

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240103**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431293**

(51) Int.Cl.

C07C 211/63 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **27.09.2019**

(54) **Mieszanina jonowa zawierająca kationy choliny oraz zastosowanie tej mieszaniny jako medium w procesach elektrochemicznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
06.04.2021 BUP 07/21

(73) Uprawniony z patentu:
UNIwersytet Warszawski, Warszawa, PL

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
14.02.2022 WUP 07/22

(72) Twórca(y) wynalazku:
DAMIAN POŁOMSKI, Warszawa, PL
MACIEJ CHOTKOWSKI, Góra Kalwaria, PL

PL 240103 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest jonowa mieszanina zawierająca kationy choliny oraz zastosowanie tej mieszaniny jako medium do prowadzenia procesów elektrochemicznych.

Ciecze jonowe (*ang. ionic liquids, IL*) to klasa jonowych związków chemicznych, które mają temperaturę topnienia poniżej 100°C. Najczęściej, ciecze jonowe zawierają duże kationy i aniony organiczne lub nieorganiczne, o dużej zawadzie sterycznej, dzięki czemu utrudniona jest ich krystalizacja w niskich temperaturach. Ich właściwości fizyko-chemiczne, takie jak przewodnictwo, lepkość czy mieszalność z wodą, warunkowane są cechami kationu i anionu, składem oraz obecnością różnych domieszek.

Ciecze jonowe znalazły liczne zastosowania w chemii. Przykładowo, stosuje się je jako medium reakcji enzymatycznych, jako rozpuszczalniki celulozy [CA2462460], lub jako rozpuszczalniki stosowane przy elektrodepozycji aktywnych metali [*Electrochemical aspects of ionic liquids*, Wiley (2005)]. Przykładowo, znane jest zastosowanie wodnych roztworów octanu choliny jako medium do elektrodepozycji stopu Cu-Zn [*Electrochim. Acta*, 108 (2013) 788].

Zastosowanie cieczy jonowych jako elektrolitów w procesach elektrochemicznych jest szczególnie korzystne, ponieważ zapewnia możliwość prowadzenia badań elektrochemicznych w środowisku niewodnym i stanowi alternatywę dla elektrolitów organicznych wykorzystujących standardowe rozpuszczalniki organiczne.

Ciecze jonowe charakteryzują się wielokrotnie większą lepkością niż roztwory wodne soli. Wzrost lepkości powoduje jednak spadek przewodnictwa elektrolitycznego, zgodnie z regułą Waldena, która mówi, że iloczyn lepkości i granicznej przewodności molowej jest wielkością stałą [*Elektrochemia. Jönika*, WNT (2000) 125; *Modern Electrochemistry 1. Ionics*, Springer (1998) 461–463]. Reguła ta ma charakter przybliżony, obrazuje jednak ogólną tendencję obserwowaną w układach elektrolitów, także wśród cieczy jonowych. Niestety, duża lepkość roztworu jest cechą niekorzystną z punktu widzenia prowadzenia procesów elektrochemicznych, ze względu na małe przewodnictwo takich elektrolitów. Lepkość roztworu można obniżyć podgrzewając układ, jednak często prowadzi to do degradacji substancji organicznych zawartych w mieszaninie.

Ciecze jonowe charakteryzujące się wysokim przewodnictwem jonowym na poziomie 10–20 mS·cm⁻¹ charakteryzują się najczęściej lepkością rzędu 20–50 mPa·s (Tabela 1). Przykładowo, ciecze jonowe na bazie chlorków, które mają bardzo dużą lepkość, charakteryzują się niskim przewodnictwem (np. [C1C8Mim][Cl] w 30°C: $\eta = 3690$ mPa·s; $\kappa = 0,09$ mS·cm⁻¹). Warto zauważyć, że lepkość cieczy jonowych nie koreluje z ich gęstością, która mieści się zwykle w przedziale 1,0–1,5 g·cm⁻³, i jest nieznacznie większa od gęstości wody, przy czym z reguły najmniejsze gęstości wykazują ciecze jonowe z anionami chlorkowymi.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne wybranych cieczy jonowych, analizowanych w literaturze naukowej pod kątem ich potencjalnego wykorzystania w ogniach elektrochemicznych, T = 25°C (jeśli jest inna jej wartość podano w nawiasie), (–) brak wartości literaturowych.

substancja	gęstość [g·cm ⁻³]	przewodność [mS·cm ⁻¹]	lepkość [mPa·s]	Mieszalność z wodą
[N(HO-Et)H ₃][CHO ₂]	1,20	4,40 (25°C)	188(25°C)	bardzo dobra
[C2Mim][AcO]	1,10	2,50 (25°C)	93(25°C)	bardzo dobra
[C2Mim][BF ₄]	1,28	14,1(25°C)	33,8(25°C)	bardzo dobra
[EtNH ₃][NO ₃]	1,21	25,4(25°C)	36,5(25°C)	bardzo dobra
[PrC2MIM][Tf ₂ N]	1,45	1,95(25°C)	91,9(25°C)	słaba
[HO-C2Mim][BF ₄]	1,34	3,42 (20°C)	137(25°C)	bardzo dobra
[C4Mim][PF ₆]	1,37	1,92(25°C)	267(25°C)	słaba
[C4Mim][BF ₄]	1,30	3,15(25°C)	104(25°C)	bardzo dobra
[C4Mim][SCN]	1,07	8,98 (30°C)	35,9 (30°C)	bardzo dobra
[C4Mim][TCM]	–	8,83 (30°C)	25,7(25°C)	bardzo dobra
[C4Mim][TfO]	1,30	3,05(25°C)	80(25°C)	bardzo dobra
[C10Mim][Cl]	0,99	0,02 (30°C)	8570 (30°C)	bardzo dobra
[C10Mim][TfO]	1,15	0,41 (24°C)	298(25°C)	bardzo dobra
[C1C8Mim][Cl]	1,01	0,09 (30°C)	3690 (35°C)	bardzo dobra

