

# POLITECHNIKA POZNAŃSKA

Wydział Technologii Chemicznej Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej Zakład Technologii Chemicznej



# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

# Amoniowe ciecze jonowe z herbicydowymi anionami

Rafał Giszter

Praca doktorska została wykonana pod kierunkiem

prof. dr hab. inż. Juliusza Pernaka

**Poznań** 2018

Składam serdeczne podziękowania Promotorowi mojej rozprawy doktorskiej Panu Profesorowi Juliuszowi Pernakowi za cenne porady, pomoc, cierpliwość i wsparcie udzielone podczas realizacji założeń niniejszej pracy.

Za wieloletnią, owocną współpracę dziękuję pracownikom Zakładu Badania Środków Ochrony Roślin Instytutu Ochrony Roślin -Państwowego Instytutu Badawczego w Poznaniu, a w szczególności Panu prof. dr. hab. Tadeuszowi Praczykowi oraz całemu zespołowi pod kierownictwem prof. J. Pernaka z Zakładu Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

SPIS '	SPIS TREŚCI4		
1.	WPROWADZENIE	7	
2.	CZĘŚĆ LITERATUROWA	8	
2.1.	Ciecze jonowe	8	
2.1.1.	Definicja i historia cieczy jonowych	8	
2.1.2.	Podział i generacje cieczy jonowych	10	
2.1.3.	Synteza cieczy jonowych	15	
2.1.4.	Właściwości fizykochemiczne	17	
2.1.5.	Zastosowanie cieczy jonowych	20	
2.2.	Herbicydy	28	
2.2.1.	Chemiczna ochrona roślin	28	
2.2.2.	Herbicydy	31	
2.2.3.	Herbicydowe ciecze jonowe	34	
2.3.	Związki bisamoniowe – surfaktanty gemini	35	
2.4.	Polimerowe ciecze jonowe	37	
2.4.1.	Metoda syntezy		
2.4.2.	Właściwości i aplikacje	41	
3.	CEL PRACY	43	
4.	CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	44	
4.1.	Sposób prowadzenia syntez	44	
4.1.1.	Synteza soli z kationem diallilodimetyloamoniowym	44	
4.1.2.	Synteza soli z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)	44	
4.1.3.	Synteza soli z kationem poli(diaminoeterowym)	45	
4.1.4.	Synteza soli z kationem alkilotrimetyloamoniowym	45	

4.1.5.	Synteza soli z kationem bisamoniowym46
4.2.	Analiza produktów46
4.2.1.	Zawartość substancji kationowo czynnej46
4.2.2.	Temperatura topnienia47
4.2.3.	Analiza spektroskopowa48
4.2.4.	Analiza elementarna48
4.2.5.	Chromatografia cienkowarstwowa48
4.2.6.	Oznaczanie zawartości wody48
4.2.7.	Współczynnik załamania światła48
4.2.8.	<i>Gęstość</i> 49
4.2.9.	Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych49
4.2.10.	Stabilność termiczna i przemiany fazowe49
4.2.11.	Aktywność chwastobójcza - badania szklarniowe50
4.2.12.	Aktywność chwastobójcza - badania polowe51
5.	OMÓWIENIE WYNIKÓW53
5.1.	Synteza i analiza produktów53
5.1.1.	Sole z kationem diallilodimetyloamoniowym53
5.1.2.	Sole z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)55
5.1.3.	Sole z kationem poli(diaminoeterowym)59
5.1.4.	Sole z kationem alkilotrimetyloamoniowym61
5.1.5.	Sole z kationem bisamoniowym64
5.2.	Właściwości fizykochemiczne67
5.2.1.	Sole z kationem diallilodimetyloamoniowym67
5.2.2.	Sole z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)70
5.2.3.	Sole z kationem poli(diaminoeterowym)71
5.2.4.	Sole z kationami alkilotrimetyloamoniowymi72
5.2.5.	Bisamoniowe ciecze jonowe75

5.3.	Aktywność biologiczna78
5.3.1.	Ciecze jonowe z kationem diallilodimetyloamoniowym78
5.3.2.	Ciecze jonowe z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym) i anionem 4-chloro-2- metylofenoksyoctanowym
5.3.3.	Ciecze jonowe z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)83
5.3.4.	Ciecze jonowe z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym) i anionem glifosatu85
5.3.5.	Ciecze jonowe z kationem poli(diaminoeterowym)85
5.3.6.	Ciecze jonowe z kationem alkilotrimetyloamoniowym87
5.3.7.	Bisamoniowe ciecze jonowe
6.	PODSUMOWANIE
7.	LITERATURA96
8.	STRESZCZENIE105
9.	DOROBEK NAUKOWY107
ANEF	XS108

# 1. WPROWADZENIE

Zielona chemia (ang. *green chemistry*) to koncepcja zakładająca projektowanie i przeprowadzanie procesów chemicznych tak, aby ograniczyć użycie i powstawanie szkodliwych substancji. Termin ten został wprowadzony przez Paula Anastasa w 1991 roku. Koncepcję zielonej chemii określa 12 zasad, zebranych, aby wskazać miejsca, gdzie można wprowadzać zmiany dla poprawy bezpieczeństwa i ochrony środowiska naturalnego.

W tę koncepcję szeroko wpisują się ciecze jonowe. Ich użycie pozwala na m.in. zmniejszenie ilości generowanych odpadów, prowadzenie reakcji w niskiej temperaturze, czy uzyskiwanie wysokiej wydajności i selektywności reakcji. Duże zainteresowanie cieczami jonowymi ośrodków z całego świata poszerza wiedzę o ich właściwościach i potencjale aplikacyjnym. Poza syntezą chemiczną szeroko badane są możliwości zastosowania tej grupy związków w elektrochemii, farmacji czy przemyśle celulozowym.

Ciecze jonowe dzięki swojemu niezwykłemu potencjałowi mogą posłużyć jako rozwiązanie problemów współczesnego rolnictwa. Jednym z największych jest zachwaszczenie pól uprawnych. Wysokie nawożenie i wydajna uprawa poza zwiększeniem plonów sprzyja także rozwojowi chwastów. Najskuteczniejsza ze znanych metod, chemiczna ochrona roślin, musi stawiać czoła coraz większym wymaganiom. Środki ochrony roślin poza skutecznością powinny być bezpieczne, biodegradowalne, nietoksyczne oraz najlepiej, aby były pochodzenia naturalnego i o sprawdzonym oddziaływaniu na środowisko naturalne. Bardzo trudno jest spełnić wszystkie wymienione wymagania komercyjnymi środkami ochrony roślin. Dlatego ważne jest prowadzenie prac badawczych nad opracowaniem nowych związków wobec rosnącego zapotrzebowania na żywność wysokiej jakości.

W 2011 roku pojawiła się nowa strategia w chemicznej ochronie roślin. Opisane zostały pierwsze herbicydowe ciecze jonowe. Dzisiaj wiemy, że herbicydowe ciecze jonowe poza wysoką aktywnością chwastobójczą charakteryzują się także wieloma innymi korzystnymi właściwościami. Mogą one dać nowe "życie" znanym herbicydom, ulepszając je poprzez obniżenie dawki stosowania, obniżenie toksyczności, zmniejszenie migracji w środowisku, czy polepszenie biodegradowalności.

# 2.1. Ciecze jonowe

# 2.1.1. Definicja i historia cieczy jonowych

Ciecze jonowe (ang. ILs - *ionic liquids*) to związki organiczne zbudowane z kationów organicznych oraz anionów organicznych lub nieorganicznych o temperaturze topnienia poniżej 100 °C [1-3]. Nazwa ciecze jonowe po raz pierwszy pojawiła się w literaturze w 1974 roku [4], jednak powszechnie używana jest dopiero od połowy lat 90., kiedy to zastapiła wcześniejsze określenie: stopione sole (ang. *molten salts*) [5,6]. Inne określenia, jakie można było spotkać w literaturze angielskiej, to: *ambient temperature ionic liquids*, czy *low temperature molten salts*. Z fizycznego punktu widzenia, ciecze jonowe są podobne do zwykłych soli organicznych [1]. Ich struktura jest dużo bardziej nieuporządkowana, w wyniku czego następuje zmniejszenie energii ich sieci krystalicznej, powodując tym samym obniżenie temperatury topnienia [3,7,8]. Sole ciekłe w temperaturze pokojowej w literaturze nazywane są niskotemperaturowymi cieczami jonowymi (ang. RTILs - *room temperature ionic liquids*).

Ciecze jonowe składają się z kationu i anionu. Niesie to za sobą szereg unikatowych, często wielofunkcyjnych właściwości, co przekłada się na ich potencjalnie szerokie spektrum aplikacyjne. Ze względu na charakter jonowy nie emitują par, a co za tym idzie są związkami praktycznie nielotnymi [9], stanowiącymi skuteczną alternatywę dla powszechnie stosowanych rozpuszczalników organicznych [10].

Intensywne badania nad cieczami jonowymi trwają zaledwie od kilku lat, jednak historia tych związków sięga XIX wieku, kiedy to podczas reakcji Friedel'a-Craftsa otrzymano "czerwony olej". Został on zidentyfikowany dopiero, gdy powszechna stała się spektroskopia NMR [11]. Olejem tym był heptachlorodiglinian H-toluenu.



Przełomowym wydarzeniem było otrzymanie po raz pierwszy azotanu(V) etyloamoniowego w 1914 roku przez Paula Waldena. Przeprowadził on reakcję etyloaminy ze stężonym HNO<sub>3</sub> [12]. Była to protonowa ciecz jonowa zaliczana do pierwszorzędowych soli amoniowych.

Po dwudziestu latach ukazał się patent wskazujący możliwość zastosowania chlorków 1-etylopirydyniowego oraz 1-benzylopirydyniowego, jako rozpuszczalników celulozy [13]. W 1960 roku zespół badawczy z Oregon State University mieszając dwie stałe substancje: CuCl<sub>2</sub>

i chlorki alkiloamoniowe, otrzymał sole ciekłe w temperaturze pokojowej. Sole te okazały się kolejnymi przykładami stosowanych w dzisiejszych czasach cieczy jonowych.

Kolejnym krokiem było wprowadzenie do programu badawczego ciekłych w temperaturze pokojowej cieczy jonowych (ang. RTIL – *room temerature ionic liquids*). Badaniami zajmowały się jednostki z ośrodków naukowych w Europie i Stanach Zjednoczonych. Efektem badań nad zastosowaniem cieczy jonowych w elektrochemii była, powstała w roku 1968, pierwsza publikacja opisująca użycie cieczy jonowych jako elektrolitów w bateriach pracujących w niskich temperaturach [14]. Ogniwa zbudowano z wykorzystaniem układu bromek etylopirydyniowy / chlorek glinu oraz cieczy jonowej chloroglinianu 1-butylopirydyniowego [15,16].

Wrażliwość wykorzystanych chloroglinianów na kontakt z wodą i powietrzem atmosferycznym ograniczała ich zdolności aplikacyjne. Do dalszych prac niezbędne okazało się otrzymanie soli stabilnych w kontakcie z wodą. W roku 1992 Wilkes i Zaworotko [17] opisali tetrafluoroborany, azotany(V) oraz octany 1,3-dialkiloimidazoliowe. Ta pionierska praca nad wykorzystaniem otrzymanych soli przyczyniła się do zdecydowanego rozwoju chemii niskotemperaturowych cieczy jonowych.

W 1994 roku otrzymano imidazoliowe ciecze jonowe zawierające anion heksafluorofosforanowy [18]. Dwa lata później zaproponowano wykorzystanie hydrofobowego charakteru tych niskotopliwych soli w procesie ekstrakcji cieczowej. W roku 2000 zaproponowano z kolei zastosowanie ich jako związków spełniających zasady zielonej chemii [19].

Odkrycie nowych, stabilnych w kontakcie z wodą cieczy jonowych rozpoczęło szeroko zakrojone badania nad nowymi strukturami oraz ich zastosowaniem. Od tego czasu pojawiło się zupełnie nowe spojrzenie na ciecze jonowe, a rozwój zrównoważonych technologii wprowadził rozkwit wielu koncepcji i zastosowań tych związków, np. w procesie wychwytywania ditlenku węgla [20], przetwórstwie biomasy [21] i wielu innych gałęziach gospodarki.

Prawdziwe zainteresowanie cieczami jonowymi przypada dopiero na początek XXI wieku, co bardzo dobrze obrazuje wykres prezentujący liczbę publikacji na temat tej grupy związków na przestrzeni lat 1990-2017 przedstawiony na rysunku 1.

Wzrost zainteresowania tematyką cieczy jonowych w ostatnich dwóch dekadach podyktowany został ich właściwościami. Szybko zaczęły być uznawane jako alternatywa dla lotnych, łatwopalnych i często toksycznych popularnych rozpuszczalników organicznych. Możliwość projektowania cieczy jonowych, czyli doboru kationu i anionu, pozwala syntezować związki o zaplanowanych właściwościach fizykochemicznych i aplikacyjnych.



**Rysunek 1**. Liczba publikacji dotyczących cieczy jonowych (wg bazy Scopus z dnia 17.01.2018)

# 2.1.2. Podział i generacje cieczy jonowych

Podziału cieczy jonowych dokonuje się w kilku kategoriach. Najprostszej, a zarazem najważniejszej klasyfikacji, dokonuje się ze względu na budowę kationu i anionu.

Biorąc pod uwagę atom, przy którym zlokalizowany jest ładunek dodatni w kationie, możemy wyróżnić ciecze jonowe: amoniowe, sulfoniowe, fosfoniowe oraz oksoniowe przedstawione na rysunku 2 [22].



Rysunek 2. Podział ogólny cieczy jonowych

Amoniowe ciecze jonowe możemy podzielić ze względu na hybrydyzację atomu azotu na: [23,24]

a) sole o hybrydyzacji sp<sup>3</sup> (azot łączy się poprzez cztery wiązania  $\sigma$ , a struktura cząsteczki przyjmuje kształt tetraedryczny), zbudowane najczęściej z kationu tetraalkiloamoniowego, 1,1-dialkilopiperydyniowego, 1,1-dialkilopirolidyniowego czy też 4,4-dialkilomorfoliniowego:







tetraalkiloamoniowy piperydyniowy pirolidyniowy morfoliniowy

b) sole o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> (atom azotu tworzy trzy wiązania  $\sigma$  i jedno wiązanie  $\pi$ , powodując, że w okolicy ładunku dodatniego fragment cząsteczki jest płaski), których kationy mają charakter aromatyczny (imidazoliowy, 1,2,3-triazoliowy, pirydyniowy, chinoliniowy):



W zależności od wielkości kationu, ilość ładunków dodatnich może być różna i wynosi od dwóch, w przypadku cieczy "podwójnych" (ang. *geminial dicationic ionic liquids*), przez trzy w "potrójnych" cieczach jonowych (ang. *trigeminal tricationic ionic liquids*), do większej ilości w polimerowych cieczach jonowych (ang. *polymeric ionic liquids*) [25-27]. Na rysunku 3 przedstawiono przykłady kationów z kilkoma ładunkami dodatnymi.

Szczególnym przypadkiem cieczy jonowych są sole posiadające centrum chiralności [28-31]. Może się ono znajdować zarówno w kationie lub anionie, jak i w obu jonach jednocześnie. Bez względu na położenie centrum chiralności sole takie nazywa się chiralnymi cieczami jonowymi (ang. *chiral ionic liquids*).

Przeciwjonem w cieczach jonowych mogą być zarówno proste aniony nieorganiczne, jak i duże aniony organiczne. Do najczęściej spotykanych w literaturze anionów nieorganicznych należą aniony proste, takie jak: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> czy PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ponadto występują również aniony wielordzeniowe: Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>. Spośród anionów organicznych najbardziej popularne są: mrówczany, octany, chlorooctany, fluorooctany, cytryniany, mleczany, benzoesany czy salicylany [32-35].

Ciecze jonowe są szeroką grupą związków. Szacowana możliwa do uzyskania liczba kombinacji kation-anion wynosi 10<sup>18</sup>. Możliwe jest wprowadzenie do cząsteczki cieczy jonowych ugrupowań nadających jej specyficzne, narzucone w procesie projektowania, właściwości fizyczne oraz chemiczne. Związki takie należą do grupy "zadaniowo specyficznych cieczy jonowych" (ang. *task specyfic ionic liquids*) [36-37].

Ponadto, ciecze jonowe można podzielić na protonowe (ang. *protic ionic liquids*) oraz aprotonowe (ang. *aprotic ionic liquids*). Protonowe różnią się od aprotonowych występowaniem przynajmniej jednego atomu wodoru połączonego z czwartorzędowym atomem azotu [38]. Cechą charakterystyczną protonowych cieczy jonowych jest ich wysokie przewodnictwo dowiedzione

już w latach 70. XX wieku. Wartość przewodnictwa mrówczanu hydrazyniowego, odkrytego ponad 40 lat temu osiąga 50 mS/cm.



W ostatnich latach protonowe ciecze jonowe są badane po kątem zastosowania ich w elektrochemii. Wykorzystane jako nośniki protonu w elektrolitach ogniw paliwowych dały poprawę ruchliwości jonów, tym samym poprawiając wydajność pracy ogniwa, jak i jego termiczną stabilność. Otrzymane wyniki potwierdzają szerokie spektrum aplikacyjne cieczy jonowych [39,40].



Rysunek 3. Kationy cieczy amoniowych z kilkoma ładunkami dodatnimi

W 2007 roku ukazała się praca, w której usystematyzowano zgromadzony zasób wiedzy i podzielono ciecze jonowe na trzy generacje [41]. Sole organiczne pierwszej generacji

charakteryzują się projektowalnymi właściwościami fizycznymi. Poprzez odpowiednią kombinację kation-anion mamy możliwość sterowania: temperaturą topnienia, gęstością, lepkością, stabilnością termiczną, przewodnictwem, czy też hydrofobowością związku. Przykładem takiej cieczy jonowej jest bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy.



Połączenie kationu odpowiedzialnego za niską temperaturę topnienia oraz anionu, niosącego ze sobą obniżenie lepkości i hydrofobowość, doprowadziło do powstania soli łączących zarówno cechy kationu, jak i anionu.

Druga generacja powstała poprzez połączenie właściwości fizycznych z chemicznymi. W ten sposób uzyskano wpływ na takie parametry jak reaktywność chemiczna, solwatacja, okno elektrochemiczne, palność, chiralność, czy wielkość strumienia energii podczas rozkładu [3].

Interesujące okazały się ciecze jonowe posiadające w swojej strukturze wysoko energetyczne grupy funkcyjne, nazwane energetycznymi cieczami jonowymi (ang. *energetic ionic liquids*). Podczas rozkładu takiej cieczy duża ilość energii wydziela się w krótkim czasie, w wyniku czego doskonale mogą sprawdzić się jako paliwo, czy też materiały wybuchowe [42].

Trzecia, najnowsza generacja cieczy jonowych to związki, które posiadają określoną aktywność biologiczną, połączoną z wybranymi właściwościami fizycznymi oraz/lub chemicznymi. Kationy posiadają najczęściej aktywność biologiczną, głównie bakteriobójczą oraz grzybobójczą [41], natomiast aniony mogą wpływać m.in. na aktywność chwastobójczą [43], deterentną [44], przeciwzapalną, czy znieczulającą [45].

Na rysunku 4 przedstawiono generacje cieczy jonowych wraz z ich przykładami.

# 1. Generacja: ILs o unikatowych właściwościach fizycznych możliwych do zaprojektowania



# 2. Generacja:

# ILs łącząca właściwości chemiczne z wybranymi właściwościami fizycznymi

# Właściwości chemiczne kationu

# Właściwości chemiczne anionu



3. Generacja:

# ILs łącząca właściwości biologiczne z wybranymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi



Rysunek 4. Generacje cieczy jonowych wraz z przykładami

# 2.1.3. Synteza cieczy jonowych

Ciecze jonowe można otrzymać w reakcji jednoetapowej, jak i dwuetapowej. W reakcjach jednoetapowych udział biorą aminy pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe. Czynnikiem protonującym jest kwas łatwouwspólniający proton z wolną parą elektronową atomu azotu. Otrzymywane są w ten sposób protonowe, alkilo-, dialkilo- lub trialkiloamoniowe ciecze jonowe. Przeciwjonem dla kationu amoniowego są zarówno aniony organiczne, jak i nieorganiczne. Syntezę trifluorometylosulfonianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego oraz salicylanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego przedstawiono na rysunku 5:



Synteza aprotonowej cieczy jonowej



Synteza protonowej cieczy jonowej

Rysunek 5. Jednoetapowa synteza cieczy jonowych

Częściej stosowana jest metoda syntezy dwuetapowej przedstawiona na rysunku 6. W pierwszym etapie amina reaguje z czynnikiem czwartorzędującym, w wyniku czego otrzymuje się czwartorzędowe chlorki lub bromki amoniowe. Jest to typowy przykład reakcji Menschutkina. Otrzymane halogenki używane są jako prekursory cieczy jonowych. Następnie w reakcji wymiany halogenku na inny anion w roztworze lub z użyciem jonitu, czy w reakcji z kwasem Lewisa lub Brönsteda, powstaje ciecz jonowa [46].

Głównymi zanieczyszczeniami syntezowanych cieczy jonowych są sole nieorganiczne, powstałe w wyniku reakcji wymiany. W przypadku cieczy nierozpuszczalnych w wodzie można zastosować wymywanie soli wodą. Metoda ta sprawdza się najlepiej w przypadku

tetrafluoroboranów, heksafluorofosforanów i bis(trifluorometylosulfonylo)imidków, w której hydrofobową ciecz otrzymuje się przez rozdzielenie faz, przemycie wodą i końcowe osuszenie produktu pod próżnią.



Rysunek 6. Dwuetapowa synteza cieczy jonowych

Ciecze rozpuszczalne w wodzie, zawierające aniony np. CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, można oczyszczać przez wymywanie rozpuszczalnikami organicznymi (bezwodny aceton, bezwodny acetonitryl, chloroform, dichlorometan czy octan etylu). W tym przypadku nieorganiczna sól wypada z roztworu. Po jej oddzieleniu oddestylowuje się rozpuszczalnik organiczny, a produkt suszy się w warunkach obniżonego ciśnienia w temperaturze 60-80 °C [47].

Obecność wody stanowi istotny problem, a jej zawartość w cieczach jonowych zależy od ich struktury oraz metody suszenia i waha się przedziale od 50 do 400 ppm [48]. Woda powstaje w reakcji chemicznej lub też pochodzi z wilgoci zawartej w powietrzu. Jej absorpcja wynika z higroskopijnego charakteru cieczy jonowych. Okazuje się, że hydrofobowe ciecze jonowe absorbują wodę do wielkości rzędu ppm. Woda dodatkowo zatrzymywana jest w ich strukturze w wyniku powstawania wiązań wodorowych między cząsteczkami wody, a parą jonową [49]. Obecności wody w cieczach jonowych jest istotnym problemem, zwłaszcza, gdy planuje się użycie ich jako elektrolitów lub rozpuszczalników reakcji wrażliwych na wodę. Całkowite usunięcie wody jest niezwykle trudne i wymaga wykorzystania wielu złożonych zabiegów. Wysuszone ciecze jonowe należy przechowywać nad  $P_4O_{10}$ .

Jedną z metod otrzymywania cieczy jonowych jest synteza polegająca na bezpośrednim kontakcie dwóch ciał stałych: prekursora oraz soli nieorganicznej. Działając na stały, bezwodny czwartorzędowy chlorek amoniowy chlorkiem glinu otrzymuje się ciecz jonową o kationie amoniowym oraz anionie chloroglinianowym, którego budowa zależy od stosunku molowego substratów. Są to ciecze jonowe o wysokiej lepkości, wrażliwe na kontakt z wodą.

Wychodząc z ilości stechiometrycznych, otrzymuje się ciecz jonową: tetrachloroglinian tetraalkiloamoniowy.



Wprowadzając natomiast dodatkową cząsteczkę soli nieorganicznej, następuje wbudowanie jej w anion, w wyniku czego powstaje nowy związek: heptachlorodiglinian tetraalkiloamoniowy.



Natomiast wprowadzając trzy cząsteczkami chlorku glinu otrzymuje się ciecz, której anion zbudowany jest z trzech atomów glinu oraz dziesięciu atomów chloru.



W pierwszym etapie produkt ma odczyn obojętny, natomiast wbudowywanie kolejnych anionów chloroglinianowych powoduje obniżanie pH otrzymanych cieczy jonowych.

W ten sposób otrzymuje się również i inne ciecze jonowe z anionami nieorganicznymi. W literaturze znajdziemy opisy syntez chloroboranów [50], chloromiedzianów(I) [51], chloromiedzianów(II) [52], chlorocynianów(II), germanianów(II) [53], chloroindanów(III) [54], chloroniobianów [55] oraz chlorożelazianów(III) alkilowych [56].

Otrzymywanie cieczy jonowych w bezpośrednich reakcjach ciał stałych prowadzi się w moździerzach lub młynach kulowych. Podczas mieszania wydziela się dużo ciepła, stałe substraty przechodzą w stan ciekły, a po ochłodzeniu nie ulegają krystalizacji.

# 2.1.4. Właściwości fizykochemiczne

Ciecze jonowe to grupa związków chemicznych charakteryzująca się różnorodnymi właściwościami fizykochemicznymi. Od rodzaju jonów zależy jej postać, gęstość, lepkość, polarność oraz lipofilowość.

Ciecze jonowe posiadają ogólne cechy:

- występowanie w stanie ciekłym w szerokim zakresie temperatur,
- wysoką stabilność termiczną,
- wysoką polarność,
- bardzo niską prężność par,
- szerokie okno elektrochemiczne,
- dobre przewodnictwo elektryczne,

• zdolność do rozpuszczania związków nieorganicznych, organicznych, a także niektórych polimerów.

Z definicji temperatura topnienia cieczy jonowych nie przekracza 100 °C. Istotny wpływ na nią ma budowa i rodzaj jonów. Wykazano, że spadek symetrii kationu powoduje obniżenie temperatury topnienia [3,57]. Wydłużanie podstawników alkilowych przy czwartorzędowym atomie azotu lub fosforu wpływa na stan skupienia. Ponadto ciecze jonowe charakteryzują się tendencją do tworzenia stanów szklistych.

Kolejną cechą charakterystyczną omawianej grupy związków jest wysoka stabilność termiczna sięgająca nawet 400 °C. Zaobserwowano, że ciecze jonowe zawierające aniony o słabszej nukleofilowości, są bardziej stabilne. Wzrost stabilności termicznej zaobserwowano dla szeregu 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych cieczy jonowych w kolejności wymienionych anionów [58]:

# $[Cl] < [BF_4] < [PF_6] < [(CF_3SO_2)_2N]$

Nie zaobserwowano znaczącego wpływu długości łańcucha alkilowego w kationie amoniowym na stabilność termiczną cieczy jonowych. Ciecze fosfoniowe uważane są za najbardziej stabilne termicznie [59].

Polarność cieczy jonowej jest zbliżona do krótkołańcuchowych alkoholi lub innych polarnych rozpuszczalników aprotonowych (np. DMSO). Na polarność cieczy jonowej możemy wpływać poprzez odpowiedni dobór jonów [3]. Zależność polarności od rodzaju jonów potwierdza się w przypadku wymiany anionu chlorkowego na anion mrówczanowy, octanowy czy azotanowy(V) przy zachowaniu dobrej rozpuszczalności w wodzie.

Anion tetrafluoroboranowy, czy bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy powoduje nierozpuszczalność cieczy jonowej w wodzie. Podczas syntezy sole tych anionów wypadają z wody w postaci oddzielnej fazy. Zjawisko to jest wykorzystywane do izolowania produktów z mieszaniny poreakcyjnej. Ponadto, długość podstawnika alkilowego przyłączonego do czwartorzędowego atomu azotu lub fosforu, decyduje o rozpuszczalności w wodzie. Sterując jego

długością, możemy wpływać na powinowactwo cieczy do fazy wodnej lub organicznej, co pozwala zaprojektować sposób oczyszczania syntezowanej cieczy [47].

Ze względu na budowę jonową ILs charakteryzują się praktycznie niemierzalną prężnością par, co oznacza, że w temperaturze pokojowej są nielotne w przeciwieństwie do popularnych rozpuszczalników organicznych.

Pierwsze doniesienie literaturowe o możliwości destylacji tych związków ukazało się w 2006 roku [60]. Wykorzystano w tym celu aparaturę Kugelrohra. Warunki były ekstremalne: temperatura 200-300 °C, ciśnienie 600-700 Pa, a szybkość destylacji bardzo mała 0,024-1,120 g/godz.. Destylacja, jako najskuteczniejsza metoda oczyszczania organicznych rozpuszczalników w przypadku cieczy jonowych, nie ma ekonomicznego uzasadnienia.

Ciecze jonowe w temperaturze pokojowej mogą być ciałami stałymi lub cieczami o zróżnicowanej lepkości. Literaturowe wartości lepkości cieczy jonowych, w temperaturze pokojowej wahają się w przedziale od 10 do ponad 1000 mPa·s i przekraczają najczęściej wartości lepkości powszechnie stosowanych rozpuszczalników molekularnych. Na ich lepkość wpływa budowa i wielkość kationu. Decydujący wpływ ma jednak rodzaj anionu, aczkolwiek nie udało się skorelować zależności pomiędzy wartością lepkości, a wielkością anionu [23,61].

Decydujący wpływ na lepkość ma również temperatura. Zależność ta przybiera najczęściej postać paraboli. Na rysunku 7 zaprezentowano wpływ anionu i temperatury na wartości lepkości dla morfoliniowej cieczy jonowej [62]. Wyznaczone lepkości w temperaturze 25 °C mieściły się w przedziale od 0,33 do 80,51 Pa·s i malały w następującym szeregu:

salicylan [Sal] > maleinian [Mal] > wodorosiarczan(VI) [HSO<sub>4</sub>] > octan [Ac]

> 2-etylobutanian [2-C2Bu] > heksanian [Hex] > mleczan [Lac] > oktanian [Oct].



Rysunek 7. Lepkość cieczy jonowych z kationem 4-benzylo-4-metylomorfoliniowym [BMorf]

Lepkość cieczy jonowych wyznacza się dla próbek o wysokiej czystości. Potwierdzono istotny wpływ zanieczyszczeń, takich jak nieprzereagowane substraty, sole nieorganiczne, woda oraz rozpuszczalniki organiczne [49].

Gęstość cieczy jonowych jest zróżnicowana i mieści się w zakresie od 0,8 do 2,5 g·cm<sup>-3</sup>. Jej wartość zależy w równej mierze od struktury kationu, jak i anionu [2, 3,22]. Największa grupa cieczy jonowych to związki wykazujące gęstość wyższą niż woda.

Wzrost temperatury powoduje najczęściej liniowy spadek gęstości. Wydłużanie podstawnika alkilowego, a co za tym idzie zwiększanie masy molowej kationu, powoduje spadek wartości gęstości. Z kolei wzrost masy anionu powoduje zdecydowany wzrost gęstości [48,63-64]. Różnice gęstości między prekursorem, a cieczami jonowymi z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym zebrano w tabeli 1 [48].

Anion	Masa molowa (g∙mol⁻¹)	Gęstość (g·cm <sup>-3</sup> )
Chlorkowy	35,5	1,08
Dicyjanoimidkowy	66,0	1,06
Metylotrifluoroboranowy	82,8	1,15
Trifluorooctanowy	113,0	1,28
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy [TFSI]	280,2	1,52

 Tabela 1. Gęstość cieczy jonowych z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym

Ujęte w tabeli zestawienie obrazuje jak duży jest wpływ rozmiaru anionu na gęstość. Różnica gęstości pomiędzy prekursorem (chlorkiem), a cieczą z TFSI wynosi 40%.

# 2.1.5. Zastosowanie cieczy jonowych

Historia cieczy jonowych wiąże się bezpośrednio z poszukiwaniem ich zastosowania. Początkowo ciecze jonowe syntezowano w celu ich zastosowania jako elektrolity w bateriach ze względu na ciekły stan oraz wysokie przewodnictwo elektryczne, mieszczące się w zakresie od 0,1 do prawie 20 mS. Ponadto, ciecze jonowe charakteryzują się wysoką stabilnością elektrochemiczną, co pozwala na zastosowanie w urządzeniach wysokoenergetycznych, takich jak baterie litowo-jonowe. Kluczowymi cechami cieczy jonowych są niepalność oraz niska prężność par, sprzyjające bezpieczeństwu oraz stabilności pracy ogniw. Do badań elektrochemicznych najczęściej używa się amoniowych i fosfoniowych cieczy jonowych. Niska lepkość i stabilność katodowa pozwala również wybrać kationy pirolidyniowe i piperydiniowe [65]. Jako przeciwjony stosowane są głównie aniony bistrifluorosulfonyloimidkowy i tertafluoroboranowy [66].

Rosnące potrzeby gromadzenia dużych ilości energii spowodowane okresowym dostępem do odnawialnych źródeł energii, sprzyjają rozwojowi elektrolitów, w tym elektrolitów na bazie cieczy jonowych. Wysoka gęstość magazynowanej energii nie jest tak istotna, jak bezpieczeństwo, solidność, żywotność oraz zdolność do pracy w podwyższonych temperaturach, co daje szanse na użycie cieczy jonowych. Przykładem takiego zastosowania są układy ogniw fotowoltaicznych wymagające wysokiej stabilności temperaturowej. Praktyczne zastosowanie ogranicza jedynie nadal wysoka cena cieczy jonowych [67].

Ogniwa paliwowe to układy, w których kluczowym elementem jest membrana przepuszczająca jony, a nieprzepuszczalna dla prądu elektrycznego. Do budowy membrany wykorzystano polimer zawierający protonową, imidazoliową ciecz jonową [68]. Bardzo skuteczne okazało się zastosowanie azotanu(V) etyloamoniowego jako składnika membrany w ogniwie paliwowym. Skonstruowane ogniwo było odporne na kontakt z wodą przy zachowaniu wysokiego przewodnictwa. Badania te wskazują na duże możliwości zastosowania cieczy jonowych w technologii otrzymywania ogniw paliwowych.

Ogniwa solarne, przedstawione na rysunku 8, uczulane barwnikiem należą do typu ogniw cienkowarstwowych, w których główną rolę odgrywa barwnik. Ogniwa tego typu są tańsze w wytworzeniu niż tradycyjne półprzewodnikowe ogniwa fotowoltaiczne. Są również lżejsze, odporne mechanicznie oraz mają lepsze parametry przy niższym natężeniu światła. Ciecze jonowe wykazują potencjał, jako elektrolity umożliwiające długą pracę takiego ogniwa ze względu na dużą stabilność termiczną. Poza stabilnością termiczną istotna jest niska lepkość umożliwiająca efektywną dyfuzję jonów. Najkorzystniej wypadają układy zawierające parę redoks I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> i ciecz jonową [emim][B(CN)<sub>4</sub>] [69], które uzyskują dobrą stabilność i wydajność na poziomie 8,2%.

Za pomocą cieczy jonowych łatwiej otrzymać ogniwa o wyższej elastyczności mechanicznej. Ze względu na brak parowania cieczy elektrolit nie będzie uciekał z układu, co zapewni dłuższą stabilność ogniwa.

Kondensatory elektrochemiczne (superkondensatory) to urządzenia służące do magazynowania energii elektrycznej zdolne do oddania dużej ilości energii w krótkim czasie. Kondensatory elektrochemiczne są powszechnie stosowane w komunikacji jako urządzenia wspomagające rozruch lub magazynujące energię hamowania. Od ponad dekady ciecze jonowe bada się, stosując je w superkondensatorach [70]. Początkowo ciecze jonowe stosowano jako elektrolity katalizatorów podwójnej warstwy elektrycznej w postaci roztworów organicznych. Uzyskano wysokie wartości przewodnictwa, jednak napięcie ogniwa było ograniczone poprzez okno elektrolityczne rozpuszczalnika. W większości przypadków elektrolity wodne nie mogą przekroczyć napięcia 1 V z powodu zachodzącej elektrolizy wody, natomiast elektrolity bezwodne

osiągały wartości napięcia do 3 V dla acetonitrylu. W układzie z węglem aktywnym i pyrolidyniową cieczą jonową udało się uzyskać napięcie do 3,5 V przy dużej stabilności i gęstości energii [71].



**Rysunek 8**. Schemat ogniwa solarnego

Ciecze jonowe zwiększają pojemność kondensatora poprzez zjawiska pseudopojemnościowe. Efekt ten występuje zwłaszcza przy protonowych cieczach jonowych. Zaobserwowano wzrost pojemności kondensatorów do ponad 120 F/g w układzie z elektrodą węglową w temperaturze otoczenia [72]. Również stosowanie mieszanin eutektycznych cieczy jonowych sprzyja zwiększeniu pojemności oraz obniżeniu lepkości i temperatury krystalizacji. [73] Zastosowanie materiałów elektrodowych, takich jak nanorurki, czy grafen może znacznie polepszyć parametry kondensatorów z cieczami jonowymi [74].

Przewodnictwo cieczy jonowych może rozwiązać problem magazynowania energii elektrycznej na potrzeby komunikacji przyszłości z wykorzystaniem pojazdów elektrycznych. Wysoka wydajność i długi czas pracy może zniwelować aspekt wysokiej ceny ILs i wprowadzić tą grupę do zastosowania na szeroką skalę.

Zastosowanie cieczy jonowych w absorpcji ditlenku węgla budzi zainteresowanie zarówno ośrodków badawczych, jak i przemysłowych. Wiązanie ditlenku węgla wydzielającego się w procesach spalania paliw kopalnych pozwoli wykorzystać go w procesach przemysłowych. Ciecze jonowe mogą chemicznie wiązać cząsteczki CO<sub>2</sub> za pomocą grup aminowych, tworząc karbaminiany [75]. Absorpcja dokonuje się już przy niskich wartościach ciśnienia, co jest bardzo korzystne dla oczyszczania spalin przemysłowych [76]. Ciecze jonowe jako absorbenty CO<sub>2</sub> muszą spełnić szereg warunków związanych z miejscem ich wykorzystania. Temperatura gazów

odlotowych w przedziale od 70 do 120 °C determinuje warunki absorpcji. Desorpcja gazu powinna zachodzić w łagodnych warunkach z wysoką wydajnością.

Rozwój zadaniowo-specyficznych cieczy jonowych (ang. TSIL – *task-specific ionic liquids*) przyczynił się do zwiększenia ich potencjału aplikacyjnego. W tego typu cieczach jeden z jonów posiada zaplanowane właściwości, które determinują ich wykorzystanie. Przegląd TSIL zaprezentowano na rysunku 9 [23]. TSILs mogą być projektowane pod konkretne zastosowanie poprzez odpowiedni dobór aktywnego jonu. Jest to znakomity przykład przewagi cieczy jonowych nad standardowym podejściem syntetycznym.



Rysunek 9. Zadaniowo-specyficzne ciecze jonowe

Pierwsze badania nad wykorzystaniem cieczy jonowych w katalizie reakcji Baeyera-Viligera obejmowały wykorzystanie zadaniowo specyficznych kwasowych cieczy jonowych, takich jak wodorosiarczan 1-butylo-3-metyloamidazoliowy [77]. W tym przypadku ciecze jonowe umieszczono na porowatym krzemianie w celu zwiększenia powierzchni kontaktu. Obecność [bmim][HSO<sub>4</sub>] w reakcji katalitycznej pozwoliło na zmniejszenie ilości utleniacza przy zachowaniu wydajności reakcji. Zastosowanie cieczy jonowej na nośniku okazało się korzystne ze względu na proces wydzielenia jej z mieszaniny reakcyjnej i ponowne wykorzystanie [78].

Ilość możliwych kombinacji kation/anion pozwala sądzić, że dla każdego zastosowania istnieje pewna grupa cieczy jonowych o korzystnych właściwościach. Wybór jonów do syntezy pozwala nie tylko zmieniać właściwości fizyczne, ale również w przypadku rozpuszczalników wpływać na termodynamikę i kinetykę reakcji. Optymalizując rozpuszczalnik, można kontrolować i poprawiać efektywność reakcji. W uproszczeniu, anion kontroluje właściwości chemiczne, a kation poprawia właściwości fizyczne, takie jak rozpuszczalność, gęstość, czy

lepkość. Przykładem stosowania cieczy jonowych jako zamienników tradycyjnie używanych rozpuszczalników jest wykorzystanie imidazoliowej cieczy jonowej [bmim][NTf<sub>2</sub>], które pozwoliło na ograniczenie użycia toksycznego dichlorometanu [79,80].

W większości przypadków katalityczne ciecze jonowe okazują się być efektywnymi, przyjaznymi dla otoczenia rozpuszczalnikami czystych reakcji chemicznych. Jako takie mogą zastępować stosowane powszechnie lotne rozpuszczalniki organiczne zarówno w laboratorium, jak i w przemyśle. Niektóre ciecze jonowe, poza rozpuszczaniem reagentów, mogą brać udział w tworzeniu układów katalitycznych. Poza obserwowanym wzrostem wydajności i selektywności najważniejszą zaletą jest możliwość "immobilizowania" katalizatora, który w wielu przypadkach tworzy z cieczą jonową homogenną fazę. W ten sposób można wykorzystać zalety katalizy homo-i heterogennej [81].

Dodatkową zaletą stosowania cieczy jonowych w reakcjach chemicznych jest możliwość otrzymania cieczy pod określoną metodę separacji. Zdolność do wydzielenia układu katalitycznego z mieszaniny poreakcyjnej pozwala na ponowne jego wykorzystanie, co znacząco obniża koszty prowadzenia procesu [82].

Protonowe ciecze jonowe znalazły potencjalne zastosowanie, jako rozpuszczalniki organiczne pełniące funkcję fazy ruchomej w chromatografii. Do rozdziału białek zastosowano mrówczan izopropyloamoniowy (IPAF) i metyloamoniowy. Obie użyte ciecze jonowe pozwoliły na zachowanie niezmienionej struktury białek. Mrówczan izopropyloamoniowy jest relatywnie tani i stabilny jako organiczna faza ruchoma. Zaletą mrówczanu metyloamoniowego jest niska lepkość na poziomie 9 mPa·s i wysoka polarność. Ze względu na stabilność może być stosowany niezależnie od ilości wody występującej w próbce [83].

