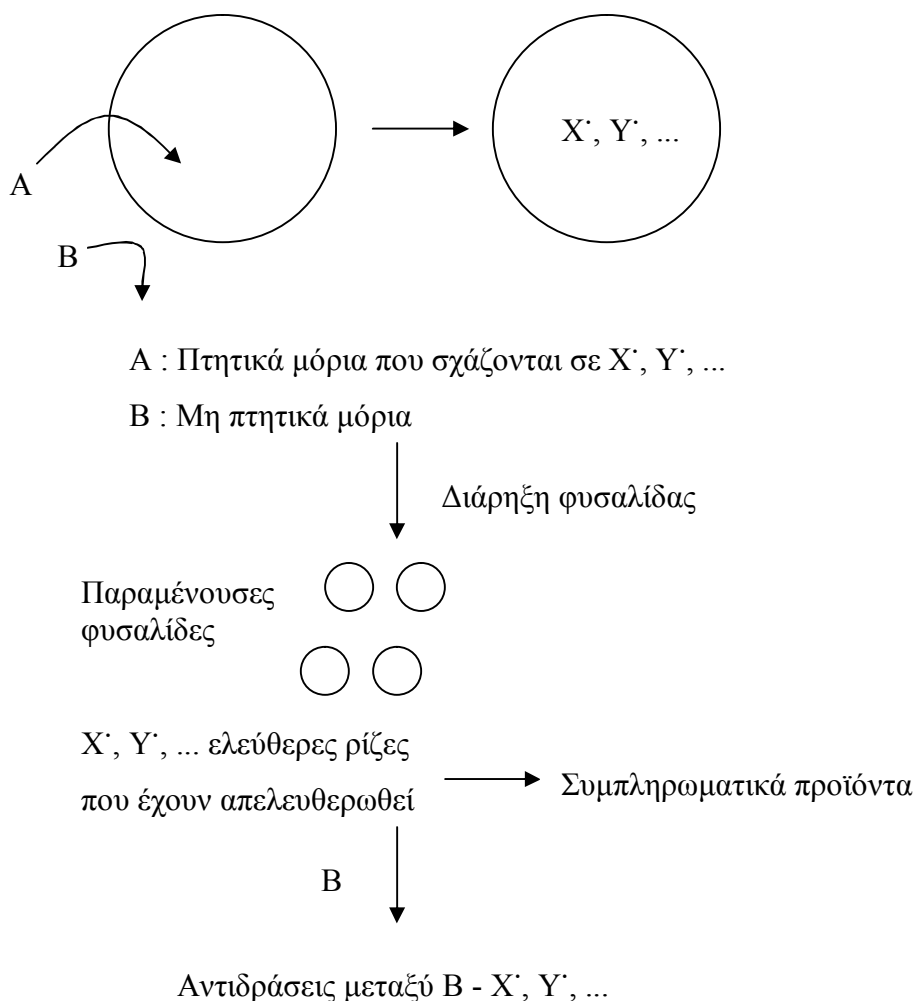


ΠΡΑΣΙΝΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Ε. Σαματίδου, Α. Μαρούλης, Κ. Χατζηαντωνίου-Μαρούλη, Χ. Γεωργολιός
Αριστοτέλειο Παν. Θεσ/νίκης, Τμήμα Χημείας, 54006 Θεσ/νίκη, Τηλ.: 2310-997884.
e-mail: apm@chem.auth.gr, conm@chem.auth.gr, evichemlab@yahoo.gr

Αν και οι εφαρμογές των υπερήχων ήταν από καιρό γνωστές στη βιομηχανία και στους ακαδημαϊκούς χώρους, η πράσινη αξία της αβλαβούς ακουστικής ακτινοβολίας αναγνωρίστηκε από τους συνθετικούς και περιβαλλοντικούς χημικούς μόλις πρόσφατα. Οι υπέρηχοι ήταν δημοφιλείς στην κοινωνία λόγω της ευρείας χρήσης τους στην ιατρική. Πιο πρόσφατα, υπήρξαν εντυπωσιακές ανακαλύψεις στο χώρο της χημικής σύνθεσης και συγκεκριμένα στην επιστήμη των υλικών, στα αεροζόλ, στη χημεία τροφίμων και σε άλλα ερευνητικά πεδία που βοηθήθηκαν από τους υπερήχους. Οι πρόσφατες και καινοτόμες εφαρμογές παρουσιάζουν τον ήπιο και αβλαβή χαρακτήρα αυτών των κυμάτων καταδεικνύοντας τη σχέση τους με τις αρχές της πράσινης χημείας.

