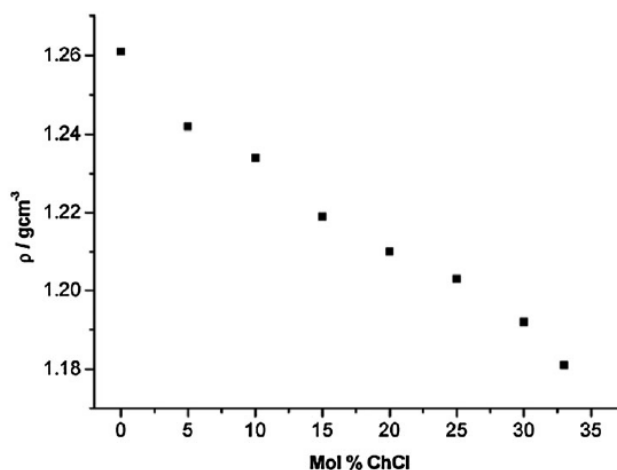


Slika 10. Ovisnost temperature ledišta o molarnom udjelu dodane oksalne, malonske i jantarne kiseline [3]

Iz Slike 10 je vidljivo da je najveći pad točke ledišta postignut kod 50 % (mol) udjela kiseline te se stoga kiseline s kolin kloridom miješaju u omjeru 1:1 [3].

3.4.2. Gustoća

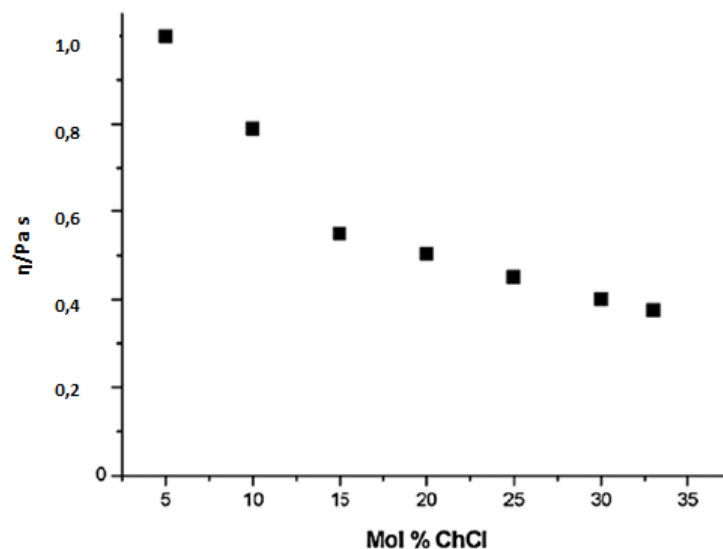
Organizacija molekula i njihovo slaganje u eutektičkim otapalima je gušće nego u vodi stoga većina eutektičkih otapala ima veću gustoću od vode, ali i od zasebnih komponenata iz kojih su nastala. Gustoća smjese ovisi o vrsti komponenata, gustoći komponenata i molarnom omjeru u kojem se komponente miješaju. Ukoliko se kolin klorid i glicerol pomiješaju u omjeru 1:1 na 25 °C gustoća smjese iznosi 1,16 g cm⁻³. Porastom udjela glicerola raste i gustoća pa ona za omjer smjese 1:2 iznosi 1,18 g cm⁻³, dok za omjer 1:3 iznosi 1,20 g cm⁻³. Porastom udjela kolin klorida u smjesi, smanjuje se gustoća što je prikazano na Slici 11 [3].



Slika 11. Promjena gustoće eutektičke smjese glicerol/kolin klorid u ovisnosti o molarnom udjelu kolin klorida [3]

3.4.3. Viskoznost

Velika viskoznost eutektičkih otapala pripisuje se jakim međusobnim interakcijama molekula. Jake vodikove veze i Van der Waalsova privlačenja, velike molekule i mali volumen šupljina pridonose većoj viskoznosti eutektičkih otapala. Kod primjene eutektičkih otapala potrebna je pak mala viskoznost koja se može mijenjati promjenom samih komponenata, molarnog omjera ili temperature te sadržaja vode. Dodatkom kolin klorida u eutektičku smjesu kolin klorid/glicerol pri 25 °C dolazi do pada viskoznosti (Slika 12) [3].



