

POLITECHNIKA POZNAŃSKA WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ Zakład Technologii Chemicznej



Rozprawa doktorska

Ciecze jonowe III generacji z czwartorzędowym atomem azotu

mgr inż. Bartosz Łęgosz

Praca zrealizowana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Juliusza Pernaka

Poznań 2017

Promotorowi pracy, prof. dr hab. inż. Juliuszowi Pernakowi serdecznie dziękuję za umożliwienie realizacji naukowych planów, cenne wskazówki i nieocenioną pomoc okazane w czasie realizacji pracy.

Dziękuję również pozostałym członkom Zespołu za burzliwe i owocne dyskusje na (nie tylko) naukowe tematy.

Specjalne podziękowania składam Żonie i Rodzicom, za cierpliwość i wsparcie w dążeniu do celu

Spis treści

I.	W	/stęp		6	
II.	V	Wprowadzenie			
	2.1.	Ciecze	jonowe	7	
		2.1.1.	Budowa, synteza i klasyfikacja	7	
		2.1.2.	Właściwości i zastosowanie	14	
	2.2.	Środki	ochrony roślin	19	
		2.2.1.	Fungicydy	19	
		2.2.2.	Herbicydy	23	
		2.2.3.	Antyfidanty	28	
		2.2.4.	Adiuwanty	30	
	2.3.	Oleje r	oślinne w syntezie chemicznej	32	
III	. C	el pracy	7	40	
IV	. N	letodyka badań			
	4.1.	Synteza			
		4.1.1.	Dwufunkcyjne ciecze jonowe	41	
		4.1.2.	Dialkilodimetyloamoniowe ciecze jonowe z anionem		
			karboksylanowym	42	
		4.1.3.	Ciecze jonowe z anionem abietynianowym	43	
	4.2.	Charak	Charakterystyka fizykochemiczna produktów		
		4.2.1.	Temperatura topnienia	43	
		4.2.2.	Analiza spektroskopowa i elementarna	44	
		4.2.3.	Rozpuszczalność	44	
		4.2.4.	Przemiany fazowe i stabilność termiczna	44	
		4.2.5.	Gęstość	44	
		4.2.6.	Współczynnik refrakcji	45	
		4.2.7.	Lepkość	45	
		4.2.8.	Aktywność powierzchniowa	45	
	4.3.	Aktywność biologiczna			
		4.3.1.	Działanie fungistatyczne	45	
		4.3.2.	Właściwości herbicydowe	46	
		4.3.3.	Badanie cieczy jonowych jako adiuwanty środków ochrony roślin	47	
		4.3.4.	Aktywność wobec mikroorganizmów	47	
		4.3.5.	Działanie deterentne	48	

V. 0	mówienie wyników	50
5.1.	Dwufunkcyjne ciecze jonowe	50
5.2.	Dialkilodimetyloamoniowe ciecze jonowe z anionem karboksylanowym	65
5.3.	Ciecze jonowe z kationem choliny i anionem karboksylanowym	84
5.4.	Ciecze jonowe otrzymane z oleju rycynowego	96
5.5.	Ciecze jonowe z anionem abietynianowym	105
VI.	Podsumowanie	125
VII.	Literatura	129
VIII.	Streszczenie	140
	Abstract	143
IX.	Aneks	146
X.	Dorobek naukowy	176

I. Wstęp

Technologia chemiczna – dziedzina nauk technicznych i chemicznych, jest w stanie sprostać wielu współczesnym wymaganiom. Obecnie oczekuje się, że produkty wytwarzane będą przy użyciu technologii nieuciążliwych dla środowiska, a syntezowane związki odznaczać się będą niską toksycznością i jednocześnie podatnością na biodegradację, przy zachowaniu korzystnych parametrów użytkowych.

Jednym z możliwych rozwiązań może być wykorzystanie w syntezie nowych surowców pochodzenia naturalnego. Wiele z substancji występujących powszechnie w przyrodzie, głównie jako metabolity drugorzędowe roślin i mikroorganizmów, wykazuje szereg atrakcyjnych właściwości, pozwalających na zastosowanie w produkcji, m.in. związków biologicznie aktywnych. Substancje te są szeroko rozpowszechnione w środowisku, co przekłada się na ich niską cenę oraz, ze względu na naturalne pochodzenie, charakteryzować się mogą wyższą biokompatybilnością i podatnością na biodegradację, niż ich klasyczne ropopochodne odpowiedniki.

Wymaganiom tym mogą sprostać również ciecze jonowe. Są to związki, których właściwości fizyczne, fizykochemiczne i biologiczne są bezpośrednio powiązanie ze strukturą cząsteczki. Ich największą zaletą jest projektowalność pozwalająca na uzyskanie związku wykazującego pożądane właściwości. Dobór kationu i anionu decyduje o zastosowaniu ich w wielu dziedzinach technologii: elektrochemii, syntezie, medycynie. Ciecze jonowe spełniają także niektóre wymogi sformułowane w postaci 12 zasad zielonej chemii, stanowiąc obiecującą alternatywę dla klasycznie stosowanych rozwiązań.

Wprowadzenie surowców odnawialnych do syntezy cieczy jonowych stwarza nową możliwość znacznego ograniczenia ich negatywnego wpływu na środowisko, przy jednoczesnym obniżeniu kosztów.

II. Wprowadzenie

2.1. Ciecze jonowe

2.1.1. Budowa, synteza i klasyfikacja

Ciecze jonowe są związkami składającymi się z organicznego kationu oraz organicznego lub nieorganicznego anionu. W literaturze dominują opracowania dotyczące cieczy jonowych z ładunkiem dodatnim zlokalizowanym na czwartorzędowym atomie azotu. Są to czwartorzędowe sole amoniowe, charakteryzujące się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Wiele spośród cieczy jonowych, dzięki niskiej symetrii struktury jonów, występuje w temperaturze pokojowej jako ciecze. Porównanie struktur cieczy jonowej ciekłej w temperaturze otoczenia oraz soli nieorganicznej o wysokiej temperaturze topnienia, przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wpływ struktury na stan skupienia a) w soli nieorganicznej, b) cieczy jonowej

Historia cieczy jonowych rozpoczęła się na przełomie XIX i XX wieku, kiedy jako jeden z przejściowych produktów syntezy Gabriela otrzymano czwartorzędową sól amoniową o wzorze [H₃N-CH₂-R]⁺[NO₃]⁻.¹

Czwartorzędowe halogenki amoniowe uważa się za prekursory cieczy jonowych, otrzymywane w reakcji czwartorzędowania, nazywanej reakcją Menschutkina.² Na początku XX wieku Ray i Rakshita w 1911 oraz Walden w 1914 roku opisali syntezę azotanów alkiloamoniowych, pierwszych cieczy jonowych, wtedy określanych jeszcze

jako niskotemperaturowe stopione sole.^{3,4} W kolejnych latach opisano reakcje między stałymi substratami, prowadzące do otrzymania ciekłych produktów. Podobnie Yoke przeprowadził reakcję chlorku miedzi(I) z chlorkiem amoniowym,⁵ a Hurley i Weir reakcję chlorku glinu z chlorkiem 1-etylopirydyniowym.⁶ Pierwsze próby zastosowania chloroglinianowych cieczy jonowych z kationami tetraalkiloamoniowymi, pirydyniowymi i imidazoliowymi jako elektrolity, zostały opisane przez Kinga, Wilkesa i Carlina,^{7,8} Jonesa i Blomgrena⁹ i zespół Osteryounga.^{10,11} Związki te okazały się niestabilne w kontakcie z wodą i powietrzem. W 1992 roku Wilkes i Zawrotko opisali szereg tetrafluoroboranów, azotanów(V) oraz octanów 1,3-dialkiloimidazoliowych stabilnych chemicznie,¹² co przyczyniło się do wzrastającego zainteresowania środowisk naukowych cieczami jonowymi.

Ilość możliwych kombinacji parowania kation – anion szacuje się na ok. 10¹⁸ układów.¹³ Daje to niemal nieograniczone możliwości syntezy kolejnych związków o zróżnicowanych właściwościach, co przekłada się na ilość ukazujących się publikacji dotyczących cieczy jonowych, przedstawioną na rysunku 2.



Rys. 2. Ilość publikacji dotyczących cieczy jonowych w latach 1996-2016 na podstawie bazy Scopus¹⁴

Synteza cieczy jonowych możne być przeprowadzona jedno- lub dwuetapowo. Synteza jednoetapowa cieczy aprotonowych polega na reakcji aminy z odpowiednim czynnikiem czwartorzędującym, takim jak, np. trifluorometylosulfonian alkilowy, metanosulfonian alkilowy, halogenek alkilowy czy eter chlorometyloalkilowy (rysunek 3a). W przypadku zastosowania jako czynnika czwartorzędującego kwasu Broendsteda, nieorganicznego lub organicznego, otrzymuje się protonowe ciecze jonowe, co przedstawiono na rysunku 3b.



Rys. 3. Jednoetapowa synteza: a) aprotonowych, b) protonowych cieczy jonowych

Większość czwartorzędowych halogenków (chlorków, bromków) amoniowych charakteryzuje się temperaturą topnienia powyżej 100°C. Są to związki silnie higroskopijne, powszechnie uważane za prekursory cieczy jonowych.

Synteza dwuetapowa pozwala w pierwszej kolejności otrzymać prekursor, a następnie przeprowadzić reakcję wymiany anionu. Reakcja wymiany polega na reakcji prekursora z kwasem Broendsteda, solą kwasu organicznego, wymianie anionu na żywicy jonowymiennej lub reakcji z kwasem Lewisa, co przedstawiono na rysunku 4. Reakcje te można prowadzić w środowisku wodnym lub rozpuszczalnika organicznego. Dobór optymalnych warunków reakcji jest determinowany przez właściwości fizykochemiczne zarówno substratów, jak i produktu. W przypadku cieczy jonowych nierozpuszczalnych w wodzie, możliwa jest reakcja wymiany anionu w środowisku wodnym i wydzielenie czystego produktu w postaci osadu lub fazy ciekłej. Opracowanie właściwej metody syntezy pozwala na uzyskanie pożądanego produktu o wysokiej czystości z wysokimi wydajnościami.¹⁵



Rys. 4. Wymiana anionu w dwuetapowej syntezie cieczy jonowych

Najtrudniejszą operacją w syntezie cieczy jonowych jest ich oczyszczanie przez wyizolowanie z mieszaniny poreakcyjnej. Niska prężność par, zróżnicowana lepkość, zmieniająca się rozpuszczalność oraz zdolność do rozpuszczania wielu organicznych i nieorganicznych związków chemicznych, utrudniają prowadzenie takich operacji jak: destylacja, sączenie czy krystalizacja. Obecnie najskuteczniejszym sposobem wyizolowania cieczy jonowych jest ekstrakcja w układzie ciecz – ciecz. Dobór metody oczyszczania cieczy jonowej jest determinowany przez jej charakterystykę fizykochemiczną. Projektując ciecz o określonych właściwościach, możliwe jest dobranie metody syntezy pozwalającej na otrzymanie czystego produktu.^{15,16}

Podziału cieczy jonowych można dokonać na wiele sposobów, w zależności od przyjętych kryteriów. Ciecze jonowe zawierające czwartorzędowy atom azotu należą do najbardziej rozpowszechnionych i najlepiej opisanych. Wyróżnić można również: ciecze fosfoniowe, sulfoniowe i oksoniowe,¹⁶⁻¹⁹ posiadające ładunek dodatni na atomach, odpowiednio: fosforu, siarki i tlenu. Opisywane kationy przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Kationy cieczy jonowych: a) amoniowy, b) fosfoniowy, c) sulfoniowy, d) oksoniowy

W kationach amoniowych wyróżnia się hybrydyzacje atomu azotu sp 3 i sp 2 , co ilustruje rysunek 6.



Rys. 6. Kation amoniowy o hybrydyzacji: a) sp^3 , b) sp^2

Ciecze jonowe dzieli się na protonowe i aprotonowe. Protonowe ciecze jonowe charakteryzują się obecnością co najmniej jednego atomu wodoru, połączonego z atomem naładowanym dodatnio.

Istnieją również ciecze jonowe zawierające atomy chiralne,²⁰ podwójne i potrójne, zawierające odpowiednio dwa lub trzy atomy z ładunkiem dodatnim.²¹ W toku poszukiwania nowych kationów, o strukturze pozwalającej na poszerzenie zakresu właściwości cieczy jonowych oraz opracowywania związków o nowych cechach, pojawiły się badania wykorzystujące kationy tioazoliowe,²² pochodne guanidyny²³ lub alkaloidów.²⁴

Ze względu na dużą ilość kryteriów i wysokie skomplikowanie klasyfikacji, w 2007 roku zaproponowano podział cieczy jonowych na trzy generacje. Najlepiej charakteryzuje on całą grupę cieczy jonowych.²⁵

I generacja

Uwzględnia możliwość sterowania właściwościami takimi jak: stan skupienia, gęstość, lepkość, hydrofobowość za pomocą doboru odpowiednich struktur kationu i anionu. Zabieg ten pozwala na otrzymanie cieczy jonowej o zaprojektowanych właściwościach fizycznych. Przykładem może być bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 3-butylo-1-metyloimidazoliowy, w którym asymetryczny kation odpowiada za niską temperaturę topnienia, a anion zapewnia wysoką hydrofobowość oraz niską lepkość związku. Przykład takiej cieczy przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Ciecz jonowa I generacji

II generecja

Połączenie odkrytych wcześniej zależności pomiędzy strukturą z właściwościami fizycznymi a cechami chemicznymi, takimi jak: chiralność, reaktywność, zdolność kompleksowania, solwatacja, podatność na utlenianie, pozwoliło na otrzymanie cieczy jonowych, które znalazły zastosowanie jako rozpuszczalniki i katalizatory reakcji chemicznych. Przykłady struktur kationu i anionu cieczy jonowej II generacji przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Przykłady kationu i anionu cieczy jonowych II generacji

Prezentowany kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy sprawia, że ciecze jonowe zawierające go, charakteryzują się szerokim oknem elektrochemicznym. Anion kwasu cynamonowego odpowiada za zdolność związków do pochłaniania promieniowania ultrafioletowego.

III generacja

Ciecze jonowe charakteryzujące się wysoką aktywnością biologiczną w połączeniu z cechami prezentowanymi przez poprzednie generacje, zaliczane są do III generacji. Wysoka aktywność biologiczna przyczynia się do znacznego powiększenia obszaru potencjalnego zastosowania. Przykładem cieczy III generacji jest ciecz z kationem didecylodimetyloamoniowym i anionem ibuprofenu, zaprezentowana na rysunku 9.



Rys. 9. Ciecz jonowa III generacji

Aktywność biologiczna kationów z długimi podstawnikami alkilowymi jest spowodowana zdolnością do oddziaływań z elementami budowy komórki – ścianami i błonami komórkowymi, naruszających ich integralność i powodującymi rozpad komórki.

Właściwy dobór anionu zapewnia zwiększenie aktywności mikrobobójczej lub pojawienie się innych właściwości, np. przeciwbólowych czy przeciwzapalnych.

Substancjami wykazującymi właściwości podobne do cieczy jonowych są "głębokie eutektyki" (ang. *DESs, deep eutectic solvents*). Układy takie charakteryzują się silnymi oddziaływaniami między co najmniej dwoma związkami chemicznymi, powodującymi znaczne obniżenie temperatur topnienia, znacznie odbiegających od wartości obserwowanych dla czystych związków.²⁶⁻²⁸ Jednym z pierwszych głębokich eutektyków była mieszanina chlorku choliny z mocznikiem w stosunku molowym 1:2, której temperatura topnienia wynosiła 12° (dla porównania – 302°C dla chlorku choliny, 133°C dla mocznika).²⁹ Głębokie eutektyki, charakteryzują się wieloma właściwościami zbliżonymi do cieczy jonowych i przez to podobnym potencjałem aplikacyjnym.^{29,30}

2.1.2. Właściwości i zastosowanie

Właściwości cieczy jonowych bezpośrednio wynikają z ich struktury. Dzięki odpowiedniemu doborowi kationu i anionu możliwe jest sterowanie takimi właściwościami fizykochemicznymi jak:

- ➢ temperatura topnienia,
- stabilność termiczna,
- gęstość i lepkość,
- mieszalność z innymi rozpuszczalnikami i zdolność do rozpuszczania związków chemicznych
- aktywność powierzchniowa.

Charakterystyka cieczy jonowych silnie związana jest również ze zdolnością grup funkcyjnych do wzajemnych oddziaływań, głównie za sprawą podstawników aromatycznych oraz wiązań wodorowych.^{31,32}

Liczne doniesienia literaturowe poświęcone zależnościom struktury i właściwości tych związków pozwoliły na opracowanie modeli matematycznych umożliwiających przewidywanie wartości parametrów takich jak: gęstość, pojemność cieplna, właściwości powierzchniowe.^{33,34} W znaczący sposób ogranicza to ilość eksperymentów koniecznych do opracowania cieczy jonowych o zadanych właściwościach.

Temperatura topnienia ściśle związana jest ze średnicą i symetrią jonów. Zwiększanie rozmiarów kationu i anionu oraz zaburzanie symetrii przez wprowadzanie podstawników, powoduje obniżenie energii sieci krystalicznej, co przekłada się na obniżenie temperatury topnienia.^{16,35} W szeregach homologicznych 1-alkilo-3metyloimidazoliowych cieczy jonowych, o podstawnikach zawierających od 2 do 16 atomów węgla, najniższe temperatury topnienia zaobserwowano dla łańcuchów alkilowych w przedziale C₄-C₉.

Najwyższą stabilność termiczną obserwuje się dla cieczy zawierających anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym, które mogą rozkładać się w temperaturach przekraczających nawet 400°C.^{16,18} Jednocześnie ciecze jonowe wykazują znikomą prężność par, co jest niewątpliwą zaletą w porównaniu do tradycyjnie stosowanych rozpuszczalników.

Wartości gęstości i lepkości cieczy jonowych zależą w największym stopniu od temperatury. Zależność gęstości od temperatury przyjmuje charakter liniowy, zawierając się w przedziale od około 0,8 do nawet 3 g/mL.¹⁶⁻¹⁸ Lepkość jest parametrem w największym stopniu zależnym od temperatury. Jej zwiększanie powoduje logarytmiczny spadek odnotowywanych wartości.¹⁶ Lepkość cieczy jonowych, zwykle większa w porównaniu do klasycznych rozpuszczalników, zależy także od budowy kationu i anionu. Wydłużanie podstawników alifatycznych przyczynia się do wzrostu obserwowanych wartości. W zależności od struktury, lepkość cieczy jonowych może wynosić od 10 do ponad 1000 Pa·s.¹⁶

Ze względu na zróżnicowanie opisanych właściwości wynikających ze struktury, ciecze jonowe znalazły zastosowanie w wielu gałęziach technologii. Po raz pierwszy cieczy jonowych użyto jako elektrolitów w bateriach termicznych. Ciecze imidazoliowe są potencjalnymi alternatywami dla tradycyjnych elektrolitów ze względu na szerokie okno elektrochemiczne.³⁶ Dzięki temu możliwe jest wykorzystanie także innych cieczy jonowych w ogniwach litowo-jonowych, ogniwach paliwowych, kondensatorach oraz superkondensatorach.³⁷⁻³⁹ Wysoka ruchliwość protonu w protonowych cieczach jonowych sprawia, że zostały wytypowane jako związki mogące spełniać funkcję elektrolitów, w tym paliwowych.40,41 ogniwach również w Wykazuja również właściwości antyelektrostatyczne.42

Jeszcze na początku XX wieku ciecze jonowe określono jako dogodne środowisko wielu reakcji chemicznych.^{19,43-45} Ich największą zaletą wobec popularnych rozpuszczalników jest projektowalność. Wysoka stabilność termiczna, niska prężność par oraz wynikająca z niej niepalność, a także dobra rozpuszczalność związków chemicznych

sprawiają, że możliwe jest ich wykorzystanie jako wszechstronnych zamienników tradycyjnych rozpuszczalników. Dodatkowo mogą także pełnić jednocześnie funkcję katalizatora, co jest niemożliwe w przypadku zastosowania takich związków jak, np. woda, toluen, DMF, acetonitryl. Dzięki tym właściwościom możliwe jest zastosowanie cieczy jonowych w istotnych z punktu widzenia przemysłu chemicznego reakcjach cykloaddycji,⁴⁶ Knoevenagla,⁴⁷ Sonogashiry-Hagihary⁴⁸ czy Suzuki-Miyamury.⁴⁹ Użycie cieczy jonowych często pozwala na syntezę produktu o wyższej czystości, z wyższymi wydajnościami w porównaniu do klasycznych rozwiązań technologicznych. Podstawową różnicą między procesami tradycyjnymi a wykorzystującymi ciecze jonowe, jest izolowanie produktu reakcji z mieszaniny poreakcyjnej. Z oczywistych względów niemożliwa jest destylacja cieczy jonowej z mieszaniny poreakcyjnej, preferuje się ekstrakcję rozpuszczalnikową czy membranową.⁵⁰

Poza klasycznymi układami reakcyjnymi, ciecze jonowe zaproponowano jako środowisko reakcji enzymatycznych. Zastosowanie układu ciecz jonowa-enzym pozwala na prowadzenie wielu reakcji chemicznych w znacznie łagodniejszych warunkach temperatury i ciśnienia.⁵¹⁻⁵³

Ze względu na wysoką rozpuszczalność wielu związków, zaproponowano zastosowanie cieczy jonowych w procesach ekstrakcji metali i związków organicznych^{54,55} oraz rozdzielania mieszanin azeotropowych.⁵⁶ Jako związki spełniające wymogi zasad Zielonej Chemii, mogą być wykorzystywane w izolowaniu z biomasy związków wykazujących atrakcyjne właściwości.⁵⁷⁻⁶¹ Procesy przetwórstwa celulozy i ligniny w kierunku ich pochodnych lub biopaliw⁶²⁻⁶⁶ oraz otrzymywanie biodiesla w środowisku cieczy jonowych,⁶⁷ lub zastosowanie ich jako zasadowych, lub kwasowych katalizatorów transestryfikacji⁶⁸⁻⁷⁰ świadczy o wysokim potencjale cieczy jonowych w przemyśle surowców odnawialnych.

Czwartorzędowe związki azotu, w tym również ciecze jonowe, zawierające długołańcuchowe podstawniki alifatyczne, są efektywnymi kationowymi związkami powierzchniowo czynnymi.⁷¹

Ciecze jonowe były też proponowanym rozwiązaniem w przechowywaniu ditlenku węgla, jako "odwracalne" ciecze jonowe (ang. *reversible ionic liquids, RevILs*). Są to układy, w których stan jonowy jest łatwo odwracalny przez zmiany wartości temperatury lub ciśnienia.^{72,73} Magazynowany ditlenek węgla może być następnie konwertowany w metanol, w procesie również wykorzystującym ciecze jonowe.⁷⁴

Omawiane związki mogą być z powodzeniem wykorzystane w procesie odsiarczania paliw kopalnych,^{75,76} co pozwala znacznie zmniejszyć emisję szkodliwych gazów w procesie ich spalania. Ciecze jonowe mogą być stosowane również w innych procesach wytwarzania energii, m.in. w ogniwach paliwowych, ogniwach fotowoltaicznych czy pozyskiwaniu wodoru.⁷⁷

Jedną z najciekawszych właściwości cieczy jonowych jest ich aktywność biologiczna. Została zauważona w 1935 roku przez Domagka, który jako pierwszy zsyntezował czwartorzędowe sole amoniowe z długim podstawnikiem alkilowym (prekursory cieczy jonowych).⁷⁸ W XX wieku opisywane były ciecze jonowe wykazujące działanie wobec bakterii i grzybów.⁷⁹⁻⁸¹ Dzięki wykorzystaniu kwasowego charakteru wielu substancji aktywnych stosowanych w farmacji, możliwe okazało się wykorzystanie właściwości cieczy jonowych również w tej dziedzinie.⁸²⁻⁸⁴ Doprowadziło to do syntezy cieczy jonowych o właściwościach antynowotworowych, przeciwbólowych oraz wykazujących działanie antybiotyków.⁸⁵⁻⁸⁷

Wykorzystanie wysokiej aktywności biologicznej nie ogranicza się jedynie do współczesnej medycyny. Wiele substancji aktywnych, zawartych w komercyjnych formulacjach środków ochrony roślin, poza wysoką skutecznością, odznacza się niekorzystnym wpływem na organizmy stałocieplne. Przekształcenie popularnych herbicydów w amoniowe ciecze jonowe pozwoliło na znaczne zmniejszenie lotności powstałego układu. Ponadto połączenie kwasów herbicydowych z kationami wykazującymi aktywność powierzchniową umożliwiło uzyskanie podobnej skuteczności przy zastosowaniu znacznie mniejszych dawek substancji aktywnych, głównie za sprawą zwiększenia powierzchni kontaktu rośliny z kroplą roztworu i istotne ograniczenie pestycydu.88-94 Połączenie działania szkodliwości herbicydowego anionu z właściwościami regulatora wzrostu wykazywanymi przez kation, pozwoliło na syntezę dwufunkcyjnych cieczy jonowych.⁹⁵ Również modyfikacja struktur popularnych fungicydów dała możliwość uzyskania cieczy jonowych o korzystnej charakterystyce fizykochemicznej.⁹⁶ Ciecze jonowe moga wykazywać także właściwości deterentne, przez co możliwe jest ich stosowanie w ochronie już zebranych plonów.^{81,97-100}

Aplikacja cieczy jonowych w technologii chemicznej nie sprowadza się jedynie do metodyki laboratoryjnej. Istnieje wiele firm wykorzystujących zalety cieczy jonowych w wielkoskalowych procesach technologicznych:¹⁰¹

- BASF synteza alkoksyfenylofosfin, będących prekursorami fotoinicjatorów w procesie BASILTM (ang. *Biphasic Acidic Scavenging Utilizing Ionic Liquids*). W technologii tej trietyloamina jest stosowana jako absorbent chlorowodoru wydzielającego się w syntezie alkoksyfenylofosfin.
- IFP (Institut Francais du Petrole) wykorzystanie cieczy jonowych w procesie DimersolTM – bezrozpuszczalnikowej dimeryzacji niskocząsteczkowych olefin (propanów i butanów) do rozgałęzionych węglowodorów. W skali światowej przy zastosowaniu tego rozwiązania produkowanych jest około 3,5 mln ton rozgałęzionych węglowodorów.
- IoLiTec (*Ionic Liquids Technologies GmbH*) metoda mokrego oczyszczania wrażliwych powierzchni przy użyciu przewodzących cieczy jonowych. Zastosowanie cieczy jonowych umożliwia usunięcie naładowanych elektrostatycznie cząstek pyłu podczas szlifowania.
- Central Glass Co., Ltd. synteza półproduktów przemysłu farmaceutycznego, w tym pravadolinu, leku przeciwbólowego i przeciwzapalnego:



Eastman Chemical Company – izomeryzacja epoksybutenu do 2,5-dihydrofuranu. Zastosowanie cieczy jonowych pozwala na osiągnięcie 97% selektywności reakcji.



Stosowanie cieczy jonowych na dużą skalę, zwłaszcza w przypadku ochrony roślin uprawnych i ich potencjalny wpływ na środowisko, budzi wiele obaw. Istnieją liczne doniesienia literaturowe poświęcone przemianom, jakim ulegają w przyrodzie oraz badaniom szkodliwości tych związków wobec organizmów żywych.¹⁰²⁻¹⁰⁵ W czasie licznych badań stwierdzono, że podatność na biodegradację zależy w równym stopniu od struktury, jak i właściwości fizykochemicznych, zatem po określeniu pewnych zależności możliwe jest zaprojektowanie biodegradowalnych cieczy jonowych przyjaznych środowisku.¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ Jednym ze sposobów zmniejszenia uciążliwości czwartorzędowych soli amoniowych wobec środowiska, może być wykorzystanie w ich syntezie surowców pochodzenia naturalnego. Dotyczy to w równym stopniu kationów, jak i anionów.¹⁰⁹⁻¹¹²

Ciecze jonowe cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem. Wiele związków odkrywa się "na nowo", proponując ich aplikację w postaci cieczy jonowych w niezbadanych do tej pory dziedzinach nauki.

2.2. Środki ochrony roślin

Współczesna uprawa roślin staje przed wieloma wyzwaniami. Stałe powiększanie globalnej populacji wymaga od rolnictwa ciągłego zwiększania ilości uzyskiwanych plonów w celu zaspokojenia potrzeb żywieniowych. Spełnieniu tych oczekiwań nie sprzyja występowanie na polach uprawnych chwastów oraz patogenów grzybowych, mogących w drastyczny sposób wpłynąć na ilość i jakość otrzymywanych zbiorów. Stosowanie fungicydów, herbicydów oraz regulatorów wzrostu, pozwala na zmaksymalizowanie wydajności produkcji.

2.2.1. Fungicydy

Grzyby należą do jednych z najbardziej rozpowszechnionych organizmów na Ziemi, liczbę ich gatunków szacuje się na od 1,5 do nawet 5 mln. W środowisku odgrywają rolę reducentów, zapewniających obieg materii w przyrodzie. Ze względu na niskie wymagania środowiskowe, grzyby rozwijają się w każdym zakątku świata. Mogą być wykorzystywane z korzyściami w przemyśle farmaceutycznym (penicylina) i spożywczym (piekarstwo i browarnictwo). Ich obecność przyczynia się jednak również do korozji biologicznej materiałów konstrukcyjnych (głównie drewna) oraz rozwoju chorób ludzi, zwierząt hodowlanych i roślin uprawnych.

Wtórnymi produktami metabolizmu grzybów są szkodliwe mikotoksyny. Jednym z najbardziej toksycznych związków chemicznych jest aflatoksyna B1, najsilniejszy znany kancerogen, którego strukturę przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10. Struktura aflatoksyny B1

Jedne z częściej występujących chorób grzybowych roślin uprawnych przedstawiono na rysunku 11.



Rys. 11. Choroby grzybowe roślin uprawnych: a) antraknoza kukurydzy,b) sporysz pszenicy, c) parch ziemniaka, d) parch jabłoni

W celu ograniczenia szkód związanych z występowaniem grzybów stosuje się fungicydy. Pierwszymi związkami wykazującymi działanie grzybobójcze były sole zawierające jony metali ciężkich. Jednymi z najskuteczniejszych metalicznych fungicydów były związki rtęci – chlorek, chlorofenolan, *o*-nitrofenolan i chlorek metoksyetylortęciowy, opracowane na przełomie XIX i XX wieku. Po udowodnieniu ich wysokiej toksyczności wobec organizmów stałocieplnych, rozpoczęto poszukiwania nowych związków grzybobójczych. W połowie XX wieku zaobserwowano, że sole organometaliczne, takie jak chlorki i octany trifenylocynowe, wykazują wysoką skuteczność wobec patogenów grzybowych w porównaniu do klasycznych soli metali.^{113,114} Otworzyło to drogę do syntezy fungicydów organicznych, m.in. ftalimidów, ftalanów, fenylamidów, których struktury przedstawiono na rysunku 12.



Rys. 12. Struktury fungicydów organicznych: a) kaptan, b) cyprodynil, c) chlorotalonil, d) metalaksyl

Wśród fungicydów organicznych dużą skutecznością odznaczały się związki zawierające chlor, takie jak chlorotalonil, jednak i one okazały się szkodliwe i uciążliwe dla środowiska. W poszukiwaniu związków grzybobójczych wykazujących wysoką skuteczność i niską toksyczność, w latach 70. XX wieku opracowano fungicydy posiadające w strukturze heterocykliczny atom azotu w pierścieniu imidazolu i morfoliny. Związki te wykazywały bardzo wysoką skuteczność, przy niskiej toksyczności dla środowiska.^{113,115}

Na kolejnym etapie syntezy nowych fungicydów opracowano pochodne triazoli. Tebukonazol, ze względu na obecność chiralnego atomu węgla występuje w dwóch formach enencjomerycznych. Wyższą aktywność biologiczną oraz podatność na biodegradację w glebie wykazuje izomer S-(+).¹¹⁶ Wchodząc w skład wielu komercyjnych preparatów ochrony roślin, tebukonazol i propikonazol są jednymi z fungicydów używanych w największych ilościach w ochronie zbóż, warzyw i owoców. Działają systemicznie, rozprzestrzeniając się w roślinie i wykorzystując komórki ksylemu. Struktury stosowanych triazoli przedstawiono na rysunku 13.



Rys. 13. Fungicydy z grupy triazoli: a) tebukonazol, b) propikonazol, c) flutriafol, d) flukonazol

Tebukonazol i propikonazol charakteryzują się niską toksycznością wobec organizmów stałocieplnych – według klasyfikacji WHO tebukonazol określany jest jako nisko toksyczny (III klasa zagrożenia), a propikonazol jako umiarkowanie toksyczny (klasa II). Triazole są słabo rozpuszczalne w wodzie (0,032 g/L dla tebukonazolu, 0,099 g/L dla propikonazolu), przez co ich handlowe formulacje wymagają sporządzania wodnych zawiesin lub emulsji.

Mimo wysokiej skuteczności, stosowanie fungicydów triazoliowych wiąże się z pewnymi negatywnymi skutkami. Jakkolwiek oba fungicydy sa uważane za nietoksyczne dla ludzi, kontakt z ich niewielkimi ilościami powoduje negatywne oddziaływanie na gospodarkę hormonalną i procesy reprodukcyjne ssaków.¹¹⁷⁻¹²² Niebezpieczne jest także ilości tebukonazolu śladowych występowanie w produktach ро procesie przetwórstwa.123,124 Wykorzystywanie ich na szeroką skalę w agrotechnice przyczynia się do zmniejszenia ilości biomasy w glebie oraz spadku jej aktywności.¹²⁵⁻¹²⁷ Zwiazki te sa biodegradowalne przez bakterie obecne w glebie, jednak w przypadku niekorzystnych warunków pogodowych i wystąpienia opadów, przedostają się do środowiska wodnego.^{128,129} Stwierdzono, że propikonazol wykazuje neurotoksyczność wobec ryb słodkowodnych.¹³⁰ Ponadto ciągłe stosowanie fungicydów, dostępnych na rynku od wielu lat, powoduje wytwarzanie przez patogeny grzybowe odporności.¹³¹⁻¹³³ Jest to olbrzymim zagrożeniem nie tylko dla uprawy roślin, ale i zdrowia publicznego. Z tych względów tebukonazol i propikonazol znalazły się na unijnej liście substancji wchodzących w skład preparatów ochrony roślin, które powinny zostać zastąpione w ciągu najbliższych 20 lat.¹³⁴

W obliczu opisanych wyzwań, konieczne jest poszukiwanie nowych związków o właściwościach fungicydowych oraz opracowanie nowych formulacji wykorzystujących dotychczas stosowane związki. Oba te cele mogą być osiągnięte przez zastosowanie cieczy jonowych.

2.2.2. Herbicydy

Termin "chwasty" stanowi zwyczajowe określenie grupy roślin niepożądanych na danym areale uprawnym. Zaliczają się do nich rośliny zarówno jednoliścienne, np. miotła zbożowa (*Apera spica-venti*), wyczyniec polny (*Alopecurus pratensis*) czy tomka oścista (*Anthoxanthum aristatum*), jak i dwuliścienne, m.in. chaber bławatek (*Centaurea cyanus*), komosa biała (*Chenopodium album*), przytulia biała (*Galium album*).

Konkurują one z roślinami uprawnymi o składniki odżywcze, wodę i światło słoneczne, przyczyniając się do znacznego pogorszenia jakości uzyskiwanych plonów. Dodatkowo, plony uzyskane mogą być zanieczyszczone ziarnami chwastów, co wymusza zastosowanie dodatkowych etapów kwalifikacji ziarna.¹³⁵ Aby temu zapobiec, podejmuje się szereg czynności przeciwdziałających ich rozprzestrzenianiu, zarówno agrotechnicznych, mechanicznych, jak i chemicznych. Na rysunku 14 przedstawiono powszechnie występujące chwasty polne.



Rys. 14. Powszechne w uprawie roślin chwasty: a) chaber bławatek, b) miotła zbożowa,c) przytulia czepna, d) tasznik pospolity

Najprostszą metodą usuwania chwastów są metody mechaniczne, takie jak podorywanie, na dużą skalę wykorzystujące wyspecjalizowane maszyny rolnicze. Metody te są jednak mało skuteczne i muszą być powtarzane w regularnych odstępach czasu, co wymaga znacznego wkładu energii. Inne techniki zwalczania chwastów to, np. ugorowanie, osuszanie pól czy stosowanie płodozmianu, również o ograniczonej efektywności. Znacznie bardziej powszechne są metody chemiczne – zastosowanie odpowiednich herbicydów pozwala na szybkie i długotrwałe usunięcie chwastów.

Herbicydy stanowią liczną grupę związków chemicznych, różniących się strukturą, selektywnością, mechanizmem działania oraz aspektami aplikacyjnymi (głównie terminem stosowania).

Pozwala to na ich sklasyfikowanie według:

➤ struktury

Właściwości herbicydowe wykazuje wiele związków, będących składnikami aktywnymi komercyjnych formulacji chwastobójczych – najpowszechniejsze są pochodne sulfonowe mocznika (np. metsulfuron metylu). Herbicydami, które wykazują jednocześnie właściwości regulatorów wzrostu, są związki z grupy fenoksykwasów (MCPA, MCPP, 2,4-D). Dostępne aktualnie herbicydy mogą być sklasyfikowane w 75 grupach związków.¹³⁶

➢ selektywności

Herbicydy mogą wykazywać działanie wyłącznie wobec chwastów jednoliściennych (chizalofop), dwuliściennych (fluoroksypyr) lub obu tych typów roślin (glifosat).

mechanizmu działania

Działanie herbicydów może mieć wpływ na trzy główne grupy procesów życiowych roślin:

- a) przyswajanie światła m.in. poprzez zakłócanie syntezy pigmentów, obserwowane jako "wybielanie" roślin oraz hamowanie procesu fotosyntezy. Przykładami tej grupy herbicydów są toprameron i fenuron.
- b) metabolizm komórkowy przez hamowanie syntezy istotnych składników budowy komórki, np. lipidów (cykloksydim) czy rozgałęzionych aminokwasów (metsulfuron).
- c) wzrost i podział komórki działanie jako syntetyczne akusyny (2,4-D, MCPA, dikamba), zakłócanie procesu syntezy celulozy, będącej podstawowym budulcem komórek roślinnych (izoksaben) lub też hamowanie podziału komórek (propachlor).

➢ Termin aplikacji

Stosowanie herbicydów może mieć miejsce na różnych etapach rozwoju chwastów. Związki o szerokim spektrum działania lub nieselektywne, np. glifosat, stosuje się zwykle w okresie przedsiewnym, w celu wyeliminowania konkurujących roślin. Jest to powszechna praktyka w oczyszczaniu terenów ugorowanych.

Preparaty przedwschodowe aplikuje się na polach już uprawianych, aby zapobiec pojawieniu się chwastów. Zaliczają się do nich herbicydy doglebowe. Nie zapobiegają pojawieniu się chwastów, lecz działają w chwili rozpoczęcia przez nie pobierania substancji odżywczych z gleby. Przykładem herbicydu przedwschodowego jest metazachlor, związek z grupy chloroacetanilidów.

Aplikacja herbicydów powschodowych pozwala na dokładną identyfikację chwastów oraz właściwe dobranie odpowiedniego preparatu, co ma wpływ na ilość wprowadzanych do środowiska substancji aktywnych. Wśród herbicydów powschodowych dominują środki dolistne, zarówno systemiczne, przemieszczające się w roślinie, jak i kontaktowe, działające w miejscu aplikacji.

Struktury powszechnie stosowanych herbicydów przedstawiono na rysunku 15.



Rys. 15. Struktury herbicydów: a) 2,4-D (kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy),

b) glifosat (kwas 2-(fofonometyloamino)octowy),

c) pendimetalin (3,4-dimetylo-2,6-dinitro-N-pent-3-yloanilina),

d) metolachlor (2-chloro-N-(2-etylo-6-metylofenylo)-N-(1-metoksyprop-2-ylo)-acetamid)

Kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy, nazywany zwyczajowo dikamba, którego strukturę przedstawiono na rysunku 16, jest innym z przykładów związków organicznych o działaniu herbicydowym.



Rys. 16. Kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy

Kwas ten wchodzi w skład wielu dostępnych na rynku preparatów chwastobójczych. Wykazuje wysoką skuteczność w zwalczaniu roślin dwuliściennych oraz niewielką toksyczność wobec roślin iglastych. W 1942 roku Zimmerman i Hitchcock odkryli, że pochodne kwasu benzoesowego wykazują właściwości regulatorów wzrostu.^{137,138} Działanie kwasu dikamba polega na gwałtownej stymulacji wzrostu rośliny, która w następstwie niedoboru składników odżywczych obumiera.

Jest to związek o niewielkiej toksyczności wobec organizmów stałocieplnych jak i zmiennocieplnych. Wartości LD₅₀ określone przez WHO na poziomie 757 mg/kg (ustnie), >2000 mg/kg (kontaktowo) i >200 mg/L (wziewnie) dowodzą, że jest stosunkowo bezpieczny w stosowaniu,¹³⁹ jednak mimo takiej klasyfikacji podejrzewa się, że długotrwała i powtarzająca się ekspozycja na herbicydy, może zwiększać ryzyko zachorowania na nowotwór u ludzi.^{140,141}

Głównym zagrożeniem w aplikacji kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego, który znany jest od dawna, jest jego lotność.^{142,143} Przez niekontrolowane rozprzestrzenianie małych dawek na dużych areałach, przyczyniła się ona do pojawienia się chwastów odpornych na działanie tego herbicydu.¹⁴⁴ Do zwalczania chwastów uodpornionych na dikambę, stosuje się mieszaniny herbicydów, które na skutek synergii wykazują zdecydowanie wyższą skuteczność w porównaniu do czystych związków.¹⁴⁵ Zwiększenie aktywności dikamby może powodować pojawienie się negatywnych skutków

aplikacji w roślinach uprawnych, np. zmniejszenie ilości kwiatostanów (oraz wynikające z tego obniżenie ilości uzyskiwanych plonów).^{146,147} Aby temu zapobiec, międzynarodowe koncerny wprowadzają na rynek modyfikowane genetycznie odmiany roślin, odporne na działanie dikamby.¹⁴⁸ Innym opisanym sposobem na zwiększenie skuteczności dikamby, przy jednoczesnym zminimalizowaniu szkodliwych efektów, jest wprowadzenie anionu tego kwasu do cząsteczki cieczy jonowej. Pozwala to na osiągnięcie niszczenia chwastów w większym stopniu, przy znacznie obniżonej lotności preparatu.¹⁴⁹ Związki te wykazują się również niewielką toksycznością.¹⁵⁰

2.2.3. Antyfidanty

Zabezpieczenie uzyskanych plonów jest równie istotne, jak ochrona roślin w czasie uprawy. Przechowywane zbiory są narażone na wiele szkodliwych czynników, jednak zabiegi, jakim są poddawane plony znacznie ograniczają ich wpływ, np. suszenie ziarna niemal całkowicie ogranicza występowanie patogenów grzybowych. Głównym problemem jest występowanie szkodników magazynowych, przyczyniających się do drastycznego obniżenia jakości przechowywanych plonów i produktów z nich pozyskiwanych, co przedstawiono na rysunku 17.