Współcześnie, duży nacisk kładzie się na bezpieczeństwo rozpuszczalników. W przypadku cieczy jonowych toksyczność ich anionów i kationów maleje w następujących szeregach [Crit. Rev. Env. Sci. Tec., 48 (2018) 859; Arh. Hig. Rada. Toksikol., 68 (2017) 171]:

[CN]⁻>[Tf₂N]⁻, [PF₆]⁻, [SbF₆]⁻> [BF₄]⁻, [SCN]⁻, [C₈PO₄]⁻> [Cl]⁻, [NO₃]⁻, [C₁SO₄]⁻, [CH₃COO]⁻
[CnMim]⁺(n>11) > (P66614)⁺> [C4Mim]⁺> [N1888]⁺> [C4pyr]⁺> [N111(2(O)OH)]⁺, [Ch]⁺

Trzeba jednak pamiętać, że za toksyczność cieczy jonowej odpowiada głównie jej kation [Water Res., 44 (2010) 352]. Z powyższego zestawienia wynika, że najbezpieczniejsze są te cieczy jonowe, które zawierają proste kationy z nierozgałęzionymi łańcuchami alifatycznymi i aniony nie zawierające fluoru ani grup cyjankowych.

Przykładami nietoksycznych układów jonowych są związki zawierające kation sprotonowanej choliny oraz anion halogenkowy lub resztę prostego kwasu organicznego (np. octowego). Niestety, takie układy jonowe są zwykle ciałami stałymi w temperaturze pokojowej. Przykładowo, chlorek choliny topi się z rozkładem w temperaturze ok. 300°C w odróżnieniu od octanu choliny, który wprawdzie jest stały w temperaturze pokojowej, ale topi się już w ok. 85°C. Co więcej, sole choliny wykazują dużą bio-neutralność.

Istnieje możliwość otrzymania w temperaturze pokojowej ciekłych roztworów jonowych, zawierających nietoksyczny octan choliny lub chlorek choliny, poprzez dodanie do nich naturalnego związku organicznego, np. kwasu szczawiowego lub cytrynowego. Otrzymuje się w ten sposób układy będące cieczami już temperaturach pokojowych [Chem. Rev. 2014, 114, 11060–11082]. Najnowsze doniesienia literaturowe wskazują, że cholina w układach zawierających kwasy organiczne ulega reakcji estryfikacji, jednak proces ten jest powolny [ACS Sustainable Chem. Eng., 7 (2019) 11521], przez co zmiana właściwości fizyko-chemicznych analizowanych układów jest także powolna.

Cholina ma szerokie zastosowanie przemysłowe, przykładowo do syntezy jej pochodnych [US2731493A, US2013536A]. Cholinę stosuje się również do odżywiania i stymulacji rozwoju [BE1024170B1], m.in. jako składnik herbicydu [US2019142006A1].

Chlorek choliny z mocznikiem i metylomocznikiem stosuje się również do wytwarzania utwardzacza epoksydowego [PL227299B1]. Doniesienia literaturowe wskazują na możliwość zastosowania cieczy jonowych na bazie choliny także jako substancji przeciwzapalnych [J. Mol. Liquids, 232 (2017) 20]. Są one analizowane także w kontekście syntezy organicznej [J. Mol. Liquids, 227 (2017) 234]. Badano również octan choliny w mieszaninach z DMSO i wodą w kontekście rozpuszczania celulozy [J. Chem. Eng. Data, 64 (2019) 2923]. Znane jest zastosowanie układów zawierających chlorek choliny i mocznik lub glikol etylenowy, jako medium ekstrakcyjne [J. Water Process Eng., 21 (2018) 163].

Chlorek lub octan choliny w połączeniu z mocznikiem, glicerolem lub glikolem etylenowym (1:1) wykazują silniejsze właściwości hamujące rozwój bakterii niż pojedyncze składniki [Chemosphere, 132 (2015) 63], a jednocześnie ich toksyczność jest mniejsza niż toksyczność pojedynczych składników. Wykazano, że octan choliny jest mniej toksyczny od chlorku choliny [Chemosphere, 132 (2015) 63], a mieszanina chlorku choliny z kwasem octowym jest bardziej toksyczna od samego octanu choliny [ACS Sustainable Chem. Eng., 3 (2015) 3398].

Biorąc pod uwagę małą toksyczność choliny i jej mieszanin z naturalnymi, organicznymi związkami, atrakcyjne jest zastosowanie tego typu mieszanin jako medium podczas pomiarów elektrochemicznych w odniesieniu do układów, które mogą zostać wykorzystane przy produkcji związków biologicznie czynnych. W literaturze pojawiają się pojedyncze doniesienia literaturowe dotyczącej badań elektrochemicznych niewodnych układów na bazie choliny, jednak ograniczają się one praktycznie do jej halogenkowych postaci.

Znana jest charakterystyka elektrochemiczna mieszanin zawierających halogenki choliny jako akceptory wiązań wodorowych (ang. *hydrogen bond acceptor*, HBA) w obecności odpowiednich donorów wiązań wodorowych (ang. *hydrogen bond donor*, HBD) [Chem. Soc. Rev., 41 (2012) 7108]. Na podstawie analizy wyników tych badań (Tabela 2) można zauważyć, że stabilność elektrochemiczna halogenków choliny maleje w szeregu Cl > Br > I. Mieszaniny zawierające fluorki, jako bardzo toksyczne, nie zostały uwzględnione w analizie. Pojedyncze wyniki opisane w w/w publikacji dotyczyły także azotanów(V) i chloranów(VII).