Slika 12. Promjena viskoznosti eutektičke smjese glicerol/kolin klorid u ovisnosti o molarnom udjelu kolin klorida [3]

3.4.4. Ostala svojstva eutektičkih otapala

Eutektička otapala imaju malu ionsku vodljivost obzirom da imaju veliku viskoznost i gustoću. Smanjenje viskoznosti uslijed porasta temperature rezultira povećanjem ionske vodljivosti. Molarni omjer komponenata utječe na viskoznost i gustoću pa posljedično i na ionsku vodljivost. Za eutektičku smjesu kolin klorid/glicerol porast molarnog udjela kolin klorida rezultira smanjenjem viskoznosti i gustoće te povećanjem ionske vodljivosti.

Površinska napetost eutektičkih otapala veća je od većine ionskih kapljevina i ostalih otapala. Ona ovisi o jačini međumolekularnih privlačenja i vodikovih veza. Porastom udjela kolin klorida u sustavu kolin klorid/glicerol dolazi do smanjenja površinske napetosti, a porastom temperature površinska napetost linearno se smanjuje [3].

3.5. Primjena eutektičkih otapala

Obzirom na velik raspon svojstava eutektičkih otapala i mogućnosti njihove prilagodbe, velika su očekivanja od primjene eutektičkih otapala. Eutektička otapala su se još 1994. godine počela koristiti kao medij za

provedbu enzimskih reakcija. Rezultat ovoga je bila visoka aktivnost enzima otopljenih u eutektskim smjesama, a eutektska otapala kao reakcijski medij su se pokazala boljim izborom od tradicionalnih organskih otapala.

Ionske kapljevine ili eutektska otapala mogu se koristiti u proizvodnji zeolita jer mogu biti i otapalo i podloga. Reakcija sinteze temelji se na raspadu jedne komponente eutektskog otapala koja služi kao podloga za daljni tijek reakcije.

Nedavno je zabilježeno korištenje eutektskih otapala i u elektrokemijskim procesima, konkretno u reakcijama elektrodepozicije metala [18].

3.5.1. Biokataliza

Mikroorganizmi kao što su bakterije mogu živjeti u nevodenom mediju kao što je eutektsko otapalo što otvara velike mogućnosti primjene eutektskih otapala u mikrobiološkim procesima. U eutektskoj smjesi na bazi kolin klorida, visoku aktivnost i stabilnost pokazuje lipaza B porijeklom iz *Candida antarctica* (CALB) [18]. Osim toga, lipaza može biti u imobiliziranoj formi na akrilnoj smoli (iCLAB).

Kazlauskas i suradnici [20] su proučavali aktivnost enzima u reakciji transesterifikacije etil-valerata s butanolom. To je bio prvi primjer korištenja eutektskih otapala u biokatalizi. Rezultat je bila visoka stabilnost enzima u kolin klorid/urea eutektskom otapalu koja je objašnjena vodikovim vezama koje molekule eutektskog otapala formiraju s enzimima i tako smanjuju svoju reaktivnost prema enzimima. Konverzija je iznosila visokih 90% u kolin klorid/glicerol i kolin klorid/urea eutektskim otapalima. Aktivnost lipaze u eutektskim otapalima bila je viša od one u ionskim kapljevinama na bazi imidazola kao što su [BMIM]NTf₂ ili [BMIM]BF₄ [3]. Lipaze su biokatalizatori koji potiču reakciju hidrolize i sinteze dugolančanih acil-glicerola koristeći trigliceride kao supstrat [21]. Lipaze karakteriziraju enantioselektivnost, regioselektivnost i kemoselektivnost i zbog toga se koriste u farmaceutskoj industriji i u enzimskoj proizvodnji biodizela.

Za biokatalitičku proizvodnju biodizela mogu se koristiti prirodna eutektička otapala. Tako su Zhao i suradnici [22] opisali korištenje eutektičkih otapala na bazi kolin klorida u enzimskoj proizvodnji biodizela. Lipaza CALB pokazuje visoku biokatalitičku aktivnost u reakcijskom mediju kolin klorid/glicerol pa se ova smjesa može koristiti za enzimsku transesterifikaciju triglicerida s etanolom uz visoku učinkovitost.

Kako su eutektička otapala biorazgradiva i jeftina, njihova će primjena kao otapala za provedbu biokatalitičkih reakcija znatno rasti posebno u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji [18].

3.5.2. Ekstrakcija

Eutektička otapala mogu prihvaćati i donirati protone i elektrone pa tako imaju sposobnost otapati tvori. Posebno veliku pozornost u farmaceutskoj industriji imaju prirodna eutektička otapala koja se koriste u ekstrakciji.