Rys. 17. Ziarna uszkodzone przez szkodniki

Antyfidanty, nazywane również deterentami pokarmowymi, to substancje, które tymczasowo lub trwale wpływają na upośledzenie zdolności owadów do pobierania pokarmu, a przez to także do rozwoju i rozmnażania, co przedstawiono na rysunku 18.



Rys. 18. Zasada działania deterentów pokarmowych

Szkodnikami magazynowymi występującymi na terenie Polski, które przyczyniają się do największych strat w magazynowanych plonach są, m.in. wołek zbożowy (*Sitophilus granarius*), skórek zbożowy (*Trogoderma granarium Ev.*) oraz trojszyk ulec (*Tribolium confusum*), przedstawione na rysunku 19.



Rys. 19. Szkodniki magazynowe: a) wołek zbożowy - chrząszcz, b) trojszyk ulec - chrząszcz, c) trojszyk ulec - larwa, d) skórek zbożowy - larwa

Stosowanie antyfidantów jest zaliczane do ekologicznych metod ochrony plonów, w przeciwieństwie do zabiegów polegających np. na gazowaniu ziarna. Dąży się nie do całkowitego wyeliminowania obecności szkodników, a jedynie do ograniczenia ich działania, do poziomu akceptowalnego ekonomicznie. Związki deterentne mogą działać według jednego z czterech mechanizmów:¹⁵¹

- > oddziałując na zmysł powonienia szkodnika, zniechęcając do żerowania,
- wpływając na zmysł smaku szkodnika, sprawiając, że pokarm odbierany jest jako nieatrakcyjny,
- wytwarzając fizyczną barierę na powierzchni chronionego materiału, uniemożliwiając jego pobranie,
- wykazując toksyczność żołądkową po spożyciu niewielkich ilości pokarmu, zniechęcając owada do dalszego żerowania.

Wiele substancji będących roślinnymi metabolitami drugorzędowymi, wykazuje działanie deterentne, chroniąc roślinę przed szkodnikami.¹⁵²⁻¹⁵⁵ Właściwości deterentne wykazuje np. nikotyna, chroniac tytoń przed roślinożercami. Jednym najskuteczniejszych związków posiadających właściwości antyfidantne Z jest azadirachtyna, limonoid występujący w drzewach miodli indyjskiej (Azadirachta indica). Jej strukturę przedstawiono na rysunku 20.



Rys. 20. Cząsteczka azadirachtyny

W poszukiwaniu bardziej rozpowszechnionych, naturalnych źródeł deterentów, uwagę skierowano na olejki eteryczne, jednak ze względu na ich złożony skład, trudne jest dokładne wskazanie związku odpowiedzialnego za właściwości antyfidantne.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ Sprawia to, że większość składników obecnych w olejku eterycznym, wprowadzana jest niepotrzebnie.

Skomplikowana budowa cząsteczki azadirachtyny sprawia, że próby resyntezy w warunkach laboratoryjnych wymagały przeprowadzenia wieloetapowych reakcji, zachodzących z niskimi wydajnościami.^{159,160} Z tych powodów dąży się do opracowania nowych deterentów o prostej strukturze i wysokiej skuteczności. Tematyka syntetycznych antyfidantów jest opisana w literaturze w niewielkim stopniu. Wśród związków wykazujących właściwości deterentne znajdują się opisane już ciecze jonowe.^{98,100,161}

2.2.4. Adiuwanty

Stosowanie pestycydów wiąże się z wieloma ograniczeniami technologicznymi i aplikacyjnymi. Szacuje się, że zaledwie około 0,1-0,3% stosowanych w opryskach pestycydów może skutecznie chronić rośliny przed wpływem negatywnych czynników – chwastów, insektów, patogenów grzybowych i wirusów.¹⁶² Jest to problem znany od wielu lat, na którego rozwiązanie wciąż poszukuje się efektywnych metod. Skuteczność działania pestycydów zależy od wielu czynników, m.in. rozpuszczalności w wodzie, obecności jonów mogących niwelować ich działanie, wartości pH formulacji czy właściwości reologicznych cieczy użytkowych. Z tego względu komercyjne preparaty ochrony roślin, poza składnikami aktywnymi, zawierają również substancje pomocnicze, adiuwanty. Są to związki o zróżnicowanych strukturach i właściwościach, które mają na celu zwiększenie efektywności działania pestycydu lub poprawę parametrów użytkowych formulacji. W zależności od charakterystyki, stosuje się je zwykle w ilościach od 0,1 do 10%.

Istnieje wiele kryteriów, wedle których można dokonać klasyfikacji adiuwantów, jednak generalnie można sprowadzić je do podziału na adiuwanty użytkowe i aktywatory pestycydów. Do adiuwantów użytkowych zalicza się związki, których dodatek wpływa na właściwości fizykochemiczne cieczy użytkowych poprzez:¹⁶³

- > modyfikację rozpuszczalności substancji aktywnych w wodzie,
- zwiększenie stabilności zawiesin lub emulsji,
- zapewnienie odpowiedniego pH układu,

- niwelowanie pienienia cieczy,
- > zwiększanie przyczepności cieczy do powierzchni roślin i ograniczanie jej spływu.

Adiuwanty klasyfikowane jako aktywatory wspomagają oddziaływanie substancji aktywnych z organizmami roślin. Zalicza się do nich przede wszystkim związki powierzchniowo czynne (ZPC) oraz oleje syntetyczne lub roślinne wraz z ich estrowymi pochodnymi.^{164,165} Przykładowe struktury ZPC stosowanych jako adiuwanty środków ochrony roślin, przedstawiono na rysunku 21.



Rys. 21. Przykłady ZPC: a) anionowych, b) amfoterycznych, stosowanych jako adiuwanty

Stosowanie surfaktantów jako dodatków do preparatów użytkowych pozwala na osiągnięcie podobnych efektów, przy zastosowaniu znacznie niższych dawek substancji aktywnych, a przez to zmniejszenie ilości związków wprowadzanych do środowiska, znaczne obniżenie kosztów uprawy oraz mniejsze narażenie obsługi na ich szkodliwe działanie.^{166,167}

Mimo tych oczywistych zalet adiuwantów, istnieje także wiele zagrożeń związanych z ich stosowaniem. Przeprowadzono badania, w trakcie których wykazano, że toksyczność pestycydów może wzrosnąć po dodaniu adiuwantów.^{168,169} Związki z pozoru obojętne dla środowiska, mogą wykazywać toksyczność wobec owadów zapylających, w tym pszczół miodnych.^{169,170} W zależności od struktury, wykazują odmienną toksyczność wobec organizmów wodnych.¹⁷¹ Aspekty środowiskowe wymuszają poszukiwanie nowych rozwiązań w dziedzinie adiuwantów środków ochrony roślin.^{164,171} Wymaganiom tym mogą sprostać biosurfaktanty – związki z grup glikolipidów, ramnolipidów, kwasy tłuszczowe i ich sole (mydła), mono-, di-i triglicerydy, białka i aminokwasy, estry sacharozy i pochodne chitozanu.^{165,172,173}

2.3. Oleje roślinne w syntezie chemicznej

W poszukiwaniu odnawialnych źródeł cennych surowców, zwraca się uwagę na wykorzystanie biomasy. Terminem tym określa się całość produkcji materii przez organizmy żywe. Biomasa przez tysiąclecia była podstawą rozwoju ludzkości. Pozyskiwano z niej, poza pożywieniem, energię i materiały konstrukcyjne, skóry i futra, które chroniły przed zimnem i deszczem oraz rośliny wykorzystywane do celów leczniczych. Biomasa charakteryzuje się powszechną dostępnością, niską ceną oraz biokompatybilnością. Obecnie pozyskuje się z niej substancje, mogące być wykorzystywane w przemyśle tworzyw sztucznych, ZPC, spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym.¹⁷⁴

Podstawowym źródłem biomasy pozostają organizmy roślinne. Pozyskuje się z nich głównie ligninę, mono- i polisacharydy (przede wszystkim celulozę), oleje oraz inne substancje występujące w roślinach w niewielkich ilościach, nazywane metabolitami drugorzędowymi.

Tłuszcze są istotnym przykładem odnawialnych zasobów cennych związków chemicznych. Zawarte w nich triglicerydy pod względem chemicznym są estrami glicerolu i wyższych kwasów tłuszczowych. Podziału tłuszczy można dokonać ze względu na stan skupienia, wyróżniając tłuszcze stałe, głównie pochodzenia zwierzęcego oraz płynne, w większości roślinne. Klasyfikacja ta nie oddaje w pełni różnic między tłuszczami

zwierzęcymi i roślinnymi – tran ma postać cieczy, olej kokosowy w temperaturze otoczenia jest tłuszczem stałym.

Tłuszcze pozyskuje się ze zwierząt hodowlanych oraz z uprawy roślin oleistych, takich jak: słonecznik, soja, rzepak, oliwki, palma kokosowa (olej kokosowy), olejowiec gwinejski (olej palmowy), a także roślin, których oleje nie nadają się do spożywczego wykorzystania.¹⁷⁵ Typowy udział kwasów tłuszczowych w wybranych tłuszczach przedstawiono w tabeli 1.

Kwas	Rodzaj tłuszczu							
Huszczowy -	smalec	rzepakowy	kokosowy	palmowy	rycynowy	tungowy		
8:0	-	-	8	-	-	-		
10:0	-	-	7	-	-	-		
12:0	-	-	48	-	-	-		
14:0	2	-	16	-	-	-		
16:0	27	4	9	44	-	-		
18:0	11	2	2	4	-	-		
16:1n-7	4	-	-	-	-	-		
18:1n-9	44	56	7	40	7	5		
18:2n-6	11	26	2	10	4	10		
18:3n-3	-	10	-	-	-	-		
18:3n-5	-	-	-	-	-	78		
rycynolowy	-	-	-	-	88	-		
pozostałe	1	2	1	2	1	7		

Tabela 1. Przeciętna zawartość kwasów tłuszczowych w tłuszczach w $\%^{176-178}$

kwasy tłuszczowe: 8:0 – kaprylowy, 10:0 – kaprynowy, 12:0 – laurynowy,

14:0 – mirystynowy, 16:0 – palmitynowy, 18:0 – stearynowy, 16:1 – oleopalmitynowy,

18:1 – oleinowy, 18:2 – linolowy, 18:3 – linolenowy

Olej rzepakowy, słonecznikowy i lniany są w dużym stopniu podobne pod względem zawartości kwasów tłuszczowych. Ich ilość w olejach ulega nieznacznym wahaniom, w zależności od warunków atmosferycznych w czasie uprawy, czy nawet stosowania środków ochrony roślin.¹⁷⁹ Olej rycynowy, pozyskiwany z roślin rącznika pospolitego jest olejem specyficznym – zawiera w dużych ilościach (80-95%) reszty kwasu rycynolowego.

W organizmach roślinnych występuje wiele substancji chemicznych, niemających bezpośredniego znaczenia w procesach życiowych. Nazywa się je metabolitami drugorzędowymi lub wtórnymi. Są to związki z grup alkaloidów, mono-, di- i triterpenów, fenolanów, kumaryn, które występują w różnych częściach roślin, w zależności od właściwości, jakie wykazują. Są one często toksyczne wobec roślinożerców, zapewniając roślinie ochronę, czego przykładem może być nikotyna.¹⁸⁰ Identyfikacja i wydzielanie metabolitów drugorzędowych cieszy się obecnie dużym zainteresowaniem, ze względu na ich potencjał w zastosowaniu jako nowych antybiotyków, środków leczniczych, antyoksydantów czy herbicydów.¹⁸¹⁻¹⁸⁸

W klimacie europejskim najpopularniejszymi źródłami olejów są: rzepak, słonecznik, len zwyczajny i rącznik pospolity, przedstawione na rysunku 22.



Rys. 22. Rośliny oleiste uprawiane w Europie: a) rzepak, b) słonecznik,c) len zwyczajny, d) rącznik pospolity

Na obszarze Polski wśród uprawianych roślin oleistych dominuje rzepak. W jego produkcji Polska zajmuje 7 miejsce na świecie i 3 w Unii Europejskiej, mając udział w produkcji na poziomie, odpowiednio, 4,6% i 13,5%. Udział rzepaku w zbiorach roślin oleistych jest dominujący, co przedstawiono na rysunku 23.¹⁸⁹



Rys. 23. Uprawa roślin oleistych w Polsce

Otrzymywanie oleju z ziaren wielu gatunków roślin wykorzystuje podobne technologie. Proces opiera się na wykorzystaniu ziarna suchego, poddawanego kolejno procesom: rozdrabniania, tłoczenia, ekstrakcji wytłoku w celu pozyskania jak największej ilości oleju, i jego rafinacji. Nasiona rzepaku charakteryzują się zawartością oleju na poziomie około 40%. Procesowi można poddawać ziarna o wilgotności poniżej 8,5%. Większe ilości wody powodują oddzielanie się fazy wody i oleju w czasie przerobu, co ogranicza jego wydajność.¹⁹⁰

W pierwszym etapie ziarna są rozdrabniane i podgrzewane, co powoduje niszczenie ścian komórkowych i łatwiejsze pozyskanie oleju. Dodatkowo, w temperaturze 60°C lepkość oleju gwałtownie maleje, co przekłada się na obniżenie nakładów energii w dalszych etapach procesu.

Płatki nasion rzepakowych są następnie kierowane do cylindrycznych aparatów, w których są wygrzewane w temperaturze od 75 do 100°C, w której następuje usunięcie wody do poziomu poniżej 5%. W tej temperaturze zachodzi również dezaktywacja enzymów, w tym mirozynazy i fosfolipazy. Po etapie kondycjonowania, rzepak transportowany jest do pras ślimakowych.

W czasie tłoczenia obniża się zawartość oleju w ziarnach z około 40% do 15-20%. Olej następnie filtruje się w celu usunięcia drobnych pozostałości ziaren. Wytłok kierowany jest do ekstraktora, gdzie za pomocą heksanu o temperaturze 50-60°C obniża
się ilość zawartego w nim oleju do poziomu 1%, uzyskując frakcję ciekłą o zawartości oleju od 25% do 30%. Ekstrahowany olej oczyszcza się, odparowując rozpuszczalnik.

Frakcja stała, wytłok, kierowana jest do urządzenia nazywanego stripperem, gdzie w temperaturze 105°C i pod obniżonym ciśnieniem odparowuje się rozpuszczalnik, co prowadzi do otrzymania śruty rzepakowej, używanej jako wysokobiałkowa pasza dla zwierząt hodowlanych. Rozpuszczalnik jest zawracany do oczyszczania i ponownego wykorzystania. Straty heksanu wynoszą przeciętnie od 1 do 2 L na tonę przetwarzanego ziarna. Dwie frakcje oleju, tłoczoną i ekstrahowaną, kieruje się do działu rafinacji.

Rafinacja surowego oleju rzepakowego obejmuje szereg procesów prowadzących do otrzymania finalnego produktu:

- degumming proces obniżenia zawartości fosforu. Surowy olej zawiera fosfor w ilości od 400 do 600 mg/kg, głównie w postaci fosfolipidów. Działanie na olej wodnym roztworem kwasu cytrynowego lub jabłkowego powoduje ich wytrącenie i obniżenie ilości fosforu do poziomu 5-50 mg/kg.
- rafinację zasadową, w czasie której na olej działa się wodnym roztworem wodorotlenku sodu w celu usunięcia wolnych kwasów tłuszczowych oddzielanych następnie na wirówkach w postaci mydeł sodowych. Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych po procesie wynosi poniżej 0,05%, dodatkowo, zawartość fosforu obniżana jest do poziomu poniżej 3 mg/kg.
- > odbarwianie etap usunięcia barwników, głównie chlorofilu oraz karotenoidów.
- odśluzowanie, w czasie którego olej schładzany jest do temperatury około 5°C, w której usuwane są woski i inne substancje krystalizujące w czasie przechowywania oleju.
- deodoryzację finalny etap oczyszczania oleju. W temperaturze od 225 do 260°C i przy obniżonym ciśnieniu destyluje się z parą wodną lotne związki organiczne, mające wpływ na jakość oleju.

Schemat ideowy otrzymywania oleju rzepakowego przedstawiono na rysunku 24.



Rys. 24. Otrzymywanie oleju rzepakowego

Triglicerydy zawarte w olejach roślinnych są cennym surowcem przemysłu chemicznego. Poddaje się je wielu reakcjom, m.in. transestryfikacji, hydrolizie, glicerolizie, hydroformylowania, dzięki czemu otrzymuje się z nich wiele ważnych produktów użytkowych.¹⁹¹

Aby zapobiec konkurowaniu zastosowań olejów w przemyśle spożywczym i technologii, wykorzystuje się wiele gatunków roślin, których oleje są niejadalne.^{176,192} Oleje roślinne wykorzystywane są głównie jako źródło biopaliw.^{193,194} Poddaje się je reakcjom metanolizy w środowisku zasadowym, z wydzieleniem glicerolu jako produktu ubocznego. Procesowi temu mogą być również poddane zużyte oleje z przemysłu

spożywczego.¹⁹⁴ Triglicerydy ulegają reakcjom kwasowego rozszczepienia, transestryfikacji i uwodornienia, dzięki czemu produkty ich przetwarzania znajdują zastosowanie jako: plastyfikatory w tworzywach sztucznych, surfaktanty, emolienty w produktach kosmetycznych, lubrykanty a także pestycydy.^{191,195}

III. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było zaplanowanie i przeprowadzenie syntezy nowych cieczy jonowych zawierających czwartorzędowy atom azotu, określenie ich właściwości fizykochemicznych oraz ustalenie aktywności biologicznej otrzymanych produktów.

W pierwszym etapie zaplanowano przeprowadzenie syntezy czwartorzędowych pochodnych tebukonazolu i propikonazolu z podstawnikiem alkoksymetylowym. Otrzymane chlorki posłużyć miały jako prekursory cieczy jonowych w reakcji wymiany anionu, prowadzącej do otrzymania czwartorzędowych soli alkoksymetylotebukonazolu i alkoksymetylopropikonazolu z anionem wykazującym działanie herbicydowe.

W kolejnym etapie postanowiono zsyntezować amoniowe ciecze jonowe z wykorzystaniem surowców odnawialnych jako źródeł anionów. Wytypowano kwas pelargonowy, triglicerydy zawarte w olejach roślinnych oraz kwas abietynowy, występujący w żywicy roślin iglastych.

Założono identyfikacje struktur syntezowanych związków technikami magnetycznego rezonansu jądrowego ¹H i ¹³C NMR, i ich czystości, wykorzystując analizę CHN. Zaplanowano określenie podstawowych elementarna parametrów fizykochemicznych otrzymanych soli, takich jak: temperatura topnienia, rozpuszczalność, przemiany fazowe, stabilność termiczna, właściwości powierzchniowe, gęstość, lepkość oraz współczynnik refrakcji.

Zaprojektowano wykonanie szeregu badań aktywności biologicznej syntezowanych cieczy jonowych – pochodnych tebukonazolu i propikonazolu pod kątem właściwości fungistatycznych i herbicydowych. Związki wykazujące aktywność powierzchniową zaplanowano zbadać jako adiuwanty środków ochrony roślin. Dla cieczy jonowych z anionem pochodzenia naturalnego postanowiono ustalić właściwości deterentne.

IV. Metodyka badań

4.1. Synteza

Odczynniki wykorzystywane w czasie realizacji pracy oraz ich charakterystykę, zestawiono w tabeli A1, znajdującej się w Aneksie.

4.1.1. Dwufunkcyjne ciecze jonowe

Etap I Otrzymywanie czwartorzędowych chlorków alkoksymetylotebukonazolu i alkoksymetylopropikonazolu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 mL umieszczono 0,01 mola tebukonazolu lub propikonazolu rozpuszczonego w 50 mL bezwodnego toluenu, po czym porcjami dodano 0,015 mola odpowiedniego eteru chlorometyloalkilowego. Mieszaninę reakcyjną intensywnie mieszano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez 6 godzin. Następnie całość ochłodzono do temperatury otoczenia. Powstały czwartorzędowy chlorek odsączono, a następnie suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C, pod ciśnieniem 0,1 bar w czasie 24 godzin.

Etap II Reakcja wymiany anionu chlorkowego na 3,6-dichloro-2metoksybenzoesanowy

0.01 Do naczynia reakcyjnego wprowadzono mola chlorku alkoksymetylotebukonazolu lub alkoksymetylopropikonazolu w postaci roztworu metanolowego. Następnie dodano stechiometryczną ilość wodorotlenku potasu. Układ intensywnie mieszano, w warunkach otoczenia, przez 15 minut. Wytrącony osad soli nieorganicznej odsączono, a przesącz zobojętniono stechiometryczna ilościa kwasu 3,6dichloro-2-metoksybenzoesowego. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C pod ciśnieniem 0,1 bar przez 24 godziny.

4.1.2. Dialkilodimetyloamoniowe ciecze jonowe z anionem karboksylanowym

Związki zawierające w strukturze anion pochodzenia naturalnego syntezowano z wykorzystaniem handlowych czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych (tetrametyloamoniowego, choliny, tetrabutyloamoniowego, benzylotrimetyloamoniowego) lub wodorotlenków otrzymanych z odpowiednich halogenków w reakcji wymiany anionu. W realizacji pracy użyto triglicerydów o zdefiniowanej strukturze – tristearynianu i trioleinianu glicerolu oraz olejów roślinnych – rzepakowego i kokosowego.

Etap I Synteza czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych

W kolbie okrągłodennej umieszczono 0,01 mola chlorku lub bromku tetraalkiloamoniowego rozpuszczonego w 50 mL 2-propanolu oraz stechiometryczną ilość wodorotlenku potasu w postaci roztworu w 2-propanolu. Układ intensywnie mieszano, w warunkach otoczenia, w czasie 15 minut. Powstały osad soli potasowej odsączono, a uzyskany przesącz wykorzystano w syntezie cieczy jonowych.

Etap II Synteza cieczy jonowych

Pelargoniany tetraalkiloamoniowe

W kolbie zawierającej 0,01 mola czwartorzędowego wodorotlenku amoniowego umieszczono 0,01 mola kwasu pelargonowego. Reagenty intensywnie mieszano w warunkach otoczenia. Po ustaleniu się pH mieszaniny na stałym poziomie, rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C pod ciśnieniem 0,1 bar przez 24 godziny.

Tetraalkiloamoniowe ciecze jonowe z anionami olejów roślinnych

Do 0,03 mola wodorotlenku tetraalkiloamoniowego w postaci roztworu wodnego lub alkoholowego dodano 0,01 mola zdefiniowanego triglicerydu lub oleju roślinnego (kokosowego lub rzepakowego). Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, do momentu osiągnięcia stałej wartości pH mieszaniny. Po zakończeniu reakcji, rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a zawartość kolby rozpuszczono w 30 mL chloroformu lub heksanu. Roztwór przeniesiono do rozdzielacza i przemyto trzema 20 mL porcjami wody destylowanej. Następnie rozpuszczalnik organiczny odparowano na wyparce próżniowej, a powstały produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C pod ciśnieniem 0,1 bar przez 24 godziny.

4.1.3. Ciecze jonowe z anionem abietynianowym

Metoda I Reakcja zobojętniania

Do kolby zawierającej 0,01 mola czwartorzędowego wodorotlenku amoniowego w postaci roztworu alkoholowego lub wodnego dodano stechiometryczną ilość kwasu abietynowego rozpuszczonego w 20 mL metanolu. Reakcję prowadzono w warunkach otoczenia, pod ciśnieniem atmosferycznym, w czasie 15 minut. Po ustabilizowaniu się pH mieszaniny na stałym poziomie, rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 0,1 bar w czasie 24 godzin.

Metoda II Reakcja wymianu anionu

W reaktorze umieszczono 0,01 mola halogenku tetraalkiloamoniowego, 1-alkilo-3metyloimidazoliowego lub 1-alkilo-1-metylopirolidyniowego rozpuszczonego w 25 mL metanolu a następnie dodano stechiometryczną ilość uprzednio sporządzonej soli sodowej lub potasowej kwasu abietynowego. Reagenty mieszano w temperaturze otoczenia, pod ciśnieniem atmosferycznym, przez 15 minut. Powstały osad soli nieorganicznej odsączono, a z przesączu usunięto rozpuszczalnik przez odparowanie pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany produkt suszono w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 0,1 bar w czasie 24 godzin.

4.2. Charakterystyka fizykochemiczna produktów

4.2.1. Temperatura topnienia

Pomiarów temperatury topnienia dokonano wykorzystując aparat kapilarny Buchi Melting point B-540. Próbki ogrzewano z szybkością 5°C/min. Dokładność pomiaru dla mierzonych temperatur wynosiła $\pm 0,3^{\circ}$ C poniżej 100°C, $\pm 0,5^{\circ}$ C w zakresie 100–250°C, $\pm 0,8^{\circ}$ C powyżej 250°C.

4.2.2. Analiza spektroskopowa i elementarna

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego ¹H i ¹³C NMR wykonano na spektrometrze Varian Mercury model XL 300. Częstotliwość wynosiła 300 MHz dla widm protonowych i 75 MHz dla widm węglowych. Jako rozpuszczalniki stosowano deuterowane DMSO, chloroform i wodę. Do analizy widm wykorzystano program ACD Labs 12.0 1D NMR Processor.

Analizę elementarną CHN przeprowadzono na aparacie Vario EL III, określając zawartość procentową atomów węgla, wodoru i azotu w próbce.

4.2.3. Rozpuszczalność

Testy rozpuszczalności przeprowadzono w popularnych rozpuszczalnikach, według opisanej metodyki.¹⁹⁶ Próbkę 0,1 g umieszczono w probówce, a następnie rozpuszczalnik dodawano porcjami po 1 mL każda. Rozpuszczalność była określana jako dobra po rozpuszczeniu próbki w 1 mL rozpuszczalnika, jako słaba po rozpuszczeniu związku w 2 mL rozpuszczalnika. Związek uznawano za nierozpuszczalny, jeśli próbka nie rozpuszczała się w 3 mL rozpuszczalnika.

4.2.4. Przemiany fazowe i stabilność termiczna

Temperatury przemian fazowych syntezowanych związków badano wykorzystując skaningowy kalorymetr różnicowy Mettler Toledo STAR TGA/DSC. Próbki związków o masie od 5 do 15 mg zamykano w aluminiowych szalkach i ogrzewano z szybkością 10°C/min w atmosferze azotu. Próbki ogrzewano od 25 do 120°C, następnie chłodzono do -100°C i ponownie ogrzewano do 110°C.

Stabilność termiczną próbek badano za pomocą aparatu Mettler Toledo STAR TGA. Próbki o masach od 2 do 10 mg ogrzewano od 25 do 500°C z gradientem 10°C/min.

4.2.5. Gęstość

Gęstość produktów mierzono wykorzystując metodę oscylacyjną na automatycznym gęstościomierzu Rudolph Research Analytical DDM 2911. Badanie prowadzono w zakresie temperatur od 20 do 80°C. Jako związek odniesienia stosowano wodę destylowaną.

4.2.6. Współczynnik refrakcji

Pomiar współczynnika załamania światła wykonano przy użyciu refraktometru automatycznego Rudolph Research Analytical J357. Wartości współczynnika zbadano w zakresie od 20 do 80°C.

4.2.7. Lepkość

Lepkość dynamiczną otrzymanych cieczy jonowych zmierzono za pomocą wiskozymetru rotacyjnego Rheotec RC30-CPS o układzie geometrycznym stożek-płytka (C50-2), dla którego zakres mierzalnych lepkości wynosi od 0,005 do 5000 Pa·s.

4.2.8. Aktywność powierzchniowa

Pomiary wartości napięcia powierzchniowego wykonano metodą kształtu kropli w temperaturze 25°C, stosując analizator kształtu kropli DSA100 firmy Krüss (Niemcy). Kąt zwilżania (θ) wyznaczono na podstawie kształtu kropli naniesionej na podłoże parafinowe.

4.3. Aktywność biologiczna

Badania mające na celu określenie aktywności fungistatycznej, herbicydowej, deterentnej oraz skuteczność syntezowanych związków jako adiuwanty wykonano we współpracy z Instytutem Ochrony Roślin – Państwowym Instytutem Badawczym w Poznaniu. Testy aktywności cieczy jonowych wobec mikroorganizmów przeprowadzono we współpracy z Zakładem Stosowania i Formulacji Pestycydów Instytutu Przemysłu Organicznego w Warszawie.

4.3.1. Działanie fungistatyczne

Próbkę związku rozpuszczonego w 4 mL metanolu dodano w stężeniach 10, 100 oraz 1000 ppm do sterylnego podłoża z odżywką (PDA – Potato Dextrose Agar, DifcoTM), podgrzanego do 50°C. Płynne podłoże zawierające badany związek wylano na płytki Petriego o średnicy 50 mm. Krążki badanych izolatów o średnicy 4 mm wyłożono na środek płytki. Układ kontrolny stanowiły płytki z podłożem zawierającym czysty metanol. Badane związki porównywano z preparatami handlowymi zawierającymi tebukonazol (Tebu 250 EW) lub propikonazol (Bumper 250 EC). Płytki inkubowano w temperaturze otoczenia, do momentu osiągnięcia przez kontrolę brzegu płytki. Następnie mierzono średnicę grzybni, odejmując wartość początkową (4 mm).

Dla każdego związku wykonano 4 powtórzenia doświadczenia. Zmierzone wartości poddano analizie statystycznej Student-Newman-Keuls, wyznaczając różnice pomiędzy kontrolą a układami badanymi. Aktywność związków testowano wobec grzybów z gatunków *Fusarium culmorum*, *Microdochium nivale*, *Botrytis cinerea* i *Sclerotina sclerotiorum* z kolekcji IOR-PIB w Poznaniu.

4.3.2. Właściwości herbicydowe

Ciecze jonowe rozpuszczono w układzie woda:etanol w stosunku objętościowym 1:1, w ilości odpowiadającej 170 g anionu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowego w przeliczeniu na 1 ha. Jako środki porównawcze zastosowano komercyjny herbicyd zawierający kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy stosowany w dawce 700 g w 1 L preparatu.

Nasiona wysiano do doniczek napełnionych glebą na głębokość równą 1 cm i umieszczono w szklarni w celu zapewnienia optymalnych warunków dla wzrostu roślin (temperatura $20\pm2^{\circ}$ C, wilgotność powietrza 60%). Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 4 rośliny w każdej doniczce. Zabieg wykonano w fazie 4 liści roślin BBCH 14 (BBCH, niem. *Biologische Bundessortenamt und Chemische Industrie*) za pomocą opryskiwacza kabinowego wyposażonego w rozpylacze TeeJet 110/02. Opryskiwacz przemieszczał się nad roślinami ze stałą prędkością 3,1 m/s. Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 40 cm, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 2 bar, a wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 L. Po wykonaniu zabiegu doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, w temperaturze $20\pm2^{\circ}$ C i wilgotności powietrza 60%. Czas oświetlania wynosił 16 godzin na dobę. Po upływie 2 tygodni, rośliny ścięto tuż nad glebą i określono ich masę z dokładnością do 0,01 g.

Badanie wykonano w 4 powtórzeniach w układzie całkowicie losowym. Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu do kontroli (rośliny nieopryskiwane).

4.3.3. Badania cieczy jonowych jako adiuwanty środków ochrony roślin

Nasiona rzepaku ozimego (*Brassica napus* L. var. napus) wysiano do doniczek napełnionych glebą na głębokość równą 1 cm i umieszczono w szklarni w celu zapewnienia optymalnych warunków dla wzrostu roślin (temperatura 20±2°C, wilgotność powietrza 60%, fotoperiod 16 godz./doba). Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 5 roślin w każdej doniczce.

Do sporządzenia cieczy użytkowej, zastosowano komercyjny herbicyd Chwastox Extra 300 SL zawierający 300 g MCPA w formie soli sodowo-potasowej w 1 L preparatu, w dawce odpowiadającej 400 g substancji czynnej na 1 ha. Zastosowana dawka herbicydu jest o ponad połowę niższa od zalecanej (dawka rekomendowana wynosi 900 g MCPA na 1 ha). Następnie do cieczy użytkowej dodano odpowiedni adiuwant w postaci cieczy jonowej, w ilości odpowiadającej odpowiednio 0,1 lub 0,2%.

Zabieg wykonano w fazie 4 liści (BBCH 14) za pomocą opryskiwacza kabinowego wyposażonego w rozpylacze TeeJet 110/02. Opryskiwacz przemieszczał się nad roślinami ze stałą prędkością 3,1 m/s. Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 40 cm, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 1,5 bar, a wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 L.

Po wykonaniu zabiegu doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, a po upływie 2 tygodni, rośliny ścięto tuż nad glebą i określono ich masę z dokładnością do 0,01 g. Badanie wykonano w 4 powtórzeniach w układzie całkowicie losowym. Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu do kontroli (rośliny nieopryskiwane). Skuteczność działania oceniano także wizualnie, używając skali od 1-100%, gdzie 0 oznacza brak działania, a 100% - całkowite zniszczenie roślin.

4.3.4. Aktywność wobec mikroorganizmów

Badanie aktywności przeciwdrobnoustrojowej wykonano metodą kolejnych rozcieńczeń, w celu wyznaczenia wartości minimalnych stężeń związków, przy których następowało zahamowanie wzrostu mikroorganizmów (MIC) oraz wystąpienie zjawiska biobójczego – MBC wyznaczonego dla bakterii oraz MFC określonego dla grzybów.

Szczepy bakterii wyhodowano na pożywce Mullera-Hintona w czasie 24 godzin, w przypadku grzybów na pożywce Sabourauda w czasie 48 godzin. Następnie przygotowano zawiesinę każdego z mikroorganizmów o stężeniu 106 cfu/mL, z której przygotowano kolejne stężenia pożywek niezbędnych do przeprowadzenia badania. Wzrost mikroorganizmów lub jego brak określono wizualnie, po inkubacji trwającej 24 godziny w temperaturze 37°C dla bakterii oraz 48 godzin w temperaturze 29°C, w przypadku grzybów. Najmniejsze stężenie, przy którym zaobserwowano brak wzrostu mikroorganizmów, oznaczono jako MIC.

W kolejnym etapie jednakową ilość każdej próbki dodano do pożywki agarowej z czynnikiem dezaktywującym składającym się w 0,3% z lecytyny, 3% polisorbinianu 80 oraz 0,1% L-cysteiny. Tak przygotowany układ inkubowano w czasie 24 godzin, w temperaturze 37°C (bakterie) lub przez 5 dni, w temperaturze 29°C (grzyby). Najmniejsze stężenie, w którym nie zauważono kolonii mikroorganizmów określono jako MBC lub MFC. Test wykonano wobec mikroorganizmów: *Micrococcus luteus* ATCC 9341, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Enterococcus faecium* ATCC 49474, *Moraxella catarrhalis* ATCC 25238, *Escherichia coli* NCTC 8196, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Serratia marcescens* ATCC 8100, *Proteus vulgaris* NCTC 4635, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442, *Candida albicans* ATCC 10231, *Rhodotorula rubra* (Demml 1889, Lodder 1934). Standardy szczepów dostarczone były z kolekcji kultur bakterii brytyjskich (*National Collection of Type Cultures –* NCTC w Londynie) i amerykańskich (*American Type Culture Collection –* ATCC). Szczep *Rhodotorula rubra* pozyskano ze zbiorów Zakładu Bakteriologii Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

4.3.5. Działanie deterentne

Badania wykonano w Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu, według procedury opisanej przez Nawrota.¹⁹⁷ Działanie deterentne zostało określone na podstawie pokarmu pobranego przez organizmy testowe. Wyznaczono wartości trzech wskaźników:

wskaźnik bezwzględny (A) obliczono na podstawie wzoru:

$$A = \frac{(CC - TT)}{(CC - TT)} * 100$$

w którym CC oznacza ilość pokarmu pobranego w układzie kontrolnym, a TT ilość pokarmu pobranego w układzie badawczym, w którym obecna była jedynie próbka testowa.

➤ wskaźnik względny (R) obliczono z zależności:

$$R = \frac{(C-T)}{(C+T)} * 100$$

gdzie C jest ilością pokarmu pobraną w układzie kontrolnym z możliwością wyboru, a T ilością pokarmu w układzie testowym, w którym owady miały wybór pomiędzy próbką odniesienia i próbką badaną.

wskaźnik sumaryczny (T), jako sumę wartości wskaźników bezwzględnego i względnego:

$$T = A + R$$

Działanie deterentne określono na podstawie ilości uzyskanych punktów, według skali przedstawionej w tabeli 2.

Współczynnik sumaryczny	Aktywność deterentna
200-151	Bardzo dobra
150-101	Dobra
100-51	Średnia
0-50	Słaba
-200-0	Brak aktywności (antraktant)

Tabela 2. Kryteria oceny aktywności deterentnej¹⁹⁷

Związki testowano wobec chrząszczy wołka zbożowego (*Sitophilus granarius*), chrząszczy i larw trojszyka ulca (*Tribolium confusum*) oraz larw skórka zbożowego (*Trogoderma granarium*). Związkiem odniesienia była azadirachtyna.¹⁹⁸

V. Omówienie wyników

5.1. Dwufunkcyjne ciecze jonowe

Czwartorzędowanie tebukonazolu i propikonazolu

Metodykę otrzymywania chlorków alkoksymetylotebukonazolu i alkoksymetylopropikonazolu opisano w punkcie 4.1.1. Reakcje czwartorzędowania przebiegały według schematu przedstawionego na rysunku 25.



Rys. 25. Synteza chlorków alkoksymetylotriazoliowych

Syntezy prowadzono w bezwodnym toluenie (rozpuszczalność wody w toluenie wynosi 0,05 g/100 g), Bezwodne warunki prowadzenia reakcji zapobiegły hydrolizie eterów chlorometyloalkilowych:

 $R^1OCH_2CI + H_2O \longrightarrow R^1OH + HCHO + HCI$

W przypadku hydrolizy eteru chlorometyloalkilowego, wyjściowy triazol uległby protonowaniu wydzielającym się chlorowodorem.

W reakcjach zastosowano etery chlorometyloalkilowe, zawierające w podstawniku alkilowym od 4 do 14 atomów węgla. Rezultaty syntezy nieopisanych wcześniej w literaturze związków przedstawiono w tabeli 3.

Związek	Triazol	\mathbb{R}^1	Wydajność [%]	T _t [°C]
1		C_4H_9	92	140-142
2		C ₅ H ₁₁	92	136-138
3		C ₆ H ₁₃	91	111-113
4	tebukonazol	$C_{7}H_{15}$	88	105-107
5		$C_{8}H_{17}$	80	98-100
6		C ₉ H ₁₉	79	-
7		$C_{11}H_{23}$	75	-
8		$C_{14}H_{29}$	76	-
9		C_4H_9	95	129-131
10		$C_{5}H_{11}$	93	136-138
11		$C_{6}H_{13}$	93	-
12	propikonazol	C ₇ H ₁₅	88	-
13		$C_{8}H_{17}$	86	-
14		$C_{9}H_{19}$	75	-
15		$C_{11}H_{23}$	72	-
16		$C_{14}H_{29}$	70	-

Synteza chlorków alkoksymetylotriazoliowych przebiegła wysokimi \mathbf{Z} wydajnościami od 95%. Długość łańcucha 70% do alkilowego czynnika czwartorzędującego miała wpływ na obniżanie wydajności reakcji, prawdopodobnie przez większą zawadę przestrzenną rozbudowanych podstawników alifatycznych.

Produkty czwartorzędowania tebukonazolu otrzymano w postaci ciał stałych o temperaturach topnienia od 98 do 142°C (1-5) lub w formie oleistych cieczy o wysokiej lepkości (6-8), które można zaliczyć do grupy cieczy jonowych. Widoczny jest spadek

temperatur topnienia wraz ze wzrostem długości podstawnika alkilowego (1-4). Dwie pochodne propikonazolu otrzymano jako ciała stałe, o zdefiniowanych temperaturach topnienia w przedziałach 129-131 (9) oraz 136-138°C (10).

Powstanie pożądanych struktur potwierdzono analizami widm magnetycznego rezonansu jądrowego, na podstawie zmian wartości przesunięć chemicznych grup metinowych pierścienia triazolowego, przedstawionych w tabeli 4.

		δ _A [ppm]	δ_{B} [ppm]
Związek	\mathbf{R}^{1}	N ا A H	B $A \oplus A$ $2^{C} OR^{1}$
Tebukonazol	-	8,04	8,54
1	C_4H_9	9,62	10,62
2	$C_{5}H_{11}$	9,53	10,63
3	C ₆ H ₁₃	9,56	10,59
4	C ₇ H ₁₅	9,67	10,68
5	C ₈ H ₁₇	9,42	10,56
6	C ₉ H ₁₉	9,58	10,64
7	$C_{11}H_{23}$	9,58	10,59
8	$C_{14}H_{29}$	9,60	10,68
Propikonazol	-	7,86	8,42
9	C_4H_9	8,16	8,87
10	C ₅ H ₁₁	8,15	8,85
11	C ₆ H ₁₃	8,16	8,85
12	C ₇ H ₁₅	8,18	8,86
13	C_8H_{17}	8,15	8,83
14	C ₉ H ₁₉	8,16	8,86
15	$C_{11}H_{23}$	8,15	8,83
16	$C_{14}H_{29}$	8,16	8,85

Tabela 4. Przesunięcia chemiczne pierścienia triazolowego w syntezowanych chlorkach

Obserwowano znaczące przesunięcia sygnałów grup metylenowych pierścienia triazolowego. Dla pochodnych tebukonazolu odnotowane różnice zawierały się w przedziałach 1,38-1,63 i 2,02-2,14 ppm, dla pochodnych propikonazolu odpowiednio 0,29-0,32 i 0,41-0,45 ppm.