Από τις πρώτες εργασίες για τους υπέρηχους φάνηκαν οι μηχανικές τους ιδιότητες που αφορούσαν τον καθαρισμό και τη διάλυση των στερεών αλλά και οι χημικές τους ιδιότητες που αφορούσαν το σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Οι χημικές ιδιότητες, από το αποτέλεσμα που είχαν, δημιουργούσαν κάποιο συσχετισμό μεταξύ της χημείας των υπερήχων και της ραδιοχημείας. Σε αντίθεση με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, τα ακουστικά κύματα δεν είναι σε θέση να επηρεάσουν την ηλεκτρονιακή, δονητική ή περιστροφική κατάσταση των μορίων. Ένα ακουστικό κύμα είναι στην ουσία ένα κύμα πίεσης συχνότητας μεγαλύτερης των 20 kHz που αποτελείται από εναλλαγές περιοχών υψηλής και χαμηλής πίεσης. Όταν διαδίδεται σε ένα υγρό, στις περιοχές χαμηλής πίεσης σπάζουν οι διαμοριακές δυνάμεις van der Waals, στις οποίες οφείλεται η συνοχή του υγρού. Σαν συνέπεια, σχηματίζονται μικροφουσαλίδες που σταδιακά αυξάνονται σε μέγεθος. Οι περιοχές ανομοιογένειας λόγω της ύπαρξης μικροσκοπικών αρχικών φουσαλίδων ή στερεών προσμείξεων βοηθούν στην εμφάνιση του παραπάνω φαινομένου. Οι φουσαλίδες αυξάνουν σε μέγεθος μέχρι που από την περιοχή τους να περάσει το μέτωπο υψηλής πίεσης του ακουστικού κύματος. Τότε σπάζουν και παράλληλα εκπέμπεται στιγμιαία φως στην περιοχή των 200-700 nm. Η φωτοαύγεια που παρατηρείται τόσο σε υδατικά όσο και σε μη υδατικά υγρά αποτελεί ένα μέσο για να διευκρινιστούν οι πραγματικές φυσικές συνθήκες που επικρατούν μέσα στις φουσαλίδες.



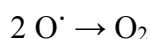
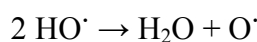
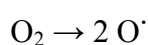
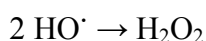
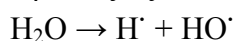
Σχήμα 1. Μηχανισμός παραγωγής ελευθέρων ριζών από τις φυσαλίδες

Η επικρατούσα θεωρία για την εξήγηση της χημείας των υπερήχων αποδέχεται ότι κατά τη διάρρηξη των φυσαλίδων, επικρατούν σ' αυτές υψηλές θερμοκρασίες (~5000 K) και υψηλές πιέσεις (~1700 bar). Οι μελέτες του φαινομένου της φωταύγειας εκτίμησαν ότι η διάρρηξη των φυσαλίδων διαρκεί λιγότερο από 100 ns και οι ταχύτητες ψύξης που επικρατούν μετά είναι μεγαλύτερες από 10^{10} K/s. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η διεργασία εκλύει ικανοποιητική ενέργεια ώστε να δημιουργηθούν ενεργά συστατικά τα οποία στη συνέχεια σταθεροποιούνται λόγω της απότομης ψύξης. Το Σχήμα 1 δείχνει παραστατικά τη λογική με την οποία συμβαίνουν οι αντιδράσεις που ενεργοποιούν οι υπέρηχοι. Η διάρρηξη των φυσαλίδων διασπείρει τις ελεύθερες ρίζες στο εσωτερικό του διαλύματος, όπου αντιδρούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακόμη και οι μη πτητικές ουσίες που δεν μπορούν να μπουν στις φυσαλίδες, υφίστανται ένα περιβάλλον υψηλής ενέργειας λόγω των κυμάτων πίεσης που προκύπτουν από τη διάρρηξη των φυσαλίδων. Σε κάθε περίπτωση μπορούν να αντιδράσουν με τις ελεύθερες ρίζες που δημιούργησαν οι υπέρηχοι από τα πτητικά συστατικά που ήταν παρόντα, όπως τα μόρια του ίδιου του διαλύτη.