Tabela 2. Wybrane właściwości fizykochemiczne układów na bazie choliny. Potencjały vs. Ag|AgCl (10 mM) w acetonitrylu. [Chem. Soc. Rev., 41 (2012) 7108].

układ	E_r [V]	E_a [V]	Okno potencjalowe [V]
ChCl+kwas szczawiowy	-0,92	1,24	2,16
ChCl+glicerol	-2,21	1,38	3,59
ChCl+ mocznik	-2,75	1,54	4,29
ChCl+kwas malonowy	-2,55	1,70	4,25
ChBr+glicerol	-2,36	1,16	3,52
ChBr+ mocznik	-2,09	1,23	3,32
ChBr+kwas malonowy	-2,38	1,03	2,41
ChI+kwas szczawiowy	-0,92	1,24	2,16
ChI+glicerol	-2,32	0,44	2,76
ChI+ mocznik	-0,89	0,36	1,25
ChI+kwas malonowy	-2,32	0,44	2,76

Układy zawierające chlorek choliny oraz mocznik i kwas malonowy były również badane elektrochemicznie, jednak ze względu na dużą lepkość tych układów, okna potencjalowe musiały być rejestrowane w temperaturze 70°C [U.P.B. Sci. Bull. Series B, 76 (2014) 21].

Znana jest mieszanina chlorku choliny i glikolu etylenowego (1:2) charakteryzująca się niskimi współczynnikami lepkości w temperaturze pokojowej (37 mPa·s w 25°C) [Green Chem., 13 (2011) 82], jednak ze względu na trudne właściwości glikolu oraz wysoką temperaturę wrzenia, jego zastosowanie podczas elektrochemicznej syntezy i badania układów biologicznych, nie jest preferowane.

Zbadana została również lepkość i przewodnictwo układów na bazie chlorku choliny z innymi substancjami, w tym z kwasami organicznymi. Przykładowo, w temperaturze 25°C mieszanina chlorku choliny z mocznikiem ma dużą lepkość 259 mPa·s, a w mieszaninie z kwasem malonowym aż 1124 mPa·s [J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 788]. Przewodnictwo mieszaniny chlorku choliny z mocznikiem w 40°C wynosi ok. 0,2 mS·cm⁻¹ [Sci. China Chem., 59 (2016) 571].

Duża lepkość mieszanin jonowych (niskie przewodnictwo) na bazie chlorku choliny i kwasów organicznych przesądza o tym, że ich wykorzystanie w elektrochemii nie jest częste, a wykorzystanie mieszanin jonowych zawierających inne sole choliny nie jest znane.

Istnieje niezaspokojona potrzeba opracowania nowych, ciekłych mieszanin jonowych na bazie choliny wykazujących niską lepkość i duże przewodnictwo jonowe, a jednocześnie cechujące się niską toksycznością, bionutralnością i biodegradowalnością, które mogłyby służyć jako medium w procesach elektrochemicznych.

Istota wynalazku.

Mieszanina jonowa zawierająca kationy choliny oraz domieszkę składnika organicznego, charakteryzuje się tym, że jest ciekła w temperaturze pokojowej i zawiera jedynie nietoksyczne komponenty, tj. octan choliny oraz dodatkowy składnik organiczny, którym jest kwas mrówkowy, kwas octowy, mocznik, kwas szczawiowy, kwas malonowy, kwas cytrynowy lub ich mieszaniny.

Zgodnie z wynalazkiem, zawartość octanu choliny w mieszaninie wynosi mniej niż 75% molowych, korzystnie mniej niż 50% molowych. Zgodnie z wynalazkiem, zawartość wody w mieszaninie wynosi więcej niż 0,5% molowego. Zgodnie z wynalazkiem zawartość składnika organicznego w mieszaninie wynosi więcej niż 25% molowych, korzystnie więcej niż 50% molowych. Alternatywnie, mieszanina zawiera więcej niż jeden składnik organiczny, a ich sumaryczna zawartość w mieszaninie wynosi więcej niż 25% molowych, korzystnie więcej niż 50% molowych.

Zastosowanie mieszaniny jonowej opisanej powyżej jako medium w pomiarach i badaniach elektrochemicznych, korzystnie jako medium reakcji wydzielania metali lub tlenków metali, jako medium do prowadzenia procesu elektroforezy związków organicznych, jako medium podczas elektrochemicznej charakterystyki układów nietrwałych w roztworach wodnych.

Wynalazek został poniżej opisany szczegółowo w przykładach wykonania, z odniesieniem do załączonego rysunku. Figury 1–3 przedstawiają wygląd otrzymanych mieszanin jonowych octanu choliny z wybranymi związkami organicznymi, tj.:

- Fig. 1 mieszanina: octan choliny i mocznik (Ch+U) w stosunku 1:2;
 mieszanina: octan choliny i uwodniony kwas szczawiowy (ChAc+OxA_d) w stosunku 1:2;
 mieszanina: octan choliny i bezwodny kwas szczawiowy (ChAc+OxA_a) w stosunku 1:2;
 mieszanina: octan choliny i kwas malonowy (ChAc+MA) w stosunku 1:2;
- Fig. 2 mieszanina: octan choliny i kwas cytrynowy (ChAc+CA) w stosunku 2:1;
 mieszanina: octan choliny i kwas mrówkowy (ChAc+FA) w stosunku 1:1;
 mieszanina: octan choliny i kwas mrówkowy (ChAc+FA) w stosunku 1:2;
 mieszanina: octan choliny i kwas mrówkowy (ChAc+FA) w stosunku 1:3;
- Fig. 3 mieszanina: octan choliny i kwas octowy (ChAc+AA) w stosunku 1:1;
 mieszanina: octan choliny i kwas octowy (ChAc+AA) w stosunku 1:2;
 mieszanina: octan choliny i kwas octowy (ChAc+AA) w stosunku 1:3.