Obecność podstawnika alkiloksymetylowego stwierdzono przez identyfikację sygnałów pochodzących od protonów grupy metylowej w przedziale 0,81-0,86 ppm, alifatycznych grup metylenowych w zakresie 1,22-1,32 ppm, protonów alifatycznych grupy metylenowej w pozycji β od 1,45 do 1,51 ppm oraz grupy w pozycji α do atomu tlenu w przedziale 3,35-3,44 ppm, a także metylenowego łącznika w zakresie od 3,56 do 3,60 ppm.

Modyfikacja struktury triazoli nie wpłynęła znacząco na wartości przesunięć, obserwowanych na widmach węglowego rezonansu jądrowego. Atomy grup metylenowych pierścienia triazolowego syntezowanych związków generowały sygnały w zakresach przesunięć chemicznych odpowiednio 143,5-143,7 i 144,0-144,3 ppm dla pochodnych tebukonazolu oraz 144,8-145,1 i 149,0-149,2 ppm dla czwartorzędowych chlorków propikonazolu. Są to wartości zbliżone do obserwowanych dla czystych fungicydów: przy wartościach 144,0 i 146,0 ppm dla tebukonazolu oraz 145,4 i 150,8 ppm dla propikonazolu. Pełne opisy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego oraz wyniki analizy elementarnej CHN przedstawiono w Aneksie.

Potwierdzeniem czystości syntezowanych związków były uzyskane wyniki analizy elementarnej. Zmierzony procentowy udział pierwiastków węgla, wodoru i azotu w identyfikowanym związku nie odbiegał od wartości obliczonych więcej niż ±0,4%.

Dla wszystkich syntezowanych chlorków określono rozpuszczalność w popularnych rozpuszczalnikach. Badanie wykonano w oparciu o metodykę opisaną w punkcie 4.2.3. Rozpuszczalniki uszeregowano według malejącej wartości indeksu polarności Snydera (woda – 9,0; metanol – 6,6; DMSO – 6,5; acetonitryl – 6,2; aceton – 5,1; octan etylu – 4,3; chloroform – 4,1; toluen – 2,3; heksan – 0,0). Wyniki zaprezentowano w tabeli 5.

7 wigzek	Rozpuszczalnik								
Związek –	Α	В	С	D	Ε	F	G	Н	Ι
1	_	+	+	_	_	_	_	_	_
2	_	+	+	_	_	_	_	_	_
3	_	+	+	-	-	-	_	_	-
4	_	+	+	-	-	-	_	_	-
5	_	+	+	-	-	-	_	_	-
6	_	+	+	-	-	-	_	_	-
7	_	+	+	-	-	-	_	_	-
8	_	+	+	_	_	_	_	_	_
9	_	+	+	_	±	_	+	_	_
10	_	+	+	_	±	_	+	_	_
11	_	+	+	_	±	_	+	_	_
12	_	+	+	_	±	_	+	_	_
13	_	+	±	-	±	-	+	_	_
14	_	+	±	-	±	-	+	-	-
15	_	+	±	-	±	-	+	_	_
16	_	+	±	_	±	_	+	_	_

Tabela 5. Rozpuszczalność syntezowanych chlorków alkoksymetylotriazoliowych

A-woda, B-metanol, C-DMSO, D-acetonitryl, E-aceton, F-octan etylu, G-chloroform, H-toluen, I-heksan

Chlorki alkoksymetylotebukonazolu (1-8) rozpuszczały się jedynie w metanolu i DMSO. Nie stwierdzono ich rozpuszczalności w pozostałych rozpuszczalnikach organicznych i wodzie. Alkoksymetylowe pochodne propikonazolu (9-16) rozpuszczały się w metanolu i chloroformie oraz ograniczenie w acetonie i DMSO. Rozpuszczalność pochodnych propikonazolu w tym rozpuszczalniku słabła wraz ze wzrostem długości podstawnika alkilowego.

Modyfikacja pierścienia triazolowego tebukonazolu i propikonazolu halogenkami alkilowymi może przyczynić się do obniżenia lub całkowitego zaniku działania fungistatycznego.¹⁹⁹ Aktywność fungicydów azoliowych, w tym triazoli, polega na zahamowaniu biosyntezy membran lipidowych przez zakłócenie biosyntezy ergosterolu. Odbywa się to przez przyłączenie do atomu żelaza hemu cytochromu P-450 pierścienia triazolowego w miejsce normalnie wiązanego atomu tlenu 14α-metylosterolu. Różnice w skuteczności poszczególnych fungicydów wynikają przede wszystkim z różnic w sile wytwarzanych w ten sposób wiązań żelazo-azot. Zmiana grupy metylenowej do czwartorzędowego atomu w pozycji β azotu atom tlenu W chlorkach alkoksymetylotriazoliowych może wpłynąć na zachowanie właściwości biologicznych powstałego związku. Z tego powodu została wyznaczona aktywność wybranych syntezowanych chlorków wobec patogenów grzybowych. Badanie przeprowadzono zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.3.1. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.

	S	tężenie [ppn	n]	Stężenie [ppm]		
Układ –	10	100	1000	10	100	1000
-	Wzro	st B. cinered	<i>i</i> [cm]	Wzrost	S. sclerotior	<i>um</i> [cm]
Kontrola	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
1	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0
2	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TEBU 250 EW	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Wzrost	t F. culmoru	<i>m</i> [cm]	Wzro	ost M. nivale	[cm]
Kontrola	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
1	0,3	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0
2	0,3	0,0	0,0	2,3	0,0	0,0
3	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0
TEBU 250 EW	0,2	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0

Tabela 6. Hamowanie rozwoju grzybni przez wybrane chlorki alkoksymetylo-tebukonazolu

Aktywność syntezowanych chlorków alkiloksymetylotebukonazolu, jak i komercyjnego preparatu TEBU 250 EW zawierającego tebukonazol, zależy od gatunku badanego patogenu. Najbardziej podatnym na badane związki był gatunek *Botrytis cinerea* – w żadnym układzie nie zaobserwowano wzrostu grzybni. Najbardziej odpornym na pochodne tebukonazolu był gatunek *Microdochium nivale*, dla którego zaobserwowano

wzrost grzybni przy stężeniu równym 10 ppm. Wyższe dawki całkowicie zahamowały rozwój grzybni. Spośród badanych związków najwyższą aktywnością odznaczał się chlorek heksyloksymetylotebukonazolu (**3**), osiągając wyniki na poziomie standardu wobec wszystkich badanych patogenów.

Wyniki uzyskane dla chlorków alkoksymetylopropikonazolu przedstawiono w tabeli 7.

	S	tężenie [ppr	n]	Stężenie [ppm]			
– Układ	10	100	1000	10	100	1000	
-	Wzro	st B. cinered	<i>a</i> [cm]	Wzrost ,	S. sclerotior	<i>um</i> [cm]	
Kontrola	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
12	1,4	0,0	0,0	4,6	0,0	0,0	
13	0,7	0,0	0,0	3,1	0,0	0,0	
Bumper 250 EC	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
	Wzrost	t F. culmoru	<i>um</i> [cm]	Wzro	st M. nivale	? [cm]	
Kontrola	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
12	2,4	0,0	0,0	2,4	0,0	0,0	
13	1,5	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	
Bumper 250 EC	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	

 Tabela 7. Działanie fungistatyczne wybranych pochodnych propikonazolu

Badane związki w największym stopniu zahamowały rozwój grzybni *Botrytis cinerea*, najniższą aktywność wykazały wobec patogenu z gatunku *Sclerotina sclerotiorum*. Różnice w działaniu widoczne są jedynie w niskim stężeniu 10 ppm. Wyższe dawki całkowicie zapobiegają wzrostowi organizmów. Najwyższą skuteczność hamowania rozwoju grzybni odnotowano dla chlorku butoksymetylopropikonazolu (**11**). Jako związek odniesienia zastosowano komercyjny preparat zawierający propikonazol, Bumper 250 EC.

W porównaniu do chlorków alkiloksymetylotebukonazolu, analogiczne pochodne propikonazolu charakteryzują się zdecydowanie niższą skutecznością działania.

Modyfikacja struktury triazolu wpływa na aktywność biologiczną. Czwartorzędowanie tebukonazolu eterami chlorometyloalkilowymi spowodowało niższą aktywność związków z krótkim podstawnikiem alkilowym (1). Wydłużenie łańcucha alifatycznego do 6 atomów węgla (3) pozwoliło na zachowanie skuteczności działania na poziomie standardu. W przypadku pochodnych propikonazolu zaobserwowaną odmienną zależność – wyższą aktywność odnotowano dla związku zawierającego najkrótszy podstawnik alkilowy (11).

Wprowadzenie anionu organicznego o właściwościach herbicydowych

Czwartorzędowe chlorki alkoksymetylotriazoliowe wykorzystano w syntezie dwufunkcyjnych cieczy jonowych. W pierwszym etapie w reakcji wymiany anionu otrzymano czwartorzędowe wodorotlenki, które w drugim etapie zobojętniono stechiometryczną ilością kwasu dikamba (3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego), zgodnie z opisem w punkcie 4.1.1. Przeprowadzone reakcje przedstawiono na rysunku 26.



Rys. 26. Synteza dwufunkcyjnych cieczy jonowych

Reakcje prowadzono w środowisku metanolu, co umożliwiło efektywne oddzielenie powstającej soli nieorganicznej w postaci krystalicznego osadu. Reakcje

przebiegły z wysokimi wydajnościami od 90% do 98%, w krótkim czasie, w warunkach otoczenia. Wyniki syntez przedstawiono w tabeli 8.

Związek	Triazol	\mathbf{R}^1	Wydajność [%]
17		$C_{5}H_{11}$	97
18		$C_{6}H_{13}$	98
19	Tebukonazol	$C_{7}H_{15}$	93
20		C_8H_{17}	92
21		$C_{11}H_{23}$	91
22		$C_{14}H_{29}$	90
23		$C_{5}H_{11}$	98
24		C ₆ H ₁₃	96
25	Propikonazol	$C_{7}H_{15}$	92
26		C_8H_{17}	91
27		$C_{11}H_{23}$	91
28		$C_{14}H_{29}$	90

 Tabela 8. Synteza dwufunkcyjnych cieczy jonowych

Wszystkie syntezowane związki w warunkach otoczenia były cieczami o zróżnicowanej lepkości, przez co można je zaliczyć do grupy cieczy jonowych. Struktury nowych cieczy jonowych potwierdzono analizą widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Pełny opis widm zamieszczono w Aneksie. Zaobserwowano obecność atomów wodoru anionu generujących sygnały w przedziale 3,84-3,90 w postaci singletów dla podstawnika metoksylowego oraz dubletów w zakresach 7,33-7,38 i 7,59-7,64 dla protonów pierścienia aromatycznego.

Rozpuszczalność syntezowanych związków w popularnych rozpuszczalnikach oznaczono według metodyki opisanej w punkcie 4.2.3. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 9.

7wi9zek	Rozpuszczalnik											
ZWIĄŻCK –	Α	В	С	D	Ε	F	G	Н	Ι			
17	_	+	+	_	_	_	+	_	_			
18	_	+	+	_	_	_	+	_	_			
19	_	+	+	_	_	_	+	_	_			
20	_	+	+	_	_	_	+	_	_			
21	_	+	+	_	_	_	+	_	_			
22	_	+	+	_	_	_	+	_	_			
23	_	+	+	_	±	_	+	_	_			
24	_	+	+	_	±	_	+	_	_			
25	_	+	+	_	±	_	+	_	_			
26	_	+	+	_	±	_	+	_	_			
27	_	+	+	_	±	_	+	_	_			
28	_	+	+	-	±	_	+	_	_			

Tabela 9. Rozpuszczalność dwufunkcyjnych cieczy jonowych

A-woda, B-metanol, C-DMSO, D-acetonitryl, E-aceton, F-octan etylu, G-chloroform, H-toluen, I-heksan

Wprowadzenie anionu o właściwościach herbicydowych do cząsteczki nie spowodowało istotnych zmian w rozpuszczalności w odniesieniu do wyjściowych chlorków. Otrzymane ciecze jonowe nie rozpuszczają się w wodzie, acetonitrylu, octanie etylu, toluenie i chloroformie. Częściową rozpuszczalność w acetonie wykazują związki z kationem alkoksymetylopropikonazolu (**23-28**).

Lepkość otrzymanych cieczy jonowych została wyznaczona sposobem opisanym w punkcie 4.2.7. Ciecze jonowe z krótkimi podstawnikami heksyloksymetylowymi (**18**, **24**) charakteryzują się najwyższą lepkością w 20° C. Wydłużenie łańcucha alkilowego przyczynia się do nagłego spadku lepkości – odpowiednio z 18,8 do 7,4 i 5,6 do 1,6 Pa·s. Zwiększanie liczby atomów węgla do 11 w ugrupowaniach alkoksymetylowych (**21**, **27**) powoduje dalsze, jednak mniej gwałtowne, zmniejszanie lepkości do wartości odpowiednio 1,7 i 0,9 Pa·s. Na rysunku 27 przedstawiono uzyskane wyniki.



Rys. 27. Lepkość wybranych dwufunkcyjnych cieczy jonowych

Gęstość syntezowanych cieczy jonowych określono według opisu zamieszczonego w punkcie 4.2.5. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 28.



Rys. 28. Gęstość wybranych dwufunkcyjnych cieczy jonowych

Ciecze jonowe z krótkimi łańcuchami alkilowymi charakteryzują się najwyższą gęstością w całym przebadanym zakresie temperatur. Wraz ze wzrostem temperatury gęstość maleje. Dwufunkcyjne ciecze jonowe z kationem alkoksymetylotebukonazolu (**18**, **19**, **21**) prezentowały gęstości w zakresie od 1,2105 (**18**) do 1,1333 g/mL (**21**), które malały liniowo wraz ze wzrostem temperatury.

Pochodne propikonazolu (24, 25, 27) odznaczały się nieco wyższymi gęstościami w całym przedziale temperatur od 1,2247 (24) do 1,1759 g/mL (27). Wyższa gęstość związków z krótkimi łańcuchami alkilowymi spowodowana jest lepszym, niż w przypadku długich podstawników, upakowaniem cząsteczek. Trend ten jest charakterystyczny dla szeregów homologicznych cieczy jonowych [16].

Wartości współczynnika załamania światła zmierzono zgodnie z opisem zamieszczonym w punkcie 4.2.6. Otrzymane zależności przedstawiono na rysunku 29.



Rys. 29. Zależność współczynnika refrakcji cieczy jonowych od temperatury

Dla pochodnych tebukonazolu, zaobserwowano spadek wartości w miarę wydłużania podstawnika, od 1,5444 dla cieczy z podstawnikiem heksyloksymetylowym (**18**) do 1,5189 dla pochodnej z łańcuchem undecyloksymetylowym (**21**) w temperaturze 20°C. W miarę wzrostu temperatury obserwowane wartości liniowo malały do odpowiednio 1,5221 i 1,4953, obserwowanych w temperaturze 80°C.

Spośród pochodnych propikonazolu najniższą wartość wyznaczono dla kationu z łańcuchem heptyloksymetylowym (25). Ciecze jonowe z podstawnikami heksyloksymetylowym (24) i undecyloksymetylowym (27) charakteryzowały się zbliżonymi wartościami, odpowiednio 1,5479 i 1,5397. W ich przypadku wartości współczynnika refrakcji malały liniowo do 1,5253 i 1,5177.

Badania działania otrzymanych cieczy jonowych jako fungicydów prowadzono zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.3.1. Hamowanie wzrostu grzybni przez syntezowane ciecze jonowe z kationem alkoksymetylotebukonazolu przedstawiono w tabeli 10.

	S	tężenie [ppr	n]	Stężenie [ppm]			
Układ	10	100	1000	10	100	1000	
-	Wzro	st B. cinered	<i>i</i> [cm]	Wzrost	S. sclerotior	<i>um</i> [cm]	
Kontrola	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	
17	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	
22	0,0	0,0	0,1	2,1	0,0	0,0	
TEBU 250 EW	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	
	Wzros	t F. culmoru	<i>m</i> [cm]	Wzro	ost M. nivale	? [cm]	
Kontrola	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	
17	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	
22	0,0	0,0	0,1	1,8	0,0	0,0	
TEBU 250 EW	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	

 Tabela 10. Hamowanie wzrostu grzybni przez ciecze jonowe 17 i 22

Wymiana anionu chlorkowego na herbicydowy nie spowodowała zmniejszenia aktywności fungistatycznej syntezowanych cieczy. W porównaniu do odpowiedniego chlorku (2) 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan pentyloksymetylotebukonazolu (17) zachował skuteczność na poziomie użytego standardu. Dodatkowo, ciecz jonowa z podstawnikiem o 14 atomach węgla (22), wykazuje równie skuteczne działanie wobec grzybów z gatunków *Botrytis cinerea* i *Fusarium culmorum*. Grzyby z gatunków

Sclerotina scleotiorum i Microdochium nivale wykazywały wyższą odporność zarówno na testowane ciecze jonowe, jak i preparat odniesienia.

Ciecze jonowe z kationem alkoksymetylopropikonazolu, niezależnie od długości wprowadzonego łańcucha alkilowego, całkowicie hamowały rozwój grzybni wszystkich testowanych gatunków grzybów. W porównaniu do wyjściowych chlorków nie zauważono osłabienia aktywności działania. Wyniki zebrano w tabeli 11.

	S	Stężenie [pp	m]	Stężenie [ppm]			
Układ	10	100	1000	10	100	1000	
	Wzro	ost B. cinere	ea [cm]	Wzrost	S. sclerotior	<i>um</i> [cm]	
Kontrola	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	
23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
28	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Bumper 250 EC	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	
	Wzros	t F. culmor	<i>um</i> [cm]	Wzro	ost M. nivale	? [cm]	
Kontrola	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	
23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
28	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	
Bumper 250 EC	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	

Tabela 11. Aktywność fungistatyczna dwufunkcyjnych cieczy 23 i 28

Syntezowane związki okazały się być skutecznymi fungicydami. Hamowały wzrost grzybni już w stężeniu 10 ppm, wykazując skuteczność wyższą od preparatu kontrolnego.

Aktywność herbicydową wyznaczono w teście szklarniowym, zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.3.2. W teście użyto cieczy jonowych z podstawnikami pentyloksymetylowymi (**17**, **23**) oraz tetradecyloksymetylowymi (**22**, **28**). Badane związki charakteryzowały się aktywnością wyższą od komercyjnego preparatu zawierającego kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy, DIC 700, który świeżą masę chabra bławatka obniżył o 37%, a gorczycy białej o 4%. Ciecze jonowe z kationem tebukonazolu (**17**, **22**) wykazały nieznacznie wyższą zdolność redukcji masy obu chwastów. Wydłużenie łańcucha

alkilowego z 5 (**17**) do 14 (**22**) atomów węgla spowodowało niewielki spadek redukcji, z 48% do 43% w masie chabra i z 23% do 19% w przypadku gorczycy.

Dla cieczy z kationem alkoksymetylopropikonazolu zaobserwowano odmienny trend – obecność podstawnika pentyloksymetylowego(**23**) skutkowała niższą redukcją masy chwastów, niż użycie cieczy jonowej z podstawnikiem alkilowym zawierającym 14 atomów węgla (**28**). Masa chabra zredukowana została o odpowiednio 48% i 56%, a gorczycy o 21% i 32%. Wyniki zaprezentowano na rysunku 30.



Rys. 30. Skuteczność wybranych cieczy jonowych wobec chabra bławatka i gorczycy białej

Rezultaty przedstawionych badań ukazują możliwość stosowania dwufunkcyjnych cieczy jonowych jako związków zapobiegających chorobom grzybowym roślin uprawnych, przy jednoczesnym skutecznym zwalczaniu chwastów. Prezentowane wyniki pokazują, że możliwa jest synteza dwufunkcyjnych cieczy jonowych o ściśle zadanych parametrach fizykochemicznych, z zachowaniem wysokiej aktywności biologicznej zarówno kationu, jak i anionu. Stosowanie dwufunkcyjnych cieczy jonowych w ochronie roślin może przyczynić się do wyeliminowania patogenów grzybowych i chwastów w czasie jednego zabiegu.

5.2. Dialkilodimetyloamoniowe ciecze jonowe z anionem karboksylanowym

Źródłami anionów były surowce pochodzenia naturalnego – kwas pelargonowy pozyskany z oliwki europejskiej (*Olea europaea*) oraz triglicerydy zawarte w olejach roślinnych – rzepakowym i kokosowym, a także syntetyczne triglicerydy – tristearynian i trioleinian glicerolu. Dobór olejów roślinnych i syntetycznych podyktowany był zróżnicowanym profilem zawartości kwasów tłuszczowych. W tabeli 12 przedstawiono udział procentowy kwasów tłuszczowych w użytych surowcach – tristearynianie (**TST**) i trioleiniania (**TOL**) glicerolu, olejach: rzepakowym (**RPS**) i kokosowym (**COCO**).

Surowiec	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2		
TST	_	_	_	_	_	100	_	_		
TOL	_	_	_	_	—	_	100	_		
RPS	_	—	_	_	4,7	2,3	60,5	32,4		
COCO	6,7	5,2	46,6	20,6	9,2	3,0	7,2	1,7		
C8:0 – kwas kaprylowy, C10:0 – kwas kaprynowy, C12:0 – kwas laurynowy, C14:0 – kwas mirystynowy, C16:0 – kwas palmitynowy, C18:0 – kwas stearynowy, C18:1 – kwas oleinowy, C18:2 – kwas linolowy;										

Tabela 12. Profil kwasów tłuszczowych w wykorzystanych surowcach

Określono podstawowe parametry zastosowanych tłuszczy, takie jak: liczba kwasowa, liczba zmydlania oraz liczba jodowa, które mają decydujący wpływ na charakterystykę fizykochemiczną i właściwości olejów. Wyniki przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Charakterystyka użytych triglicerydów

Surowiec	Liczba							
Surowice	kwasowa	zmydlania	jodowa					
TST	0,05	188,12	0,58					
TOL	0,08	190,87	119,24					
RPS	0,30	175,22	105,14					
COCO	0,27	249,86	8,12					

Oznaczone wartości liczby kwasowej oraz liczby zmydlania świadczą o wysokiej zawartości triglicerydów w stosowanych źródłach anionu i mieszczą się w granicach określonych wymogami wobec olejów spożywczych.²⁰⁰ Wartości liczbowe potwierdzają skład surowców określony w tabeli 12 – niska liczba jodowa tristearynianu glicerolu świadczy o śladowej obecności podstawników nienasyconych. Nieco wyższa wartość w przypadku oleju kokosowego jest zgodna z oczekiwaniami i wynika z typowego składu tego surowca. Liczby jodowe wyznaczone dla trioleinianu glicerolu i oleju rzepakowego świadczą o przewadze podstawników nienasyconych.

Czwartorzędowe pelargoniany dialkilodimetyloamoniowe otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.1.2.



Dialkilodimetyloamoniowe ciecze jonowe z anionem pochodzenia naturalnego otrzymano w reakcji hydrolizy triglicerydów olejów roślinnych:



W celu kontroli temperatury procesu i jej równomiernego rozkładu, reakcję prowadzono w środowisku rozpuszczalnika. Przy jego wyborze kierowano się parametrami takimi jak:

- niska cena,
- ograniczona toksyczność,
- zdolność do rozpuszczania substratów,
- > stabilność chemiczna w środowisku silnie alkalicznym,
- > niska temperatura wrzenia i wysoka prężność par,
- selektywność przebiegu reakcji.

Powyższe kryteria w najwyższym stopniu spełnił 2-propanol. W czasie badań ustalono, że najwyższą wydajność osiąga się prowadząc reakcję w temperaturze wrzenia układu. Miarą postępu reakcji była zmiana wartości pH mieszaniny reakcyjnej. Krzywą ilustrującą jej zmiany w czasie w środowisku 2-propanolu, na przykładzie hydrolizy tristearynianu glicerolu wodorotlenkiem didecylodimetyloamoniowym przedstawiono na rysunku 31.



Rys. 31. Zmiana pH mieszaniny reakcyjnej

Gwałtowny spadek pH następował w momencie wprowadzenia glicerydu do roztworu wodorotlenku dialkilodimetyloamoniowego. Następnie wartość pH stopniowo malała, do ustabilizowania na stałym poziomie po około 5 minutach.

Użyty 2-propanol o temperaturze wrzenia 82°C, miesza się nieograniczenie z metanolem i wodą, w podwyższonej temperaturze jest także mieszalny z triglicerydami. Tworzy z wodą azeotrop o temperaturze wrzenia 80°C i zawartości 12% wody, przez co łatwo daje się ją usunąć z mieszaniny poreakcyjnej w przypadku zastosowania wodnych roztworów wodorotlenków. Użycie 2-propanolu jako rozpuszczalnika zapewniło również wysoki stopień usunięcia ubocznego produktu, halogenku potasu, ze względu na niską rozpuszczalność soli nieorganicznych w tym rozpuszczalniku.²⁰¹

Dokonano syntezy szeregu czwartorzędowych soli amoniowych zawierających anion pochodzenia naturalnego. Reakcje zobojętniania i hydrolizy zaszły w krótkim czasie z wysokimi wydajnościami, powyżej 90%, co przedstawiono w tabeli 15.

Związek	\mathbf{R}^{1}	\mathbf{R}^2	Anion	Wydajność [%]
29			C9 ^b	92
30			TST	97
31	$C_{10}H_{21}$	$C_{10}H_{21}$	TOL	96
32			RPS	98
33			COCO	95
34		alkil ^a	C9 ^b	91
35			TST	95
36	CH ₂ Ph		TOL	95
37			RPS	96
38			COCO	98
39			C9 ^b	95
40			TST	95
41	CH ₃	$C_{16}H_{33}$	TOL	98
42			RPS	98
43			COCO	96

Tabela 15. Synteza czwartorzędowych soli amoniowych z anionem pochodzenia naturalnego

Spośród syntezowanych związków jedynie pelargonian heksadecylotrimetyloamoniowy (**39**) odznaczał się stałym stanem skupienia i temperaturą topnienia w zakresie 93-96°C. Pozostałe związki w warunkach otoczenia były cieczami o zróżnicowanej lepkości.

Pełne opisy widm protonowego ¹H i węglowego ¹³C magnetycznego rezonansu jądrowego zamieszczono w Aneksie. Protony łańcuchów alkilowych kationów i anionów obserwowano w zakresach 0,82-1,01 ppm dla grup metylowych i 1,23-1,38 ppm dla grup metylenowych. Grupy metylowe przyłączone do czwartorzędowego atomu azotu zidentyfikowano jako singlety pomiędzy 3,18 a 3,34 ppm. Protony grup metylenowych w pozycji α do atomu azotu generowały sygnały przy wartościach przesunięć od 3,25 do 3,46 ppm. Grupy metylenowe w pozycji β obserwowano w zakresie 1,59-1,78 ppm. Zidentyfikowano również sygnały pochodzące od protonów w anionie. Protony grupy

metylenowej, łączącej czwartorzędowy atom azotu z pierścieniem aromatycznym w pochodnych benzalkoniowych (**34-38**), zidentyfikowano jako sygnały w zakresie 4,86-4,94 ppm. Atomy wodoru, obecne w pierścieniu aromatycznym, generowały sygnały w zakresach od 7,43 do 7,58 oraz od 7,56 do 7,69 ppm. Grupy metylenowe w pozycji α do grupy karboksylowej obserwowano w zakresie 2,11-2,29 ppm. Protony grup w pozycji β obserwowano w przedziale 1,49-1,71 ppm. W przypadku anionów zawierających wiązania nienasycone (**TOL**, **RPS**), protony wiązania podwójnego generowały sygnały w zakresie od 5,32 do 5,46 ppm. Grupy metylenowe w pozycji α do wiązania wielokrotnego obserwowano w przedziale 2,00-2,12 ppm.

Analizę elementarną CHN wykonano dla związków zawierających zdefiniowane podstawniki alkilowe. Zmierzone zawartości pierwiastków nie różniły się od wartości teoretycznych o więcej niż $\pm 0,4\%$.

W tabeli 16 zestawiono zaobserwowane przemiany fazowe oraz stabilność termiczną syntezowanych związków. Oznaczenie wykonano zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 4.2.4.

	$T_g^{\ a}$		T_c^{b}			T_m^{c}		Tonset5 ^d	Tonset50 ^e
Związek		1	2	3	1	2	3		
					[°C]				
29	-	18	-	-	33	-	-	180	260
30	-	4	74	-	-1	79	-	198	290
31	-	-14	-	-	-7	-	-	210	288
32	-	-5	-	-	-1	-	-	200	258
33	-	-11	29	33	-21	11	36	195	270
34	-	-12	-	-	-6	-	-	175	243
35	-	-0	33	78	1	35	81	180	265
36	-	-19	49	-	16	52	-	190	282
37	-47	-38	1	34	-34	3	28	183	260
38	-	11	51	-	26	56	-	180	250

Tabela 16. Stabilność termiczna i przemiany fazowe syntezowanych związków

39	20	93	-	-	96	-	-	193	231
40	-	11	40	-	35	78	-	210	280
41	-27	24	-	-	38	-	-	205	275
42	-16	6	55	-	22	71	-	212	270
43	-	56	-	-	77	-	-	198	268
Temperatura: ^a – zeszklenia, ^b – krystalizacji, ^c – topnienia, ^d – rozkładu 5% próbki, ^e – rozkładu 50% próbki									

Tabela 16. Cd.

Na podstawie uzyskanych danych wszystkie syntezowane związki można zakwalifikować do grupy cieczy jonowych. W przypadku cieczy z kationem didecylodimetyloamoniowym (29-33) nie zaobserwowano zjawiska zeszklenia. W czasie badania, wobec związków zawierających nasycone podstawniki o zróżnicowanej długości, wyznaczono więcej niż jedną wartość krystalizacji i zeszklenia. Obserwacji takich nie poczyniono dla cieczy jonowych posiadających anion z krótkim podstawnikiem (29) oraz aniony z wiązaniami wielokrotnymi (31,32).

Odmienne zależności zaobserwowano wobec pochodnych benzalkoniowych (**34**-**38**). Temperaturę zeszklenia na poziomie -47°C wyznaczono jedynie dla cieczy z anionem oleju rzepakowego (**37**). Dla pelargonianu benzalkoniowego odnotowano temperatury krystalizacji i zeszklenia, odpowiednio -12 i -6°C. Pozostałe związki charakteryzowały się trzema etapami krystalizacji i topnienia. Niższe temperatury przemian zaobserwowano dla związków, których anion zawierał podstawniki kwasu oleinowego (**36,37**).

Wpływ kationu na wartości mierzonych parametrów widoczny jest na przykładzie cieczy z kationem heksadecylotrimetyloamoniowym (**39-43**). Obecność pojedynczego, zdefiniowanego podstawnika alifatycznego doprowadziła do większej podatności związków na zeszklenie, które zaobserwowano dla pelargonianu (**39**), oleinianu (**41**) oraz mieszaniny anionów oleju rzepakowego (**42**) przy wartościach odpowiednio 20, -27, - 16°C. Temperatury krystalizacji i topnienia wyznaczono w zakresie 93-96°C dla pelargonianu heksadecylotrimetyloamoniowego (**39**), 24-38°C dla związku z anionem oleinowym oraz 56-77°C dla pochodnej oleju kokosowego. Pozostałe ciecze prezentowały kilka przemian fazowych w szerokich zakresach temperatur.

Obserwowane wielkokrotne przemiany fazowe, w przypadku cieczy jonowych z anionem pochodzącym z triglicerydów, pokrywają się z obserwacjami poczynionymi wobec olejów roślinnych opisanymi w literaturze.²⁰² Są one związane z obecnością wielu

podstawników kwasów tłuszczowych o zróżnicowanej strukturze. Powodują one, że układy o wyższych temperaturach przemian fazowych mogą rozpuszczać się w pochodnych charakteryzujących się niższymi temperaturami, co sprawia, że w praktyce obserwuje się wiele stopni krystalizacji i zeszklenia.

Syntezowane ciecze jonowe okazały się stabilne termicznie. Najszybciej rozkładały się próbki z kationem benzalkoniowym (**34-38**), ich degradacja następowała w zakresie od 175 (**34**) do 190°C (**36**). Jest to spowodowane obecnością pierścienia aromatycznego, który ulega degradacji w pierwszej kolejności. Najbardziej stabilne termicznie były ciecze jonowe z kationem heksadecylotrimetyloamoniowym (**39-43**), których rozpad nastąpił w przedziale 193-212°C. Wprowadzenie do kationu cieczy jonowej drugiego podstawnika alkilowego przyczynia się do obniżenia jego stabilności termicznej. Związki z kationem didecylodimetyloamoniowym (**29-33**) rozkładały się w temperaturach od 180 (**29**) do 210°C (**31**). Obecność anionów mieszaniny kwasów tłuszczowych w pochodnych oleju rzepakowego (**32,37,42**) skutkowała rozkładem w nieco niższych temperaturach, niż w przypadku zdefiniowanych podstawników nienasyconych (**TST,TOL**).

Znaczący wpływ na stabilność termiczną ma struktura anionu. Najniższymi temperaturami rozkładu 5% próbki charakteryzują się ciecze jonowe z anionem pelargonianowym (**29,34,39**). Wydłużenie łańcucha alkilowego powoduje zwiększenie stabilności termicznej cieczy.

Rozpuszczalność syntezowanych cieczy jonowych określono zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.3. Wyniki zestawiono w tabeli 17.

Związek	Rozpuszczalnik									
	Α	В	С	D	Ε	F	G	Н	Ι	
29	±	+	_	_	_	_	±	±	_	
30	_	±	_	_	_	_	±	±	_	
31	_	+	_	_	_	_	+	±	_	
32	_	+	_	_	_	±	+	+	±	
33	—	+	_	-	_	_	±	±	±	

Tabela 17. Rozpuszczalność cieczy jonowych 29 – 43

34	±	+	+	±	±	±	+	±	_
35	_	+	_	_	_	_	+	±	_
36	-	+	_	_	_	-	+	+	_
37	_	+	±	_	_	±	+	+	±
38	_	+	±	_	_	±	+	±	±
39	+	+	+	±	±	±	+	±	_
40	_	+	±	_	_	_	+	±	_
41	_	+	+	_	±	_	+	+	_
42	_	+	+	_	±	_	+	+	_
43	_	+	±	_	_	_	+	±	_

Tabela 17. Cd.

A-woda, B-metanol, C-DMSO, D-acetonitryl, E-aceton, F-octan etylu, G-chloroform, H-toluen, I-heksan

Rozpuszczalność syntezowanych soli w badanych rozpuszczalnikach silnie zależy od struktur cieczy jonowych. Sole zawierające anion pelargonianowy o względnie niewielkich rozmiarach wykazują rozpuszczalność w wodzie (**29,34,39**). Związki otrzymane z oleju kokosowego nie rozpuszczały się w tym układzie. Obecność długich podstawników alkilowych, zarówno w kationie, jak i anionie, powoduje ograniczenie rozpuszczalności w wodzie, przyczyniając się jednocześnie do rozpuszczalności w niepolarnych rozpuszczalnikach, takich jak toluen i heksan, mimo jonowego charakteru cząsteczek.

Znana wysoka aktywność powierzchniowa czwartorzędowych halogenków amoniowych była podstawą do zbadania jej dla syntezowanych cieczy jonowych. Test przeprowadzono jedynie dla pelargonianów, których rozpuszczalność w wodzie była najwyższa i wystarczająca do przeprowadzenia badania. Jako odniesienie wykorzystano wyjściowe chlorki dialkilodimetyloamoniowe. Wyniki przedstawiono w tabeli 18.
Zwiazek	CMC	<i>РСМС</i>	pC ₂₀	CA					
Związek	[mmol L ⁻¹]	[mN m ⁻¹]	-	[°]					
29	0,245	21,86	4,96	10,6					
DDA ^a	1,698	26,26	4,28	72,7					
34	0,513	26,63	4,18	34,5					
BA ^b	3,388	36,37	3,26	72,6					
39	0,246	28,01	4,08	44,8					
CET ^c	1,420	36,30	3,37	71,6					
a – chlorek didecylodimetyloamoniowy, b – chlorek benzalkoniowy, c – chlorek neksadecylotrimetyloamoniowy									

Tabela 18. Aktywność powierzchniowa chlorków i pelargonianów dialkilodimetyloamoniowych

Wymiana anionu chlorkowego na pelargonianowy spowodowała gwałtowny spadek wartości krytycznego stężenia micelarnego (CMC). Najbardziej widoczny jest on dla kationu benzalkoniowego - różnica w stosunku do wyjściowego chlorku wyniosła 2,875 mmol/L. Najniższą wartość CMC odnotowano dla pelargonianu didecylodimetyloamoniowego - 0,245 mmol/L. Jako związek o najniższym napięciu powierzchniowym wyraźnie wyróżnia się pelargonian didecylodimetyloamoniowy, co wyjaśnić można obecnością w kationie dwóch długich podstawników alkilowych. Najwyższe CMC, 0,513 mmol/L, charakteryzuje pelargonian benzalkoniowy (34). Wartości napięcia powierzchniowego zmieniają się w zakresie – od 21,86 mN/m (29), przez 26,63 mN/m (34) do 28,01 mN/m (39).

Równie widoczne zmiany zaobserwowano dla wartości kątów zwilżania. Kąty zwilżania w zakresie 0-90° oznaczają dobrą zwilżalność, wartości powyżej 90° oznaczają słabą zwilżalność badanej substancji. Wartość kąta zwilżania 180° świadczy o całkowitym braku zwilżania podłoża. Na rysunku 32 przedstawiono kształty kropel roztworów wodnych cieczy jonowych na powierzchni parafinowej.



Rys. 32. Kształty kropel pelargonianów i ich prekursorów na podłożu parafinowym: a) **29**, b) **34**, c) **39**

W porównaniu do prekursorów, badane ciecze jonowe charakteryzowały się zdecydowanie niższymi wartościami kątów zwilżania. Najlepszymi właściwościami zwilżającymi charakteryzował się pelargonian didecylodimetyloamoniowy (**29**), dla którego zmierzona wartość kąta wyniosła 10,6°.

Zmierzone według metodyki opisanej w punkcie 4.2.5. wartości gęstości wybranych cieczy jonowych w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 33.



Rys. 33. Gęstość wybranych cieczy jonowych z anionem pochodzenia naturalnego w funkcji temperatury

Ze względu na wysoką lepkość syntezowanych cieczy wyznaczanie zależności gęstości od zmiany temperatury było możliwe jedynie dla jednej pochodnej z kationem didecylodimetyloamoniowym (**33**) oraz trzech cieczy z kationem benzalkoniowym (**36**-**38**), w zakresie od 40 do 80°C. Zależność przyjmuje charakter liniowy w całym zakresie temperatur. Struktura anionu nie ma znaczącego wpływu na gęstość, decydująca jest natomiast struktura kationu. Ciecz didecylodimetyloamoniowa z anionem oleju kokosowego (**33**) przyjmuje dużo niższe wartości gęstości od odpowiedniej pochodnej benzalkoniowej (**38**) w temperaturze 40°C, odpowiednio 0,8770 i 0,9155 g/mL. Różnica ta pozostaje stała wraz ze wzrostem temperatury – w 80°C gęstości cieczy wynoszą 0,8504 i 0,8890 g/mL.

Współczynnik refrakcji syntezowanych cieczy jonowych oznaczono według metody opisanej w punkcie 4.2.6. Zmiany jego wartości w zależności od temperatury pokazano na rysunku 34.



Rys. 34. Zależność współczynnika refrakcji od temperatury

Wartość współczynnika refrakcji syntezowanych związków malała liniowo wraz ze wzrostem temperatury. Największe różnice zaobserwowano na przykładzie cieczy didecylodimetyloamoniowych, dla których w temperaturze 40°C wartości odnotowano na poziomie kolejno: 1,4665 (**32**), 1,4594 (**29**), 1,4511 (**33**) oraz 1,4508 (**31**). Zarówno długość podstawnika alkilowego, jak i stopień jego nasycenia, nie wpływa na wartość badanego parametru. Znacznie mniejsze zróżnicowanie wartości zaobserwowano dla cieczy benzalkoniowych. Najwyższym współczynnikiem refrakcji odznaczała się ciecz jonowa, będąca pochodną oleju rzepakowego – 1,4805 (**37**). Nieco niższe, zbliżone wartości, odnotowano dla związków z anionami oleinowym, 1,4769 (**36**) i oleju kokosowego, 1,4761 (**38**). Uzyskane wyniki potwierdzają brak decydującego wpływu struktury na obserwowane wartości. Przeprowadzenie badania w przypadku kationu heksadecylotrimetyloamoniowego było możliwe jedynie dla pochodnej z anionem oleinowym (**41**). Odznacza się ona wartością współczynnika refrakcji równą 1,4620, pośrednią wobec odpowiedniej cieczy didecylodimetyloamoniowej i benzalkoniowej.

Aktywność deterentną określono wobec powszechnie występujących w Polsce szkodników magazynowych – chrząszczy wołka zbożowego (*Sitophilus granarius*), chrząszczy i larw trojszyka ulca (*Tribolium confusum*) oraz larw skórka zbożowego (*Trogoderma granarium*). Test przeprowadzono według metody opisanej w punkcie 4.3.5., wykorzystując różnice w ilości spożytego przez owady pokarmu w stosunku do kontrolnej

próbki pokarmu. Wartości liczbowe współczynników A i R zestawiono w Aneksie. Wyniki uzyskane dla osobników dorosłych przedstawiono na rysunku 35.