Dai i suradnici [23] proučavali su ekstrakciju fenola iz šafranike, mediteranske biljke. Istraživanje je pokazalo da se između molekula prirodnih eutektičkih otapala i fenola formiraju vodikove veze koje uzrokuju dekompoziciju i otapanje fenola. U njihovom radu su korištena prirodna eutektička otapala, mliječna kiselina/glukoza, glukoza/kolin klorid i fruktoza/glukoza/saharoza. Pri tome je dokazana sposobnost prirodnih eutektičkih otapala da ekstrahiraju fenolne komponente učinkovitije od konvencionalnih organskih otapala.

Može se očekivati da u budućnosti prirodna eutektička otapala u potpunosti zamjene organska otapala u procesima ekstrakcije jer mogu biti u kapljevitom stanju na sobnoj temperaturi, imaju ugodivu viskoznost te mogu otapati različite supstance, polarne ili nepolarne te tako ekstrahirati različite prirodne komponente iz različitih matrica [18].

3.5.3. Otapanje i separacija u eutektskim otapalima

Jedna od važnih karakteristika eutektskih otapala je njihova sposobnost otapanja tako što prihvaćanjem ili doniranjem protona ili elektrona stvaraju vodikove veze. Eutektska otapala omogućila su primjenu "zelene" tehnologije i u elektrokemijskim procesima jer mogu otapati različite metalne okside. U smjesi kolin klorid/urea moguće je otopiti osim metalnih oksida i anorganske soli, soli slabo topljive u vodi, aminokiseline i aromatske kiseline.

Abbott i suradnici [24] odredili su topljivost bakrova(II) oksida pri 50 °C u kolin klorid/urei koja iznosi 0,12 mol L⁻¹. Nadalje, topljivosti cinkova(II) oksida, bakrova(II) oksida i magnetita (Fe₃O₄) u eutektskim otapalima kolin klorida s aminokiselinama te malonskom i propionskom kiselinom iznosi i do 0,55 mol L⁻¹ ovisno o prirodi i svojstvima eutektskog otapala.

Eutektska otapala mogu se koristiti za selektivno obnavljanje metala zbog različitih topljivosti metalnih oksida u istom eutektskom otapalu. Tako se kolin klorid/urea koristi za selektivno obnavljanje cinka i olova iz otpada električne peći u kojoj se nalaze i oksidi aluminijska i oksidi željeza. Eutektska otapala dobro otapaju metalne okside s ionskim karakterom, međutim oksidi kovalentnog karaktera kao što je TiO₂ imaju slabu topljivost u eutektskim otapalima. Zahvaljujući sposobnosti otapanja metalnih oksida, eutektska otapala primjenjuju se za čišćenje površina metala u metalurgiji [3].

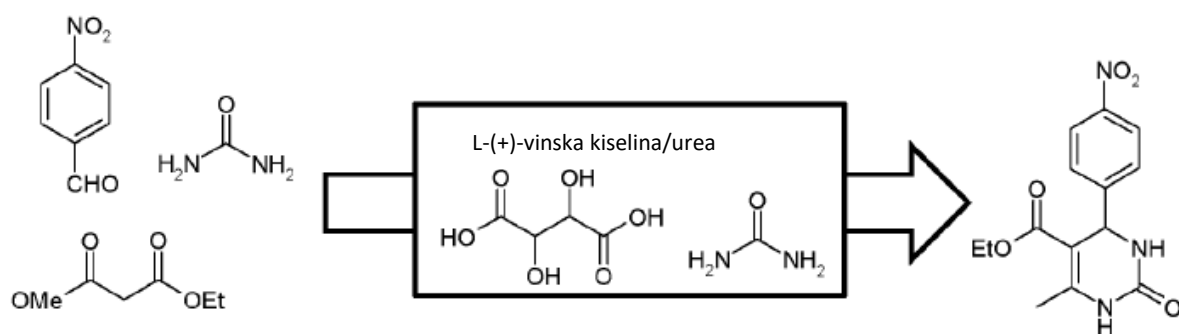
3.5.4. Pročišćavanje biodizela

Biodizel je gorivo koje se koristi u dizelskim motorima, a dobiveno je isključivo iz bioloških izvora. Može se proizvesti procesom transesterifikacije biljnog ulja ili životinjskih masti uz metanol ili etanol, a kao produkt nastaje i glicerol. Glicerol se inače odvaja od biodizela dekantiranjem, ali unatoč tome mala količina glicerola uvijek zaostaje u biodizelu pa su potrebni dodatni procesi pročišćavanja nužni za njegovu konačnu kvalitetu koju zahtjeva primjena u motorima s unutarnjim izgaranjem.