Ekstrakcja cieczowo-cieczowa to obszar, w którym intensywnie prowadzi się badania nad zastosowaniem aprotonowych cieczy jonowych [84]. Ciecze aprotonowe stosowane są do przygotowywania ekstraktów roślinnych [85], przeprowadzania ekstrakcji tłuszczów z biomasy w procesie otrzymywania biopaliw [86], odsiarczania oleju napędowego i olejów mineralnych [87], ekstrakcji metali ziem rzadkich [88] oraz w procesie mikroektrakcji [89].

Pionierem badań nad zastosowaniem cieczy jonowych jako rozpuszczalników celulozy jest profesor Robin Rogers. Opublikowana w 2002 roku praca [21] wykazała na przykładzie cieczy z kationem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym związek między budową anionu oraz zdolnością do rozpuszczania celulozy. Najlepsze rezultaty osiągnął anion chlorkowy, rozpuszczając do 15% wagowych celulozy w cieczy jonowej. Wyzwaniem przy stosowaniu cieczy z anionem halogenkowym była ich wysoka lepkość, co przełożyło się na rozwój badań nad wykorzystaniem mrówczanów, octanów i fosforanów jako anionów obniżających lepkość cieczy jonowych.

Mechanizm rozpuszczania celulozy w cieczach jonowych nie został jednoznacznie wyjaśniony. Wiadomo natomiast, że zarówno kation, jak i anion wpływają na ilość rozpuszczanego biopolimeru. Najistotniejszą właściwością jest zdolność jonów do tworzenia

wiązań wodorowych. Dzięki temu mogą one dostawać się pomiędzy łańcuchy polimerowe i powodować rozpuszczenie celulozy. Problemem podczas rozpuszczania celulozy jest wzrastająca lepkość mieszaniny. Każda kolejna porcja powoduje coraz większe trudności przy mieszaniu. Obecnie komercyjnie dostępny octan 1-etylo-3-metyloamoniowy pozwala uzyskać wysoką rozpuszczalność celulozy przy jednoczesnej niskiej lepkości. Zastosowanie cieczy jonowych może wyeliminować użycie toksycznych, łatwopalnych i korozyjnych rozpuszczalników.

Ciecze jonowe są skuteczne także podczas wstępnej obróbki lignocelulozy. Rozpuszczają i usuwają ligninę, rozbijając krystaliczną strukturę celulozy i zwiększają dostępną powierzchnię dla działania enzymów [90]. Ciecze jonowe wykazują również zdolność do katalizowania reakcji transestryfikacji i hydrolizy. Problemem pozostaje odzysk cieczy jonowych i ich zawracanie w procesie technologicznym [91].

Zdolność cieczy jonowych do rozpuszczania związków chemicznych pozwala na wykorzystanie ich jako medium reakcji chemicznych [92]. Koncepcja ta jest spójna z zasadami zrównoważonego rozwoju, co w przyszłości może okazać się kluczowym argumentem na korzyść zastosowania cieczy jonowych jako **zielonych rozpuszczalników** [93]. W tabeli 2 zestawiono różnice pomiędzy cieczami jonowymi i klasycznymi rozpuszczalnikami.

Właściwość	Ciecze jonowe	Klasyczne rozpuszczalniki
Dostępna ilość	> 1000 000	< 1000
Stosowalność	Wielofunkcyjne	Jednofunkcyjne
Aktywność katalityczna	Powszechna, możliwa do kontrolowania	Rzadka
Chiralność	Dostępna, możliwa do kontrolowania	Rzadka
Lotność Praktycznie niemierzalna w warunkach normalnych		Często wysoka
Palność	Zwykle niepalne	Zwykle łatwopalne
Zdolności solwatacyjne	Silne	Zwykle słabe
Projektowalność	Praktycznie nieograniczona	Ograniczona dostępnymi rozpuszczalnikami
Koszt	Koszt Wysoki (tendencja spadkowa)	
Recykling Ważny z powodów ekonomicznych		Ważny od strony ochrony środowiska

Tabela 2. Porównanie cieczy jonowych i klasycznych rozpuszczalników

Można wymienić wiele przykładów przedstawiających przemysłowe zastosowanie cieczy jonowych. Najbardziej udanym, biorąc pod uwagę korzyści płynące z jego wprowadzenia, jest proces BASIL<sup>™</sup> (ang. *Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids*), czyli proces otrzymywania alkoksyfenylofosfin. Stosowany 1-metyloimidazol pełni funkcję katalizatora oraz

czynnika wiążącego powstający chlorowodór. Początkowo w tym celu stosowano trimetyloaminę, jednak powstający chlorowodorek trimetyloamoniowy tworzył z produktem głównym gęstą zawiesinę trudną do rozdzielenia. Natomiast chlorek 1-metyloimidazoliowy tworzy odrębna fazę ułatwiając procesy separacji i może zostać zawrócony do procesu. Proces BASIL został przedstawiony na rysunku 10. Zastosowanie nowej technologii pozwoliło na zwiększenie wydajności procesu oraz zmniejszenie objętości reaktorów. [94]



Rysunek 10. Proces BASIL

Kolejnym przykładem jest proces Difasol, w którym zastosowanie chloroglinianu 1butylo-3-metyloimidazoliowego pozwala na zawracanie katalizatorów do procesu bez utraty reaktywności. Ciecze jonowe stabilizują katalizatory w procesie wyodrębniania produktu i tworzą z nimi drugą fazę łatwą do oddzielenia od produktów reakcji [95].

Imidazoliowe ciecze jonowe zastosowano z powodzeniem jako środki utrwalające tkanki w diagnostyce histopatologicznej. Kation 1-alkilo-3-alkoksymetyloimidazoliowy, jako zamiennik dotychczas stosowanego roztworu buforowanej formaliny pozwolił na uzyskanie preparatów o nieobkurczonej strukturze oraz intensywnej barwie i wyraźnym obrazie mikroskopowym tkanek, co zostało uwidocznione na rysunku 11 [96,97].



**Rysunek 11**. Porównanie zdjęć mikroskopowych tkanek balsamowanych w 10% roztworze formaliny (A) i tetrafuoroboranie 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym (B)

Wprowadzenie aktywnego składnika leku do cząsteczki cieczy jonowej zostało zaproponowane w 2007 roku [41]. Forma cieczy jonowej przyczyniła się do spowolnienia uwalniania składnika aktywnego z substancji. Z kolei w 2010 roku opisano połączenie anionów salicylanowego i acetylosalicylowego z kationami o działaniu przeciwbakteryjnym, przeciwbólowym, czy znieczulającym [45]. Wykorzystano możliwość projektowania rozpuszczalności cieczy jonowych zawierających lidokainę i przeanalizowano wpływ postaci jonowej na aktywność znieczulającą. Określono, w jaki sposób przeciwjon wpływa na szybkość wnikania lidokainy [41]. Jest to kolejny przykład tego, jak perspektywiczną grupą związków są ciecze jonowe.

Prowadzone są również badania nad wykorzystaniem cieczy jonowych w terapii nowotworowej. Dotychczasowe wyniki aktywności wobec komórek raka płuc, piersi, nerek oraz komórkach białaczki i czerniaka są obiecujące i pokazują, że związki te odznaczają się wysokim potencjałem w zwalczaniu nowotworów [98].

Alan Roy Katritzky [99] zaproponował nową generację ILs energetyczne ciecze jonowe. Są to ciecze zawierające w swej budowie anion azolanowy, np. 3,5-dinitro-1,2,4-triazolowy. Ze względu na obecność dużej ilości atomów azotu, również w postaci grup nitrowych, związki te uwalniają duże porcje energii i mogą znaleźć zastosowanie jako wysokoenergetyczne dodatki do paliw płynnych.

Część amoniowych cieczy jonowych wykazuje właściwości antyelektrostatyczne [100], dlatego mogą być zastosowane zarówno jako antyelektrostatyki zewnętrzne, jak i wewnętrzne. Właściwości antyelektrostatyczne cieczy jonowych mogą być wykorzystane przy impregnacji drewna. Samo drewno nie posiada właściwości antyelektrostatycznych, natomiast zaimpregnowanie cieczami jonowymi pozwala na obniżenie oporności i wzrost przewodnictwa elektrycznego [101].

Obecnie popularnym kierunkiem zastosowania cieczy jonowych stała się biotechnologia. Najczęściej stosowanymi są ciecze składające się z dużego kationu i małego anionu, ponieważ niesymetryczna budowa sprzyja niskiej prężności par. Pionierskie prace [102,103] wykazały, że biokataliza zachodzi nie tylko w rozpuszczalnikach organicznych i płynach nadkrytycznych, ale również w cieczach jonowych. Od tego momentu ciecze jonowe w biotechnologii wykorzystuje się w postaci czystej, w formie roztworów lub układów dwufazowych, również z wykorzystaniem nadkrytycznego CO<sub>2</sub>. Zaletą stosowania omawianych układów jest zwiększona stabilność enzymów w obecności cieczy jonowych w porównaniu do tradycyjnych mediów, tj. wody, czy rozpuszczalników organicznych. W biotechnologii główne reakcje prowadzone z użyciem cieczy jonowych to: estryfikacja i transestryfikacja [104], arylowanie [105], hydroliza [106-107],

alkoholiza [108] oraz chemiczny rozdział racematów [109], czy też solwoliza [110]. W reakcjach enzymatycznych najczęstszym katalizatorem są lipazy, szczególnie lipaza B *Candida antarctica* [111-112], która jest wykorzystywana głównie do reakcji transestryfikacji i kinetycznego rozdziału racematów. Pozostałe enzymy to: proteazy np. stosowana w syntezie Z - aspartamu:  $\alpha$ -chymotrypsyna,  $\beta$ -galaktozydaza, a także oksydoreduktazy i dehydrogenaza mrówkowa [113-115].

Pierwszy raz cieczy jonowych, jako deterentów użyto, w 2006, kiedy to zastosowano słodkie ciecze jonowe – acesulfamiany alkoksymetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowe. Wysoka aktywność wobec larw skórka zbożowego i chrząszcza trojszyka ulca przyczyniła się do zainteresowania tym kierunkiem aplikacji [116-119].

# 2.2. Herbicydy

# 2.2.1. Chemiczna ochrona roślin

Jednym z głównych problemów w uprawie roślin jest zjawisko zachwaszczenia. Chwasty, czyli wszystkie niepożądane rośliny, konkurują z rośliną uprawną o składniki pokarmowe z gleby, wodę oraz światło słoneczne. Przyczyniają się przez to do zmniejszenia plonów pod względem ilościowym i jakościowym. Chwasty utrudniają również zbieranie plonów i zanieczyszczają uzyskane zbiory [120].

Obecnie znanych jest wiele metod zwalczania zachwaszczenia. Wyróżnić można metody fizyczne polegające na wypalaniu zachwaszczonych pól w okresie przerw w uprawie. Metody mechaniczne dawniej szeroko stosowane, polegające na ręcznym usuwaniu chwastów, wymagały dużego nakładu czasu i siły ludzkiej. Mechanizacja rolnictwa spowodowała wprowadzenie wielu narzędzi usuwających chwasty. Obecnie jednak większość ochrony prowadzi się z wykorzystaniem środków chemicznych, czyli herbicydów.

Herbicydy (łac. *herba* - trawa, *caedo* - zabijać) to rodzaj pestycydów posiadających aktywność chwastobójczą. Jest to bardzo szeroka grupa związków chemicznych, której klasyfikację zamieszczono w tabeli 3 [120,121].

Chemiczne zwalczanie chwastów daje zdecydowanie wyższą skuteczność w porównaniu z innymi znanymi sposobami. Powoduje zwiększenie ilości oraz poprawia jakość zbieranych plonów. Użycie środków chwastobójczych w odpowiedni sposób pozwala na ograniczenie negatywnego wpływu chwastów na rośliny uprawne już w początkowej fazie istnienia plantacji oraz zapobiega zjawisku zachwaszczenia wtórnego. Ilość chwastów w kolejnych sezonach jest ograniczana poprzez zmnijeszenie ilości nasion chwastów zalegających w glebie.

Wykorzystanie środków chemicznych jest również mniej energochłonne i pozwala otrzymać plon niezanieczyszczony nasionami innych roślin. Stosowanie herbicydów pozwala na prowadzenie odchwaszczania szybko i jednocześnie na dużej powierzchni. Prawidłowo przeprowadzany zabieg może zostać wykonany precyzyjnie i bezpiecznie, minimalizując negatywne zjawiska. Dodatkowo chemiczna ochrona roślin pozwala na prowadzenie uprawy bezorkowej, która charakteryzuje się zmniejszeniem strat wody [122].

Podstawową wadą chemicznego zwalczania chwastów jest toksyczność stosowanych herbicydów. Pod względem toksyczności dla ludzi środki ochrony roślin dzielą się na substancje bardzo toksyczne, toksyczne, szkodliwe oraz pozostałe. Również dopuszczone do stosowania środki komercyjne oddziaływują na ludzkie zdrowie, dlatego niezwykle ważne jest przestrzeganie instrukcji stosowania, aby ograniczyć negatywne oddziaływanie na środowisko. Obecnie prawo rejestracyjne wymaga od nowych środków niskich poziomów toksyczności. Wymagany jest także krótki okres ich zalegania w glebie. Wykorzystywanie preparatów o długim okresie zalegania utrudnia prowadzenie upraw, ograniczając możliwości zasiewowe. Do wad herbicydów należy także ich potencjalna możliwość przedostawania się do wód gruntowych. Ryzyko takie pojawia się w przypadku stosowania herbicydów, które cechują się dużą mobilnością w glebie oraz długim okresem zalegania [123].

Skutkiem długotrwałego stosowania środków zwalczających jeden rodzaj chwastów może być zjawisko kompensacji. Polega ono na rozwoju chwastów niewrażliwych na daną grupę herbicydów. Stosowanie herbicydów działających selektywnie na chwasty dwuliścienne może powodować ekspansję chwastów jednoliściennych [121].

Oprócz wystąpienia zjawiska kompensacji groźne jest również zjawisko nabywania odporności na stosowane herbicydy. Zjawisko to ma miejsce, gdy w wyniku stosowania herbicydów w populacji chwastów pojawiają się osobniki odporne, zapoczątkowując tym samym linię biotypów odpornych, które zachwaszczają pola uprawne pomimo chemicznej ochrony. Zjawisko to powodują: długotrwałe stosowanie herbicydów o takim samym mechanizmie działania, stosowanie herbicydów długo zalegających w glebie, uprawa roślin w monokulturze, bezorkowy system uprawy oraz zwalczanie chwastów wyłącznie herbicydami [121].

Kryterium	Rodzaj	Charaktarystyka
klasyfikacji	herbicydów	Charakterystyka
	Przedsiewne	Stosowane przed siewem rośliny uprawnej
Tormin	Przedwschodowa	Stosowane po siewie rośliny uprawnej, lecz przed jej
stosowania	Przedwschodowe	wschodami
stosowalila	Dorrochodorro	Oprysk środkami z tej grupy prowadzimy po wzejściu
	rowschodowe	gatunku uprawnego
Spacéh	Dolistne	Pobierane przez liście chwastów, stosowane po ich
Sposod		wschodach
stosowania	Doglebowe	Pobierane przez korzenie chwastów i pęczniejące nasiona
chwesty	Dolistno-	Mogą być pobierane przez korzenie, pęczniejące nasiona
cliwasty	doglebowe	i liście chwastów
	Salaktuuma	Eliminują określone gatunki chwastów, a zarazem są
Salakturumaáá	Selektywile	bezpieczne dla niektórych roślin uprawnych
Selektywnose	Ni a a la latana a	Zastosowane w odpowiedniej dawce niszczą wszystkie
	INTESCIENCYWITE	gatunki roślin
	Systemiczne	Pobrane przez roślinę przemieszczają się i mogą działać
Przemieszczaniew	(układowe)	w miejscach odległych
roślinie	Vontalitorius	Niszczą jedynie części roślin bezpośrednio wystawione
	Komaktowe	na działanie substancji
	Auksyny	Naśladują w działaniu auksyny i powodują
	herbicydowe	niekontrolowany rozrost podatnych części rośliny
Machanizm	Inhibitory mitozy	Zatrzymują pączkowanie roślin
działania	Inhibitory	Blokują reakcje fotosyntezy, co prowadzi do uszkodzenia
uziaiailia	fotosyntezy	komórek
	Inhibicja syntezy	Hamują syntezę aminokwasów niezbędnych do tworzenia
	aminokwasów	białek
	Krótko zalegające	Okres połowicznego rozkładu DT <sub>50</sub> < 30 dni
Okres zalegania w glebie	O średnim okresie zalegania	Okres połowicznego rozkładu $DT_{50} = 30 - 100$ dni
	Długo zalegające	Okres połowicznego rozkładu DT <sub>50</sub> > 100 dni

# Tabela 3. Klasyfikacja herbicydów

Nabieranie odporności przez chwasty zachodzi w skutek wykształcenia mechanizmu obrony wobec stosowanych związków np. poprzez zmianą struktury białka lub enzymu wrażliwego na działanie substancji aktywnej lub ograniczenie ilości przenikającego herbicydu do miejsca jego działania. Jedną z możliwości jest również zwiększona metaboliczna detoksykacja herbicydu, dająca efekt w postaci przemieszczenia do miejsca działania niewystarczającej ilości substancji aktywnej. Możliwe jest wystąpienie także zjawiska odporności wielokrotnej, przejawiająca się więcej niż jednym mechanizmem odporności w pojedynczej roślinie lub populacji chwastów.

Zjawisko nabywania odporności można powstrzymywać, stosując rotację upraw oraz stosowanych herbicydów o różnym mechanizmie działania i o krótkim okresie zalegania w glebie.

Stosowanie mieszanin środków chwastobójczych oraz stosowanie różnych metod zwalczania chwastów to koncepcja zrównoważonego rolnictwa, propagowana przez Unię Europejską i stosowana obecnie w Polsce.

# 2.2.2. Herbicydy

Stosowane herbicydy zaliczane do syntetycznych auksyn dzieli się ze względu na podobieństwo strukturalne na: pochodne kwasu benzoesowego (dikamba, chloramben, TBA), kwasy pirydynokarboksylowe (fluroksipir, triklopyr) oraz fenoksykwasy, których przykłady przedstawiono na rysunku 12 [124].



**Rysunek 12.** Herbicydy z grupy fenoksykwasów

Fenoksykwasy należą do herbicydów selektywnych, a ich działanie ma charakter układowy jako regulatorów wzrostu roślin. Sposób działania jest bardzo podobny do naturalnie występujących hormonów roślinnych. Zaburzają one rozwój rośliny, prowadząc do jej nieskoordynowanego wzrostu. Uszkodzenie roślin następuje przede wszystkim poprzez zaburzenie regulacji metabolizmu i prowadzi do ich obumierania [122].

Syntetyczne auksyny wykorzystywane są między innymi do powschodowego zwalczania chwastów dwuliściennych w zbożach, trawach nasiennych i kukurydzy. Związki te charakteryzują się zróżnicowaną toksycznością ostrą w stosunku do ssaków. Negatywnym zjawiskiem jest wysoka lotność form estrowych, powodująca migrację w środowisku. Dodatkowo, lotność tych

związków jest dość długotrwała i potrafi utrzymywać się nawet ponad 24 godziny po zabiegu. Z tego względu w niektórych krajach prawnie ograniczono stosowanie herbicydów w formach estrowych, mimo że koszty produkcji są mniejsze oraz są one lepiej absorbowane przez liście [124].

Pierwszym rozpoznanym, a obecnie szeroko rozpowszechnionym herbicydem, jest kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), wprowadzony do rolnictwa po drugiej wojnie światowej. Stosuje się go jako selektywny środek do zwalczania chwastów na trawnikach, łąkach, w kukurydzy, a przede wszystkim w zbożach. Dostępne w handlu środki zawierające 2,4-D zawierają substancję czynną w postaci soli nieorganicznych, soli amoniowych lub estrów [125].

Innym znanym herbicydem z grypy fenoksykwasów jest kwas 2-metylo-4chlorofenoksyoctowy (MCPA), który powszechnie stosuje się w uprawach zbóż jarych i ozimych, ziemniaków, lnu, w sadownictwie oraz w pielęgnacji użytków zielonych. W handlowych preparatach może występować w kilku formach łatwo rozpuszczalnych w wodzie, do których zaliczają się jego sole sodowe i potasowe, amoniowe oraz estry [126].

Zarówno MCPA, jak i 2,4-D, rozkłada się w ciągu dwóch do trzynastu dni, a badania przeprowadzone na szczurach oraz myszach nie wykazały kancerogenności. Zostały one sklasyfikowane przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska jako związki niepowodujące nowotworów u ssaków [127].

Chlorowaną pochodną kwasu benzoesowego jest kwas 3,6-dichlorofenoksybenzoesowy (dikamba), po raz pierwszy zarejestrowany w 1967 roku w USA. Jest on stosowany jako herbicyd przedwschodowy, powschodowy lub przedsiewny. Stosuje się go dolistnie i doglebowo. Często sprzedawany jest w postaci formulacji z innymi herbicydami jak 2,4-D, czy sulfonomoczniki dla zwiększenia spektrum działania preparatu. Dikamba jest głównym herbicydem do ochrony traw, zwalczającym chwasty poprzez działanie jako regulator wzrostu roślin. Charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w wodzie w porównaniu z innymi herbicydami oraz niską prężnością par. Rozkład dikamby w glebie trwa od 1 do 6 tygodni i wydłuża się w przypadkach niskiej wilgotności [128-129].

Nieselektywnym herbicydem jest kwas 2-(fosfonometyloamino)octowy o nazwie glifosat. Ta fosfonometylowa pochodna aminokwasu glicyny to obecnie najpowszechniej stosowany środek chwastobójczy na świecie. Po raz pierwszy został syntetyzowany w 1950 roku przez Martin'a. Powszechnie stosowaną nazwą preparatów zawierających glifosat jest Roundup. Glifosat dopuszczony jest do obrotu w 130 krajach, a jego roczne zużycie szacuje się na 600 kiloton rocznie [130]. Stosuje się go głównie w uprawie soi i kukurydzy modyfikowanej genetycznie. W uprawie stosowane są rośliny genetycznie odporne na glifosat, który zwalcza

wszelkie inne rośliny występujące w miejscu jego wykorzystania. Cząsteczka glifosatu posiada 3 grupy kwasowe, które są zdolne do oddania protonu (pKa odpowiednio 0,8, 2,3 i 5,9) oraz jedną grupę o charakterze zasadowym (aminową), dla której pKa wynosi 10,9. Jako związek z grupy amfolitów, ma on tendencję do występowania w postaci jonu obojnaczego, często nazywanego również zwitterjonem [131]:



Glifosat skutecznie niszczy zarówno trawy, jak i jednoroczne oraz wieloletnie chwasty dwuliścienne, dlatego jest stosowany do odchwaszczania, niszczenia niepożądanej roślinności na torach kolejowych, poboczach dróg, terenach przemysłowych oraz w ogrodnictwie. Ponadto, stosuje się go również na ścierniskach w celu przygotowania pól pod zasiewy, zmniejszając przy tym ryzyko erozji gleby.

Pierwsze symptomy działania glifosatu pojawiają się najczęściej po kilkunastu dniach od wykonania zabiegu. Najpierw zostaje zahamowany wzrost roślin, po czym następuje zauważalne zanikanie chlorofilu. Skuteczność działania glifosatu zależy od gatunku rośliny, jej fazy rozwojowej, zastosowanej dawki oraz wielu czynników środowiskowych, takich jak temperatura, poziom opadów czy nasłonecznienie. Glifosat powoduje zamieranie zarówno części nadziemnej, jak i korzeni oraz podziemnych organów rozmnażania wegetatywnego roślin [130].

Do niedawna glifosat uznawano za jeden z najbezpieczniejszych środków chwastobójczych. Ma wysoki współczynnik adsorpcji w glebie, dlatego też postawiono hipotezę, że wiąże się on z cząstkami gleby, w której względnie łatwo ulega biodegradacji [132]. Jednak w 2009 roku pogląd ten został zakwestionowany, co rozpoczęło intensywne dyskusje na temat zminimalizowania jego potencjalnego wpływu na środowisko głównie poprzez zmniejszenie dawki, jak i mobilności w glebie w celu ochrony wód gruntowych [133].

Sulfonomoczniki to najmłodsze z przedstawionych herbicydów. Zostały odkryte w 1975 roku przez zespół badawczy DuPont i skomercjalizowane w 1982 roku. Obecnie stosowane są na całym świecie na wielką skalę. Przyczynia się do tego ich wysoka skuteczność wobec różnych gatunków chwastów przy niskiej dawce. Ich działanie polega na hamowaniu działania enzymu syntezy acetomleczanowej (ALS), co powoduje zatrzymanie podziału komórkowego poprzez inhibicję biosyntezy aminokwasów. Sulfonomoczniki ulegają rozkładowi w glebie wskutek hydrolizy, efektywniej przy niskim pH i działaniu mikroorganizmów [134]. Szerokie stosowanie

sulfonomoczników powoduje pojawianie się biotypów odpornych na ich działanie, co znacząco ograniczy ich stosowanie w przyszłości i wymusi opracowanie nowych struktur herbicydów z tej grupy.

# 2.2.3. Herbicydowe ciecze jonowe

Koncepcja herbicydowych cieczy jonowych pojawiła się w literaturze naukowej w 2011 roku [43]. Pierwsza praca opisała wykorzystanie jako źródło anionu kwasy 4-chloro-2metylofenoksyoctowy, 2,4-dichlorofenoksyoctowy oraz 4-chloro-2-metylofenoksypropionowy. Przeciwjonem były czwartorzędowe kationy amoniowe zawierające w swojej strukturze długie łańcuchy alkilowe. Uzyskano bardzo wysoką skuteczność chwastobójczą wobec samosiewów rzepaku ozimego, ostróżeczki polnej i tobołka polnego, co zaowocowało rozwojem badań nad herbicydowymi cieczami jonowymi (ang. HILs – *herbicidal ionic liquids*).

W dalszych pracach opisano jak aktywność powierzchniowa kationu wpływa na skuteczność chwastobójczą, kiedy anionem był 2,4-D. Jednocześnie ustalono wpływ jonów na obniżenie toksyczności oraz obniżenie rozpuszczalności w wodzie. Zmniejsza się w ten sposób wpływ herbicydów na środowisko naturalne [135].

Możliwości projektowania cieczy jonowych pozwoliły na zaprojektowanie dwufunkcyjnej herbicydowej cieczy jonowej. Połączenie herbicydowego anionu i kationu o właściwościach regulatora wzrostu zaowocowało otrzymaniem 2,4-dichlorofenoksyoctanu (2-chloroetylo) trimetyloamoniowego. W przeprowadzonych eksperymentach potwierdzono, że syntezowana ciecz jonowa zachowała aktywność zarówno kationu, jak i anionu, spełniając jednocześnie dwie funkcje herbicydu i regulatora wzrostu roślin [136,137].

W 2013 roku grupę herbicydowych cieczy jonowych rozszerzono o ciecze z anionem 3,6dichloro-2-metoksybenzoesowym. Tym razem do aktywności chwastobójczej anionu dodano kationy o działaniu fungicydowym i bakteriobójczym. Do zalet otrzymanych cieczy jonowych wyróżnić należy ich niskie parowanie oraz obniżenie dawki stosowanego herbicydu, co znacznie ogranicza akumulację herbicydu w środowisku i jego negatywny wpływ na inne organizmy [138].

Dalszy rozwój dwufunkcyjnych herbicydowych cieczy jonowych doprowadził do otrzymania cieczy z kationem tebukonazolu i propikonazolu oraz herbicydowymi anionami. Otrzymane w ten sposób związki skutecznie zwalczały grzyby oraz chwasty na polach uprawnych. Poprawiona została także biodegradowalność herbicydowych cieczy jonowych [139].

Dotychczas w tematyce herbicydowych cieczy jonowych opublikowano 34 prace w czasopismach naukowych i zgłoszonych zostało kilkanaście patentów. Jest to materiał obejmujący HILs z anionami następujących herbicydów: 2,4-D [136,140], MCPA [43,135], MCPP [141], MCPB [142], dikamba [143], fomesan [144], glifosat, clopyralid [145], metsulfuron

metylu [146] oraz bentazon [147]. Analizowane są aspekty takie jak wpływ budowy kationu na aktywność biologiczną, możliwość wielofunkcyjności otrzymanych związków, rozpuszczalność, biodegradacja, stabilność termiczna, czy aktywność powierzchniowa. Ciągle poszukuje się odpowiedzi na pytanie, co ma decydujący wpływ na aktywność herbicydową cieczy jonowych i jaki kation należy zaprojektować.

# 2.3. Związki bisamoniowe – surfaktanty gemini

Surfaktanty gemini to grupa związków powierzchniowo czynnych, posiadających więcej niż jedną grupę hydrofilowo-hydrofobową. Pierwszy raz opisano surfaktanty gemini w 1991 roku [148]. Strukturalnie są to dwie cząsteczki konwencjonalnych surfaktantów połączone ze sobą łańcuchem zwanym łącznikiem. Łącznik może być elastycznym węglowodorem lub sztywną grupą fenylową. Wykorzystywane są wiązania mające dwułamaną symetrię lub dwie jednakowe cząsteczki, takie jak mostki dwusiarczkowe lub amidowe. Charakter hydrofilowy zapewniają grupy siarczanowe, karboksylowe, polieterowe, fosforanowe czy czwartorzędowe kationy amoniowe. Grupami hydrofobowymi są najczęściej proste łańcuchy węglowodorowe [149].

Grupa łącząca może wiązać dwie hydrofilowe główki lub łączyć cząsteczki pod nimi, np. pomiędzy łańcuchami alkilowymi, co zostało uwidacznione na rysunku 13. Długość łańcuchów alkilowych wpływa na właściwości powierzchniowo czynne [150], dlatego aby uzyskać wysoką aktywność, stosuje się długie łańcuchy kwasów tłuszczowych. Niekorzystnym efektem wydłużania łańcucha jest spadek rozpuszczalności związku w wodzie.



Rysunek 13. Model cząsteczki surfaktantu gemini

Łącznik w związkach gemini spełnia bardzo ważną rolę, przyczyniając się do obniżenia elektrostatycznych oddziaływań grup o takim samym ładunku. Powoduje to zwiększone upakowanie cząstek w porównaniu z konwencjonalnymi surfaktantami. W związku z tym, surfaktanty gemini posiadają lepsze zdolności do rozpuszczania [151]. Łącznik wpływa bezpośrednio na wartości CMC [152]. Struktura łącznika ma również znaczenie przy pomiarze lepkości roztworów, co zostało wykorzystane w otrzymywaniu hydrożeli [153]. Strukturę

cząsteczki można tak zaprojektować, aby uzyskać pożądane właściwości. Wykazano, że związki gemini są w stanie niezwykle wydajnie obniżać napięcie powierzchniowe, zdecydowanie bardziej niż konwencjonalne surfaktanty [154]. Wykazują również zdolność do tworzenia stabilnych miceli już w niskich stężeniach i charakteryzują się wysoką rozpuszczalnością w związkach amfifilowych. Dodatkowo są podatne na biodegradację [155].

Surfaktany gemini ze względu na swoją elastyczną strukturę mogą przyjmować poza klasycznymi micelami również inne rozbudowane struktury, co uwidacznia rysunek 15. W przypadku związków zbudowanych z grup węglowodanowych ich struktury zależeć będą od pH roztworu. Mogą to być stabilne pęcherzyki, duże cylindry lub małe globularne micele [156]. Uformowane micele charakteryzują się bardzo wysoką stabilnością [157,158].

Kationowe surfaktanty gemini wykazują właściwości antybakteryjne zarówno wobec organizmów gram dodatnich, jak i gram ujemnych. Posiadają również właściwości grzybobójcze [159]. Najwyższą aktywnością bakteriobójczą charakteryzują się surfaktanty zawierające czwartorzędowe atomy azotu. Takie surfaktanty gemini działają ze znacznie wyższą skutecznością niż ich monomeryczne odpowiedniki [160]. Duże znaczenie dla aktywności biologicznej ma również grupa łącznikowa. Wpływa ona na elastyczność struktury, wzmacniając zdolności agregacji i adsorpcji, w efekcie także na destabilizację błony cytoplazmatycznej [161].

Podstawową zaletą przy stosowaniu surfaktantów gemini jest ich mniejsze zużycie w porównaniu do klasycznych surfaktantów przy zachowaniu ich właściwości. Niskie CMC powoduje mniejszą koncentrację niezmicelowanych cząstek, co prowadzi do niższej szkodliwości i toksyczności. Ponadto struktura surfaktantów gemini powoduje zwiększenie ich właściwości emulgujących, dyspergujących i spieniających. Surfaktanty gemini z krótkimi łańcuchami wykazują dobre właściwości zwilżające. Ich wysokie zdolności usuwania farb i tuszu z materiałów i skóry znalazły zastosowanie w procesach barwienia tkanin [162]. Dowiedziono, że zwiększają szybkość barwienia oraz ułatwiają kontrolę szybkości dyspersji dla nylonu-6 i poliestrów [163]. Właściwości emulgujące surfaktantów gemini zostały wykorzystane do otrzymania farb i powłok ochronnych. Zdolność tej grupy związków do tworzenia stabilnych układów wodnych sprzyja ograniczeniu stosowania toksycznych farb rozpuszczalnikowych w przemyśle motoryzacyjnym, ochronie drewna i drukarstwie [164].
#### CZĘŚĆ LITERATUROWA



Rysunek 14. Modele micel

Surfaktanty gemini odgrywają istotną rolę w przemyśle papierniczym. W porównaniu do klasycznych surfaktantów obserwuje się zdolności surfaktantów gemini do wprowadzania klejów w postaci dyspersji wodnych. Zastosowanie wodnych dyspersji upraszcza proces i czyni go bardziej przyjaznym dla środowiska [165].

## 2.4. Polimerowe ciecze jonowe

Polimerowe ciecze jonowe składają się z powtarzających się w łańcuchu polimerowym grup zawierających pary jonowe. Posiadają unikatowe właściwości cieczy jonowych oraz wykazują podwyższoną wytrzymałość mechaniczną, trwałość, zdolność do przetwarzania i wykazują niskie temperatury zeszklenia.

Historia badań nad polimerowymi cieczami jonowymi (*ang.* PILs – *polymeric ionic liquids*) zaczęła się w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku, gdy rozpoczęto prace nad polimeryzacją winylowych monomerów kationowych [166]. Szczególnie interesujące okazały się sole z kationami winylopirydyniowym i winyloimidazoliowym przedstawione na rysunku 15... Posiadają ładunek dodatni umieszczony w pierścieniu aromatycznym połączonym z grupą winylową [167].

Kolejny etap badań przypadł na początek nowego stulecia, gdy trwały intensywne prace nad znalezieniem elektrolitów stałych, mogących zastąpić ciecze jonowe w elektrochemii [168]. Ostanie lata przyniosły dalszy rozwój tej grupy związków, przyciągając uwagę naukowców z dziedziny chemii polimerów i inżynierii materiałowej.



**Rysunek 15.** Kationy winylopirydyniowy i winyloimidazoliowy

## 2.4.1. Metoda syntezy

PILs można otrzymać dwiema metodami. Pierwsza z nich zakłada polimeryzację monomerów zawierających parę jonową. Druga metoda to chemiczna modyfikacja istniejącego łańcucha polimerowego. Właściwości otrzymanych polimerów silnie zależą od wybranej metody syntezy. Każda z nich posiada swoje unikatowe zalety i ograniczenia.

Do spolimeryzowania par jonowych wymagane jest ich połączenie z grupą zdolną do polimeryzacji. Polimeryzacja monomerów cieczy jonowych jest koncepcją prostą i szeroko stosowaną. Na rysunku 16 przedstawiono struktury monomerów używanych do tworzenia polimerowych cieczy jonowych. Najpopularniejszym układem jest stosowanie polimeryzowalnego kationu, ale znane są również układy z polimeryzowalnym anionem lub przypadki obu jonów zdolnych do polimeryzacji. Polimeryzację przeprowadza się zarówno dla czystego monomeru, jak i w kombinacji z innymi monomerami, modyfikując fizyczne właściwości otrzymanych polimerów.



**Rysunek 16.** Struktury monomerów używanych do otrzymywania polimerowych cieczy jonowych. A- polimeryzowalny kation, B- polimeryzowalny kation i anion,

C - polimeryzowalny podwójny (bliźniaczy) kation, D - kation zdolny do sieciowania

#### CZĘŚĆ LITERATUROWA

Ciecze jonowe znane są ze swojej zdolności do rozpuszczania wielu substancji chemicznych, co przyczyniło się do ich wykorzystania jako rozpuszczalników. Z drugiej strony zdolność ta powoduje problemy z usunięciem zanieczyszczeń. Ciecze jonowe mogą zawierać sole nieorganiczne, wodę i rozpuszczalniki utrudniające zachodzenie polimeryzacji. Procesem niewrażliwym na zanieczyszczenia jest polimeryzacja rodnikowa, ponieważ obecność zanieczyszczeń nie wpływa na jej przebieg. Kationami stosowanymi w syntezie PILs są z reguły akrylany i metakrylany, styreny i N-winyloimidazole. Metakrylany wprowadza się do struktury cieczy jonowej poprzez utworzenie wiązania estrowego pomiędzy akrylanem a grupą hydroksylową alkoholu podstawionego halogenkiem. Następnie czynnika użycie czwartorzędującego powoduje, że monomer uzyskuje wiązanie jonowe. Monomer pod wpływem iniciatora polimeryzuje do polimerowej cieczy jonowej. Na właściwości otrzymanych w ten sposób polimerów można wpłynąć, zmieniając długość łańcucha pomiędzy akrylanem i czwartorzędowym atomem azotem, dostosowujac długości podstawników przy czwartorzędowym atomie azotu oraz dobierając odpowiednio anion. Na rysunku 17 przedstawiono schemat syntezy kationowej polimerowej cieczy jonowej.



Rysunek 17. Polimeryzacja rodnikowa poliakrylanów w trzech etapach

N-Winyloimidazoliowe ciecze jonowe otrzymywane są w prostej reakcji czwartorzędowania vinyloimidazolu za pomocą halogenków alkilowych. W otrzymanym monomerze ładunek dodatni jest połączony z polimeryzowalną grupą winylową, której polimeryzacja zachodzi bezpośrednio w obecności termoinicjatora. Właściwości tych cieczy silnie zależą od długości łańcucha alkilowego przy atomie azotu oraz od rodzaju anionu. Przedmiotem badań było określenie zależności rozpuszczalności polimerowych cieczy jonowych od długości łańcucha alkilowego roz rodzaju anionu [169]. Wykazano wpływ długości łańcucha alkilowego

#### CZĘŚĆ LITERATUROWA

dla jodku poli(3-N-alkilo-1-winyloimidazoliowego). Jak należało się spodziewać wzrost łańcucha powodował obniżenie rozpuszczalności w wodzie i jednocześnie zwiększał powinowactwo do fazy organicznej.

Wpływ anionu na rozpuszczalność polimerowych cieczy jonowych sprawdzono, wymieniając anion w chlorkach poli(3-etyloimidazoliowym) i poli(3-butyloimidazoliowym). Określono wpływ anionu na powinowactwo do fazy wodnej otrzymanego polimeru [170]. Chrakter otrzymanych związków zmieniał się od najbardziej hydrofilowego dla anionu tetrafluoroboranowego do najbardziej hydrofobowego anionu tetraoksydochloranowego, co przedstawia poniższy schemat.

Hydrofilowy			Hyd	rofobowy
<b>←</b>				<b></b>
$BF_4 PF_6 C$	$F_3SO_3$ (CF <sub>3</sub> S	$O_2)_2 N$	$(CF_3CF_2SO_2)_2N$	$ClO_4^{\bigoplus}$

Poprzez dobór anionu możliwa jest synteza hydrofobowej PIL, która wypada z wodnej mieszaniny reakcyjnej. Zaproponowana metoda syntezy pozwala otrzymać monomery wolne od anionów chlorkowych

W celu wyeliminowania obecności jonów chlorkowych wykorzystuje się również reakcje protonowania. Reakcja (n-winyloimidazolu) z kwasem tetrafluoroboranowym w mieszaninie wody i etanolu prowadzi do powstania monomerów niezawierających jonów chlorkowych.

W syntezie polimerowej cieczy jonowej wykorzystanie monomeru z dwoma niezależnie polimeryzującymi grupami pozwoliło otrzymać strukturę usieciowaną. Grupy polimeryzujące mogą znajdować się w obydwu jonach, tak jak w przypadku monomeru otrzymanego w reakcji protonowania 1-winyloimidazolu kwasem winylosulfonowym [171,172]. Grupy polimeryzujące mogą znajdować się także w kationie, jak to ma miejsce w przypadku produktów reakcji czwartorzędowania winyloimidazolu za pomocą 4-chlorometylostyrenu [173]. Możliwość sieciowania mają także bliźniacze kationy składające się z dwóch kationów z grupami polimeryzowalnymi połączone za pomocą łańcucha alkilowego. Monomery zdolne do sieciowania zostały przedstawione na rysunku 16, przykłady B, C i D.

Polimerowe ciecze jonowe otrzymuje się także, prowadząc modyfikację polimerów. Modyfikacje polegają na wprowadzeniu do łańcucha ładunku dodatniego. Ładunek może zostać wprowadzony dwoma sposobami. Pierwszy to wykorzystanie polimeru jako czynnika czwartorzędującego. Przykładem jest reakcja poli(4-chlorometylostyrenu) z 1-butyloimidazolem. Reakcja prowadzona jest w DMF, a jej postęp jest potwierdzany na podstawie zaniku sygnałów grupy chlorometylowej [174]. Na rysunku 18 przedstawiono schemat syntezy polimerowej cieczy jonowej



Rysunek 18. Synteza polimerowej cieczy jonowej

Znana jest również metoda reakcji polimeru zawierającego trzeciorzędowy atom azotu z kwasami organicznymi i nieorganicznymi. Produktami tych reakcji są protonowe polimerowe ciecze jonowe. Zaletą tej metody jest brak produktów ubocznych reakcji.