Rys. 35. Aktywność deterentna cieczy jonowych wobec chrząszczy: a) wołka zbożowego, b) trojszyka ulca

Na wykresach kolorem niebieskim oznaczono wartości wyznaczone dla azadirachtyny. Większość spośród syntezowanych cieczy jonowych może być określona

jako dobre lub bardzo dobre deterenty pokarmowe. Testowane gatunki owadów różnią się podatnością na działanie związków - wyższe wartości bezwzględnego i względnego współczynnika deterentności T zaobserwowano dla chrząszczy wołka zbożowego, które najbardziej wrażliwe cieczy były na działanie jonowych Z kationem didecylodimetyloamoniowym (29-33, T odpowiednio: 200,0; 162,3; 180,3; 188,8; 198,1) w obu układach doświadczalnych, z pelargonianem didecylodimetyloamoniowym jako najbardziej skutecznym, dla którego współczynnik T przybrał wartość 200, co stanowi najwyższy osiągalny wynik. Owady całkowicie zaprzestały pobierania pokarmu gdy jego jedynym źródłem był krążek pokryty badaną cieczą jonową. Jedynie związki 29 i 33 całkowicie hamowały pobieranie pokarmu, zarówno w teście z wyborem, jak i bez obserwowano wyboru. Najniższą aktywność dla związków Ζ kationem heksadecylotrimetyloamoniowym (**39-43**, *T* odpowiednio: 119,1; 103,1; 102,5; 113,4; 110,5). Krążki pokryte tymi związkami były niemal całkowicie konsumowane przez owady gdy były jedynym dostępnym pokarmem w teście aktywności bezwzględnej. Zaobserwowano wpływ budowy anionu na osiągane wartości współczynników deterentności. Wśród związków z kationami o alifatycznych podstawnikach (29-33, 39-43) najwyższą efektywnością odznaczały się związki z krótkimi, nasyconymi podstawnikami alkilowymi kwasu pelargonowego (29, 39) i oleju kokosowego (33, 43). Najniższą skutecznością charakteryzowały się ciecze jonowe ze zdefiniowanym anionem stearynianowym (30, 31) i oleinianowym (40, 41). Wprowadzenie do cząsteczki cieczy jonowej anionu pochodzenia naturalnego sprzyjało większej aktywności deterentnej badanych związków. Podobnych obserwacji zależności struktury związku i ich aktywności dokonano dla benzalkoniowych cieczy jonowych (34-38, T odpowiednio 141,5; 135,1; 109,1; 167,9; 145,3). Wykazują one skuteczność działania na średnim poziomie. Obecność pierścienia aromatycznego nie wpływa znacząco na właściwości antyfidantne badanych związków.

Osobniki dorosłe trojszyka ulca odznaczały się dużo większą odpornością na testowane ciecze jonowe, o czym świadczą niskie wartości całkowitego współczynnika aktywności deterentnej w teście bez wyboru. Owady w obliczu śmierci głodowej konsumowały krążki nasączone roztworami badanych cieczy jonowych. Najbardziej efektywnym działaniem odznaczały się związki z anionem pelargonianowym (**29**, T=183,3; **34**, T=180,9; **39**, T=153,1). Zauważono wpływ struktury kationu na wyznaczone

parametry. Najwyższą aktywność wykazały pochodne benzalkoniowe (**34-38**, *T* odpowiednio: 180,9; 78,2; 147,9; 132,4; 118,2).

Wyniki uzyskane wobec larw trojszyka ulca i skórka zbożowego, przedstawiono na rysunku 36.





Rys. 36. Działanie deterentne cieczy jonowych wobec larw: a) trojszyka ulca, b) skórka zbożowego

Aktywność badanych cieczy jonowych wobec larw szkodników magazynowych zdecydowanie przewyższa rezultaty uzyskane wobec osobników dorosłych. Wszystkie syntezowane ciecze jonowe ograniczały spożycie pokarmu w wariancie bez wyboru (*A*) oraz z dostępnym niepokrytym badanymi związkami pokarmem (*R*). Uzyskane wyniki klasyfikują syntezowane związki jako deterenty o właściwościach porównywalnych lub nieznacznie słabszych od azadirachtyny. W obrębie tego samego gatunku, larwy trojszyka ulca wykazują znacznie niższą od chrząszczy odporność na badane ciecze jonowe. Może mieć to związek z preferowaniem pokarmu bardziej wartościowego – w okresie larwalnym owady zaopatrują się w zapasy energii, które następnie spożytkowane są na przeistoczenie się w postać dorosłą. Dodatkowym aspektem jest ilość pokarmu pobierana przez larwy, która nawet dwukrotnie przewyższa ilość konsumowaną przez osobniki dorosłe.²⁰³ Najskuteczniejszymi deterentami ponownie okazały się być ciecze z kationem didecylodimetyloamoniowym (**29-33**), z pelargonianem (**29**) jako najbardziej efektywnym – wartości współczynnika *T* wyniosły odpowiednio 198,0 i 198,1.

Aktywność powierzchniowa cieczy jonowych z anionem pelargonianowym (**29,34,39**) oraz ich wysoka skuteczność działania jako antyfidanty, spowodowały próbę ustalenia zależności między tymi parametrami. Na rysunku 37 przedstawiono zależność pomiędzy aktywnością powierzchniową a aktywnością deterentną.



Rys. 37. Zależność pomiędzy aktywnością powierzchniową a deterentną pelargonianów29, 34, 39

Krzywe prezentowane na wykresie wskazują na silną zależność właściwości deterentnych (T) od aktywności powierzchniowej (pC₂₀) badanych związków. Najwyższa aktywność powierzchniowa pelargonianu didecylodimetyloamoniowego odpowiada najbardziej korzystnej charakterystyce deterentnej.

Aktywność syntezowanych cieczy jonowych wobec bakterii i grzybów określono przez wyznaczenie minimalnych stężeń hamującego wzrost (MIC) oraz biobójczego (MBC, MFC) według opisu w punkcie 4.3.4. Wyniki badania cieczy didecylodimetyloamoniowych przedstawiono w tabeli 19.

Szczep		29	30	31	32	33	$\mathbf{DDA}^{\mathrm{b}}$
Micrococcus	MIC	0,1	<0,1	0,1	1,0	0,1	0,1
luteus	MBC	0,1	<0,1	0,1	2,0	2,0	0,1
Staphylococcus	MIC	0,1	<0,1	1,0	2,0	0,5	0,1
aureus	MBC	1,0	0,2	1,0	2,0	1,0	0,2
Staphylococcus	MIC	0,1	<0,1	0,1	1,0	0,2	0,1
epidermidis	MBC	0,2	1,0	1,0	4,0	4,0	0,2
Enterococcus	MIC	0,2	2,0	1,0	8,0	1,0	0,1
faecium	MBC	0,2	4,0	4,0	8,0	4,0	0,2
Moraxella	MIC	0,1	0,1	1,0	2,0	0,2	0,1
catarrhalis	MBC	1,0	0,2	1,0	4,0	1,0	0,2
Escherichia	MIC	0,1	8,0	0,5	1,0	8,0	0,1
coli	MBC	0,1	62,0	0,5	2,0	62,0	0,2
Bacillus	MIC	16,0	0,1	0,5	2,0	0,5	1,0
subtilis	MBC	16,0	0,2	2,0	4,0	1,0	2,0
Serratia	MIC	0,1	>500	31,0	1,0	>500	0,1
marcescens	MBC	0,1	>500	>500	4,0	>500	0,5
Proteus	MIC	4,0	62,0	125,0	31,0	31,0	4,0
vulgaris	MBC	16,0	62,0	500,0	125,0	62,0	8,0
Pseudomonas	MIC	4,0	125,0	250,0	125,0	250,0	16,0
aeruginosa	MBC	4,0	>500	500,0	125,0	500,0	31,0
Candida	MIC	0,1	31,0	31,0	4,0	8,0	4,0
albicans	MFC	0,1	62,0	31,0	4,0	16,0	4,0
Rhodotorula	MIC	0,1	62,0	8,0	4,0	31,0	4,0
rubra	MFC	1,0	62,0	31,0	8,0	31,0	4,0
^a - w ppm, ^b - chlorel	k didecylod	limetyloa	moniow	y			

Tabela 19. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa^a cieczy jonowych 29-33

Testy przeprowadzono wobec gram-dodatnich gronkowców, gram-ujemnych pałeczek oraz dwóch gatunków grzybów. Jako związki odniesienia posłużyły wyjściowe chlorki. Wyniki zaprezentowane w tabeli 19 pokazują, że skuteczność mikrobobójcza syntezowanych cieczy jonowych silnie zależy od gatunku mikroorganizmu. W porównaniu do wyjściowego chlorku didecylodimetyloamoniowego, syntezowane związki wykazały porównywalną skuteczność wobec gronkowców. Wprowadzenie anionu pochodzenia naturalnego nie przyczyniło się do znaczących zmian wartości parametrów MIC i MBC. W przypadku bakterii z grupy pałeczek zauważono znaczący wpływ struktury związków na wyniki badania. Dla zdecydowanej większości organizmów najmniejsze różnice w aktywności zaobserwowano dla cieczy z anionem pelargonianowym (29). Wobec szczepu S. marcenscens wprowadzenie do struktury związku długiego podstawnika nasyconego, lub mieszaniny je zawierającej, spowodowało wzrost stężeń MIC i MBC powyżej 500 ppm. Podobną zależność zaobserwowano dla szczepu P. vulgaris, jednak w tym przypadku obniżenie aktywności stwierdzono dla związków zawierających podstawnik lub ich mieszaninę, w których występuje wiązanie wielokrotne. Szczep P. aeruginosa okazał się być najbardziej odpornym na działanie testowanych cieczy jonowych. Wymiana anionu chlorkowego przyczyniła się do nieznacznego obniżenia aktywności wobec dwóch badanych gatunków grzybów. Najwyższą aktywnością odznaczały się ciecze z anionami pelargonianowym (29) i oleju rzepakowego (32). Najwyższe obniżenie skuteczności działania wywołało wprowadzenie anionów: stearynowego (30), oleinowego (31) i oleju kokosowego (33).

Wyniki badań przeprowadzonych na cieczach z kationami benzalkoniowym i heksadecylotrimetyloamoniowym, zaprezentowano w tabeli 20. Znikoma rozpuszczalność cieczy **42** i **43** w wodzie uniemożliwiła wykonanie testu.

-				•	-		•				
Szczep		34	35	36	37	38	BA ^b	39	40	41	CET ^c
Micrococcus	MIC	0,2	2,0	0,5	0,1	2,0	0,1	0,2	0,1	2,0	0,5
luteus	MBC	0,5	2,0	1,0	0,1	4,0	0,1	0,5	4,0	16,0	1,0
Staphylococcus	MIC	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	0,2	0,5	2,0	2,0	1,0
aureus	MBC	1,0	4,0	4,0	4,0	4,0	2,0	2,0	2,0	8,0	1,0
Staphylococcus	MIC	2,0	2,0	0,5	4,0	2,0	2,0	0,2	2,0	8,0	0,5
epidermidis	MBC	2,0	4,0	2,0	4,0	4,0	2,0	0,5	4,0	31,0	2,0

Tabela 20. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa^a cieczy jonowych z kationami benzalkoniowym (**34-38**) i heksadecylotrimetyloamoniowym (**39-41**)

Szczep		34	35	36	37	38	\mathbf{BA}^{b}	39	40	41	CET ^c
Enterococcus	MIC	2,0	4,0	4,0	4,0	2,0	1,0	4,0	4,0	8,0	1,0
faecium	MBC	2,0	16,0	16,0	16,0	8,0	1,0	8,0	31,0	8,0	2,0
Moraxella	MIC	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	1,0	0,1	0,5	4,0	1,0
catarrhalis	MBC	4,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	0,5	1,0	4,0	1,0
Escherichia	MIC	0,5	2,0	0,5	2,0	2,0	1,0	0,5	1,0	4,0	0,5
coli	MBC	2,0	2,0	4,0	2,0	4,0	2,0	1,0	1,0	16,0	4,0
Bacillus	MIC	31,0	2,0	1,0	2,0	2,0	1,0	62,0	2,0	31,0	1,0
subtilis	MBC	62,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	62,0	4,0	31,0	2,0
Serratia	MIC	0,5	62,0	>500	4,0	62,0	2,0	0,2	>500	>500	31,0
marcescens	MBC	0,5	500,0	>500	8,0	500,0	4,0	0,2	>500	>500	62,0
Proteus	MIC	2,0	500,0	>500	125,0	500,0	8,0	8,0	>500	>500	31,0
vulgaris	MBC	8,0	500,0	>500	250,0	>500	16,0	8,0	>500	>500	62,0
Pseudomonas	MIC	2,0	250,0	>500	500,0	250,0	31,0	31,0	>500	>500	125,0
aeruginosa	MBC	8,0	500,0	>500	>500	250,0	125,0	31,0	>500	>500	>500
Candida	MIC	0,2	16,0	16,0	8,0	8,0	2,0	0,2	4,0	4,0	1,0
albicans	MFC	0,5	500,0	62,0	16,0	31,0	4,0	0,5	16,0	31,0	1,0
Rhodotorula	MIC	1,0	31,0	8,0	4,0	31,0	2,0	0,5	4,0	2,0	0,5
rubra	MFC	1,0	125,0	31,0	4,0	125,0	2,0	2,0	31,0	16,0	0,5

Tabela 20. Cd.

W przypadku pozostałych zaobserwowano analogiczne zależności. Wobec gronkowców otrzymane ciecze jonowe prezentowały aktywność porównywalną lub nieznacznie niższą od wyjściowych chlorków. W przeciwieństwie do cieczy didecylodimetyloamoniowych, pochodne benzalkoniowe i heksadecylotrimetyloamoniowe są bardziej aktywne od prekursorów wobec badanych pałeczek. Jedynym gatunkiem wykazującym odstępstwo od tej zależności były pałeczki z gatunku *B. subtilis*, wobec których syntezowane pelargoniany (**34,39**) charakteryzowały się najwyższymi stężeniami MIC i MBC.

Ciecze jonowe z anionem pelargonianowym prezentowały również najwyższą skuteczność w stosunku do obu testowanych gatunków grzybów, wobec których ciecze benzalkoniowe przewyższały wyjściowy chlorek.

Ze względu na wysoką aktywność deterentną syntezowanych cieczy jonowych oraz zbadane działanie wobec mikroorganizmów, we współpracy z grupą dr. hab. inż. Chrzanowskiego przeprowadzono badanie podatności na biodegradację przez glebowe konsorcja bakteryjne.

Najbardziej podatnymi na biodegradację związkami, niezależnie od struktury wprowadzonego do cząsteczki anionu, były ciecze jonowe zawierające pojedynczy podstawnik alkilowy (**40-43**). Spośród nich najtrudniej biodegradowalne okazały się ciecze z mieszaniną krótkich, nasyconych anionów oleju kokosowego (**43**). Najbardziej odpornymi na działanie mikroorganizmów cieczami jonowymi były pochodne didecylodimetyloamoniowe (**30-33**). Związki z anionami nasyconymi wykazywały najniższe wartości biodegradacji po 28 dniach oraz najdłuższym odstępem czasu w degradacji próbki od 10% do 60%. Odpowiedni dobór kationu zapewnia krótki czas przemian cieczy jonowych w środowisku i zmniejszenie ich uciążliwości dla otoczenia. Zastosowanie naturalnych źródeł anionów zawierających głównie długołańcuchowe nienasycone podstawniki sprzyja otrzymaniu cieczy jonowych łatwo biodegradowalnych.

Przeprowadzone badania dowodzą, że wprowadzenie anionu pochodzenia naturalnego do cząsteczki cieczy jonowej pozwala na uzyskanie produktów o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, takich jak: stan skupienia, temperatury przemian fazowych, stabilność termiczna, rozpuszczalność. Możliwe jest projektowanie związków o pożądanej charakterystyce. Dowiedziono również, że syntezowane związki odznaczają się wysoką aktywnością biologiczną. Naturalne pochodzenie anionu sprzyja również wysokiej podatności na biodegradację, co czyni otrzymane ciecze jonowe nieuciążliwymi dla środowiska – jest to kluczowe w przypadku ich potencjalnej aplikacji.

5.3. Ciecze jonowe z kationem choliny i anionem karboksylanowym

Ciecze jonowe z kationem choliny i zdefiniowanym anionem kwasu karboksylowego są znane w literaturze.^{204,205} Opisano je jako efektywne surfaktanty, które mogą być stosowane w przetwórstwie materiałów ligninocelulozowych oraz jako składniki membran do separacji ditlenku węgla.^{206,207} Wybór kationu choliny podyktowany był jej wcześniej opisanymi właściwościami oraz naturalnym pochodzeniem anionu. Strukturę kationu choliny przedstawiono na rysunku 38.



Rys. 38. Kation choliny

Syntezę przeprowadzono zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.1.2. W tabeli 21 zestawiono syntezowane związki wraz z ich charakterystyką termiczną.

Związek	Anion	Wydajność	$T_g^{\ a}$	T_c^{b}	T_m^{c}	Tonset5 ^d	T _{onset50} ^e		
						[°C]			
44	С9	98	-27	2	19	186	210		
45	TST	92	-45	38	23	181	218		
46	TOL	90	-	-73	-38	180	216		
47	RPS	93	-	-79	-38	187	224		
48	COCO	94	-70	-60	-44	174	216		
temperatura: ^a – zeszklenia, ^b – krystalizacji, ^c – topnienia, ^d – rozkładu 5% próbki, ^e – rozkładu 50% próbki									

Tabela 21. Charakterystyka termiczna syntezowanych związków

Zaplanowane syntezy przebiegały z wysokimi wydajnościami, przekraczającymi 90%. Spośród syntezowanych związków jedynie stearynian choliny (**45**) odznaczał się stałym stanem skupienia w temperaturze pokojowej, pozostałe związki były lepkimi cieczami. Analiza termiczna potwierdza, że otrzymane związki są cieczami jonowymi. Temperatury zeszklenia nie wykazują ciecze jonowe zawierające w anionie długi nienasycony podstawnik alkilowy (**46,47**). Pozostałe związki odznaczają się temperaturami zeszklenia w zakresie od -70 (**48**) do -27°C (**47**). Najniższe temperatury krystalizacji, -79 i -73°C, odnotowano dla związków z nienasyconym łańcuchem alkilowym (**46,47**). Ciecze z nasyconymi podstawnikami o zdefiniowanej strukturze (**44,45**) charakteryzują się dodatnimi temperaturami zeszklenia, odpowiednio 2 i 38°C.

Identyfikacji otrzymanych cieczy jonowych dokonano na podstawnie analizy widm magnetycznego rezonansu jądrowego NMR. Opis widm zamieszczono w Aneksie. Protony choliny generowały sygnały w postaci singletu w przedziale 3,24-3,28 ppm dla grup metylowych przyłączonych do czwartorzędowego atomu azotu. Grupa metylowa w pozycji α do atomu azotu wystąpiła w postaci trypletu w zakresie 3,51-3,61 ppm, protony grupy w pozycji β zidentyfikowano jako multiplet w zakresie przesunięć 3,97-4,03 ppm. Sygnały protonów anionu identyfikowano w zakresach opisanych w podrozdziale 5.2.

Gęstość wyznaczono zgodnie z opisem w punkcie 4.2.5. Jej zależność od temperatury przedstawiono na rysunku 39.



Rys. 39. Gęstość cieczy jonowych 44-48

Dla cieczy **45** i **48** pomiaru dokonano w zakresie od 40 do 80°C, ze względu na występujące przemiany fazowe (**45**) i bardzo wysoką lepkość w temperaturze poniżej 40°C. Najwyższymi gęstościami w 40°C, 0,9774 i 0,9635 g/mL, odznaczają się ciecze jonowe o krótkich nasyconych podstawnikach alkilowych, odpowiednio pelargonian choliny (**44**) i ciecz z anionem oleju kokosowego (**48**). Wydłużenie łańcucha alifatycznego skutkuje obniżeniem gęstości. Obecność wiązań wielokrotnych również ma wpływ na obserwowane wartości. Ciecz z podstawnikiem nasyconym (**45**) charakteryzuje się gęstością wyższą w porównaniu do cieczy posiadającej w anionie pojedyncze wiązanie podwójne (46) w całym zakresie pomiaru. Występowanie w anionie podstawników wielonienasyconych (47) powoduje obniżenie gęstości.

Wyznaczone zgodnie z opisem w punkcie 4.2.6. wartości współczynnika refrakcji pokazano na rysunku 40.



Rys. 40. Współczynnik refrakcji otrzymanych cieczy jonowych 44-48

Prezentowane wyniki pokazują ograniczony wpływ struktury na badaną wielkość. Ciecze jonowe z anionami nasyconymi (44,45) przyjmowały zbliżone wartości w całym zakresie temperatur, od około 1,47 w 20°C do 1,45 w 80°C. Obecność długołańcuchowego podstawnika nienasyconego w anionie (46,47) lub mieszaniny podstawników nasyconych o zróżnicowanej długości w anionie (48) powodowała wzrost mierzonych wartości.

Wyznaczono również rozpuszczalność cieczy jonowych w wybranych rozpuszczalnikach, zgodnie z metodyką przedstawioną w punkcie 4.2.3. Wyniki zestawiono w tabeli 22.

Związel	z .	Rozpuszczalnik										
	A	В	С	D	E	F	G	Н	Ι			
44	+	+	_	+	+	_	+	_	_			
45	±	+	_	_	_	_	+	_	_			
46	±	+	±	±	±	_	+	_	_			
47	±	+	±	±	±	_	+	_	_			
48	+	+	-	+	+	_	+	_	_			
A-woda	B -metanol	C-DMSO	D-a	cetonitryl	E-aceton	E-oc	rtan etvlu	G-chl	oroform			

Tabela 22. Rozpuszczalność cieczy jonowych

A-woda, B-metanol, C-DMSO, D-acetonitryl, E-aceton, F-octan etylu, G-chloroform, H-toluen, I-heksan

Wszystkie ciecze rozpuszczały się w wodzie. Ciecze z długimi podstawnikami alkilowymi (45-47) wykazywały nieco niższą rozpuszczalność od pochodnych z krótkimi łańcuchami w anionie (44,48). Obserwowano całkowitą rozpuszczalność związków w metanolu i chloroformie. Rozpuszczalność w acetonitrylu i acetonie odnotowano dla związków posiadających w anionie krótkie podstawniki alkilowe (44) lub ich mieszaninę (48) oraz długie nienasycone łańcuchy alkilowe (46,47). W DMSO rozpuszczały się jedynie związki z wiązaniami wielokrotnymi w anionie (46,47). Nie zaobserwowano rozpuszczalności w octanie etylu, toluenie i heksanie.

Dysponując związkami rozpuszczalnymi w wodzie, postanowiono wyznaczyć ich parametry aktywności powierzchniowej. Badanie wykonano zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 4.2.8. Uzyskane wyniki wskazują na istotny wpływ struktury anionu na charakterystykę powierzchniową syntezowanych związków. Wartości CMC są determinowane w największym stopniu przez długość łańcucha alifatycznego. Charakterystykę powierzchniową cieczy jonowych zestawiono w tabeli 23.

	-	L = 20	CA	
[mmol L ⁻¹]	[mN m ⁻¹]	-	[°]	
22,131	24,58	2,47	14,1	
0,343	25,28	4,02	60,5	
0,755	25,16	3,95	33,5	
0,421	24,72	4,06	41,2	
0,982	22,20	3,76	34,6	
0,788	36,49	0,59	61,5	
	[mmol L ⁻¹] 22,131 0,343 0,755 0,421 0,982 0,788	[mmol L ⁻¹] [mN m ⁻¹] 22,131 24,58 0,343 25,28 0,755 25,16 0,421 24,72 0,982 22,20 0,788 36,49	[mmol L-1][mN m ⁻¹]- $22,131$ $24,58$ $2,47$ $0,343$ $25,28$ $4,02$ $0,755$ $25,16$ $3,95$ $0,421$ $24,72$ $4,06$ $0,982$ $22,20$ $3,76$ $0,788$ $36,49$ $0,59$	

Tabela 23. Właściwości powierzchniowe cieczy jonowych z kationem choliny

Pelargonian choliny (44) wyraźnie odznacza się na tle pozostałych związków (45-48). Wśród cieczy o nasyconych podstawnikach alifatycznych (44,45,48) wydłużenie podstawnika skutkuje obniżeniem wartości CMC. Ze względu na wysoką zawartość reszt kwasu oleinowego w oleju rzepakowym, różnice między cieczami z nienasyconymi podstawnikami alkilowymi (46,47) są mniejsze, jednak występowanie w oleju rzepakowym podstawników z dwoma lub większą ilością wiązań wielokrotnych, przyczynia się do niższych wartości obserwowanych dla związku z anionem pochodzenia naturalnego (47). Niskie wartości napięcia powierzchniowego w CMC świadczą o wysokiej efektywności jego obniżania przez badane ciecze jonowe. Syntezowane ciecze jonowe, w zależności od struktury anionu, konkurować mogą z popularnym związkiem powierzchniowo czynnym – dodecylosiarczanem(VI) sodu. Przez właściwy dobór źródła anionu możliwe jest otrzymanie produktu charakteryzującego się bardziej korzystnymi parametrami.

Kształty kropel roztworów syntezowanych cieczy jonowych z kationem choliny na podłożu parafinowym przedstawiono na rysunku 41. Jako odniesienie zastosowano dodecylosiarczan(VI) sodu.



Rys. 41. Kształty kropel syntezowanych cieczy jonowych: a) **44**, b) **45**, c) **46**, d) **47**, e) **48** i f) dodecylosiaraczanu(VI) sodu

Ciecze jonowe z kationem choliny odznaczają się lepszą zwilżalnością powierzchni parafinowej w porównaniu do dodecylosiarczanu(VI) sodu. Najlepszą zwilżalność parafiny (CA=14,1°) odnotowano dla pelargonianu choliny (44), dla którego wyznaczono najwyższą wartość CMC. Wpływ struktury anionu widoczny jest na przykładzie stearynianu (45) i oleinianu (46) choliny. Kąt zwilżania wyznaczony dla związku z nasyconym łańcuchem węglowodorowym na poziomie 60,5° jest znacząco wyższy, niż cieczy z anionem oleinowym, dla którego wyznaczono wartość 33,5°. Ciecze z anionami olejów rzepakowego (47) i kokosowego (48), prezentowały katy zwilżania na poziomie odpowiednio 41,2 i 34,6°.

Skuteczność syntezowanych cieczy jonowych jako deterentów pokarmowych wyznaczono według opisu zamieszczonego w punkcie 4.3.5. Wyniki uzyskane wobec chrząszczy wołka zbożowego i trojszyka ulca przedstawiono na rysunku 42.



Rys. 42. Skuteczność deterentna cieczy jonowych wobec chrząszczy: a) wołka zbożowego, b) trojszyka ulca

Badane ciecze jonowe prezentują słabą aktywność deterentną (T<50), lub działają jako antraktanty (T<0) wobec obu testowanych gatunków chrząszczy. Dorosłe owady wołka zbożowego najmniej podatne były na działanie cieczy jonowych ze zdefiniowanymi nasyconymi anionami pelargonianu (**44**, T=-16,1) i stearynianu (**45**, T=-6,3) choliny.

Wprowadzenie do struktury anionu podstawników nienasyconych (**46,47**) lub mieszaniny krótkich, nasyconych podstawników pochodzenia naturalnego (**48**), skutkowało niewielką poprawą aktywności deterentnej (*T* odpowiednio 20,2; 39,7; 18,9).

Wobec chrząszczy trojszyka ulca najlepszym działaniem wykazał się oleinian choliny (**46**), którego współczynnik całkowitej aktywności deterentnej jako jedyny osiągnął dodatnią wartość (T=21,4). Działanie pozostałych cieczy w zbliżonym stopniu powodowało preferowanie przez owady pokarmu pokrytego badanymi związkami.

a) Α R 80 -60 40 20 F 0 -20 -40 -44 45 46 47 48 Ciecz jonowa b) 80 -60 40 20 F 0 -20 -40 -44 45 46 48 47 Ciecz jonowa

Działanie cieczy na larwy szkodników przedstawiono na rysunku 43.



Larwy trojszyka ulca reagowały w sposób zbliżony do chrząszczy na działanie testowanych związków, wykazując nieznacznie większą wrażliwość. Zaobserwowano niewielki wzrost podatności na ciecz z anionem oleju rzepakowego (47, T=15,9). Uwidocznił się wpływ długości podstawnika i stopnia jego nasycenia na skuteczność deterentną. Związki posiadające wiązania nienasycone w anionie (46, T=27,6; 47, T=15,9), wykazywały nieznaczną aktywność deterentną. W przypadku larw skórka zbożowego odnotowano średnią aktywność deterentną cieczy z anionem pochodzenia naturalnego (47, T=79,4; 48, T=68,4), niezależnie od ich struktury. Związki ze zdefiniowanymi anionami prezentowały brak (44, T=-26,1; 45, T=-9,3) lub nieznaczne działanie deterentne (46, T=9,9). Ciecze jonowe zawierające kombinację kationu i anionu występującego powszechnie w naturze nie wykazują działania deterentnego.

Ze względu na wysoką aktywność powierzchniową pochodnych choliny z anionem pochodzenia naturalnego, postanowiono określić wpływ ich dodatku w użytkowych roztworach herbicydów na skuteczność niszczenia chwastów. Badanie przeprowadzono na rzepaku ozimym, powszechnie występującym na obszarach uprawy zbóż. Wyniki przedstawiono w tabeli 24.

Układ	Ocena wizualna redukcji [%]	Redukcja świeżej masy [%]
Chwastox + 44	60	19
Chwastox + 45	45	5
Chwastox + 46	55	13
Chwastox + 47	50	12
Chwastox + 48	50	8
Chwastox ^a	45	5
^a Chwastox Extra 300 SL: 300 g	/L MCPA	

Tabela 24. Redukcja masy rzepaku ozimego przy użyciu cieczy jonowych w dawce 0,1%

Dodatek cieczy jonowych z kationem choliny powoduje zwiększenie redukcji świeżej masy roślin. W porównaniu do preparatu komercyjnego, który zmniejszył masę rzepaku o 5%, najlepszymi właściwościami wykazały się pelargonian choliny (44) oraz związki zawierające anion pochodzenia naturalnego z długimi podstawnikami alifatycznymi (46,47), które niszczyły chwasty ze skutecznością odpowiednio 19%, 13% i 12%. Wygląd roślin doświadczalnych po zakończeniu badania przedstawiono na rysunku 44.



Rys. 44. Wpływ dodatku cieczy jonowych na niszczenie rzepaku ozimego

W porównaniu do kontroli, rośliny poddane zabiegowi oprysku, odznaczają się żółtym wybarwieniem liści oraz wykazują tendencję do płożenia. Łodygi roślin były poskręcane i charakteryzowały się większą grubością od łodyg roślin kontrolnych. Największą skuteczność niszczenia chwastu na podstawie oceny wizualnej można wyznaczyć dla pelargonianu choliny (44). Badane ciecze jonowe okazały się skutecznymi adiuwantami. W kolejnym etapie zbadano efekt dwukrotnego zwiększenia dawki adiuwanta na działanie herbicydu. Wyniki uzyskane dla dodatku 0,2% cieczy jonowych przedstawiono w tabeli 25.

Układ	Ocena wizualna redukcji [%]	Redukcja świeżej masy [%]
Chwastox + 44	40	15
Chwastox + 45	40	12
Chwastox + 46	60	20
Chwastox + 47	60	29
Chwastox + 48	60	22
Chwastox ^a	15	11
^a Chwastox Extra 300 SL: 300 g	g/L MCPA	

Tabela 25. Redukcja masy rzepaku ozimego przy użyciu cieczy jonowych w dawce 0,2%

Zwiększenie dodatku do 0,2% nie spowodowało gwałtownej redukcji świeżej masy roślin. W porównaniu do preparatu odniesienia, najskuteczniejsze okazały się być ciecze z anionami pochodzenia naturalnego (**47,48**). Znaczącą różnicę odnotowano określając redukcję w sposób wizualny, co przedstawiono na rysunku 45.



Rys. 45. Redukcja rzepaku ozimego z zastosowaniem dodatku 0,2% cieczy jonowych

W porównaniu do układu wykorzystującego czysty preparat handlowy Chwastox, zaobserwowano dużą większą podatność roślin na skręcanie i drewnienie łodygi przy użyciu cieczy jonowych. Ich dodatek pozwolił nawet na czterokrotne zwiększenie skuteczności działania herbicydu.

Należy zauważyć, że syntezowane ciecze jonowe pełnią funkcję adiuwanta w bardzo efektywny sposób. Zastosowanie cieczy jonowych jako dodatków w niewielkiej ilości, od 0,1% do 0,2% ogólnej masy roztworu powoduje znaczący wzrost skuteczności preparatu. Umożliwia to istotne zmniejszenie dawki herbicydu. Opisane wyniki badań są pierwszym przykładem zastosowania cieczy jonowych jako adiuwantów środków ochrony roślin.

Naturalne pochodzenie obu jonów cząsteczki cieczy jonowej oraz potencjał aplikacyjny jako adiuwant środków ochrony roślin, skłoniły do zbadania podatności syntezowanych związków na biodegradację po przedostaniu do gleby. Badania prowadzono dzięki uprzejmości dr. hab. inż. Łukasza Chrzanowskiego. Test trwał 28 dni, w czasie których określano stopień biodegradacji na podstawie wydzielonego przez konsorcjum bakteryjne ditlenku węgla.

Ciecze jonowe zawierające kation i anion pochodzenia naturalnego ulegają całkowitej biodegradacji. Należy zwrócić uwagę na niewielki przedział czasu pomiędzy

ubytkiem masy próbki od 10% do 60%, który w przypadku opisywanych związków nie przekroczył 5 dni. Najszybciej biodegradacji ulegały związki ze zdefiniowanymi anionami (44-46). Ciecze jonowe z anionem pochodzenia naturalnego (47,48) były rozkładane w nieznacznie dłuższym czasie. Widoczny jest wpływ obecności wiązań wielokrotnych na szybkość biodegradacji, podobnie jak w przypadku cieczy jonowych opisanych w rozdziale 5.2. Niewielka różnica w wynikach osiągniętych dla stearynianu (45) i oleinianu (46) choliny wynikać może z dużej podatności na biodegradację oraz związanym z tym zbyt krótkim okresem na poczynienie obserwacji dotyczących szybkości rozkładu poszczególnych związków.

Prezentowane wyniki przeprowadzonych badań dowodzą, że zastosowanie triglicerydów olejów roślinnych i wodorotlenku choliny prowadzi do otrzymania cieczy jonowych o bardzo korzystnej charakterystyce powierzchniowej. Ich synteza jest prosta i przebiega z wysokimi wydajnościami. Mimo braku właściwości deterentnych, dzięki korzystnej charakterystyce powierzchniowej mogą być z powodzeniem stosowane jako zamienniki klasycznych adiuwantów środków ochrony roślin. Dodatkowo, ich wysoka podatność na biodegradację przez glebowe konsorcja bakteryjne sprawia, że są przyjazne środowisku.

5.4. Ciecze jonowe otrzymane z oleju rycynowego

W syntezie cieczy jonowych wykorzystano olej rycynowy. Reszty kwasowe znajdujące się w jego cząsteczce w ponad 85% pochodzą od kwasu rycynolowego (kwasu 12-hydroksy-9-cis-oktadekenowy), zawierającego w strukturze zarówno pojedyncze wiązanie podwójne, jak i grupę hydroksylową:



W syntezie wykorzystano kationy tetraalkiloamoniowe o zróżnicowanych strukturach. Reakcje prowadzono w środowisku 2-propanolu w temperaturze wrzenia mieszaniny. Wyniki syntezy przedstawiono w tabeli 26.

Związek	\mathbf{R}^{1}	\mathbf{R}^2	R ³	\mathbf{R}^{4}	Wydajność [%]	T _t [^o C]
49	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	95	ciecz
50	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	94	ciecz
51	CH ₃	CH ₃	CH_3	C_2H_4OH	91	ciecz
52	CH ₃	CH ₃	CH_3	C ₁₆ H ₃₃	89	77-80
53	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$C_{18}H_{37}$	89	ciecz
54	CH ₃	CH ₃	CH_3	$C_{22}H_{45}$	87	43-45
55	CH ₃	CH ₃	$C_{10}H_{21}$	$C_{10}H_{21}$	85	ciecz
56	CH ₃	CH ₃	$C_{8}H_{17}$	$C_{8}H_{17}$	89	ciecz
57	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Ph	92	ciecz
58	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Ph	alkil ^a	90	ciecz
^a średnia ma	asa molowa	chlorku benz	zalkoniowego	o 375 g/mol		

Tabela 26. Synteza cieczy jonowych z oleju specyficznego

Syntezy przebiegły z wysokimi wydajnościami, przekraczającymi 85%. Spośród otrzymanych związków ciałami stałymi były jedynie pochodne z kationami heksadecylotrimetyloamoniowym (**52**) i dokozylotrimetyloamoniowym (**54**). Identyfikacji związków dokonano przez analizę widm magnetycznego rezonansu jądrowego. Sygnały protonów obecnych w podstawnikach alkilowych kationów obserwowano w zakresach wartości przesunięć chemicznych opisanych w poprzednich rozdziałach. Sygnały anionu, zawierającego głównie anion kwasu rycynolowego, zidentyfikowano w przedziałach 0,86-0,89 ppm dla grup metylowych i 1,24-1,30 ppm dla protonów przyłączonych do alifatycznych metylenowych atomów węgla. Metylenową grupę w pozycji α do atomu węgla z przyłączonym podstawnikiem hydroksylowym obserwowano jako sygnał w przedziale 1,39-1,48 ppm. Protony metylenowe w pozycji β do grupy karboksylowej oznaczono w zakresie 1,51-1,65 ppm. Grupa metylenowa w pozycji α do wiązania wielokrotnego generowała sygnały od 2,03 do 2,11 ppm. Charakterystyczny sygnał obserwowano w przedziale 2,18-2,23 ppm dla grupy metylenowej znajdującej się pomiędzy wiązaniem podwójnym a atomem węgla z podstawnikiem hydroksylowym.

Protony w pozycji α do grupy karboksylowej zidentyfikowano przy wartościach przesunięć chemicznych od 2,29 do 2,34 ppm. Silny sygnał pojedynczego protonu w pozycji α do podstawnika hydroksylowego obserwowano w przedziale 3,55-3,68 ppm. Protony wiązania wielokrotnego pojawiały się jako sygnały w zakresie od 5,39 do 5,57 ppm. Pełne opisy widm protonowego i węglowego rezonansu jądrowego zawarto w Aneksie.

Dla otrzymanych cieczy jonowych określono podstawowe właściwości fizykochemiczne – temperatury przemian fazowych i stabilność termiczną, rozpuszczalność, gęstość, lepkość oraz współczynnik załamania światła zgodnie z opisami w rozdziale 4.2. Wyniki pomiarów stabilności termicznej oraz temperatury przemian fazowych zestawiono w tabeli 27.

7wiozok	T_{g}^{a}	T_c^{b}	T_m^{c}	Tonset50 ^e						
Związek				[°C]						
49	-45	-	-	187	239					
50	-52	-	-	172	222					
51	-65	-	-	188	231					
52	-49	61	79	190	232					
53	-60	-	-	190	229					
54	-	43	45	201	256					
55	-63	-	-	188	239					
56	-55	-32	-21	189	244					
57	-52	-	-	175	277					
58	-42	-	-	164	235					
temperatura: ^a –	emperatura: ^a – zeszklenia, ^b – krystalizacji, ^c – topnienia, ^d – rozkładu 5% próbki,									

 Tabela 27. Charakterystyka termiczna pochodnych oleju rycynowego

Poza związkami stałymi w temperaturze otoczenia (**52**,**54**) temperatury krystalizacji i topnienia wykazuje także pochodna z kationem dioktylodimetyloamoniowym (**56**), dla której wynoszą one odpowiednio -32 i -21°C. Pozostałe związki odznaczają się jedynie niskimi temperaturami zeszklenia w przedziale od -65 (**51**) do -42°C (**58**). Wszystkie związki mogą być zaliczone do cieczy jonowych.

Syntezowane związki są stabilne termicznie – najniższą temperaturę rozkładu 5% próbki, 164°C wyznaczono dla cieczy **58**. Ciecze z nasyconymi podstawnikami prezentowały zbliżoną stabilność w zakresie 172-201°C. Rozpoczęcie rozkładu cieczy z kationem dokozylotrimetyloamoniowym (**54**) zaobserwowano w najwyższej temperaturze 201°C.

Na rysunku 46 przedstawiono zależność gęstości cieczy jonowych od temperatury, wyznaczoną dla związków ciekłych w temperaturze otoczenia.



Rys. 46. Gęstość cieczy jonowych z anionem oleju rycynowego

Syntezowane pochodne oleju rycynowego wykazują liniową zależność gęstości w funkcji temperatury. Najwyższymi wartościami w całym zakresie, od 0,9969 w 20°C do 0,9587 g/mL w 80°C, odznaczała się ciecz zawierająca w kationie podstawnik aromatyczny (**57**). Najniższą gęstość, która rosła wraz ze skróceniem podstawników alkilowych, prezentowały ciecze z kationem dialkilodimetyloamoniowym, w 20°C odpowiednio 0,9204 (**55**) i 0,9341 g/mL (**56**).

Analogicznie zbadano wartości współczynnika refrakcji w funkcji temperatury. Związki z kationami zawierającymi podstawnik aromatyczny (**57**,**58**) charakteryzowały się najwyższymi wartościami współczynnika refrakcji w temperaturze 20°C, 1,5016 i 1,4972. Pochodne dialkilodimetyloamoniowe (**55**,**56**) wykazywały najniższe wartości parametru, odpowiednio 1,4690 i 1,4729. Otrzymane zależności przedstawiono na rysunku 47.



Rys. 47. Współczynnik refrakcji cieczy jonowych z anionem oleju rycynowego

Rozpuszczalność wyznaczoną według opisu z punktu 4.2.3. zestawiono w tabeli 28.

7wiazak	Rozpuszczalnik											
ZWIĄZCK	Α	В	С	D	Ε	F	G	Н	Ι			
49	+	+	±	-	-	-	+	-	-			
50	+	+	±	-	-	-	+	-	-			
51	+	+	±	-	-	-	+	-	-			
52	±	+	±	-	-	-	+	±	-			
53	±	+	±	-	-	-	+	±	-			
54	±	+	±	-	-	-	+	±	-			
55	±	+	±	-	-	-	+	±	-			
56	-	+	±	-	-	-	+	±	-			
57	±	+	±	-	-	-	+	±	-			
58	±	+	±	-	-	-	+	±	-			

Tabela 28. Rozpuszczalność cieczy jonowych z anionem oleju rycynowego

A-woda, B-metanol, C-DMSO, D-acetonitryl, E-aceton, F-octan etylu, G-chloroform, H-toluen, I-heksan

Wykorzystanie oleju rycynowego, zawierającego podstawniki kwasu rycynolowego hydroksylowa łańcuchu alifatycznym, skutkowało zwiększeniem grupa W Ζ rozpuszczalności otrzymanych cieczy w wodzie w porównaniu do związków opisanych w rozdziale 5.2. Całkowitą rozpuszczalność w wodzie zaobserwowano dla cieczy jonowych z niewielkimi kationami o krótkich podstawnikach (49-51). Ich wydłużenie skutkowało ograniczeniem rozpuszczalności. Ciecz jonowa z anionem dioktylodimetyloamoniowym (56) nie rozpuszczała się nawet po dodaniu 3 mL wody. Wszystkie syntezowane związki dobrze rozpuszczały się w metanolu i chloroformie oraz ograniczenie w DMSO. Ciecze z długimi łańcuchami alkilowymi w kationie (52-58) wykazywały średnią rozpuszczalność w toluenie. Nie stwierdzono rozpuszczalności cieczy jonowych w acetonitrylu, acetonie, octanie etylu i heksanie.