Figury 4–14 przedstawiają wykresy lepkości kinematycznej w funkcji temperatury zmierzone dla otrzymanych mieszanin jonowych octanu choliny z wybranymi związkami organicznymi, tj.:

- Fig. 4 mieszanina: octan choliny i kwas mrówkowy (ChAc+FA) w stosunku 1:1;
 Fig. 5 mieszanina: octan choliny i kwas mrówkowy (ChAc+FA) w stosunku 1:2;
 Fig. 6 mieszanina: octan choliny i kwas mrówkowy (ChAc+FA) w stosunku 1:3;
 Fig. 7 mieszanina: octan choliny i kwas octowy (ChAc+AA) w stosunku 1:1;
 Fig. 8 mieszanina: octan choliny i kwas octowy (ChAc+AA) w stosunku 1:2;
 Fig. 9 mieszanina: octan choliny i kwas octowy (ChAc+AA) w stosunku 1:3;
 Fig. 10 mieszanina: octan choliny i mocznik (Ch+U) w stosunku 1:2;
 Fig. 11 mieszanina: octan choliny i uwodniony kwas szczawiowy (ChAc+OxA_d) w stosunku 1:2;
 Fig. 12 mieszanina: octan choliny i bezwodny kwas szczawiowy (ChAc+OxA_a) w stosunku 1:2;
 Fig. 13 mieszanina: octan choliny i kwas malonowy (ChAc+MA) w stosunku 1:2;
 Fig. 14 mieszanina: octan choliny i kwas cytrynowy (ChAc+CA) w stosunku 2:1.

Figury 15–25 przedstawiają wykresy przewodności w funkcji temperatury zmierzone dla otrzymanych mieszanin jonowych octanu choliny z wybranymi związkami organicznymi, tj.:

- Fig. 15 mieszanina: octan choliny i kwas mrówkowy (ChAc+FA) w stosunku 1:1;
 Fig. 16 mieszanina: octan choliny i kwas mrówkowy (ChAc+FA) w stosunku 1:2;
 Fig. 17 mieszanina: octan choliny i kwas mrówkowy (ChAc+FA) w stosunku 1:3;
 Fig. 18 mieszanina: octan choliny i kwas octowy (ChAc+AA) w stosunku 1:1;
 Fig. 19 mieszanina: octan choliny i kwas octowy (ChAc+AA) w stosunku 1:2;
 Fig. 20 mieszanina: octan choliny i kwas octowy (ChAc+AA) w stosunku 1:3;
 Fig. 21 mieszanina: octan choliny i mocznik (Ch+U) w stosunku 1:2;
 Fig. 22 mieszanina: octan choliny i uwodniony kwas szczawiowy (ChAc+OxA_d) w stosunku 1:2;
 Fig. 23 mieszanina: octan choliny i bezwodny kwas szczawiowy (ChAc+OxA_a) w stosunku 1:2;
 Fig. 24 mieszanina: octan choliny i kwas malonowy (ChAc+MA) w stosunku 1:2;
 Fig. 25 mieszanina: octan choliny i kwas cytrynowy (ChAc+CA) w stosunku 2:1.

Skład powyższych mieszanin określono w stosunkach molowych wskazanych składników.

Szczegółowy opis wynalazku.

Sole choliny w mieszaninach z prostymi związkami organicznymi i kwasami organicznymi tworzą układy jonowe o temperaturze topnienia niższej niż temperatura pokojowa, co stwarza możliwość ich potencjalnego zastosowania jako niewodnego medium w procesach elektrochemicznych. Znane nietoksyczne mieszaniny jonowe zawierające m.in. chlorki wykazują dużą lepkość oraz niskie, niewystarczające przewodnictwo w temperaturze pokojowej, jak zaprezentowano w Tabeli 3.

Tabela 3. Charakterystyka wybranych mieszanin chlorku choliny odpowiednio z mocznikiem, kwasem szczawowym, kwasem malonowym. (d) gęstość; (η) lepkość dynamiczna; (σ) przewodność, (–) brak wartości w literaturowych. [J. Chem. Eng. Data, 597 (2014) 2221; Chem. Soc. Rev., 41 (2012) 7108; Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011) 21383; ACS Sustainable Chem. Eng., 2 (2014) 2416; J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 9142]

Symbol	Stosunek molowy	d [g·cm ⁻³] w 25°C	η [mPa·s] w 25°C	σ [mS·cm ⁻¹]
ChCl + U	1:2	1,250	750	0,199 (w 40°C)
ChCl + OxA	1:1	1,260	8953	4,98 (w 30°C)
ChCl + MA	1:1	1,230	1389	0,742 (w 25°C)
ChCl + MA	1:2	1,250	1124	–

W celu zapewnienia nietoksyczności ciekłego jonowego układu według wynalazku, zdecydowano o wykorzystaniu octanu choliny, który jest neutralny dla ludzi, ponieważ zarówno cholina, jak również kwas octowy to związki występujące w ludzkim organizmie.

Octan choliny nie jest często stosowany w laboratoriach chemicznych i biochemicznych głównie z uwagi na stosunkowo wysoką cenę w porównaniu z chlorkiem choliny oraz na trudności z oczyszczeniem octanu choliny w procesie osuszania pod zmniejszonym ciśnieniem. Mimo że związek ten jest dostępny komercyjnie, to jest on stosunkowo słabo zbadany fizykochemicznie.