## 2.4.2. Właściwości i aplikacje

Najistotniejszą właściwością polimerowych cieczy jonowych jest ich przewodnictwo jonowe. Głównym obszarem wykorzystania tej grupy związków są stałe elektrolity. Zastosowanie stałych elektrolitów pozwala na uniknięcie wycieków elektrolitu i ogranicza palność układu elektrochemicznego. Dodatkowo stały elektrolit można formować w postaci włókien, powłok, czy cienkiego filmu. Przewodnictwo jonowe zmienia się w zależności od struktury polimeru, odległości łańcucha polimerowego od atomu azotu, rodzaju łącznika i anionu [175]. Największym wyzwaniem jest stworzenie polimerowej cieczy jonowej o wysokim przewodnictwie. Jak dotąd przewodnictwo monomerów jest wyższe od przewodnictwa polimeru. Polimery jonowe dobrze sprawdzają się jako związki wiążące sole i jony metali, co dodatkowo poprawia ich przewodnictwo [172].

Polimerowe ciecze jonowe znalazły zastosowanie jako związki stabilizujące w reakcji polimeryzacji 3,4-etylenodioksotiofenu (PEDOT). W pierwszym etapie monomer dysperguje się w wodzie w obecności polimerowej cieczy jonowej. Następnie po polimeryzacji PEDOT do mieszaniny dodawany jest bispentafluoroetanosulfonoimidek litu, powodując tym samym wytrącanie PIL z wody przy jednoczesnym unieruchamianiu PEDOT wewnątrz osadu. W kolejnym etapie otrzymany osad może być rozpuszczony w rozpuszczalnikach organicznych. Hydrofobowa dyspersja PEDOT/PIL może zostać zastosowana w materiałach do produkcji OLED jako układy bardziej stabilne niż standardowo używane [176]. Ponadto mogą zostać zastosowane do tworzenia nanokompozytów przewodzących na bazie matrycy poli(estrowo-eterowej) [177].

Imidazoliowe polimerowe ciecze jonowe wielokrotnie zostały z powodzeniem zastosowane, jako środki dyspergujące. PILs dyspergują jedno- i wielowarstwowe nanorurki

#### CZĘŚĆ LITERATUROWA

węglowe w roztworach wodnych i organicznych [178]. Stabilizują nanomateriały takie jak nanocząstki złota i srebra w roztworach wodnych [179]. Uzyskano kompozyty zawierające nanorurki węglowe o przewodnictwie sięgającym 0,56 S/cm [180]. PILs wykorzystano jako środki funkcjonalizujące powierzchnię nanorurek, poprawiając ich właściwości katalityczne.

Wykorzystanie powłoki PIL jako modyfikowalnej matrycy, jest uważane za jedno z pierwszych zastosowań. Wymiana anionu w PIL skutkuje zmianą powinowactwa do wody. Dodatkowym atutem jest możliwość ponownej wymiany anionu i powrotu do poprzednich właściwości. Zdolność ta występuje zarówno w polimerach kationowych, takich jak poli[(2-metakryloksy)etylotrimetyloamoniowy] (PMETAC) lub poli[1-etylo-3-(2-metakrylooksy-etylo)imidazoliowy], jak i w przypadku polimerów anionowych, w których wymiana kationu także prowadzi do zmiany kąta zwilżania nawet o 60° [181].

Wykorzystując właściwości PILs, otrzymano kopolimer blokowy wrażliwy na zmianę anionu. Kopolimer blokowy, składający się z dwóch rozpuszczalnych w wodzie polimerów, poliakryloamidu i bromku poli((3-1-etyloimidazolo-3-ylu)propylometakryloamidu), poddano reakcji z bis(trifluorosulfonyloimidkiem) litu, powodując wypadanie osadu jednocześnie stabilizowanego w postaci micel przez drugą rozpuszczalną w wodzie część polimeru. Taka właściwość pozwala na tworzenie nowych materiałów o unikatowych właściwościach przy zastosowaniu prostej wymiany anionu [182].

Wrażliwość PILs na zmianę anionu wykorzystano również w przypadku projektowania sensorów optycznych. Włączenie do struktury kryształów fotonicznych PILs umożliwiło otrzymanie sensoru wykrywającego aniony. Materiał tego typu zmienia swoją budowę w zależności od wbudowanego anionu i tym samym zmienia kąt załamania światła. Zmiana barwy kryształu sygnalizuje zmianę anionu [183].

#### 3. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy była synteza nowych cieczy jonowych wykazujących właściwości biologiczne.

W pierwszym etapie zaplanowano przeprowadzenie szeregu reakcji wymiany jonowej, w których jako prekursory wykorzystane zostaną chlorki: diallilodimetyloamoniowy, poli(diallilodimetyloamoniowy), poli[etero di(ureileno-N,N'-dipropylo)-bis-dimetyloetyloamoniowy], alkilotrimetyloamoniowe, dibromki alkilodiylobis-(decylodimetyloamoniowe), 3oksopentametylo-1,5-bis(dimetyloalkiloamoniowe) oraz 3,6-dioksooktametyleno-1,8bis(dimetyloalkiloamoniowe). Natomiast wybranym źródłem anionu będą kwasy organiczne posiadające wysoką aktywność chwastobójczą. Wytypowano następujące kwasy: 2,4dichlorofenoksyoctowy, 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy, 3,6-dichlorobenzoesowy, (4-chloro-2metylofenoksy)propionowy, 2-fosfonometyloaminooctowy oraz jednego przedstawiciela sulfonomoczników - metsulfuron metylu.

Wymiana jonowa zaplanowana została w dwóch etapach. W pierwszym etapie wybrane chlorki i bromki poddane zostaną reakcji z wodorotlenkiem potasu, tworząc wodorotlenki amoniowe. W drugim etapie otrzymane wodorotlenki zostaną zobojętnione za pomocą roztworów wybranych kwasów herbicydowych.

Struktury otrzymanych związków zostaną potwierdzone za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego protonowego. Czystość syntezowanych soli zostanie sprawdzona za pomocą analizy elementarnej oraz oznaczenia zawartości substancji kationowo czynnej (w przypadku związków posiadających w kationie co najmniej jeden długi podstawnik alkilowy).

Zaplanowano również określenie właściwości fizykochemicznych otrzymanych cieczy jonowych. Spośród nich wymienić należy rozpuszczalność w wodzie oraz popularnych rozpuszczalnikach organicznych, gęstość, współczynnik załamania światła, stabilność termiczną oraz przemiany fazowe.

Ostatecznie aktywność chwastobójcza syntezowanych cieczy jonowych zostanie przebadana w doświadczeniach szklarniowych oraz polowych, a uzyskane wyniki porównane ze stosowanymi powszechnie preparatami komercyjnymi. Eksperymenty zostaną przeprowadzone w Instytucie Ochrony Roślin - Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu w ramach współpracy naukowej.

43

Odczynniki użyte w pracy zestawiono w tabelach A1-A3 umieszczonych w aneksie.

## 4.1. Sposób prowadzenia syntez

#### 4.1.1. Synteza soli z kationem diallilodimetyloamoniowym

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> umieszczono 0,05 mola chlorku diallilodimetyloamoniowego (DADMAC), który rozpuszczono w 50 cm<sup>3</sup> metanolu, a następnie dodano stechiometryczna ilość wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 20 cm<sup>3</sup> metanolu. Zawartość mieszano przez 8 godzin w temperaturze pokojowej, po czym wytracony chlorek odsaczono mieszaniny reakcyjnej. otrzymanego wodorotlenku potasu Z Do diallilodimetyloamoniowego dodano małymi porcjami, przy ciągłym mieszaniu odpowiednio 0,05 mola kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego lub 2,4-dichlorofenoksyoctowego lub 3,6dichlorobenzoesowego lub 4-chloro-2-metylofenoksypropionowy lub metsulfuron metylu lub glifosatu. pH mieszaniny reakcyjnej było kontrolowane na bieżąco. Z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuszczono w 50 cm<sup>3</sup> acetonu, odsączono osad i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymane produkty suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60 °C przez 12 godzin.

## 4.1.2. Synteza soli z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)

W pojemności  $250 \text{ cm}^3$ umieszczono reaktorze 0 0,05 chlorku mola poli(diallilodimetyloamoniowego), który rozpuszczono w 80 cm<sup>3</sup> alkoholu metylowego. Do roztworu dodano porcjami nasycony metanolowy roztwór wodorotlenku potasu z 5% nadmiarem w stosunku do ilości stechiometrycznej. Reakcję prowadzono przez 10 godzin, a następnie mieszaninę reakcyjną schłodzono do 0 °C, po czym wytrącony osad chlorku potasu odsączono z mieszaniny reakcyjnej. Do otrzymanego wodorotlenku poli(diallilodimtyloamoniowego) dodano małymi porcjami, przy ciągłym mieszaniu odpowiednio kwasu 4-chloro-2metylofenoksyoctowego lub 2,4-dichlorofenoksyoctowego lub 3,6-dichloro-benzoesowego lub 4-chloro-2-metylofenoksypropionowy lub metsulfuron metylu lub glifosatu lub mieszaninę tych kwasów. pH mieszaniny reakcyjnej było kontrolowane na bieżąco. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozpuszczono w mieszaninie metanol/aceton. Nierozpuszczalne zanieczyszczenia odsączono, a przesącz odparowano. Otrzymany produkt suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 70 °C przez 24 godziny.

## 4.1.3. Synteza soli z kationem poli(diaminoeterowym)

W termostatowanym reaktorze o pojemności 250 cm<sup>3</sup> umieszczono 0,02 mola chlorku poli(diaminoeterowego). Następnie dodano 80 cm<sup>3</sup> metanolu i całość mieszano do całkowitego rozpuszczenia. Do reaktora dodano wodorotlenku potasu z 5% nadmiarem w stosunku do ilości stechiometrycznej, rozpuszczonego w 20 cm<sup>3</sup> metanolu. Reakcję prowadzono przez 6 godzin, obserwując powstający osad chlorku potasu. Mieszaninę reakcyjną schłodzono do 0 °C, po czym wytracony osad odsaczono z mieszaniny reakcyjnej. Do tak otrzymanego wodorotlenku poli(diaminoeterowego) dodano małymi porcjami, przy ciągłym mieszaniu, odpowiednio kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego lub 2,4-dichlorofenoksyoctowego lub 3,6-dichlorobenzoesowego lub 4-chloro-2-metylofenoksypropionowy lub metsulfuron metylu lub glifosat lub mieszaninę tych kwasów, a zanik stężenia jonów wodorotlenowych kontrolowano, mierząc na bieżąco pH mieszaniny reakcyjnej. Mieszaninę poreakcyjną przesączono, oddzielając powstały osad soli potasowej kwasu herbicydowego. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozpuszczono w mieszaninie metanol/aceton. Nierozpuszczalne zanieczyszczenia odsączono, a z przesączu odparowano rozpuszczalniki. Pozostały produkt suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 65 °C przez 18 godzin.

## 4.1.4. Synteza soli z kationem alkilotrimetyloamoniowym

W kolbie okrągłodennej o pojemności 500 cm<sup>3</sup> umieszczono 0,02 mola chlorku alkilotrimetyloamoniowego, który rozpuszczono w 150 cm<sup>3</sup> metanolu. Następnie dodano nasycony roztwór wodorotlenku potasu z 5% nadmiarem w stosunku do ilości stechiometrycznej. Reakcję prowadzono przez 10 godzin, a następnie mieszaninę reakcyjną schłodzono do 0 °C. Wytrącony osad soli nieorganicznej odsączono z mieszaniny reakcyjnej. Przesącz zawierający wodorotlenek alkilotrimetyloamoniowy zobojętniono, przy ciągłym mieszaniu odpowiednio kwasem 4-chloro-2-metylofenoksyoctowym lub 2,4-dichlorofenoksyoctowym lub 3,6-dichlorobenzoesowym lub 4-chloro-2-metylofenoksypropionowym, a zanik stężenia jonów wodorotlenowych kontrolowano, mierząc na bieżąco pH roztworu. Mieszaninę poreakcyjną przesączono, oddzielając powstały osad soli nieorganicznych. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozpuszczono w mieszaninie aceton-izopropanolu, odsączono osad i odparowano rozpuszczalniki. Ostatecznie produkt suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 75 °C przez 20 godzin.

## 4.1.5. Synteza soli z kationem bisamoniowym

a) Synteza prekursorów – dibromków alkilodiylobis(decylodimetyloamoniowych) oraz dichlorków 3-oksopentametyleno-(1,5)-bis(dimetyloalkiloamoniowych) i 3,6-dioksooktametyleno-(1,8)-bis(dimetyloalkiloamoniowych):

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> wprowadzono 0,1 mola dibromoalkanu lub dichlorku 3-oksopentanu lub dichlorku 3,6-dioksooktanu i dodano 0,22 mola decylodimetyloaminy oraz 100 cm<sup>3</sup> acetonitrylu. Reakcję prowadzono przez 24 godziny dla bromoalkanów i 48 godzin dla chloroeterów w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika pod chłodnicą zwrotną. Następnie rozpuszczalnik odparowano i dodano 100 cm<sup>3</sup> octanu etylu. Z roztworu wypadał produkt reakcji. Osad odsączono i przemyto pięciokrotnie niewielkimi porcjami octanu etylu, po czym produkt suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 80 °C przez 36 godzin.

b) Reakcje zobojętniania:

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> wprowadzono 0,05 mola dibromku alkilodiylobis(decylodimetyloamoniowego) dichlorku 3-oksopentametyleno-(1,5)lub bis(dimetyloalkiloamoniowego) lub dichlorku 3,6-dioksooktametyleno-(1,8)bis(dimetyloalkiloamoniowego), który rozpuszczono w 50 cm<sup>3</sup> metanolu, a następnie dodano 0,1 mola wodorotlenku potasu, rozpuszczonego w 40 cm<sup>3</sup> metanolu. Zawartość kolby mieszano przez 60 minut w temperaturze pokojowej, a następnie całość ochłodzono do temperatury 0 °C. Powstały osad odsączono. Otrzymany diwodorotlenek zobojętniono poprzez dodanie 0,1 mola kwasu 4chloro-2-metylofenoksyoctowego lub 2,4-dichlorofenoksyoctowego lub 3.6dichlorobenzoesowego lub 4-chloro-2-metylofenoksypropionowego. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a zawartość kolby rozpuszczono w 100 cm<sup>3</sup> bezwodnego acetonu. Wytrącony osad pozostałości chlorku potasu odsączono i po ponownym odparowaniu rozpuszczalnika, otrzymane produkty suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 65 °C przez 30 godzin.

## 4.2. Analiza produktów

## 4.2.1. Zawartość substancji kationowo czynnej

Zawartość substancji kationowo czynnej określono za pomocą miareczkowania dwufazowego, opisanego w normie PN-EN ISO 2871-2: 2010. Oznaczenie wykonywano w układzie dwufazowym chloroform-woda, w obecności wskaźnika mieszanego, składającego się ze zmieszanych barwników anionowego (błękit sulfonowy, CAS: 129-17-9)

46

i kationowego (bromek dimidiowy, CAS: 518-67-2). Błąd metody oznaczania zawartości substancji kationowo czynnej określony w normie wynosi 1,6 %.

Do kolby miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> odważono 0,1 g soli z dokładnością 0,0001 g, a następnie rozpuszczono w wodzie demineralizowanej lub wodzie demineralizowanej z dodatkiem metanolu (10%) - w przypadku związków nierozpuszczalnych w wodzie. Z przygotowanego roztworu pobrano 10 cm<sup>3</sup>, po czym dodano 15 cm<sup>3</sup> chloroformu oraz 5 cm<sup>3</sup> roztworu roboczego wskaźnika mieszanego, przygotowanego według ww. normy. Otrzymany układ dwufazowy miareczkowano mianowanym roztworem dodecylosiarczanu(VI) sodu, aż do osiągnięcia punktu końcowego, w którym następuje zmiana zabarwienia warstwy chloroformowej z koloru niebieskiego na fioletowy. Podczas miareczkowania oznaczany roztwór intensywnie mieszano w celu skłócenia faz. Oznaczenie powtarzano trzykrotnie, a ostateczny wynik był średnią arytmetyczną uzyskanych wartości.

Procentową zawartość substancji kationowo czynnej (X) obliczono ze wzoru:

$$X = \frac{V_K \cdot C_t \cdot V_t \cdot M}{m \cdot V_p \cdot 1000} \cdot 100$$

w którym:

X – zawartość substancji kationowo czynnej, [%],

 $V_K$  – objętość kolby miarowej, [cm<sup>3</sup>],

 $V_t$  – objętość zużytego w miareczkowaniu titranta, [cm<sup>3</sup>],

 $C_t$  – stężenie titranta, [mol dm<sup>-3</sup>],

- M masa molowa oznaczanej substancji, [g mol<sup>-1</sup>],
- *m* naważka oznaczanej substancji, [g],
- $V_p$  objętość pobranego roztworu oznaczanej substancji, [cm<sup>3</sup>].

## 4.2.2. Temperatura topnienia

Pomiaru temperatury topnienia dokonano przy wykorzystaniu aparatu kapilarnego Büchi Melting Point B-540. Błąd pomiaru określony jest w trzech zakresach:

a) poniżej 100 °C − 0,3 °C,

- b) od 100 do 250 °C 0,5 °C,
- c) powyżej 250 °C 0,8 °C.

Kalibrację aparatu wykonano, wykorzystując materiały wzorcowe o zdefiniowanych temperaturach topnienia (wanilina - 81,7 °C, fenacetyna - 134,8 °C oraz kofeina - 234,0 °C). Szybkość ogrzewania próbki wynosiła 2 °C min<sup>-1</sup>. Próbkę badanej substancji umieszczono

w szklanej kapilarze, a następnie ogrzewano ze stałym gradientem temperatury. Moment topienia określano wizualnie.

## 4.2.3. Analiza spektroskopowa

Badania wykonano przy użyciu dwóch spektrometrów: Varian Gemini 2000 o częstotliwości generowania dla widm protonowych - 300 MHz, węglowych - 75 MHz i 121 MHz dla widm fosforowych oraz Varian VNMR-S 400 MHz o częstotliwości generowania dla widm protonowych - 400 MHz i węglowych - 100 MHz. Pomiary wykonano wobec standardu wewnętrznego, który stanowił tetrametylosilan. Za rozpuszczalnik dla badanych próbek posłużyły deuterowane rozpuszczalniki: sulfotlenek dimetylu, chloroform, metanol oraz woda. Badania wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Naukowej działającym przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.

## 4.2.4. Analiza elementarna

Analiza elementarna wykonana została w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej, pracującym przy Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Do oznaczania zawartości procentowej węgla, wodoru oraz azotu wykorzystano aparat Elementar Analyser Vario EL III o powtarzalności powyżej 99,7%.

## 4.2.5. Chromatografia cienkowarstwowa

Analizę wykonywano w celu określenia czystości nowo otrzymanych związków. W tym celu 10-20 mg związku rozpuszczono w metanolu, a następnie naniesiono na płytkę pokrytą żelem krzemionkowym Silica gel 60G F254 firmy Merck przy pomocy kapilary. Fazą rozwijającą był układ metanol:chloroform w stosunku objętościowym od 5:1 do 1:5. Do obserwacji płytek wykorzystano lampę UV (254 nm). Podstawą identyfikacji analizowanego składnika była odległość plamki od punktu startowego, określona jako współczynnik retencji (R<sub>f</sub>). Uzyskany R<sub>f</sub> porównano z wzorcem, który stanowiły substraty.

## 4.2.6. Oznaczanie zawartości wody

Do oznaczania zawartości wody w syntezowanych cieczach jonowych użyto wolumetryczne miareczkowanie metodą Karla Fischera. Zastosowano urządzenie DL38 firmy Mettler Toledo, zaopatrzone w elektrodę pomiarową DM143-SC.

## 4.2.7. Współczynnik załamania światła

Pomiar współczynnika załamania światła wykonano, używając refraktometru automatycznego J357 (Rudolph Research Analytical) z elektroniczną regulacją temperatury od

15 do 100 °C. Dokładność stabilizacji temperatury wynosiła 0,02 °C, natomiast dokładność pomiaru współczynnika załamania światła wynosiła 0,00005. Pomiary dla analizowanych związków określono w temperaturze 25 °C. Każdy pomiar wykonano trzykrotnie, a ostateczny wynik był średnią arytmetyczną z uzyskanych wartości.

#### 4.2.8. Gęstość

Pomiar gęstości syntezowanych cieczy jonowych wykonano metodą oscylacyjną, wykorzystując gęstościomierz automatyczny DDM2911 (Rudolph Research Analytical) z możliwością regulacji temperatury za pomocą modułu Peltiera (0-90 °C). Dokładność stabilizacji temperatury wynosi 0,02 °C, natomiast dokładność pomiaru według specyfikacji urządzenia była na poziomie 0,00002 g·cm<sup>-3</sup>. Stałe pomiarowe aparatu wyznacza się na podstawie kalibracji materiałem odniesienia o znanej gęstości, w tym przypadku wodą i powietrzem. Każdy pomiar wykonano trzykrotnie, a ostateczny wynik był średnią arytmetyczną uzyskanych wartości.

## 4.2.9. Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych

Badanie rozpuszczalności przeprowadzono zgodnie z opisem metodycznym opracowanym przez Vogela [184]. Rozpuszczalniki wytypowane do badań zostały uszeregowane w kolejności malejącej polarności (określonej według wskaźnika Snydera): woda - 9,0, metanol - 6,6, DMSO - 6,5, acetonitryl - 6,2, aceton - 5,1, octan etylu - 4,3, izopropanol - 4,3, chloroform - 4,1, toluen - 2,3, i heksan - 0,0. Podczas analizy rozpuszczalniki były termostatowane w łaźni wodnej w temperaturze 25 °C.

Naważki związku o masie 0,1±0,001 g umieszczono w fiolkach o pojemności 20 cm<sup>3</sup>, do których dodano 1±0,01 cm<sup>3</sup> odpowiedniego rozpuszczalnika i wytrząsano przez 2 minuty. Następnie sprawdzono klarowność roztworu. W przypadku roztworów niejednorodnych, mętnych, bądź zawierających osad na dnie, dodano kolejne 2±0,01 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika i całość również wytrząsano przez 2 minuty. Rozpuszczalność podzielono na trzy kategorie:

a) dobra (+) - gdy badany związek rozpuszczał się w 1 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika,

b) ograniczona (±), gdy badany związek rozpuszczał się w 3 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika,

c) brak rozpuszczalności (-), gdy badany związek nie rozpuszczał się w 3 cm<sup>3</sup> danego rozpuszczalnika.

## 4.2.10. Stabilność termiczna i przemiany fazowe

Stabilność termiczną określono za pomocą termograwimetrii różnicowej, używając urządzenia TGA/DSC 1 star<sup>e</sup> firmy Mettler Toledo. Próbki o masie od 2 do 10 mg ogrzewano od 20 do 450 °C ze stałą szybkością 10 °C min<sup>-1</sup> w całym badanym przedziale, w atmosferze azotu.

Temperatury rozkładu T<sub>onset5%</sub> i T<sub>onset</sub> zostały określone na podstawie ubytku 5% oraz 50% masy wyjściowej próbki.

Badania różnicowej kalorymetrii skaningowej prowadzono na analizatorze DSC1 star<sup>e</sup> firmy Mettler Toledo, połączonego z intracoolerem Huber TC 125-MT, o zakresie temperatur pracy od -120 do 200 °C. Temperatury przemian fazowych wyznaczono dla próbek o masie od 2 do 10 mg, które badano w aluminiowych tyglach przy prędkości skanowania temperaturowego 10 °C min<sup>-1</sup>. Temperaturę kalorymetru przy każdym pomiarze kalibrowano za pomocą wzorca zewnętrznego - indu o czystości 99,9999%, charakteryzującego się o stałą temperaturą topnienia -156,61 °C i odpowiadającej jej energii 28,71 J·g<sup>-1</sup>.

#### 4.2.11. Aktywność chwastobójcza - badania szklarniowe

Badania przeprowadzono w Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu. Aktywność chwastobójczą herbicydowych cieczy jonowych zbadano na przykładzie wybranych roślin testowych: gorczycy białej (*Sinapis alba*), komosie białej (*Chenopodium album*), rzepaku ozimym (*Brassica napus*), chabrze bławatku (*Centaurea cyanus*), przytuli czepnej (*Galium aparine*), tobołku polnym (*Thlaspi arvense*), stulichy psiej (*Flixweed*) oraz pszenicy ozimej (*Triticum aestivum*).

Nasiona wysiewano do doniczek napełnionych glebą na równą głębokość 1 cm. Po wytworzeniu liścieni, dokonano przerywki, pozostawiając po 5 roślin w każdej doniczce. Badane ciecze jonowe rozpuszczono w wodzie lub mieszaninie woda:etanol (1:1), w ilości odpowiadającej dawce:

- a) 400 g herbicydu (2,4-D) w przeliczeniu na 1 ha,
- b) 400 g herbicydu (MCPA) w przeliczeniu na 1 ha,
- c) 6 g herbicydu (metsulfuron metylu) w przeliczeniu na 1 ha,
- d) od 22,5 g do 720 g herbicydu (glifosat) w przeliczeniu na 1 ha,
- e) 200 g herbicydu (dikamba) w przeliczeniu na 1 ha,
- f) 400 g herbicydu (MCPP) w przeliczeniu na 1 ha.

Jako środki porównawcze zastosowano odpowiednio zarejestrowane w Polsce herbicydy:

a) Aminopielik Standard 600 SL - zawiera 2,4-D w postaci soli dimetyloamoniowej,

- b) Chwastox Extra 300 SL zawiera MCPA w postaci soli sodowo-potasowej,
- c) Galmet 20 SG zawiera metsulfuron metylu,
- d) Roundup 360 SL zawiera glifosat w postaci soli izopropyloamoniowej,
- e) Dicamba 80% WG zawiera kwas 3,6-dichlorobenzoesowy,
- f) Mekoprop-P 600 SL zawiera kwas (4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy.

Po wytworzeniu 4 liści, rośliny opryskiwano roztworem syntezowanego związku za pomocą opryskiwacza kabinowego, wyposażonego w rozpylacz TeeJet, przemieszczający się nad roślinami ze stałą prędkością wynoszącą 3,1 m s<sup>-1</sup>. Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 40 cm, ciśnienie cieczy w rozpylaczu – 0,2 MPa, a zużycie roztworu w przeliczeniu na 1 hektar wynosiło 200 dm<sup>3</sup>. Po wykonaniu zabiegu opryskiwania, doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni w temperaturze 20 °C ( $\pm$ 2 °C) i wilgotności powietrza 60%. Po upływie 2 tygodni rośliny ścięto tuż nad glebą i określono ich masę z dokładnością do 0,01 g. Badanie wykonano w czterech powtórzeniach w układzie bloków losowych. Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu do kontroli. Uzyskane wyniki wyrażono jako procent redukcji świeżej masy w porównaniu z nieopryskanymi roślinami, gdzie 100% oznacza całkowite zniszczenie, 0% oznacza brak działania herbicydu.

## 4.2.12. Aktywność chwastobójcza - badania polowe

Badania polowe przeprowadzono w latach 2010-2013 w Stacji Doświadczalnej Instytutu Ochrony Roślin w Winnej Górze (województwo wielkopolskie) na zbożach pszenicy ozimej, pszenicy jarej oraz jęczmienia jarego, które były uprawiane zgodnie z konwencjonalną praktyką rolniczą. Natomiast skuteczność cieczy jonowych z anionem glifosatu testowano na ściernisku, powstałym po zbiorach pszenicy ozimej. Eksperymenty przeprowadzono na poletkach uprawnych o powierzchni 16,5 m<sup>2</sup> w układzie bloków rozmieszczonych losowo, gdzie na każdy blok składały się 4 powtórzenia.

Ciecze jonowe rozpuszczono w wodzie lub mieszaninie woda:etanol (1:1), w ilości odpowiadającej dawce:

a) 400 g herbicydu (2,4-D) w przeliczeniu na 1 ha,

b) 400 g herbicydu (MCPA) w przeliczeniu na 1 ha,

c) 6 g herbicydu (metsulfuron metylu) w przeliczeniu na 1 ha,

d) 1080 g herbicydu (glifosat) w przeliczeniu na 1 ha.

Jako środki porównawcze zastosowano odpowiednio zarejestrowane w Polsce herbicydy: Aminopielik Standard 600 SL, Chwastox Extra 300 SL, Galmet 20 SG, Roundup 360 SL.

Zabiegi wykonano opryskiwaczem plecakowym wyposażonym w rozpylacze płaskostrumieniowe typu TeeJet XR11003, przy stałym ciśnieniu 0,3 MPa i wydatku cieczy użytkowej wynoszącym 200 dm<sup>3</sup> w przeliczeniu na 1 hektar. W przeprowadzonych doświadczeniach, po wytworzeniu od 4 do 10 liści przez rośliny, zostały opryskane poletka, na których znajdowały się następujące chwasty: perz właściwy (*Elymus repens*), przytulia czepna

(*Galium aparine*), komosa biała (*Chenopodium album*), tobołek polny (*Thlaspi arvense*), rzepak ozimy (*Brassica napus*), chaber bławatek (*Centaurea cyanus*) i rzepak ozimy (*Brassica napus*).

Dla określenia skuteczności zwalczania chwastów zastosowano metodę polegającą na wizualnym oszacowaniu stopnia zniszczenia poszczególnych gatunków chwastów na każdym poletku, traktowanym badanym związkiem, w porównaniu do odpowiedniego poletka kontrolnego. Ocenę przeprowadzono po 2 tygodniach (2 WAT) oraz po 4 tygodniach (4 WAT) od daty wykonania zabiegu oprysku. Skuteczność zwalczania chwastów przedstawiono w skali procentowej, gdzie 100% oznacza całkowite zniszczenie rośliny, 0% oznacza brak działania herbicydu. Wyniki skuteczności działania przedstawiono jako średnie oszacowanie zniszczenia chwastów z 4 powtórzeń.

## 5.1. Synteza i analiza produktów

## 5.1.1. Sole z kationem diallilodimetyloamoniowym

Sole z kationem diallilodimetyloamoniowym otrzymano zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.1.1. Wszystkie reakcje prowadzono w metanolu. Produkt uboczny, będący chlorkiem potasu, wypadał z mieszaniny reakcyjnej.



w którym: HA = MCPA, 2,4-D, dikamba, MCPP, MS-M, glifosat

Na rysunku 19 przedstawiono struktury kwasów (HA) użytych w reakcji.



Rysunek 19. Struktury ujętych kwasów

Produkty oczyszczano przez rozpuszczenie w polarnym rozpuszczalniku organicznym (metanol, aceton, acetonitryl), usuwając nierozpuszczalne zanieczyszczenia. W tabeli 4 zestawiono otrzymane sole. Syntezowano 7 nowych soli z wysoką wydajnością w zakresie od 95 do 98%.

Czystość otrzymanych soli określono metodą chromatograficzną zgodnie z opisem zamieszczonym w punkcie 4.2.5. Na chromatogramach nie zaobserwowano plamek pochodzących od substratów. Dodatkowo, wykonano analizę elementarną CHN, w której zgodność wartości teoretycznych i doświadczalnych była zadowalająca, a różnice nie przekroczyły 0,4%. Wartości zmierzone i wyliczone zamieszczono w aneksie.

Nr	Sól	Wydajność (%)	Postać <sup>a</sup>	Zawartość anionu (%)
1	[DADMA][MCPA]	97	Ciecz	61
2	[DADMA][2,4-D]	96	Ciecz	64
3	[DADMA][DIC]	98	Ciecz	64
4	[DADMA][MCPP]	97	Ciecz	63
5	[DADMA][MS-M]	95	Ciecz	75
6	[DADMA][GLIF]	96	Ciecz	57
7	[DADMA] <sub>2</sub> [GLIF]	95	Ciecz	40

Tabela 4. Syntezowane sole z kationem diallilodimetyloamoniowym

<sup>a</sup> w temperaturze 25 °C

W syntezowanych solach oznaczono zawartość wody. Badanie wykonano zgodnie z metodą opisaną w rozdziale 4.2.6. Badaniu poddano próbki suszone pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 50 °C przez 24 godziny, a następnie przechowywano nad P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Osuszone sole zawierały wodę w zakresie od 0,05 do 0,20%.

Chlorek dilalilodimetyloamoniowy o temperaturze topnienia 140-152,5 °C jest silnie higroskopijny, rozpuszczalny w acetonie, alkoholach, DMF i 1-metylo-2-pyrolidonie. Syntezowane sole (1-7) były cieczami w temperaturze pokojowej, można je zaliczyć do cieczy jonowych. Struktury otrzymanych cieczy jonowych potwierdzono, analizując widma protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Opis widm NMR zamieszczono w aneksie.

W tabeli 5 zestawiono wartości przesunięć chemicznych protonów w kationie. Różnice zanotowano dla sygnałów pochodzących od grup metylowych, które występowały w postaci singletu w zakresie od 2,93 ppm - dla metsulfuronu metylu (**5**) do 3,00 ppm - dla 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu (**1**) oraz 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu (**3**). Natomiast oba sygnały pochodzące od protonów grupy allilowej pojawiały się na widmach w postaci multipletów w przedziale wartości od 5,58 do 5-70 ppm (**CH-CH**<sub>2</sub>) oraz 6,00-6,05 ppm (**CH-CH**<sub>2</sub>).

Sygnały węgli (tabela 6.), pochodzące od kationu diallilodimetyloamoniowego, występowały w postaci trzech pików przy wartościach od 49,0 do 52,0 ppm - dla atomów węgla grup metylowych, od 125,8 do 127,4 ppm – dla grup allilowych (**<u>C</u>H-CH**<sub>2</sub>) oraz od 126,1 do 128,8 ppm - dla grup allilowych (**<u>CH-CH</u><sub>2</sub>**).

54

			Kation	– sygnały od p	rotonów
Nr	Sól	Kation	$N(C\underline{H}_3)_2$	CH=CH <sub>2</sub>	CH=C <u>H</u> 2
1	[DADMA][MCPA]		3,00(s)	5,60(m)	6,05(m)
2	[DADMA][2,4-D]	H <sub>2</sub> C CH <sub>2</sub>	2,98(s)	5,70(m)	6,00(m)
3	[DADMA][DIC]		3,00(s)	5,70(m)	6,00(m)
4	[DADMA][MCPP]	$\langle \rangle$	2,97(s)	5,60(m)	6,05(m)
5	[DADMA][MS-M]	N	2,93(s)	5,58(m)	6,00(m)
6	[DADMA][GLIF]	H <sub>3</sub> C ♥ CH <sub>3</sub>	3,01(s)	5,62(m)	6,11(m)
7	[DADMA]2[GLIF]		3,01(s)	5,65(m)	6,08(m)

### Tabela 5. Wartości przesunięć chemicznych protonów

s – singlet; m – multiplet

Tabela 6. Wartości przesunięć chemicznych węgli

N'n	Sál Kation —		Kation –	Kation – sygnały od atomów węgla		
INI	501	Kation	$N(\underline{C}H_3)_2$	$\underline{C}H=CH_2$	$CH = \underline{C}H_2$	
1	[DADMA][MCPA]		49,0	125,8	126,1	
2	[DADMA][2,4-D]	H <sub>2</sub> C, CH <sub>2</sub>	52,0	127,0	128,0	
3	[DADMA][DIC]		52,0	127,0	128,0	
4	[DADMA][MCPP]		49,0	127,4	128,8	
5	[DADMA][MS-M]	N	49,2	125,9	127,0	
6	[DADMA][GLIF]	$H_3C \odot CH_3$	49,2	126,2	127,6	
7	[DADMA] <sub>2</sub> [GLIF]		49,2	126,1	127,3	

## 5.1.2. Sole z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)

Sole z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym) otrzymano zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.1.2. Reakcje prowadzono w metanolu. Produkt uboczny, będący chlorkiem potasu, wypadał z mieszaniny poreakcyjnej.

Chlorek poli(dilalilodimetyloamoniowego) (p-DADMAC) otrzymywanego w reakcji polimeryzacji rodnikowej chlorku diallilodimetyloamoniowego jednocześnie jest tani i dostępny jako odczynnik w postaci roztworów wodnych o stężeniach zależnych od długości łańcuchów polimerowych. Na potrzeby prowadzonych syntez opracowano metodę wytrącania polimeru z wodnego roztworu. Otrzymany polimer o czystości 99% był ciałem stałym i ulegał rozkładowi w 230 °C. Rozpuszczał się w metanolu w ilości 10 g/100 g. Przy wyższych stężeniach tworzył mieszaniny o wysokiej lepkości uniemożliwiające oddzielenie osadu soli nieorganicznej.

Stosowane w syntezie polimery miały zdefiniowane długości łańcuchów. Zakresy długości poszczególnych frakcji umieszczono w tabeli 7.

Sole pojedyncze: + HA+ KOH) ⊕ OH € ⊕ O Cl ЪΗ<sup>3</sup> H<sub>3</sub>C ĊΗ<sub>3</sub> Ξ ĊΗ<sub>3</sub> H<sub>3</sub>C H<sub>3</sub>C - KCl n n n

w którym: HA = MCPA, 2,4-D, dikamba, MCPP, MS-M, glifosat

Sole podwójne:



w którym: HA<sub>1</sub>, HA<sub>2</sub> = MCPA, 2,4-D, dikamba, MCPP, MS-M, glifosat

Synteza przebiegała w trakcie dwuetapowej wymiany jonowej. W pierwszym etapie anion chlorkowy wymieniano na anion wodorotlenowy, wykorzystując wodorotlenek potasu ze względu na niską rozpuszczalność w metanolu produktu ubocznego (KCl), co ułatwiało jego wydzielenie. W drugim etapie w reakcji zobojętniania anion wodorotlenowy został wymieniony na anion herbicydowy. Otrzymane sole zestawiono w tabeli 7.

Zsyntezowano 7 nowych pojedynczych polimerowych soli z wydajnością przekraczającą 90%. Otrzymane związki charakteryzują się określoną długością łańcucha polimerowego w podanych zakresach. Celem syntezy soli od **8-11** było określenie, jak długość łańcuchów polimerowych wpłynie na aktywność biologiczną otrzymanych soli.

Wyraźnym trendem w ochronie roślin jest chęć stworzenia herbicydu zwalczającego największą możliwą liczbę gatunków chwastów. Obecnie w praktyce rolniczej stosuje się mieszaniny preparatów herbicydowych dla zwiększenia ich aktywności wobec chwastów. Problemem jest często występujący brak mieszalności lub pojawianie się drugiej fazy, utrudniającej aplikację. Korzystne więc staje się opracowanie środka o szerokim oknie aktywności oraz trwałej i skutecznej formulacji.

Nr	Sól	Wyd. (%)	Długość łańcuchów polimerowych	Zawartość anionu (%)
8	p-[DADMA][MCPA]	91	<100 000	61
9	p-[DADMA][MCPA]	93	100 000 - 200 000	61
10	p-[DADMA][MCPA]	90	200 000-350 000	61
11	p-[DADMA][MCPA]	90	400 000-500 000	61
12	p-[DADMA][DIC]	91	<100 000	64
13	p-[DADMA][2,4-D]	93	<100 000	64
14	p-[DADMA][GLIF]	90	<100 000	57

**Tabela 7.** Otrzymane sole z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)

Celem kolejnych syntez było otrzymanie soli zawierającej w cząsteczce dwa różne aniony herbicydowe. Połączenie dwóch herbicydów o różnym mechanizmie działania pozwoli na zwiększenie spektrum aktywności związku. Wyeliminowany zostanie również problem niemieszania się preparatów zawierających różne herbicydy.

Dobór stosunków masowych herbicydów został określony na podstawie wielu lat badań Instytutu Ochrony Roślin nad najskuteczniejszą dawką stosowanych herbicydów. W wyniku długotrwałego stosowania glifosatu, pojawia się problem organizmów odpornych na jego działanie.

W tabeli 8 zestawiono 10 otrzymanych soli z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym). Czystość otrzymanych soli określono metodą chromatograficzną. Na chromatogramach zaobserwowano jedną plamę pochodzącą od polimerowej soli amoniowej. W syntezowanych solach oznaczono zawartość wody, która mieściła się w przedziale od 0,05 do 0,2 %. Otrzymane polimerowe sole herbicydowe były w temperaturze pokojowej amorficznymi ciałami stałymi. Otrzymano je z wysoką wydajnością, co najmniej 95%. Struktury potwierdzono za pomocą spektroskopii protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego, zgodnie z opisem zamieszczonym w punkcie 4.2.3. Dokładny opis widm NMR znajduje się w aneksie.

W tabeli 9 zestawiono wartości przesunięć chemicznych protonów w kationie. Różnice zanotowano dla sygnałów pochodzących od grup metylowych, które występowały w postaci singletu w zakresie od 3,10 ppm dla [p-DADMA][2,4-D] do 3,32 ppm dla połączenia glifosatu i dikamby (**23**). Natomiast sygnały pochodzące od protonów pierścienia pyrolidynowego pojawiały się na widmach w postaci singletów w przedziale wartości od 2,54 do 3,05 ppm (C<u>H</u>-CH<sub>2</sub>) oraz 3,24-3,81 ppm (CH-C<u>H</u><sub>2</sub>). Odnotowano wpływ rodzaju przeciwjonu na sygnały protonów w kationie. Anion glifosatu najsilniej ekranował analizowane grupy protonów.