Syntezowane związki wykazywały aktywność powierzchniową. Metodykę badania aktywności powierzchniowej opisano w punkcie 4.2.8. Wyniki przedstawiono w tabeli 29.

Zwiazek	СМС	үсмс	pC ₂₀	CA			
	[mmol L ⁻¹]	[mN m ⁻¹]	-	[°]			
49	2,621	24,99	3,63	66,6			
50	1,778	35,35	3,90	64,4			
51	6,606	29,39	3,95	63,4			
52	1,175	29,46	3,56	51,5			
53	0,039	29,19	4,61	56,3			
54	0,032	28,8	4,83	61,0			
55	0,193	31,22	4,29	58,3			
57	3,389	30,11	3,94	58,3			
58	0,050	31,35	4,77	59,9			
$\mathbf{SDS}^{\mathbf{a}}$	6,760	38,61	2,81	61,5			
^a – dodecylosiarczan(VI) sodu							

Tabela 29. Właściwości powierzchniowe cieczy jonowych z anionem oleju rycynowego

Określenie aktywności powierzchniowej cieczy z kationem dioktylodimetyloamoniowym (**56**) było niemożliwe ze względu na brak jej rozpuszczalności w wodzie.

Najwyższe CMC zmierzono w przypadku pochodnej choliny (51), dla której wyniosło ono 6,606 mmol/L. Związki zawierające kationy o krótkich podstawnikach

(**49-51**) charakteryzują się wyższymi wartościami CMC. Wprowadzenie do struktury kationu co najmniej jednego długołańcuchowego ugrupowania skutkuje znacznym obniżeniem wartości CMC. Najniższą wartość odnotowano dla kationu dokozylotrimetyloamoniowego (**54**), którego CMC wyniosło 0,032 mmol/L. Otrzymane ciecze jonowe mogą stanowić konkurencję dla dodecylosiarczanu(VI) sodu, ponieważ podobny rezultat może być osiągnięty przy użyciu ich w znacznie niższych stężeniach.

Kąty zwilżania odczytano na podstawie kształtów kropel wodnych roztworów cieczy jonowych na podłożu parafinowym. Niezależnie od struktury, wszystkie badane związki charakteryzują się zbliżonymi właściwościami zwilżającymi powierzchnię parafiny. Największy kąt zwilżania, 66,6°, zmierzono dla cieczy z kationem tetrametyloamoniowym (**49**). Najlepiej powierzchnię hydrofobową zwilżył związek z kationem heksadecylotrimetyloamoniowym (**52**) wykazując kąt zwilżania 51,5°, co przedstawiono na rysunku 48.



Rys. 48. Kształty kropel syntezowanych cieczy jonowych na podłożu parafinowym: a) **49**, b) **53**, c) **56**, d) **58**

Olej rycynowy od dawna jest znany ze swoich właściwości biologicznych. Oddziaływanie oleju rycynowego na układ pokarmowy było podstawą do zaplanowania badań aktywności deterentnej syntezowanych cieczy jonowych. Metodyka badań została opisana w punkcie 4.3.5. Wyniki obrazujące skuteczność antyfidantną wobec chrząszczy szkodników magazynowych przedstawiono na rysunku 49.



Rys. 49. Działanie deterentne otrzymanych cieczy jonowych wobec chrząszczy:a) wołka zbożowego, b) trojszyka ulca

Prezentowane wyniki potwierdzają istotną rolę kationu – testowane ciecze prezentują aktywność od bardzo dobrej do braku działania deterentnego. Zastosowanie kationu tetrametyloamoniowego (49) lub choliny (51) powoduje brak aktywności, bądź związki zaczynają działać jak antraktanty (T<0), powodując preferowanie pokarmu z dodatkiem badanego związku. Największe różnice w podatności na działanie badanych cieczy zaobserwowano wobec chrząszczy wołka zbożowego dla cieczy z kationem

zawierającym podstawnik benzylowy (**57**, T=176,9; **58**, *T*=105,9). Wprowadzenie długiego nasyconego podstawnika alifatycznego (**58**) skutkowało gwałtownym obniżeniem właściwości antyfidantnych (*T*=107,9). Odmienną zależność zaobserwowano dla osobników dorosłych trojszyka ulca. Pochodna benzylotrimetyloamoniowa (**57**) wykazała słabą skuteczność (*T*<50), ciecz benzalkoniowa (**58**) osiągnęła wynik dobry (*T*=109,4).

Wyniki uzyskane wobec larw szkodników przedstawiono na rysunku 50.



Rys. 50. Aktywność deterentna cieczy jonowych wobec larw: a) trojszyka ulca, b) skórka zbożowego

Larwy trojszyka ulca i skórka zbożowego wykazały wyższą wrażliwość na działanie badanych cieczy jonowych. Wobec obu gatunków średnią lub niską

aktywność wyznaczono dla związków z kationami tetrametyloamoniowym (49, T=77,9;16,3) oraz choliny (51, T=33,2;38,7). W przypadku larw trojszyka ulca średnią aktywność wykazała także sól benzylotrimetyloamoniowa (57, T=61,7). Kationy z dłuższymi podstawnikami alifatycznymi (52-58) odznaczały się zdecydowanie lepszymi parametrami, osiągając wyniki w zakresie wartości T od 124,0 do 193,8. Najwyższą aktywność wobec obu gatunków wyznaczono dla cieczy z kationami zawierającymi dwa długie podstawniki alifatyczne – didecylodimetyloamoniowy (55) i dimetylodioktyloamoniowy (56), odpowiednio 193,8 i 184,5 wobec trojszyka ulca oraz 177,3 i 176 w teście prowadzonym na larwach skórka zbożowego. Obecność podstawnika aromatycznego w cieczy benzalkoniowej (58) pozwala na osiągnięcie porównywalnych wartości całkowitej aktywności deterentnej: 173,4 wobec trojszyka ulca i 166,6 wobec skórka zbożowego.

Wyniki badań dowodzą, że zastosowanie olejów specyficznych, takich jak olej rycynowy, przyczynić się może do otrzymania cieczy o wyróżniających się właściwościach fizykochemicznych. W przypadku oleju rycynowego, obecność grupy hydroksylowej w łańcuchu alifatycznym przyczyniła się do znacznego zwiększenia rozpuszczalności cieczy jonowych w wodzie, w porównaniu do analogów otrzymanych z oleju rzepakowego. Dzięki temu uzyskano ciecze jonowe o charakterystyce powierzchniowej znacznie przewyższającej związek odniesienia – dodecylosiarczan(VI) sodu. Syntezowane ciecze jonowe odznaczały się również wysoką aktywnością deterentną wobec testowanych gatunków szkodników magazynowych.

5.5. Ciecze jonowe z anionem abietynianowym

Kwas abietynowy (kwas (1R,4aR,4bR,10aR)-1,4a-dimetylo-7-propan-2-ylo-1,2,3,4,4a,4b,5,6,10,10a-dekahydrofenantreno-1-karboksylowy) jest podstawowym składnikiem żywicy roślin sosnowatych, występującym w największych ilościach w drzewach jodeł. Jest żółtawym ciałem stałym, nierozpuszczalnym w wodzie, z zakresem temperatury topnienia od 172 do 175°C. Jako związek z grupy triterpenów, może wykazywać aktywność deterentną, co zostało opisane w literaturze.²⁰⁸

Synteza czwartorzędowych soli z anionem abietynianowym wykorzystywała reakcje zobojętniania czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych lub reakcje wymiany anionu zachodzące pomiędzy czwartorzędowymi halogenkami a solą potasową

kwasu abietynowego. W syntezie wykorzystano kationy o zróżnicowanych strukturach – tetraalkiloamoniowe (**59-68**), 1-alkilo-3-metyloamoniowe (**69-75**) oraz 1-alkilo-1metylopirolidyniowe (**76-79**), które przedstawiono na rysunku 51.



Rys. 51. Struktury kationów [Q]

Schemat prowadzonych syntez przedstawiono na rysunku 52.



Rys. 52. Synteza abietynianów

Reakcje prowadzono według opisów zamieszczonych w punkcie 4.1.3. Obie metody pozwoliły na otrzymanie zaprojektowanych produktów z wysokimi wydajnościami. W tabeli 30 zestawiono otrzymane związki.

Związek	\mathbb{R}^1	\mathbf{R}^2	R ³	\mathbf{R}^4	Wydajność [%]		
59	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	91		
60	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	93		
61	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	92		
62	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Ph	94		
63	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$C_{14}H_{29}$	93		
64	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	95		
65	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$C_{18}H_{37}$	91		
66	CH ₃	CH ₃	CH ₃	$C_{22}H_{45}$	92		
67	CH ₃	CH ₃	$C_{10}H_{21}$	$C_{10}H_{21}$	96		
68	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Ph	alkil ^a	92		
69	C_2H_5	_	_	_	89		
70	C_4H_9	-	_	_	86		
71	C ₆ H ₁₃	-	_	_	90		
72	$C_8 H_{17}$	_	_	_	89		
73	$C_{10}H_{21}$	-	_	_	92		
74	$C_{12}H_{25}$	-	_	_	89		
75	$C_{16}H_{33}$	_	_	_	89		
76	C_2H_5	_	_	_	92		
77	C_8H_{17}	_	_	_	85		
78	$C_{16}H_{33}$	_	_	_	83		
79	CH ₂ Ph	_	_	_	90		
^a średnia masa molowa chlorku benzalkoniowego 365 g/mol							

Tabela 30. Syntezowane pochodne kwasu abietynowego

Spośród otrzymanych związków jedynie abietynian heksadecylotrimetyloamoniowy (64) przybierał postać ciała stałego o temperaturze topnienia w zakresie 8082°C. Pozostałe związki w temperaturze otoczenia były cieczami o bardzo wysokiej lepkości.

Struktury syntezowanych związków potwierdzono technikami magnetycznego rezonansu jądrowego ¹H i ¹³C NMR. Sygnały protonów podstawników w kationach tetraalkiloamoniowych zidentyfikowano jako tryplety w zakresie od 0,82 do 1,01 ppm dla grup metylowych. Protony grup metylenowych generowały sygnały w postaci multipletu występującego w przedziale od 1,23 do 1,38 ppm. Grupy metylenowe przyłączone bezpośrednio do czwartorzędowego atomu azotu zidentyfikowano jako singlety występujące w granicach 3,18-3,34 ppm. Grupy metylenowe w pozycji α i β do czwartorzędowego atomu azotu obserwowano odpowiednio jako: tryplety w zakresie 3,25-3,46 ppm oraz multiplety w przedziale 1,59-1,78 ppm. Sygnały kationów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych zidentyfikowano jako tryplety w przedziale 0,87-0,94 ppm charakterystyczne dla protonów grup metylowych podstawników alkilowych oraz multiplety w zakresie od 1,20-1,31 ppm dla alifatycznych grup metylenowych. Grupa metylowa w pozycji 3 pierścienia imidazoliowego generowała sygnał w postaci singletu obserwowanego w przedziale od 3,99 do 4,03 ppm. Protony pierścienia imidazoliowego zidentyfikowano jako sygnały w zakresach 7,25-7,46 ppm i 10,22-10,52 ppm.

Kationy 1-alkilo-1-metylopirolidyniowe generowały sygnały w zakresach 0,88-0,90 ppm charakterystyczne dla grup metylowych podstawników alkilowych oraz 1,26-1,35 ppm obserwowane dla alifatycznych grup metylenowych łańcuchów węglowodorowych. Grupę metylową związaną bezpośrednio z czwartorzędowym atomem azotu zidentyfikowano jako sygnał w zakresie wartości przesunięcia chemicznego od 3,08 do 3,23 ppm. Grupy metylenowe w pozycji β do czwartorzędowego atomu azotu obserwowano w zakresie 1,64-1,72 ppm. Grupy metylenowe w pozycji α , alifatyczne i cykliczne, występowały jako sygnały w przedziale 3,56-3,87 ppm. Cykliczne grupy metylenowe w pozycji β zidentyfikowano w zakresie 2,11-2,31 ppm.

Zidentyfikowano również sygnały charakterystyczne dla anionu abietynianowego – protonów i grup funkcyjnych przyłączonych do pierścienia dekahydrofenantrowego. Na rysunku 53 przedstawiono pozycje podstawień w cząsteczce kwasu abietynowego.

108


Rys. 53. Podstawienia pierścienia dekahydrofenantrowego w kwasie abietynowym

Grupa metylowa w pozycji 4a generowała sygnały w zakresie 0,79-0,80 ppm. Grupy metylowe podstawnika izopropylowego oraz proton w pozycji 4b zidentyfikowano jako sygnały w przedziale od 0,90 do 1,02 ppm. Protony grupy metylowej w pozycji 1 obserwowano w zakresie od 1,16 do 1,20 ppm. Protony pierścieni dekahydrofenantrenowych zidentyfikowano jako sygnały przy wartościach przesunięć chemicznych od 1,40 do 2,10 ppm. Sygnał protonu podstawnika izopropylowego występował w zakresie od 2,18 do 2,23 ppm. Protony wiązań podwójnych generowały sygnały przy wartościach od 5,29 do 5,30 oraz 5,72 ppm. Pełny opis widm przedstawiono w Aneksie.

Otrzymane związki poddano analizie CHN, która potwierdziła obliczoną zawartość węgla, wodoru i azotu. Wartości zmierzone nie odbiegały od teoretycznych o więcej niż $\pm 0,4\%$. Zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.2.4. określono temperatury przemian fazowych oraz stabilność termiczną otrzymanych związków. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 31.

Związek –	T_g^{a}	T_c^{b}	T_m^{c}	Tonset5 ^d	T _{onset50} ^e					
	[°C]									
59	67	_	_	191	291					
60	-2	_	_	179	327					
61	25	_	_	186	338					
62	50	_	_	207	307					
63	8	-46	79	210	304					
64	-53	-15	-15	220	291					
65	2	_	-	222	318					
66	_	24	12	225	323					
67	_	_	_	217	328					
68	_	-50	-49	146	303					
69	41	_	_	241	327					
70	27	_	_	234	313					
71	13	_	_	242	326					
72	7	_	_	250	341					
73	-6	_	_	258	360					
74	-2	_	_	271	372					
75	-7	_	_	266	370					
76	_	52	69	215	255					
77	-18	_	_	211	257					
78	-20	-7	40	223	267					
79	8	_	_	183	291					
temperatura: ^a – zeszklenia, ^b – krystalizacji, ^c – topnienia, ^d – rozkładu 5% próbki, ^e – rozkładu 50% próbki										

Tabela 31. Przemiany fazowe i stabilność termiczna otrzymanych abietynianów

Analiza przemian fazowych potwierdziła, że wszystkie syntezowane związki są cieczami jonowymi, o czym świadczą temperatury topnienia poniżej 100°C. Temperatury zeszklenia w zakresie od -53 do 67°C wyznaczono dla 7 z 10 syntezowanych

abietynianów tetraalkiloamoniowych (**59-65**). Zjawisko krystalizacji i topnienia zaobserwowano w przedziałach od -46 do 24°C dla krystalizacji i pomiędzy -15-79°C dla

topnienia (**63-66**). Wyjątek stanowił abietynian oktadecylotrimetyloamoniowy (**65**) ulegający zeszkleniu w temperaturze 2°C. Może być to spowodowane istnieniem określonego "optimum" długości podstawnika alifatycznego, przyczyniającego się do występowania związku w postaci ciekłej. Zwraca uwagę brak przemian fazowych abietynianu didecylodimetyloamoniowego (**67**). Badana próbka była ciekła w całym zakresie temperaturowym: od -100 do 100°C. Wprowadzenie do kationu z podstawnikiem aromatycznym ugrupowania alifatycznego skutkuje pojawieniem się krystalizacji i topnienia, które wyznaczono dla abietynianu benzalkoniowego (**68**) przy wartościach odpowiednio -50 i -49°C. Ciecze z kationem tetraalkiloamoniowym prezentują szeroki zakres stabilności termicznej. Najniższe wartości temperatury rozkładu 5% próbki uzyskano dla abietynianów benzalkoniowego (**68**), tetrabutyloamoniowego (**60**) i choliny (**61**). Najwyższą stabilnością odznaczały się związki z długimi łańcuchami alkilowymi (**63-67**), rozkładające się w zakresie temperaturowym 210-217°C.

Poza zjawiskiem zeszklenia, abietyniany 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe nie wykazywały innych przemian fazowych. Temperatury zeszklenia spadały w miarę wydłużania podstawnika alkilowego, niewielkie odstępstwo od tego trendu zaobserwowano w przypadku abietynianu 1-dodecylo-3-metyloimidazoliowego (**74**), który zeszklił się w temperaturze -2°C. Ciecze imidazoliowe odznaczały się wyższą stabilnością termiczną w porównaniu do cieczy tetraalkiloamoniowych. Ich rozkład rozpoczynał się w zakresie 234-271°C. Rozkład połowy próbki obserwowany był w temperaturach przekraczających nawet 370°C, w przypadku związków z najdłuższymi podstawnikami alifatycznymi (**74,75**).

Odmienne obserwacje poczyniono w przypadku abietynianów 1-alikilo-1metylopirolidyniowych (**59-68**). Ciecz z krótkim podstawnikiem alkilowym (**59**) wykazywała jedynie zjawiska krystalizacji i topnienia w temperaturach odpowiednio 52 i 69°C. Wydłużenie łańcucha alifatycznego spowodowało wystąpienie wyłącznie zjawiska zeszklenia abietynianu 1-oktylo-1-metylopirolidyniowego w temperaturze -18°C. Dalsze zwiększanie długości podstawnika skutkowało wystąpieniem zeszklenia, krystalizacji i topnienia abietynianu 1-heksadecylo-1-metylopirolidyniowego w temperaturach: -20, -7 i 40°C. Dla cieczy z podstawnikiem aromatycznym (**79**) zaobserwowano jedynie zeszklenie w temperaturze 8°C. Najwyższą stabilnością termiczną odznaczał się abietynian 1-heksadecylo-1-metylopirolidyniowy (**78**), dla którego temperaturę rozkładu 5% próbki wyznaczono na poziomie 223°C. Wprowadzenie do kationu podstawnika aromatycznego (**79**) skutkowało znacznym obniżeniem temperatury rozkładu 5% próbki do 183°C.

Zbadano również rozpuszczalność otrzymanych cieczy jonowych zgodnie z opisem zawartym w punkcie 4.2.3. Wyniki zestawiono w tabeli 32.

Związek	Rozpuszczalnik										
	Α	В	С	D	Ε	F	G	Н	Ι		
59	±	+	-	-	-	-	±	-	-		
60	-	+	-	-	-	-	±	±	-		
61	-	+	-	-	-	-	±	-	-		
62	-	+	-	-	-	-	±	±	-		
63	-	+	-	-	-	-	±	±	±		
64	-	+	-	-	-	-	+	±	±		
65	-	+	-	-	-	-	±	±	±		
66	-	+	-	-	-	-	±	±	±		
67	-	+	-	-	-	-	+	±	±		
68	-	+	-	-	-	-	+	±	±		
69	-	+	-	-	-	-	+	+	-		
70	-	+	-	-	-	-	+	+	-		
71	-	+	-	-	-	-	+	+	-		
72	-	+	-	-	-	-	+	+	-		
73	-	+	-	-	-	-	+	+	-		
74	-	+	-	-	-	-	+	+	-		
75	-	+	-	-	-	-	+	+	-		
76	-	+	-	-	-	-	+	-	-		
77	-	+	-	-	-	-	+	-	-		
78	-	+	-	-	-	-	+	-	-		
79	-	+	-	-	-	-	+	-	-		

Tabela 32. Rozpuszczalność abietynianów

A-woda, B-metanol, C-DMSO, D-acetonitryl, E-aceton, F-octan etylu, G-chloroform, H-toluen, I-heksan

Wszystkie syntezowane abietyniany rozpuszczały się w metanolu i chloroformie. Rozpuszczalność W wodzie stwierdzono jedynie dla cieczy Z kationem tetrametyloamoniowym (59). Zdolność do rozpuszczenia w toluenie wykazywały pochodne tetraalkiloamoniowe z kationami o średniej i dużej wielkości oraz abietyniany 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe. Mimo jonowego charakteru, ciecze tetraalkiloamoniowe z długimi podstawnikami alifatycznymi rozpuszczały się w heksanie. Zjawisko to może być wytłumaczone zdolnością oddziaływań łańcuchów węglowodorowych z cząsteczkami rozpuszczalnika.

Ze względu na bardzo wysoką lepkość cieczy, określenie właściwości fizykochemicznych, takich jak: lepkość, gęstość i współczynnik refrakcji było możliwe jedynie dla abietynianu didecylodimetyloamoniowego (**74**). Wpływ temperatury na lepkość związku zmierzony zgodnie z opisem w punkcie 4.2.7. przedstawiono na rysunku 54.



Rys. 54. Lepkość abietynianu didecylodimetyloamoniowego (67)

Lepkość maleje logarytmicznie wraz ze wzrostem temperatury. Największe zmiany w lepkości obserwowano w zakresie od 20 do 50°C, w którym uzyskano wartości odpowiednio 24,35 i 1,76 Pa·s.

Na rysunku 55 przedstawiono gęstość otrzymanego związku w zakresie temperatury od 20 do 80°C, wyznaczoną według metodyki przedstawionej w punkcie 4.2.5.



Rys. 55. Gęstość abietynianu didecylodimetyloamoniowego (67) w funkcji temperatury

Zaobserwowano liniową zależność gęstości związku od temperatury. Obserwowana wartość zmalała od początkowej 0,982 g/mL wyznaczonej w 20°C do 0,945 g/mL w 80°C. Współczynnik refrakcji oznaczono zgodnie z opisem zamieszczonym

w podrozdziale 4.2.6. Jego liniową zależność od temperatury pokazano na rysunku 56.



Rys. 56. Zależność wartości współczynnika refrakcji związku 67 od temperatury

W kolejnym etapie badań sprawdzono aktywność deterentną otrzymanych czwartorzędowych pochodnych kwasu abietynowego. Aktywność abietynianów tetraalkiloamoniowych (**59-68**) wobec chrząszczy wołka zbożowego i trojszyka ulca przedstawiono na rysunku 57.



Rys. 57. Aktywność deterentna abietynianów tetraalkiloamoniowych (59-68) wobec:a) wołka zbożowego, b) trojszyka ulca

Syntezowane ciecze jonowe mogą być określone jako bardzo dobre (T>150) lub dobre (T>100) deterenty pokarmowe. W zależności od badanego gatunku owada wykazują odmienną skuteczność. Wyniki osiągnięte w teście z wyborem, znacznie przewyższają wartości obliczone w teście bez wyboru. Owady doświadczalne w obliczu śmierci głodowej konsumowały pokarm pokryty deterentem.

Najskuteczniejszymi wobec chrząszczy wołka zbożowego okazały się być sole z kationami didecylodimetyloamoniowym (**67**, T=165,4) i benzalkoniowym (**68**, T=163,2). Istotna dla uzyskanych wyników wydaje się być obecność co najmniej dwóch rozbudowanych podstawników. Sole z pojedynczymi podstawnikami alifatycznymi (**64-66**) wykazują nieco niższą aktywność, wartości T wyznaczono na poziomie odpowiednio: 133,7; 145,3 i 129,2.

Wpływ struktury kationu jest również widoczny w przypadku chrząszczy trojszyka ulca. Najniższe wartości zaobserwowano dla abietynianów z kationami choliny (**61**, T=84,6) oraz benzylotrimetyloamoniowym (**62**, T=104,2). Obecność podstawnika 2-hydroksyetylowego w kationie choliny powoduje obniżenie aktywności, w porównaniu do związku z kationem tetrametyloamoniowym (**59**, T=112,5). Podobne obserwacje poczyniono wobec podstawnika benzylowego, którego obecność przyczynia się do niskiej aktywności deterentnej, zarówno w przypadku kationu z podstawnikami krótkimi (**62**), jak i rozbudowanymi (**75**, T=105,9). Wysoką skuteczność wykazywały związki zawierające kation z co najmniej jednym długołańcuchowym podstawnikiem alifatycznym (**60,63-67**, wartości *T* odpowiednio: 156,7; 142,9; 141,8; 133,0; 151,7; 132,9).

Wyniki badań działania antyfidantnego wobec larw szkodników magazynowych przedstawia rysunek 58.



Rys. 58. Aktywność abietynianów tetraalkiloamoniowych wobec larw:a) trojszyka ulca, b) skórka zbożowego

Również w badaniach przeprowadzonych na larwach widoczna jest odmienna odporność gatunków na stosowane związki. Testowane ciecze jonowe okazały się bardziej skuteczne wobec larw trojszyka ulca. Podobnie jak w przypadku osobników dorosłych, najwyższą skutecznością odznaczają się związki z co najmniej jednym długim łańcuchem alkilowym w kationie (**63-66**, *T* odpowiednio 165,8;173,2;161,7). Wprowadzenie drugiego rozbudowanego podstawnika alkilowego (**67**, *T*=163,2), nie powoduje znacznych zmian w aktywności deterentnej. Obecność podstawnika benzylowego (**68**, *T*=137,3) nieznacznie obniża wartości całkowitego współczynnika działania deterentnego.

Larwy skórka zbożowego wykazały dużo niższą podatność na działanie testowanych cieczy jonowych. Ciecz jonowa z kationem tetrametyloamoniowym (**59**, T=-23,1) zadziałała jak antraktant – larwy chętniej, niż czysty pokarm, konsumowały pożywienie pokryte badanym związkiem. Podobną właściwość odnotowano dla kationu benzylotrimetyloamoniowego (**62**, T=-4,2), w przypadku którego ujemne wartości wskazujące na przyciąganie szkodników obliczono w teście z wyborem. Zaobserwowano analogiczną zależność skuteczności badanych związków od ich struktury. Ciecze jonowe z kationami posiadającymi długie łańcuchy alkilowe (**63-65,67,68**, T odpowiednio: 132,5; 132,7; 109,8; 167,5; 168,9) wykazywały dobre i bardzo dobre właściwości deterentne. Wydłużanie podstawnika alkilowego skutkowało stopniowym obniżaniem obserwowanych wartości (**63-66**).

Analogiczne badania przeprowadzono dla abietynianów alkilometyloimidazoliowych (69-75). Ciecze imidazoliowe wykazywały porównywalną skuteczność w przypadku obu gatunków testowanych szkodników. Najwyższa aktywnościa wobec obu gatunków szkodników odznaczał się abietynian 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy (72, T odpowiednio 199,2; 198,0), osiągając maksymalne wartości współczynników w testach z wyborem i bez wyboru. Najniższą efektywność w ograniczaniu pobierania pokarmu oznaczono dla abietynianu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego (70, T=163,1; 148,6). Początkowe wydłużenie podstawnika alkilowego do 12 atomów wegla (74, T=169,9; 157,5) spowodowało wyraźny spadek skuteczności działania, który następnie wzrósł po wydłużeniu łańcucha alifatycznego do 16 atomów wegla (75, T=188,0; 181,9), co zaprezentowano na rysunku 59.





Rezultaty uzyskane wobec larw przedstawia rysunek 60.



Rys. 60. Aktywność abietynianów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych wobec larw: a) trojszyka ulca, b) skórka zbożowego

Wobec larw trojszyka ulca najlepszymi parametrami charakteryzuje się abietynian 1-dodecylo-3-metyloimidazoliowy (**74**, T=190,5). W przypadku larw skórka zbożowego obserwuje się wzrost aktywności deterentnej badanych związków w miarę wydłużania łańcucha alifatycznego.

Badania działania deterentnego przeprowadzono również wykorzystując abietyniany 1-alkilo-1-metylopirolidyniowe. Graficzną interpretację wyników zaprezentowano na rysunku 61.



Rys. 61. Działanie deterentne abietynianów 1-alkilo-1-metylopirolidyniowych wobec chrząszczy: a) wołka zbożowego, b) trojszyka ulca

Wobec chrząszczy wołka zbożowego wyższą aktywność wykazały ciecze z kationami o najdłuższym podstawniku (**85**, T=143,6) oraz z ugrupowaniem benzylowym (**86**, T=142,9). Według przyjętych w teście kryteriów, osiągnęły aktywność na poziomie zaledwie dobrym (T<150).



Wartości obliczone dla larw przedstawiono na rysunku 62.

Rys. 62. Działanie antyfidantne abietynianów N-alkilo-N-metylopirolidyniowych wobec larw: a) trojszyka ulca, b) skórka zbożowego

W czasie badań z wykorzystaniem larw zaobserowano odmienne, niż dotychczas różnice w podatności na działanie cieczy jonowych w obrębie tego samego gatunku. Larwy badanych organizmów konsumowały pokarm pokryty badanymi cieczami w większych ilościach, niż osobniki dorosłe. Skuteczność cieczy jonowych nie przekroczyła w teście wartości 150. Skórek zbożowy odznaczał się najmniejszą wrażliwością na działanie związków. Wartości całkowitego współczynnika deterentności nie przekroczyły wartości 100 dla każdej z badanych cieczy pirolidyniowych.

Występowanie szkodników magazynowych nie jest jedyną przyczyną obniżania wartości przechowywanych zbiorów. W trakcie długotrwałego magazynowania lub transportu substancje zawarte w plonach mogą ulegać utlenieniu.²⁰⁹ Po udowodnieniu wysokiej skuteczności cieczy jonowych jako deterentów pokarmowych zbadano ich właściwości antyoksydacyjne. Związki wykazujące skuteczność, zarówno jako antyfidanty oraz antyoksydanty, pozwalałyby na kompleksową ochronę magazynowanych produktów produkcji rolnej. Do przeprowadzenia testu wytypowano abietyniany amoniowe (**59-68**) i imidazoliowe (**69-75**), wykazujące najlepsze właściwości deterente.

Spośród wytypowanych cieczy jonowych jedynie związek z kationem tetrametyloamoniowym (**66**) wykazał właściwości antyoksydacyjne gorsze od kwasu abietynowego (EC₅₀=6,37±0,20 μ M/mL). Pozostałe związki redukowały połowę początkowej ilości rodnika DPPH przy stężeniach od 0,84±0,05 (**75**) do 2,25±0,07 (**74**) μ M/mL. W przypadku cieczy tetraalkiloamoniowych (**66**-**75**) najniższe stężenia, odpowiednio 0,99±0,04; 1,19±0,09; 0,97±0,04 μ M/mL zostały wyznaczone dla związków z pojedynczym długołańcuchowym podstawnikiem alifatycznym w kationie (**63**-**65**). Najwyższe wartości EC₅₀, wynoszące 1,98±0,05 i 2,25±0,07 μ M/mL odnotowano dla cieczy z kationami benzylotrimetyloamoniowym (**62**) i didecylodimetyloamoniowym (**67**). Związki te wykazywały najsłabsze właściwości antyoksydacyjne. Wprowadzenie do cząsteczki związku kationu zawierającego dodatkowe grupy funkcyjne (**61**, EC₅₀=1,42±0,01 μ M/mL) lub wydłużenie pojedynczego łańcucha alifatycznego (**63-66,68**) skutkowało redukowaniem rodników przy zauważalnie niższych stężeniach.

W porównaniu do abietynianów amoniowych ciecze imidazoliowe (**69-75**) wykazują nieznacznie niższą aktywność. Obliczone wartości zawierały się w przedziale od 1,47±0,03 μ M/mL (**77**) do 2,16±0,05 μ M/mL (**74**). Najwyższą efektywność redukcji rodnika zaobserwowano dla kationu z podstawnikiem butylowym (**70**). Wzrost długości łańcucha alkilowego w kationie (**72**, EC₅₀=1,64±0,17 μ M/mL; **74**) powodował spadek

aktywności. Wartość EC_{50} na poziomie 1,74±0,13 µM/mL obliczona dla kationu 1-oktadecylo-3-metyloimidazoliowego (**75**), niespodziewanie okazała się odbiegać od tego trendu. Może to dowodzić istnienia minimum aktywności przeciwutleniającej kationów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych.

Prezentowane wyniki badań pokazują wysoki potencjał aplikacyjny cieczy jonowych z anionem abietynianowym w ochronie magazynowanych plonów. Ich synteza przebiega z wysokimi wydajnościami w warunkach otoczenia, otrzymywane ciecze jonowe charakteryzują się wysoką czystością. Możliwe jest sterowanie właściwościami fizykochemicznymi poprzez właściwy dobór struktury kationu. Badania biologiczne pokazały wysoką aktywność deterentną wobec szkodników magazynowych, dorównującą azadirachtynie. Dodatkowo, przeprowadzone badania właściwości antyoksydacyjnych, wskazują na możliwość zabezpieczenia plonów przed obniżaniem jakości przez utlenianie.

VI. Podsumowanie

Badania przeprowadzone w czasie realizacji niniejszej pracy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Tebukonazol i propikonazol poddano reakcji czwartorzędowania eterami chlorometyloalkilowymi. Wydajności reakcji prowadzonych w środowisku bezwodnego toluenu wyniosły od 70 do 95%. Otrzymano szesnaście nowych czwartorzędowych chlorków alkoksymetylotriazoliowych. Wśród syntezowanych związków siedem otrzymano jako ciała stałe o temperaturach topnienia w zakresie od 98 do 142°C oraz dziewięć związków w postaci cieczy o wysokich lepkościach.
- 2. Syntezowane czwartorzędowe chlorki alkoksymetylotriazoliowe wykorzystano w reakcjach podwójnej wymiany anionu, które zaszły z wysokimi wydajnościami, przekraczającymi 90%. W ich wyniku otrzymano dwanaście nowych związków z kationem alkoksymetylotriazoliowym i anionem herbicydowym, które można zaliczyć do grupy cieczy jonowych.
- 3. Otrzymano czwartorzędowe pelargoniany z kationami choliny, didecylodimetyloamoniowym, benzalkoniowym i heksadecylotrimetyloamoniowym. Reakcje zaszły z wysokimi wydajnościami przekraczającymi 90%. Pelargoniany didecylodimetyloamoniowy oraz heksadecylotrimetyloamoniowy otrzymano w postaci ciał stałych o temperaturach topnienia odpowiednio 33 i 96°C. Pozostałe związki w temperaturze otoczenia przybierały postać lepkich cieczy. Wszystkie syntezowane pelargoniany zostały zakwalifikowane do cieczy jonowych.
- 4. Opracowano sposób syntezy czwartorzędowych soli tetraalkiloamoniowych z anionami karboksylanowymi w reakcji hydrolizy triglicerydów czwartorzędowymi wodorotlenkami w środowisku 2-propanolu. Metoda pozwoliła na otrzymanie dwudziestu sześciu związków z wydajnościami powyżej 85%. Syntezowane ciecze jonowe zawierały kationy m.in. choliny, tetrabutyloamoniowy, didecylodimetylo-amoniowy, benzalkoniowy oraz heksadecylotrimetyloamoniowy. Otrzymane związki można określić jako ciecze jonowe.
- Dokonano syntezy czwartorzędowych abietynianów amoniowych. Otrzymano dziesięć abietynianów tetraalkiloamoniowych, siedem 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych oraz cztery 1-alkilo-1-metylopirolidyniowe. Wydajności reakcji przekroczyły 83%.

- Dla wybranych cieczy jonowych oznaczono ich podstawowe właściwości fizykochemiczne – lepkość, gęstość i współczynnik refrakcji.
- Lepkość cieczy jonowych z kationem alkoksymetylotriazoliowym i anionem 7. herbicydowym maleje w miarę wydłużania podstawnika alifatycznego kationu. Wśród pochodnych tebukonazolu najwyższą wartość w temperaturze 20°C, 18,82 Pa·s wyznaczono dla cieczy z podstawnikiem heksyloksymetylowym; najniższą, 1,70 Pa·s odnotowano w przypadku podstawnika undecyloksymetylowego. Pochodne propikonazolu charakteryzuja niższą lepkością, odpowiednio się 5,63 i 0,98 Pa·s. Lepkość abietynianu didecylodimetyloamoniowego w temperaturze 20°C wyniosła 24,35 Pa·s, w miarę podwyższania temperatury malała do 0,35 Pa·s w temperaturze 80°C.
- 8. Gęstość syntezowanych cieczy jonowych z kationem alkoksymetylotriazoliowym i anionem herbicydowym malała wraz ze wzrostem długości podstawnika alifatycznego. Syntezowane związki w temperaturze otoczenia wykazywały gęstość wyższą od wody, zawierającą się w przedziałach od 1,2105 do 1,1333 g/mL dla pochodnych tebukonazolu oraz od 1,2247 do 1,1759 g/mL w przypadku pochodnych propikonazolu. Ciecze jonowe z anionem karboksylanowym, niezależnie od struktur kationu i źródła anionu charakteryzowały się gęstością niższą od gęstości wody. Obserwowane wartości malały liniowo w miarę wzrostu temperatury.
- 9. Wyznaczone wartości współczynnika refrakcji przybierają wartości wyższe od współczynnika refrakcji wody. Najwyższe wartości w temperaturze 20°C w zakresie od 1,5189 do 1,5479 zmierzono dla alkoksymetylotriazoliowych cieczy jonowych z anionem herbicydowym. Ciecze jonowe z anionami karboksylanowymi odznaczały się wartościami od 1,4578 do 1,5016. Wartości współczynnika refrakcji liniowo malały wraz ze wzrostem temperatury.
- Syntezowane ciecze jonowe z anionem karboksylanowym mogą być określone jako stabilne termicznie. Najniższą stabilność zaobserwowano dla związków zawierających podstawnik benzylowy. Obecność długołańcuchowych podstawników alifatycznych sprzyja zwiększeniu stabilności termicznej.
- Analiza temperatur przemian fazowych pozwala na zaliczenie wszystkich związków z anionami pochodzenia naturalnego do grupy cieczy jonowych. Spośród związków wykazujących temperatury krystalizacji i topnienia wszystkie wartości odnotowano na poziomie poniżej 100°C.

- 12. Dla związków wykazujących rozpuszczalność w wodzie oznaczono ich parametry aktywności powierzchniowej. Wykazano, że związki z anionem karboksylanowym odznaczają się charakterystyką powierzchniową porównywalną lub lepszą od powierzchniowo popularnego anionowego związku czynnego dodecylosiarczanu(VI) sodu. Syntezowane pelargoniany tetraalkiloamoniowe charakteryzują się wartościami CMC od 0,245 do 22,131 mmol/L. Najwyższą wartość oznaczono dla pelargonianu choliny. Ciecze z kationem choliny i anionem triglicerydu wykazały CMC w zakresie od 0,343 do 0,982 mmol/L. Pochodne oleju rycynowego charakteryzowały się wartościami CMC od 0,032 do 6,606 mmol/L.
- 13. Badania aktywności fungistatycznej wobec grzybów z gatunków Botrytis cinerea, Sclerotina sclerotiorum, Fusarium culmorum i Microdochium nivale nie wykazały obniżenia aktywności chlorków alkoksymetylotriazoli w porównaniu do wyjściowych fungicydów. Również wprowadzenie do cząsteczki anionu kwasu 3,6-dichloro-2metoksybenzoesowego o właściwościach herbicydowych nie spowodowało obniżenia skuteczności hamowania rozwoju grzybni..
- 14. W czasie badań szklarniowych wykazano, że dwufunkcyjne ciecze jonowe są aktywne wobec chwastów polnych chabra bławatka i gorczycy białej. Ich skuteczność przewyższa wyniki osiągnięte dla komercyjnego preparatu zawierającego kwas dikamba.
- 15. Wykazano, że ciecze jonowe z kationem choliny i anionem karboksylanowym z uwagi na wysoką aktywność powierzchniową skutecznie działają jako adiuwanty herbicydów. Zastosowanie dodatku badanych cieczy w ilościach 0,1 i 0,2% pozwoliło na niszczenie rzepaku ozimego w stopniu przewyższającym komercyjny preparat niezawierający dodatków nawet czterokrotnie.
- 16. Ciecze didecylodimetyloamoniowe, benzalkoniowe i heksadecylotrimetylo-amoniowe z anionami karboksylanowymi wykazują aktywność wobec bakterii Gram-dodatnich na poziomie porównywalnym do wyjściowych chlorków. Wprowadzenie anionu naturalnego do cząsteczki cieczy jonowej powoduje spadek aktywności wobec bakterii Gram-ujemnych.
- 17. Syntezowane ciecze jonowe z anionami karboksylanowymi i abietynianowym zbadano pod kątem właściwości deterentnych wobec chrząszczy i larw szkodników magazynowych z gatunków Sitophilus granarius, Tribolium confusum i Trogoderma granarium. Najwyższą aktywność odnotowano dla pelargonianu didecylodimetylo-

amoniowego, który w teście osiągnął maksymalną wartość, 200. Najgorsze właściwości deterentne wyznaczono dla cieczy z kationem choliny. Większość syntezowanych związków może być określonych jako dobre lub bardzo dobre antyfidanty o skuteczności porównywalnej do związku odniesienia – azadirachtyny.