Abbott i suradnici [25] su ekstrahirali ostatak glicerola iz biodizela pomoću eutektičke smjese kvaterna amonijeva sol/glicerol (1:1). U procesu je korišten omjer amonijeve soli i glicerola u inicijalnoj smjesi te ekstrahiranog glicerola 1:2 što je rezultiralo značajnim padom udjela glicerola u biodizelu. Ovo je pokazalo primjenjivost upotrebe eutektičkih otapala u procesu pročišćavanja biodizela. Veliki udio glicerola moguće je ukloniti iz biodizela pomoću acetilkolin klorid/glicerol smjese i to direktnim miješanjem sa sirovim biodizelom. Rezultati su pokazali da je nakon 10 minuta kontakta iz biodizela uklonjeno 99% glicerola, a formirala se eutektička smjesa acetilkolin klorid/glicerol molarnog omjera 1:2. I druga eutektička otapala na bazi kolin klorida su korištena za pročišćavanje biodizela. Kolin klorid/etilen glikol (1:2,5) i kolin klorid/2,2,2-trifluoracetamid (1:1,75) pokazali su najveću djelotvornost uz omjer eutektičkog otapala i biodizela 2,5 [3].

3.5.5. Organska sinteza u eutektičkim otapalima

Biginellijevom reakcijom naziva se reakcija dobivanja biološki aktivnog dihidropirimidinona (DHPM) iz prirodnih supstanci u kiselom eutektičkom otapalu kao reakcijskom mediju gdje kiselina ima ulogu katalizatora. Korištenjem eutektičkog otapala kao medija suzbija se upotreba tradicionalnih kiselina te se tako proces poboljšava ekonomski, ali i ekološki. Produkt se dobiva iz uree, aldehida i β -ketoestera.



Slika 13. Biginellijeva reakcija u mediju L-(+)-vinska kiselina/urea (3:7) [3]

Pri tome iskorištenje reakcije dostiže 90 % ukoliko se pomiješaju *p*-4-nitrobenzaldehyd, dimetilurea i etil acetoacetat pri 65 °C u mediju limunska kiselina/dimetilurea (2:3). Ukoliko se kao medij koristi L-(+)-vinska kiselina/dimetilurea (3:7) iskorištenje iznosi čak 96 %.

Postoje primjeri sinteze različitih spojeva pa i lijekova gdje se konačni produkt separira od eutektičkog otapala na jednostavan način primjenom ekstrakcije ili kristalizacije što omogućuje regeneraciju eutektičkog otapala i njegovo ponovno korištenje [3].

3.5.6. Elektrokemijski procesi

Eutektička otapala u elektrokemijskim procesima mogu služiti kao reakcijsko otapalo, za elektropoliranje metala ili kao elektroliti za elektrodepoziciju metala.

Elektrodepozicija se odvija u kapljevitoj fazi, a konačni produkt je čvrsti materijal. Za provedbu procesa su potrebne tri elektrode, od kojih je jedna katoda na kojoj se metal reducira i taloži. Elektrodepozicija metala odvija se u različitim otapalima, vodenim ili organskim, a ograničena je redoks potencijalom, odnosno, sposobnošću za oksidacijom ili redukcijom. U smjesi kolin klorid/urea moguće je provesti elektrodepoziciju spojeva kobalta, bakra, nikla ili kadmija.

Osim u procesu elektrodepozicije, eutektička otapala se mogu koristiti kao elektroliti za solarne ploče te za elektropoliranje nehrđajućeg čelika za što se trenutno koriste sumporna i fosfatna kiselina koje zbog svoje toksičnosti imaju negativan utjecaj na zdravlje ljudi i okoliš [3].