W poszukiwaniu optymalnego składu ciekłej mieszaniny opartej na octanie choliny wytypowano lekkie niskotoksyczne, bioneutralne związki organiczne: kwas mrówkowy, kwas octowy, mocznik, uwodniony kwas szczawiowy, bezwodny kwas szczawiowy, kwas malonowy i kwas cytrynowy. Wszelkie związki toksyczne lub bio-niekompatybilne zostały wykluczone z badań, nawet jeśli ich zastosowanie mogłoby potencjalnie obniżyć lepkość mieszaniny lub podnieść jej przewodnictwo jonowe. Podstawowe właściwości fizykochemiczne komponentów zastosowanych do przygotowania mieszanin jonowych (temperatura topnienia, gęstość) przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Charakterystyka komponentów mieszanin według wynalazku. (T_f) temperatura topnienia; (d) gęstość; (–) brak wartości w literaturowych.

Nazwa komponentu i jego symbol	T_f [°C]	d [g·cm ⁻³]
Chlorek choliny [ChCl]	302–305	1,024 (25°C)
Octan choliny [ChAc]	80–85	–
Kwas mrówkowy [FA]	8,3	1,220 (20°C)
Kwas octowy [AA]	17	1,045 (25°C)
Mocznik [U]	132–135	1,335 (25°C)
Kwas szczawiowy (dihydrat) [OxA _d]	98–100	1,650 (20°C)
Kwas szczawiowy (bezwodny) [OxA _a]	189,5	1,900 (25°C)
Kwas malonowy [MA]	132–135	1,619 (25°C)
Kwas cytrynowy (monohydrat) [CA]	156	1,542 (25°C)

Przygotowano mieszaniny jonowe octanu choliny (ChAc) z wytypowanymi komponentami organicznymi (kwas mrówkowy FA, kwas octowy AA, mocznik U, uwodniony kwas szczawiowy OxA_d, bezwodny kwas szczawiowy OxA_a, kwas malonowy MA, kwas cytrynowy CA), w różnych stosunkach molarowych. Przygotowanie ciekłych mieszanin jonowych na bazie octanu choliny jest nieskomplikowane i polega na zmieszaniu komponentów i podgrzaniu otrzymanej mieszaniny do ok. 65–70°C przez czas krótszy niż 60 minut. Jest to procedura zdecydowanie prostsza i szybsza w porównaniu do procedur przygotowania analogicznych mieszanin na bazie chlorku choliny, które wymagają większych nakładów czasowych (nawet kilkugodzinnych) z uwagi na powolny proces mieszania się składników mieszaniny wynikający z dużej lepkości powstającej cieczy jonowej.

Szczegółowe przepisy przygotowania mieszanin jonowych według wynalazku przedstawiono w przykładach 1–12, a wygląd otrzymanych mieszanin zestawiono w Tabeli 5. Skład mieszanin został opracowany eksperymentalnie pod kątem minimalizacji ich lepkości. Zaobserwowano, że zbyt duża zawartość octanu choliny prowadziła do otrzymania zbyt lepkiej cieczy (np. Przykład 11). Zaobserwowano, że po zmieszaniu stałego octanu choliny z pozostałymi organicznymi komponentami mieszanin, w czasie krótszym niż 60 minut tworzyła się ciekła mieszanina jonowa.

Przebadano przewodnictwo jonowe otrzymanych mieszanin jonowych na bazie octanu choliny. Nieoczekiwanie okazało się, że mieszaniny te wykazują zdecydowanie wyższe przewodnictwo jonowe i niższą lepkość (Tabela 6) w porównaniu z podobnymi mieszaninami na bazie chlorku choliny (Tabela 3).

Tabela 5. Charakterystyka wyglądu otrzymanych mieszanin octanu choliney odpowiednio z mocznikiem, kwasem szczawiowym, kwasem malonowym, kwasem cytrynowym, kwasem mrówkowym i kwasem octowym. T = 25°C.

Mieszanina	Stosunek molowy	Wygląd
ChAc + FA	1:1	transparentna, bezbarwna ciecz
ChAc + FA	1:2	transparentna, bezbarwna ciecz
ChAc + FA	1:3	transparentna, bezbarwna ciecz
ChAc + AA	1:1	transparentna, bezbarwna ciecz
ChAc + AA	1:2	transparentna, bezbarwna ciecz
ChAc + AA	1:3	transparentna, bezbarwna ciecz
ChAc + U	1:2	transparentna, bezbarwna, lepka ciecz
ChAc + OxAd	1:2	transparentna, bezbarwna ciecz
ChAc + OxAa	1:2	transparentna, bezbarwna ciecz
ChAc + MA	1:2	transparentna, bezbarwna, lepka ciecz, wydzielają się pęcherzyki gazu
ChAc + CA	1:2	bardzo lepka substancja
ChAc + CA	2:1	transparentna, bezbarwna, lepka ciecz

Zaobserwowano, że spośród mieszanin w stosunku molowym 1:2, szczególnie dobre parametry (niska lepkość i wysokie przewodnictwo) w temperaturze 25°C wykazywały mieszaniny octanu choliney z kwasem mrówkowym (Ch+FA: 21,46 mPa·s, 9,93 mS·cm⁻¹), kwasem octowym (Ch+AA: 55,31 mPa·s, 3,28 mS·cm⁻¹) i dwuwodnym kwasem szczawiowym (Ch+OxAd: 43,13 mPa·s, 7,51 mS·cm⁻¹), co odróżnia je od znanych mieszanin zawierających kation choliney. Zaobserwowano również, że w przypadku mieszanin octanu choliney z kwasem mrówkowym i kwasem octowym przewodnictwo jonowe znacząco wzrasta przy spadku zawartości octanu choliney (Tabela 5). Należy zauważyć, że nawet przy małej zawartości octanu choliney (25%, stosunek molowy 1:3), mieszaniny te wykazują w temperaturze pokojowej większe przewodnictwo jonowe (Ch+FA: 15,80 mS·cm⁻¹; Ch+AA: 4,86 mS·cm⁻¹) niż czysty kwas mrówkowy (FA: 5,50 mS·cm⁻¹ w 18°C) i kwas octowy (AA: 0,32 mS·cm⁻¹ w 18°C), a także sam octan choliney, który w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym.