18. Syntezowane ciecze jonowe należą do III generacji tych związków i posiadają wysoki potencjał aplikacyjny.

VII. Literatura

- [1] S. Gabriel, Chem. Ber., 1887, 20, 2224-2236
- [2] N. Menschutkin, Z. Physik. Chem., 1890, 5, 589-601
- [3] P. C. Ray, J. N. Rakshit, J. Chem.Soc., 1911, 1470-1475
- [4] P. Walden, Bull. Acad. Imp. Sci., 1914, 1800, 405-422
- [5] J. T. Yoke, J. F. Weiss, G. Tollin, *Innorg. Chem.*, **1963**, 2, 1210-1212
- [6] F. H. Hurley, T. P. Wier, J. Electrochem. Soc., 1951, 98, 203-206
- [7] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1263-1264
- [8] J. S. Wilkes, Green Chem., 2002, 4, 73-80
- [9] S. D. Jones, G. E. Blomgren, J. Electrochem. Soc., 1988, 136, 424-427
- [10] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L.Miller, R. A. Osteryoung, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 3264-3265
- [11] V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, J. Am. Chem. Soc., 1975, 98, 5277-5284
- [12] J. S. Wilkes, M. J. Zawrotko, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 13, 965-967
- [13] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, Clean Prod. Proc., 1999, 1, 223-236
- [14] www.scopus.com
- [15] B. Clare, A. Sirwardana, D. R. MacFarlane, Top Curr. Chem., 2009, 290, 1-40
- [16] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- [17] A. Stark, K. R. Seddon, *Kirk-Othamer Encyclopaedia of Chemical Technology*, ed. A. Seidel, John Wiley & Sons, New Jersey, 26, 836-920, 2007
- [18] J. P. Hallett, T. Welton, Chem. Rev., 2011, 111, 3508-3576
- [19] A. E. Visser, R. P. Swatlowski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 3596-3604
- [20] S. Yu, S. Lindeman, Ch. D. Tran, J. Org. Chem., 2008, 73, 2576-2591
- [21] F. D'Anna, R. Noto, Eur. J. Org. Chem., 2014, 4201-4223
- [22] Q. Yan, H. Zang, Ch. Wu, J. Feng, M. Li, M. Zhang, L. Wang, B. Cheng, J. Mol. Liq., 2015, 204, 156-161
- [23] J. Nowicki, M. Muszyński, S. Gryglewicz, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2014, 89, 48-55

- [24] I. F. Makarevich, Y. I. Gubin, Chem. Nat. Compd., 2006, 42, 473-476
- W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, R. P. Swatlowski, S. K. Spear,
 D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Davis Jr,
 R. D. Rogers, *New J. Chem.*, 2007, 31, 1429-1436
- [26] A. Paiva, R. Craviero, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, A. R. C. Duarte, ACS Sustain. Chem. Eng., 2014, 2, 1063-1071
- [27] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jerome, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 7108-7146
- [28] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, Chem. Rev., 2014, 114, 11060-11082
- [29] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.*, 2003, 7, 70-71
- [30] Y. Dai, J. van Spronsen, G-J. Witkamp, R. Verpoorte, Y. H. Choi, *J. Nat. Prod.*, 2013, 76, 2162-2173
- [31] C. C. Weber, A. F. Masters, T. Maschmeyer, Green Chem., 2013, 15, 2655-2679
- [32] P. A. Hunt, C. R. Ashworth, R. P. Matthews, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 1257-1288
- [33] J. A. P. Coutinho, P. J. Carvalho, N. M. C. Oliveira, *RSC Adv.*, 2012, 2, 7322-7346
- [34] K. Paduszyński, U. Domańska, J. Chem. Inf. Model, 2014, 54, 1311-1324
- [35] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, Catalysis Today, 2002, 74, 157-189
- [36] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępniak, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 5567-5580
- [37] M. V. Fedorov, A.A. Kornyshev, Chem. Rev., 2014, 114, 2978-3036
- [38] C. Zhong, Y. Ding, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 7484-7539
- [39] A. Eftekhari, Y. Liu, P. Chen, J. Power Sources, 2016, 334, 221-239
- [40] T. L. Greaves, C. J. Drummond, Chem. Rev., 2008, 108, 206-237
- [41] S. Zhang, M. S. Miran, A. Ikoma, D. Dokko, M. Watanabe, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 1690-1693
- [42] W. Zieliński, K. A. Wilk, G. Para, E. Jarek, K. Ciszewski, J. Palus, P. Warszyński, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 2015, 480, 63-70
- [43] A. R. Hajipour, F. Refiee, Org. Prep. Proced. Int., 2015, 47, 249-309
- [44] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Appl. Cat. A-Gen., 2010, 373, 1-56
- [45] R. L. Vekariya, J. Mol. Liq., 2017, 227, 44-60
- [46] W. Cheng, Q. Su, J. Wang, J. Sun, F. T. T. Ng, *Catalysts*, **2013**, 3, 878-901

- [47] X. M. Hu, Y. Zhao, Y. F. Gao, Y. B. Xiao, B. X. Zhang, Adv. Mat. Res., 2012, 554-556, 557-561
- [48] N. Iranpoor, H. Firouzabadi, Y. Ahmadi, Eur. J. Org. Chem., 2012, 305-311
- [49] E. Silarska, A. M. Trzeciak, J. Pernak, A. Skrzypczak, Appl. Cat. A-Gen., 2013, 466, 216-223
- [50] N. L. Mai, K. Ahn, Y. M. Koo, Process Biochem., 2014, 49, 872-881
- [51] M. Naushad, Z. A. ALOthman, A. N. Khan, M. Ali, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2012, 51, 555-560
- [52] V. Stepankova, S. Bidmanova, T. Koudelakova, Z. Propkop, R. Chaloupkova, J. Damborsky, ACS Catal., 2013, 3, 2823-2836
- [53] A. Kumar, M. Bisht, P. Venkatesu, Int. J. Biol. Macromol., 2017, 96, 611-651
- [54] C. H. C. Janssen, N. A. Macias-Ruvalcaba, M. Ahuilar-Martinez, M. N. Kobrak, Int. Rev. Phys. Chem., 2015, 34, 591-622
- [55] R. I. Canales, J. F. Brennecke, J. Chem. Eng., 2016, 61, 1685-1699
- [56] A. B. Pereiro, J. M. M. Araujo, J. M. S. S. Esperanca, I. M. Marrucho, L. P. N. Rebelo, J. Chem. Thermodynamics, 2012, 46, 2-28
- [57] H. Passos, M. G. Freire, J. A. P. Coutinho, Green Chem., 2014, 16, 4786-4815
- [58] C. Grosso, P. Valentao, F. Ferreres, P. B. Andrade, Mar. Drugs, 2015, 13, 3182-3230
- [59] J. Kumar, V. K. Garlapati, A. Dash, P. Scholz, R. Banerjee, *Algal Research*, 2017, 21, 138-147
- [60] B. Tang, W. Bi, M. Tian, K. H. Row, J. Chromatog. B, 2012, 904, 1-21
- [61] M. A. R. Martins, U. Domańska, B. Schroeder, J. A. P. Coutinho, S. P. Pinho, ACS Sustain. Chem. Eng., 2016, 4, 548-556
- [62] H. Wang, G. Gurau, R. D. Rogers, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 1519-1537
- [63] Y. Yang, H. Xie, E. Liu, Green Chem., 2014, 16, 3018-3023
- [64] A. Brandt, J. Grasvik, J. P. Hallett, T. Welton, Green Chem., 2013, 15, 550-583
- [65] T. Vancov, A. S. Alston, T. Brown, S. McIntosh, Renew. Energ., 2012, 45, 1-6
- [66] J. Pernak, R. Kordala, B. Markiewicz, F. Walkiewicz, M. Popławski, A. Fabiańska,
 S. Jankowski, M. Łożyński, *RSC Adv.*, 2012, 2, 8429-8438
- [67] N. Muhammad, Y. A. Elsheikh, M. I. A. Mutalib, A. A. Bazmi, R. A. Khan, H. Khan, S. Rafiw, Z. Man, I. Khan, J. Ind. Eng. Chem., 2015, 21, 1-10

- [68] Y. J. Zhang, Y. D. Xu, A. H. Zhang, Z. H. Xiao, Energ. Source., 2013, 35, 1691-1697
- [69] H. Luo, W. Fan, Y. Li, G. Nan, Bioresource Technol., 2013, 140, 337-341
- [70] X. Liang, Appl. Cat. A-Gen., 2013, 455, 206-210
- [71] G. Para, A. Hamerska-Dudra, K. A. Wilk, P. Warszyński, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 2010, 365, 215-221
- [72] V. Blasucci, R. Hart, V. L. Mestre, D. J. Hahne, M. Burlager, H. Huttenhower,
 B. J. R. Thio, P. Pollet, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *Fuel*, 2010, 89, 1315-1319
- [73] P. G. Jessop, H. J. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckhart, C. L. Liotta, *Nature*, 2005, 436, 1102
- [74] S. Zhang, J. Sun, X. Zhang, J. Xin, Q. Miao, J. Wang, Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 7838-7869
- [75] D. Swapnil, Res. J. Chem. Sci., 2012, 2, 80-85
- [76] R. Abro, A. A. Abdeltawab, S. S. Al-Deyab, G. Yu, A. B. Qazi, S. Gao, X. Chen, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 35302-35317
- [77] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett,
 G. D. Elliott, J. H. Davis Jr, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 232-250
- [78] G. A. Domagk, Deut. Med. Wochenschr., 1935, 61, 829-832
- [79] J. Pernak, K. Somaszkiewicz, I. Mirska, Green Chem., 2003, 5, 52-56
- [80] J. Pernak, M. Smiglak, S. T. Griffin, W. L. Hough, T. B. Wilson, A. Pernak,
 J. Zabielska-Matejuk, A. Fojutkowski, K. Kita, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2006, 8, 798-806
- [81] W. L. Hough-Troutman, M. Smiglak, S. Griffin, W. M. Reichert, I. Mirksa, J. Jodynis-Liebert, T. Adamska, J. Nawrot, M. Stasiewicz, R. D. Rogers, J. Pernak, *New J. Chem.*, 2006, 33, 26-33
- [82] O. A. Cojocaru, K. bica, G. Gurau, A. Narita, P. McCrary, J. L. Shamshina,
 P. S. Barber, R. D. Rogers, *Med. Chem. Commun.*, 2013, 4, 559-563
- [83] J. L. Shamshina, R. D. Rogers, *Ther. Deliv.*, **2014**, 5, 489-491
- [84] I. M. Marrucho, L. C. Branco, L. P. N. Rebelo, Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., 2014, 5, 527-546
- [85] M. Messali, *Molecules*, **2015**, 20, 14936-14949
- [86] S. N. Riduan, Y. Zhang, Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 9055-9070

- [87] A. R. Dias, J. Costa-Rodrigues, M. H. Fernandes, R. Ferraz, C. Prudencio, *ChemMedChem*, 2017, 12, 11-18
- [88] J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 2011, 67, 4838-4844
- [89] T. Praczyk, P. Kardasz, E. Jakubiak, A. Syguda, K. Materna, J. Pernak, *Weed Sci.*, 2012, 60, 189-192
- [90] J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, E. Janus, P. Kardasz, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 2012, 68, 4267-4273
- [91] R. Kordala-Markiewicz, H. Rodak, B. Markiewicz, F. Walkiewicz, A. Sznajdrowska, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, J. Pernak, *Tetrahedron*, 2014, 70, 4784-4789
- [92] O. A. Cojocaru, J. L. Shamshina, G. Gurau, A. Syguda, T. Praczyk, J. Pernak, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2013, 15, 2110-2120
- [93] J. Pernak, M. Niemczak, R. Giszter, J. L. Shamskina, G. Gurau, O. A. Cojocaru, T. Praczyk, K. Marcinkowska, R. D. Rogers, ACS Sustain. Chem. Eng., 2014, 2, 2845-2851
- [94] J. Pernak, M. Niemczak, J. L. Shamshina, G. Gurau, G. Głowacki, T. Praczyk,
 K. Marcinkowska, R. D. Rogers, J. Agric. Food Chem., 2015, 13, 3357-3366
- [95] J. Pernak, M. Niemczak, K. Zakrocka, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 2013, 69, 8132-8136
- [96] J. Pernak, B. Markiewicz, B. Łęgosz, F. Walkiewicz, R. Gwiazdowski, T. Praczyk, *RSC Adv.*, 2015, 5, 9695-9702
- [97] J. Pernak, A. Syguda, I. Mirska, A. Pernak, J. Nawrot, A. Prądzyńska, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Chem. – Eur. J.*, 2007, 13, 6817
- [98] J. Pernak, K. Wasiński, T. Praczyk, J. Nawrot, A. Cieniecka-Rosłonkowicz,
 F. Walkiewicz, K. Materna, *Sci. China: Chem.*, 2012, 55, 1532-1541
- [99] J. Pernak, J. Nawrot, M. Kot, B. Markiewicz, M. Niemczak, RSC Adv., 2013, 3, 25019-25029
- [100] B. Markiewicz, A. Sznajdrowska, Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, A. Zgoła-Grześkowiak, K. Kubiak, J. Nawrot, J. Pernak, *New J. Chem.*, 2014, 38, 3146-3153
- [101] A. I. Siriwardana, Industrial Applications of Ionic Liquids w Electrochemistry in Ionic Liquids, vol 2: Applications, A. A. J. Torriero, ed., Springer International Publishing, Switzerland, 2015

- [102] M. C. Bubalo, K. Radosevic, I. R. Redovnikovic, J. Halambek, V. . Srcek, *Ecotox. Environ. Safe.*, 2014, 99, 1-12
- [103] K. S. Egorova, V. P. Ananikov, ChemSusChem, 2014, 7, 336-360
- [104] C. Zhang, F. Cui, G. Zeng, M. Jiang, Z. Yang, Z. Yu, M. Zhu, L. Shen, Sci. Total Environ., 2015, 518/519, 352-362
- [105] M. Made, J. Liu, L. Pang, Environ. Sci. Technol., 2015, 49, 12611-12627
- [106] Ł. Ławniczak, K. Materna, G. Framski, A. Szulc, A. Syguda, *Biodegradation*, 2015, 26, 327-340
- [107] A. Romero, A. Santos, J. Tojo, A. Rodriguez, J. Hazard. Mater., 2008, 151, 268-273
- [108] A. Jordan, N. Gatherhood, Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 8200-8237
- [109] M. Petkovic, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, C. S. Pereira, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 1383-1403
- [110] A. Costa, A. Forte, K. Zalewska, G. Tiago, Z. Petrovski, L. C. Branco, Green Chem., 2015, 8, 8-12
- [111] W. Kunz, E. Mauer, R. Klein, D. Touraud, D. Rengstl, A. Harrar, S. Dengler, O. Zech, J. Disper. Sci. Technol., 2011, 32, 1694-1699
- [112] R. Klein, E. Muller, B. Kraus, G. Brunner, B. Estrine, D. Touraud, J. Heilmann, M. Kellermeier, W. Kunz, *RSC Adv.*, 2013, 3, 23347-23354
- [113] H. R. White-Stevens, *Pestycydy w środowisku*, PWRiL, Warszawa, **1977**
- [114] M. Ema, Congenital Anomalies, 2000, 40, 8-13
- [115] D. Hutson, J. Miyamoto, *Fungicidal Activity*, Wiley series in agrochemicals and plant protection, **1999**
- [116] Y. Li., F. Dong, X. Liu, J. Xu, Y. Han, Y. Zheng, Chemosphere, 2015, 122, 145-153
- [117] N. O. Costa, M. L. Vieira, V. Sgarioni, M. R. F. Pereira, B. G. Montahniki, S. F. P. Mesquita, D. C. C. Geradrini, *Toxicology*, 2015, 335, 55-61
- [118] H. Kojima, R. Muromoto, M. Takahashi, S. Takeuchi, Y. Takeda, *Pharmacology*, 2012, 259, 338-345
- [119] R. Heredia-Oriz, M. Bouchard, Toxicol. Lett., 2012, 213, 27-34
- [120] R. Paro, G. M. Tiboni, R. Buccione, G. Rossi, V. Cellini, R. Canipari, S. Cecconi, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2012, 260, 155-161

- [121] A. K. Srivastava, W. Ali, R. Singh, K. Bhui, S. Tyagi, A. A. Al-Khedhairy,
 P. K. Srivastava, J. Musarrat, Y. Shukla, *Life Sci.*, 2012, 90, 815-824
- [122] L. A. Murphy, T. Moore, S. Nesnow, Toxicol. Appl. Pharmacol., 2012, 260, 146-154
- [123] S. Navarro, N. Vela, G. Navarro, Food Chem., 2011, 124, 278-284
- [124] Y. Wu, Y. Zhang, M. Zhang, F. Liu, Y. Wan, Z. Huang, L. Ye, Q. Zhou, Y. Shi,
 B. Lu, *Food Chem.*, **2014**, 164, 527-535
- [125] B. Munoz-Leoz, E. Ruiz-Romera, I. Antiguedad, C. Garbisu, *Soil Biol. Biochem.*, 2011, 43, 2176-2183
- [126] M. Ahemad, M. S. Khan, Chemosphere, 2012, 86, 945-950
- [127] Y. Wang, S. Wu, L. Chen, C. Wu, R. Yu, Q. Wang, X. Zhao, *Chemosphere*, 2012, 88, 484-491
- [128] P. G. Edwards, T. M. Murphy, M. J. Lydy, Chemosphere, 2016, 146, 450-457
- [129] P. Satapute, B. Kaliwal, Ann. Microbiol., 2016, 66, 1355-1365
- [130] H. Tabassum, J. Khan, M. Salman, S. Raisuddin, S. Parvez, *Ecological Indicators*, 2016, 62, 242-248
- [131] P. E. Verweij, E. Snelders, G. H. J. Kema, E. Mellado, W. J. G. Melchers, *Lancet Infect. Dis.*, 2009, 9, 789-795
- [132] L. Lelievre, M. Groh, C. Angebault, A. C. Maherault, E. Didier, M. E. Bougnoux, Med. Maladies Infect., 2013, 43, 139-145
- [133] P. Bowyer, D. W. Denning, Pest. Manag. Sci., 2014, 70, 173-178
- [134] Art. 80 Roporządzenia Parlamentu Europejskiego I Rady (WE) nr 1107/2009 z dn.21.10.2009
- [135] T. Praczyk, G. Skrzypczak, *Herbicydy*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, 2004
- [136] W. H. Ahrens ed., *Herbicide Handbook*, Weed Science Society of America, 7 ed., Champaign, IL, **1994**
- [137] P. W. Zimmerman, A. E. Hitchcock, Contr. Boyce Thopmcon Inst., 1942, 12, 491-496
- [138] P. W. Zimmerman, A. E. Hitchcock, Contr. Boyce Thopmcon Inst., 1950, 16, 209-213
- [139] Pesticide Residues in Food, Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, Rome, 2011

- [140] S. Weichental, C. Moase, P. Chan, Env. Health Persp., 2010, 118, 1117-1125
- [141] M. C. R. Alavanja, M. R. Bonner, J. Toxicol. Env. Health, 2012, 15, 238-263
- [142] J. R. Baur, R. W. Bovey, Arch. Environ. Con. Tox., 1974, 2, 275-288
- [143] S. D. Strachan, N. M. Ferry, T. L. Cooper, Weed Technol., 2013, 27, 143-155
- [144] H. J. Cranston, A. J. Kern, J. L. Hackett, E. K. Miller, Weed Sci., 2001, 49, 164-170
- [145] H. J. Beckie, F. J. Tardif, Crop Prot., 2012, 35, 15-28
- [146] E. W. Bohnenblust, A. D. Vaudo, J. F. Egan, D. A. Mortensen, J. F. Tooker, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2015, 35, 144-151
- [147] J. F. Egan, K. M. Barlow, D. A. Mortensen, Weed Sci., 2014, 62, 193-206
- [148] G. Schutte, M. Eckerstorfer, V. Rastelli, W. Reichenbecher, S. Restrepo-Vassalli,
 M. Ruohonen-Lehto, A. G. Wuest Saucy, M. Mertens, *Environ. Sci. Eur.*, 2017, 29,
 DOI: 10.1186/s12302-016-0100-y
- [149] O. A. Cojocaru, J. L. Shamshina, G. Gurau, A. Syguda, T. Praczyk, J. Pernak, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2013, 15, 2110-2120
- [150] A. Piotrowska, A. Syguda, B. Wyrwas, Ł. Chrzanowski, H. J. Heipieper, Chemosphere, 2017, 167, 114-119
- [151] O. Koul, Crit. Rev. Plant Sci., 2008, 27, 1-24
- [152] L. G. Copping, J. J. Menn, Pest Manag. Sci., 2000, 56, 651-676
- [153] M. Isman, Pestic. Outlook, 2002, 13, 152-157
- [154] M. Stompor, K. Dancewicz, B. Gabryś, M. Anioł, J. Agric. Food Chem., 2015, 63, 6749-6756
- [155] J. Nawrot, J. Harmatha, Phytochem Rev., 2012, 11, 543-566
- [156] F. E. Magrini, A. Specht, J. Gaio, C. P. Girelli, I. Migues, H. Heinzen, J. Saldana,
 V. C. Sartori, V. Cesio, *Ind. Crop Prod.*, 2015, 65, 150-158
- [157] T. D. Chermenskaya, E. A. Stepanycheva, A. V. Shichenikova, A. S. Chakeva, *Ind. Crop Prod.*, 2010, 32, 157-163
- [158] M. L. Martinez, G. Poser, A. Henriques, M. Gattuso, C. Rossini, *Ind. Crop Prod.*, 2013 44, 600-602
- [159] S. V. Ley, Pure & Appl. Chem., 1994, 66, 2099-2102
- [160] G. E. Veitch, A. Boyer, S. V. Ley, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 9402-9429

- [161] J. Cybulski, A. Wiśniewska, A. Kulig-Adamiak, L. Lewicka, A. Cieniecka-Rosłonkiewicz, K. Kita, A. Fojutkowski, J. Nawrot, K. Materna, J. Pernak, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 9305-9311
- [162] B. Munoz-Leoz, E. Ruiz-Romera, I. Antiquedad, C. Garbisu, Soil Biol. Biochem., 2011, 43, 2176-2183
- [163] P. M. McMullan, Weed Technol., 2000, 14, 792-797
- [164] A.S. Baseeth, B. R. Sebree, *Lipid Technology*, 2010, 22, 79-82
- [165] M. J. L. Castro, C. Ojeda, A. F. Cirelli, Environ. Chem. Lett., 2014, 12, 85-95
- [166] S. A. Shaban, S. E. Soliman, A. N. M. E. Nassar, M. H. M. El-Attar, Amer-Eurasian J. Aric. & Environ. Sci., 2015, 15, 997-1003
- [167] S. S. Germi, B. Marshekari, ARPN J. Agric. Biol. Sci., 2015, 10, 344-350
- [168] R. Mesnage, B. Bernay, G. E. Seralini, *Toxicolgy*, 2013, 313, 122-128
- [169] C.A. Mullin, J. Chen, J. D. Fine, M. T. Frazier, J. L. Frazier, *Pestic. Biochem. Phys.*, 2015, 120, 27-35
- [170] C.A. Mullin, Curr. Opin. Insect Sci., 2015, 10, 194-200
- [171] J. Ma, F. Lin, R. Zhang, W. Yu, N. Lu, Ecotox. Environ. Safety, 2004, 58, 61-67
- [172] B. Beck, W. Steurbaut, P. Spanoghe, Pest Manag. Sci., 2012, 68, 1107-1110
- [173] S. Shekhar, A. Sundaramanickam, T. Balasubramanian, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 2015, 45, 1522-1554
- [174] P. Gallezot, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 1538-1558
- [175] A. E. Atabani, A. S. Silitonga, H. C. Ong, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki,
 I. A. Badruddin, H. Fayaz, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2013, 18, 211-245
- [176] F. Gunstone, Fatty Acid and Lipid Chemistry, Blackie, London 1996
- [177] S. S. Gupta, T. P. Hilditch, J. P. Riley, J. Sci. Food Agric., 1951, 2, 245-251
- [178] T. P. Hilditch, A. Mendelowitz, J. Sci. Food Agric., 1951, 2, 548-556
- [179] D. Murawa, K. Warminski, I. Pykało, Rośliny oleiste Oilseed Crops, 2000, 3, 819-828
- [180] E. A. Bernays, R. F. Chapman, Host Plant Selection by Phytophagous Insects, Chapman & Hall, New York, 1994
- [181] P. W. Taylor, Int. J. Anitimicrob. Agents, 2013, 42, 195-201
- [182] J. Becker, A. Lange, J. Fabarius, C. Wittmann, Curr. Opin. Biotechnol., 2015, 36, 168-175
- [183] G. Vilahur, L. Badimon, Vasc. Pharmacol., 2013, 59, 67-75

- [184] T. P. T. Cushnie, B. Cushnie, A. J. Lamb, Int. J. Anitimicrob. Agents, 2014, 44, 377-386
- [185] O. Koul, S. Walia, G. S. Dhaliwal, Biopestic. Int., 2008, 4, 63-84
- [186] A. Mrabet, A. Jimenez-Araujo, J. Fernandez-Bolanos, F. Rubio-Senent, A. Lama-Munoz, M. Sindic, G. Rodriguez-Gutierrez, *Food Chem.*, 2016, 196, 917-924
- [187] Y. X. Seow, C. R. Yeo, H. L. Chung, H. G. Yuk, Crit. Rev. Food Sci., 2014, 54, 625-644
- [188] Y. Gao, J. Li, Z. Song, J. Song, S. Shang, G. Xiao, Z. Wang, X. Rao, Ind. Crop Prod., 2015, 76, 660-671
- [189] D. Rozkrut, ed., *Rocznik statystyczny rolnictwa*, Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa, **2016**
- [190] E. H. Unger, 6. Processing w Canola: Chemistry, production, Processing and Utilization, J. K. Daun, N A M. Eskin, D. Hickling, ed., Academic Press and AOCS Press, Urbana, IL, 2011
- [191] B. Burczyk, *Biomasa surowiec do syntez chemicznych i produkcji paliw*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wrocław, 2011
- [192] F. Shahidi, ed., Bailey's Industrial Oil and Fat Products, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005
- [193] S. Yan, C. DiMaggio, H. Wang, S. Mohan, M. Kim, L. Yang, S. O. Salley, K. Y. S. Ng, *Current Catalysis*, 2012, 1, 41-51
- [194] A. E. Atabani, A. S. Silitonga, I. A. Badruddin, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, S. Mekhilef, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, 16, 2070-2093
- [195] J. Salimon, N. Salih, E. Yousif, Arab. J. Chem., 2012, 5, 135-145
- [196] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5 ed., Longman, Harlow, 1989
- [197] J. Nawrot, E. Błoszyk, J. Harmatha, L. Nowotny, B. Drozdz, Acta Entomol. Bohemoslov., 1986, 83, 327-335
- [198] B. Łozowicka, P. Kaczyński, J. Nawrot, J. Wysocka, J. Prog. Plant Prot., 2007, 47, 303-309
- [199] B.Markiewicz, B. Łęgosz, R. Kordala-Markiewicz, F. Walkiewicz,
 R. Gwiazdowski, K. Kubiak, T. Praczyk, *Przem. Chem.*, 2013, 92, 1636-1639
- [200] Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce Rafinowane oleje roślinne, PN-A-86908:2000P

- [201] G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, *Nonaqueous Electrolytes Handbook, t. 2*, Academic Press, New York, 1973
- [202] C. P. Tan, I. A. Nehdi, DSC Analysis of Vegetable Oils: Relationship between Thermal Profiles and Chemical Composition w Differential Scanning Calorimetry. Applications in Fat and Oil Technology, E. Chiavaro, ed., CRC Press, Boca Raton, 2014
- [203] N. Kheradpir, Eur. J. Exp. Biol., 2014, 4, 436-439
- [204] R. Klein, D. Touraud, W. Kunz, Green Chem., 2008, 10, 433-435
- [205] N. Muhammad, M. I. Hossain, Z. Man, M. El-Harbawi, M. A. Bustam, Y. A. Noaman, N. B. M. Alitheen, E. K.Ng, G. Hefter, C. Y. Yin, J. Chem. Eng. Data, 2012, 57, 2191-2196
- [206] K. Ninomiya, T. Yamauchi, M. Kobayashi, C. Ogino, N. Shimizu, K. Takahashi, Biochem. Eng. J., 2013, 71, 25-29
- [207] L. C. Tome, D. J. S. Patinha, R. Ferreira, H. Garcia, C. S. Pereira, C. S. R. Freire,
 L. P. N. Rebelo, I. M. Marrucho, *ChemSusChem*, 2014, 7, 110-113
- [208] S. Quiroz, L. Cespedes, J. B. Alderete, J. Alarcon, Ind. Crop Prod., 2015, 74, 759-766
- [209] J. D. Love, A. M. Pearson, J. Am. Oil Chem. Soc., 1971, 48, 547-549

VIII. Streszczenie

W części literaturowej rozprawy opisano definicję cieczy jonowych, przybliżono ich właściwości oraz możliwe zastosowania. Opisano również cztery grupy środków ochrony roślin – herbicydy, fungicydy, deterenty pokarmowe oraz adiuwanty, przybliżając ich rolę we współczesnej uprawie roślin. Następnie scharakteryzowano oleje roślinne jako źródła surowców technologii chemicznej.

W części doświadczalnej opisano wykorzystane metody syntez amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną. Opisano metodykę syntezy cieczy jonowych z fungicydów triazolowych - tebukonazolu i propikonazolu. Jako czynniki czwartorzędujące wykorzystano etery chlorometyloalkilowe o długości łańcucha alifatycznego od 4 do 14 atomów wegla. Z syntezowanych chlorków w reakcji z wodorotlenkiem potasu otrzymano czwartorzędowe wodorotlenki, które następnie zobojętniono herbicydowym kwasem 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowym. Opisano także syntezę cieczy jonowych z anionem pochodzenia naturalnego. Czwartorzędowe pelargoniany otrzymano przez zobojętnienie czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych. Triglicerydy poddano reakcji hydrolizy czwartorzędowymi wodorotlenkami amoniowymi z kationami o zróżnicowanych strukturach. Jako źródła anionu wykorzystano tristearynian i trioleinian glicerolu oraz oleje rzepakowy, kokosowy i rycynowy. Czwartorzędowe abietyniany amoniowe zsyntezowano wykorzystując reakcie zobojętniania czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych i reakcję wymiany anionu między chlorkami 1-alkilo-3-metyloimidazoliowymi i 1-alkilo-1-metylo-pirolidyniowymi a solą potasową kwasu abietynowego. Opisano metodykę potwierdzania struktury, określania podstawowych wartości fizykochemicznych, takich jak lepkość, gestość, współczynnik refrakcji, przemiany fazowe, stabilność termiczna i aktywność powierzchniowa. Scharakteryzowano metodykę badań aktywności biologicznej oraz badania skuteczności syntezowanych związków jako adiuwanty.

W wyniku syntez otrzymano i zidentyfikowano szesnaście nowych chlorków alkoksymetylo-triazoliowych, dwanaście dwufunkcyjnych cieczy jonowych z kationem fungicydowym i anionem herbicydowym, które zakwalifikować można do grupy cieczy jonowych. Ponadto zsyntezowano cztery pelargoniany tetraalkiloamoniowe, dwadzieścia sześć cieczy jonowych z anionem karboksylanowym oraz dwadzieścia jeden abietynianów amoniowych, w tym dziesięć tetraalkiloamoniowych, siedem 1-alkilo-3-metylo-

imidazoliowych oraz cztery 1-alkilo-1-metylopirolidyniowe, których struktury potwierdzono technikami magnetycznego rezonansu jądrowego. Otrzymane związki także można zaliczyć do grupy cieczy jonowych.

Dla związków ciekłych w temperaturze otoczenia wyznaczono lepkość, gęstość i współczynnik refrakcji. Zmierzone wartości lepkości cieczy jonowych z kationem alkiloksymetylotebukonazolu zawierały się w przedziale od 18,82 do 1,70 Pa·s. W przypadku pochodnych propikonazolu obserwowano wartości od 5,63 do 0,98 Pa·s. Spośród związków z anionem pochodzenia naturalnego lepkość na poziomie 24,35 Pa·s w temperaturze 25°C wyznaczono dla abietynianu didecylodimetyloamoniowego. Triazoliowe ciecze jonowe z anionem herbicydowym charakteryzowały się gęstością wyższą od gęstości wody w przedziale od 1,1333 do 1,2105 g/mL. Ciecze z anionem karboksylanowym odznaczały się wartościami gęstości niższymi od gęstości wody. Współczynnik refrakcji alkoksymetylotriazoliowych cieczy jonowych wyznaczono w zakresie od 1,5189 do 1,5479. Ciecze z anionami karboksylanowymi odznaczały się niższymi wartościami, zmierzonymi na poziomie od 0,4578 do 1,5016. Wartości gęstości i współczynnika refrakcji liniowo malały w miarę wzrostu temperatury.

Dla cieczy jonowych z anionami karboksylanowymi rozpuszczalnych w wodzie wyznaczono charakterystykę powierzchniową. Na podstawie uzyskanych wyników można określić aktywność badanych cieczy jonowych na poziomie lepszym lub porównywalnym z popularnym anionowym związkiem powierzchniowo czynnym – dodecylosiarczanem(VI) sodu.

Określono ich stabilność termiczną za pomocą analizy termograwimetrycznej. Najniższą stabilność odnotowano dla cieczy zawierających podstawnik aromatyczny, temperatura rozkładu 5% próbki w większości przypadków nie przekraczała 190oC. Wzrostowi stabilności termicznej sprzyja obecność długich podstawników alkilowych.

Modyfikacja triazoli eterami chlorometyloalkilowymi nie spowodowała obniżenia aktywności fungistatycznej wobec preparatów odniesienia zawierających wyjściowe tebukonazol lub propikonazol. Wprowadzenie do cząsteczki anionu o właściwościach herbicydowych również nie wpłynęło negatywnie na działanie fungistatyczne dwufunkcyjnych cieczy jonowych.

Ciecze jonowe zawierające kation alkoksymetylotriazoliowy i anion 3,6-dichloro-2metoksybenzoesanowy wykazały wysoką skuteczność niszczenia chwastów w czasie badań szklarniowych. Ich zastosowanie pozwoliło na obniżenie świeżej masy chwastów w stopniu wyższym niż komercyjny preparat zawierający kwas dikamba. Są to nowe herbicydowe ciecze jonowe wykazujące dwufunkcyjne działanie.

Cholinowe ciecze jonowe z anionami karboksylanowymi okazały się efektywnymi adiuwantami herbicydów. Zastosowanie dodatku cieczy jonowej do cieczy użytkowej w ilości 0,1 i 0,2% pozwoliło na znaczne zwiększenie jego skuteczności w niszczeniu roślin rzepaku ozimego.

Syntezowane ciecze jonowe z anionami pochodzenia naturalnego, z wyjątkiem pochodnych choliny, są skutecznymi deterentami pokarmowymi szkodników magazynowych. Najwyższą aktywność odnotowano dla pelargonianu didecylodimetyloamoniowego, który w teście osiągnął maksymalny wynik, 200. Pozostałe ciecze jonowe osiągają skuteczność porównywalną do azadirachtyny, przez co mogą być określone jako dobre lub bardzo dobre antyfidanty.

Abstract

The dissertation describes the definition of ionic liquids, their properties and possible applications. Four groups of plant protection products - herbicides, fungicides, food deterrents and adjuvants - have been described, as well as their role in the modern agriculture. Vegetable oils have been characterized as a source of raw materials for chemical technology.

The experimental part describes methods used to synthesize ammonium ionic liquids with high biological activity. The methodology for the synthesis of ionic liquids from triazole fungicides - tebuconazole and propiconazole has been described. Alkyl chloromethyl ethers with an aliphatic chain length of 4 to 14 carbon atoms were used as quaternization agents. The obtained chlorides were then reacted with potassium hydroxide to obtain corresponding hydroxides, which were then neutralized with 3,6-dichloro-2methoxy benzoic acid. The synthesis of ionic liquids with an anion of natural origin is also described. Quaternary pelargonates were obtained by neutralization of quaternary ammonium hydroxides with pelargonic acid. Triglycerides were hydrolyzed by quaternary ammonium hydroxides with differentiated cations. As the source of the anion, glycerol tristearate and trioleate as well as rapeseed, coconut and castor oil were used. Quaternary ammonium abietates were synthesized using the neutralization of the quaternary ammonium hydroxide and anion exchange between quaternary halide and potassium salt of abietic acid. Methods used to confirm the structure and determining the basic values of physicochemical properties, such as viscosity, density, refractive index, phase transitions, thermal stability and surface activity were described. The methodology of biological activity testing and the effectiveness of synthesized compounds as adjuvants have been characterized.

As a result, sixteen quaternary alkoxymethyl chlorides of triazole fungicides and twelve bifunctional ionic liquids with the herbicidal anion and fungicidal cation, which can be classified as ionic liquids, were obtained. In addition, four tetraalkylammonium pelargonates, twenty-six ionic liquids with the carboxylate anion and twenty one abietates, including ten tetraalkylammonium, seven 1-alkyl-3-methyl-imidazolium, and four 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium salts were obtained. Their structures were confirmed by analysis of nuclear magnetic resonance spectra. The compounds may also be included in the group of ionic liquids.

For compounds liquid at ambient temperature parameters such as viscosity, density and refractive index were determined. The measured viscosity values of the ionic liquids with the tebuconazole-based cation ranged from 18.82 to 1.70 Pa · s. For propiconazole derivatives, values from 5.63 to 0.98 Pas were observed. Among the compounds with the anion of natural origin, the viscosity 24.35 Pa·s was determined for didecyldimethylammonium abietate at 25°C. Triazole ionic liquids with herbicidal anions were characterized by a density in the range of 1.1333 to 1.2105 g / mL. Carboxylate ionic liquids were characterized by density values lower than water density. Refractive index of alkoxymethyltriazole ionic liquids was determined in range from 1.5189 to 1.5479. Liquids with carboxylate anions were characterized by lower values, measured from 0.4578 to 1.5016. Density and the refractive index values decreased linearly as the temperature increased.

The surface activity parameters were determined for carboxylate ionic liquids, which presented solubility in water. Based on the results obtained, it is possible to determine the activity of the investigated ionic liquids at a better or comparable level with the popular anionic surfactant - sodium dodecyl sulfate.

The thermal stability was determined by thermogravimetric analysis. The lowest stability was noted for compounds containing the aromatic substituent – the decomposition temperature of 5% of the sample in most cases did not exceed 190°C. The increase of thermal stability is linked with the presence of long alkyl substituents.

The modification of triazole fungicides with alkyl chloromethyl ethers did not reduce the activity of ionic liquids when compared with reference formulations containing tebuconazole or propiconazole. The introduction of anion with herbicidal properties to the molecule also did not adversely affect the fungistatic effects of the bifunctional ionic liquids.

Ionic liquids with fungicidal cation and herbicidal anion demonstrated high efficacy of weed control in the greenhouse during the study. Their application allowed reducing the fresh weed weight to a degree higher than the commercial formulation. The synthesized compounds are new dual-function ionic liquids.

Choline ionic liquids with carboxylate anions have proven to be effective herbicidal adjuvants. Application of liquid ion additive to utility liquid in the amount of 0.1 and 0.2% allowed to significantly increase its effectiveness in the destruction of winter oilseed rape plants.
The synthesized ionic liquids with natural anions, except for choline derivatives, are effective deterrents of food storage pests. The highest activity was noted for didecyldimethylammonium pelargonate, which reached a maximum score of 200. The remaining ionic liquids attained comparable efficacy to azadirachtin, which can therefore be described as good or very good antifidants.

IX. Aneks

9.1. Odczynniki

Nazwa	Producent	Czystość [%]	Nr CAS
	Rozpuszczalnik	si	
Aceton	Avantor	98	67-64-1
Acetonitryl	Avantor	99	75-05-8
Chloroform	Avantor	98	67-66-3
DMSO	Avantor	99	67-68-5
Heksan	Avantor	99	110-54-3
Metanol	Avantor	99	67-56-1
Octan etylu	Avantor	99	141-78-6
2-Propanol	Avantor	99	67-63-0
Toluen	Avantor	99	108-88-3
Woda dejonizowana	ZTCh ^a	<0,1µS	7732-18-5
	Aminy		
1-Metyloimidazol	Sigma-Aldrich	99	616-47-7
1-Metylopiperydyna	Sigma-Aldrich	98	626-67-5
1-Metylopirolidyna	Sigma-Aldrich	97	120-94-5
Propikonazol	Pestinova	98	60207-90-1
Tebukonazol	Pestinova	97	107534-96-3
	Czynniki czwartorzę	dujące	
Etery chlorometyloalkilowe	ZTCh ^a	70-99	-
Chloroetan	Sigma-Aldrich	>99	75-00-3
1-Bromobutan	Sigma-Aldrich	99	109-65-9
1-Bromoheksan	Sigma-Aldrich	98	111-25-1
1-Bromooktan	Sigma-Aldrich	99	111-83-1
1-Chlorodekan	Sigma-Aldrich	98	1002-69-3

Tabela A1. Odczynniki wykorzystane w realizacji pracy

Tabela A1. Cd.			
1-Chlorododekan	Sigma-Aldrich	>97	112-52-7
1-Chloroheksadekan	Sigma-Aldrich	95	4860-03-1
Bromek benzylu	Sigma-Aldrich	98	100-39-0

Czwartorzędowe chlorki i wodorotlenki amoniowe

Chlorek dioktylodimetyloamoniowy	Brenntag Polska	98	5538-94-3
Chlorek didecylodimetyloamoniowy	Brenntag Polska sp. z o. o.	50 (H ₂ O)	7173-51-5
Chlorek benzalkoniowy	Sigma-Aldrich	98	8001-54-5
Chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy	Brenntag Polska sp. z o. o.	50 (H ₂ O)	112-02-7
Chlorek oktadecylotrimetyloamoniowy	Brenntag Polska sp. z o. o.	98	112-03-8
Chlorek dokozylotrimetyloamoniowy	Brenntag Polska sp. z o. o.	95	17301-53-0
Wodorotlenek choliny	Sigma-Aldrich	46 (H ₂ O)	123-41-1
Wodorotlenek tetrametyloamoniowy	Sigma-Aldrich	25 (H ₂ O)	75-59-2
Wodorotlenek tetrabutyloamoniowy	Sigma-Aldrich	40 (H ₂ O)	2052-49-5
Wodorotlenek benzylotrimetyloamoniowy	Sigma-Aldrich	40 (H ₂ O)	100-85-6
	Kwasy organiczn	e	
Kwas abietynowy	Sigma-Aldrich	70	514-10-3
Kwas pelargonowy	Jade Chemicals	techn.	112-05-0
Kwas 3,6-dichloro-2- metoksybenzoesowy	Organika- Sarzyna S.A.	98	1918-00-9
	Pozostałe		
Wodorotlenek potasu	Avantor	CZ	1310-58-3
Siarczan(VI) sodu	Sigma-Aldrich	>99	7757-82-6

^aZakład Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej

9.2. Opis widm protonowego ¹H i węglowego ¹³C magnetycznego rezonansu jądrowego

Chlorek butyloksymetylotebukonazolu (1)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,83 (t, 3H); 1,01 (m, 9H); 1,26 (m, 2H); 1,47 (m, 2H); 1,66 (m, 1H); 1,83 (m, 1H); 2,01 (s, 1H); 2,43 (m, 1H); 2,62 (m, 1H); 3,43 (m, 2H); 3,57 (m, 2H); 4,54 (m, 2H); 7,21 (d, 2H, J = 8,3 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 9,61 (s, 1H); 10,58 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,4; 18,5; 25,7; 30,7; 36,5; 38,2; 54,0; 69,4; 74,7; 77,2; 128,1; 130,1; 141,4; 143,7; 144,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{21}H_{33}Cl_2N_3O_2$ (M = 430,11 g/mol): wartości obliczone: C = 58,60; H = 7,73; N = 9,76; wartości zmierzone: C = 58,89; H = 7,40; N = 9,98.