3.5.7. Sinteza materijala u eutektičkim otapalima

Obično se anorganski materijali sintetiziraju u vodenim ili organskim otapalima, a proces je termalno kontroliran zbog kristalizacije, rasta i

formiranja strukture kristala, nakon čega se rast kristala odvija pod tlakom. Novija metoda pripreme anorganskih materijala uključuje ionske kapljevine i eutektička otapala koji u procesu mogu imati ulogu ili otapala ili podloge. Proces se može odvijati u uvjetima niskog tlaka, a modifikacijom otapala mogu se stvoriti uvjeti pogodni za rast materijala s točno određenim svojstvima kao što je poroznost ili sa svojstvima bitnim za površinu materijala. Za ovu svrhu su pogodne ionske kapljevine, ali se zbog obnovljivosti, biorazgradivosti i neotrovnosti sve više koriste eutektička otapala.

Do sada je u eutektičkim otapalima sintetizirano mnogo vrsta materijala od kojih su neki zeolitni materijali, metalni oksidi, organometalne strukture i nanomaterijali.

Sun i sur. [26] predstavili su jednostavan način za sintezu zlatnih nanočestica koristeći smjesu kolin klorid/urea kao zamjenu za tradicionalni surfaktant, prekursor zlata $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i (L) askorbinsku kiselinu za poticaj rasta kristala. Na temperaturi od 30 °C i s različitim sadržajem vode, moguće je prirediti različite oblike čestica, oblik zvijezde, pahuljice, igličaste čestice i druge oblike. Osim metalnih nanočestica, uz prisutnost eutektičkog otapala mogu se prirediti i nanostrukturirani metalni oksidi te formirati različiti oblici nanočestica.

Komercijalni cinkov(II) oksid se može otopiti u kolin klorid/urei, a zatim se dodatkom antiotapala, smjese vode i etanola, uz kontrolu procesnih parametara, mogu kreirati različite veličine i oblici nanočestica [3].

3.6. Utjecaj na okoliš

“Zelena“ kemija aktivno traži nova otapala koja će biti pogodna zamjena za sadašnja organska otapala koje karakteriziraju visoka toksičnost i hlapljivost pa je zadnjih par desetljeća pozornost usmjerena na ionske kapljevine. Iako su ionske kapljevine našle velik broj primjena u industriji, njihov utjecaj na okoliš zbog slabe biorazgradivosti i održivosti nije uvijek povoljan. Stoga su se eutektička otapala pokazala kao još bolji izbor u odabiru “zelenog“ otapala.

Eutektička otapala građena isključivo od prirodnih komponenti, prirodna eutektička otapala, nisu otrovna i nemaju negativan utjecaj na ljude i okoliš. Prirodna eutektička otapala sadrže šećere, aminokiseline i organske kiseline, odnosno potpuno prirodne tvari. Mogućnosti sinteze eutektičkih otapala iz prirodnih komponenata te njihova znatno manja otrovnost od ionskih kapljevina čine glavne prednosti u korištenju eutektičkih otapala. Pri sintezi eutektičkih otapala, miješaju se dvije komponente, a samo u nekim slučajevima potreban je dodatak vode koja se jednostavno može ukloniti kondenzacijom ili isparavanjem. Nakon sinteze eutektičkog otapala nema otpada niti međuprodukata pa je tako E faktor jednak nuli, a samo iskorištenje smatra se 100 % [18].

4. Zaključak

Od ionskih kapljevina se u početku njihove primjene, obzirom na primjenska svojstva, dosta očekivalo, ali su se ova očekivanja vremenom smanjila prvenstveno zbog njihovog potencijalno negativnog utjecaja na zdravlje ljudi i okoliš. Ionske kapljevine su se u većini procesa pokazale sigurnije i učinkovitije od organskih otapala te će ih se sigurno nastaviti primjenjivati i u budućnosti.

Pojava eutektičkih otapala rezultirala je novim mogućnostima primjene u različitim procesima uz istovremeno poboljšanje ekoloških i ekonomskih značajki ovih procesa. Kao i ionske kapljevine, eutektička otapala je jednostavno prirediti i prilagoditi različitim uvjetima i zahtjevima procesa.

Ionske kapljevine i eutektička otapala neupitno su preuzela pozornost prvenstveno u onim procesima u kojima se koriste otapala, ali su se isto tako pokazala i učinkovita kao reakcijski medij u različitim sintezama.

Područje primjene eutektičkih otapala će se sigurno širiti jer predstavljaju novu generaciju jeftinih, jednostavnih i biorazgradivih otapala.