57

NI	S 41	Wyd.	d. Ular		Jamek molowy w anionie (%)			
INF	501	(%)	MCPA	2,4-D	DIC	MCPP	MS-M	GLIF
15	p-[DADMA][MPCA][DIC]	90	0,815		0,185			
16	p-[DADMA][MPCA][MCPP]	90	0,517			0,483		
17	p-[DADMA][MCPA][MS-M]	91	0,974				0,026	
18	p-[DADMA][2,4-D][DIC]	90		0,795	0,205			
19	p-[DADMA][2,4-D][MCPP]	93		0,493		0,507		
20	p-[DADMA][2,4-D][MS-M]	90		0,972			0,028	
21	p-[DADMA][GLIF][2,4-D](1,8:1)	93		0,298				0,702
22	p-[DADMA][GLIF][2,4-D](1,2:1)	90		0,389				0,611
23	p-[DADMA][GLIF][DIC] (7,2:1)	93			0,096			0,904
24	p-[DADMA][GLIF][DIC] (4,8:1)	91			0,137			0,863

## Tabela 8. Otrzymane podwójne sole polimerowe

Tabela 9. Wartości przesunięć chemicznych w <sup>1</sup>H NMR [ppm]

			Kation – sygnały od			
Nr	Sól	Kation		protonów		
			N(C <u>H</u> 3)2	CH-CH2	CH-C <u>H</u> 2	
8-11	p-[DADMA][MCPA]		3,20	2,60	3,76	
12	p-[DADMA][DIC]		3,15	2,55	3,74	
13	p-[DADMA][2,4-D]		3,10	2,50	3,81	
14	p-[DADMA][GLIF]		3,31	3,03	3,19	
15	p-[DADMA][MPCA][DIC]		3,17	2,63	3,80	
16	p-[DADMA][MPCA][MCPP]		3,20	2,60	3,76	
17	p-[DADMA][MCPA][MS-M]	$H_3C \oplus CH_3$	3,20	2,60	3,76	
18	p-[DADMA][2,4-D][DIC]		3,15	2,55	3,74	
19	p-[DADMA][2,4-D][MCPP]		3,10	2,50	3,81	
20	p-[DADMA][2,4-D][MS-M]		3,15	2,54	3,73	
21	p-[DADMA][GLIF][2,4-D]		3,31	3,03	3,26	
23	p-[DADMA][GLIF][DIC]		3,32	3,05	3,24	

W tabeli 10 zestawiono sygnały węgli, pochodzące od kationu poli(diallilodimetyloamoniowego). Występowały one w postaci trzech pików przy wartościach od 62,3 do 69,6 ppm - dla atomów węgla grup metylowych, od 52,6 do 55,6 ppm - dla atomów węgla grup (<u>CH-CH<sub>2</sub></u>) oraz od 40,1 do 40,2 ppm - dla atomów węgla grup (CH-<u>C</u>H<sub>2</sub>) pierścienia

pirolidynowego. Wpływ rodzaju anionu również uwidocznił się w przypadku sygnałów pochodzących od atomów węgla w kationie. Różnice w wartościach przesunięć nie są duże. Najsilniej anion oddziaływał na węgle dwóch grup metylowych, zmieniając wartości przesunięć od 62,3 do 69,6 ppm.

Nr	S 61	Vation	Kation – sygnały od protonów			
INI	501	Kation	N( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<u>C</u> H-CH <sub>2</sub>	CH- <u>C</u> H <sub>2</sub>	
8	p-[DADMA][MCPA]		68,9	53,0	40,2	
12	p-[DADMA][DIC]		62,3	55,6	40,2	
13	p-[DADMA][2,4-D]		69,6	53,0	40,2	
14	p-[DADMA][GLIF]		67,4	53,5	40,1	
15	p-[DADMA][MPCA][DIC]	*	69,0	52,9	40,2	
16	p-[DADMA][MPCA][MCPP]		68,9	53,0	40,2	
17	p-[DADMA][MCPA][MS-M]	H <sub>3</sub> C ⊕ CH <sub>3</sub>	67,3	52,6	40,2	
18	p-[DADMA][2,4-D][DIC]	n	67,3	53,0	40,2	
19	p-[DADMA][2,4-D][MCPP]		67,3	53,0	40,2	
20	p-[DADMA][2,4-D][MS-M]		67,3	52,9	40,1	
21	p-[DADMA][GLIF][2,4-D]		69,6	53,0	40,1	
23	p-[DADMA][GLIF][DIC]		67,3	53,9	40,1	

Tabela 10. Wartości przesunięć chemicznych w <sup>13</sup>C NMR [ppm]

Otrzymano 17 nowych polimerowych soli z anionami herbicydowymi. Siedem pojedynczych zawierających jeden anion i 10 podwójnych zawierających dwa różne aniony. Analiza widm rezonansu jądrowego potwierdziła struktury otrzymanych związków.

## 5.1.3. Sole z kationem poli(diaminoeterowym)

Sole z kationem poli(diaminoeterowym) otrzymano zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.1.3. Reakcje prowadzono w metanolu, a produkt uboczny, będący chlorkiem potasu, wypadał z mieszaniny reakcyjnej. Prekursor dichlorek poli[eter di(ureileno-N,N'-dipropylo)-bisdimetyloetyloamoniowy] dla uproszczenia określono dichlorkiem poli(diaminoeterowym) (p-PEA). Jest to polimer diamoniowy posiadający w jednym merze dwa czwartorzędowe atomy azotu, dostępny handlowo w postaci 62% roztworu wodnego. Należy do grupy polimerów czwartorzędowych o oznaczeniu Polyquaternium-2. Jest kationowym polimerem łatwo dyspergującym w wodzie i amfoterycznym związkiem powierzchniowo czynnym. Stosuje się go jako składnik preparatów do pielęgnacji skóry i włosów. W pierwszym etapie syntezy

otrzymywano wodorotlenki amoniowe. Następnie w reakcji neutralizacji otrzymywano sole zawierające herbicyd w anionie. Reakcja została przedstawiona na poniższym schemacie,



w którym: HA<sub>1</sub>, HA<sub>2</sub> = MCPA, 2,4-D, dikamba, MS-M, glifosat.

W tabeli 11 zestawiono syntezowane polimerowe sole wraz z wydajnościami. Podane w tabeli ułamki określają stosunki molowe anionów użytych w syntezie. Stosunki molowe substratów zostały wyznaczone na podstawie badań nad najefektywniejszą dawką herbicydu prowadzonych przez Instytut Ochrony Roślin.

Na Sál		Wyd.		Ułamek n	nolowy	w anioni	e (%)	
INI	501	(%)	MCPA	2,4-D	DIC	MS-M	GLIF	Cl
25	p-[PEA][MCPA]	92	1	-	-	-	-	-
26	p-[PEA][MCPA][MS-M] 80:1	93	0,974	-	-	0,026	-	-
27	p-[PEA][MCPA][MS-M][Cl]	94	0,487	-	-	0,013	-	0,5
28	p-[PEA][2,4-D][MS-M] 80:1	91	-	0,972	-	0,028	-	-
29	p-[PEA][2,4-D][MS-M][Cl]	93	-	0,486	-	0,014	-	0,5
30	p-[PEA][DIC][MS-M] 20:1	95	-	-	0,92	0,080	-	-
31	p-[PEA][DIC][MS-M][Cl]	94	-	-	0,46	6 0,040	-	0,5
32	p-[PEA][Glif][2,4-D] 1,8:1	96	-	0,298	-	-	0,702	-
33	p-[PEA][Glif][2,4-D] 1,2:1	93	-	0,389	-	-	0,611	-
34	p-[PEA][Glif][DICAMBA] 4,8:1	92	-	-	0,13	7 -	0,863	-
35	p-[PEA][Glif][DICAMBA] 7,2:1	94	-	-	0,09	6 -	0,904	-

Tabela 11. Otrzymane sole z kationem poli(diaminoeterowym)

Połączenie dwóch anionów o różnych mechanizmach działania z kationem polimerowym ma za zadanie wyeliminowanie zjawiska strącania i niemieszalności preparatów podczas przygotowywania oprysków.

Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą spektroskopii protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Odnotowano charakterystyczne pasma

grup metylowych dla protonów między 3,10 – 3,20 ppm i dla węgli około 52 ppm. Dokładny opis widm NMR znajduje się w aneksie.

W syntezowanych solach oznaczono zawartość wody, która mieściła się w przedziale od 0,05 do 0,2 %. Syntezowano 11 nowych podwójnych polimerowych soli z anionami herbicydowymi i kationem poli(diaminoeterowym). Wykorzystano bezpieczny polimer, który może zostać w przyszłości wykorzystany w ochronie roślin.

## 5.1.4. Sole z kationem alkilotrimetyloamoniowym

Sole z kationem alkilotrimetyloamoniowym otrzymano zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.1.4. Reakcje prowadzono w metanolu. Produkt uboczny, w reakcji wymiany anionu chlorkowego będący chlorkiem potasu, wypadał z mieszaniny reakcyjnej.



 $C_{16}H_{33}C_{18}H_{37}C_{22}H_{45}$ 

A – MCPA, 2,4-D, DIC, MCPP

Użyto trzech chlorków alkilotrimetyloamoniowych: heksadecylotrimetyloamoniowy (CET), trimetylooktadecyloamoniowy (STE), dokozylotrimetyloamoniowy (BEH). W tabeli 12 zestawiono otrzymane sole. Zsyntezowano 12 nowych soli z wysoką wydajnością przekraczającą 95%.

Dziewięć otrzymanych soli w temperaturze pokojowej było ciałami stałymi, dwie zawierające MCPP cieczami o wysokiej lepkości, jedna natomiast miała postać mazistą. Sole **45** i **46** zaliczyć można do cieczy jonowych ciekłych w temperaturze poniżej 25 °C.

Struktury otrzymanych związków potwierdzono analizując widma protonowego i węglowego rezonansu jądrowego. W tabelach 13 i 14 zestawione zostały wartości pasm dla charakterystycznych grup protonów i węgli. Dokładna analiza widm znajduje się w aneksie. Wartości przesunięć protonów grup metylowych przy czwartorzędowym atomie azotu (**N-CH**<sub>3</sub>) dały sygnał o wartości przesunięcia od 2,96 dla [CET][MCPA] (**36**) do 3,12 ppm dla [CET][2,4-D] (**39**). Nie obserwuje się znaczącego wpływu długości podstawnika alkilowego na sygnały grup protonów.

Nr	Sól	Wyd. (%)	Czystość	Postać w 25 °C
36	[CET][MCPA]	98	99	Ciało stałe
37	[STE][MCPA]	99	99	Ciało stałe
38	[BEH][MCPA]	98	99	Ciało stałe
39	[CET][2,4-D]	97	99	Ciało stałe
40	[STE][2,4-D]	98	98	Ciało stałe
41	[BEH][2,4-D]	97	99	Ciało stałe
42	[CET][DIC]	98	99	Ciało stałe
43	[STE][DIC]	98	99	Ciało stałe
44	[BEH][DIC]	98	98	Ciało stałe
45	[CET][MCPP]	96	99	Ciecz
46	[STE][MCPP]	96	99	Ciecz
47	[BEH][MCPP]	97	98	Maź

Tabela 12. Otrzymane sole z kationami alkilotrimetyloamoniowymi

Wpływ anionu zaobserwowano dla grup protonów w otoczeniu atomu azotu. Anion MCPP obniżał wartości przesunięć w porównaniu z pozostałymi anionami. Największe różnice w przesunięciach zaobserwowano dla kationu heksadecylotrimetyloamoniowego (CET). Natomiast w przypadku widm węglowego rezonansu jądrowego nie zaobserwowano znaczących różnic w położeniach sygnałów węgli w otoczeniu atomu azotu.

Syntezowano 12 amoniowych soli z herbicydowymi anionami. Cztery sole z kationem dokozylotrimetyloamiowym są nowymi solami. Po raz pierwszy do syntezy soli aktywnych herbicydowo wykorzystano kation o długości podstawnika alkilowego większej niż 22 atomy węgla.

Nr	Sál	Kat	Kation – sygnały od protonów				
INI	501	N-C <u>H</u> <sub>3</sub>	C <u>H</u> <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	-C <u>H</u> <sub>2</sub> -N(CH) <sub>3</sub>			
36	[CET][MCPA]	2,96(s)	0,78(t)	3,15(m)			
37	[STE][MCPA]	3,08(s)	0,89(t)	3,29(m)			
38	[BEH][MCPA]	3,07(s)	0,89(t)	3,29(m)			
39	[CET][2,4-D]	3,12(s)	0,89(t)	3,30(m)			
40	[STE][2,4-D]	3,09(s)	0,89(t)	3,31(m)			
41	[BEH][2,4-D]	3,09(s)	0,89(t)	3,31(m)			
42	[CET][DIC]	3,10(s)	0,90(t)	3,31(m)			
43	[STE][DIC]	3,10(s)	0,89(t)	3,29(m)			
44	[BEH][DIC]	3,11(s)	0,89(t)	3,29(m)			
45	[CET][MCPP]	3,01(s)	0,91(t)	3,20(m)			
46	[STE][MCPP]	3,05(s)	0,89(t)	3,28(m)			
47	[BEH][MCPP]	3,06(s)	0,89(t)	3,28(m)			

# Tabela 13. Wartości przesunięć chemicznych w <sup>1</sup>H NMR [ppm]

s – singlet; m – multiplet; t - triplet

# Tabela 14. Wartości przesunięć chemicznych w <sup>13</sup>C NMR [ppm]

Nm	SÁL	K	Kation – sygnały od węgli				
INF	501	<b>N-<u>C</u>H</b> <sub>3</sub>	<u>C</u> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	- <u>C</u> H <sub>2</sub> -N(CH) <sub>3</sub>			
36	[CET][MCPA]	53,4	14,7	67,7			
37	[STE][MCPA]	53,5	14,6	67,8			
38	[BEH][MCPA]	53,4	14,6	67,8			
39	[CET][2,4-D]	53,5	14,6	67,6			
40	[STE][2,4-D]	53,5	14,6	67,8			
41	[BEH][2,4-D]	53,5	14,6	67,9			
42	[CET][DIC]	53,4	14,5	67,9			
43	[STE][DIC]	53,5	14,6	67,8			
44	[BEH][DIC]	53,5	14,6	67,8			
45	[CET][MCPP]	53,5	14,8	67,6			
46	[STE][MCPP]	53,5	14,6	67,8			
47	[BEH][MCPP]	53,5	14,6	67,8			

#### 5.1.5. Sole z kationem bisamoniowym

Kationy bisamoniowe otrzymywano w reakcji czwartorzędowania zgodnie z metodyką opisaną w pkt. 4.1.5. Do syntezy użyto dibromków alkilowych: 1,4-dibromobutanu, 1,5dibromopentanu, 1,6-dibromoheksanu, 1,8-dibromooktanu, 1,10-dibromodekanu, 1,12oraz dichlorków: dibromododekanu dwóch eteru dichloroetylowego i 1,2-bis(2chloroetoksy)etanu. Aminą każdorazowo była decylodimetyloamina, którą stosowano w dwukrotnym nadmiarze w stosunku do dibromku lub dichlorku w celu otrzymania kationu bisamoniowego.

Nr	Sól	Łącznik	Wyd. (%)	Temperatura topnienia [°C]	<b>ZPC</b> (%)
63	[C4C10][Br] <sub>2</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -	95	219-221	99
64	[C5C10][Br] <sub>2</sub>	$-C_5H_{10}-$	96	236-238	97
65	[C12C10][Br] <sub>2</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> -	97	109-111	96
75	[EtOEt][Cl] <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	92	207-209	96
76	[EtOEtOEt][Cl] <sub>2</sub>	$-C_{2}H_{4}$ -O- $C_{2}H_{4}$ -O- $C_{2}H_{4}$ -	94	106-108	98

Tabela 15. Otrzymane halogenki bisamoniowe

Czwartorzędowe bromki i chlorki otrzymano z wysoką wydajnością przekraczającą 90%. Osad, będący produktem reakcji, przemywano octanem etylu w celu wymycia pozostałości nieprzereagowanych substratów. Po wysuszeniu określono czystość związków, wykonując analizę zawartości substancji kationowo-czynnej zgodnie z opisem w pkt 4.2.1, której wartości przekraczały 96%. Otrzymane halogenki bisamoniowe charakteryzowały się ostrymi temperaturami topnienia powyżej 100 °C. Najwyższą temperaturę topnienia miał dibromek **65** zawierający pięć atomów węgla w łańcuchu łącznika. Najniższą temperaturę topnienia zmierzono dla chlorku **76**.

W kolejnym etapie przeprowadzono reakcję dwuetapowej wymiany jonowej anionów bromu i chloru na reszty kwasów herbicydowych zgodnie z metodyką opisaną w pkt. 4.1.5. Ze względu na obecność dwóch centrów jonowych reakcję prowadzono w stosunku stechiometrycznym kationu do anionu 1:2, otrzymując sole umieszczone w tabeli 16.

Ciecze z anionem MCPA (**66-68**) zostały zsyntezowane w celu określenia potencjału grupy soli bisamoniowych. Do kolejnych syntez wykorzystano kation z łącznikiem alkilowym o długości dwunastu atomów węgla ze względu na brak doniesień literaturowych na temat właściwości tego rodzaju kationów. Pozostałe dwa kationy z wiązaniem eterowym wybrano również ze względu na nowość naukową oraz potencjalnie wyższą biodegradowalność.

Ostatecznie otrzymano 17 nowych bisamoniowych soli z herbicydowymi anionami. Spośród otrzymanych cieczy, aż 16 okazało się być cieczami jonowymi. Trzynaście zawierało jeden rodzaj anionu, natomiast trzy z otrzymanych cieczy to podwójne bisamoniowe ciecze jonowe.

Nr	Sól	Wyd. (%)	Czystość	Postać
66	[C4C10][MCPA] <sub>2</sub>	94	98	wosk
67	[C5C10][MCPA] <sub>2</sub>	95	95	wosk
68	[C12C10][MCPA] <sub>2</sub>	97	98	wosk
69	[C12C10][MCPP] <sub>2</sub>	96	98	ciało stałe*
70	[C12C10][DIC] <sub>2</sub>	98	97	wosk
71	[C12C10][MS-M] <sub>2</sub>	95	98	wosk
72	[C12C10][MCPA][MCPP]	97	99	wosk
73	[C12C10][MCPA][DIC]	98	97	wosk
74	[C12C10][MCPA][MS-M]	96	97	wosk
77	[EtOEt][MCPA] <sub>2</sub>	94	98	wosk
78	[EtOEt][2,4-D] <sub>2</sub>	98	97	wosk
79	[EtOEt][DIC] <sub>2</sub>	97	98	wosk
80	[EtOEt][MCPP] <sub>2</sub>	97	97	wosk
81	[EtOEtOEt][MCPA] <sub>2</sub>	98	98	wosk
82	[EtOEtOEt][2,4-D] <sub>2</sub>	94	96	wosk
83	[EtOEtOEt][DIC]2	97	97	wosk
84	[EtOEtOEt][MCPP] <sub>2</sub>	98	99	wosk

 Tabela 16. Otrzymane sole bisamoniowe

\*Temp. top. (102-105 °C)

Struktury otrzymanych soli potwierdzono, wykonując widma protonowego i węglowego rezonansu jądrowego. W tabeli 17 przedstawiono wartości przesunięć sygnałów, pochodzących od wybranych grup, znajdujących się w kationach bisamoniowych, zawierających wiązanie eterowe. Szczegółową analizę wartości przesunięć umieszczono w aneksie.

Nn	SÁI	Kation	Kation – sygnały od protonów			
141	501	Kation —	<b>N-C<u>H</u></b> <sub>3</sub>	$N^+C\underline{H}_2CH_2O$	$N^+CH_2C\underline{H}_2O$	
77	[EtOEt][MCPA] <sub>2</sub>		3,11(s)	4,63(s)	3,99(s)	
78	[EtOEt][2,4-D] <sub>2</sub>	$C_{10}H_{21}$	3,24(s)	4,52(s)	4,09(s)	
79	[EtOEt][DIC] <sub>2</sub>	Ā Ā	3,25(s)	3,39(s)	4,11(s)	
80	[EtOEt][MCPP] <sub>2</sub>		2,99(s)	3,12(m)	3,90(s)	

**Tabela 17.** Wartości przesunięć chemicznych w <sup>1</sup>H NMR [ppm]

s - singlet; m - multiplet

Wartości przesunięć chemicznych wybranych grup protonów obrazują wpływ rodzaju anionu, budującego ciecz jonową. Najniższe wartości przesunięć dla wszystkich wybranych protonów wystąpiły dla soli z anionem MCPP (**80**). Brak grupy metylowej w anionie MCPA przesunął sygnały w kierunku wyższych wartości. Szczególnie dobrze przedstawia to różnica w wartości przesunięcia grupy **N**<sup>+</sup>**C**<u>H</u><sub>2</sub>**C**H<sub>2</sub>**O** i wynosi 1,51 ppm. Zbliżone wartości przesunięć dla anionów zawierających podwójnie chlorowany pierścień (2,4-D, dikamba) zaobserwowano dla dwóch grup (**N**-**C**<u>H</u><sub>3</sub>, **N**<sup>+</sup>**C**H<sub>2</sub>**C**<u>H</u><sub>2</sub>**O**) i były one najwyższe spośród wszystkich przeanalizawanych anionów.

Nn	Sól —	Kation – sygnały od protonów						
141		<b>N-C<u>H</u></b> <sub>3</sub>	$N^+C\underline{H}_2CH_2O$	OC <u>H</u> <sub>2</sub> C <u>H</u> <sub>2</sub> O	$N^+CH_2C\underline{H}_2O$			
81	[EtOEtOEt][MCPA] <sub>2</sub>	3,07(s)	3,31(s)	3,56(s)	3,81(s)			
82	[EtOEtOEt][2,4-D] <sub>2</sub>	3,23(s)	3,64(s)	3,73(s)	3,92(s)			
83	[EtOEtOEt][DIC] <sub>2</sub>	3,26(s)	3,34(s)	3,63(s)	3,74(s)			
84	[EtOEtOEt][MCPP] <sub>2</sub>	3,04(s)	3,35(s)	3,55(s)	3,77(s)			
$\begin{array}{c} CH_{3} \\ C_{10}H_{21} \\ H_{3}C \\ H_{3}C \\ H_{4} \\ H_{4}$								

**Tabela 18.** Wartości przesunięć chemicznych w <sup>1</sup>H NMR [ppm]

Analiza widma bisamoniowych cieczy jonowych z łącznikiem zawierającym dwie grupy eterowe również potwierdza wpływ anionu na widmo <sup>1</sup>H NMR. Grupy metylowe dały sygnał w zakresie od 3,04 do 3,26 ppm. Najniższa wartość przesunięcia była widoczna dla cieczy z anionami MCPA i MCPP (**81**, **84**). Najwyższe różnice w przesunięciach zaobserwowano dla grupy protonów łącznika, znajdującej się bezpośrednio przy atomie azotu. Najwyższa różnica wynosiła 0,33 ppm pomiędzy cieczami **81** i **82**. Dla pozostałych grup, tak jak dla wyżej

omawianych, zaobserwowano tendencję do przesuwania się w prawo sygnałów cieczy z anionem zawierającym dichlorowany pierścień aromatyczny (2,4-D, dikamba).

## 5.2. Właściwości fizykochemiczne

Określono właściwości fizykochemiczne takie jak współczynnik załamania światła, gęstość, rozpuszczalność w popularnych rozpuszczalnikach, stabilność termiczną oraz przemiany fazowe zgodnie z opisami zawartymi w punkcie 4.2.

#### 5.2.1. Sole z kationem diallilodimetyloamoniowym

Wartości współczynnika refrakcji w temperaturze 25 °C dla wody, metanolu, etanolu czy acetonu wynoszą odpowiednio 1,333, 1,327, 1,361 oraz 1,356. Ciecze jonowe charakteryzują się wyższymi wartościami, które zmieniają się w przedziale od 1,40 do 2,20. Pomiary wykonano dla siedmiu otrzymanych cieczy jonowych **[1-7]**, a wyniki przedstawiono na rysunku 20.



**Rysunek 20**. Współczynnika załamania światła cieczy jonowych z kationem diallilodimetyloamoniowym [1-7]

Wszystkie badane ciecze wykazywały wartość współczynnika refrakcji wyższą od wody. W badanym zakresie temperatur dla każdej cieczy jonowej obserwowany jest liniowy spadek wartości współczynnika wraz ze wzrostem temperatury. Najniższymi wartościami współczynnika w 20 °C charakteryzowały się ciecze zawierające anion glifosatu (**6**, **7**), dla których wynosił około 1,50. Najwyższy współczynnik refrakcji w tej temperaturze zaobserwowano dla cieczy z anionami 2,4-D (**2**), dikamby (**3**) i metsulfuronu metylu (**5**) około 1,54.

Jedną z najczęściej określanych właściwości fizykochemicznych cieczy jonowych jest gęstość, która najczęściej waha się w zakresie od 0,9 do 1,6 g·cm<sup>-3</sup> i jest zależna od temperatury. Zbadano gęstość dla sześciu otrzymanych cieczy jonowych w zakresie temperatur od 20 do 80 °C, a uzyskane wyniki zestawiono na rysunku 21.





Z wykresu wynika, że badane ciecze jonowe charakteryzowały się większą gęstością od wody, która w temperaturze 20 °C wyniosła od 1,135 g cm<sup>-3</sup> dla **4** do 1,244 g cm<sup>-3</sup> dla **2**. Wzrost temperatury spowodował niewielki spadek tej wielkości, w wyniku czego w temperaturze 80 °C zanotowano wartości odpowiednio 1,090 g·cm<sup>-3</sup> dla 4 oraz 1,197 g·cm<sup>-3</sup> dla 2. W analizowanym przedziale temperatur, zależność pomiędzy gęstością, a temperaturą jest liniowa, co potwierdzają zbliżone do jedynki wartości uzyskanych współczynników korelacji ( $R^2 > 0.99$ ). Na gęstość cieczy jonowych z kationem diallilodimetyloamoniowym silnie wpływa struktura anionu. Wartości dla (4-chloro-2-metylofenoksy)propionianu (4) były 0,109 g·cm<sup>-3</sup> 0 niższe niż dla 2,4-dichlorofenoksyoctanu (2).

Wyniki rozpuszczalności cieczy jonowych **1-7** zestawiono w tabeli 19, uszeregowując rozpuszczalniki w kolejności malejącej polarności, według wskaźnika Snydera.

Wyjściowy chlorek diallilodimetyloamoniowy był dobrze rozpuszczalny w wodzie i tworzył nasycone roztwory o stężeniu do 65%. Wymiana anionu chlorkowego spowodowała w pięciu przypadkach znaczące obniżenie rozpuszczalności nowo otrzymanych cieczy jonowych w wodzie. Wszystkie syntezowane ciecze jonowe były rozpuszczalne w metanolu. Jedynie ciecze jonowe z glifosatem (6, 7) rozpuszczały się w wodzie i metanolu, były natomiast nierozpuszczalne

w pozostałych rozpuszczalnikach organicznych. Pozostałe ciecze nie rozpuszczały się w wodzie oraz w heksanie. DMSO rozpuszczał dobrze jedynie 1, a w ograniczonym stopniu 2, 3 i 4. Ciecz jonowa 2 rozpuszczała się tylko w metanolu i w ograniczonym stopniu w DMSO, co sprawiało trudności przy jego oczyszczaniu. Octan etylu słabo rozpuszczał tylko ciecz z anionem (4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowym (4). Istotną okazała się rozpuszczalność 1, 3, 4 i 5 w chloroformie mimo braku długiego łańcucha w cząsteczce.

**Tabela 19.** Rozpuszczalność cieczy jonowych z kationem diallilodimetyloamoniowym w temperaturze 25 °C

Nr	Sól	Woda	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Izopropanol	Octan etylu	Chloroform	Toluen	Heksan
1	[DADMA][MCPA]	-	+	+	±	±	±	-	+	+	-
2	[DADMA][2,4-D]	-	+	±	-	-	-	-	-	-	-
3	[DADMA][DIC]	-	+	±	+	+	±	-	+	+	-
4	[DADMA][MCPP]	-	+	±	+	+	±	±	+	-	-
5	[DADMA][MS-M]	-	+	-	±	±	-	-	±	-	-
6	[DADMA][GLIF]	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
7	[DADMA]2[GLIF]	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-

+ dobrze rozpuszczalny; ± ograniczona rozpuszczalność; – nierozpuszczalny

Wykonana została analiza przemian fazowych oraz ustalona stabilność termiczna dla syntezowanych siedmiu cieczy jonowych a uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 20.

Określone wartości temperatur rozkładu 5% próbki wskazują, że syntezowane ciecze jonowe są stabilne termicznie w zakresie od 122 do 183 °C. Uzyskane wyniki wskazują na niższą stabilność związków zawierających anion glifosatu **6** i **7**. Obecność glifosatu wpływała zdecydowanie na obniżenie temperatury początku rozkładu próbki. Temperatury rozkładu 50% masy próbki (T<sub>onset</sub>) dla badanych cieczy jonowych mieściły się w przedziale od 200 dla **2** do 237 °C dla **7**. Ciecz jonowa **7** wykazała się najniższą temperaturą początkowego rozkładu (122 °C), jak i najwyższą temperaturą połowicznego rozkładu (237 °C).

Zestawione wyniki badań wykazały obecność jedynie temperatur zeszklenia w zakresie od -65 do -8 °C. Najniższe wartości zaobserwowano dla cieczy jonowych zawierających anion glifosatu **6** i **7**, najwyższą temperaturą zeszklenia charakteryzowała się ciecz jonowa **1** zawierająca anion MCPA.

Nr	Sól	T <sup>a</sup> (°C)	T <sub>cyst</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>m</sub> <sup>c</sup> (°C)	T <sub>onset5%</sub> <sup>d</sup> (°C)	T <sub>onset</sub> <sup>e</sup> (°C)
1	[DADMA][MCPA]	-8			182	212
2	[DADMA][2,4-D]	-23			172	200
3	[DADMA][DIC]	-30			177	205
4	[DADMA][MCPP]	-33			183	211
5	[DADMA][MS-M]	-41			168	217
6	[DADMA][GLIF]	-43			131	223
7	[DADMA]2[GLIF]	-65			122	237

 Tabela 20. Charakterystyczne temperatury dla cieczy jonowych z kationem

 diallilodimetyloamoniowym

<sup>a</sup>  $T_g$  – temperatura zeszklenia; <sup>b</sup>  $T_{cryst}$  – temperatura krystalizacji; <sup>c</sup>  $T_m$  – temperatura topnienia; <sup>d</sup>  $T_{onset5\%}$  - temperatura rozkładu 5% próbki; <sup>e</sup>  $T_{onset}$  - temperatura rozkładu 50% próbki

Wyniki analizy fizykochemicznej pozwalają zaklasyfikować wszystkie 7 soli do grupy cieczy jonowych. Wartości współczynnika refrakcji oraz gęstości w wybranych zakresach temperaturowych maleją wraz ze wzrostem temperatury. Wszystkie ciecze rozpuszczają się w metanolu, a stabilność temperaturowa przekracza 200 °C.

## 5.2.2. Sole z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)

otrzymanych Rozpuszczalność soli zbadano wodzie popularnych W oraz rozpuszczalnikach organicznych. Badanie wykonano w temperaturze 25 °C zgodnie z opisem w punkcie 4.2.9. Wyjściowy chlorek p-DADMAC rozpuszczał się jedynie w wodzie i metanolu. Otrzymane sole z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym) słabo rozpuszczały się w wodzie i dobrze w metanolu. Pozostałe rozpuszczalniki organiczne nie rozpuszczały otrzymanych soli. Wymiana anionu spowodowała pogorszenie rozpuszczalności w wodzie, co może mieć pozytywny aspekt podczas stosowania związków jako środków ochrony roślin. Słaba rozpuszczalność w wodzie ograniczy rozprzestrzenianie się związków w wodach gruntowych i środowisku.

Określono temperatury przemian fazowych oraz stabilność termiczną 10 syntezowanych soli. Analizę wykonano zgodnie z opisem w punkcie 4.2.10, a wyniki zestawiono w tabeli 21.

Określone wartości temperatur rozkładu 5% próbki wskazują, że analizowane sole były stabilne termicznie w zakresie od 125 do 210 °C. Uzyskane wyniki wskazują również na wyższą stabilność związków zawierających anion MCPA (**15-17**) od pozostałych soli. Obecność glifosatu wpływała zdecydowanie na obniżenie temperatury początku rozkładu próbki.

Temperatury rozkładu 50% masy próbki (T<sub>onset</sub>) dla analizowanych soli mieściły się w przedziale od 262 dla **18** do 422 °C dla **24**. W tym przypadku również zaobserwowano wpływ anionu glifosatu na temperaturę rozkłady 50 % masy próbki. Sól **24** wykazała się najniższą temperaturą początkowego rozkładu, jak i najwyższą temperaturą połowicznego rozkładu (422 °C). Obecność anionu glifosatu powodowała również wzrost temperatury rozkładu 50% masy próbki w porównaniu z pozostałymi solami o 50 do 150 °C.

Nr	Sól	Tg <sup>a</sup> (°C)	T <sub>cyst</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>m</sub> <sup>c</sup> (°C)	Tonset5% <sup>d</sup> (°C)	Tonset <sup>e</sup> (°C)
15	p-[DADMA][MPCA][DIC]	24	-	-	202	262
16	p-[DADMA][MPCA][MCPP]	27	-	-	210	277
17	p-[DADMA][MCPA][MS-M]	16	-	-	205	269
18	p-[DADMA][2,4-D][DIC]	26	-	-	183	262
19	p-[DADMA][2,4-D][MCPP]	17	-	-	176	266
20	p-[DADMA][2,4-D][MS-M]	16	-	-	176	272
21	p-[DADMA][GLIF][2,4-D] (1,8:1)	36	-	-	125	352
22	p-[DADMA][GLIF][2,4-D] (1,2:1)	19	-	-	140	328
23	p-[DADMA][GLIF][DIC] (7,2:1)	48	-	-	130	420
24	p-[DADMA][GLIF][DIC] (4,8:1)	-	-	-	118	422

 Tabela 21. Przemiany fazowe i stabilność termiczna soli z kationem

 poli(diallilodimetyloamoniowym)

<sup>a</sup>  $T_g$  – temperatura zeszklenia; <sup>b</sup>  $T_{cryst}$  – temperatura krystalizacji; <sup>c</sup>  $T_m$  – temperatura topnienia; <sup>d</sup>  $T_{onset5\%}$  - temperatura rozkładu 5% próbki; <sup>e</sup>  $T_{onset}$  - temperatura rozkładu 50% próbki

Wyniki badań wykazały obecność jedynie temperatur zeszklenia. Temperatury zeszklenia mieściły się dla badanych soli w zakresie od 16 do 48 °C. Najniższe wartości zaobserwowano dla soli zawierających anion MS-M, **17** i **20**, najwyższą temperaturą zeszklenia charakteryzowała się sól **23**. Dla soli **24** w badanym zakresie nie zaobserwowano przemian fazowych.

Wszystkie otrzymane sole należą do cieczy jonowych, rozpuszczają się w metanolu oraz wykazują stabilność temperaturową do 118 °C.

## 5.2.3. Sole z kationem poli(diaminoeterowym)

Dla ośmiu syntezowanych soli wyznaczono stabilność termiczną oraz temperatury przemian fazowych. Wyniki zestawiono w tabeli 22. Wartości temperatur rozkładu 5% próbki, wystąpiły w zakresie od 140 dla soli 25 do 219 °C dla soli 26. Obecność anionu sulfonomocznikowego znacznie zwiększył stabilność termiczną soli z 140 °C dla soli 25 do 219 °C

dla soli **26**. Sole zawierające anion glifosatu rozkładały się temperaturze od 145 °C. Temperatura rozkładu połowy masy próbki mieściła się w zakresie od 235 (**30**) do 310 °C (**34**). Najniższę temperaturę rozkładu połowy masy, równą 235 °C, osiągała sól **30**, pozostałe sole charakteryzowały się T<sub>onset</sub> powyżej 250 °C.

Nr	Sól	T <sup>a</sup> (°C)	T <sub>cyst</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>m</sub> <sup>c</sup> (°C)	T <sub>onset5%</sub> <sup>d</sup> (°C)	T <sub>onset</sub> <sup>e</sup> (°C)
25	p-[PEA][MCPA]	8			140	254
26	p-[PEA][MCPA][MS-M] 80:1	-17			219	308
28	p-[PEA][2,4-D][MS-M] 80:1	11			218	277
30	p-[PEA][DIC][MS-M] 20:1	35			200	235
32	p-[PEA][Glif][2,4-D] 1,8:1	-5			145	289
33	p-[PEA][Glif][2,4-D] 1,2:1	24			150	288
34	p-[PEA][Glif][DICAMBA] 4,8:1	19			150	310
35	p-[PEA][Glif][DICAMBA] 7,2:1	21			172	300

Tabela 22. Stabilność termiczne i temperatury przemian fazowych

<sup>a</sup>  $T_g$  – temperatura zeszklenia; <sup>b</sup>  $T_{cryst}$  – temperatura krystalizacji; <sup>c</sup>  $T_m$  – temperatura topnienia; <sup>d</sup>  $T_{onset5\%}$  - temperatura rozkładu 5% próbki; <sup>e</sup>  $T_{onset}$  - temperatura rozkładu 50% próbki

Temperatura zeszklenia występowała w zakresie od -17 °C dla soli **26** do 35 °C dla **30**. Otrzymane sole topiły się w temperaturach poniżej 100 °C, co pozwala zakwalifikować je do cieczy jonowych. Obecność anionu glifosatu w cząsteczce przyczyniła się do obniżenia stabilności temperaturowej cieczy. Wszystkie syntezowane sole rozpuszczały się jedynie w metanolu i w ograniczony sposób w wodzie.

## 5.2.4. Sole z kationami alkilotrimetyloamoniowymi

Określono zależność współczynnika załamania światła od temperatury w zakresie od 20 do 80 °C. Badanie wykonano dla dwóch syntezowanych cieczy jonowych (**45**,**46**). Wyniki zostały zestawione na rysunku 22. W zakresie od 20 do 80 °C współczynnik zmienia się liniowo, dla cieczy **45** w zakresie od 1,5026 do 1,4969, a dla cieczy **46** od 1,4932 do 1,4860. Umieszczony wyznaczony współczynnik korelacji R<sup>2</sup> potwierdza liniową zależność.

Dla tych samych cieczy jonowych **45** i **46** wyznaczono gęstość w temperaturze od 20 do 80 °C, a wyniki zamieszczono na rysunku 23. Ciecz **45** wykazała w całym badanym zakresie gęstość wyższą od gęstości wody. Natomiast **46** posiada gęstość niższą od wody w całym badanym zakresie. Współczynnik nachylenia krzywej zależności był dla obu cieczy zbliżony i przyjmował wartość około -0,0007, obrazując niewielki wpływ temperatury na zmianę gęstości. Wyznaczone
współczynniki korelacji R<sup>2</sup> przyjmują wartości powyżej 0,999, co charakteryzuje liniowy przebieg wykresu i potwierdza liniową zależność gęstości od temperatury.



Rysunek 22. Współczynnika załamania światła cieczy jonowych 45, 46



Rysunek 23. Gęstość cieczy jonowych 45 i 46

W tabeli 23. zebrano wyniki dotyczące rozpuszczalności cieczy jonowych z kationami alkilotrimetyloamoniowymi w wodzie i popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Większość cieczy jonowych okazała się nierozpuszczalna w silnie polarnych rozpuszczalnikach takich jak woda i DMSO. Natomiast wszystkie syntezowane ciecze jonowe rozpuszczały się w metanolu. Acetonitryl rozpuszczał jedynie ciecz **45**, która to nie rozpuszczała się jedynie w octanie etylu i heksanie. Ciecze jonowe z anionami dikamby i 2,4-D były nierozpuszczalne w acetonie

i toluenie. Wszystkie badane związki rozpuszczały się w chloroformie dobrze lub w ograniczonym stopniu, o czym zdecydowała długość podstawnika alkilowego.

Nr	Sól	Woda	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Izopropanol	Octan Etylu	Chloroform	Toluen	Heksan
36	[CET][MCPA]	±	+	+	-	±	-	-	+	±	-
37	[STE][MCPA]	-	+	±	-	+	±	-	+	±	-
38	[BEH][MCPA]	-	+	-	_	±	±	_	±	±	-
39	[CET][2,4-D]	±	+	±	_	_	±	_	±	_	_
40	[STE][2,4-D]	-	+	-	_	-	±	_	+	_	-
41	[BEH][2,4-D]	-	+	-	_	-	±	_	±	_	-
42	[CET][DIC]	-	+	-	_	-	_	_	+	_	-
43	[STE][DIC]	-	+	-	_	-	±	_	+	_	-
44	[BEH][DIC]	-	+	_	_	_	+	_	+	_	_
45	[CET][MCPP]	+	+	+	+	+	+	_	+	+	-
46	[STE][MCPP]	±	+	-	_	±	±	_	+	+	-
47	[BEH][MCPP]	_	+	-	_	_	±	_	+	+	_

Tabela 23. Rozpuszczalność cieczy jonowych z kationami alkilotrimetyloamoniowymi

"+" - dobrze ropuszczalny "±" - trudno rozpuszczalny "–" - nierozpuszczalny

Dla dwunastu syntezowanych cieczy jonowych wyznaczono stabilność termiczną oraz temperatury przemian fazowych, a wyniki zestawiono w tabeli 24.

Ciecze jonowe z anionem MCPP (45-47) były cieczami i w czasie analizy DSC nie zauważono przemian fazowych w badanym zakresie. Najniższą temperaturę topnienia zanotowano dla cieczy jonowej **40** ( $T_m = 55$  °C) a najwyższą dla soli **42** ( $T_m = 101$  °C), dla której dodatkowo zaobserwowano zjawisko krystalizacji w temperaturze 117 °C. Otrzymane temperatury topnienia nie wskazują na wpływ długości podstawnika alkilowego na ten parametr. Widoczny jest natomiast wpływ struktury anionu. Rodzaj anionu wpływa na spadek temperatury topnienia w przedstawionym porządku: dikamba > 2,4-D  $\approx$  MCPA > MCPP. Otrzymane sole możemy zakwalifikować do cieczy jonowych poza solą **42**, której temperatura topnienia przekroczyła 100 °C.

Zmierzone temperatury rozkładu 5% masy próbki miesiły się w zakresie od 181 dla 42 do 199 °C dla 41. Ciecze jonowe z kationem dokozylotrimetyloamoniowym (38, 41, 44, 47)

rozkładały się w temperaturze od 2 do 5 °C wyższej niż ich odpowiedniki z kationem heksadecylotrimetyloamonowym. T<sub>onset5</sub> dla cieczy za kationem oktadecylotrimetyloamoniowym mieściła się w zakresie od 186 do 197 °C. Wpływ rodzaju anionu na spadek temperatury rozkładu można opisać w następującej kolejności: 2,4-D > MCPA > MCPP > dikamba.