Zaobserwowano również, że zawartość wody w mieszaninach jonowych, nawet tych, które zostały otrzymane z substratów zawierających jej ślady jest wyższa niż wynika to z sumy jej zawartości w tychże substratach. Woda tworzy się w układzie zawierającym octan choliney w wyniku zachodzącej powoli reakcji estryfikacji, analogicznie jak w mieszaninach na bazie chlorku choliney [ACS Sustainable Chem. Eng., 7 (2019) 11521]. Okazuje się jednak, że niska, ale zauważalna, zawartość wody może znacząco wpływać na polepszenie parametrów takich jak lepkość i przewodność mieszaniny jonowej, co zostało zobrazowane na przykładzie przewodności układu octanu choliney z kwasem szczawiowym. Przewodność jonowa mieszaniny znacząco rośnie od wartości 0,48 mS·cm⁻¹ przy zawartości wody ok. 3% wag. w układzie otrzymanym z bezwodnego kwasu szczawiowego (Ch+OxAd), do ok. 7,51 mS·cm⁻¹ dla układu otrzymanego z dwuwodnego kwasu szczawiowego (Ch+OxAd) zawierającego ok. 12% wag. wody.

Tabela 6. Charakterystyka otrzymanych mieszanin octanu choliney odpowiednio z mocznikiem, kwasem szczawiowym, kwasem malonowym, kwasem cytrynowym, kwasem mrówkowym i kwasem octowym, (d) gęstość; (η) lepkość dynamiczna; (σ) przewodność, (w_{H_2O}) - zawartość wody, (-) wartość przybliżona, ze względu na wydzielające się pęcherzyki gazu.

Mieszanina	Stosunek molowy	d [$g \cdot cm^{-3}$]		η [mPa·s]		σ [$mS \cdot cm^{-1}$]		w_{H_2O} (wt%)
		25°C	50°C	25°C	50°C	25°C	50°C	25°C
ChAc + FA	1:1	1,106	1,090	50,04	21,38	5,48	8,76	1,58
ChAc + FA	1:2	1,120	1,105	21,46	10,41	9,93	15,82	1,81
ChAc + FA	1:3	1,130	1,111	12,37	6,28	15,80	19,22	1,68
ChAc + AA	1:1	1,090	1,072	126,96	42,24	1,89	3,65	0,54
ChAc + AA	1:2	1,085	1,074	55,31	21,60	3,28	4,96	1,09
ChAc + AA	1:3	1,083	1,061	32,20	13,35	4,86	7,82	0,57
ChAc + U	1:2	1,176	1,164	1444,72	206,17	0,24	1,36	0,98
ChAc + OxAd	1:2	1,249	1,229	43,13	15,34	7,51	21,80	12,10
ChAc + OxAs	1:2	1,296	1,286	1464,51	272,92	0,48	1,30	3,68
ChAc + MA	1:2	-1,165	-1,155	-437,15	-107,63	-0,79	-2,23	2,17
ChAc + CA	2:1	1,211	1,198	2654,66	629,19	0,19	0,50	4,42

Opracowane mieszaniny octanu choliney z kwasem szczawiowym (Ch+OxAd), kwasem mrówkowym (Ch+FM) i kwasem octowym (Ch+AA) w stosunku 1:2 wykazują ponadto zadowalające okno potencjałowe wynoszące odpowiednio 1,05 V, 2,45 V i 2,60 V, co umożliwia prowadzenie pomiarów i badań elektrochemicznych z wykorzystaniem tych mieszanin jako medium. Jest to stabilność nieznacznie mniejsza niż stabilność znanych cieczy jonowych opartych na innych solach choliney, jednak nadal zadowalająca.

Tabela 7. Właściwości elektrochemiczne otrzymanych mieszanin octanu choliney odpowiednio z mocznikiem, kwasem szczawiowym, kwasem malonowym, kwasem cytrynowym, kwasem mrówkowym i kwasem octowym. Potencjały wyznaczono względem elektrody chlorosrebrowej Ag|AgCl (10 mmol/dm^3) w cieczy jonowej [C₂py](Tf₂N).

Mieszanina	Stosunek molowy	E_b [V]	E_A [V]	Okno potencjałowe [V]
ChAc + FA	1:2	-1,65	0,80	2,45
ChAc + AA	1:2	-1,65	0,95	2,60
ChAc + U	1:2	-1,60	-0,30	1,30
ChAc + OxAd	1:2	-1,10	-0,05	1,05
ChAc + MA	1:2	-1,15	-0,50	1,65
ChAc + CA	2:1	-1,40	0,00	1,40

Przygotowano również szereg wieloskładnikowych mieszanin jonowych zawierających octan choliney oraz mieszaninę dwóch lub trzech dodatkowych składników organicznych, spośród komponentów wybranych wcześniej, przy czym jeden z tych składników miał zawartość dominującą (90% molowych), a domieszka pozostałych składników nie przekraczała 10% molowych. Otrzymane mieszaniny wieloskładnikowe miały właściwości zasadniczo nieodbiegające od właściwości mieszanin dwuskładnikowych zawierających ten sam dodatkowy składnik organicznych co składnik dominujący w mieszaninach wieloskładnikowych.

Opracowane mieszaniny według wynalazku wykazują w temperaturze pokojowej stabilność, która jest wystarczająca dla prowadzenia nawet wielogodzinnych eksperymentów elektrochemicznych. Z uwagi na postępującą reakcję estryfikacji, powodującą zwiększanie się zawartości wody w mieszaninie jonowej, zalecane jest jednak przygotowanie mieszanin jonowych każdorazowo przed eksperymentem, w celu zapewnienia powtarzalności warunków pomiarowych.