Στις ετερογενείς αντιδράσεις, η ηχοβόληση βελτιώνει τις ταχύτητες και τις αποδόσεις κυρίως γιατί δρα μηχανικά όπως μία ισχυρή ανάδευση. Η χημική επίδραση των υπερήχων φαίνεται κυρίως σε ομογενή συστήματα, όταν κάποια στοιχειώδης

αντίδραση είναι ευαίσθητη στους υπέρηχους μέσω των ελευθέρων ριζών που αυτοί παράγουν. Ακόμη, τα υψηλής ενέργειας συστατικά που παράγονται κατά τη διάρρηξη των φυσαλίδων μπορούν να συμμετέχουν ως ενδιάμεσα αντιδραστήρια για την παρασκευή νέων προϊόντων. Σ' αυτές τις περιπτώσεις έχουμε πραγματική ενεργοποίηση από υπέρηχους που γίνεται εμφανής από τις αλλαγές στην κατανομή των προϊόντων ή από την οριστική αλλαγή του μηχανισμού και την εμφάνιση νέων προϊόντων.

Στην περίπτωση που διαλύτης είναι το νερό, αρχικά λόγω της ομολυτικής διάσπασης από τους υπέρηχους σχηματίζονται οι ελεύθερες ρίζες $H\cdot$ και $HO\cdot$. Αυτές οι ρίζες μπορούν να επανασυνδεθούν μεταξύ τους ή να αντιδράσουν με άλλες ουσίες και να δώσουν δευτερεύουσες αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής:

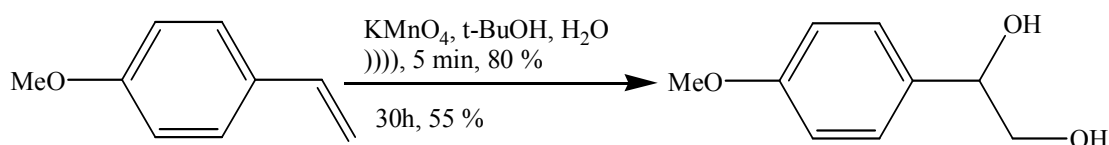


Υδατικά διαλύματα που περιέχουν χλωριωμένους υδρογονάνθρακες όπως CCl_4 απελευθερώνουν $Cl\cdot$ και Cl_2 σε μεγάλες αποδόσεις. Υδατικά διαλύματα που περιέχουν άζωτο, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο όταν ηχοβοληθούν θα εμφανίσουν μόρια υδροκυανίου, φορμαλδεύδης, ιμιδαζολίου και αμινοξέων παραπέμποντας στη χημεία που επικρατούσε πριν την εμφάνιση της ζωής στη γη. Κατά συνέπεια, η επίδραση του διαλύτη στη χημεία των υπέρηχων δε θα πρέπει να υπολογίζεται με βάση τις συνηθισμένες παραμέτρους της οξύτητας και πολικότητας αλλά κυρίως με την πτητικότητα, το ιξώδες ή την επιφανειακή τάση που σχετίζονται άμεσα με τη δημιουργία φυσαλίδων και την ικανότητά του να δημιουργεί ελεύθερες ρίζες.

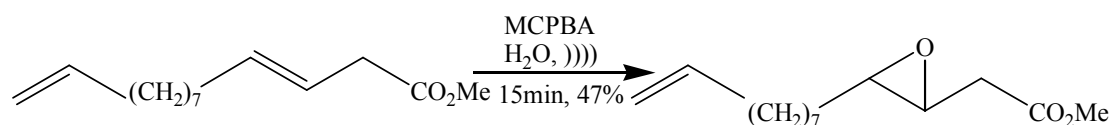
Η χημεία των υπέρηχων ανταποκρίνεται στους στόχους της πράσινης χημείας γιατί ανάμεσα στα πλεονεκτήματά της συγκαταλέγονται:

- Η δυνατότητα αλλαγής της πορείας μιας αντίδρασης προς νέα προϊόντα που δε θα ήταν αλλιώς εύκολο να παρασκευαστούν.
- Η βελτίωση της ταχύτητας των αντιδράσεων με προφανή ενεργειακά οφέλη. Πρακτικά, με τους υπέρηχους εφαρμόζεται μία τεχνική υψηλής ενέργειας μέσα σε ένα απλό υάλινο δοχείο.
- Η επιλεκτικότητα και οι αποδόσεις συγκεκριμένων προϊόντων αυξάνονται, με συνέπεια τη μείωση των καταλοίπων.
- Η πιθανότητα της εύκολης παρασκευής των ενεργών αντιδραστηρίων και καταλυτών ακόμη και σε μη συνηθισμένες συνθήκες π.χ. σε υδατικά διαλύματα.
- Η δυνατότητα αντικατάστασης επιβλαβών αντιδραστηρίων με άλλα πιο φιλικά, προσδίδοντας ασφάλεια στη διαδικασία.
- Πολλές φορές, με τους υπέρηχους μεταδίδεται ικανοποιητικά ενέργεια στο σύστημα αντίδρασης χωρίς την ανάγκη παρουσίας διαλύτη.
- Η ηχοβόληση βοηθά στο γρήγορο διασκορπισμό των στερεών, στην αποσύνθεση των οργανικών ουσιών καθώς και στο σχηματισμό πορώδων υλικών και νανοδομών.