Chlorek pentyloksymetylotebukonazolu (2)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,81 (t, 3H); 0,97 (m, 9H); 1,23 (m, 4H); 1,45 (m, 2H); 1,66 (m, 1H); 1,85 (m, 1H); 2,00 (s, 1H); 2,43 (m, 1H); 2,61 (m, 1H); 3,43 (m, 2H); 3,58 (m, 2H); 4,50 (m, 2H); 7,21 (d, 2H, J = 8,2 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 9,62 (s, 1H); 10,63 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,5; 18,5; 25,6; 30,7; 36,7; 38,0; 54,1; 69,4; 75,1; 77,2; 128,1; 130,0; 141,5; 143,6; 144,2.

Analiza elementarna CHN dla $C_{22}H_{35}Cl_2N_3O_2$ (M = 444,44 g/mol): wartości obliczone: C = 59,45; H = 7,94; N = 9,45; wartości zmierzone: C = 59,76; H = 7,69; N = 9,63.

Chlorek heksyloksymetylotebukonazolu (3)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,85 (t, 3H); 1,03 (m, 9H); 1,26 (m, 6H); 1,46 (m, 2H); 1,66 (m, 1H); 1,81 (m, 1H); 2,02 (s, 1H); 2,43 (m, 1H); 2,60 (m, 1H); 3,44 (m, 2H); 3,60 (m, 2H); 4,49 (m, 2H); 7,20 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,2 Hz); 9,65 (s, 1H); 10,59 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,8; 18,5; 25,5; 30,9; 36,6; 37,9; 54,1; 69,4; 75,1; 77,3; 128,1; 129,9; 141,5; 143,7; 144,2.

Analiza elementarna CHN dla $C_{23}H_{37}Cl_2N_3O_2$ (M = 458,46 g/mol): wartości obliczone: C = 60,25; H = 8,13; N = 9,17; wartości zmierzone: C = 59,89; H = 8,50; N = 9,46.

Chlorek heptyloksymetylotebukonazolu (4)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,84 (t, 3H); 1,06 (m, 9H); 1,22 (m, 8H); 1,49 (m, 2H); 1,66 (m, 1H); 1,84 (m, 1H); 1,99 (s, 1H); 2,43 (m, 1H); 2,60 (m, 1H); 3,44 (m, 2H); 3,57

(m, 2H); 4,55 (m, 2H); 7,20 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,3 Hz); 9,67 (s, 1H); 10,68 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,9; 18,4; 25,6; 30,7; 36,5; 38,2; 53,9; 69,4; 75,0; 77,3; 128,1; 130,0; 141,5; 143,7; 144,3.

Analiza elementarna CHN dla $C_{24}H_{39}Cl_2N_3O_2$ (M = 472,49 g/mol): wartości obliczone: C = 61,01; H = 8,32; N = 8,89; wartości zmierzone: C = 61,37; H = 8,09; N = 9,16.

Chlorek oktyloksymetylotebukonazolu (5)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,81 (t, 3H); 0,99 (m, 9H); 1,24 (m, 10H); 1,51 (m, 2H); 1,63 (m, 1H); 1,84 (m, 1H); 1,99 (s, 1H); 2,43 (m, 1H); 2,60 (m, 1H); 3,44 (m, 2H); 3,57 (m, 2H); 4,47 (m, 2H); 7,20 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 9,42 (s, 1H); 10,56 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,2; 18,7; 25,5; 30,7; 36,6; 37,9; 54,1; 69,4; 75,1; 77,3; 128,1; 130,0; 141,5; 143,5; 144,2.

Analiza elementarna CHN dla $C_{25}H_{41}Cl_2N_3O_2$ (M = 486,52 g/mol): wartości obliczone: C = 61,72; H = 8,49; N = 8,64; wartości zmierzone: C = 62,02; H = 8,29; N = 8,27.

Chlorek nonyloksymetylotebukonazolu (6)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,86 (t, 3H); 1,00 (m, 9H); 1,25 (m, 12H); 1,50 (m, 1H); 1,61 (m, 1H); 1,82 (m, 1H); 2,00 (s, 1H); 2,45 (m, 1H); 2,61 (m, 1H); 3,44 (m, 2H); 3,57 (m, 2H); 4,53 (m, 2H); 7,20 (d, 2H, J = 8,2 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 9,58 (s, 1H); 10,64 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,3; 18,6; 25,6; 30,5; 36,6; 38,2; 53,9; 69,4; 74,9; 77,3; 128,1; 129,9; 141,5; 143,6; 144,3.

Analiza elementarna CHN dla $C_{26}H_{43}Cl_2N_3O_2$ (M = 500,54 g/mol): wartości obliczone: C = 62,39; H = 8,66; N = 8,39; wartości zmierzone: C = 62,00; H = 8,97; N = 8,71.

Chlorek undecyloksymetylkotebukonazolu (7)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,82 (t, 3H); 1,04 (m, 9H); 1,27 (m, 16H); 1,47 (m, 2H); 1,68 (m, 1H); 1,85 (m, 1H); 2,00 (s, 1H); 2,42 (m, 1H); 2,62 (m, 1H); 3,43 (m, 2H); 3,56 (m, 2H); 4,52 (m, 2H); 7,19 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,29 (d, 2H, J = 8,2 Hz); 9,58(s, 1H); 10,59 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,4; 18,4; 25,7; 30,8; 36,6; 38,2; 53,9; 69,5; 74,9; 77,2; 128,0; 130,4; 141,3; 143,5; 144,3.

Analiza elementarna CHN dla $C_{28}H_{47}Cl_2N_3O_2$ (M = 528,6 g/mol): wartości obliczone: C = 63,62; H = 8,96; N = 7,95; wartości zmierzone: C = 63,39; H = 8,71; N = 8,17.

Chlorek tetradecyloskymetylotebukonazolu (8)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,80 (t, 3H); 0,97 (m, 9H); 1,24 (m, 22H); 1,49 (m, 2H); 1,68 (m, 1H); 1,87 (m, 1H); 1,98 (s, 1H); 2,41 (m, 1H); 2,65 (m, 1H); 3,41 (m, 2H); 3,59 (m, 2H); 4,48 (m, 2H); 7,20 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 9,60 (s, 1H); 10,68 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,5; 18,7; 25,4; 30,6; 36,4; 37,9; 54,1; 69,7; 75,2; 77,3; 128,0; 130,1; 141,4; 143,7; 144,0.

Analiza elementarna CHN dla $C_{31}H_{53}Cl_2N_3O_2$ (M = 570,68 g/mol): wartości obliczone: C = 65,24; H = 9,36; N = 7,36; wartości zmierzone: C = 64,89; H = 8,99; N = 7,11.

Chlorek butyloksymetylopropikonazolu (9)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,85 (t, 6H); 1,31 (m, 8H); 3,36 (m, 4H); 3,94 (m, 3H); 4,76 (m, 2H); 7,45 (m, 2H); 7,66 (m, 1H); 8,16 (s, 1H); 8,87 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,7; 18,2; 28,7; 34,1; 53,6; 69,5; 76,1; 77,3; 106,2; 127,2; 130,5; 132,5; 135,3; 144,9; 149,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{20}H_{28}Cl_3N_3O_3$ (M = 464,81 g/mol): wartości obliczone: C = 51,68; H = 6,07; N = 9,04; wartości zmierzone: C = 52,86; H = 6,35; N = 8,75.

Chlorek pentyloksymetylopropikonazolu (10)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,86 (t, 6H); 1,29 (m, 10H); 3,35 (m, 4H); 3,94 (m, 3H); 4,76 (m, 2H); 7,49 (m, 2H); 7,72 (m, 1H); 8,16 (s, 1H); 8,85 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,8; 18,2; 28,7; 34,1; 53,7; 69,4; 76,2; 77,4; 106,2; 127,3; 130,5; 132,5; 135,2; 144,9; 149,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{21}H_{30}Cl_3N_3O_3$ (M = 478,84 g/mol): wartości obliczone: C = 52,67; H = 6,31; N = 8,78; wartości zmierzone: C = 53,01; H = 6,33; N = 8,58.

Chlorek heksyloksymetylopropikonazolu (11)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,86 (t, 6H); 1,31 (m, 12H); 3,35 (m, 4H); 3,94 (m, 3H); 4,78 (m, 2H); 7,49 (m, 2H); 7,69 (m, 1H); 8,16 (s, 1H); 8,85 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,6; 18,3; 28,8; 34,0; 53,7; 69,5; 76,4; 77,4; 106,2; 127,1; 130,6; 132,5; 135,4; 144,9; 149,0.

Analiza elementarna CHN dla $C_{22}H_{32}Cl_3N_3O_3$ (M = 492,87 g/mol): wartości obliczone: C = 53,61; H = 6,54; N = 8,53; wartości zmierzone: C = 53,99; H = 6,83; N = 8,85.

Chlorek heptyloksymetylopropikonazolu (12)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,85 (t, 6H); 1,32 (m, 14H); 3,35 (m, 4H); 3,90 (m, 3H); 4,77 (m, 2H); 7,50 (m, 2H); 7,70 (m, 1H); 8,18 (s, 1H); 8,86 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,7; 18,3; 28,8; 34,0; 53,7; 69,4; 76,2; 77,4; 106,0; 127,1; 130,5; 132,4; 135,3; 144,8; 149,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{23}H_{34}Cl_3N_3O_3$ (M = 506,89 g/mol): wartości obliczone: C = 54,50; H = 6,76; N = 8,29; wartości zmierzone: C = 54,88; H = 6,43; N = 8,56.

Chlorek oktyloksymetylopropikonazolu (13)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,86 (t, 6H); 1,31 (m, 16H); 3,36 (m, 4H); 3,90 (m, 3H); 4,77 (m, 2H); 7,47 (m, 2H); 7,70 (m, 1H); 8,15 (s, 1H); 8,83 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,8; 18,3; 28,7; 34,1; 53,7; 69,6; 76,2; 77,4; 106,1; 127,1; 130,6; 132,6; 135,4; 144,9; 149,2.

Analiza elementarna CHN dla $C_{24}H_{36}Cl_3N_3O_3$ (M = 520,92 g/mol): wartości obliczone: C = 55,34; H = 6,97; N = 8,07; wartości zmierzone: C = 55,02; H = 6,66; N = 8,27.

Chlorek nonyloksymetylopropikonazolu (14)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,85 (t, 6H); 1,31 (m, 18H); 3,36 (m, 4H); 3,90 (m, 3H); 4,78 (m, 2H); 7,49 (m, 2H); 7,71 (m, 1H); 8,16 (s, 1H); 8,86 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,7; 18,3; 28,8; 34,2; 53,7; 69,5; 76,2; 77,2; 106,2; 127,2; 130,2; 132,5; 135,3; 145,0; 149,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{25}H_{38}Cl_3N_3O_3$ (M = 534,95 g/mol): wartości obliczone: C = 56,13; H = 7,16; N = 7,86; wartości zmierzone: C = 55,89; H = 7,41; N = 7,50.

Chlorek undecyloksymetylopropikonazolu (15)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,86 (t, 6H); 1,27 (m, 22H); 3,35 (m, 4H); 3,93 (m, 3H); 4,77 (m, 2H); 7,51 (m, 2H); 7,70 (m, 1H); 8,15 (s, 1H); 8,83 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,7; 18,4; 28,7; 33,9; 53,7; 69,5; 76,1; 77,4; 106,1; 127,1; 130,5; 132,7; 135,4; 144,9; 149,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{27}H_{42}Cl_3N_3O_3$ (M = 563,00 g/mol): wartości obliczone: C = 57,60; H = 7,52; N = 7,46; wartości zmierzone: C = 57,93; H = 7,81; N = 7,33.

Chlorek tetradecyloksymetylopropikonazolu (16)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,85 (t, 6H); 1,30 (m, 28H); 3,35 (m, 4H); 3,92 (m, 3H); 4,78 (m, 2H); 7,49 (m, 2H); 7,72 (m, 1H); 8,16 (s, 1H); 8,85 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,9; 18,3; 28,8; 34,2; 53,7; 69,4; 76,2; 77,4; 106,4; 127,2; 130,5; 132,4; 135,3; 145,1; 149,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{30}H_{48}Cl_3N_3O_3$ (M = 605,08 g/mol): wartości obliczone: C = 59,55; H = 8,00; N = 6,94; wartości zmierzone: C = 59,96; H = 8,27; N = 6,67.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan pentyloksymetylotebukonazolu (17)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,81 (t, 3H); 0,97 (m, 9H); 1,23 (m, 4H); 1,45 (m, 2H); 1,66 (m, 1H); 1,85 (m, 1H); 2,00 (s, 1H); 2,43 (m, 1H); 2,61 (m, 1H); 3,43 (m, 2H); 3,58 (m, 2H); 3,90 (s, 3H); 4,50 (m, 2H); 7,21 (d, 2H, J = 8,2 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,37 (d, J = 8,6 Hz, 1H); 7,60 (d, J = 8,8 Hz, 1H); 9,62 (s, 1H); 10,63 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,5; 18,5; 25,6; 30,7; 36,7; 38,0; 54,1; 62,2; 69,4; 75,1; 77,2; 126,0; 126,2; 128,1; 130,0; 141,5; 142,0; 143,6; 144,2; 152,7; 164,9.

Analiza elementarna CHN dla $C_{30}H_{40}Cl_3N_3O_5$ (M = 629,01 g/mol): wartości obliczone: C = 57,28; H = 6,41; N = 6,68; wartości zmierzone: C = 57,74; H = 6,13; N = 6,97.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan heksyloksymetylotebukonazolu (18)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,85 (t, 3H); 1,03 (m, 9H); 1,26 (m, 6H); 1,46 (m, 2H); 1,66 (m, 1H); 1,81 (m, 1H); 2,02 (s, 1H); 2,43 (m, 1H); 2,60 (m, 1H); 3,44 (m, 2H); 3,60 (m, 2H); 3,84 (s, 3H); 4,49 (m, 2H); 7,20 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,2 Hz); 7,33 (d, J = 8,7 Hz, 1H); 7,61 (d, J = 8,8 Hz, 1H); 9,65 (s, 1H); 10,59 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,8; 18,5; 25,5; 30,9; 36,6; 37,9; 54,1; 62,1; 69,4; 75,1; 77,3; 126,0; 126,3; 128,1; 129,9; 141,5; 142,2; 143,7; 144,2 152,7; 165,0.

Analiza elementarna CHN dla $C_{31}H_{42}Cl_3N_3O_5$ (M = 643,04 g/mol): wartości obliczone: C = 57,90; H = 6,58; N = 6,53; wartości zmierzone: C = 58,31; H = 6,97; N = 6,11.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan heptyloksymetylotebukonazolu (19)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,84 (t, 3H); 1,06 (m, 9H); 1,22 (m, 8H); 1,49 (m, 2H); 1,66 (m, 1H); 1,84 (m, 1H); 1,99 (s, 1H); 2,43 (m, 1H); 2,60 (m, 1H); 3,44 (m, 2H); 3,57 (m, 2H); 3,90 (s, 3H); 4,55 (m, 2H); 7,20 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,3 Hz); 7,38 (d, J = 8,7 Hz, 1H); 7,61 (d, J = 8,7 Hz, 1H); 9,67 (s, 1H); 10,68 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,9; 18,4; 25,6; 30,7; 36,5; 38,2; 53,9; 62,1; 69,4; 75,0; 77,3; 126,0; 126,3; 128,1; 130,0; 141,5; 142,2; 143,7; 144,3; 152,7; 165,4.

Analiza elementarna CHN dla $C_{32}H_{44}Cl_3N_3O_5$ (M = 657,07 g/mol): wartości obliczone: C = 58,49; H = 6,75; N = 6,40; wartości zmierzone: C = 58,96; H = 7,21; N = 6,01.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan oktyloksymetylotebukonazolu (20)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,81 (t, 3H); 0,99 (m, 9H); 1,24 (m, 10H); 1,51 (m, 2H); 1,63 (m, 1H); 1,84 (m, 1H); 1,99 (s, 1H); 2,43 (m, 1H); 2,60 (m, 1H); 3,44 (m, 2H); 3,57 (m, 2H); 3,89 (s, 3H); 4,47 (m, 2H); 7,20 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,37 (d, J = 8,8 Hz, 1H); 7,59 (d, J = 8,7 Hz, 1H); 9,42 (s, 1H); 10,56 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,2; 18,7; 25,5; 30,7; 36,6; 37,9; 54,1; 62,0; 69,4; 75,1; 77,3; 125,8; 126,3; 128,1; 130,0; 141,5; 142,1; 143,5; 144,2; 152,4; 165,3.

Analiza elementarna CHN dla $C_{33}H_{46}Cl_3N_3O_5$ (M = 671,09 g/mol): wartości obliczone: C = 59,06; H = 6,91; N = 6,26; wartości zmierzone: C = 59,43; H = 7,30; N = 5,78.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan undecyloksymetylotebukonazolu (21)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,82 (t, 3H); 1,04 (m, 9H); 1,27 (m, 16H); 1,47 (m, 2H); 1,68 (m, 1H); 1,85 (m, 1H); 2,00 (s, 1H); 2,42 (m, 1H); 2,62 (m, 1H); 3,43 (m, 2H); 3,56 (m, 2H); 3,88 (s, 3H); 4,52 (m, 2H); 7,19 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,29 (d, 2H, J = 8,2 Hz); 7,33 (d, J = 8,7 Hz, 1H); 7,64 (d, J = 8,5 Hz, 1H); 9,58(s, 1H); 10,59 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,4; 18,4; 25,7; 30,8; 36,6; 38,2; 53,9; 61,8; 69,5; 74,9; 77,2; 125,6; 126,2; 128,0; 130,4; 141,3; 142,1; 143,5; 144,3; 152,4; 164,8.

Analiza elementarna CHN dla $C_{36}H_{52}Cl_3N_3O_5$ (M = 713,17 g/mol): wartości obliczone: C = 60,63; H = 7,35; N = 5,89; wartości zmierzone: C = 60,98; H = 7,05; N = 6,21.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan tetradecyloksymetylotebukonazolu (22)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,80 (t, 3H); 0,97 (m, 9H); 1,24 (m, 22H); 1,49 (m, 2H); 1,68 (m, 1H); 1,87 (m, 1H); 1,98 (s, 1H); 2,41 (m, 1H); 2,65 (m, 1H); 3,41 (m, 2H); 3,59 (m, 2H); 3,89 (s, 3H); 4,48 (m, 2H); 7,20 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,38 (d, J = 8,8 Hz, 1H); 7,59 (d, J = 8,7 Hz, 1H); 9,60 (s, 1H); 10,68 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,5; 18,7; 25,4; 30,6; 36,4; 37,9; 54,1; 62,2; 69,7; 75,2; 77,3; 126,1; 126,3; 128,0; 128,3; 130,1; 141,4; 142,2; 143,7; 144,0; 152,6; 164,9.

Analiza elementarna CHN dla $C_{39}H_{58}Cl_3N_3O_5$ (M = 755,25 g/mol): wartości obliczone: C = 62,02; H = 7,74; N = 5,56; wartości zmierzone: C = 61,69; H = 7,45; N = 5,86.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan pentyloksymetylopropikonazolu (23)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,86 (t, 6H); 1,29 (m, 10H); 3,35 (m, 4H); 3,84 (s, 3H); 3,94 (m, 3H); 4,76 (m, 2H); 7,37 (d, 1H, *J* = 8,6 Hz); 7,49 (m, 2H); 7,60 (d, 1H, *J* = 8,7 Hz); 7,72 (m, 1H); 8,16 (s, 1H); 8,85 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,8; 18,2; 28,7; 34,1; 53,7; 61,9; 69,4; 76,2; 77,4; 106,2; 126,0; 126,3; 127,3; 128,0; 130,5; 132,5; 135,2; 142,2; 144,9; 149,1; 152,6; 165,3.

Analiza elementarna CHN dla $C_{29}H_{35}Cl_4N_3O_6$ (M = 663,42 g/mol): wartości obliczone: C = 52,50; H = 5,32; N = 6,33; wartości zmierzone: C = 52,06; H = 5,72; N = 6,84.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan heksyloksymetylopropikonazolu (24)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,86 (m, 6H); 1,31 (m, 12H); 3,35 (m, 4H); 3,84 (s, 3H); 3,94 (m, 3H); 4,78 (m, 2H); 7,34 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H); 7,49 (m, 2H); 7,59 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H); 7,69 (m, 1H); 8,16 (s, 1H); 8,85 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,6; 18,3; 28,8; 34,0; 53,7; 62,1; 69,5; 76,4; 77,4; 106,2; 126,0; 126,3; 127,1; 128,2; 130,6; 132,5; 135,4; 142,1; 144,9; 149,0; 152,3; 164,9.

Analiza elementarna CHN dla $C_{30}H_{37}Cl_4N_3O_6$ (M = 677,44 g/mol): wartości obliczone: C = 53,19; H = 5,51; N = 6,20; wartości zmierzone: C = 52,84; H = 5,09; N = 6,79.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan heptyloksymetylopropikonazolu (25)

¹H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 0,85 (m, 6H); 1,32 (m, 14H); 3,35 (m, 4H); 3,87 (s, 3H); 3,90 (m, 3H); 4,77 (m, 2H); 7,35 (d, J = 8,5 Hz, 1H); 7,50 (m, 2H); 7,58 (d, J = 8,5 Hz, 1H); 7,70 (m, 1H); 8,18 (s, 1H); 8,86 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,7; 18,3; 28,8; 34,0; 53,7; 61,9; 69,4; 76,2; 77,4; 106,0; 126,0; 126,3; 127,1; 128,3; 130,5; 132,4; 135,3; 142,1; 144,8; 149,1; 152,0; 159,8.

Analiza elementarna CHN dla $C_{31}H_{39}Cl_4N_3O_6$ (M = 691,47 g/mol): wartości obliczone: C = 53,85; H = 5,68; N = 6,08; wartości zmierzone: C = 64,27; H = 5,98; N = 5,53.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan oktyloksymetylopropikonazolu (26)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,86 (t, 6H); 1,31 (m, 16H); 3,36 (m, 4H); 3,87 (s, 3H); 3,90 (m, 3H); 4,77 (m, 2H); 7,35 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H); 7,47 (m, 2H); 7,58 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H); 7,70 (m, 1H); 8,15 (s, 1H); 8,83 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,8; 18,3; 28,7; 34,1; 53,7; 61,8; 69,6; 76,2; 77,4; 106,1; 126,0; 126,2; 127,1; 128,1; 130,6; 132,6; 135,4; 142,2; 144,9; 149,2; 152,3; 165,7.

Analiza elementarna CHN dla $C_{32}H_{41}Cl_4N_3O_6$ (M = 705,50 g/mol): wartości obliczone: C = 54,48; H = 5,86; N = 5,96; wartości zmierzone: C = 54,01; H = 6,24; N = 6,45.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan undecyloksymetylopropikonazolu (27)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,85 (m, 6H); 1,31 (m, 22H); 3,36 (m, 4H); 3,88 (s, 3H); 3,90 (m, 3H); 4,78 (m, 2H); 7,36 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H); 7,49 (m, 2H); 7,61 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H); 7,71 (m, 1H); 8,16 (s, 1H); 8,86 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,7; 18,3; 28,8; 34,2; 53,7; 61,8; 69,5; 76,2; 77,2; 106,2; 126,3; 126,7; 127,2; 128,5; 130,5; 132,6; 135,3; 142,1; 144,9; 149,1; 152,7; 166,0.

Analiza elementarna CHN dla $C_{33}H_{43}Cl_4N_3O_6$ (M = 719,52 g/mol): wartości obliczone: C = 55,09; H = 6,02; N = 5,84; wartości zmierzone: C = 54,68; H = 5,69; N = 6,11.

3,6-Dichloro-2-metoksybenzoesan tetradecyloksymetylopropikonazolu (28)

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 0,85 (m, 6H); 1,30 (m, 28H); 3,35 (m, 4H); 3,88 (s, 3H); 3,92 (m, 3H); 4,78 (m, 2H); 7,39 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H); 7,49 (m, 2H); 7,65 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H); 7,72 (m, 1H); 8,16 (s, 1H); 8,85 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 13,9; 18,3; 28,8; 34,2; 53,7; 62,2; 69,4; 76,2; 77,4; 106,4; 125,7; 126,3; 127,2; 128,4; 130,5; 132,4; 135,3; 142,2; 149,1; 150,1; 152,6; 165,3.

Analiza elementarna CHN dla $C_{38}H_{53}Cl_4N_3O_6$ (M = 789,66 g/mol): wartości obliczone: C = 57,80; H = 6,77; N = 5,32; wartości zmierzone: C = 58,16; H = 7,12; N = 4,99.

Pelargonian didecylodimetyloamoniowy (29)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (m, 9H); 1,26 (m, 38H); 1,59 (m, 4H); 1,66 (m, 2H); 2,15 (m, 2H); 3,32 (s, 6H); 3,40 (m, 4H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,3; 22,9; 25,6; 26,6; 29,5; 29,7; 32,1; 39,4; 51,5; 63,6; 179,9; Analiza elementarna CHN dla $C_{31}H_{65}NO_2$ (M = 483,85 g/mol): wartości obliczone: C = 76,95; H = 13,54; N = 2,89%; wartości zmierzone: C = 77,28; H = 13,21; N = 3,15%.

Stearynian didecylodimetyloamoniowy (30)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,82 (t, 9H); 1,23 (m, 56H); 1,59 (m, 6H); 2,05 (m, 2H); 3,21 (s, 6H); 3,27 (m, 4H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 22,5; 25,2; 26,2; 27,0; 29,1; 31,7; 39,0; 51,2; 63,4; 179,9. Analiza elementarna CHN dla $C_{40}H_{83}NO_2$ (M = 610,09 g/mol): wartości obliczone: C = 78,75; H = 13,71; N = 2,30%; wartości zmierzone: C = 78,57; H = 13,99; N = 2,06%.

Oleinian didecylodimetyloamoniowy (31)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 9H); 1,26 (m, 48H); 1,59 (m, 6H); 2,02 (m, 4H); 2,30 (t, 2H); 3,21 (s, 6H); 3,28 (m, 4H); 5,36 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 22,4; 25,3;26,2; 27,2; 29,0; 31,7; 39,1; 51,2; 63,4; 133,8; 179,8.

Analiza elementarna CHN dla $C_{40}H_{81}NO_2$ (M = 608,08 g/mol): wartości obliczone: C = 79,01; H = 13,43; N = 2,30%; wartości zmierzone: C = 79,40; H = 13,71; N = 2,51%.

Sól didecylodimetyloamoniowa z anionem oleju rzepakowego (32)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,86 (t, 9H); 1,26 (m, 45H); 1,51 (m, 2H); 1,63 (m, 4H); 2,00 (m, 4H); 2,11 (m, 2H); 3,31 (s, 6H); 3,36 (m, 4H); 5,32 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 22,1; 25,8; 26,6; 26,8; 28,7; 31,3; 39,0; 51,2; 62,7; 129,7; 175,4.

Sól didecylodimetyloamoniowa z anionem oleju kokosowego (33)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 9H); 1,26 (m, 44H); 1,66 (m, 6H); 2,11 (m, 2H); 3,30 (s, 6H); 3,37 (m, 4H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 22,5; 25,2; 26,2; 28,9; 29,1; 31,7; 39,1; 51,1; 63,3; 179,8.

Pelargonian benzalkoniowy (34)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,86 (m, 6H), 1,25 (m), 1,62 (m), 1,76 (m, 2H), 2,18 (t, 2H); 3,25 (s, 6H); 3,38 (m, 2H); 4,90 (s, 2H); 7,43 (m, 3H); 7,60 (m, 2H),

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 22,5; 25,2; 26,2; 27,1; 29,1; 29,2; 29,4; 31,8; 39,3; 49,5; 63,0; 67,2; 127,6; 128,9; 130,2; 133,0; 179,5.

Stearynian benzalkoniowy (35)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,87 (t, 6H); 1,28 (m, 48H); 1,59 (m, 2H); 1,75 (m, 2H); 2,05 (m, 2H); 3,23 (s, 6H); 3,35 (m, 2H); 4,87 (t, 2H); 7,45 (m, 3H); 7,58 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 22,5; 25,1; 26,2; 27,1; 29,3; 31,7; 34,6; 39,2; 49,5; 63,1; 67,4; 127,5; 129,0; 133,0; 179,9.

Oleinian benzalkoniowy (36)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,87 (t, 6H); 1,27 (m, 30H); 1,59 (m, 2H); 1,75 (m, 2H); 2,02 (m, 4H); 2,30 (m, 2H); 3,23 (s, 6H); 3,35 (m, 2H); 4,86 (t, 2H); 5,36 (m, 2H); 7,44 (m, 3H); 7,59 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 22,6; 25,2; 26,1; 27,1; 29,3; 31,8; 34,6; 39,2; 49,6; 63,1; 67,4; 127,6; 129,1; 129,9; 130,4; 133,0; 179,9.

Sól benzalkoniowa z anionem oleju rzepakowego (37)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 6H); 1,26 (m, 38H); 1,61 (m, 2H); 1,76 (m, 2H); 2,01 (m, 4H); 2,18 (m, 2H); 3,23 (s, 6H); 3,34 (m, 2H); 4,86 (m, 2H); 5,33 (m, 2H); 7,45 (m, 3H); 7,58 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 22,6; 25,3; 26,2; 27,2; 29,5; 31,8; 34,6; 39,2; 49,6; 63,1; 67,4; 127,6; 129,0; 129,8; 130,4; 133,0; 179,9.

Sól benzalkoniowa z anionem oleju kokosowego (38)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 6H); 1,26 (m, 36H); 1,60(m, 2H); 1,76 (m, 2H); 2,18 (m, 2H); 3,23 (s, 6H); 3,36 (m, 2H0; 4,86 (m, 2H); 7,45 (m, 3H); 7,59 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 22,5; 25,2; 26,2; 27,1; 29,4; 29,4; 31,7; 34,6; 39,2; 49,5; 63,1; 67,5; 127,5; 129,0; 133,0; 179,9.

Pelargonian heksadecylotrimetyloamoniowy (39)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,96 (m, 6H), 1,29 (m, 32H), 1,33 (m, 4H), 1,62 (m, 2H), 1,73 (m, 2H), 2,40 (m, 2H), 3,24 (m, 2H), 3,30 (s, 9H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 22,5; 23,0; 26,0; 26,6; 29,0; 29,1; 29,4; 31,7; 38,1; 53,0; 66,6; 178,9.

Analiza elementarna CHN dla $C_{28}H_{59}NO_2$ (M = 441,77 g/mol): wartości obliczone: C = 76,12; H = 13,46; N = 3,17%; wartości zmierzone: C = 75,94; H = 13,58; N = 3,00%.

Stearynian heksadecylotrimetyloamoniowy (40)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 6H); 1,26 (m, 54H); 1,59 (m, 2H); 1,71 (m, 2H); 2,05 (m, 2H); 3,34 (s, 9H); 3,43 (m,2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 22,5; 26,0; 27,0; 29,5; 31,8; 39,0; 53,0; 66,6; 179,8.

Analiza elementarna CHN dla $C_{37}H_{77}NO_2$ (M = 568,01 g/mol): wartości obliczone: C = 78,24; H = 13,66; N = 2,47%; wartości zmierzone: C = 77,93; H = 13,33; N = 2,11%.

Oleinian heksadecylotrimetyloamoniowy (41)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 6H); 1,27 (m, 46H); 1,59 (m, 2H); 1,71 (m, 2H); 2,02 (m, 2H); 2,30 (m, 2H); 3,34 (s, 9H); 3,44 (t, 2H); 5,36 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 22,5; 25,2; 26,1; 27,0; 29,5; 31,9; 39,0; 53,0; 66,7; 129,7; 179,9.

Analiza elementarna CHN dla $C_{37}H_{75}NO_2$ (M = 566,00 g/mol): wartości obliczone: C = 78,52; H = 13,36; N = 2,47%; wartości zmierzone: C = 78,21; H = 12,98; N = 2,11%.

Sól heksadecylotrimetyloamoniowa z anionem oleju rzepakowego (42)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 6H); 1,26 (m, 44H); 1,56 (m, 2H); 1,71 (m, 2H); 2,01 (m, 4H); 2,12 (m, 2H); 3,34 (s, 9H); 3,43 (t, 2H); 5,33(m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 22,5; 25,2; 26,1; 27,0; 29,5; 31,8; 39,0; 53,0; 66,6; 129,7; 180,1.

Sól heksadecylotrimetyloamoniowa z anionem oleju kokosowego (43)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 6H); 1,26 (m, 42H); 1,56 (m, 2H); 1,71 (m, 2H); 2,11 (m, 2H); 3,34 (s, 9H); 3,45 (t, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 22,5; 25,2; 26,1; 27,0; 29,5; 31,7; 39,0; 52,9; 66,6; 179,8. *Pelargonian choliny (44)*

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,87 (t, 3H), 1,25-1,31 (m, 10H), 1,48-1,51 (m, 2H), 2,04-2,09 (m, 2H), 3,23 (s, 9H), 3,51-3,54 (m, 2H), 3,97-3,98 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 22,6; 26,8; 29,4; 29,6; 29,9; 31,8; 38,5; 54,0; 55,7; 67,8; 180,4.

Analiza elementarna CHN dla $C_{14}H_{31}NO_3$ (M = 261,40 g/mol): wartości obliczone: C = 64,33; H = 11,95; N = 5,36%; wartości zmierzone: C = 64,06; H = 12,20; N = 4,98%. *Stearynian choliny (45)*

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t; 3H); 1,26-1,32 (m; 28H); 1,51-1,55 (m; 2H); 2,08-2,12 (t; 2H); 3,28 (s; 9H); 3,59-3,61 (t; 2H); 4,01-4,03 (t; 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 21,7; 22,5; 24,9; 25,2; 26,8; 29,0; 29,5; 29,6; 31,8; 38,6; 55,8; 63,5; 68,0; 72,9; 180,3.

Analiza elementarna CHN dla $C_{23}H_{49}NO_3$ (M = 387,64 g/mol): wartości obliczone: C = 71,26; H = 12,74; N = 3,61%; wartości zmierzone: C = 70,98; H = 13,02; N = 3,25%.

Oleinian choliny (46)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t; 3H); 1,23-1,32 (m; 20H); 1,50-1,54 (m; 2H); 1,98-2,01 (m; 4H); 2,07-2,10 (m; 2H); 3,24 (s; 9H); 3,53-3,57 (m; 2H); 3,98-4,01 (m; 2H); 5,32-5,35 (m; 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 21,7; 22,6; 25,2; 26,8; 27,2; 29,2; 31,8; 38,6; 54,1; 55,8; 63,3; 37,9; 72,7; 122,6; 180,7.

Analiza elementarna CHN dla $C_{23}H_{47}NO_3$ (M = 385,62 g/mol): wartości obliczone: C = 71,64; H = 12,28; N = 3,63%; wartości zmierzone: C = 72,00; H = 12,59; N = 3,35%.

Sól choliny z anionem oleju rzepakowego (47)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 3H), 1,23-1,35 (m, 18H), 1,50-1,54 (m, 2H), 1,98-2,03 (m, 4H), 2,07-2,10 (m, 2H), 3,25 (s, 9H), 3,55-3,57 (m, 2H), 4,00-4,02 (m, 2H), 5,32-5,35 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 21,7; 22,5; 26,9; 27,1; 29,2; 31,8; 38,6; 54,1; 55,8; 63,3; 67,9; 72,8; 127,8; 129,8; 180,5.

Sól choliny z anionem oleju kokosowego (48)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 3H), 1,24-1,31 (m, 16H), 1,49-1,53 (m, 2H), 2,05-2,10 (m, 2H), 3,25 (s, 9H), 3,53-3,57 (m, 2H), 3,97-4,01 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 21,7; 22,5; 25,2; 26,8; 29,7; 31,8; 38,6; 54,1; 55,8; 63,3; 67,9; 72,8; 127,7; 129,6; 180,5.

Sól z anionem oleju rycynowego i kationem tetrametyloamoniowym (49)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 3H); 1,24-1,28 (m, 16H); 1,45-1,48 (m, 2H); 1,62 (t, 2H); 2,04 (t, 2H); 2,22 (t, 2H); 2,34 (t, 2H); 3,19 (s, 12H); 3,56-3,58 (m, 1H); 3,63 (s, 1H); 5,41 (m, 1H); 5,54 (m, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,8; 22,6; 24,8; 25,8; 27,4; 29,1; 29,4; 29,6; 31,8; 34,1; 35,2; 36,7; 61,0; 71,3; 125,4; 133,3; 179,3.

Sól z anionem oleju rycynowego i kationem tetrabutyloamoniowym (50)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,86-0,88 (m, 15H); 1,28-1,30 (m, 24H); 1,43-1,46 (m, 2H); 1,60-1,64 (m, 10H); 2,05 (t, 2H); 2,20 (t, 2H); 2,33 (t, 2H); 3,24 (t, 8H); 3,60-3,61 (m, 1H); 3,66 (s, 1H); 5,41-5,42 (m, 1H); 5,50-5,51 (m, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,8; 14,0; 20,5; 22,8; 24,3; 24,5; 27,1; 28,7; 29,2; 29,6; 31,5; 34,2; 35,8; 37,1; 59,6; 72,0; 125,4; 133,0; 182,1.

Sól z anionem oleju rycynowego i kationem choliny (51)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 3H); 1,26-1,29 (m, 16H); 1,43-1,44 (m, 2H); 1,51-1,53 (m, 2H); 2,05-2,08 (m, 4H); 2,18-2,19 (m, 2H); 2,33 (t, 2H); 3,24 (s, 9H); 3,55-3,56 (m, 3H); 3,66-3,67 (m, 1H); 4,00-4,02 (m, 2H); 4,98-4,50 (m, 1H); 5,40-5,48 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 21,7; 22,5; 25,7; 26,6; 27,2; 29,0; 29,3; 29,4; 31,8; 35,3; 36,7; 38,4; 54,4; 55,8; 67,9; 71,2; 72,7; 125,6; 132,5; 180,5.

Sól z anionem oleju rycynowego i kationem heksadecylotrimetyloamoniowym (52)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 6H); 1,25-1,28 (m, 42H); 1,42-1,43 (m, 2H); 1,60-1,62 (m, 2H); 1,71-1,73 (m, 2H); 2,06-2,07 (m, 2H); 2,21-2,23 (m, 2H); 2,29-2,31 (m, 2H); 3,37 (s, 9H); 3,46-3,48 (m, 2H); 3,57-3,58 (m, 1H); 3,65-3,66 (m, 1H); 5,39-5,42 (m, 1H); 5,50-5,52 (m, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 14,3; 22,7; 23,1; 24,9; 25,8; 26,4; 27,4; 29,3; 29,8; 31,8; 34,4; 35,6; 36,3; 53,1; 66,6; 70,8; 124,9; 133,6; 183,1.

Sól z anionem oleju rycynowego i kationem oktadecylotrimetyloamoniowym (53)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,89 (t, 6H); 1,25-1,29 (m, 46H); 1,39-1,41 (m, 2H); 1,63-1,65 (m, 2H); 1,73-1,75 (m, 2H); 2,08-2,10 (m, 2H); 2,20-2,22 (m, 2H); 2,29-2,31 (m, 2H); 3,36 (s, 9H); 3,45-3,47 (m, 2H); 3,56-3,58 (m, 1H); 3,65-3,67 (m, 1H); 5,40-5,41 (m, 1H); 5,51-5,53 (m, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,8; 14,2; 22,3; 23,4; 25,2; 25,7; 26,6; 27,2; 29,1; 30,2; 31,8; 34,3; 35,6; 36,6; 53,8; 66,1; 70,3; 124,2; 133,7; 181,7.

Sól z anionem oleju rycynowego i kationem dokozylotrimetyloamoniowym (54)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,87 (t, 6H); 1,24-1,29 (m, 54H); 1,41-1,43 (m, 2H); 1,61-1,63 (m, 2H); 1,71-1,73 (m, 2H); 2,09-2,11 (m, 2H); 2,21-2,23 (m, 2H); 2,30-2,32 (m, 2H); 3,39 (s, 9H); 3,48-3,50 (m, 2H); 3,55-3,57 (m, 1H); 3,65-3,67 (m, 1H); 5,39-5,41 (s, 1H); 5,55-5,57 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 14,4; 22,3; 23,2; 25,0; 25,6; 26,4; 27,6; 29,4; 30,2; 31,7; 34,3; 35,9; 36,4; 52,7; 66,9; 70,9; 124,3; 132,7; 180,6.

Sól z anionem oleju rycynowego i kationem didecylodimetyloamoniowym (55)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 9H); 1,26-1,30 (m, 44H); 1,45-1,47 (m,2H); 1,59-1,61 (m, 2H); 2,04-2,05 (m, 2H); 2,21-2,22 (m, 2H); 2,33-2,34 (m, 2H); 3,20 (s, 6H); 3,25-3,26 (m, 2H); 3,28-3,31 (m, 4H); 3,59-3,61 (m, 1H); 3,66-3,68 (m, 1H); 5,42-5,47 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,2; 22,7; 23,3; 25,0; 25,9; 26,5; 27,7; 29,1; 29,6; 31,9; 34,2; 36,0; 36,9; 51,1; 64,2; 70,0; 126,1; 132,4; 178,9.

Sól z anionem oleju rycynowego i kationem dioktylodimetyloamoniowym (56)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,86 (t, 9H); 1,26-1,39 (m, 40H); 1,46-1,49 (m,2H); 1,57-1,60 (m, 2H); 2,02-2,03 (m, 2H); 2,20-2,22 (m, 2H); 2,31-2,34 (m, 2H); 3,16 (s, 6H); 3,20-3,22 (m, 2H); 3,27-3,32 (m, 4H); 3,57-3,60 (m, 1H); 3,65-3,68 (m, 1H); 5,42-5,46 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,1; 22,3; 23,5; 25,2; 25,8; 26,5; 27,7; 29,1; 29,4; 31,8; 34,3; 36,0; 36,9; 51,2; 64,2; 71,3; 126,7; 133,8; 185,2.