Nr	Sól	T <sub>m</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>cyst</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>onset5%</sub> <sup>d</sup> (°C)	T <sub>onset</sub> <sup>e</sup> (°C)
36	[CET][MCPA]	57	-	190	214
37	[STE][MCPA]	68	-	196	222
38	[BEH][MCPA]	63	-	195	232
39	[CET][2,4-D]	74	-	197	222
40	[STE][2,4-D]	55	-	197	221
41	[BEH][2,4-D]	61	-	199	230
42	[CET][DIC]	101	117	181	215
43	[STE][DIC]	76	-	186	226
44	[BEH][DIC]	72	-	185	229
45	[CET][MCPP]	-	-	190	221
46	[STE][MCPP]	-	-	186	213
47	[BEH][MCPP]	-	-	194	227

 Tabela 24. Stabilność termiczna oraz przemiany fazowe soli z kationami alkilotrimetyloamiowymi

<sup>a</sup> T<sub>m</sub> – temperatura topnienia; <sup>b</sup> T<sub>cryst</sub> – temperatura krystalizacji; <sup>c</sup> T<sub>g</sub> – temperatura zeszklenia; <sup>d</sup> T<sub>onset5%</sub> - temperatura rozkładu 5% próbki; <sup>e</sup> T<sub>onset</sub> - temperatura rozkładu 50% próbki

Fenoksykwasy zwiększają stabilność termiczną w porównaniu do dikamby. Wartości temperatur rozkładu 50% masy próbki mieszczą się w zakresie od 214 dla **36** do 232 °C dla **38**. Podobnie jak w przypadku  $T_{onest5\%}$  niższe wartości zanotowano dla cieczy z kationem heksadecylotrimetyloamoniowym, natomiast najwyższe dla cieczy z kationem dokozylotrimetyloamonowym. Wydłużanie łańcucha alkilowego o sześć atomów węgla powoduje wzrost  $T_{onset}$  o 6 stopni dla cieczy z anionem MCPP oraz o 18 stopni dla cieczy z anionem 2,4-D.

# 5.2.5. Bisamoniowe ciecze jonowe

Rozpuszczalność soli bisamoniowych przedstawiono w tabeli 25. Rozpuszczalniki ułożono zgodnie z malejącą polarnością w kierunku od lewej do prawej.

Pierwsza grupa (**66-68**) obrazuje wpływ wydłużania łącznika na rozpuszczalność. Analizowano sole zawierające anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy i kationy: tetrametyleno-

1,4-bis(dimetylodecyloamoniowy), pentametyleno-1,5-bis(dimetylodecyloamoniowy) i dodecymetyleno-1,12-bis(dimetylodecyloamoniowy). Rozpuszczalność trzech syntezowanych soli była podobna jedynie w przypadku acetonitrylu i octanu etylu zaobserwowano spadek rozpuszczalności wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego.

Nr	Sól	Woda	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Izopropanol	Octan Etylu	Chloroform	Toluen	Heksan
66	[C4C10][MCPA] <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
67	[C5C10][MCPA] <sub>2</sub>	+	+	+	±	+	+	+	+	+	-
68	[C12C10][MCPA] <sub>2</sub>	+	+	+	-	+	+	±	+	+	-
69	[C12C10][MCPP] <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
70	[C12C10][DIC] <sub>2</sub>	+	+	+	-	±	+	±	+	+	-
71	[C12C10][MS-M] <sub>2</sub>	+	+	±	-	-	±	-	+	+	-
72	[C12C10][MCPA][MCPP]	+	+	±	-	±	+	-	+	+	-
73	[C12C10][MCPA][DIC]	+	+	±	-	±	+	-	+	+	-
74	[C12C10][MCPA][MS-M]	+	+	±	-	±	+	-	+	+	-
77	[EtOEt][MCPA] <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
78	[EtOEt][2,4-D] <sub>2</sub>	±	+	-	-	-	+	±	+	-	-
79	[EtOEt][DIC] <sub>2</sub>	±	±	±	-	-	±	±	+	-	-
80	[EtOEt][MCPP] <sub>2</sub>	±	+	-	+	+	+	+	+	+	-
81	[EtOEtOEt][MCPA] <sub>2</sub>	±	+	+	+	+	+	-	+	-	-
82	[EtOEtOEt][2,4-D] <sub>2</sub>	±	+	-	+	+	+	+	+	+	-
83	[EtOEtOEt][DIC]2	±	+	+	+	+	+	+	+	+	-
84	[EtOEtOEt][MCPP]2	±	+	-	+	+	+	+	+	+	-

Tabela 25. Rozpuszczalność soli herbicydowych z kationami bisamoniowymi

"+" - dobrze ropuszczalny "±" - trudno rozpuszczalny "–" - nierozpuszczalny

Druga grupa (68-74) prezentuje sole z kationem dodecymetyleno-1,12bis(dimetylodecyloamoniowym) i różnymi anionami. Wszystkie siedem syntezowanych soli dobrze rozpuszczało się w wodzie, metanolu, chloroformie i toluenie natomiast nie rozpuszczało się w heksanie. W DMSO sole zawierające anion MS-M (71) oraz podwójne sole z różnymi anionami (72-74) wykazały ograniczoną rozpuszczalność. Spośród wybranych związków jedynie 69 rozpuszczała się w acetonitrylu. Dobrze lub słabo w acetonie rozpuszczały się wszystkie sole poza **71**. Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku izopropanolu. W octanie etylu nierozpuszczalne były sól z anionem MS-M oraz podwójne sole.

Trzecia grupa związków (77-84) to sole zawierające w łączniku jedną (77-80) lub dwie (81-84) grupy eterowe. Łącznik eterowy spowodował ograniczenie rozpuszczalności w wodzie poza solą 77. Wszystkie ciecze były dobrze rozpuszczalne w metanolu, poza 79, która rozpuszczała się w nim w ograniczonym stopniu. Rozpuszczalność w DMSO silnie zależała od rodzaju anionu, sole zawierające aniony 2,4-D i MCPP nie ulegały rozpuszczeniu. W acetonie i acetonitrylu nie rozpuszczały się sole 78 i 79 zawierające aniony 2,4-D i dikamby natomiast ich odpowiedniki z dłuższym łącznikiem rozpuszczały się w nich bardzo dobrze. W izopropanolu rozpuszczały się wszystkie związki, natomiast w octanie etylu tylko sól 81 nie uległa rozpuszczały się w chloroformie ze względu na obecność decylowego łańcucha alkilowego w kationie. W toluenie nie rozpuszczały się sole 78 i 79 oraz wyjątkowo sól 81.

Podsumowując, otrzymanie podwójnych bisamoniowych soli powoduje ograniczenie rozpuszczalności w pięciu rozpuszczalnikach organicznych. Obecność łącznika eterowego powodowała obniżenie rozpuszczalności w wodzie, co może powodować zmniejszenie rozpuszczalności preparatu w wodach opadowych i obniżenie rozprzestrzeniania się w środowisku naturalnym. Żadna z badanych cieczy jonowych (**66-84**) nie rozpuszczała się w heksanie.

Dla dziesięciu syntezowanych cieczy jonowych określono stabilność termiczną oraz przemiany fazowe. Wyniki zestawiono w tabeli 26. Dziewięć badanych cieczy jonowych wykazało temperatury zeszklenia w przedziale od -25,1 dla soli **81** do -11,8 °C dla soli **70**. Porównując ciecze jonowe zawierające anion dikamby, można zauważyć, że łącznik eterowy spowodował obniżenie temperatury zeszklenia o ponad 3,2 °C w przypadku jednego wiązania eterowego i o kolejne 3,6 °C dla kationu z dwoma wiązaniami eterowymi. Dla soli **69** wyznaczono temperaturę topnienia na poziomie 103,7 °C, natomiast temperaturę krystalizacji przy 53 °C.

Zmierzone temperatury  $T_{onset5\%}$  mieszczą się w przedziale od 184 dla cieczy **83** do 219 °C dla cieczy **78**. Rodzaj łącznika nie wpływa na stabilność otrzymanych cieczy. Natomiast struktura anionu wpływa na stabilność, zmieniając ją o 33 °C w przypadku kationu z pojedynczym wiązaniem eterowym. Najbardziej stabilne są ciecze z anionem 2,4-D (**78** i **82**), a najmniej ciecze zawierające anion dikamby (**79** i **83**). Dla obydwu kationów z łącznikiem eterowym stabilność soli spadała w kolejności: 2,4-D > MCPA > MCPP > dikamba.

Temperatury T<sub>onset</sub> mieszczą się w przedziale od 220 dla cieczy **79** i **83** do 335 °C dla cieczy **70**. Najwyższymi temperaturami charakteryzują się ciecze z alkilowymi łącznikami w kationie

 $(T_{onset} > 330 \text{ °C})$ . Obecność wiązań eterowych w kationie powoduje obniżenie temperatury połowicznego rozkładu. Wpływ struktury anionu jest w tym przypadku analogiczny do zaobserwowanego w przypadku rozkładu 5% masy związku.

Nr	Ciecz jonowa	T <sup>a</sup> (°C)	T <sub>cyst</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>m</sub> <sup>c</sup> (°C)	Tonset5% <sup>d</sup> (°C)	T <sub>onset</sub> <sup>e</sup> (°C)
69	[C12C10][MCPP] <sub>2</sub>	-	53	103,7	210	332
70	[C12C10][DIC] <sub>2</sub>	- 11,8	-	-	195	335
77	[EtOEt][MCPA] <sub>2</sub>	-18,1	-	-	210	265
78	[EtOEt][2,4-D] <sub>2</sub>	-15,7	-	-	219	270
79	[EtOEt][DIC] <sub>2</sub>	-15,0	-	-	186	220
80	[EtOEt][MCPP] <sub>2</sub>	-19,7	-	-	205	265
81	[EtOEtOEt][MCPA] <sub>2</sub>	-25,1	-	-	205	270
82	[EtOEtOEt][2,4-D] <sub>2</sub>	-15,3	-	-	210	294
83	[EtOEtOEt][DIC] <sub>2</sub>	-18,6	-	-	184	220
84	[EtOEtOEt][MCPP]2	-19,4	-	-	203	282

Tabela 26. Przemiany fazowe i stabilność termiczna bisamoniowych cieczy jonowych

<sup>a</sup> T<sub>g</sub> – temperatura zeszklenia; <sup>b</sup> T<sub>cryst</sub> – temperatura krystalizacji; <sup>c</sup> T<sub>m</sub> – temperatura topnienia; <sup>d</sup> T<sub>onset5%</sub> - temperatura rozkładu 5% próbki; <sup>e</sup> T<sub>onset</sub> - temperatura rozkładu 50% próbki

# 5.3. Aktywność biologiczna

# 5.3.1. Ciecze jonowe z kationem diallilodimetyloamoniowym

Syntezowane ciecze jonowe z anionami MCPA, 2,4-D, dikamba, MCPP i MS-M przebadano pod kątem aktywności chwastobójczej w warunkach szklarniowych (zgodnie z opisem w pkt. 4.2.12.). Do testów szklarniowych wytypowano pięć cieczy jonowych. Rośliną testową był chaber bławatek (*Centaurea cyanus*). Na podstawie stopnia redukcji masy roślin określono skuteczność działania w porównaniu z zarejestrowanymi w Polsce preparatami zawierającymi aniony: MCPA (Chwastox Extra 300 SL), 2,4-D (Aminopielik Standard 600 SL), dikamby (Dicamba 80% WG), MCPP (Mekoprop-P 600 SL), metsulfuron metylu (Galmet 20 SG).

Uzyskane wyniki przedstawione w tabeli 27 potwierdzają wysoką aktywność biologiczną badanych cieczy jonowych. Zauważono, że syntezowane ciecze jonowe były najczęściej efektywniejsze w działaniu od preparatu komercyjnego. W przypadku cieczy **3** stopień zniszczenia chabra bławatka był ponad dwukrotnie wyższy w porównaniu z zastosowanym standardem, którego skuteczność usytuowała się na poziomie 18%. Jedyną cieczą jonową, która okazała się gorsza od produktu handlowego, była ciecz **4**. Skuteczność cieczy jonowych zaprezentowano dodatkowo na rysunku 24.

N	Ciagrianowa	Chaber bławatek
INI	Ciecz jonowa	zniszczenie chwastów (%)
1	[DADMA][MCPA]	72
2	[DADMA][2,4-D]	65
3	[DADMA][DIC]	52
4	[DADMA][MCPP]	20
5	[DADMA][MS-M]	66
	Chwastox Extra 300 SL	69
	Aminopielik Standard 600 SL	44
	Dicamba 80% WG	18
	Mekoprop-P 600 SL	31
	Galmet 20 SG <sup>b</sup>	43

# Tabela 27. Skuteczność chwastobójcza cieczy jonowych z kationem diallilodimetyloamoniowym



Kontrola(3)Dicamba 80% WGKontrola(5)Galmet 20 SGRysunek24.Skuteczność chwastobójcza badanych cieczy jonowych z kationemdiallilodimetyloamoniowym

Skuteczność działania syntezowanych cieczy jonowych z anionem glifosatu sprawdzono w próbach szklarniowych (zgodnie z opisem w pkt. 4.2.12.). Ciecze jonowe **6** i **7** rozpuszczono w wodzie w dawce odpowiadającej 180 g/ha glifosatu. Zabieg opryskiwania wykonano na chwastach komosy białej (*Chenopodium album*). Na podstawie stopnia redukcji świeżej masy określono skuteczność działania badanych cieczy jonowych w porównaniu z zarejestrowanym w Polsce preparatem zawierającym anion glifosatu (Roundup 360 SL). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 28. Badane ciecze jonowe wykazały wyższą aktywność w stosunku do komosy białej niż preparat handlowy. Kation diallilodimetyloamoniowy zwiększa aktywność biologiczną, natomiast dwa kationy diallilodimetyloamoniowe w cząsteczce cieczy jonowej, zwiększenie proporcji kationu do anionu herbicydowego nie powoduje polepszenia skuteczności

chwastobójczej. Pomimo iż wszystkie badane związki, jak i preparat porównawczy zastosowano w obniżonej dawce wynoszącej g/ha, ciecze jonowe zachowały zadowalającą efektywność.

N	Ciaan ianama	Komosa biała		
Ν <b>Γ</b>	Clecz Jonowa	zniszczenie chwastów (%)		
6	[DADMA][Glif]	53		
7	[DADMA] <sub>2</sub> [Glif]	45		
	Roundup 360 SL	31		

Tabela 28. Skuteczność chwastobójcza cieczy jonowych z anionem glifosatu

W kolejnym teście szklarniowym ciecz jonową 7 rozpuszczono w wodzie w dawkach substancji czynnej (anionu) od 22,5 do 720 g na hektar, po czym wykonano zabieg oprysku na roślinach chabra bławatka (*Centaurea cyanus*) oraz pszenicy ozimej (*Triticum aestivum*). Na podstawie redukcji masy roślin określono skuteczność syntezowanej cieczy jonowej, którą porównano z zarejestrowanym w Polsce preparatem zawierającym glifosat (Roundup 360 SL). Wyniki zestawione w tabeli 29 pokazują, że efektywność herbicydowych cieczy jonowych była zależna od zastosowanej dawki w przypadku obu testowanych roślin.

**Tabela 29.** Wpływ dawki na efektywność cieczy jonowej z glifosatem w zwalczaniu chabra

 bławatka (*Centaurea cyanus*) oraz pszenicy ozimej (*Triticum aestivum*)

Nr	Ciecz jonowa	Dawka anionu (g/ha)	Chaber bławatek	Pszenica ozima
	[DADMA]2[Glif]	22,5	0	0
		45	0	0
7		90	0	0
/		180	0	0
		360	7	4
		720	22	10

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w przypadku obu testowych roślin ciecz jonowa 7 działa w dawce anionu przekraczającej 360 g/ha.

# **Badania** polowe

Aktywność biologiczna wybranej cieczy jonowej (6) została dodatkowo sprawdzona w doświadczeniach polowych przeprowadzonych na ściernisku, powstałym po zbiorach pszenicy ozimej w latach 2012 oraz 2013 (zgodnie z opisem pkt. 4.2.13.). Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 30.

Zarówno ciecze jonowe, jak i preparat komercyjny zaaplikowano w dawce odpowiadającej 1080 g substancji czynnej na hektar. Następnie po 4 (4 WAT) oraz 6 (6 WAT) tygodniach wizualnie określono skuteczność w zwalczaniu perzu właściwego, który pojawił się na ściernisku. Zebrane na przestrzeni dwóch lat wyniki badań potwierdziły, iż ciecz jonowa w ponad 75% niszczyła perz właściwy, który jest w Polsce uważany ze jeden z najbardziej uporczywych chwastów.

		20	)13	20	014		
Nr	Ciecz jonowa	4 WAT <sup>a</sup>	6 WAT <sup>b</sup>	4 WAT <sup>a</sup>	6 WAT <sup>b</sup>		
	-	zniszczenie chwastu (%)					
6	[DADMA][Glif]	75	87	89	78		
	[K][Glif]	82	83	79	26		
	Roundup 360 SL	100	100	100	96		

 Tabela 30. Efektywność zwalczania perzu właściwego (Elymus repens)

<sup>a</sup> – po czterech tygodniach <sup>b</sup> – po sześciu tygodniach

Podsumowując, wyniki badań biologicznych potwierdziły wysoką aktywność biologiczną cieczy jonowych, niekiedy przewyższającą stosowane obecnie popularne preparaty handlowe. Są to nowe, skuteczne herbicydowe ciecze jonowe pozwalające na obniżenie efektywnej dawki substancji czynnej oraz niwelujące konieczność stosowania dodatkowych związków polepszających skuteczność wykonywanego zabiegu (adjuwantów). Dodatkowo, ich jonowy charakter, niweluje zagrożenie zatrucia oparami, a zarazem polepsza komfort pracy osób wykonujących zabiegi oprysku.

# 5.3.2. Ciecze jonowe z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym) i anionem 4-chloro-2metylofenoksyoctanowym

Ciecze jonowe z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym) i anionem 4-chloro-2metylofenoksyoctanowym przebadano pod kątem aktywności chwastobójczej w warunkach szklarniowych (zgodnie z opisem w pkt. 4.2.12.). Wyniki zestawiono w tabeli 31.

W badaniu zastosowano ciecze jonowe zawierające anion 4-chloro-2metylofenoksyoctanowy w dawce 400 g/ha. Preparatem porównawczym był stosowany w Polsce Chwastox Extra 300 SL. Zabiegi oprysku wykonano na chwastach komosy białej (*Chenopodium album*) i gorczycy białej (*Sinapis alba*), a stopień redukcji masy roślin pozwolił określić aktywność chwastobójczą.

Nr	Cionz ionowa	Ciecz jopowa Długość łańcuchów		Gorczyca biała
111	Clecz Johowa	polimerowych	zniszczenie o	chwastów (%)
8	p-[DADMA][MCPA]	<100 000	38	-3
9	p-[DADMA][MCPA]	100 000 - 200 000	41	8
10	p-[DADMA][MCPA]	200 000-350 000	33	1
11	p-[DADMA][MCPA]	400 000-500 000	18	2
	Chwastox Extra 300 SL		35	-6

 Tabela 31. Skuteczność chwastobójcza cieczy z kationem poli(diallilodimetyloamoniowy)
 o różnych długościach łańcucha polimerowego

Przedstawione w tabeli 31 wyniki wskazują na zachowanie aktywności herbicydowej MCPA w połączeniu z łańcuchem polimerowym. Dwie spośród badanych soli (**8**, **9**) wykazały wyższą aktywność wobec chwastów komosy białej niż preparat komercyjny. Długość łańcucha polimerowego wpływała na aktywność otrzymanych cieczy jonowych. Powyżej 200 000 merów wydłużanie łańcucha polimerowe powoduje spadek aktywności herbicydowej.

Gorczycy biała w teście szklarniowym wykazała odporność na MCPA. Skuteczności preparatu handlowego na poziomie -6% oznacza niewielką stymulację wzrostu. Pomimo wysokiej odporności roślin, trzy sole spowodowały redukcje masy roślinnej. Najlepszy wynik uzyskano dla cieczy **9**.

### **Badania** polowe

Wykazana w testach szklarniowych aktywność chwastobójcza pozwoliła na przeprowadzenie badań polowych. Do testów resyntezowano cztery ciecze jonowe (8-11) i zaobserwowano wpływ ich aplikacji na zwalczanie chwastów obecnych na poletkach badawczych. Zarówno ciecze jonowe, jak i preparat komercyjny (Chwastox Extra 300 SL) zaaplikowano w dawce odpowiadającej 400 g substancji czynnej na hektar. Po 4 tygodniach wizualnie określono aktywność herbicydową. Wyniki zestawiono w tabeli 32..

Badania polowe wykazały, że trzy spośród badanych cieczy (9-11) wykazały wysoką aktywność herbicydową przekraczającą 75%. W przypadku komosy białej (*Common lambsquarters*) najskuteczniejszą okazała się ciecz o najdłuższym łańcuchu polimerowym (11). Samosiewy rzepaku (*Brassica napus*) najskuteczniej zwalczały ciecze z długimi łańcuchami (10, 11). Najsłabszą aktywnością wykazała się ciecz złożona z łańcuchów polimerowych krótszych niż 100 000 merów. Próby polowe nie potwierdziły zależności skuteczności herbicydowej od długości łańcuchów polimerowych w cząsteczce.

82

Nr	Cierz ionowa	Dowko g/bo	Komosa biała	Rzepak ozimy
	CIECZ JOHOWA	Dawka g/lla	zniszczenie chwastów (%)	
8	p-[DADMA][MCPA]	400	67	10
9	p-[DADMA][MCPA]	400	93	75
10	p-[DADMA][MCPA]	400	89	99
11	p-[DADMA][MCPA]	400	98	98
	Chwastox Extra 300 SL	400	56	99

 Tabela 32. Skuteczność chwastobójcza soli z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)

 w warunkach polowych

## 5.3.3. Ciecze jonowe z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)

Próby aktywności chwastobójczej przeprowadzono dla dwufunkcyjnych polimerowych cieczy jonowych. W strukturze polimeru połączono dwa rodzaje anionów herbicydowych, zwiększając spektrum chwastów zwalczanych przez otrzymane ciecze. Stosowane dawki zostały przygotowane zgodnie z praktyką rolniczą oraz zgodnie z zaleceniami producentów. Rośliną testową był chaber bławatek (*Centaurea cyanus*), a na podstawie redukcji masy roślin wyznaczono procent zwalczania chwastów. Wyniki zestawiono w tabelach 33 i 34.

# **Tabela 33.** Skuteczność chwastobójcza dwufunkcyjnych soli z kationempoli(diallilodimetyloamoniowym) w warunkach szklarniowych

Nr	841	Dowleo g/bo	Chaber bławatek
141	301	Dawka g/па	zniszczenie chwastów (%)
15	p-[DADMA][MCPA][DIC]	400 : 200	23
16	p-[DADMA][MCPA][MCPP]	400 : 200	11
17	p-[DADMA][MCPA][MS-M]	120 : 6	19
	Chwastox Extra 300 SL + Dicamba 80 WG	400 : 200	77
	Chwastox Extra 300 SL + Mecoprop 600 SL	400 : 200	53
	Chwastox Extra 300 SL + Galmet 20 WG	120 : 6	55

Przebadano sześć dwufunkcyjnych herbicydowych cieczy z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym). Wszystkie badane ciecze zachowały aktywność herbicydową. Procent zniszczenia wskazuje na spadek potencjału chwastobójczego w stosunku do chabra bławatka. Najniższe wartości uzyskano dla soli zawierających anion MCPP zarówno w połączeniu z anionem MCPA jak i 2,4-D (16, 21). Najskuteczniejsze z badanych cieczy okazały się związki zawierające anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy (15, 18).

Nr	<b>S</b> /1	Dowko a/bo	Chaber bławatek		
141	501	Dawka g/lla	zniszczenie chwastów (%)		
18	p-[DADMA][2,4-D][DIC]	400 : 200	41		
19	p-[DADMA][2,4-D][MCPP]	400 : 200	17		
20	p-[DADMA][2,4-D][MS-M]	120 : 6	39		
	Aminopielik Standard 600 SL + Dicamba 80 WG	400 : 200	79		
	Aminopielik Standard 600 SL + Mecoprop 600 SL	400 : 200	63		
	Aminopielik Standard 600 SL + Galmet 20 WG	120 : 6	69		

**Tabela 34**. Skuteczność chwastobójcza dwufunkcyjnych soli z kationempoli(diallilodimetyloamoniowym) w warunkach szklarniowych

## **Badania** polowe

Dodatkowo dla trzech soli z anionem MCPA wykonano próby polowe zgodnie z metodyką opisaną w pkt. 4.2.13. Skuteczność wizualną określono na podstawie stopnia zwalczania chwastów przytuli czepnej (*Galium aparine*) i komosy białej (*Chenopodium album*). Wyniki porównano z mieszaniną herbicydów Chwastox Extra 300 SL (MCPA) i Mecoprop 600 SL (MCPP) i umieszczono w tabeli 35.

 Tabela 35. Skuteczność chwastobójcza otrzymanych soli z kationem

 poli(diallilodimetyloamoniowym) w warunkach polowych

Nr	<b>S</b> 61	Dowlzo g/bo	Przytulia czepna	Komosa biała
141	501	Dawka g/lia –	zniszczenie chwastów (%)	
15	p-[DADMA][MCPA][DIC]	400 : 200	97	83
16	p-[DADMA][MCPA][MCPP]	400 : 200	60	82
17	p-[DADMA][MCPA][MS-M]	120 : 6	55	99
	Chwastox Extra 300 SL + Mecoprop 600 SL	$670 \text{ cm}^3 + 330 \text{ cm}^3$	75	88

Stopnień zniszczenia chwastów przez badane ciecze herbicydowe w każdym przypadku przekroczył 50%. Najskuteczniejsze, w stosunku do przytulii czepnej (*Galium aparine*), okazało się połączenie anionu MCPA i dikamby (**15**). Chwasty komosy białej (*Chenopodium album*) najskuteczniej zwalczało połączenie MCPA i metsulfuronu metylu (**17**).

Otrzymano 10 nowych herbicydowych polimerowych cieczy jonowych. Syntezowane ciecze wykazały wysoką aktywność herbicydową w rzeczywistych warunkach stosowania, przewyższając preparaty komercyjne. Są to więc związki o potencjale aplikacyjnym.

# 5.3.4. Ciecze jonowe z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym) i anionem glifosatu

Aktywność chwastobójcza dwufunkcyjnych cieczy z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym) i anionami glifosatu, 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowym lub 2,4dichlorofenoksyoctanowym została sprawdzona w próbach szklarniowych. Dawka soli oraz preparatu porównawczego przeliczona została na dawkę glifosatu w wysokości 180 g/ha, w celu uwidocznienia ewentualnych różnic w aktywności. Rośliną testową była komosa biała (*Chenopodium album*), a środkiem porównawczym był Roundup 360 SL.

Uzyskane wyniki badań szklarniowych dla czterech nowych cieczy, będących połączeniem herbicydów o odmiennych mechanizmach działania, zostały zestawione w tabeli 36. Dwie sole wykazały aktywność na poziomie niższym od standardu (**21-22**). Skuteczność glifosatu, który jest herbicydem totalnym została zwiększona w przypadku dodatku anionu 2,4-D do cząsteczki herbicydowej cieczy jonowej. Ciecze jonowe, zawierające poza glifosatem anion 2,4-D, wykazały aktywność dwukrotnie wyższą niż preparat handlowy. Nie wykazano wpływu proporcji glifosatu do 2,4-D w badanym zakresie. W obydwu przypadkach skuteczność chwastobójcza była na zbliżonym poziomie około 65%.

Nu	Sól	Dawka g/ha	Komosa biała	
INI			zniszczenie chwastów (%)	
21	p-[DADMA][Glif][Dicamba] (7,2:1)	180	15	
22	p-[DADMA][Glif][Dicamba] (4,8:1)	180	14	
23	p-[DADMA][Glif][2,4-D] (1,8:1)	180	65	
24	p-[DADMA][Glif][2,4-D] (1,2:1)	180	67	
	Roundup 360 SL	180	31	

Tabela 36. Skuteczność chwastobójcza soli z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)

# 5.3.5. Ciecze jonowe z kationem poli(diaminoeterowym)

Ciecze jonowe z kationem poli(diaminoeterowym) przebadano pod kątem aktywności chwastobójczej w warunkach szklarniowych (zgodnie z opisem w pkt. 4.2.12.). Roślinami testowymi były komosa biała (*Chenopodium album*), rzepak ozimy (*Brassica napus*) i tobołek polny (*Thlaspi arvense*). Testy szklarniowe wykonywano stosując roztwory syntezowanych cieczy jonowych oraz roztwory preparatów takich jak Chwastox Extra 300 SL (MCPA), Aminopielik Standard SL (2,4-D), Dicamba 80 WG i Galmet 20 SG (Metsulfuron metylu). Wyniki zestawiono w tabeli 37.

Nw	Sál	Komosa biała	Rzepak ozimy	Tobołek polny	
INI	501 —	skuteczność wizualna (%)			
26	p-[PEA][MCPA][MS-M] 80:1	98	85	90	
27	p-[PEA][MCPA][MS-M][Cl]	95	85	98	
28	p-[PEA][2,4-D][MS-M] 80:1	92	82	88	
29	p-[PEA][2,4-D][MS-M][Cl]	92	70	98	
30	p-[PEA][DIC][MS-M] 20:1	85	0	30	
31	p-[PEA][DIC][MS-M][Cl]	93	15	80	
MCPA	Chwastox Extra 300 SL Galmet 20 SG	93	70	98	
2,4-D	Aminopielik Standard SL + Galmet 20 SG	92	85	100	
dikamba	Dicamba 80 WG + Galmet 20 SG	85	78	98	

Tabela 37. Skuteczność chwastobójcza otrzymanych soli z kationem poli(diaminoeterowym)

Skuteczność wizualna została określona na podstawie oceny roślin po zastosowaniu roztworów roboczych. Można stwierdzić, że wszystkie badane sole zachowały aktywność chwastobójczą wobec co najmniej dwóch gatunków chwastów. Sole z anionem MCPA wykazały wysoką skuteczność wobec wszystkich gatunków chwastów, a średnia skuteczność wizualna przekraczała 80%. W przypadku soli z anionem 2,4-D skuteczność wobec rzepaku była niższa i wyniosła od 70 do 82%. Najniższą skuteczność zanotowano dla soli z anionem dikamby wobec rzepaku ozimego (*Brassica napus*). Obecność anionu chlorkowego w merze nie wpłynęła jednoznacznie na skuteczność chwastobójczą analizowanych cieczy. Zamieszczone na rysunku 25. zdjęcia prezentują wygląd roślin po przeprowadzeniu prób szklarniowych w odniesieniu do kontroli.



Rysunek 25. Porównanie skuteczności chwastobójczej soli z kationem poli(diaminoeterowym)

Sprawdzono skuteczność chwastobójczą soli z kationem poli(diaminoeterowym) i anionem glifosatu (zgodnie z opisem w pkt. 4.2.12.). Rośliną testową była komosa biała (*Chenopodium album*), a związkiem odniesienia Roundup 360 SL. Dawki dobrano w przeliczeniu na zawartość glifosatu.

Otrzymane wyniki zostały zestawione w tabeli 38.. Wskazują one na zwiększenie skuteczności chwastobójczej po połączeniu glifosatu z polimerem oraz innym herbicydem (2,4-D oraz dikamba). Najwyższą skutecznością wykazała się sól **33**, w której stosunek masowy anionów glifosatu do 2,4-D wynosił 1,2:1. Gorzej wypadły sole zawierające oprócz anionów glifosatu dodatek jonów dikamby, co pozwoliło na osiągnięcie redukcji świeżej masy na poziomie 50 % (**34-35**).

Nr	Sól	Komosa biała
		zniszczenie chwastów (%)
32	p-[PEA][Glif][2,4-D] 1,8:1	72
33	p-[PEA][Glif][2,4-D] 1,2:1	76
34	p-[PEA][Glif][DIC] 4,8:1	49
35	p-[PEA][Glif][DIC] 7,2:1	51
	Roundup 360 SL	31

Tabela 38. Skuteczność chwastobójcza otrzymanych soli z kationem poli(diaminoeterowym)

# 5.3.6. Ciecze jonowe z kationem alkilotrimetyloamoniowym

Aktywność herbicydową alkilotrimetyloamoniowych soli zbadano w próbach szklarniowych zgodnie z opisem zamieszczonym w podrozdziale 4.4.12.. Roślinami testowymi były komosa biała (*Common lambsquarters*) i stulicha psia (*Flixweed*). Wyniki redukcji świeżej masy zestawiono w tabeli 39.

Badane ciecze jonowe zachowały aktywność herbicydową anionów wobec roślin testowych. Ciecze jonowe z anionami MCPA i MCPP porównywano z komercyjnym preparatem chwastobójczym (Chwastox Extra 300 SL). Redukcja masy roślinnej była wyższa lub na poziomie standardu. W zwalczaniu komosy białej (*Common lambsquarters*) sól **45** okazała się nieznacznie gorsza od środka porównawczego. Zdecydowanie wyższą skuteczność zwalczania badane ciecze jonowe wykazały wobec chwastów stulichy psiej (*Flixweed*), wykazując niemal dwukrotnie wyższą skuteczność, przy takiej samej dawce anionu herbicydowego.

NI	Sól —	Komosa biała	Stulicha psia
INI		skuteczność wizualna (%)	
36	[CET][MCPA]	82	73
37	[STE][MCPA]	51	69
38	[BEH][MCPA]	68	80
45	[CET][MCPP]	38	74
46	[STE][MCPP]	68	86
47	[BEH][MCPP]	47	82
МСРА	Chwastox Extra 300 SL	44	43
39	[CET][2,4-D]	35	69
40	[STE][2,4-D]	42	72
41	[BEH][2,4-D]	33	42
2,4-D	Aminopielik Standard SL	29	65
42	[CET][DIC]	85	43
43	[STE][DIC]	75	75
44	[BEH][DIC]	85	54
dikamba	Dicamba 80 WG	42	54

**Tabela 39**. Skuteczność chwastobójcza cieczy z kationami alkilotrimetyloamoniowym

Ciecze jonowe z anionem 2,4-dichlorofenoksyoctowym (**39-41**) wykazały aktywność na poziomie standardu (Aminopielik Standard SL). Ciecze zawierające anion dikamby (**42-44**) spowodowały redukcję masy roślin komosy białej (*Common lambsquarters*) na poziomie dwukrotnie wyższym niż preparat komercyjny (Dicamba 80 WG). W przypadku stulichy psiej (*Flixweed*), aktywnością wyższą od standardu, wykazała się jedynie sól (**43**).

## **Badania** polowe

Uzyskana wysoka aktywność herbicydowa w badaniach szklarniowych pozwoliła zakwalifikować syntezowane ciecze jonowe do testów w warunkach polowych. Roślinami obserwowanymi na polach były komosa biała (*Common lambsquarters*) i tobołek polny (*Thlaspi arvense*). Badania wykonano zgodnie z metodyką opisaną w pkt 4.2.13. Wyniki zestawiono w formie wykresu i zaprezentowano na rysunku 26.

Ocena kondycji chwastów na polach wykazały wysoką skuteczność wszystkich cieczy z anionami MCPA, MCPP i 2,4-D. W przypadku cieczy z anionem MCPA i MCPP wszystkie ciecze okazały się bardziej aktywne w porównaniu z preparatem komercyjnym. W przypadku tych anionów wydłużenie łańcucha wpłynęło negatywnie na aktywność herbicydową. Z kolei ciecze

z anionem 2,4-D najwyższą aktywność uzyskały wobec obydwu chwastów przy długości łańcucha wynoszącej 18 atomów węgla. Wpływ długości łańcucha zarejestrowano także dla cieczy z anionem dikamby, gdzie ciecz z kationem behemoniowym wykazała dwukrotnie niższą aktywność wobec tobołka polnego.



**Rysunek 26**. Skuteczności herbicydowa cieczy jonowych z kationami alkilotrimetyloamoniowymi

Ciecze z kationami alkilotrimetyloamoniowymi wykazały bardzo wysokie wartości aktywności herbicydowej zarówno w przypadku prób szklarniowych, jak i polowych. Są to nowe herbicydowe ciecze jonowe. Ze względu na swoją niską cenę oraz szeroką dostępność, wybrane kationy amoniowe mogą otworzyć drogę do komercyjnego zastosowania herbicydowych cieczy jonowych z kationami alkilotrimetyloamoniowymi.

# 5.3.7. Bisamoniowe ciecze jonowe

Bisamoniowe ciecze jonowe przebadano pod kątem aktywności chwastobójczej w warunkach szklarniowych (zgodnie z opisem w pkt. 4.2.12.). W pierwszym badaniu porównano skuteczność cieczy z anionem MCPA oraz kationami o różnych długościach łącznika alkilowego. Testy szklarniowe przeprowadzono na roślinach gorczycy białej (*Sinapis alba*) i rzepaku ozimego (*Brassica napus*). Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 40.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że analizowane związki zachowały aktywność chwastobójczą wobec gorczycy białej (*Sinapis alba*) i rzepaku ozimego. Skuteczność chwastobójcza w przypadku gorczycy białej usytuowała się na poziomie standardu, którym był Chwastox Ekstra 300 SL. Najwyższą procentową wartość redukcji uzyskała ciecz z łącznikiem zawierającym pięć atomów węgla (**67**). Nieco poniżej standardu zadziałała ciecz **68**, zawierająca dwanaście atomów węgla w łączniku. Wobec samosiewów rzepaku ozimego wszystkie badane

ciecze wykazały ponad trzykrotnie wyższą skuteczność zwalczania niż preparat porównawczy (Chwastox Ekstra 300 SL).

Nr	Cionz ionowa	Gorczyca biała	Rzepak ozimy
	CIECZ JOHOWA	skuteczność wizualna (%)	
66	[C4C10][MCPA] <sub>2</sub>	42	61
67	[C5C10][MCPA] <sub>2</sub>	54	58
68	[C12C10][MCPA] <sub>2</sub>	37	55
	Chwastox Ekstra 300 SL	43	17

Tabela 40. Skuteczność chwastobójcza soli z łącznikiem alkilowym

W kolejnym teście porównano ciecze zawierające jeden rodzaj anionu z cieczami otrzymanymi poprzez połączenie kationu bisamoniowego z dwoma różnymi anionami herbicydowymi. Roślinami testowymi były rzepak ozimy (*Brassica napus*), komosa biała (*Sinapis alba*) i chaber bławatek (*Centaure cyanus*). Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 41.

Nr	Ciecz jonowa	Rzepak ozimy	Komosa biała	Chaber bławatek
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	skut	eczność wizualna (	(%)
69	[C12C10][MCPP]2	76	81	96
70	[C12C10][DIC] <sub>2</sub>	54	95	54
71	[C12C10][MS-M] <sub>2</sub>	73	86	90
72	[C12C10][MCPA][MCPP]	68	82	76
73	[C12C10][MCPA][DIC]	86	95	95
74	[C12C10][MCPA][MS-M]	76	94	62
	Chwastox Ekstra 300 SL	75	95	79
	Dicamba 80 WG	55	88	80
	Galmet 20 SG	44	92	49
	Chwastox Ekstra 300 SL + Dicamba 80 WG	47	95	95
	Chwastox Ekstra 300 SL + Galmet 20 SG	41	81	48

Tabela 41. Skuteczność chwastobójcza soli z łącznikiem dodecylowym

Wobec rzepaku ozimego (*Brassica napus*) skutecznością na poziomie najlepszego standardu (Chwastox Ekstra 300 SL) wykazały się wszystkie ciecze poza **70**, zawierającą anion dikamby. Najwyższą skuteczność zanotowano dla połączenia anionów MCPA i dikamby, co może świadczyć o efekcie synergistycznym tej pary anionów. Komosa biała (*Sinapis alba*) była

skutecznie zwalczana przez wszystkie badane ciecze jonowe. Najskuteczniejsze okazały się ciecze z anionem dikamby (**70**, **73**) oraz parą anionów MCPA i MS-M (**74**). Wysoka skuteczność wobec chabra bławatka (*Centaure cyanus*) została zaobserwowana przy zastosowaniu cieczy z anionami MCPP (**69**), MS-M (**71**) oraz połączeniu MCPA i dikamby (**73**). Ciecz **73** okazała się najlepszym połączeniem i skutecznie zwalczała wszystkie badane chwasty. Dodatek MCPA zdecydowanie polepszył skuteczność w porównaniu do cieczy składającej się jedynie z anionu dikamby (**70**).

W kolejnym badaniu porównano skuteczność chwastobójczą cieczy, w których łącznikiem są łańcuchy zawierające łańcuch eterowy (**77-84**). Roślinami testowymi były komosa biała (*Sinapis alba*) i gorczyca biała (*Sinapis alba*). Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 42.

Nn	Ciocz ionowo	Komosa biała	Gorczyca biała
111		skuteczność	wizualna (%)
77	[EtOEt][MCPA] <sub>2</sub>	60	55
78	[EtOEt][2,4-D] <sub>2</sub>	47	52
79	[EtOEt][DIC] <sub>2</sub>	32	9
80	[EtOEt][MCPP] <sub>2</sub>	37	8
81	[EtOEtOEt][MCPA] <sub>2</sub>	32	33
82	[EtOEtOEt][2,4-D] <sub>2</sub>	27	47
83	[EtOEtOEt][DIC] <sub>2</sub>	58	33
84	[EtOEtOEt][MCPP] <sub>2</sub>	51	22
	Chwastox Extra 300 SL	20	25
	Aminopielik Standard 600 SL	4	40
	Dicamba 80 WG	26	13

Tabela 42. Skuteczność chwastobójcza cieczy z łącznikiem eterowym

Chwasty komosy białej (*Sinapis alba*), w przeprowadzonym teście, okazały się wyjątkowo oporne, o czym mogą świadczyć niskie skuteczności preparatów komercyjnych na poziomie maksymalnie 26% efektywności. Wobec takiej oporności chwastów, ciecze wykazały wysoką produktywnością chwastobójczą. Wszystkie były lepsze od standardu lub wykazały aktywność na jego poziomie. Najskuteczniejszą okazała się ciecz jonowa **77**, zawierająca anion MCPA z kationem zwierającym jedno wiązanie eterowe oraz **83** i **84**, zawierające aniony dikamby i 2,4-D z kationem zawierającym dwa wiązania eterowe.