5. Literatura

- [1] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, Ö. Hortaçsu, A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *J. Supercrit. Fluids* 43 (2007) 150-180
- [2] M. C. Bubalo, K. Radošević, I. R. Redovniković, J. Halambek, V. G. Srček, A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 99 (2014) 1-12
- [3] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7108-7146
- [4] G. J. Kabo, A. V. Blokhin, A. Paulechka, U. Ya, A. G. Kabo, M. P. Shymanovich, J. V. Magee, Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the condensed state, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 453-461
- [5] A. J. Carmichael, K. R. Seddon, Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile red, *J. Phys. Org. Chem.* 13 (2000) 591-595
- [6] N. Meine, F. Benedito, R. Rinaldi, Thermal stability of ionic liquids assessed by potentiometric titration, *Green. Chem.* 12 (2010) 1711-1714
- [7] J. P. Hallett, T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3508-3576
- [8] M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, Diels-Alder reactions in ionic liquids: a safe recyclable alternative to lithium perchlorate – diethyl ether mixtures, *Green Chem.* 1 (1999) 23-25
- [9] J. Ding, D. W. Armstrong, Chiral Ionic Liquids: Synthesis and Applications, *Chirality* 17 (2005) 281-292
- [10] Y. Ishida, H. Miyauchi, K. Saigo, Design and synthesis of a novel imidazolium-based ionic liquids with planar chirality, *Chem. Commun.* 19 (2002) 2240-2241
- [11] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, Room temperature ionic liquids as novel media for clean liquid-liquid extraction, *Chem. Commun.* 16 (1998) 1765-1766
- [12] K. E. Gutowski, Industrial uses and applications of ionic liquids, *Physical Sciences Reviews* (2018), DOI: 10.1515/psr-2017-0191

- [13] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, *J. Phys. Chem. B* 106, 19 (2002) 7315-7320
- [14] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, Review: ionic liquids, *Clean Prod. Process* 1 (1999) 223-236
- [15] J. F. Brennecke, E. J. Maginn, Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing, *AIChE J.* 47 (2001) 2384-2388
- [16] C. Lagrost, D. Carrière, M. Vaultier, P. Hapiot, Reactivities of some electrogenerated organic cation radicals in room-temperature ionic liquids: toward an alternative to volatile organic solvents?, *J. Phys. Chem. A* 107, 5 (2003) 745-752
- [17] J. Yang, M. Yang, Modeling Lipase-Catalyzed Biodiesel Production in [BMIM][PF₆], *J. Chem.* 2016 (2016) 1-6
- [18] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, A. R. C. Duarte, Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (2014) 1063-1071
- [19]
URL:https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/000Nastavni_tekstovi.pdf
(pristup 21.8.2018.)
- [20] J. T. Gorke, F. Srienc, R. J. Kazlauskas, Hydrolase-catalyzed biotransformations in deep eutectic solvents, *Chem. Commun.* 10 (2008) 1235-1237
- [21] E. Durand, J. Lecomte, P. Villeneuve, Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115 (2013) 379-385
- [22] H. Zhao, C. Zhang, T. D. Crittle, Choline-based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* v85-86 (2013) 243-247
- [23] Y. T. Dai, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, Y. H. Choi, Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in *Carthamus tinctorius L.*, *Anal. Chem.* 85 (2013) 6272-6278

- [24] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9142-9147
- [25] A. P. Abbott, P. M. Cullis, M. J. Gibson, R. C. Harris, E. Raven, Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid, *Green Chem.* 9 (2007) 868-872
- [26] H. G. Liao, Y. X. Jiang, Z. Y. Zhou, S. P. Chen, S. G. Sun, Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships in electrocatalysis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47 (2008) 9100-9103

Životopis

Albina Šimičević



Obrazovanje

- Osnovna škola Stanovi, Zadar, Hrvatska, 2003. – 2011.
- Gimnazija Jurja Barakovića, Zadar, Hrvatska, 2011. – 2015.
- Sveučilišni prvostupnik kemijskog inženjerstva (Studij: Kemijsko inženjerstvo) – Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska, 2015. – 2018.

Radno iskustvo

- **Studentska stručna praksa – J. S. Hamilton Croatia, Zadar, Hrvatska, lipanj 2018. – srpanj 2018.**
 - Kemija vode
 - Mikrobiologija hrane
 - Mikrobiologija vode i kozmetike

Matrica računalnih vještina

- **Operacijski sustavi:** Windows (XP, 7, 8, 10)
- **Uredski alati:** MS Office (Word, Powerpoint, Excel)
- **Programski paketi:** MATLAB

Strani jezici

- Engleski – C1