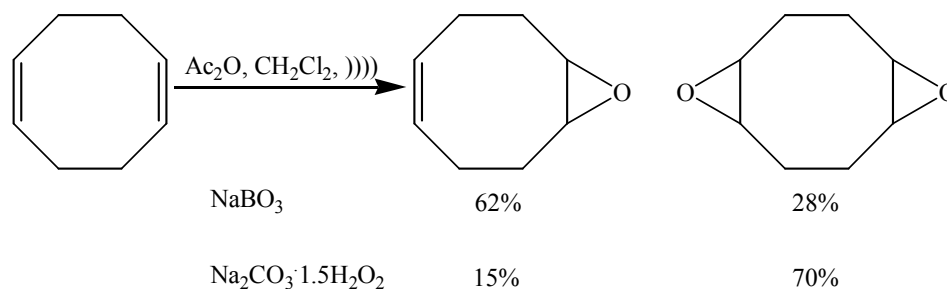
Οι οξειδώσεις των οργανικών ουσιών αποδεικνύονται μερικές φορές προβληματικές εξαιτίας της τοξικότητας των συνηθισμένων οξειδωτικών, της έλλειψης επιλεκτικότητας όσον αφορά τα προϊόντα καθώς και λόγω της αστάθειας απέναντι στις διάφορες αναγωγικές οργανικές ουσίες. Αυτά τα μειονεκτήματα ενεργοποίησαν την εφευρετικότητα των χημικών που ασχολούνται με τους υπέρηχους. Στις πρώτες εργασίες χρησιμοποιήθηκαν κλασικά οξειδωτικά και η ηχοβόληση επέτρεψε να επιτευχθούν ικανοποιητικές αποδόσεις στη χημεία των σακχάρων και των στεροειδών. Αργότερα, έγιναν νέες επιλογές προϊόντων με φτηνά οξειδωτικά όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το υποχλωριώδες νάτριο και το υπερμαγγανικό κάλιο. Το τελευταίο αντιδραστήριο χρησιμοποιείται για να ενεργοποιήσει τη δύσκολη υδροξυλίωση των ολεφινών που συνήθως γίνεται με το τοξικό τετροξείδιο του οσμίου:



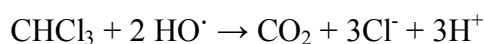
Χωρίς τη χρήση υπέρηχων, η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 30 ώρες με χαμηλή απόδοση, 55 %, ενώ με υπέρηχους ολοκληρώνεται σε 5 λεπτά με απόδοση 80%. Η ηχοβόληση επιταχύνει την εποξείδωση των μακρίων αλυσίδων των λιπαρών εστέρων που γίνεται με το μ-χλωροβενζοϊκό οξύ (MCPBA):



Στη διολεφίνη 1,5-κυκλοοκταδιένιο, μπορεί να υπάρξει επιλεκτικότητα προς όφελος του μονοέποξυ ή του διέποξυ παραγώγου ανάλογα με το οξειδωτικό που θα χρησιμοποιηθεί:

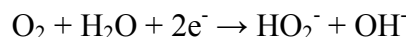


Οι υπέρηχοι βρήκαν εφαρμογή και στην αποκατάσταση περιβαλλοντικών προβλημάτων και συγκεκριμένα στη μείωση της τοξικότητας υδατικών εκροών. Με τη χρήση υπέρηχων (40kHz) έγινε δυνατή η οξείδωση των χλωριωμένων υδρογονανθράκων προς αβλαβή τελικά προϊόντα:

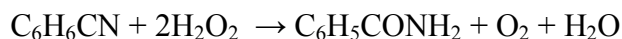


Η παρουσία H_2O_2 βοηθούσε περισσότερο τη διαδικασία καθαρισμού του νερού. Το H_2O_2 θεωρείται καθαρό οξειδωτικό για την οργανική σύνθεση με μόνο παραπροϊόν το νερό. Ένας ελκυστικός τρόπος παρασκευής του H_2O_2 ακριβώς στο

τόπο που θα χρειαστεί είναι μέσω της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου του αέρα σε υδατικά διαλύματα:

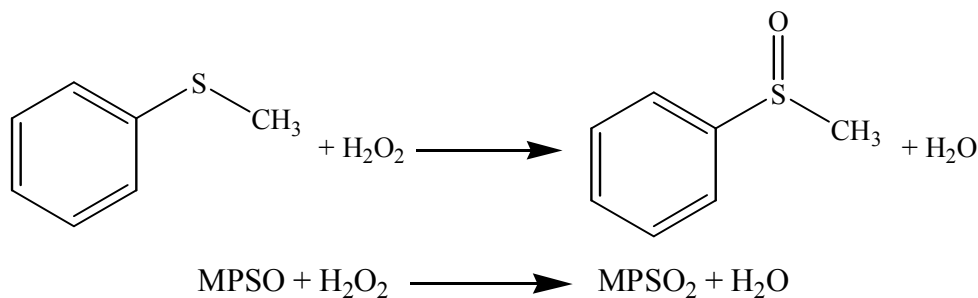


Η παρασκευή είναι εξ' ολοκλήρου πράσινη αφού τα μόνα αντιδραστήρια που απαιτούνται είναι ο αέρας και ο ηλεκτρισμός. Παρ' όλα αυτά, μπορεί να βελτιωθεί η απόδοση αν χρησιμοποιηθούν υπέρηχοι (20 kHz). Οι υπέρηχοι μέσω των φαινομένων μεταφοράς μάζας που επιβάλλουν, προκαλούν αύξηση του παραγόμενου H_2O_2 από 20% χωρίς την παρουσία τους, σε 45% και 65% ανάλογα με τη χρήση χαμηλού ή υψηλού πλάτους υπέρηχων. Τα παραπάνω ποσοστά αφορούν την αποτελεσματική χρήση του ρεύματος που περνά από την ηλεκτροχημική κυψέλη, έτσι ώστε η συγκέντρωση του H_2O_2 να φτάσει στα 0,3mM μετά από 9h ηλεκτρόλυσης. Ο έλεγχος της οξειδωτικής ικανότητας του H_2O_2 εξετάστηκε κατά τη μετατροπή του βενζονιτριλίου σε βενζαμίδιο:



Η αντίδραση όταν έγινε σε ελαφρά βασικό περιβάλλον είχε απόδοση περίπου 20% για συγκέντρωση H_2O_2 0,2 M, σε θερμοκρασία 40°C. Όταν δοκιμάστηκε στο δοχείο της καθόδου αμέσως μετά την ηλεκτροχημική παρασκευή του H_2O_2 , παρουσία αιθανόλης και ρυθμιστικού διαλύματος βορικών, έδωσε ανάλογες αποδόσεις για τους 25°C. Η βελτίωση των συνθηκών αντίδρασης θα πρέπει να αποδοθούν και στην παρουσία ριζών $\text{HO}\cdot$ που προήλθαν από τη χρήση υπέρηχων.

Με χρήση υπέρηχων (22kHz) είναι δυνατή η επιλεκτική οξείδωση του μεθυλοφαινυλοσουλφιδίου (MPS) προς μεθυλοφαινυλοσουλφοξείδιο (MPSO) και η αποφυγή του σχηματισμού της αντίστοιχης σουλφόνης (MPSO₂):



Τα σουλφοξείδια είναι σημαντικά ενδιάμεσα για τη φαρμακοβιομηχανία και η επιλεκτική τους παρασκευή κρίνεται χρήσιμη. Η οξείδωση 1mM MPS έγινε από 1mM H_2O_2 (διάλυμα 30% w/v) παρουσία νερού 40 mL στους 32°C. Με χρήση υπέρηχων η μετατροπή του MPS έφτασε σε ποσοστό 92,7% ενώ απουσία υπέρηχων το ποσοστό μετατροπής ήταν 79,6% για 2h αντίδρασης πάντα. Η επιλεκτικότητα του MPSO παρουσία υπέρηχων ήταν ποσοτική. Η επιλεκτικότητα του σουλφοξείδιου και τα υψηλά ποσοστά μετατροπής αποδίδονται στην στοιχειομετρική αναλογία στην οποία βρισκόταν τα αντιδραστήρια αλλά και στις διεργασίες διάχυσης που επέβαλλαν οι υπέρηχοι. Τα μόρια του H_2O_2 διαχέονταν πιο αποτελεσματικά, με ομοιογένεια και με μεγαλύτερες ταχύτητες προς τα μόρια του MPS. Η στοιχειομετρική αναλογία των αντιδραστηρίων εμπόδιζε την υπεροξείδωση.