Wobec gorczycy białej również zanotowano niską skuteczność preparatów komercyjnych. Preaparat Aminopielik Standard 600 SL nie przekroczył 50% skuteczności chwastobójczej. W przypadku badanych cieczy próg 50% skuteczności przekroczyły dwie ciecze jonowe **77**, **78**  z krótszym łącznikiem i anionami MCPA i 2,4-D. Spośród cieczy z dłuższym łącznikiem eterowym, jedynie **82** osiągnęła wynik lepszy od standardu. Bardzo niską skutecznością natomiast wykazały się ciecze z kationami dikamby i MCPP.

Otrzymane ciecze jonowe wykazywały aktywność herbicydową, można je zatem zakwalifikować do herbicydowych cieczy jonowych. Otrzymane ciecze potwierdzają koncepcję tworzenia herbicydowych cieczy jonowych o budowie kation-herbicyd.

# 6. PODSUMOWANIE

W wyniku dwuetapowej reakcji wymiany anionu w czwartorzędowych chlorkach amoniowych, chlorkowych polimerach jonowych oraz chlorkach i bromkach bisamoniowych na aniony herbicydowe: 2,4-dichlorofenoksyoctowy, 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy, 3,6dichlorobenzoesowy, (4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy, 2-fosfonometyloaminooctowy oraz metsulfuron metylu otrzymano 64 sole herbicydowe w tym: 7 cieczy z kationem diallilodimetyloamoniowym, 17 soli z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym), 11 soli z kationem poli(diaminoeterowym), 12 soli z kationami alkilotrimetyloamoniowymi i 17 bisamoniowych soli. Wśród nich 55 potwierdzono występowało w stanie ciekłym lub stałym w temperaturze topnienia poniżej 100 °C, co pozwala zaliczyć je do cieczy jonowych.

Dwuetapowa reakcja polegała na wymianie anionu halogenkowego na anion wodorotlenowy, a następnie otrzymany wodorotlenek amoniowy zobojętniano roztworem kwasu: 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D), 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA), 3,6dichlorobenzoesowego (dikamba), (4-chloro-2-metylofenoksy)propionowego (MCPP), 2fosfonometyloaminooctowego (glifosat), metsulfuronu metylu (MS-M) lub ich mieszaniną. Reakcje prowadzono w metanolu, kontrolując temperaturę mieszaniny reakcyjnej. Produkty reakcji oczyszczano, wykorzystując różnicę rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych. Wszystkie produkty charakteryzowały się wysoką czystością i były otrzymywane z wydajnościami przekraczającymi 90%.

Jednocześnie syntezowano 5 halogenków bisamoniowych w reakcji czwartorzędowania decylodimetyloaminy dibromkami alkilowymi lub dichlorkami eteroalkilowymi jako prekursory zaplanowanych cieczy jonowych.

Reakcja wymiany anionu w chlorku poli(diallilodimetyloamoniowym) pozwoliła na otrzymanie soli z określoną długością łańcucha polimerowego. Otrzymano także sole zawierające w łańcuchach dwa różne aniony herbicydowe.

Struktury wszystkich syntezowanych soli potwierdzono, wykorzystując widma protonowego i węglowego rezonansu jądrowego oraz wykonując analizę elementarną. Obecność sygnałów charakterystycznych dla kationów i anionów, potwierdziła wymianę jonową.

Wszystkie badane ciecze diallilodimetyloamoniowe posiadały współczynnik refrakcji wyższy od wody. Najwyższy wyznaczony współczynnik refrakcji wyniósł 1,54 dla cieczy z anionami 2,4-D i MS-M. Badane ciecze jonowe charakteryzowały się gęstością większą od wody, wynoszącą w temperaturze 20 °C od 1,135 g·cm<sup>-3</sup> dla cieczy z anionem MCPP do 1,244 g·cm<sup>-3</sup> dla cieczy z anionem 2,4-D. Dla dwóch ciekłych w temperaturze pokojowej cieczy jonowych

93

z anionem MCPP, określono gęstość w temperaturze od 20 do 80 °C, uzyskując liniową zależność wartości dla cieczy heksadecylotrimetyloamoniowej w zakresie od 1,022 do 1,065 g $\cdot$ c<sup>-3</sup>, a dla cieczy oktadecylotrimetyloamoniowej w zakresie od 0,949 do 0,990 g $\cdot$ cm<sup>-3</sup>.

Wymiana anionu halogenkowego na 2,4-dichlorofenoksyoctowy, 4-chloro-2metylofenoksyoctowy, 3,6-dichlorobenzoesowy, (4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy, 2fosfonometyloaminooctowy oraz metsulfuron metylu w większości cieczy powodowała obniżenie ich rozpuszczalności w wodzie. Zjawisko to zaobserwowano dla cieczy z kationem diallilodimetyloamoniowym oraz kationami polimerowymi. 8 alkilotrimetyloamoniowych cieczy jonowych okazała się nierozpuszczalna w silnie polarnych rozpuszczalnikach, takich jak woda i DMSO. Natomiast wszystkie syntezowane ciecze jonowe rozpuszczały się w metanolu. Dla soli bisamoniowych zaobserwowano spadek rozpuszczalności wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego. Otrzymane podwójnych bisamoniowe sole charakteryzowały się obniżeniem rozpuszczalności w DMSO, acetonitrylu, acetonie i octanie etylu, natomiast obecność łącznika eterowego powodowała obniżenie rozpuszczalności w wodzie.

Wyniki badań przemian fazowych dla większości badanych soli wykazały obecność jedynie temperatur zeszklenia. Dla cieczy z kationami diallilodimetyloamoniowym i bisamoniowymi temperatury zeszklenia były najniższe i przyjmowały wartości poniżej 0 °C, natomiast najwyższe temperatury, powyżej 50 °C, wykazywały ciecze jonowe z kationami alkilotrimetyloamoniowymi. Rodzaj anionu wpływał na spadek temperatury topnienia stałych cieczy jonowych w przedstawionym porządku: dikamba > 2,4-D  $\approx$  MCPA > MCPP.

Stabilność termiczna badanych soli mieściła się w przedziale od 118 do 219 °C. Obecność glifosatu w cząsteczce powodowała obniżenie temperatury początku rozkładu badanej soli. Wpływ rodzaju anionu na spadek temperatury rozkładu dla soli z kationami alkilotrimetyloamoniowymi można zapisać w następującej kolejności: 2,4-D > MCPA > MCPP > dikamba.

Syntezowane ciecze jonowe wykazywały wysoką aktywność herbicydową w porównaniu do preparatu komercyjnego. W przypadku 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu diallilodimetyloamoniowego stopień zniszczenia chabra bławatka był ponad dwukrotnie wyższy od zastosowanego standardu (Dicamba 80% WG). Podwójne ciecze jonowe wykazały najwyższą skuteczność w testach polowych dla anionów MCPA i dikamby. Połączenie herbicydów o odmiennych mechanizmach, glifosatu oraz 2,4-D, wykazało aktywność dwukrotnie wyższą niż preparat handlowy Roundup 360 SL. Połączenia dwóch herbicydów w jednym kationie polimerowym spowodowało zachowanie aktywności chwastobójczej wobec co najmniej dwóch

94

gatunków chwastów, a sole z anionem MCPA wykazały wysoką skuteczność wobec wszystkich gatunków chwastów ze średnią skutecznością powyżej 80%.

Ciecze z kationami alkilotrimetyloamoniowymi wykazały bardzo wysokie wartości aktywności herbicydowej zarówno w przypadku prób szklarniowych, jak i polowych. W przypadku cieczy z anionem MCPA i MCPP wszystkie ciecze okazały się bardziej aktywne w próbach polowych niż preparat komercyjny, osiągając skuteczność na poziomie 80%. Z kolei ciecze z anionem 2,4-D najwyższą aktywność uzyskały wobec chwastów przy długości łańcucha wynoszącej 18 atomów węgla.

Bisamoniowe ciecze jonowe okazały się skuteczne wobec samosiewów rzepaku ozimego. Wszystkie badane ciecze wykazały ponad trzykrotnie wyższą skuteczność zwalczania chwastów w porównaniu z preparatem porównawczym (Chwastox Ekstra 300 SL). Najwyższą skuteczność zanotowano dla połączenia anionów MCPA i dikamby, co może świadczyć o efekcie synergistycznym tej pary anionów. Komosa biała była najskuteczniej zwalczana przez ciecze z anionem dikamby oraz połączenie anionów MCPA i MS-M. Wysoka skuteczność wobec chabra bławatka została zaobserwowana przy zastosowaniu cieczy z anionami MCPP, MS-M oraz połączenia MCPA i dikamby. Anion MCPA zdecydowanie zwiększył skuteczność w porównaniu do cieczy jonowej zawierającej anion dikamby.

- [1] R. D. Rogers, K. R. Seddon, Science 2003, 302, 792-793
- [2] A. Stark, K. R. Seddon, *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology* 2007, ed. A. Seidel, John Wiley & Sons, New Jersey, 26, 836-920,
- [3] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- [4] J. L. Copeland, *Transport Properties in Ionic Liquids* 1974, Gordon And Breanch Science Publishers, New York.
- [5] R. I. Crisp, C. L. Hussey, K. R. Seddon, *Polyhedr.* 1995, 14, 2819-2825
- [6] A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedr.* 1995, 15, 1217-1219
- [7] J. Pernak, F. Walkiewicz, M. Maciejewska, M. Zaborski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 5012-5017
- [8] H. Rodriguez, M. Williams, J. S. Wilkes, Green Chem., 2008, 10, 501-507
- M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature*, 2006, 439, 831-834.
- [10] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 3596-3604
- [11] J. S. Wilkes, Green Chem. 2002, 4, 73-80
- [12] P. Walden, Bull. Acad. Imper. Sci. 1914, 8, 405-422
- [13] C. Graenacher, Pat. US 1943176, 1934
- [14] L. A. King, A. D. Brown, F. H. Frayer, Proceedings OAR, Research Applications Conference 1968
- [15] R. A. Carpio, L. A. King, R. E. Lindstrom, J. C. Nardi, C. L. Hussey, J. Electrochem. Soc. 1979, 126, 1644-1650
- [16] A. A. Fannin, L. A. King, J. A. Levisky, J. S. Wikes, J. Phys. Chem. 1984, 88, 2609-2614
- [17] J. S Wilkes, M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 13, 965-967
- [18] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C De Long, P. Hayworth, J. Chem, Soc., Chem. Commun. 1994, 3, 299-300
- [19] P. D. McCrary, R. D. Rogers, Chem. Commun., 2013, 48, 6011-6014
- [20] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntali, J.H. Davis Jr., J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 926-927
- [21] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J.D. Holbrey, R. D. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4974-4975
- [22] J. P. Hallett, T. Welton, Chem. Rev. 2011, 111, 3508-3576

- [23] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 123-150
- [24] M. Freemantle, An Introduction to Ionic Liquids 2009, RSC Publishing, Cambridge UK,
- [25] Y. S. Vygodskii, O. A. Melnik, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, I. A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, *Pol. Sci. Ser. A Polym. Phys.* 2006, 49, 256-261
- [26] J. Yuan, C. Giordano, M. Antonietti, Chem. Mater. 2010, 22, 5003-5012
- [27] D. Mecerreyes, Prog. Polym. Sci., 2011, 36, 1629-1648
- [28] J. Pernak, J. Feder-Kubis, Chem. Eur. J. 2005, 11, 4441-4449,
- [29] S. Luo, X. Mi, L. Zhang, S. Liu, H. Xu, J. P. Cheng, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3093-3097
- [30] A. D. Headley, B. Ni, Aldrichim. Acta 2007, 40, 107-117
- [31] C. Baudequin, D. Bre'geon, J. Levillain, F. Guillen, J. C. Plaqueventb, A. C. Gaumont, *Tetrahedron: Asymmetry* 2005, 16, 3921–3945
- [32] D. Bejan, N. Ignatev, H. Willner, J. Fluor. Chem. 2010, 131, 325-332
- [33] J. Golding, S. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, G. B. Deacon, Green Chem. 2002, 4, 223-229
- [34] J. Pernak, I. Goc, Pol. J. Chem. 2003, 77, 975-984
- [35] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.* 2001, 16, 1430-1431
- [36] J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, J. Bedia, F. Rodriguez, J. J. Rodriguez, Sep. Purif. Technol. 2011, 82, 43-52
- [37] E. Kowsari, M. R. Ghezelbash, Mater. Lett. 2011, 65, 3371-3373
- [38] J. H. Jr. Davis, Chem. Lett., 2004, 33, 1072-1077
- [39] T. L. Greaves, C.J. Drummond, Chem. Rev. 2008, 108, 206-237
- [40] S. Zhang, M.S. Miran, A. Ikoma, K. Dokko, M. Watanabe, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 1690-1693
- [41] W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Jr. Davis, R. D. Rogers, *New J. Chem.*, 2007, 31, 1429–1436
- [42] M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers, Acc. Chem. Res. 2007, 40, 1182-1192
- [43] J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, *Tetrahedron* 2011, 67, 4838-4844
- [44] J. Cybulski, A. Wiśniewska, A. Kulig-Adamiak, L. Lewicka, A. Cieniecka-Rosłonkiewicz,
   K. Kita, A. Fojutowski, J. Nawrot, K. Materna, J. Pernak, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 9305-9311

- [45] K. Bica, C. Rijksen, M. Nieuwenhuyzen, R. D. Rogers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 2011-2017
- [46] J. Pernak, Przem. Chem. 2003, 82, 521-524
- [47] K. Goossens, K. Lava, C.W. Bielawski, K. Binnemans, Chem. Rev. 2016, 8, 4643-4807
- [48] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* 2001, 3, 156-164
- [49] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, Pure Appl. Chem. 2000, 72, 2275
- [50] Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech* **1995**, 25, 26-30
- [51] R. Bhattacharya, A. Ghosh, M. S. Ray, L. Righi, G. Bocelli, S. Chaudhuri, R. D. Willett, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. J. Goméz-Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 23, 4253-4259
- [52] G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 8716-8719
- [53] K. R. Seddon, C. Hardacre, B. J. McAuley, *Catalyst comprising indium salt and organic ionic liquid and process for Friedel-Crafts reactions* **2003**
- [54] V. C. D. Soares, M. B. Alves, E. R. Souza, I. O. Pinto, J. C. Rubim, C. Kleber, Z. Andrade,
   P. A. Z. Suarez, *Int. J. Mol. Sci.* 2007, 8, 392-398
- [55] S. Hayashi, S. Saha, H. Hamaguchi, IEEE Trans. on Magn. 2006, 42, 12-14
- [56] N. Meine, F. Benedito, R. Rinaldi, Green Chem. 2010, 12, 1711-1714
- [57] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, Catalysis Today 2002, 74, 157-189
- [58] Y. U. Paulechka, J. Phys. Chem. Ref. Data 2010, 39, 1-23
- [59] J. Pernak, J. Kubis-Feder, A. Ramani, A.J. Robertson, K. R. Seddon, Green Chem. 2005, 7, 855-862
- [60] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* 2006, 439, 831-834
- [61] L. G. Sanchez, J. R. Espel, F. Onink, G. W. Meindersma, A. B. de Haan, *J. Chem. Eng. Data* 2009, 54, 2803-2812
- [62] J. Pernak, N. Borucka, F. Walkiewicz, B. Markiewicz, P. Fochtan, S. Stolte, S. Steudte, P. Stepnowski, *Green Chem.* 2011, 13, 2901-2910
- [63] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. Padua, V. Majer, Green Chem. 2006, 8, 172-180
- [64] C. Kolbeck, J. Lehmann, K. R. J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, A. P. Fröba, F. Maier, H. P. Steinrück, J. Phys. Chem. B 2010, 114, 17025-17036
- [65] P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, 7, A97–A101

- [66] B. Garcia, S. Lavalle, G. Perron, C. Michot, M. Armand, *Electrochim. Acta*, 2004, 49, 4583-4588
- [67] A. Balducci, S. Jeong, G. Kim, S. Passerini, M. Winter, M. Schmuck, G. Appetecchi, R. Marcilla, D. Mecerreyes, V. Barsukov, J. Power Sources, 2011, 196, 9719–9730
- [68] K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochim. Acta*, 1998, 43, 1281-1288
- [69] Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *Nat. Mater.*, 2008, 7, 626–630
- [70] A. Balducci, W. A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi, *Electrochim. Acta*, 2005, 50, 2233–2237
- [71] D. R. Macfarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, Acc. Chem. Res., 2007, 40, 1165–1173
- [72] R. Mysyk, E. Raymundo-Pinero, M. Anouti, D. Lemordant F. Beguin, *Electrochem. Commun.*, 2010, 12, 414–417
- [73] R. Lin, P.-L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C. R. Perez, F. Malbosc, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, Y. Gogotsi, P. Simon, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 2396–2401
- [74] W. Y. Tsai, R. Lin, S. Murali, L. L. Zhang, J. K. McDonough, R. S. Ruoff, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Nano Energy*, 2013, 2, 403–411
- [75] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 926–927
- [76] M. D. Soutullo, C. I. Odom, B. F. Wicker, C. N. Henderson, A. C. Stenson, J. H. Davis, Jr., *Chem. Mater.*, 2007, 19, 3581–3583
- [77] A. R. Hajipur, A. Rajaei, A. E. Ruoho, Tetrahedron Lett., 2009, 50, 708-711
- [78] A. Chrobok, S. Baj, W. Pudło, A. Jarzębski, Appl Catal A, 2009, 366, 22-28
- [79] S. Baj, A. Chrobok, R. Słupska, Green Chem., 2009, 11, 279-282
- [80] A. Chrobok, Tetrahedron, 2010, 66, 6212-616
- [81] A. Chrobok, S. Baj, W. Pudło, A. Jastrzębski, Appl Catal A, 2010, 389, 179-185
- [82] G. J. ten Brink, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Chem. Rev., 2004, 104, 4105-4123
- [83] M. P. Collins, L. Zhou, S. E. Camp, N. D. Danielson, J. Chromatogr. Sci., 2012, 50, 869–876
- [84] A. Elshwishin, J. Koeser, W. Schroeer, B. Qiao, J. Mol. Liq., 2014, 192, 127–136
- [85] B. Tang, W. Bi, M. Tian, K. H. Row, J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci., 2012, 904, 1–21
- [86] A. H. M. Fauzi, N. A. S. Amin, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2012, 16, 5770–5786
- [87] G. O. Yahaya, F. Hamad, A. Bahamdan, V. V. R. Tammana, E. Z. Hamad, *Fuel Process. Technol.*, 2013, 113, 123–129

- [88] L. L. Zhu, L. Guo, Z. J. Zhang, J. Chen, S. M. Zhang, Sci. China: Chem., 2012, 55, 1479–1487
- [89] V. Andruch, I. S. Balogh, L. Kocurova, J. Sandrejova, Appl. Spectrosc. Rev., 2013, 48, 161–259
- [90] R. D. Rogers, Green Chem., 2004, 6, G17–G19
- [91] C. Z. Liu, F. Weng, A. R. Stiles, C. Guo, Appl. Energy, 2012, 92, 406-414
- [92] Y. Jiang, H. Xia, J. Yu, C. Guo, H. Liu, Chem. Eng. J., 2009, 147, 22-26
- [93] H. Gao, C. Guo, J. Zhao, H. Liu, Green Chem, 2010, 12, 1220-1224
- [94] M. Maase, K. Massonne, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, V. Stegmann, M. Flores, O. Huttenloch, M. Becker, World Pat., WO 2003 062171 2003
- [95] H. Oliver-Bourbigou, F. Hugues, Rogers et al. (eds.), Green Industrial Applications of Ionic Liquids, 2003.
- [96] J. Pernak, A. Syguda, I. Mirska, A. Pernak, J. Nawrot, A. Prądzyńska, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 6817-6827
- [97] A. Pernak, K. Iwanik, P. Majewski, M. Grzymisławski, J. Pernak, Acta Histochemica 2005, 107, 149-156
- [98] V. Kumar, S. V. Malhotra, Bioorg. Med. Chem. Lett. 2009, 19, 4643-4646
- [99] A. R. Katritzky, S. Singh, K. Kirichenko, J. D. Holbrey, M. Smiglak, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2005, 69, 868-870
- [100] J. Pernak, A. Czepukowicz, R. Poźniak, Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40, 2379-2383
- [101] J. Pernak, I. Goc, A. Fojutowski, Holzforschung, 2005, 59, 473-475,
- [102] X. Li., Y. Geng, J. Simonsen, K. Li, Holzforschung, 2004, 58, 280-285
- [103] S. G. Cull, J. D. Holbrey, V. Vargas-Mora, K. R. Seddon, G. J. Lye, *Biotechnol. Bioeng.*, 2000, 69, 227–233
- [104] M. Erbeldinger, A. J. Mesiano, A. J. Russell, Biotechnol. Progr., 2000, 16, 1129–1131
- [105] M. Sureshkumar, L. Cheng-Kang, J. Mol. Catal. B: Enzym., 2009, 60, 1-12
- [106] T. Itoh, Y. Nishimura, N. Ouchi, S. Hayase, J. Mol. Catal. B: Enzym. 2003, 26, 41-45
- [107] S. J. Nara, S. S. Mohile, J. R. Harjani, P. U. Naik, M. M. Salunkhe, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2004, 28, 39-43
- [108] J. Y. Xin, Y. J. Zhao, G. L. Zhao, Y. Zheng, X. S. Ma, C. G. Xia, S. B. Li, *Biocatal. Biotransfor.*, 2005, 23, 353-361
- [109] T. Maruyama, H. Yamamura, T. Kotani, N. Kamiya, M. Goto, *Org. Biomol. Chem.*, 2004, 2, 1239-1244

- [110] P. Kiełbasiński, M. Albrycht, J. Łuczak, M. Mikołajczyk, *Tetrahedron-Asymmetr.*, 2002, 13, 735-738
- [111] L. Husum, C. T. Jørgensen, M. W. Christensen, O. Krik, *Biocatal. Biotrans.*, 2001, 19, 331-338
- [112] X. Li, W. Lou, T. J. Smith, M. Zong, H. Wu, J. Wang, Green. Chem., 2006, 8, 538-544
- [113] K. Lundell, T. Kurki, M. Lindroos, L. T. Kanerva, Adv. Synth. Catal., 2005, 347, 1110-1118
- [114] U. Kragl, M. Eckstein, N. Kaftzik, Curr. Opin. Biotech., 2002, 13, 565-571
- [115] F. von Rantwijk, R. A. Sheldon, Chem. Rev., 2007, 107, 2757-2785
- [116] S. Cantone, U. Hanefeld, A. Basso, Green Chem., 2007, 9, 954-971
- [117] L.W. Hough-Troutman, M. Smiglak, S. Griffin, W. M. Reichert, I. Mirska, J. Jodynis-Liebert, T. Adamska, J. Nawrot, M. Stasiewicz, R. D. Rogers, J. Pernak, *New J. Chem.* 2009, 33, 26-33
- [118] B. Markiewicz, A. Sznajdrowska, Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, A. Zgoła-Grześkowiak,
   K. Kubiak, J. Nawrot, J. Pernak, *New J. Chem.* 2014, 38, 3146-3153
- [119] J. Pernak, K. Wasiński, T. Praczyk, J. Nawrot, A. Cieniecka-Rosłonkiewicz, F.Walkiewicz, K. Materna, *Sci. China Chem.* 2012, 55, 1532-1541
- [120] J. Pernak, J. Nawrot, M. Kot, B. Markiewicz, M. Niemczak, RSC Adv. 2013, 3, 25019-25029
- [121] T. Praczyk, G. Skrzypczak, *Herbicydy*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, 2004
- [122] K. Adamczewski, Odporność chwastów na herbicydy, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2014
- [123] D. E. Peterson, D. E. Shoup, C. R. Thompson, B. L. Olson, *Herbicide Mode of Action*, K-State Research and Extension, Kansas State University, 2013
- [124] C. D. S. Tomlin, *The Pesticide Manual: A World Compendium*, British Crop Protection Council, Alton, Hampshire, 2009
- [125] B. Łozowicka, P. Kaczyński, M. Jankowska, E. Rutkowska, Prog. in Plant Prot. 2010, 50, 1452-1458
- [126] www.npic.orst.edu/factsheets/2,4-DTech.pdf
- [127] G. M. Dill, R. D. Sammons, P. C. C Feng, F. Kohn, K. Kretzmer, A. Mehrsheikh, M. Bleeke,
  J. L Honegger, D. Farmer, D. Wright, E. A. Haupfear, *Glyphosate Resistance in Crops and Weeds: History, Development, and Management*, John Wiley & Sons, **2010**, 1-33
- [128] J. R. Whitaker, A. York, D. Jordan, *Distribution, Biology, and Management of Glyphosate*resistant Palmer amaranth in North Carolina, Relaigh, North Carolina, **2009**

- [129] A. M. Fogarty, O. H. Tuovinen, App. Energ., 2012, 92, 406-414
- [130] C. Ruiz de Arcaute, S. Soloneski, M. L. Larramendy, *Mutat. Res-Gen. Tox. En.*, 2014, 773, 1-8
- [131] S. O. Duke, S. B. Powles, Pest Manag. Sci., 2008, 64, 319-325
- [132] D. W. Kolpin, E. M. Thurman, E. A. Lee, M. T. Meyer, E. T. Furlong, S. T. Glassmeyer, *Sci. Total Environ.* 2006, 354, 191-197
- [133] P. Laitinen, S. Rämö, U. Nikunen, L. Jauhiainen, K. Siimes, E. Turtola, Plant Soil 2009, 323, 267-283
- [134] G. Levitt, Agricultural Sulfonamides. U.S. Patent 4383113, 1979
- [135] J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, E. Janus, P. Kardasz, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 2012, 68, 4267-4273
- [136] J. Pernak, M. Niemczak, K. Zakrocka, T. Praczyk, Tetrahedron, 2013, 69, 8132-8136
- [137] T. Praczyk, K. Zakrocka, D. Wyrzykowska, M. Niemczak, J. Pernak, *Centr. Eur. J. Chem.*, 2013, 11, 1816-1821
- [138] O. A. Cojocaru, JL.Shamshina, G. Gurau, A. Syguda, T. Praczyk, J. Pernak, R. D. Rogers, *Green Chem.* 2013, 15, 2110-2120
- [139] J. Pernak, K. Czerniak, M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, P. Fochtman, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *New J Chem.*, 2015, 39, 5715-5724
- [140] T. Praczyk, P. Kardasz, E. Jakubiak, A. Syguda, K. Materna, J. Pernak, Weed Sci., 2012, 60, 189-192
- [141] R. Kordala-Markiewicz, H. Rodak, B. Markiewicz, F. Walkiewicz, A. Sznajdrowska, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, J. Pernak, *Tetrahedron*, **2014**, 70, 4784–4789
- [142] J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Żelechowski, K. Marcinkowska, T. Praczyk, RSC Adv., 2016, 6, 7330–7338
- [143] Ł. Ławniczak, A. Syguda, A. Borkowski, P. Cyplik, K. Marcinkowska, T. Praczyk, Ł. Chrzanowski, J. Pernak, *Sci. Total Environ.*, **2016**, 563–564, 247–255.
- [144] G. Ding, Y. Liu, B. Wang, D. Punyapitak, M. Guo, Y. Duan, J. Li, Y. Cao, New J Chem., 2014, 38, 5590-5596
- [145] J. Zhu, G. Ding, Y. Liu, B. Wang, W. Zang, M. Guo, Q. Geng, Y. Cao, *Chem. Eng. J.*, 2015, 279, 472-477
- [146] J. Pernak, M. Niemczak, J. L. Shamishina, G. Gurau, G. Głowacki, T. Praczyk, K. Marcinkowska, R. D. Rogers, J. Agric. Food Chem., 2015, 63, 3357-3366

- [147] B. Wang, G. Ding, J. Zhu, W. Zhang, M. Guo, Q. Geng, D. Guo, Y. Cao, *Tetrahedron*, 2015, 71, 7860-7864
- [148] F. M. Menger, C. Littau, J Am Chem Soc, 113, 1991, 1451–1452
- [149] F. M. Menger, J. S. Keiper, Chem Int Edit, 39, 2000, 1906–1920
- [150] Z. Wang, Y. Li, X.-H. Dong, X. Yu, K. Guo, H. Su, K. Yue, C. Wesdemiotis, S. Z. D. Cheng,
   W. B. Zhang, *Chem. Sci.*, 4, **2013**, 1345–1352
- [151] A. Sokołowski, K. A. Wilk, U. Komorek, B. Rutkowski, L. Syper, Physicochem. Probl. Miner. Process., 2002, 36, 51–64
- [152] S. Engin Ozdil, H. Akbas, M. Boz, J Chem Eng Data, 61, 2016, 142-150
- [153] T. Fereidooni Moghadam, S. Azizian, S. Wettig, J Colloid Interface Sci, 2017, 486, 204-210
- [154] A. Pinoza, R. Pons, L. Perez, M. R. Infante, Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 4805-4817
- [155] X. Mao, R. Jiang, W. Xiao, J. Yu, J. Hazard. Mater., 2015, 285, 419-435
- [156] M. Johnsson, A. Wagenaar, J. B. Engberts, J. Am. Chem. Soc, 2003, 125, 757-760
- [157] F. M. Menger, C. A. Littau, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 10083-10090
- [158] C. Groth, M. Nydén, K. Holmberg, J. R. Kanicky, D. O. Shah, J. Surf. Det., 2004, 7, 247– 254
- [159] A. Piecuch, E. Obłąk, K. Guz-Regner, J. Surf. Det., 2016, 19, 275-282
- [160] A. Shirai, T. Sumitomo, M. Yoshida, T. Kaimura, H. Nagamune, T. Maeda, H. Kourai, *Chem. Pharm. Bull.*, 2006, 54, 639–645
- [161] D. Shukla, V. K. Tyagi, J. Oleo Sci., 2006, 55, 381-390
- [162] M. J. Rosen, D.J. Tracy, J. Surfact. Detergents, 1998 4, 547-554
- [163] T. S. Choi, Y. Shimizu, H. Shirai and K. Hamada, Dyes Pigments, 2001, 48, 217-226.
- [164] C. C. Esposio, Coatings World, 2002, 3, 50-51.
- [165] H. Conner, T. Lin, G. Tuin, H. G. M. Van de Steeg, , US Patent 6, 183, 550, 2001
- [166] M. F. Hoover, J Macromol Sci Chem, 1970, 4, 1327-1417
- [167] K. Petrak, I. Degen, P. Beynon, J Polym Sci. Polym Chem Ed, 1982, 20, 783-793.
- [168] H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochimica Acta*, 2004, 50, 255-261.
- [169] J. C. Salamone, S. C. Israel, P. Taylor, B. Snider, *Polymer*, 1973, 14, 639-644.
- [170] M. Yoshizawa, W. Ogihara, H. Ohno, Polym Adv Technol, 2002, 13, 589-594.
- [171] H. Gu, D. England, F. Yan, J. Texter, *Nanoelectronics Conference*, INEC 2008, 2nd IEEE International, 2008, 863-868.
- [172] J. Kadokawa, M. Murakami, Y. Kaneko, *Composites Sci Technol*, 2008, 68, 493-498.

- [173] H. Tang, J. Tang, S. Ding, M. Radosz, Y. Shen, J Polym Sci Part A Polym Chem, 2005, 43, 1432-1443.
- [174] M. Yoshizawa, H. Ohno, Chem Lett, 1999, 28, 889-890.
- [175] W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima, H. Ohno, *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 2614-2619.
- [176] C. Pozo-Gonzalo, R. Marcilla, M. Salsamendi, D. Mecerreyes, J. A. Pomposo, J. Rodriguez, H. J. Bolink, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **2008**, 46, 3150-3154.
- [177] S. J. Kwon, T. Y. Kim, B. S. Lee, T. H. Lee, J. E. Kimn, K. S. Suh, Synth Met, 2010, 160, 1092-1096.
- [178] S. Bellayer, J. Gilman, N. Eidelman, S. Bourbigot, X. Flambard, D. Fox, H. De Long, P. Trulove, Adv Funct Mater, 2005,15, 910-916.
- [179] R. Marcilla, M. Curri, P. Cozzoli, M. Martínez, I. Loinaz, H. Grande, J. Pomposo, D. Mecerreyes, Small, 2006, 2, 507-512.
- [180] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Yamamoto, T. Aimiya, S. Notazawa, T. Takigawa, T. Inabe, T. Aida, *Small*, 2006, 2, 554-560.
- [181] M. Dobbelin, G. Arias, I. Loinaz, I. Llarena, D. Mecerreyes, S. Moya, *Macromol Rapid Commun* 2008, 29, 871-875.
- [182] K. Vijayakrishna, D. Mecerreyes, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules*, 2009, 42, 5167-5174.
- [183] G. L. Wu, Y. Jiang, D. Xu, H. Tang, X. Liang, G. T. Li, Langmuir, 2011, 27, 1505-1509.
- [184] A. I. Vogel, B. S. Furniss, Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 4th ed. Wiley, John & Sons, New York, 1984

# 8. STRESZCZENIE

Przedmiotem niniejszej pracy było opracowanie metodologii syntezy, określenie właściwości fizykochemicznych oraz aktywności biologicznej nowych cieczy jonowych. Otrzymane ciecze jonowe zawierały jeden lub dwa rodzaje anionu herbicydowego w cząsteczce.

W części literaturowej zdefiniowano ciecze jonowe, omówiono ich historię oraz podano kryteria klasyfikacji. Przestawione zostały metody otrzymywania, charakterystyczne właściwości oraz zastosowanie w przemyśle. Zaprezentowano klasyfikację herbicydów stosowanych w ochronie upraw oraz opisano wybrane herbicydy. Omówiono surfaktanty bisamoniowe, grupę związków użytych jako prekursory herbicydowych cieczy jonowych. Przedstawiono grupę polimerów jonowych, do których należą prekursory użyte w reakcjach wymiany jonowej.

W części doświadczalnej opisano metodykę syntezy wykorzystanej do otrzymania herbicydowych cieczy jonowych. Do reakcji wymiany jonowej wybrano dostępne handlowo chlorki amoniowe i poliamoniowe, a także zsyntezowano dibromki i dichlorki bisamoniowe. Źródłami anionów były wybrane kwasy organiczne takie jak 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA), 3,6-dichlorobenzoesowy (dikamba), 4-chloro-2-metylofenoksypropionowy (MCPP), 2-fosfonometyloaminooctowy (glifosat) oraz metsulfuron metylu (MS-M). Dla każdego produktu opracowano indywidualną metodologię jego wyodrębnienia z mieszaniny poreakcyjnej.

W sumie otrzymano 7 nowych soli z kationem diallilodimetyloamoniowym, 17 soli z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym), 11 soli z kationem poli(diaminoeterowym), 12 soli z kationami alkilotrimetyloamoniowymi i 17 bisamoniowych soli herbicydowych. Spośród syntezowanych 64 soli 55 było cieczami jonowymi.

Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego, a ich czystość technikami: chromatografii cienkowarstwowej, analizy elementarnej oraz miareczkowania dwufazowego. Określono wpływ anionów na położenie sygnałów pochodzących od protonów oraz atomów węgla na widmach <sup>1</sup>H oraz <sup>13</sup>C NMR.

Dla 4 cieczy jonowych wyznaczono współczynnik załamania światła i gęstość w przedziale temperatur od 20 do 80 °C. Najwyższy współczynnik załamania światła wyniósł 1,54 dla cieczy z kationem diallilodimetyloamoniowym. Najwyższą gęstość wykazała ciecz z kationem heksadecylotrimetyloamoniowym.

Dla wszystkich zsyntezowanych związków określono rozpuszczalność w temperaturze 25 °C w 10 popularnych rozpuszczalnikach (woda, metanol, DMSO, acetonitryl, aceton, octan etylu, izopropanol, chloroform, toluen i heksan). Zaobserwowano, że otrzymane sole z reguły

105

słabo rozpuszczają się w wodzie i dobrze w metanolu. Ponadto, pojawienie się długiego łańcucha alkilowego w kationie bądź w anionie ograniczyło znacznie rozpuszczalność w wodzie oraz dodatkowo zwiększało powinowactwo cieczy jonowych do rozpuszczalników o średniej oraz niskiej polarności.

Skaningowa kalorymetria różnicowa posłużyła do wyznaczenia temperatur przemian fazowych. Zaobserwowane dla 55 soli temperatury zeszklenia mieściły się w przedziale od -60 do 76 °C. Za pomocą analizy termograwimetrycznej określono ich stabilność termiczną poprzez wartości T<sub>onset5%</sub> oraz T<sub>onset</sub>, które oznaczają odpowiednio temperaturę ubytku 5% masy oraz temperaturę ubytku 50% masy związku. Wszystkie syntezowane sole były stabilne do temperatury 100 °C, przy czym najniższą stabilnością temperaturową charakteryzowały się ciecze zawierające anion glifosatu.

Syntezowane ciecze jonowe wykazywały wysoką aktywność herbicydową w porównaniu z preparatem komercyjnym. W przypadku 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu diallilodimetyloamoniowego stopień zniszczenia chabra bławatka był ponad dwukrotnie wyższy od zastosowanego standardu (Dicamba 80% WG). Podwójne herbicydowe ciecze jonowe wykazały najwyższą skuteczność w testach polowych zawierające MCPA i dikambę. Połączenie herbicydów o odmiennych mechanizmach, glifosatu oraz 2,4-D, wykazało aktywność dwukrotnie wyższą niż preparat handlowy Roundup 360 SL. Ciecze z kationami alkilotrimetyloamoniowymi wykazały bardzo wysokie wartości aktywności herbicydowej zarówno w przypadku prób szklarniowych, jak i polowych. W przypadku cieczy z anionem MCPA i MCPP wszystkie okazały się bardziej aktywne w próbach polowych niż preparat komercyjny, osiągając skuteczność na poziomie 80%. Wszystkie badane ciecze wykazały ponad trzykrotnie wyższą skuteczność zwalczania chwastów w odniesieniu do preparatu porównawczego (Chwastox Ekstra 300 SL).

# 9. DOROBEK NAUKOWY

Dorobek naukowy zestawiono w formie tabelarycznej, a szczegółowy opis zamieszcznono w aneksie na stronach 106-111.