Mieszaniny jonowe według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie jako medium do badania procesów elektrochemicznych, przykładowo do wydzielania metali lub ich tlenków. Ze względu na małą

zawartość wody, umiarkowaną lepkość oraz duże przewodnictwo jonowe, możliwe jest także prowadzenie w nich elektroforezy związków organicznych. Dodatkowo, mogą one służyć jako media podczas elektrochemicznej charakterystyki układów nietrwałych w roztworach wodnych. Należy oczekiwać także, że obecność kwasów organicznych będzie hamować rozwój drobnoustrojów, a przez to wskazane mieszaniny będą wykazywać właściwości konserwujące.

Mieszaniny jonowe według wynalazku wykazują dużą bionutralność dla człowieka, ponieważ wszystkie ich składniki występują w ludzkim organizmie i nie są toksyczne. Ponadto, mieszaniny jonowe według wynalazku wykazują dużą biodegradowalność, ponieważ zawierają związki organiczne składające się jedynie z pierwiastków takich jak węgiel, wodór, tlen i azot.

Wynalazek został opisany poniżej w przykładach wykonania z odniesieniem do rysunku oraz tabel przedstawionych powyżej.

Przykład 1. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 7,14 g octanu choliny oraz 1,64 cm³ kwasu mrówkowego (stosunek molowy 1:1), wymieszano w temperaturze pokojowej, uzyskując po 30 minutach bezbarwną, transparentną ciecz. Charakterystykę komponentów przedstawiono w Tabeli 4, a parametry otrzymanej mieszaniny w Tabelach 5–6 oraz na Figurach 2, 4, 15.

Przykład 2. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 7,12 g octanu choliny oraz 3,28 cm³ kwasu mrówkowego (stosunek molowy 1:2), wymieszano w temperaturze pokojowej, uzyskując po 30 minutach bezbarwną, transparentną ciecz. Charakterystykę komponentów przedstawiono w Tabeli 4, a parametry otrzymanej mieszaniny w Tabelach 5–7 oraz na Figurach 2, 5, 16.

Przykład 3. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 3,54 g octanu choliny oraz 2,46 cm³ kwasu mrówkowego (stosunek molowy 1:3), wymieszano w temperaturze pokojowej, uzyskując po 30 minutach bezbarwną, transparentną ciecz. Charakterystyką komponentów przedstawiono w Tabeli 4, a parametry otrzymanej mieszaniny w Tabelach 5–6 oraz na Figurach 2, 6, 17.

Przykład 4. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 5,40 g octanu choliny oraz 1,91 cm³ kwasu octowego (stosunek molowy 1:1), wymieszano w temperaturze pokojowej, po czym ogrzewano przez 7 min w temperaturze 60°C do uzyskania bezbarwnej, transparentnej cieczy. Charakterystyką komponentów przedstawiono w Tabeli 4, a parametry otrzymanej mieszaniny w Tabelach 5–6 oraz na Figurach 3, 7, 18.

Przykład 5. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 5,40 g octanu choliny oraz 3,81 cm³ kwasu octowego (stosunek molowy 1:2), wymieszano w temperaturze pokojowej, uzyskując po 50 minutach bezbarwną, transparentną ciecz. Charakterystykę komponentów przedstawiono w Tabeli 4, a parametry otrzymanej mieszaniny w Tabelach 5–7 oraz na Figurach 3, 8, 19.

Przykład 6. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 3,56 g octanu choliny oraz 3,83 cm³ kwasu octowego (stosunek molowy 1:3), wymieszano w temperaturze pokojowej, uzyskując po 50 minutach bezbarwną, transparentną ciecz. Charakterystykę komponentów przedstawiono w Tabeli 4, a parametry otrzymanej mieszaniny w Tabelach 5–6 oraz na Figurach 3, 9, 20.

Przykład 7. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 6,75 g octanu choliny oraz 5,00 g mocznika (stosunek molowy 1:2), wymieszano w temperaturze pokojowej, po czym ogrzewano przez 25 min w temperaturze 65°C do uzyskania jednolitej, klarownej cieczy. Następnie układ ochłodzono do temperatury pokojowej uzyskując bezbarwną, transparentną, lepłą ciecz. Charakterystykę komponentów przedstawiono w Tabeli 4, a parametry otrzymanej mieszaniny w Tabelach 5–7 oraz na Figurach 1, 10, 21.

Przykład 8. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 3,90 g octanu choliny oraz 6,00 g kwasu szczawiowego uwodnionego (stosunek molowy 1:2), wymieszano w temperaturze pokojowej. Następnie układ ogrzewano przez 10 min w temperaturze 65°C do uzyskania jednolitej, klarownej cieczy, po czym układ ochłodzono do temperatury pokojowej uzyskując bezbarwną, transparentną ciecz. Charakterystykę komponentów przedstawiono w Tabeli 4, a parametry otrzymanej mieszaniny w Tabelach 5–7 oraz na Figurach 1, 11, 22.

Przykład 9. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 5,46 g octanu choliny oraz 6,00 g kwasu szczawiowego bezwodnego (stosunek molowy 1:2), wymieszano w temperaturze pokojowej. Następnie układ ogrzewano przez 60 min w temperaturze 60°C do uzyskania jednolitej, klarownej cieczy, po czym układ ochłodzono do temperatury pokojowej uzyskując bezbarwną, transparentną, lepłą ciecz. Charakterystykę komponentów przedstawiono w Tabeli 4, a parametry otrzymanej mieszaniny w Tabelach 5–6 oraz na Figurach 1, 12, 23.

Przykład 10. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 4,68 g octanu choliny oraz 6,00 g kwasu malonowego (stosunek molowy 1:2), wymieszano w temperaturze pokojowej,

po czym ogrzewano przez 40 min w temperaturze 65°C do uzyskania jednolitej, klarownej cieczy. Następnie układ ochłodzono do temperatury pokojowej uzyskując bezbarwną, transparentną, lepłą ciecz. Charakterystykę komponentów przedstawiono w Tabeli 4, a parametry otrzymanej mieszaniny w Tabelach 5–7 oraz na Figurach 1, 13, 24.