Lp.	Nazwa aktywności	Ilość
1	Publikacje w czasopismach naukowych posiadających <b>IF</b> , znajdujących się w bazie <b>JCR</b>	11
2	Wystąpienia na konferencjach krajowych	7
3	Prezentacja posteru na konferencjach krajowych	30
4	Prezentacja posteru na konferencjach międzynarodowych	1
5	Opatentowane wynalazki krajowe	14
6	Zgłoszenia patentowe krajowe	13

# ANEKS

# Wykaz odczynników stosowanych w pracy doktorskiej

Tabela A1. Aminy i czynniki czwartorzędujące

NAZWA	PRODUCENT	CZYSTOŚĆ	Numer CAS
1,4-Dibromobutan	Sigma-Aldrich	99%	110-52-1
1,6-Dibromoheksan	Sigma-Aldrich	96%	629-03-8
1,8-Dibromooktan	Sigma-Aldrich	98%	4549-32-0
1,10-Dibromodekan	Sigma-Aldrich	97%	4101-68-2
1,12-Dibromododekan	Sigma-Aldrich	98%	3344-70-5
Eter dichloroetylowy	Sigma-Aldrich	99%	111-44-4
1,2-Bis(2-chloroetoksy)etan	Sigma-Aldrich	97%	112-26-5
Decylodimetyloamina	Sigma-Aldrich	97%	112-18-5

Tabela A2. Czwartorzędowe chlorki amoniowe

NAZWA	PRODUCENT	CZYSTOŚĆ	Numer CAS
Chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy	Stockmeier	30%	112-02-7
Chlorek trimetylooktadecyloamoniowy	Stockmeier	80%	112-03-8
Chlorek dokozylotrimetyloamoniowy	Stockmeier	80%	17301-53-0
Chlorek diallilodimetyloamoniowy	Sigma-Aldrich	65%	7398-69-8
Chlorek poli(diallilodimetyloamoniowy) <100 000	Sigma-Aldrich	20%	26062-79-3
Chlorek poli(diallilodimetyloamoniowy) 100 000-200 000	Sigma-Aldrich	20%	26062-79-3
Chlorek poli(diallilodimetyloamoniowy) 200 000-350 000	Sigma-Aldrich	20%	26062-79-3
Chlorek poli(diallilodimetyloamoniowy) 400 000-500 000	Sigma-Aldrich	20%	26062-79-3
Dichlorek poli[eteru di(ureileno-N,N'-dipropylo)-bis- dimetyloetyloamoniowego]	Sigma-Aldrich	62%	68555-36-2

Tabela A3. Kwasy, estry i wodorotlenki

NAZWA	PRODUCENT	CZYSTOŚĆ	Numer CAS	
Kwas 4 chloro-2-metylofenoksyoctowy [MCPA]	Organika - Sarzyna SA	96,7%	94-74-6	
Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy [2,4-D]	PESTINOVA	≥99%	94-75-7	
Kwas 3,6-dichlorobenzoesowy [dikamba]	PESTINOVA	>99%	1918-00-9	
Kwas 4-chloro-2-metylofenoksypropionowy [MCPP]	PESTINOVA	>99%	16484-77-8	
2-[[(4-Metoksy-6-metylo-1,3,5-triazyn-2-ylo)- karbamoilo]sulfamoilo]benzoesan metylu [Metsulfuron metylu]	PESTINOVA	99%	74223-64-6	
Kwas 2-(fosfonometyloamino)octowy [glifosat]	PESTINOVA	99%	1071-83-6	
Wodorotlenek potasu	РОСН	> 85%	1310-58-3	
Wodorotlenek potasu	Sigma-Aldrich	99,95%	1310-58-3	
NAZWA	PRODUCENT	CZYSTOŚĆ	Numer CAS	
---------------------------	---------------	--------------	-----------	--
Błękit sulfonowy	Sigma-Aldrich	50%	129-17-9	
Bromek dimidiowy	Sigma-Aldrich	95%	518-67-2	
Dodecylosiarczan(VI) sodu	Sigma-Aldrich	$\geq$ 98,5%	151-21-3	
Silica gel 60G F254	Merck			
Dekatlenek tetrafosforu	Sigma-Aldrich	>98%	1314-56-3	

## Tabela A4. Sole

# Tabela A5. Rozpuszczalniki

NAZWA	PRODUCENT	CZYSTOŚĆ	Numer CAS
Aceton	РОСН	99,0 %	67-64-1
Acetonitryl	РОСН	99,5 %	75-05-8
Chloroform	РОСН	98,0 %	67-66-3
Dichlorometan	РОСН	99,0 %	75-09-2
DMSO	РОСН	99,0 %	67-68-5
Etanol	РОСН	96,0 %	64-17-5
Heksan	РОСН	95,0 %	110-54-3
Izopropanol	РОСН	99,0 %	67-63-0
Metanol	РОСН	99,8 %	67-56-1
Octan etylu	РОСН	99,5 %	141-78-6
Toluen	РОСН	99,5 %	108-88-3
Woda	ZTCh	$< 0,1\mu S$	7732-18-5

Tabela A6. Gęstości cieczy jonowych w temperaturze od 20 do 80 °C

Nr	Sól	Temperatura						
		20	30	40	50	60	70	80
1	[DADMA][MCPA]	1,15942	1,15219	1,14459	1,13642	1,12744	1,11831	1,10888
2	[DADMA][2,4-D]	1,24353	1,23601	1,22864	1,22097	1,21317	1,20514	1,19663
3	[DADMA][DIC]	1,24145	1,23412	1,22677	1,21938	1,21157	1,20377	1,19578
4	[DADMA][MCPP]	1,13479	1,12778	1,12077	1,11349	1,1053	1,09806	1,08951
5	[DADMA][MS-M]	1,22354	1,20979	-	-	-	-	-
6	[DADMA][GLIF]	1,17964	1,17365	1,16762	1,1614	1,15509	1,14861	1,14184
7	[DADMA] <sub>2</sub> [GLIF]	1,17899	1,17299	1,16706	1,16089	1,15442	1,1477	1,14096
45	[CET][MCPP]	1,06503	1,05818	1,05127	1,04438	1,03729	1,02998	1,02260
46	[STE][MCPP]	0,99003	0,98327	0,97658	0,96979	0,96289	0,95593	0,94900

Nr	Sól	Temperatura						
		20	30	40	50	60	70	80
1	[DADMA][MCPA]	1,53317	1,5303	1,52723	1,52409	1,52096	1,51796	1,5155
2	[DADMA][2,4-D]	1,54504	1,54183	1,53851	1,53515	1,5317	1,52827	1,52499
3	[DADMA][DIC]	1,54085	1,5377	1,53465	1,53156	1,53031	1,53013	1,53002
4	[DADMA][MCPP]	1,52941	1,52608	1,52284	1,51953	1,51603	1,51188	1,50837
5	[DADMA][MS-M]	1,54454	1,54032	1,53647	1,53304	1,53003	1,52939	1,52779
6	[DADMA][GLIF]	1,50362	1,50124	1,49877	1,49629	1,49384	1,49141	1,48928
7	[DADMA]2[GLIF]	1,50742	1,50487	1,50213	1,49923	1,49538	1,49174	1,48586
45	[CET][MCPP]	1,50262	1,50151	1,50032	1,49933	1,49808	1,49729	1,49688
46	[STE][MCPP]	1,49315	1,49185	1,49061	1,48909	1,48788	1,48675	1,48595

**Tabela A7**. Współczynnika załamania światła cieczy jonowych w temperaturze od 20 do 80 °C [g/cm<sup>3</sup>]

## Opis widm 1H, 13C i 31P NMR oraz analiza elementarna

## (4-chloro-2-metylofenoksy)octan diallilodimetyloamoniowy (1) [DADMA][MCPA]:

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$  ppm = 2,10 (s, 3H); 3,00 (s, 6H); 3,96 (d, *J* = 7,5 Hz, 4H); 4,10 (s, 2H); 5,60 (m, 4H); 6,05 (m, 2H); 6,66 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H); 7,05 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H); 7,10 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  ppm =  $\delta$  ppm = 16,1; 49,0(2); 65,0(2); 68,5; 112,9; 122,4; 125,8(2); 126,1(2); 127,5; 127,7; 129,4; 156,3; 169,6;

Analiza elementarna CHN dla  $C_{17}H_{24}CINO_3$  ( $M_{mol} = 325 \text{ g mol}^{-1}$ ) wartości obliczone (%): C = 53,01; H = 5,72; N = 8,83; wartości zmierzone: C = 53,30; H = 5,56; N = 8,98.

## (2,4-dichlorofenoksy)octan diallilodimetyloamoniowy (2) [DADMA][2,4-D]:

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  ppm = 2,98 (s, 6H); 3,84 (d, *J* = 7,5 Hz, 4H); 4,87 (s, 2H); 5,70 (m, 4H); 6,00 (m, 2H); 6,82 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H); 7,20 (m, 1H); 7,35 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  ppm = 26,6; 52,0(2); 68,8(2); 70,0; 117,5; 127,0(2); 128,0(2); 130,5; 132; 132,4; 155,0; 177,7;

Analiza elementarna CHN dla  $C_{16}H_{21}Cl_2NO_3$  ( $M_{mol} = 346,25 \text{ g mol}^{-1}$ ) wartości obliczone (%): C = 55,50; H = 6,11; N = 4,05; wartości zmierzone: C = 55,10; H = 6,40; N = 4,35.

## 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan diallilodimetyloamoniowy (3) [DADMA][DIC]:

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  ppm = 3,00 (s, 6H); 3,35 (s, 3H); 3,90 (d, *J* = 7,5 Hz, 4H); 5,70 (m, 4H); 6,00 (m, 2H); 7,20 (m, 1H); 7,37 (m, 1H); C<sup>13</sup> NMR (75 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  ppm = 52,0(2); 64,7; 68,8(2); 127,0(2); 128,0(2); 128,3; 130,0; 132,0; 132,2; 139,0; 153,8; 174,3;

Analiza elementarna CHN dla  $C_{16}H_{21}Cl_2NO_3$  ( $M_{mol} = 346,25 \text{ g mol}^{-1}$ ) wartości obliczone (%): C = 55,50; H = 6,11; N = 4,05; wartości zmierzone: C = 55,12; H = 6,44; N = 4,31.

#### (4-chloro-2-metylofenoksy)propionian diallilodimetyloamoniowy (4) [DADMA][MCPP]:

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm = 1,60 (d, *J* = 7,5 Hz, 3H); 2,14 (s, 3H); 2,97 (s, 6H); 3,97 (d, *J* = 7,2 Hz, 4H); 4,13 (s, 1H); 5,60 (m, 4H); 6,05 (m, 2H); 6,66 (m, 1H); 7,10 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H); C<sup>13</sup> NMR (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  ppm = 16,0; 19,8; 49,0(2); 65,0; 68,4(2); 112,3; 122,4; 125,6; 126,2; 127,4(2); 128,8(2); 129,5; 157,0; 170,9;

Analiza elementarna CHN dla  $C_{18}H_{26}CINO_3$  ( $M_{mol} = 339.9 \text{ g mol}^{-1}$ ) wartości obliczone (%): C = 63,61; H = 7,71; N = 4,12; wartości zmierzone: C = 63,90; H = 7,41; N = 3,83.

#### Metsulfuron metylu diallilodimetyloamoniowy (5) [DADMA][MS-M]:

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm = 2,32 (s, 3H); 2,93 (s, 6H); 3,76 (s, 3H); 3,83 (s, 3H); 3,92 (d, *J* = 7,5 Hz, 4H); 5,58 (m, 4H); 6,00 (m, 2H); 7,36 (m, 1H); 7,51 (m, 2H); 8,02 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H); 9,04 (s, 1H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm = 25,1; 49,2(2); 52,3; 54,2; 65,1(2); 125,9(2); 127,0(2); 127,6; 128,8; 129,2; 129,7; 131,8; 143,2; 154,8; 165,7; 169; 170,6; 177,5.

Analiza elementarna CHN dla  $C_{22}H_{30}N_6O_6S$  ( $M_{mol} = 506,58$  g mol<sup>-1</sup>) wartości obliczone (%): C = 52,16; H = 5,97; N = 16,59; wartości zmierzone: C = 52,36; H = 5,60; N = 16,99.

## 2-(fosfonometyloamino)octan diallilodimetyloamoniowy (6) [DADMA][GLIF]:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>), δ (ppm) 2,62 (d, J = 7,2 Hz, 2H); 3,01 (s, 6H); 3,14 (s, 2H); 4,01 (d, J = 7,2 Hz, 4H); 5,11 (s, 2H); 5,62 (m, 4H); 6,11 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>) δ (ppm) 25,5; 49,2(2); 52,4; 64,9(2); 126,2(2); 127,6(2); 168,8; <sup>31</sup>P NMR (CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>, 121 MHz) δ (ppm) 8,8 (s);

Analiza elementarna CHN:  $C_{11}H_{23}N_2O_5P M_{mol} = 293,28 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 44,89 H = 7,88; N = 9,52; wartości zmierzone: C = 45,35; H = 7,60; N = 9,72.

## 2-(fosfonometyloamino)octan diallilodimetyloamoniowy (7) [DADMA]2[GLIF]:

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm) 2,61 (d, J = 12,2 Hz , 2H); 3,01 (s, 12H); 3,14 (s, 2H); 4,01 (d, J = 7,2 Hz, 8H); 5,65 (m, 8H); 6,08 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm) 25,5; 49,2(4); 52,4; 65,1(4); 126,1(4); 127,3(4); 168,8; <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8,6 (s);

Analiza elementarna CHN:  $C_{19}H_{38}N_3O_5P M_{mol} = 419,5 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 54,40 H = 9,13; N = 10,02; wartości zmierzone: C = 54,49; H = 9,20; N = 10,17.

## (4-chloro-2metylofenoksy)octan poli(diallilodimetyloamoniowy) (8) [p-DADMA][MCPA]:

H<sup>1</sup> NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD- $d_4$ )  $\delta$  ppm = 1,13 (d, J = 7,5 Hz, 4H); 2,23 (d, J = 7,5 Hz, 3H); 2,60 (s, 2H); 3,20 (m, 6H); 3,76 (s, 4H); 4,40 (m, 2H); 6,71 (t, 1H); 7,05 (m, 2H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD- $d_4$ )  $\delta$  ppm = 19,7; 28,3(2); 40,2(2); 53,0(2); 68,9(2); 71,5; 113,7; 129,6; 130,2; 131,2; 131,3; 157,2; 179,5.

Analiza elementarna CHN:  $C_{17}H_{24}CINO_3 M_{mol} = 327.8 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 62,31; H = 8,02; N = 4,27; wartości zmierzone: C = 62,60; H = 8,31; N = 3,99.

## 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan poli(diallilodimetyloamoniowy)(12) p-DADMA][DIC]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>) δ ppm = 1,15 (s, 4H); 2,55 (s, 2H); 3,15 (m, 6H); 3,74 (s, 4H); 3,83 (s, 3H); 7,16 (m, 1H); 7,3 (d, J = 7,2 Hz, 1H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>) δ ppm = 28,2(2); 40,2(2); 55,6(2); 62,3(2); 71,6; 115,95; 126,2; 129,5; 130,7; 139,9; 153,4; 171,0.

Analiza elementarna CHN:  $C_{16}H_{21}Cl_2NO_3$  M<sub>mol</sub> = 376,32 g mol<sup>-1</sup> wartości obliczone (%): C = 57,45; H = 7,23; N = 3,72; wartości zmierzone: C = 57,80; H = 7,03; N = 3,85.

## (2,4-dichlorofenoksy)octan poli(diallilodimetyloamoniowy) (13) p-[DADMA][2,4-D]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD- $d_4$ )  $\delta$  ppm = 1,15 (s, 4H); 2,50 (s, 2H); 3,10 (m, 6H); 3,81 (d, J = 7,2 Hz, 4H); 4,35 (m, 2H); 6,60 (d, J = 7,2 Hz, 1H); 6,95 (m, 1H); 7,30 (d, J = 7,2 Hz, 1H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD- $d_4$ )  $\delta$  ppm = 19,8; 28,2(2); 40,2(2); 53,0(2); 69,6(2); 71,6; 116,0; 124,4; 126,2; 127,4; 128,8; 157,0; 174,9.

Analiza elementarna CHN:  $C_{16}H_{21}Cl_2NO_3 M_{mol} = 376,32 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 57,45; H = 7,23; N = 3,72; wartości zmierzone: C = 57,80; H = 7,01; N = 3,95.

## 2-(fosfonometyloamino)octan poli(diallilodimetyloamoniowy) (14) p-[DADMA][GLIF]:

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 1.36 (s, 4H); 1.54 (s, 4H); 2.69 (s, 2H); 3.03 (s, 2H); 3.19 (s, 4H); 3.31 (s, 6H); 3.59 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 28.2; 40,1; 44.9; 47.3; 53.5; 67.4; 71.6; 171.1; <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.5 (s);

Analiza elementarna CHN:  $C_{13}H_{27}N_2O_5P M_{mol} = 324,18 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 48,44H = 8.44; N = 8.69; wartości zmierzone: C = 48.32; H = 8.81; N = 8.51.

## (4-chloro-2metylofenoksy)octan 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan poli(diallilodimetyloamoniowy) (15) [p-DADMA][MCPA][DIC]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm = 1,20 (d, *J* = 7,5 Hz, 8H); 2,25 (s, 3H); 2,63 (s, 4H); 3,17 (m, 12H); 3,80 (s, 8H); 3,9 (s, 3H); 4,40 (s, 2H); 6,72 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H); 7,1 (m, 2H); 7,27 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  ppm = 16,6; 28,3(4); 40,2(4); 52,9(4); 62,4; 69,0(4); 71,6; 113,6; 125,9, 126,2; 127,3; 129,2; 129,6; 129,9; 130,2; 131,2; 139,9; 153,4; 157,2; 171,1; 176,1.

Analiza elementarna CHN:  $C_{33}H_{45}Cl_3N_2O_6 M_{mol} = 627,08 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 58,98; H = 6,75; N = 4,17; wartości zmierzone: C = 58,70; H = 6,98; N = 3,85.

## (4-chloro-2metylofenoksy)octan (4-chloro-2-metylofenoksy)propionian poli(diallilodimetyloamoniowy) (16) p-[DADMA][MCPA][MCPP]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm = 1,13 (d, *J* = 7,5 Hz, 8H); 1,55 (d, *J* = 7,2 Hz, 3H); 2,23 (d, *J* = 7,2 Hz, 3H); 2,60 (s, 4H); 3,20 (m, 12H); 3,76 (s, 8H); 3,90 (d, *J* = 7,2 Hz, 3H); 4,40 (m, 3H), 6,71 (t, 2H); 7,05 (m, 4H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm = 16,5(2); 19,7; 28,3(4); 40,2(4); 53,0(4); 68,9(4); 71,5; 76,7; 113,7; 114; 125,7; 126,0; 126,2; 129,6; 130,2; 130,3; 131,2; 131,3; 156,9; 157,2; 175,9; 179,5;

Analiza elementarna CHN:  $C_{35}H_{50}Cl_2N_2O_6 M_{mol} = 665,69 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 63,15; H = 7,57; N = 4,21; wartości zmierzone: C = 63,38; H = 7,88; N = 3,99.

## (4-chloro-2metylofenoksy)octan metsulfuron metylu poli(diallilodimetyloamoniowy) (17) p-[DADMA][MCPA][MS-M]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm = 1,40 (d, *J* = 7,5 Hz, 8H); 2,22 (s, 3H); 2,24 (s, 3H); 2,60 (s, 4H); 3,20 (m, 12H), 3,76 (s, 8H), 3,90 (d, *J* = 7,2 Hz, 6H); 4,40 (s, 2H); 6,70 (m, 2H); 7,07 (m, 1H); 7,36 (m, 1H); 7,51 (m, 2H); 8,02 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H); 9,04 (s, 1H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm = 16,6; 25,0; 28,3(4); 40,2(4); 49,1; 52,6(4); 55,6; 67,3(4); 71,5; 113,7; 126,6; 126,9; 127,6; 128,8; 129,2; 129,7; 131,8; 143,2; 154,8; 155,5; 157,2; 166,7; 169,0; 174,5; 174,9; 175,0; 176,0;

Analiza elementarna CHN: C<sub>39</sub>H<sub>54</sub>ClN<sub>7</sub>O<sub>9</sub>S  $M_{mol} = 832,41$  g mol<sup>-1</sup> wartości obliczone (%): C = 56,27; H = 6,54; N = 11,78; wartości zmierzone: C = 56,38; H = 6,38; N = 11,55.

## (2,4-dichlorofenoksy)octan 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan poli(diallilodimetyloamoniowy) (18) p-[DADMA][2,4-D][Dic]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD- $d_4$ )  $\delta$  ppm = 1,05 (d, J = 7,5 Hz, 8H); 2,55 (s, 4H); 3,15 (m, 12H); 3,74 (s, 8H); 3,83 (m, 3H); 4,82 (d, J = 7,2 Hz, 2H); 6,95 (m, 2H); 7,05 (m, 1H); 7,16 (m, 1H); 7,3

(d, *J* = 7,2 Hz, 1H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>) δ ppm = 28,2(4); 40,2(4); 44,9; 50,3; 53,0(4); 62,3; 67,3(4); 71,6; 115,95; 124,4; 126,2; 126,5; 127,0; 127,5; 128,8; 129,9; 130,7; 139,9; 153,4; 154,9; 171,0; 174,8;

Analiza elementarna CHN:  $C_{32}H_{42}Cl_4N_2O_6 M_{mol} = 692,50 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 55,50; H = 6,11; N = 4,05; wartości zmierzone: C = 55,38; H = 6,38; N = 4,28.

## (2,4-dichlorofenoksy)octan (4-chloro-2-metylofenoksy)propionian poli(diallilodimetyloamoniowy) (19) p-[DADMA][2,4-D][MCPP]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm = 1,05 (d, *J* = 7,5 Hz, 8H); 2,14 (s, 3H); 2,50 (s, 4H); 2,91 (s, 3H); 3,10 (m, 12H); 3,81 (d, *J* = 7,2 Hz, 8H); 4,35 (m, 1H); 4,81 (s, 2H); 6,83 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H); 6,95 (m, 2H); 7,13 (m, 1H); 7,30 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm = 16,7; 19,8; 28,2(4); 40,2(4); 53,0(4); 67,3(4); 71,6; 76,9; 114,0; 116,0; 124,4; 125,6; 128,8; 129,6; 130,2; 130,7; 130,9; 131,1; 155,0; 157,0; 174,93; 179,7;

Analiza elementarna CHN:  $C_{34}H_{47}Cl_3N_2O_6 M_{mol} = 686,11 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 59,52; H = 6,91; N = 4,08; wartości zmierzone: C = 59,38; H = 6,78; N = 4,37.

# (2,4-dichlorofenoksy)octan metsulfuron metylu poli(diallilodimetyloamoniowy) (20) p-[DADMA][2,4-D][MS-M]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm = 1,05 (d, *J* = 7,5 Hz, 8H); 2,20 (s, 3H); 2,54 (s, 4H); 3,15 (m, 12H); 3,73 (s, 8H); 3,83 (m, 6H); 4,80 (s, 2H); 6,70 (m, 2H); 7,07 (m, 1H); 7,36 (m, 1H); 7,51 (m, 2H); 8,02 (m, 1H); 9,04 (s, 1H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm = 22,1; 28,2(4); 40,1(4); 50,5; 52,9(4); 67,3(4); 72,3; 115,9; 124,4; 126,2; 126,5; 128,8; 129,5; 130,3; 130,4; 130,7; 131,0; 133,6; 154,9; 166,9; 170,4; 172,4; 174,8; 176,9; 180,1;

Analiza elementarna CHN:  $C_{38}H_{51}Cl_2N_7O_9S M_{mol} = 852,83 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 53,52; H = 6,03; N = 11,50; wartości zmierzone: C = 53,38; H = 6,25; N = 11,38.

# 2-(fosfonometyloamino)octan (2,4-dichlorofenoksy)octan poli(diallilodimetyloamoniowy) (21) p-[DADMA][GLIF][2,4-D]:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 1,36 (s, 2H); 1,54 (s, 8H); 2,68 (s, 2H); 3,03 (s, 4H); 3,26 (s, 8H); 3,31 (s, 12H); 3,60 (s, 2H); 3,86 (s, 3H); 3,93 (s, 2H); 4,47 (s, 2H); 6,91 (s, 1H); 7,17 (m, 1H); 7,31 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 28,2; 40,1; 44,9; 47,1; 53,0; 54,8; 55,7; 69,6; 71,6; 116,0; 124,4; 126,5; 128,8; 130,7; 155,0; 172,1; 175,1; <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7,5 (s).

# 2-(fosfonometyloamino)octan 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan poli(diallilodimetyloamoniowy) (23) p-[DADMA][GLIF][DIC]:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 1,39 (s, 2H); 1,56 (s, 8H); 2,70 (s, 2H); 3,05 (s, 4H); 3,24 (s, 8H); 3,32 (s, 12H); 3,61 (s, 2H); 3,93 (s, 3H); 7,17 (m, 1H); 7,31 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 28,1; 37,8; 40,1; 44,9; 46,8; 53,9; 62,4; 67,3; 71,6; 126,9; 129,7; 132,4; 134,6; 139,9; 153,3; 161,1; 171,0; 171,9; <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8,3 (s).

## (4-chloro-2metylofenoksy)octan poli(diaminoeterowy) (25) [PEA][MCPA]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$  ppm = 1,97 (s, 4H); 2,26(s, 6H); 3,12(s, 4H); 3,18 (s, 12H); 3,47 (m, 4H); 3,68 (s, 4H); 3,98 (s, 4H); 4,12 (s, 4H); 6,05 (s, 2H); 6,71 (t, 2H); 7,05 (m, 4H); C<sup>13</sup>

NMR (100 MHz, DMSO-*d*6) δ ppm = 16,7(2); 24,9(2); 38,0(2); 52,2(4); 64,6(2); 64,8(2); 65,7(2); 69,5(2); 113,7(2); 125,8(2); 127,3(2); 130,1(2); 131,2(2); 157,2(2); 161,0; 176,1(2);

## (4-chloro-2metylofenoksy)octan metsulfuron metylu poli(diaminoeterowy) (26) [PEA][MCPA][MS-M]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$  ppm = 1,97 (s, 4H); 2,28(s, 3H); 2,40 (s, 3H); 3,15(s, 4H); 3,20 (s, 12H); 3,47 (m, 4H); 3,68 (s, 4H); 3,88(s, 6H); 3,98 (s, 4H); 4,16 (s, 2H); 6,05 (s, 2H); 6,71 (t, 1H); 7,05 (m, 2H); 7,36 (m, 1H); 7,51 (m, 2H); 8,02 (m, 1H); 9,04 (s, 1H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$  ppm = 16,7; 24,9(2); 25,0; 38,0(2); 49,1; 52,2(4); 55,6; 64,6(2); 64,8(2); 65,7(2); 69,5; 113,7; 125,8; 127,3; 128,8; 129,2; 129,7; 130,1; 131,8; 143,2; 154,8; 155,5; 157,2; 161,0; 166,7; 169,0; 174,5; 174,9; 175,0; 176,0;

## (2,4-dichlorofenoksy)octan metsulfuron metylu poli(diaminoeterowy) (28) [PEA][2,4-D][MS-M]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$  ppm = 1,98 (s, 4H); 2,41 (s, 3H); 3,16(s, 4H); 3,18 (s, 12H); 3,47 (m, 4H); 3,68 (s, 4H); 3,88(s, 6H); 3,98 (s, 4H); 4,17 (s, 2H); 6,05 (s, 2H); 6,71 (t, 1H); 7,05 (m, 2H); 7,39 (m, 1H); 7,51 (m, 2H); 8,02 (m, 1H); 9,04 (s, 1H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, DMSO-*d*6)  $\delta$  ppm = 24,9(2); 25,0; 38,0(2); 49,1; 52,2(4); 55,6; 64,5(2); 64,8(2); 65,9(2); 69,5; 113,7; 125,8; 127,3; 128,8; 129,2; 129,7; 130,3; 131,8; 143,2; 154,8; 155,8; 157,2; 161,0; 166,9; 169,0; 174,5; 174,9; 175,4; 176,0;

# 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan metsulfuron metylu poli(diaminoeterowy) (30) [PEA][DIC][MS-M]

H<sup>1</sup> NMR (400 MHz, DMSO-*d6*)  $\delta$  ppm = 1,98 (s, 4H); 2,41 (s, 3H); 3,16(s, 4H); 3,18 (s, 12H); 3,47 (m, 4H); 3,68 (s, 4H); 3,79 (s, 3H); 3,88(s, 6H); 3,98 (s, 4H); 6,05 (s, 2H); 6,71 (t, 1H); 7,05 (m, 2H); 7,39 (m, 1H); 7,51 (m, 2H); 8,02 (m, 1H); 9,04 (s, 1H); C<sup>13</sup> NMR (100 MHz, DMSO-*d6*)  $\delta$  ppm = 24,9(2); 25,0; 38,0(2); 49,1; 52,2(4); 55,6; 62,7; 64,5(2); 64,8(2); 65,9(2); 113,7; 125,8; 127,3; 128,8; 129,2; 129,7; 130,3; 131,8; 143,2; 154,8; 155,8; 157,2; 161,0; 166,9; 169,0; 174,5; 174,9; 175,4; 176,0;

# 2-(fosfonometyloamino)octan (2,4-dichlorofenoksy)octan poli(diaminoeterowy) (32) [PEA][GLIF][2,4-D]:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*) δ (ppm) 1,99 (s, 5H); 2,81 (s, 2H); 3,10 (s, 12H); 3,46 (s, 6H); 3,66 (s, 8H); 3,99 (s, 4H); 4,55 (s, 2H); 6,91 (s, 1H); 6,95 (s, 2H); 7,24 (m, 1H); 7,26 (m, 1H); 7,41 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*) δ (ppm) 24,9; 37,9; 43,1; 45,8; 47,6; 52,4; 52,3; 64,6; 64,7; 65,5; 69,6; 115,9; 126,4; 128,8; 130,7; 154,8; 161,2; 171,6; 175,2; <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*) δ (ppm) 7,8 (s).

# 2-(fosfonometyloamino)octan 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan poli(diaminoeterowy) (34) [PEA][GLIF][DIC]:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*) δ (ppm) 2,00 (s, 5H); 2,87 (s, 2H); 3,19 (s, 12H); 3,47 (s, 6H); 3,70 (s, 8H); 3,93 (s, 4H); 4,01 (s, 3H); 6,85 (s, 2H); 7,20 (m, 1H); 7,3 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*) δ (ppm); 24,8; 38,0; 43,4; 45,2; 52,1; 52,3; 52,4; 62,4; 64,6; 64,8; 65,7; 127,3; 127,4;

129,1; 130,0; 139,4; 153,3; 161,2; 171,3; 171,6; 171,7; <sup>31</sup>P NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*) δ (ppm) 13,1 (s).

#### (4-chloro-2metylofenoksy)octan heksadecylotrimetyloamoniowy (51) [CET][MCPA]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,78 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H); 1,16 (s, 26H); 1,60 (m, 2H); 2,14 (s, 3H); 2,96 (s, 9H); 3,15 (m, 2H); 4,30 (s, 2H); 6,63 (m, 1H); 6,95 (m, 2H);  $δ_{\rm C}$  (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 14,7; 16,7; 23,8(2); 27,4; 30,9(10); 33,1; 53,4(3); 67,7; 68,8; 113,5; 125,8; 127,2; 130,0; 131,1; 157,1; 175,8;

Analiza elementarna CHN:  $C_{28}H_{50}CINO_3 M_{mol} = 484,15 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 69,46 H = 10,41; N = 2,89; wartości zmierzone: C = 69,82; H = 10,05; N = 2,31.

## (2,4-dichlorofenoksy)octan heksadecylotrimetyloamoniowy (52) [CET][2,4-D]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H); 1,28 (s, 26H); 1,76 (m, 2H); 3,12 (s, 9H); 3,30 (m, 2H); 4,46 (s, 2H); 6,90 (m, 1H); 7,20 (m, 1H); 7,36 (m, 1H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 14,6; 23,8(2); 27,4; 30,9(10); 33,1; 53,5(3); 67,6; 69,5; 115,9; 124,5; 126,4; 128,7; 130,7; 155,0; 175,2;

Analiza elementarna CHN:  $C_{27}H_{47}Cl_2NO_3 M_{mol} = 504,57 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 64,85 H = 9,52; N = 2,70; wartości zmierzone: C = 64,49; H = 9,90; N = 2,32.

## 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan heksadecylotrimetyloamoniowy (53) [CET][DIC]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,90 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H); 1,28 (s, 26H); 1,76 (m, 2H); 3,10 (s, 9H); 3,31 (m, 2H); 3,91 (s, 3H); 7,10 (m, 1H); 7,26 (m, 1H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 14,5; 23,8; 24,0; 27,4; 30,8(10); 33,1; 48,2; 53,4(3); 62,3; 67,9; 126,8; 129,4; 130,0; 139,1; 153,6; 171,1;

Analiza elementarna CHN:  $C_{27}H_{47}Cl_2NO_3 M_{mol} = 504,57 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 65,39 H = 9,65; N = 2,63; wartości zmierzone: C = 65,72; H = 9,34; N = 2,27.

#### (4-chloro-2-metylofenoksy)propionian heksadecylotrimetyloamoniowy (54) [CET][MCPP]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,91 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H); 1,29 (s, 26H); 1,59 (d, *J* = 6,7 Hz 2H); 1,66 (m, 2H); 2,26 (s, 3H); 3,01 (s, 9H); 3,20 (m, 2H); 4,43 (m, 1H); 6,73 (m, 1H); 7,07 (m, 2H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 14,8; 16,9; 19,9; 23,8(2); 27,4; 30,9(10); 33,1; 53,5(3); 67,6; 76,8; 114,0; 125,4; 127,1; 129,9; 131,1; 156,9; 179,4;

Analiza elementarna CHN:  $C_{29}H_{52}CINO_3 M_{mol} = 498,18 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 69,92 H = 10,52; N = 2,81; wartości zmierzone: C = 70,35; H = 10,11; N = 2,39

#### (4-chloro-2metylofenoksy)octan oktadecylotrimetyloamoniowy (55) [STE][MCPA]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H); 1,28 (s, 30H); 1,74 (t, *J* = 5,0 Hz, 2H); 2,25 (s, 3H); 3,08 (s, 9H); 3,29 (m, 2H); 4,39 (s, 2H); 6,72 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H); 7,05(m, 1H); 7,08(m, 1H); δ<sub>C</sub> (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 14,6; 16,6; 23,8(2); 27,4; 30,9(12); 33,1; 53,5(3); 67,8; 68,9; 113,5; 125,9; 127,2; 130,1; 131,1; 157,2; 176,1;

Analiza elementarna CHN:  $C_{30}H_{54}CINO_3 M_{mol} = 512,21 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 70,35 H = 10,63; N = 2,73; wartości zmierzone: C = 70,71; H = 10,29; N = 2,38.

## (2,4-dichlorofenoksy)octan oktadecylotrimetyloamoniowy (56) [STE][2,4-D]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H); 1,28 (s, 30H); 1,74 (t, *J* = 3,9 Hz, 2H); 3,09 (s, 9H); 3,31 (m, 2H); 4,46 (s, 2H); 6,90 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H); 7,20 (m, 1H); 7,36(m, 1H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 14,6; 23,8(2); 27,4; 30,9(12); 33,1; 53,5(3); 67,8; 69,4; 115,9; 124,5; 126,4; 128,6; 130,6; 154,9; 175,0;

Analiza elementarna CHN:  $C_{29}H_{51}Cl_2NO_3 M_{mol} = 532,63 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 65,39 H = 9,65; N = 2,63; wartości zmierzone: C = 64,98; H = 9,27; N = 2,22.

## 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan oktadecylotrimetyloamoniowy (57) [STE][DIC]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); 1,28 (s, 30H); 1,74 (m, 2H); 3,10 (s, 9H); 3,29 (m, 2H); 3,91 (s, 3H); 7,10 (m, 1H); 7,24 (m, 1H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 14,6; 23,8; 24,0; 27,4; 30,9(12); 33,1; 53,5(3); 62,2; 67,8; 126,7; 127,4; 129,3; 129,8; 139,5; 153,5; 171,1; Analiza elementarna CHN: C<sub>29</sub>H<sub>51</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> M<sub>mol</sub> = 532,63 g mol<sup>-1</sup> wartości obliczone (%): C =

Analiza elementarna CHN:  $C_{29}H_{51}C_{12}NO_3$  M<sub>mol</sub> = 532,65 g mol<sup>-9</sup> wartości obliczone (%). C – 65,39 H = 9,65; N = 2,63; wartości zmierzone: C = 65,77; H = 9,33; N = 2,31.

## (4-chloro-2-metylofenoksy)propionian oktadecylotrimetyloamoniowy (58) [STE][MCPP]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H); 1,28 (s, 30H); 1,55 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H); 1,72 (t, *J* = 3,9 Hz, 2H); 2,24 (s, 3H); 3,05 (s, 9H); 3,28 (m, 2H); 4,41 (kw., *J* = 6,8 Hz, 1H); 6,70 (d, *J* = 9,6 Hz, 1H); 7,00 (m, 1H); 7,06 (m, 1H); δ<sub>C</sub> (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 14,6; 16,7; 19,8; 23,8(2); 27,4; 30,9(12); 33,1; 53,5(3); 67,8; 76,9; 113,9; 125,5; 127,1; 130,1; 131,1; 157,0; 179,9;

Analiza elementarna CHN:  $C_{31}H_{56}CINO_3 M_{mol} = 526,23 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 70,75 H = 10,73; N = 2,66; wartości zmierzone: C = 70,55; H = 11,00; N = 2,33.

## (4-chloro-2metylofenoksy)octan behenylotrimetyloamoniowy (59) [BEH][MCPA]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H); 1,28 (s, 38H); 1,74 (m, 2H); 2,25 (s, 3H); 3,07 (s, 9H); 3,29 (m, 2H); 4,40 (s, 2H); 6,72 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H); 7,05 (m, 2H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 14,6; 16,6; 23,8; 24,0; 27,4; 30,9(16); 33,1; 53,4(3); 67,8; 68,9; 113,5; 125,9; 127,2; 130,1; 131,1; 157,2; 176,0;

Analiza elementarna CHN:  $C_{34}H_{62}CINO_3 M_{mol} = 568,31 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 71,86 H = 11,00; N = 2,46; wartości zmierzone: C = 71,49; H = 11,33; N = 2,13.

#### (2,4-dichlorofenoksy)octan behenylotrimetyloamoniowy (60) [BEH][2,4-D]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H); 1,28 (s, 38H); 1,75 (m, 2H); 3,09 (s, 9H); 3,31 (m, 2H); 4,47 (s, 2H); 6,90 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H); 7,20 (m, 1H); 7,36 (m, 1H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 14,6; 23,8; 24,0; 27,4; 30,9(16); 33,2; 53,5(3); 67,9; 69,5; 115,9; 124,6; 126,5; 128,7; 130,7; 155,0; 175,2;

Analiza elementarna CHN:  $C_{33}H_{59}Cl_2NO_3 M_{mol} = 588,73 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 67,32 H = 10,10; N = 2,38; wartości zmierzone: C = 67,63; H = 10,45; N = 2,50.

#### 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan behenylotrimetyloamoniowy (61) [BEH][DIC]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H); 1,28 (s, 38H); 1,75 (m, 2H); 3,11 (s, 9H); 3,29 (m, 2H); 3,91 (s, 3H); 7,10 (m, 1H); 7,25 (m, 1H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 14,6; 23,8; 24,0; 27,4; 30,9(16); 33,2; 53,5(3); 62,3; 67,8; 126,8; 129,4; 129,9; 139,2; 153,5; 171,1;

Analiza elementarna CHN:  $C_{33}H_{59}Cl_2NO_3 M_{mol} = 588,73 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 67,32 H = 10,10; N = 2,38; wartości zmierzone: C = 67,56; H = 10,42; N = 2,73.

## (4-chloro-2-metylofenoksy)propionian behenylotrimetyloamoniowy (62) [BEH][MCPP]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); 1,28 (s, 38H); 1,55 (d, *J* = 6,2 Hz, 3H); 1,72 (m, 2H); 2,24 (s, 3H); 3,06 (s, 9H); 3,28 (m, 2H); 4,41 (kw,, *J* = 6,8, 1H); 6,70 (d, *J* = 9,6 Hz, 1H); 7,00 (m, 1H); 7,06 (m, 1H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 14,6; 16,7; 19,8; 23,8; 23,9; 27,4; 30,9(16); 33,2; 53,5(3); 67,8; 76,8; 113,9; 125,6; 127,1; 130,1; 131,1; 157,0; 179,8;

Analiza elementarna CHN:  $C_{35}H_{64}CINO_3 M_{mol} = 582,34 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 72,19 H = 11,08; N = 2,41; wartości zmierzone: C = 72,51; H = 10,70; N = 2,63.

## Bromek tetrametyleno-1,4-bis(dimetylodecyloamoniowy (63) [C4C10][Br2]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0,86 (t, J = 7,67 Hz, 6H); 1,26 (s, 28H); 1,73 (s, 8H); 3,09 (t, J = 20,0 Hz, 12H); 3,4 (s, 8H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 13,9[2]; 18,9[2]; 21,7[2]; 22,0[2]; 25,8[2]; 28,5[2]; 28,6[2]; 28,8[2]; 28,9[2]; 31,2[2]; 49,9[4]; 61,9[2]; 63,1[2];

Analiza elementarna CHN:  $C_{28}H_{62}Br_2N_2 M_{mol} = 586,63 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 57,33 H = 10,65; N = 4,78; wartości zmierzone: C = 57,63 H = 10,41; N = 4,40.

#### Bromek pentametyleno-1,5-bis(dimetylodecyloamoniowy (64) [C5C10][Br2]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0,86 (t, *J* = 7,33 Hz, 6H); 1,26 (s, 30H); 1,72 (m, 8H), 3,03 (t, *J* = 19,5 Hz, 12H); 3,33 (s, 8H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 13,9[2]; 21,2[2]; 21,7[2]; 22[2]; 22,5[2]; 25,8; 28,5[2]; 28,6[2]; 28,8[2]; 28,9[2]; 31,2[2]; 49,8[4]; 62,4[2]; 62,9[2];

Analiza elementarna CHN:  $C_{29}H_{64}Br_2N_2 M_{mol} = 600,65 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 57,99 H = 10,74; N = 4,66; wartości zmierzone: C = 57,79 H = 10,56; N = 4,34.

## Bromek dodecylometyleno-1,12-bis(dimetylodecyloamoniowy) (65) [C12C10][Br2]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0,86 (t, *J* = 7,67 Hz, 6H); 1,26 (d, *J* = 14,6 Hz, 44H); 1,65 (d, *J* = 3,5 Hz, 8H); 3,06 (t, *J* = 19,4 Hz, 12H); 3,33 (m, 8H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 13,8[2]; 21,6[2]; 22,0[4]; 25,7[4]; 28,4[2]; 28,4[2]; 28,6[2]; 28,7[2]; 28,8[2]; 28,8[2]; 28,8[2]; 31,2[2]; 49,8[4]; 62,7[4];

Analiza elementarna CHN:  $C_{36}H_{78}Br_2N_2 M_{mol} = 698,84 \text{ g mol}^{-1}$  wartości obliczone (%): C = 61,87 H = 11,25; N = 4,01; wartości zmierzone: C = 61,77 H = 11,52; N = 4,34.

## (4-chloro-2-metylofenoksy)octan tetrametyleno-1,4-bis(dimetylodecyloamoniowy) (66) [C4C10][MCPA<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,86 (t, *J* = 6,33 Hz, 6H); 1,24 (s, 28H); 1,70 (m, *J* = 8,5 Hz, 8H); 2,15 (s, 6H); 3,05 (s, 12H); 3,28 (t, *J* = 7,37 Hz, 4H); 3,42 (s, 4H); 4,14 (s, 4H); 6,68 (m, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,1 (m, 4H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 13,9[2]; 16,0[2]; 18,9[2]; 21,7[2]; 22,1[2]; 25,9[2]; 28,6[2]; 28,7[2]; 28,9[2]; 29,0[2]; 31,3[2]; 49,7[4]; 61,8[2]; 63,1[2]; 68,5[2]; 112,9[2]; 122,4[2]; 125,8[2]; 127,7[2]; 129,3[2]; 156,3[2]; 169,8[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{46}H_{78}Cl_2N_2O_6 M_{mol} = 826,03 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 66,89; H = 9,52; N = 3,39; wartości zmierzone: C = 66,69; H = 9,15; N = 3,03.

## (4-chloro-2-metylofenoksy)octan pentametyleno-1,5-bis(dimetylodecyloamoniowy) (67) [C5C10][MCPA<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,86 (t, *J* = 6,70 Hz, 6H); 1,26 (s, 30H); 1,64 (s, 4H); 1,70 (s, 4H); 2,14 (s, 6H); 3,10 (s, 12H); 3,30 (m, 8H); 4,11 (s, 4H); 6,67 (d, *J* = 8,70 Hz, 2H); 7,08 (m, 4H);  $δ_{\rm C}$ (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 13,9[2]; 16,0[2]; 21,1[2]; 21,8[2]; 22,1[2]; 22,6[2]; 25,9; 28,6[2]; 28,7[2]; 28,9[2]; 28,9[2]; 31,3[2]; 49,8[4]; 62,5[2]; 62,9[2]; 68,5[2]; 112,9[2]; 122,4[2]; 125,8[2]; 127,7[2]; 129,3[2]; 156,3[2]; 169,6[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{47}H_{80}Cl_2N_2O_6 M_{mol} = 840,07 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 67,20; H = 9,60; N = 3,33; wartości zmierzone: C = 67,49; H = 9,25; N = 3,07.

# (4-chloro-2-metylofenoksy)octan dodecylometyleno-1,12-bis(dimetylodecyloamoniowy) (68) [C12C10][MCPA<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,86 (t, *J* = 6,33 Hz, 6H); 1,24 (s, 28H); 1,70 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H); 2,15 (s, 6H); 3,05 (s, 12H); 3,28 (t, *J* = 7,37 Hz, 4H); 3,42 (s, 4H); 4,14 (s, 4H); 6,68 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,1 (m, 4H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 13,9[2]; 16,0[2]; 18,9[2]; 21,7[2]; 22,1[2]; 25,9[2]; 28,6[2]; 28,7[2]; 28,9[2]; 29,0[2]; 31,3[2]; 49,7[4]; 61,8[2]; 63,1[2]; 68,5[2]; 112,9[2]; 122,4[2]; 125,8[2]; 127,7[2]; 129,3[2]; 156,3[2]; 169,8[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{46}H_{78}Cl_2N_2O_6 M_{mol} = 826,03 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 66,89; H = 9,52; N = 3,39; wartości zmierzone: C = 66,69; H = 9,15; N = 3,03.

## (4-chloro-2-metylofenoksy)propionian dodecylometyleno-1,12-bis(dimetylodecyloamoniowy (69) [C12C10][MCPP<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 0,86 (t, *J* = 6,7 Hz, 6H); 1,25 (s, 44H); 1,37 (d, *J* = 6,80 Hz, 6H); 1,60 (s, 8H); 2,14 (t, *J* = 8,50 Hz, 6H); 3,03 (t, *J* = 19,5 Hz, 12H); 3,27 (t, *J* = 7,33 Hz, 8H); 4,16 (kw, *J* = 6,80Hz, 2H); 6,70 (d, *J* = 8,80 Hz, 2H); 7,05 (m, 4H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>): 13,9[2]; 16,0[2]; 19,3[2]; 21,7[2]; 21,8[4]; 22,1[4]; 25,8[2]; 28,5[2]; 28,6[2]; 28,7[2]; 28,8[2]; 28,9[2]; 29,0[2]; 31,3[2]; 49,8[4]; 62,6[4]; 76,1[2]; 113,4[2]; 122,1[2]; 125,1[2]; 127,6[2]; 129,1[2]; 156,1[2]; 173,2[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{56}H_{98}Cl_2N_2O_6 M_{mol} = 966,29 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 69,61; H = 10,22; N = 2,90; wartości zmierzone: C = 69,98; H = 10,56; N = 2,51.

# 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan dodecylometyleno-1,12-bis(dimetylodecyloamoniowy (70) [C12C10][DIC<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0,86 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H); 1,25 (s, 44H); 1,61 (s, 8H); 3,04 (s, 12H); 3,27 (t, *J* = 8,30 Hz, 8H); 3,80 (t, *J* = 8,1 Hz, 6H); 7,06 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,21 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 13,9[2]; 21,7[2]; 21,7[2]; 22,1[2]; 25,7[2]; 25,8[2]; 28,5[2]; 28,5[2]; 28,7[2]; 28,8[2]; 28,9[2]; 28,9[4]; 31,3[2]; 49,7[4], 60,9[2]; 62,7[4]; 125,1[2]; 125,2[2]; 127,0[2]; 127,5[2]; 139,8[2]; 151,3[2]; 165,2[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{52}H_{88}Cl_4N_2O_6 M_{mol} = 979,08 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 63,79; H = 9,06; N = 2,86; wartości zmierzone: C = 63,49; H = 9,35; N = 2,55.

# di(metsulfuron metylu) dodecylometyleno-1,12-bis(dimetylodecyloamoniowy (71) [C12C10][MS-M<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0,86 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H); 1,23 (s, 44H); 1,61 (s, 8H); 2,30 (s, 6H); 3,00 (s, 12H); 3,19 (m, 8H); 3,77 (s, 6H); 3,86 (s, 6H); 7,36 (d, *J* = 7,10 Hz, 2H); 7,50 (m, 4H); 8,02 (d, *J* = 7,30 Hz, 2H); 9,02 (s, 2H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 13,9[2]; 21,7[2]; 22,1[4]; 25,0[2]; 25,7[4]; 28,5[2]; 28,5[2]; 28,7[2]; 28,8[2]; 28,9[2]; 29,0[2]; 29,1[2]; 31,3[2]; 49,9[4]; 52,3[2]; 54,1[2]; 62,9[4]; 119,0[2]; 122,4[2]; 126,9[2]; 128,9, 129,1; 129,7; 131,7; 143,2[2]; 154,7[2]; 165,6[2]; 168,9[2];170,7[2]; 177,4[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{64}H_{106}N_{12}O_{12}S_2 M_{mol} = 1299,74 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 59,14; H = 8,22; N = 12,93; wartości zmierzone: C = 63,49; H = 9,35; N = 2,55.

## (4-chloro-2-metylofenoksy)octan (4-chloro-2-metylofenoksy) propionian dodecylometyleno-1,12-bis(dimetylodecyloamoniowy) (72) [C12C10][MCPA][MCPP]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0,86 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H); 1,24 (s, 44H); 1,40 (d, *J* = 6,7 Hz, 3H); 1,60(s, 8H); 2,16 (d, *J* = 3,4 Hz, 6H); 3,04 (t, *J* = 12,5 Hz, 12H); 3,27 (t, *J* = 8,5 Hz, 8H); 4,17 (s, 2H); 4,20 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H); 6,71 (m, 2H); 7,05 (m, 4H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 13,9[4]; 16,1[2]; 19,3[1]; 21,8[2]; 22,2[2]; 25,9[4]; 28,6[2]; 28,8[4]; 28,9[4]; 29[4]; 31,4[2]; 49,9[4]; 62,7[4]; 68,4[1]; 76,0[1]; 112,9[1]; 113,4[1]; 122,3[1]; 122,6[1]; 125,8[1]; 125,9[1]; 127,7[1]; 127,8[1]; 129,2[1]; 129,3[1]; 156,1[1]; 156,3[1]; 170,2[1]; 173,7[1];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{55}H_{96}Cl_2N_2O_6 M_{mol} = 952,27 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 69,37; H = 10,16; N = 2,94; wartości zmierzone: C = 69,58; H = 10,46; N = 2,71.

## (4-chloro-2-metylofenoksy)octan 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan dodecylometyleno-1,12bis(dimetylodecyloamoniowy) (73) [C12C10][MCPA][DIC]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0,86 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H); 1,25 (s, 44H); 1,61 (s, 8H); 2,16 (s, 3H); 3,05 (s, 6H); 3,28 (t, *J* = 8,2 Hz, 8H); 3,82 (t, *J* = 8,2 Hz, 3H); 4,21 (s, 2H); 6,7 (d, *J* = 21 Hz, 1H); 7,05 (m, 2H); 7,15 (m, 2H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 13,9[2]; 16,0[1]; 21,7[2]; 22,1[4]; 25,8[4]; 28,5[2]; 28,6[2]; 28,7[2]; 28,8[2]; 28,9[2]; 28,9[2]; 28,9[2]; 31,3[2]; 49,7[4]; 60,8; 62,6[4]; 68,1; 112,8; 122,6; 125,0; 125,1; 125,8; 126,2; 127,4; 127,7; 129,3; 141,2; 151,1; 156,1; 165,1; 169,8;

Analiza elementarna CHN dla  $C_{53}H_{91}Cl_3N_2O_6 M_{mol} = 958,66 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 66,40; H = 9,57; N = 2,92; wartości zmierzone: C = 66,75; H = 9,72; N = 3,21.

## (4-chloro-2-metylofenoksy)octan metsulfuron metylu dodecylometyleno-1,12-bis(dimetylodecyloamoniowy) (74) [C12C10][MCPA][MS-M]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0,86 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H); 1,24 (s, 44H); 1,6 (s, 8H); 2,15 (s, 3H); 2,3 (s, 3H); 3,00 (s, 12H); 3,24 (t, *J* = 8,2 Hz, 8H); 3,77 (s, 3H); 3,84 (s, 3H); 4,15 (s, 2H); 6,85 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H); 7,08 (m, 2H); 7,36 (m, 1H); 7,50 (m, 2H); 8,1 (m, 1H); 9,04 (s, 1H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 13,9[2]; 16,0[1]; 21,7[2]; 22,1[4]; 25,0[2]; 25,8[4]; 28,5[2]; 28,6[2]; 28,7[2]; 28,8[2]; 28,9[2]; 29,0[2]; 31,3[2]; 49,8[4]; 52,3; 54,1; 62,8[4]; 68,4; 112,8; 122,4; 125,8; 126,9; 127,7; 128,9; 129,1; 129,3; 129,6; 131,7; 143,2; 154,7; 156,2; 165,6; 168,9; 169,6; 170,7; 177,3;

Analiza elementarna CHN dla  $C_{59}H_{100}ClN_7O_9S M_{mol} = 1119,00 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 63,33; H = 9,01; N = 8,76; wartości zmierzone: C = 63,66; H = 9,34; N = 8,43.

## dichlorek 3-oksopentametyleno-(1,5)-bis(dimetylodecyloamoniowy) (75) [EtOEt][Cl2]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 0,88 (t, *J* = 7,33 Hz, 6H); 1,26 (s, 24H); 1,33 (s, 4H); 1,73 (s, 4H); 3,45 (t, *J* = 19,5 Hz, 12H); 3,66 (m, 4H); 4,00 (s, 4H); 4,28 (s, 4H)  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 13,6[2]; 22,1[2]; 22,4[2]; 25,8[2]; 28,7[2]; 28,8[2]; 28,9[2]; 29,0[2]; 31,3[2]; 50,9[4]; 63,3[2]; 64,2[2]; 65,2[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{28}H_{62}Cl_2N_2O$   $M_{mol} = 513,72$  g mol<sup>-1</sup>: wartości obliczone (%): C = 65,47; H = 12,17; N = 5,45; wartości zmierzone: C = 65,76; H = 12,51; N = 5,23.

## dichlorek 3,6-dioksooktametyleno-(1,8)-bis(dimetyloalkiloamoniowy (76) [EtOEtOEt][Cl2]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 0,86 (t, *J* = 6,8 Hz,, 6H); 1,26 (s, 28H); 1,68 (s, 4H); 3,17 (s, 12H); 3,46 (m, 4H); 3,64 (s, 8H); 3,88 (s, 4H); δ<sub>C</sub> (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 13,9[2]; 21,8[2]; 22,0[2]; 25,8[2]; 28,6[2]; 28,7[2]; 28,8[2]; 28,9[2]; 31,2[2]; 50,5[4]; 61,9[4]; 63,8[2]; 69,1[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{30}H_{66}Cl_2N_2O_2 M_{mol} = 557,77 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 64,60; H = 11,93; N = 5,02; wartości zmierzone: C = 64,31; H = 11,61; N = 5,33.

## di(4-chloro-2-metylofenoksy)octan 3-oksopentametyleno-(1,5)-bis(dimetylodecyloamoniowy) (77) [EtOEt][MCPA<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 0,88 (t, *J* = 6,50 Hz, 6H); 1,24 (s,28H); 1,56 (s, 4H); 2,21 (s, 6H); 3,11 (s, 12H); 3,66 (s, 4H); 3,99 (s, 4H); 4,36 (s, 4H); 4,67 (s, 4H); 6,72 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,04 (m, 4H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 13,8[2]; 16,2[2]; 22,4; 22,5; 26,1[4]; 29,0[4]; 29,2[4]; 31,6[2]; 51,2[4]; 63,3[2]; 64,1[2]; 65,4[2]; 68,4[2]; 112,6[2]; 123,9[2]; 126,1[2]; 128,2[2]; 129,8[2]; 155,9[2]; 172,6[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{46}H_{78}Cl_2N_2O_7 M_{mol} = 842,03 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 65,69; H = 9,34; N = 8,42; wartości zmierzone: C = 65,98; H = 9,56; N = 8,51.

## di(2,4-dichlorofenoksy)octan 3-oksopentametyleno-(1,5)-bis(dimetylodecyloamoniowy) (78) [EtOEt][2,4-D2]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 0,88 (t, *J* = 6,65Hz, 6H); 1,24 (s, 32H); 3,24 (s, 16H); 3,79 (s, 4H); 4,09 (s, 4H); 4,52 (s, 4H); 6,87 (d, *J* = 8,8Hz, 2H); 7,13 (d, *J* = 2,7Hz, 2H); 7,32 (d, *J* = 2,5Hz, 2H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 13,9[2]; 22,45[2]; 22,59[2]; 26,13[2]; 29,10[4]; 29,26[4]; 31,62[2]; 51,01[4]; 63,57[2]; 64,29[2]; 65,51[2]; 68,04[2]; 114,51[2]; 122,60[2]; 125,11[2]; 127,44[2]; 129,42[2]; 153,15[2]; 171,46[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{44}H_{72}Cl_4N_2O_7 M_{mol} = 882,86 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 59,86; H = 8,22; N = 3,17; wartości zmierzone: C = 59,49; H = 8,56; N = 3,51.

## di(3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan) 3-oksopentametyleno-(1,5)-bis(dimetylodecyloamoniowy) (79) [EtOEt][DIC<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,75 Hz, 6H); 1,23 (d, *J* = 12,93 Hz, 2H); 3,25 (s, 16H); 3,82 (s, 4H); 3,90 (m, 6H); 4,11 (s, 4H); 6,99 (d, *J* = 8,5Hz, 2H); 7,09 (d, *J* = 8,4Hz, 2H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 13,8[2]; 22,3[2]; 25,9[2]; 28,89[4]; 28,9 [4]; 29,1 [2]; 31,5[2]; 50,8[4]; 61,4[2]; 63,3[2]; 64,3[2]; 65,2[2];125,2[2]; 125,8[2]; 127,3[2]; 127,5[2]; 139,3[2]; 151,4[2]; 167,5[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{44}H_{72}Cl_4N_2O_7 M_{mol} = 882,86 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 59,86; H = 8,22; N = 3,17; wartości zmierzone: C = 59,34; H = 8,46; N = 3,39.

## di(4-chloro-2-metylofenoksy)propionian 3-oksopentametyleno-(1,5)-bis(dimetylodecyloamoniowy) (80) [EtOEt][MCPP<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,70 Hz, 6H); 1,26 (s, 28H); 1,52 (d, *J* = 6,5 Hz, 12H); 2,22 (s, 6H); 2,99 (s, 12H); 3,12 (s, 4H); 3,51 (s, 4H); 3,90 (s, 4H); 4,44 (d, *J* = 6,0 Hz, 4H); 6,72 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 7,00 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,05 (d, *J* = 3,2Hz, 2H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 13,9[2]; 16,3[2]; 19,17[2]; 22,5[2]; 26,2[2]; 29,2[4]; 29,4[4]; 31,7 [2]; 51,0[4]; 63,4[2]; 64,6[2]; 65,6[2]; 75,5[2]; 113,1[2]; 123,9 [2]; 125,9 [2]; 128,7[2]; 129,9[2]; 155,7[2]; 176,6[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{48}H_{82}Cl_2N_2O_7 M_{mol} = 870,08 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 66,26; H = 9,50; N = 3,22; wartości zmierzone: C = 66,49; H = 9,76; N = 3,51.

## di(4-chloro-2-metylofenoksy)octan 3,6-dioksooktametyleno-(1,8)-bis(dimetyloalkiloamoniowy (81) [EtOEtOEt][MCPA<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 0,86 (t, *J* = 6,71 Hz, 6H); 1,24 (s, 28H); 1,64 (m, 4H); 2,15 (s, 6H); 3,07 (s, 12H); 3,31 (m, 4H); 3,53 (t, 4H); 3,56 (s, 4H); 3,81 (s, 4H); 4,14 (s, 4H); 6,69 (m, 2H); 7,00 (m, 2H); 7,11(s, 2H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 13,9[4]; 16,0[2]; 21,9[2]; 22,1[2]; 25,9[2]; 28,6[2]; 28,9[2]; 31,3[2]; 50,5[4]; 62,1[2]; 63,9[2]; 64,1[2]; 68,5[2]; 69,2[2]; 113,0[2]; 122,5[2]; 125,9[2]; 127,8[2]; 129,3[2]; 156,3[2]; 170,1[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{48}H_{82}Cl_2N_2O_8 M_{mol} = 886,08 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 65,06; H = 9,33; N = 3,16; wartości zmierzone: C = 65,40; H = 9,55; N = 3,41.

# di(2,4-dichlorofenoksy)octan 3,6-dioksooktametyleno-(1,8)-bis(dimetyloalkiloamoniowy (82) [EtOEtOEt][2,4-D<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 0,88 (t, *J* = 6,8Hz, 6H); 1,25 (s, 28H); 1,65 (s, 4H); 3,23 (t, *J* = 19,6Hz, 12H); 3,42 (s, 4H); 3,64 (s, 4H); 3,73 (s, 4H); 3,92 (s, 4H); 4,45 (s, 4H); 6,89 (d, *J* = 8,8Hz, 2H);7,13 (d, *J* = 8,9Hz, 2H); 7,31 (d, *J* = 2,4Hz, 2H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 13,8[2]; 22,3[2]; 26,0 [2]; 28,9 [6]; 29,1[4]; 31,5[2]; 51,2[4]; 62,9[2]; 64,5[2]; 65,5[2]; 68,8[2]; 69,9[2]; 114,5[2]; 122,3[2]; 124,5[2]; 127,3[2]; 129,1[2]; 153,5[2]; 171,8[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{46}H_{76}Cl_4N_2O_8 M_{mol} = 882,86 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 59,61; H = 8,26; N = 3,02; wartości zmierzone: C = 59,29; H = 8,55; N = 3,31.

## di(3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan) 3,6-dioksooktametyleno-(1,8)-bis(dimetyloalkiloamoniowy (83) [EtOEtOEt][DIC<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): δ ppm = 0,88 (t, *J* = 6,75Hz, 6H); 1,22 (s, 28H); 1,61 (s, 4H); 3,27 (d, *J* = 6,8Hz, 16H); 3,34 (m, 4H); 3,63 (s, 4H); 3,74 (s, 4H); 3,91 (s, 6H); 6,99 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,09 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); δ<sub>C</sub> (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 13,9[2]; 22,2[2]; 26,1[4]; 29,0[4]; 29,2[4]; 31,6[2]; 51,3[4]; 61,5[2]; 62,9 [2]; 64,6 [2]; 65,5[2]; 69,9[2]; 125,3[2]; 125,9[2]; 127,4[2]; 127,7[2]; 139,5[2]; 151,6[2]; 167,9[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{46}H_{76}Cl_4N_2O_8 M_{mol} = 882,86 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 59,61; H = 8,26; N = 3,02; wartości zmierzone: C = 59,29; H = 8,55; N = 3,31.

#### di(4-chloro-2-metylofenoksy)propionian 3,6-dioksooktametyleno-(1,8)-bis(dimetyloalkiloamoniowy (84) [EtOEtOEt][MCPP<sub>2</sub>]

 $δ_{\rm H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 0,89 (t, *J* = 6,7Hz, 6H); 1,26 (s, 28H); 1,54 (s, 4H); 1,56 (s, 6H); 2,22 (s, 6H); 3,04 (s, 12H); 3,18 (s, 4H); 3,35 (s, 4H); 3,55 (s, 4H); 3,77 (s, 4H); 4,47 (q, *J* = 3,4Hz, 2H); 6,74 (d, *J* = 8,7Hz, 2H); 6,98 (d, *J* = 2,5Hz, 2H); 7,04 (d, *J* = 0,8Hz, 2H);  $δ_{\rm C}$  (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): 13,9[4]; 16,2[2]; 19,1[2]; 22,4[2]; 26,1[2]; 29,0[4]; 29,2[4]; 31,6[2]; 51,1[4]; 63,0[2]; 64,5[2]; 65,5[2]; 69,9[2]; 75,4[2]; 113,1[2]; 123,8[2]; 125,8[2]; 128,6[2]; 129,8[2]; 155,7[2]; 176,3[2]; 125,8[2]; 128,6[2]; 129,8[2]; 155,7[2]; 176,3[2]; 128,6[2]; 129,8[2]; 155,7[2]; 176,3[2]; 128,8[2];

Analiza elementarna CHN dla  $C_{50}H_{86}Cl_2N_2O_8 M_{mol} = 914,13 \text{ g mol}^{-1}$ : wartości obliczone (%): C = 65,69; H = 9,48; N = 3,06; wartości zmierzone: C = 65,59; H = 9,78; N = 3,31.

# DOROBEK NAUKOWY - WYKAZ SZCZEGÓŁOWY

#### Komunikaty na konferencjach krajowych:

VIII. Sympozjum Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania nt. Ciecze jonowe - od syntezy przez właściwości do aplikacji, 1-3.07.2013 Poznań

- 1. R. Giszter, M. Niemczak, K. Marcinkowska, F. Walkiewicz, T. Praczyk, J. Pernak: *Czwartorzędowe sole amoniowe z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym) i anionami herbicydowymi*
- 2. K. Marcinkowska, K. Czerniak, R. Giszter, M. Niemczak: *Bis-amoniowe herbicydowe ciecze jonowe*
- 3. M. Niemczak, F. Walkiewicz, R. Giszter: *Synteza oraz właściwości czwartorzędowych soli amoniowych z kationem trimetylowinyloamoniowym*

57. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, - Częstochowa, 14-18.09.2014:

1. R. Giszter, K. Czerniak; *Polimerowe ciecze jonowe z kationem poliaminoeterowym*;

- 8. Kongres Technologii Chemicznej "Surowce energia materiały" Rzeszów 30.08-4.09.2015r.
  - 1. J. Pernak, M. Niemczak, R. Giszter, J.L. Shamshina, G. Gurau, O.A. Cojocaru, T. Praczyk, K. Marcinkowska, R.D. Rogers; *Synteza i właściwości herbicydowych cieczy jonowych z anionem glifosatu i metsulfuronu metylu*

IX. Sympozjum Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania nt. Ciecze jonowe – ich możliwości aplikacyjne, 27-29.06.2016 Poznań

- 1. R. Giszter, K. Marcinkowska, Radosław Olszewski: "Amoniowe herbicydowe ciecze jonowe"
- 2. D. Kaczmarek, R. Giszter, T. Klejdysz: "Bisamoniowe sole czwartorzędowe jako deterenty pokarmowe"

#### Postery na konferencjach międzynarodowych

IV. Congress of Polish Biotechnology, IV Eurobiotech 16.10.2011

1. M. Woźniak, R. Giszter, A. Kutrowska, A. Czaban, A. Szulc, Ł. Ławniczak, J. Wojtera, A. Kloziński, Ł. Chrzanowski: *How biodegradable are the commercial biodegradable bags?*,

#### Postery na konferencjach krajowych

7. Kongres Technologii Chemicznej, 8-12.07.2012 Kraków

- 1. R. Giszter, M. Niemczak, J. Pernak: "Metody syntezy czwartorzędowych soli amoniowych z kationem trimetylowinyloamoniowym"
- 2. R. Giszter, K. Wasiński, J. Pernak: "Czwartorzędowe sole amoniowe z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym)"

VIII. Sympozjum Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania nt. Ciecze jonowe - od syntezy przez właściwości do aplikacji, 1-3.07.2013 Poznań

- 3. R. Giszter, M. Niemczak, K. Marcinkowska, M. Lewandowski, F. Walkiewicz, "*Czwartorzędowe sole amoniowe z kationem poliaminoeterowym*"
- 4. M. Niemczak, R. Giszter, M. Maciejewski, K.Czerniak, "Synteza cieczy jonowych z kationem di(tallowoiloksyetylo)dimetyloamoniowym"

56. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników przemysłu chemicznego, Siedlce, 16-20.09.2013:

- 5. M. Niemczak, R. Giszter, J. Pernak, "*Czwartorzędowe sole amoniowe z kationem trimetylowinyloamoniowym*"
- 6. R. Giszter, M. Niemczak, K. Marcinkowska, M. Lewandowski, F. Walkiewicz, "*Poliaminoeterowe amoniowe sole czwartorzędowe*"

7. R. Giszter, M. Niemczak, K. Marcinkowska, F. Walkiewicz, T. Praczyk, J. Pernak, "*Czwartorzędowe sole amoniowe z kationem mono i poli(diallilodimetyloamoniowym) i anionami herbicydowymi*"

57. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, - Częstochowa, 14-18.09.2014:

- 8. I. Kędzia, M. Niemczak, R. Giszter, K. Czerniak, J. Pernak; "Synteza i właściwości cieczy jonowych pochodnych glicyny"
- 9. J. Kuligowski, M. Niemczak, R. Giszter, K. Czerniak; "Synteza i właściwości benzetoniowych cieczy jonowych"
- 10. M. Fryder, K. Czerniak, R. Giszter; "Wodoroortofosforanowe(V) ciecze jonowe"
- 11. T. Rzemieniecki, M. Niemczak, R. Giszter, K. Czerniak; "Rozpuszczanie celulozy w cieczach jonowych na bazie czwartorzędowych metakrylanów amoniowych"
- 12. E. Herzog, M. Niemczak, R. Giszter, K. Czerniak; "Amoniowo-morfoliniowe ciecze jonowe z anionem wodorocytrynianowym"
- 13. R. Giszter, K. Czerniak; Poli(diallilodimetyloamoniowe) ciecze jonowe
- 14. D. Kaczmarek, K. Czerniak, R. Giszter; "Bromki alkilodiylobis(dimetyloalkiloamoniowe)"
- 15. K. Czerniak, M. Niemczak, R. Giszter, A. Czerniak; "*Flokulacja drożdży przy pomocy amoniowych poli(cieczy jonowych)*"
- 16. K. Czerniak, M. Niemczak, R. Giszter, J. Pernak; "Polimeryzowalne ciecze jonowe z anionem herbicydowym"
- 17. M. Niemczak, R. Giszter, K. Czerniak, T. Praczyk, J. Pernak; "Synteza oraz właściwości cieczy jonowych z kationem 2-chloroetylotrimetyloamoniowych"
- 8. Kongres Technologii Chemicznej "Surowce energia materiały" Rzeszów 30.08-4.09.2015r.
  - 18. A. Biedziak, R. Giszter; "Aktywność powierzchniowa wodnych roztworów herbicydowych cieczy jonowych z kationem (alkilo)trimetyloamoniowym"
    - 19. K. Marcinkowska, R. Giszter, D. Kaczmarek; *"Bisamoniowe herbicydowe ciecze jonowe z anionem 2,4-DP"*
    - 20. R. Giszter, J. Pernak, M. Fryder, G. Lota; "Synteza polimerowych cieczy jonowych z anionem wodorosiarczanowym"
    - 21. R. Giszter, T. Wilk, M. Fryder, K. Marcinkowska, T Praczyk, J. Pernak; "Hydroksyalkilowe bisamoniowe ciecze jonowe z herbicydowymi anionami"
    - 22. K. Kopczyński, M. Baraniak, G. Lota, J. Pernak, R. Giszter, M. Fryder, H. Przybyło, W. Majchrzycki; "*Właściwości elektrochemiczne wodorosiarczanowych cieczy jonowych"*

58. Ogólnopolski Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego; 21-25.09.2015r. Gdańsk

- 23. M. Fryder, R. Giszter, A. Sznajdrowska, K. Marcinkowska: "Alkilodihydroksyetylometyloamoniowe ciecze jonowe z anionami MCPA i 2,4-D"
- 24. R. Giszter, K. Marcinkowska, T. Praczyk, J. Pernak; "Długołańcuchowe herbicydowe ciecze jonowe"
- 25. K. Czerniak, R. Giszter, M. Niemczak, F. Walkiewicz, T. Klejdysz; "Zastosowanie cieczy jonowych z grupą estrową jako deterenty pokarmowe"
- 26. D. Kaczmarek, R. Giszter, K. Marcinkowska; "Synteza i właściwości bisamoniowych herbicydowych cieczy jonowych z anionem (4-chloro-2-metylofenoksy)octowym"
- 27. R. Giszter, M. Niemczak, K. Czerniak, F. Walkiewicz, K. Marcinkowska; "Bisamoniowe ciecze jonowe z anionami herbicydowymi"

IX. Sympozjum Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania nt. Ciecze jonowe – ich możliwości aplikacyjne, 27-29.06.2016 Poznań

28. M. Fryder, R. Giszter, A. Sznajdrowska, J. Rogowski: "Synteza i właściwości długołańcuchowych amoniowych cieczy jonowych z anionem herbicydowym"

- 29. M. Fryder, R. Giszter: "Ciecze jonowe o potencjalnym zastosowaniu w kosmetyce"
- 30. D. Kaczmarek, R.Giszter, K. Marcinkowska: "Bisamoniowe herbicydowe ciecze jonowe"
- 31. K. Kopczyński, M. Baraniak, G. Lota, J. Pernak, R. Giszter, M. Fryder: "Właściwości elektrochemiczne cieczy jonowych z anionami wodorosiarczanowymi(VI) i siarczanowymi(VI)"

#### Zgłoszenia patentowe krajowe:

- J. Pernak, T. Praczyk, M. Niemczak, K. Czerniak, R. Giszter, I. Kędzia, J. Kuligowski, H. Rodak, K. Marcinkowska: "Nowe amoniowe ciecze jonowe (4-chloro-2metylofenoksy)octany (alkoksymetylo)[3-(metakryloiloamino)propylo]dimetyloamoniowe, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy; P.410372; 04.12.2014
- J. Pernak, T. Praczyk, M. Niemczak, T. Rzemieniecki, K. Czerniak, R. Giszter, I. Kędzia, J. Kuligowski, H. Rodak: "Nowe amoniowe ciecze jonowe (2,4dichlorofenoksy)octany (alkoksymetylo)[3-(metakryloiloamino)propylo]dimetyloamoniowe, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy" P.410374; 04.12.2014
- 3. J. Pernak, T. Praczyk, K. Czerniak, R. Giszter, M. Fryder, K. Marcinkowska; "Nowe 4-chlorofenoksyoctany alkoksymetylo(2-hydroksyetylo)dietyloamoniowe i sposób ich wytwarzania oraz zastosowania jako herbicydy" P.410422; 08.12.2014
- 4. J. Pernak, T. Praczyk, R. Giszter, M. Fryder, K. Marcinkowska: "4-chloro-2metylofenoksyoctany alkoksymetylobis(2-hydroksyetylo)metyloamoniowe, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środki ochrony roślin" P.410423; 8.12.2014
- 5. J. Pernak, R. Giszter, T. Wilk: "Nowe alkoskymetylo(2-hydroksyetylo)dietyloamoniowe ciecze jonowe z słodkimi anionami, sposób ich wytwarzania oraz zastosowanie jako środek do zabezpieczania powierzchni przed gromadzeniem się ładunków elektrostatycznych" P.411286; 16.02.2015
- 6. J. Pernak, G. Lota, R. Giszter, M. Fryder: "*Czwartorzędowe polimery amoniowe siarczanowym (VI) oraz sposób ich otrzymywania*" P.412744; 16.06.2015
- 7. R. Giszter, T. Wilk, J. Pernak, K. Marcinkowska, T. Praczyk; *Nowe herbicydowe sole z kationem alkilodiylo- bis(etanolodimetyloamoniowym) oraz sposób ich wytwarzania i zastosowanie jako środki ochrony roślin;* P.413372; 31.07.2015
- 8. R. Giszter, T. Wilk, J. Pernak, K. Marcinkowska, T. Praczyk; *Nowe herbicydowe sole z kationem alkilodiylo- bis(etanolodietyloamoniowym) oraz sposób ich wytwarzania i zastosowanie jako środki ochrony roślin;* P.413373; 31.07.2015
- J. Pernak, R. Giszter, G. Lota, M. Fryder: "Sole poli(5-mino-2-hydroksy-N,N-dimetylo-5(metyloamino)pentan-1-amoniowe oraz sposób ich otrzymywania" P.417754; 29.06.2016
- 10. J. Pernak, R. Giszter, G. Lota, M. Fryder, M. Baraniak: "Siarczany i wodorosiarczany poli(5-mino-2-hydroksy-N,N-dimetylo-5(metyloamino)pentan-1-amoniowe oraz sposób ich otrzymywania" P.417755; 29.06.2016
- 11. J. Pernak, R. Giszter, D. Kaczmarek, M. Akwarska: "Ciecze jonowe z kationem bisamoniowym oraz anionem migdalanowym sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako bakteriocydy" P.417806; 04.07.2016
- 12. J. Pernak, R. Giszter, K. Krawczyk, D. Kaczmarek: "Nowe ciecze jonowe z kationem alkano-1,X-bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem octanowym, sposób otrzymywania i zastosowania jako bakteriocydy" P.417286; 23.05.2016
- 13. J. Pernak, R. Giszter, T. Praczyk, D. Kaczmarek, K. Marcinkowska, M. Akwarska, "Ciecze jonowe z kationem buteno-1,4-bis(tributyloamoniowym) oraz anionami

herbicydowymi z grupy fenoksykwasy, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy", P.419417 10.11.2017

#### Patenty uzyskane

- 1. J. Pernak, M. Niemczak, S. Giertych, R. Giszter, T. Praczyk; "Ciecze jonowe z kationem tetrametyleno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowym) i anionami (4-chloro-2-metylofenoksy)octanowym oraz 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowym oraz sposób ich otrzymywania" P.218454
- 2. J. Pernak, M. Niemczak, B. Górska, R. Giszter; "Sposób otrzymywania czwartorzędowych oraz trzeciorzędowych azotanów(V) amoniowych" P.218724
- 3. J. Pernak, R. Giszter, M. Niemczak, K. Marcinkowska, T. Praczyk, "Ciecze jonowe z kationem diallilodimetyloamoniowym i anionem herbicydowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środka chwastobójczego" P.223919
- 4. J. Pernak, A. Nawrocki, R. Giszter, M. Niemczak, K. Marcinkowska, T. Praczyk, R. Olszewski, "Nowe dwufunkcyjne poli(diallilodimetyloamoniowe herbicydowe ciecze jonowe), sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy" P.224025
- 5. J. Pernak, A. Nawrocki, R. Giszter, M. Niemczak, K. Marcinkowska, T. Praczyk, R. Olszewski, "Nowe dwufunkcyjne poli(diallilodimetyloamoniowe herbicydowe ciecze jonowe), sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy" P.224026
- 6. J. Pernak, M. Niemczak, R. Giszter, T. Praczyk, K. Marcinkowska; "Diamoniowe herbicydowe ciecze jonowe z kationem alkilodiylo-bis(dimetyloalkiloamoniowymi) oraz sposób ich wytwarzania" P.223417
- 7. J. Pernak, M. Niemczak, R. Giszter, T. Praczyk, K. Marcinkowska, M. Lewandowski; "Diamoniowe herbicydowe ciecze jonowe z kationem 3-oksopentametyleno-(1,5)bis(dimetyloalkiloamoniowym) oraz sposób ich otrzymywania" P.223414
- 8. J. Pernak, M. Niemczak, R. Giszter, T. Praczyk, K. Marcinkowska, M. Lewandowski; "Diamoniowe herbicydowe ciecze jonowe z kationem 3,6-dioksooktametyleno-(1,8)bis(dimetyloalkiloamoniowym) oraz sposób ich otrzymywania" P.223415
- 9. J. Pernak, L. Synoradzki, M. Kot, R. Giszter, K. Czerniak, M. Niemczak; "*Ciecze jonowe z anionem wodoroortofosforanowym(V), sposób ich otrzymywania i zastosowanie*"; P.224131
- J. Pernak, L. Synoradzki, M. Kot, R. Giszter, K. Czerniak, M. Niemczak; "Ciecze jonowe z anionem wodorocytrynianowym, sposób ich otrzymywania i zastosowanie"; P.224126
- 11. M. Niemczak, J. Pernak, R. Giszter, T. Wilk: "Nowe alkoskymetylodi(2hydroksyetylo)metyloamoniowe ciecze jonowe z słodkim anionem oraz sposób ich wytwarzania" P.410425
- J. Pernak, T. Praczyk, M. Niemczak, K. Czerniak, R. Giszter, I. Kędzia, J. Kuligowski, H. Rodak: ,, Chlorki alkoksymetylo[3-metakryloiloamino)propylo]dimetyloamoniowe i sposób ich otrzymywania" P.410375
- 13. J. Pernak, T. Praczyk, M. Niemczak, T. Rzemieniecki, K. Czerniak, R. Giszter, I. Kędzia, J. Kuligowski, H. Rodak: "Chlorki (alkoksymetylo)[3metakryloiloksy)etylo]amoniowe i sposób ich otrzymywania" P.410373
- 14. J. Pernak, R. Giszter, D. Kaczmarek: "Nowe bisamoniowe ciecze jonowe di[2-(2,4dichlorofenoksy)propioniany] alkano-1-X-bis(decylodimetyloamoniowe), sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki ochrony roślin" P.412742

#### **Publikacje:**

1. M. Maciejewska, A. Sznajdrowska, M. Niemczak, R. Giszter, F. Walkiewicz; Amoniowe ciecze jonowe z anionem 2-merkaptobenzotiazolanowym jako przyśpieszacze wulkanizacji kauczuku nitrylowego; Przem Chem, 91(11), 2240-2244 (2012) IF: 0,414

- H. Maciejewski, K. Szubert, R. Fiedorow, R. Giszter, M. Niemczak, J. Pernak, W. Klimas, *Diallyldimethylammonium and trimethylvinylammonium ionic liquids* synthesis and application to catalysis, Appl. Catal., A, 451, 168–175 (2013) IF: 3,410
- 3. R. Giszter, M. Niemczak, K. Marcinkowska, F. Walkiewicz, T. Praczyk, J. Pernak, *Nowe herbicydy poli(diallilodimetyloamoniowe). Synteza i aktywność biologiczna*, Przem Chem, 92(9), 1602-1605 (2013) **IF: 0,367**
- 4. K. Marcinkowska, K. Czerniak, R. Giszter, M. Niemczak, *Bis-amoniowe herbicydowe ciecze jonowe*, Przem Chem, 92(9), 1633-1635 (2013) **IF: 0,344**
- 5. M. Niemczak, F. Walkiewicz, R. Giszter, *Synteza oraz właściwości czwartorzędowych soli amoniowych z kationem trimetylowinyloamoniowym*, Przem Chem, 92(9), 1646-1648 (2013) **IF: 0,344**
- 6. K. Czerniak, R. Giszter, M. Niemczak, F. Walkiewicz, T. Klejdysz; "Amoniowe ciecze jonowe zawierające grupę estrową jako deterenty pokarmowe owadów magazynowych". Przem Chem, 1632-1636, (2014) **IF: 0,367**
- 7. M. Niemczak, R. Giszter, K.Czerniak, K. Marcinkowska, F. Walkiewicz; "Bis(ammonium) ionic liquids with herbicidal anions" RSC Adv., 15487-15493, (2015) IF: 3,708
- 8. J. Pernak, M. Niemczak, R. Giszter, J. L. Shamshina, G. Gurau, O. A. Cojocaru, T. Praczyk, K.Marcinkowska, R. D. Rogers: "*Glyphosate-Based Herbicidal Ionic Liquids with Increased Efficacy*", ACS Sustain. Chem. Eng., 2845-2851, (2014) **IF: 4,642**
- R. Giszter, M. Fryder, K. Marcinkowska, A. Sznajdrowska: "Synthesis, Surface Properties and Biological Activity of Long Chain Ammonium Herbicidal Ionic Liquids" J. Braz. Chem. Soc., 1774-1781 (2016) IF: 1,096
- J. Pernak, R. Giszter, A. Biedziak, M. Niemczak, R. Olszewski, K. Marcinkowska, T. Praczyk: "Alkyl(C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>22</sub>)trimethylammonium-Based Herbicidal Ionic Liquids", J. Agric. Food Chem., 260-269 (2017) IF: 2,857
- H. Choudhary, J. Pernak, J. L. Shamshina, M. Niemczak, R. Giszter, Ł. Chrzanowski, T. Praczyk, K. Marcinkowska, O. A. Cojocaru, R. D. Rogers, *"Two herbicides in a single compound: double salt herbicidal ionic liquids exemplified with glyphosate, dicamba, and MCPA"*, ACS Sustain. Chem. Eng.**5**, 6261-6273 (2017) IF: **5**,951

#### Stypendia:

- 1. Stypendysta programu MISTRZ Fundacji na rzecz Nauki Polskiej w latach 2011-2012 (edycja 2009 nauki techniczne).
- 2. Stypendysta programu pt. *Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski* współfinansowanym ze środków Unii Europejskiej, w roku akademickim 2013/14.

#### Udział w grantach badawczych:

- 1. Projekt badawczy 2012/07/B/ST5/00806: *Pestycydowe ciecze jonowe pochodzenia naturalnego* (OPUS 4, 2013-2016, 36 m-cy), okres uczestnictwa: 01.2013 teraz, Politechnika Poznańska, <u>wykonawca</u>, **rola w projekcie:** opracowanie metody otrzymywania oraz oczyszczania cieczy jonowych, w których zarówno kation jak i anion są pochodzenia naturalnego.
- 2. Projekt badawczy NCBiR: PBS2/A1/9/2013: Znane fenoksyoctany, nowa odsłona (2013-2016, 36 m-cy), okres uczestnictwa: 01.2014 teraz, Politechnika Poznańska, wykonawca, rola w projekcie: przeprowadzenie szeregu syntez nieopisanych w literaturze, wybranych przez Uczestników Konsorcjum herbicydowych cieczy jonowych. W toku prac badawczo-rozwojowych określenie korzystnych warunków prowadzenia reakcji oraz opracowanie efektywnych metod oczyszczania produktów.

#### DOROBEK NAUKOWY

3. Projekt badawczy NCBiR: PBS3/A5/43/2015: Ciecze jonowe jako dodatek poprawiający właściwości eksploatacyjne mas aktywnych rozruchowych akumulatorów kwasowo-ołowiowych (2015-2017, 36 m-cy), okres uczestnictwa: 01.2015 – 09.2016, Politechnika Poznańska, wykonawca, rola w projekcie: przeprowadzenie szeregu syntez nieopisanych w literaturze, wybranych cieczy jonowych. W toku prac badawczo-rozwojowych określenie korzystnych warunków prowadzenia reakcji oraz opracowanie efektywnych metod oczyszczania produktów.





UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY



Samorząd Województwa Wielkopolskiego Wojewódzki Urząd Pracy w Poznaniu

Niniejsza praca doktorska została częściowo zrealizowana w ramach programu pt. *Wsparcie* stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski

współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej,

w roku akademickim 2013/14.