Przykład 11. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 1,95 g octanu choliny oraz 5,00 g kwasu cytrynowego (monohydrat) (stosunek molowy 1:2), wymieszano w temperaturze pokojowej, po czym ogrzewano przez 60 min w temperaturze 65°C, a następnie przez 60 min w temperaturze 70°C. Uzyskano bardzo lepłą, niejednorodną substancję, która nie była dalej badana.

Przykład 12. Do szklanego naczynia o pojemności 20 cm³ wprowadzono 7,75 g octanu choliny oraz 5,00 g kwasu cytrynowego (monohydrat) (stosunek molowy 2:1), wymieszano w temperaturze pokojowej, po czym ogrzewano przez 60 min w temperaturze 65°C, a następnie przez 60 min w temperaturze 70°C do uzyskania jednolitej, klarownej cieczy. Układ ochłodzono do temperatury pokojowej uzyskując bezbarwną, transparentną, lepłą ciecz. Charakterystykę komponentów przedstawiono w Tabeli 4, a parametry otrzymanej mieszaniny w Tabelach 5–7 oraz na Figurach 2, 14, 25.

Przykład 13. Postępowano jak w przykładach 1–12, z tą jedynie różnicą, że w miejsce czystego dodatkowego składnika organicznego stosowano mieszaniny tego składnika z dodatkiem jednego z pozostałych dodatkowych składników organicznych w stosunku molowym 9:1. Uzyskane ciekłe mieszaniny jonowe wykazywały charakterystyki zasadniczo nieodbiegające od charakterystyki mieszanin z odpowiednich przykładów 1–12.

Przykład 14. Postępowano jak w przykładach 1–12, z tą jedynie różnicą, że w miejsce czystego dodatkowego składnika organicznego stosowano mieszaniny tego składnika z dodatkiem dowolnych z pozostałych dodatkowych składników organicznych w stosunku molowym 18:1:1. Uzyskane ciekłe mieszaniny jonowe wykazywały charakterystyki zasadniczo nieodbiegające od charakterystyki mieszanin z odpowiednich przykładów 1–13.

Stosowane skróty

ChCl	–	chlorek choliny (ang. <i>cholinechloride</i>)
ChBr	–	bromek choliny (ang. <i>cholinebromide</i>)
ChI	–	jodek choliny (ang. <i>cholineiodide</i>)
ChAc	–	octan choliny (ang. <i>choline acetate</i>)
FA	–	kwas mrówkowy (ang. <i>formic acid</i>)
AA	–	kwas octowy (ang. <i>acetic acid</i>)
U	–	mocznik (ang. <i>urea</i>)
OxA _d	–	kwas szczawiowy uwodniony (ang. <i>oxalic acid dihydrate</i>)
OxA _a	–	kwas szczawiowy bezwodny (ang. <i>oxalic acid anhydrous</i>)
MA	–	kwas malonowy (ang. <i>malonic acid</i>)
CA	–	kwas cytrynowy (ang. <i>citric acid</i>)
[N(HO-Et)H ₃][CHO ₂]	–	2-Hydroxyethylammonium formate
[C2Mim][AcO]	–	1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate
[C2Mim][BF ₄]	–	1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
[EtNH ₃][NO ₃]	–	Ethylammonium nitrate
[PrC2MIM][BF ₄]	–	1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[HO-C2Mim][BF ₄]	–	1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
[C4Mim][PF ₆]	–	1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
[C4Mim][BF ₄]	–	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
[C4Mim][SCN]	–	1-Butyl-3-methylimidazolium thiocyanate
[C4Mim][TCM]	–	1-Butyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide
[C4Mim][TfO]	–	1-Butyl-3-methylimidazolium triflate
[C10Mim][Cl]	–	1-Decyl-3-methylimidazolium chloride
[C10Mim][TfO]	–	1-Decyl-3-methylimidazolium triflate
[C18Mim][Cl]	–	1-Methyl-3-octylimidazolium chloride

Zastrzeżenia patentowe

1. Mieszanina jonowa zawierająca kationy choliny oraz domieszkę składnika organicznego, **znamienna tym**, że jest cieczą w temperaturze pokojowej i zawiera jedynie nietoksyczne, bioneu-tralne i biodegradowalne komponenty, tj. octan choliny oraz dodatkowy składnik organiczny, którym jest kwas mrówkowy, kwas octowy, mocznik, kwas szczawiowy, kwas malonowy, kwas cytrynowy lub ich mieszaniny.
2. Mieszanina jonowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawartość octanu choliny w mie-szaninie wynosi mniej niż 75% molowych, korzystnie mniej niż 50% molowych.
3. Mieszanina jonowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawartość wody w mieszaninie wy-nosi więcej niż 0,5% molowego.
4. Mieszanina jonowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawartość dodatkowego składnika organicznego w mieszaninie wynosi więcej niż 25% molowych, korzystnie więcej niż 50% mo-lowych.
5. Mieszanina jonowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera więcej niż jeden dodatkowy składnik organiczny, a ich sumaryczna zawartość w mieszaninie wynosi więcej 25% molo-wych, korzystnie więcej niż 50% molowych.
6. Zastosowanie jonowej mieszaniny określonej w zastrzeżeniach 1–5 jako medium w pomiarach i badaniach elektrochemicznych, korzystnie jako medium reakcji wydzielania metali lub tlen-ków metali, jako medium do prowadzenia procesu elektroforezy związków organicznych, jako medium podczas elektrochemicznej charakterystyki układów nietrwiałych w roztworach wodnych.