Sól z anionem oleju rycynowego i kationem benzylotrimetyloamoniowym (57)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,87 (t, 3H); 1,26-1,29 (m, 16H); 1,44-1,46 (m, 2H); 1,59-1,61 (m, 2H); 2,04-2,06 (m,2H); 2,23 (t, 2H); 2,30 (t, 2H); 3,61 (s, 1H); 3,26 (s, 9H); 3,56-3,59 (m, 1H); 3,66 (s, 1H); 4,91 (s, 2H); 5,40 (s, 1H); 5,55 (s, 1H); 7,42-7,45 (m, 3H); 7,58-7,60 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,7; 22,4; 24,7; 26,9; 26,8; 29,3; 29,8; 31,6; 34,1; 35,5; 36,9; 52,3; 68,7; 71,5; 125,6; 128,4; 128,7; 130,0; 133,2; 183,5.

Sól z anionem oleju rycynowego i kationem benzalkoniowym (58)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, 6H); 1,26-1,29 (m, 36H); 1,45-1,47 (m, 2H); 1,60-1,61 (m, 2H); 1,75-1,77 (m, 2H); 2,03-2,05 (m, 2H); 2,21-2,23 (m, 2H); 2,30-2,32 (m, 2H); 3,23 (s, 6H); 3,34-3,36 (m, 2H); 3,60 (m, 1H); 3,67 (s, 1H); 4,87-4,88(m, 2H); 5,45 (m, 1H); 5,54 (m, 1H); 7,44-7,46 (m, 3H); 7,58-7,60 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,1; 14,7; 22,1; 23,4; 25,2; 26,0; 26,4; 27,5; 29,4; 30,7; 31,7; 34,3; 35,2; 36,3; 52,7; 68,0; 70,1; 70,9; 124,3; 127,8; 129,9; 131,0; 133,5; 186,7.

Abietynian tetrametyloamoniowy (66)(59)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,79 (s, 3H); 0,98-1,01 (dd, $J_I = 3,2$ Hz, $J_2 = 3,1$ Hz, 7H); 1,15 (s, 3H); 1,46-1,58 (m, 4H); 1,73-1,87 (m, 5H); 1,97-2,11 (m, 4H); 2,17-2,24 (m, 1H); 3,24 (s, 12H); 5,33 (s, 1H); 5,73 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 18,0; 18,6; 20,8; 21,4; 22,4; 25,8; 27,4; 34,4; 34,8; 37,8; 38,6; 45,2; 46,8; 51,1; 55,6; 121,4; 122,48; 135,53; 144,9; 183,3.

Analiza elementarna CHN dla $C_{24}H_{41}NO_2$ (M = 375,59 g/mol): wartości obliczone: C = 76,75; H = 11,00; N = 3,73; wartości zmierzone: C = 76,83; H = 11,26; N = 3,87.

Abietynian tetrabutyloamoniowy (67)(60)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,98-1,00 (dd, $J_1 = 3,1$ Hz, $J_2 = 3,1$ Hz, 7H); 1,02 (t, 12H); 1,21 (s, 3H); 1,44 (m, 8H); 1,55-1,65 (m, 4H); 1,69 (m, 8H); 1,73-1,95 (m, 5H); 2,00-2,11 (m, 4H); 2,15-2,26 (m, 1H); 3,39 (m, 8H); 5,33 (s, 1H); 5,78 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,7; 13,9; 17,9; 18,5; 19,8; 20,8; 21,4; 22,4; 24,2; 25,8; 27,4; 34,4; 34,8; 37,8; 38,5; 45,2; 46,7; 21,0; 59,0; 121,5; 122,6; 135,4; 144,6; 183,3.

Analiza elementarna CHN dla $C_{36}H_{65}NO_2$ (M = 543,91 g/mol): wartości obliczone: C = 79,50; H = 12,05; N = 3,45; wartości zmierzone: C = 79,23; H = 11,89; N = 3,64.

Abietynian choliny (68)(61)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,78 (s, 3H); 1,00-1,03 (m, 7H); 1,15 (s, 3H); 1,45-1,53 (m, 4H); 1,75-1,83 (m, 5H); 1,91-2,09 (m, 4H); 2,16-2,25 (m, 1H); 3,20 (s, 9H); 3,49 (t, 2H); 4,12 (m, 2H); 5,25 (s, 1H); 5,70 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,0; 16,7; 18,0; 20,8; 21,4; 22,4; 25,5; 27,4; 34,4; 34,8; 37,1; 38,2; 44,8; 46,3; 50,9; 54,7; 56,3; 68,3; 120,5; 122,3; 135,5; 145,1; 185,2.

Analiza elementarna CHN dla $C_{25}H_{43}NO_3$ (M = 405,61 g/mol): wartości obliczone: C = 74,03; H = 10,69; N = 3,45; wartości zmierzone: C = 74,29; H = 10,42; N = 3,61.

Abietynian benzylotrimetyloamoniowy (69)(62)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,77 (s, 3H); 0,97-1,00 (dd, $J_1 = 3,2$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 7H); 1,15 (s, 3H); 1,45-2,10 (m, 13H); 2,15-2,24 (m, 1H); 3,19 (s, 9H); 4,28 (m, 2H); 5,25 (s, 1H); 5,68 (s, 1H); 7,37-7,45 (m, 3H); 7,49-7,52 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 17,9; 18,5; 20,8; 21,3; 22,4; 25,8; 27,4; 34,4; 34,8; 37,8; 38,5; 45,2; 46,7; 51,0; 52,3; 121,5; 122,6; 127,9; 129,0; 130,4; 133,0; 135,4; 144,6; 183,3. Analiza elementarna CHN dla C₂₉H₄₃NO₂ (M = 437,66 g/mol): wartości obliczone: C = 79,59; H = 9,90; N = 3,20; wartości zmierzone: C = 79,74; H = 10,11; N = 3,35.

Abietynia tetradecylotrimetyloamoniowy (70)(63)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,78 (s, 3H); 0,89 (t, 3H); 0,98-1,01 (dd, $J_1 = 3,0$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 7H); 1,18 (m, 3H); 1,26-1,32 (m, 24H); 1,49-2,14 (m, 13H); 2,13-2,25 (m, 1H); 3,30 (s, 9H); 3,39 (t, 2H); 5,34 (s, 1H); 5,72 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,1; 18,0; 18,7; 20,8; 21,4; 22,5; 23,0; 25,9; 26,2; 27,4; 29,2; 29,50; 29,6; 31,8; 34,4; 34,8; 37,9; 38,6; 45,3; 46,7; 49,9; 51,1; 53,0; 121,6; 122,6; 135,4; 144,6; 183,1

Analiza elementarna CHN dla $C_{37}H_{67}NO_2$ (M = 557,93 g/mol): wartości obliczone: C = 79,65; H = 12,10; N = 2,51; wartości zmierzone: C = 79,90; H = 12,05; N = 2,64.

Abietynian heksadecylotrimetyloamoniowy (71)(64)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,88 (t, 3H); 0,98-1,01 (dd, $J_1 = 3,0$ Hz, $J_2 = 3,1$ Hz, 7H); 1,19 (m, 3H); 1,26-1,32 (m, 28H); 1,49-2,15 (m, 13H); 2,16-2,25 (m, 1H); 3,31 (s, 9H); 3,39 (t, 2H); 5,33 (s, 1H); 5,72 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,0; 18,0; 18,7; 20,8; 21,4; 22,6; 23,0; 25,9; 26,2; 27,4; 29,2; 29,50; 29,6; 31,8; 34,4; 34,8; 37,9; 38,7; 45,3; 46,7; 49,9; 51,1; 53,0; 121,6; 122,6; 135,4; 144,6; 183,0.

Analiza elementarna CHN dla $C_{39}H_{71}NO_2$ (M = 585,99 g/mol): wartości obliczone: C = 79,94; H = 12,21; N = 2,39; wartości zmierzone: C = 80,21; H = 12,42; N = 2,15.

Abietynian oktadecylotrimetyloamoniowy (72)(65)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,81 (s, 3H); 0,89 (t, 3H); 0,99-1,01 (dd, $J_1 = 3,2$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 7H); 1,17 (m, 3H); 1,26-1,32 (m, 32H); 1,49-2,15 (m, 13H); 2,15-2,25 (m, 1H); 3,31 (s, 9H); 3,39 (t, 2H); 5,31 (s, 1H); 5,72 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,1; 18,0; 18,7; 20,8; 21,3; 22,6; 23,0; 25,9; 26,2; 27,4; 29,2; 29,50; 29,6; 31,8; 34,4; 34,8; 37,9; 38,7; 45,3; 46,7; 49,9; 51,1; 53,0; 121,6; 122,8; 135,4; 144,5; 183,0.

Analiza elementarna CHN dla $C_{41}H_{75}NO_2$ (M = 614,04 g/mol): wartości obliczone: C = 80,20; H = 12,31; N = 2,28; wartości zmierzone: C = 79,98; H = 12,03; N = 2,46.

Abietynian dokozylotrimetyloamoniowy (73)(66)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,81 (s, 3H); 0,87 (t, 3H); 0,99-1,01 (dd, $J_1 = 3,2$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 7H); 1,17 (m, 3H); 1,26-1,32 (m, 40H); 1,49-2,15 (m, 13H); 2,15-2,25 (m, 1H); 3,33 (s, 9H); 3,41 (t, 2H); 5,32 (s, 1H); 5,75 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,2; 18,0; 18,7; 20,8; 21,3; 22,6; 22,9; 25,9; 26,2; 27,4; 29,2; 29,50; 29,5; 31,8; 34,4; 34,8; 37,9; 38,7; 45,3; 46,7; 49,9; 51,1; 53,1; 121,6; 122,8; 135,3; 144,5; 183,0.

Analiza elementarna CHN dla $C_{45}H_{83}NO_2$ (M = 670,15 g/mol): wartości obliczone: C = 80,65; H = 12,48; N = 2,09; wartości zmierzone: C = 80,98; H = 12,66; N = 1,99.

Abietynian didecylodimetyloamoniowy (74)(67)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,79 (s, 3H); 0,88 (t, 6H); 0,98-1,02 (dd, $J_1 = 3,2$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 7H); 1,24 (s, 3H); 1,26 (m, 20H); 1,30 (m, 4H); 1,36 (m, 4H); 1,53-1,67 (m, 4H); 1,71 (m, 4H); 1,75-1,97 (m, 5H); 2,00-2,11 (m, 4H); 2,15-2,28 (m, 1H); 3,41 (s, 6H); 3,53 (m, 4H); 5,38 (s, 1H); 5,80 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,12; 17,9; 18,7; 20,8; 21,4; 22,6; 22,8; 25,9; 26,3; 27,4; 29,3; 29,6; 29,4; 31,8; 34,5; 34,6; 37,9; 38,7; 45,3; 47,0; 51,3; 63,9; 121,6; 122,5; 135,4; 144,7; 183,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{42}H_{77}NO_2$ (M = 628,07 g/mol): wartości obliczone: C = 80,32; H = 12,36; N = 2,23; wartości zmierzone: C = 80,54; H = 12,67; N = 2,18.

Abietynian benzalkoniowy (75)(68)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,79 (s, 3H); 0,87 (m, 3H); 1,01-1,04 (dd, $J_I = 3,1$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 7H); 1,13 (s, 3H); 1,25 (m, 20H); 1,44-1,51 (m, 4H); 1,76-1,85 (m, 7H); 1,91-2,10 (m, 4H); 2,12-2,23 (m, 1H); 3,20 (s, 6H); 3,36 (m, 2H); 4,87 (m, 2H); 5,26 (s, 1H); 5,68 (s, 1H); 7,46 (m, 3H); 7,59 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,1; 16,7; 18,0; 20,7; 20,8; 21,4; 22,4; 22,7; 25,5; 25,7; 27,4; 28,1; 29,5; 34,4; 34,8; 37,1; 37,5; 38,2; 44,8; 46,3; 50,9; 52,1; 64,3; 68,6; 120,5; 122,3; 125,8; 129,0; 135,5; 145,1; 185,16.

Analiza elementarna CHN dla $C_{41,8}H_{66,8}NO_2$ (M = 617,20 g/mol): wartości obliczone: C = 81,34; H = 11,20; N = 2,27; wartości zmierzone: C = 81,01; H = 10,87; N = 2,45.

Abietynian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (76)(69)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,79 (s, 3H); 1,00-1,03 (dd, $J_1 = 3,0$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 7H); 1,16 (m, 3H); 1,20-1,23 (t, 3H); 1,50-1,61 (m, 4H); 1,78-1,89 (m, 5H); 1,98-2,14 (m, 4H); 2,17-2,25 (m, 1H); 4,13 (s, 3H); 4,36 (m, 2H); 5,29 (s, 1H); 5,73 (s, 1H); 7,26-7,40 (m, 1H); 7,32 (s, 1H); 10,38 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,7; 16,2; 17,8; 18,5; 19,2; 20,5; 21,3; 22,3; 25,6; 27,2; 34,2; 34,5; 36,7; 37,8; 45,2; 46,3; 46,7; 50,9; 121,3; 122,4; 123,1; 129,0; 135,3; 139,2; 144,3; 184,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{26}H_{40}N_2O_2$ (M = 412,61 g/mol): wartości obliczone: C = 75,68; H = 9,77; N = 6,79; wartości zmierzone: C = 75,21; H = 10,11; N = 7,11.

Abietynian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (77)(70)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,92-0,96 (t, 3H); 0,99-1,02 (dd, $J_1 = 3,1$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 7H); 1,08-1,14 (m, 2H); 1,19-1,21 (t, 3H); 1,31-1,37 (m, 2H); 1,51-1,62 (m, 4H); 1,78-1,88 (m, 5H); 1,98-2,15 (m, 4H); 2,17-2,24 (m, 1H); 3,99 (s, 3H); 4,21-4,25 (t, 2H); 5,30 (s, 1H); 5,72 (s, 1H); 7,30-7,39 (dt, J = 33,1 Hz, 1H); 7,36 (s, 1H); 10,46 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,2; 17,8; 18,5; 19,3; 20,6; 21,2; 22,3; 25,7; 27,2; 34,2; 34,6; 38,5; 45,2; 46,7; 50,9; 121,2; 121,4; 122,4; 123,0; 135,2; 139,1; 144,4; 183,6.

Analiza elementarna CHN dla $C_{28}H_{44}N_2O_2$ (M = 440,66 g/mol): wartości obliczone: C = 76,32; H = 10,06; N = 6,36; wartości zmierzone: C = 76,75; H = 9,78; N = 6,74.

Abietynian 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy (78)(71)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,79 (s, 3H); 0,85-0,91 (t, 3H); 0,99-1,03 (dd, $J_1 = 3,1$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 7H); 1,15-1,17 (m, 5H); 1,21-1,36 (m, 6H); 1,50-1,55 (m, 4H); 1,76-1,89 (m, 5H); 1,95-2,12 (m, 4H); 2,18-2,23 (m, 1H); 4,04 (s, 3H); 4,21-4,27 (t, 2H); 5,29-5,30 (m, 1H); 5,73 (s, 1H); 7,26-7,40 (dt, J = 33,9 Hz, 1H); 7,34 (s, 1H); 10,37 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,1; 17,8; 18,6; 20,8; 21,2; 22,6; 25,8; 27,4; 29,0; 29,3; 29,4; 30,2; 31,8; 34,2; 34,7; 38,5; 45,3; 46,9; 51,2; 121,3; 121,6; 122,5; 123,1; 135,5; 138,9; 144,3; 184,6.

Analiza elementarna CHN dla $C_{30}H_{48}N_2O_2$ (M = 468,71 g/mol): wartości obliczone: C = 76,87; H = 10,31; N = 5,98; wartości zmierzone: C = 77,24; H = 9,99; N = 6,31.

Abietynian 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy (79)(72)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,77 (s, 3H); 0,85-0,91 (t, 3H); 0,99-1,02 (dd, $J_1 = 3,0$ Hz, $J_2 = 3,1$ Hz, 7H); 1,16-1,17 (m, 5H); 1,21-1,36 (m, 10H); 1,51-1,54 (m, 4H); 1,76-1,89 (m, 5H); 1,95-2,12 (m, 4H); 2,18-2,23 (m, 1H); 4,03 (s, 3H); 4,21-4,27 (t, 2H); 5,29-5,30 (m, 1H); 5,74 (s, 1H); 7,26-7,39 (dt, J = 34,6 Hz, 1H); 7,33 (s, 1H); 10,37 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,2; 17,8; 18,6; 20,8; 21,3; 22,6; 25,8; 27,4; 29,0; 29,3; 29,5; 30,2; 31,8; 34,3; 34,7; 38,5; 45,3; 46,9; 51,2; 121,3; 121,6; 122,6; 123,1; 135,4; 138,9; 144,4; 184,5.

Analiza elementarna CHN dla $C_{32}H_{52}N_2O_2$ (M = 496,77 g/mol): wartości obliczone: C = 77,37; H = 10,55; N = 5,64; wartości zmierzone: C = 76,98; H = 10,88; N = 6,02.

Abietynian 1-decylo-3-metyloimidazoliowy (80)(73)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,78 (s, 3H); 0,85-0,90 (t, 3H); 0,99-1,02 (dd, $J_I = 3,1$ Hz, $J_2 = 3,1$ Hz 7H); 1,16-1,19 (m, 5H); 1,21-1,36 (m, 14H); 1,50-1,54 (m, 4H); 1,77-1,89 (m, 5H); 1,95-2,12 (m, 4H); 2,19-2,23 (m, 1H); 4,02 (s, 3H); 4,21-4,27 (t, 2H); 5,29-5,30 (m, 1H); 5,73 (s, 1H); 7,26-7,39 (dt, J = 35,4 Hz, 1H); 7,33 (s, 1H); 10,37 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,0; 17,9; 18,6; 20,8; 21,4; 22,6; 25,8; 27,4; 29,0; 29,3; 29,5; 30,2; 31,7; 34,4; 34,7; 38,5; 45,3; 46,9; 51,1; 121,3; 121,5; 122,6; 123,1; 135,4; 138,9; 144,4; 184,3.

Analiza elementarna CHN dla $C_{34}H_{56}N_2O_2$ (M = 524,82 g/mol): wartości obliczone: C = 77,81; H = 10,76; N = 5,34; wartości zmierzone: C = 78,15; H = 11,14; N = 5,02.

Abietynian 1-dodecylo-3-metyloimidazoliowy (81)(74)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,79 (s, 3H); 0,86-0,90 (t, 3H); 0,99-1,02 (dd, $J_1 = 3,0$ Hz, $J_2 = 3,1$ Hz 7H); 1,16-1,19 (m, 5H); 1,22-1,35 (m, 18H); 1,50-1,54 (m, 4H); 1,77-1,89 (m, 5H); 1,96-2,12 (m, 4H); 2,19-2,23 (m, 1H); 4,02 (s, 3H); 4,22-4,27 (t, 2H); 5,29-5,30 (m, 1H); 5,72 (s, 1H); 7,25-7,39 (dt, J = 36,0 Hz, 1H); 7,31 (s, 1H); 10,37 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,0; 17,9; 18,6; 20,8; 21,3; 22,6; 25,8; 27,4; 29,0; 29,2; 29,5; 30,2; 31,8; 34,4; 34,8; 38,7; 45,3; 46,9; 51,1; 121,3; 121,5; 122,6; 123,1; 135,4; 138,9; 144,5; 183,9.

Analiza elementarna CHN dla $C_{36}H_{60}N_2O_2$ (M = 552,87 g/mol): wartości obliczone: C = 78,21; H = 10,94; N = 5,07; wartości zmierzone: C = 78,56; H = 11,26; N = 4,71.

Abietynian 1-tetradecylo-3-metyloimidazoliowy (82)(75)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,85-0,91 (t, 3H); 0,98-1,02 (dd, $J_1 = 3,1$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz 7H); 1,16-1,19 (m, 5H); 1,22-1,33 (m, 22H); 1,50-1,54 (m, 4H); 1,77-1,89 (m, 5H); 1,94-2,12 (m, 4H); 2,19-2,23 (m, 1H); 4,02 (s, 3H); 4,21-4,27 (t, 2H); 5,29-5,30 (m, 1H); 5,72 (s, 1H); 7,25-7,39 (dt, J = 36,6 Hz, 1H); 7,32 (s, 1H); 10,36 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,8; 14,0; 17,8; 18,6; 20,8; 21,3; 22,6; 25,9; 27,4; 29,0; 29,1; 29,5; 30,2; 31,8; 34,3; 34,8; 38,7; 45,3; 46,9; 51,0; 121,3; 121,5; 122,6; 123,1; 135,3; 138,9; 144,5; 183,7.

Analiza elementarna CHN dla $C_{38}H_{64}N_2O_2$ (M = 580,93 g/mol): wartości obliczone: C = 78,57; H = 11,10; N = 4,82; wartości zmierzone: C = 78,92; H = 10,66; N = 5,41.

Abietynian 1-heksadecylo-3-metyloimidazoliowy (83)(76)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,79 (s, 3H); 0,85-0,91 (t, 3H); 0,98-1,02 (dd, $J_1 = 3,0$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz 7H); 1,16-1,20 (m, 5H); 1,22-1,33 (m, 26H); 1,50-1,54 (m, 4H); 1,77-1,88

(m, 5H); 1,94-2,12 (m, 4H); 2,19-2,23 (m, 1H); 4,02 (s, 3H); 4,20-4,27 (t, 2H); 5,29-5,30 (m, 1H); 5,72 (s, 1H); 7,25-7,37 (dt, *J* = 37,7 Hz, 1H); 7,31 (s, 1H); 10,36 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,1; 17,9; 18,6; 20,8; 21,3; 22,5; 25,8; 27,4; 29,0; 29,22; 29,5; 30,2; 31,9; 34,3; 34,8; 38,7; 45,3; 47,0; 51,1; 121,3; 121,5; 122,6; 123,0; 135,4; 138,9; 144,5; 184,0.

Analiza elementarna CHN dla $C_{40}H_{68}N_2O_2$ (M = 609,98 g/mol): wartości obliczone: C = 78,89; H = 11,25; N = 4,60; wartości zmierzone: C = 79,27; H = 10,93; N = 4,98.

Abietynian 1-oktadecylo-3-metyloimidazoliowy (84)(77)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,78 (s, 3H); 0,85-0,91 (t, 3H); 0,98-1,02 (dd, $J_1 = 3,1$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz 7H); 1,16-1,21 (m, 5H); 1,22-1,33 (m, 30H); 1,50-1,54 (m, 4H); 1,77-1,88 (m, 5H); 1,93-2,12 (m, 4H); 2,19-2,23 (m, 1H); 4,02 (s, 3H); 4,21-4,27 (t, 2H); 5,29-5,30 (,, 1H); 5,72 (s, 1H); 7,25-7,36 (dt, J = 40,8 Hz, 1H); 7,33 (s, 1H); 10,41 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 14,2; 17,9; 18,5; 20,8; 21,3; 22,5; 25,9; 27,4; 29,0; 29,22; 29,5; 30,2; 31,8; 34,3; 34,8; 38,7; 45,3; 47,1; 51,1; 121,3; 121,5; 122,6; 123,0; 135,4; 138,9; 144,4; 184,2.

Analiza elementarna CHN dla $C_{42}H_{72}N_2O_2$ (M = 637,03 g/mol): wartości obliczone: C = 79,19; H = 11,39; N = 4,40; wartości zmierzone: C = 78,74; H = 11,97; N = 4,85.

Abietynian 1-etylo-1-metylopirolidyniowy (85)(78)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,98-1,01 (dd, $J_1 = 3,0$ Hz, $J_2 = 3,1$ Hz 7H); 1,18 (s, 3H); 1,41 (t, 3H); 1,50-1,54 (m, 4H); 1,80-1,86 (m, 5H); 1,97-2,13 (m, 4H); 2,18-2,31 (m, 5H); 3,22 (s, 3H); 3,63-3,74 (m, 6H); 5,34 (s, 1H); 5,73 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 9,4; 13,9; 17,8; 18,6; 20,8; 21,3; 21,6; 22,4; 25,8; 27,4; 34,4; 34,7; 37,8; 38,6; 45,2; 46,7; 47,9; 51,1; 59,2; 63,7; 121,5; 122,5; 135,4; 144,7; 183,5.

Analiza elementarna CHN dla $C_{27}H_{45}NO_2$ (M = 415,65 g/mol): wartości obliczone: C = 78,02; H = 10,91; N = 3,37; wartości zmierzone: C = 77,74; H = 11,25; N = 3,00.

Abietynian 1-oktylo-1-metylopirolidyniowy (86)(79)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,81 (s, 3H); 0,88 (t, 3H); 0,98-1,01 (dd, $J_1 = 3,2$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 7H); 1,17 (s, 3H); 1,27 (m, 8H); 1,43 (t, 3H); 1,50-1,54 (m, 4H); 1,67 (m, 2H); 1,80-1,86 (m, 5H); 1,94-2,13 (m, 4H); 2,18-2,31 (m, 5H); 3,23 (s, 3H); 3,63-3,75 (m, 6H); 5,38 (s, 1H); 5,79 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 13,9; 17,9; 18,6; 20,8; 21,3; 21,5; 22,4; 25,8; 27,3; 34,4; 34,6; 37,8; 38,6; 45,2; 46,7; 47,8; 51,1; 59,2; 63,7; 121,4; 122,5; 135,5; 144,7; 183,22.

Analiza elementarna CHN dla $C_{33}H_{57}NO_2$ (M = 499,81 g/mol): wartości obliczone: C = 79,30; H = 11,49; N = 2,80; wartości zmierzone: C = 79,00; H = 11,23; N = 3,05.

Abietynian 1-oktadecylo-1-metylopirolidyniowy (87)(80)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,88 (t, 3H); 0,98-1,01 (dd, $J_1 = 3,0$ Hz, $J_2 = 3,1$ Hz, 7H); 1,17 (s, 3H); 1,29 (m, 28H); 1,40 (t, 3H); 1,50-1,54 (m, 4H); 1,68 (m, 2H); 1,80-1,86 (m, 5H); 1,95-2,13 (m, 4H); 2,18-2,31 (m, 5H); 3,22 (s, 3H); 3,63-3,76 (m, 6H); 5,31 (s, 1H); 5,75 (s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 14,1; 17,8; 18,6; 20,8; 21,4; 21,6; 22,4; 25,8; 27,2; 34,4; 34,7; 37,5; 38,6; 45,1; 46,7; 47,9; 50,8; 59,2; 63,7; 121,5; 122,5; 135,6; 144,9; 183,6.

Analiza elementarna CHN dla $C_{43}H_{77}NO_2$ (M = 640,08 g/mol): wartości obliczone: C = 80,69; H = 12,13; N = 2,19; wartości zmierzone: C = 81,05; H = 11,86; N = 1,75.

Abietynian 1-benzylo-1-metylopirolidyniowy (88)(81)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0,80 (s, 3H); 0,98-1,01 (dd, $J_1 = 3,1$ Hz, $J_2 = 3,2$ Hz, 7H); 1,18 (s, 3H); 1,50-1,54 (m, 4H); 1,80-1,86 (m, 5H); 1,97-2,13 (m, 4H); 2,18-2,31 (m, 5H); 3,22 (s, 3H); 3,63-3,74 (m, 4H); 4,26 (s, 2H); 5,34 (s, 1H); 5,73 (s, 1H); 7-38-7,46 (m, 3H); 7,51-7,54 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm: 9,4; 13,9; 17,8; 18,6; 20,8; 21,3; 21,6; 22,4; 25,8; 27,4; 34,4;

34,7; 37,8; 38,6; 45,2; 46,7; 47,9; 51,1; 59,2; 63,7; 121,5; 122,5; 135,4; 144,7; 183,22.

Analiza elementarna CHN dla $C_{32}H_{47}NO_2$ (M = 477,72 g/mol): wartości obliczone: C = 80,45; H = 9,92; N = 2,93; wartości zmierzone: C = 77,74; H = 11,25; N = 3,00.

9.3. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych związków

Zwiezek	Gęstość [g/mL]						
Lwiązek -	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
18	1,2105	1,2020	1,1946	1,1853	1,1777	1,1673	1,1591
19	1,2014	1,1956	1,1879	1,1785	1,1709	1,1633	1,1536
21	1,1333	1,1255	1,1170	1,1087	1,1003	1,0915	1,0826
24	1,2247	1,2175	1,2078	1,1985	1,1901	1,1816	1,1708
25	1,2210	1,2115	1,2034	1,1925	1,1856	1,1755	1,1670
27	1,1759	1,1668	1,1586	1,1497	1,1411	1,1318	1,1220
33	-	-	0,8770	0,8701	0,8633	0,8565	0,8504
36	-	-	0,9172	0,9106	0,9042	0,8977	0,8910
37	-	-	0,9170	0,9106	0,9042	0,8978	0,8912
38	-	-	0,9155	0,9086	0,9022	0,8957	0,8890
44	0,9899	0,9837	0,9774	0,9710	0,9647	0,9583	0,9519
45	-	-	0,9338	0,9272	0,9206	0,9142	0,9077
46	0,9566	0,9500	0,9435	0,9368	0,9300	0,9231	0,9164
47	0,9424	0,9355	0,9284	0,9208	0,9129	0,9046	0,8972
48	-	-	0,9635	0,9574	0,9513	0,9458	0,9397
49	0,9714	0,9657	0,9603	0,9546	0,9488	0,9427	0,9367
50	0,9400	0,9337	0,9274	0,9210	0,9143	0,9070	0,8988
51	0,9964	0,9906	0,9848	0,9790	0,9730	0,9672	0,9612
55	0,9204	0,9138	0,9075	0,9011	0,8947	0,8882	0,8815
56	0,9341	0,9279	0,9215	0,9151	0,9085	0,9017	0,8947
57	0,9969	0,9905	0,9842	0,9775	0,9712	0,9651	0,9587
58	0,9694	0,9631	0,9570	0,9507	0,9446	0,9384	0,9320
74	0,9823	0,9765	0,9707	0,9647	0,9586	0,09520	0,9447

T 1 1		0	•	•	1
Tahela	A 2.	(jestosc	CIECZV	1000W/	JCh
Labela		0,51050	UICOLY	Jonow	y 011

Zwiezel	Współczynnik refrakcji							
LWIĄZCK	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	
18	1,5444	1,5407	1,5370	1,5333	1,5296	1,5259	1,5221	
19	1,5341	1,5304	1,5267	1,5229	1,5191	1,5153	1,5114	
21	1,5189	1,5148	1,5105	1,5067	1,5029	1,4991	1,4953	
24	1,5479	1,5441	1,5403	1,5366	1,5328	1,5291	1,5253	
25	1,5244	1,5207	1,5167	1,5132	1,5094	1,5056	1,5018	
27	1,5397	1,5358	1,5323	1,5283	1,5243	1,5210	1,5177	
29	_	-	1,4594	1,4559	1,4525	1,4490	1,4455	
31	1,4578	1,4543	1,4508	1,4474	1,4446	1,4420	1,4400	
32	1,4732	1,4698	1,4665	1,4630	1,4595	1,4552	1,4520	
33	-	-	1,4511	1,4476	1,4442	1,4408	1,4374	
36	-	-	1,4769	1,4735	1,4700	1,4662	1,4624	
37	-	-	1,4805	1,4770	1,4737	1,4706	1,4676	
38	1,4831	1,4796	1,4761	1,4725	1,4686	1,4646	1,4600	
41	-	-	1,4620	1,4585	1,4550	1,4514	1,4482	
44	1,4659	1,4627	1,4598	1,4569	1,4538	1,4499	1,4459	
45	-	-	1,4597	1,4562	1,4526	1,4491	1,4457	
46	1,4702	1,4669	1,4636	1,4603	1,4570	1,4537	1,4504	
47	1,4706	1,4674	1,4640	1,4607	1,4573	1,4540	1,4506	
48	-	-	1,4635	1,4604	1,4575	1,4548	1,4519	
49	1,4814	1,4787	1,4760	1,4732	1,4704	1,4676	1,4648	
50	1,4775	1,4744	1,4713	1,4681	1,4648	1,4615	1,4581	
51	1,4851	1,4823	1,4794	1,4766	1,4738	1,4710	1,4682	
55	1,4690	1,4655	1,4621	1,4588	1,4554	1,4521	1,4488	
56	1,4729	1,4697	1,4665	1,4632	1,4599	1,4568	1,4539	
57	1,5016	1,4983	1,4952	1,4920	1,4888	1,4856	1,4826	
58	1,4972	1,4941	1,4909	1,4877	1,4846	1,4814	1,4783	
74	1,5016	1,4973	1,4941	1,4908	1,4878	1,4857	1,4831	

Tabela A3. Współczynnik refrakcji cieczy jonowych

Z wiązek	Lepkość								
ZWIĄŻCK –	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C		
18	18,82	-	-	-	_	-	-		
19	7,42	-	-	-	-	-	-		
21	1,70	-	-	-	-	-	-		
24	5,63	-	-	-	-	-	-		
25	1,58	-	-	-	-	-	-		
27	0,98	-	-	-	-	-	-		
74	24,35	8,86	3,73	1,76	0,94	0,54	0,35		

Tabela A4. Lepkość cieczy jonowych

Tabela A5. Właściwości antyoksydacyjne abietynianów tetraalkiloamoniowych (66-76)i 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych (77-82)

Związek	EC ₅₀ [µmol/mL]	EC ₅₀ [mg/mL]
66	$6,37 \pm 0,20$	$2,39 \pm 0,08$
67	$1,14 \pm 0,08$	$0,\!62 \pm 0,\!04$
68	$1,42 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,01$
69	$1,98 \pm 0,05$	$0,\!87\pm0,\!02$
70	$0,99 \pm 0,04$	$0,55 \pm 0,02$
71	$1,19 \pm 0,09$	$0,70\pm0,05$
72	$0,97 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,02$
73	$1,33 \pm 0,04$	$0,89 \pm 0,03$
74	$2,25 \pm 0,07$	$1,41 \pm 0,04$
75	$0,84 \pm 0,05$	$0,52 \pm 0,03$
77	$1,47 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,01$
79	$1,64 \pm 0,17$	$0{,}81\pm0{,}08$
81	$2,16 \pm 0,05$	$1,33 \pm 0,03$
82	$1,74 \pm 0,13$	$0,96 \pm 0,08$
۸A ^a	4.25 ± 0.33	1.28 ± 0.10

9.4. Aktywność biologiczna

Układ	Dawka [g/ha]	Dawka anionu [g/ha]	Dawka na 100 mL wody [g]	Redukcja [%]	Bląd standardowy
Kontrola (woda)	0,0	-	-	0,0	-
Kontrola (woda+MeOH)	0,0	-	-	0,0	-
17	571,6	200,0	0,286	47,5	11,4
22	686,1	217,8	0,343	42,67	8,7
23	602,8	211,0	0,301	47,6	12,7
28	717,4	208,0	0,359	55,9	11,8
Dicamba 700	333,3	233,3	0,143	36,7	6,7

Tabela A6. Działanie herbicydowe cieczy jonowych wobec chabra bławatka

Tabela A7. Działanie herbicydowe cieczy jonowych wobec gorczycy białej

Układ	Dawka [g/ha]	Dawka anionu [g/ha]	Dawka na 100 mL wody [g]	Redukcja [%]	Bląd standardowy
Kontrola (woda)	0,0	-	-	0,0	-
Kontrola (woda+metanol)	0,0	-	-	0,0	-
17	571,6	200,0	0,286	23,1	5,9
22	686,1	217,8	0,343	19,0	3,4
23	602,8	211,0	0,301	21,0	1,33
28	717,4	208,0	0,359	31,8	5,4
Dicamba 700	333,3	233,3	0,143	3,8	1,0

	Wołek zbożowy Trojszyk			Trojszyk u	k ulec		
Związek	(Sito	philus gran	ohilus granarius)		(Tribolium confusum)		
-	A ^a	R ^b	Akt. Det.	Α	R	Akt. Det.	
29	100,0	100,0	b. dobra	83,3	100,0	b. dobra	
30	62,3	100,0	b. dobra	9,1	69,1	średnia	
31	80,3	100,0	b. dobra	20,2	71,8	średnia	
32	88,8	100,0	b. dobra	9,5	84,3	średnia	
33	100,0	98,1	b. dobra	38,5	91,3	dobra	
34	41,5	100,0	dobra	80,9	100,0	b. dobra	
35	35,1	100,0	dobra	6,0	72,2	średnia	
36	9,1	100,0	dobra	47,9	100,0	dobra	
37	67,9	100,0	b. dobra	32,4	100,0	dobra	
38	45,3	100,0	dobra	25,9	92,3	dobra	
39	20,4	98,7	dobra	59,8	93,3	b. dobra	
40	8,5	94,6	dobra	40,1	61,3	dobra	
41	5,7	96,8	dobra	11,6	70,6	średnia	
42	16,7	96,7	dobra	40,9	78,0	dobra	
43	13,7	96,6	dobra	41,8	55,9	średnia	
44	-9,7	-6,4	brak	-5,7	-12,0	brak	
45	9,9	-16,2	brak	-9,0	-6,6	brak	
46	12,1	8,1	słaba	4,0	17,4	słaba	
47	9,8	29,9	słaba	-2,5	-9,5	brak	
48	3,5	15,4	słaba	-5,7	-18,7	brak	
49	-0,9	-0,6	brak	1,5	-11,5	brak	
50	50,7	79,2	dobra	57,8	94,1	dobra	
51	8,0	-12,9	brak	-4,5	-15,7	brak	
52	41,5	61,2	dobra	42,4	72,5	dobra	
53	27,1	48,3	średnia	45,1	61,2	dobra	
54	48,6	51,5	dobra	57,5	69,5	dobra	

Tabela A8. Aktywność deterentna cieczy jonowych wobec chrząszczy wołka zbożowego i trojszyka ulca

55	91,0	94,3	b. dobra	50,8	89,8	dobra
56	84,5	95,8	b. dobra	65,7	98,5	b. dobra
57	85,3	91,6	b. dobra	15,1	25,1	słaba
58	61,5	46,4	dobra	44,0	65,4	dobra
66	28,1	98,8	dobra	41,6	78,9	dobra
67	15,4	100,0	dobra	77,6	79,1	b. dobra
68	22,0	100,0	dobra	23,9	60,7	średnia
69	4,7	100,0	dobra	4,0	89,3	średnia
70	6,4	100,0	dobra	42,9	100,0	dobra
71	33,7	100,0	dobra	41,8	100,0	dobra
72	45,3	100,0	dobra	33,0	100,0	dobra
73	32,3	96,9	dobra	52,1	99,6	b. dobra
74	65,4	100,0	b. dobra	32,9	100,0	dobra
75	63,2	100,0	b. dobra	23,4	82,5	dobra
77	63,1	100,0	b. dobra	48,6	100,0	dobra
79	99,2	100,0	b. dobra	98,0	100,0	b. dobra
81	69,9	100,0	b. dobra	57,5	100,0	b. dobra
82	88,0	100,0	b. dobra	81,9	100,0	b. dobra
83	17,6	75,9	średnia	29,2	65,7	średnia
84	26,0	100,0	dobra	37,2	92,3	dobra
85	43,6	100,0	dobra	81,0	97,5	b. dobra
86	42,9	100,0	dobra	23,4	91,3	dobra
stand. ^c	91,3	99,0	b. dobra	85,0	100,0	b. dobra

Tabela A8. Cd.

Związek -	Trojszyk ulec (Tribolium confusum)			Skórek zbożowy (Trogoderma granarium Ev.)			
	29	98,0	100,0	b. dobra	98,1	100,0	b. dobra
30	31,5	95,3	dobra	53,3	96,2	dobra	
31	64,6	93,4	b. dobra	66,4	94,0	b. dobra	
32	57,1	98,8	b. dobra	80,3	98,3	b. dobra	
33	78,7	100,0	b. dobra	92,5	97,0	b. dobra	
34	58,7	100,0	b. dobra	85,0	98,7	b. dobra	
35	43,0	100,0	dobra	48,3	100,0	dobra	
36	40,2	92,6	dobra	63,5	87,6	b. dobra	
37	64,9	100,0	b. dobra	82,4	98,4	b. dobra	
38	82,4	100,0	b. dobra	85,1	98,0	b. dobra	
39	76,1	96,8	b. dobra	80,1	93,5	b. dobra	
40	54,6	69,3	dobra	61,2	34,5	średnia	
41	66,6	84,1	dobra	78,1	87,6	b. dobra	
42	92,7	95,0	b. dobra	53,6	58,9	dobra	
43	72,8	97,9	b. dobra	50,9	64,6	dobra	
44	-3,8	-33,2	brak	4,8	-30,9	brak	
45	-2,0	-30,8	brak	0,9	-10,2	brak	
46	-1,1	28,7	słaba	9,3	0,6	słaba	
47	-1,3	17,2	słaba	12,5	66,9	średnia	
48	-9,2	4,0	brak	10,9	57,5	średnia	
49	34,4	43,5	średnia	12,9	3,4	słaba	
50	48,1	85,3	dobra	48,6	78,6	dobra	
51	14,8	18,4	słaba	18,9	19,8	słaba	
52	55,5	86,3	dobra	65,6	68,9	dobra	
53	68,5	78,4	dobra	70,8	89,1	b. dobra	
54	86,1	82,3	b. dobra	43,2	83,0	dobra	
55	93,8	100,0	b.dobra	91,1	86,2	b. dobra	

Tabela A9. Aktywność deterentna cieczy jonowych wobec larw trojszyka ulca i skórka zbożowego

56	84,5	100,0	b.dobra	76,0	100,0	b. dobra
57	19,7	42,0	średnia	32,1	91,9	dobra
58	76,6	96,8	b. dobra	71,5	95,1	b. dobra
66	4,5	90,9	średnia	-6,9	-16,2	brak
67	15,9	82,6	średnia	54,8	98,6	b. dobra
68	12,1	78,0	średnia	13,6	29,2	słaba
69	24,9	77,3	dobra	4,6	-8,8	brak
70	65,8	100,0	b. dobra	57,0	75,5	dobra
71	78,3	94,9	b. dobra	55,0	77,7	dobra
72	62,2	99,5	b. dobra	54,5	54,3	dobra
73	60,9	100,0	b. dobra	15,3	75,7	dobra
74	65,1	98,1	b. dobra	69,9	97,6	b. dobra
75	41,2	96,1	dobra	68,9	100,0	b.dobra
77	34,1	100,0	dobra	16,0	83,7	średnia
79	87,5	98,3	b. dobra	72,1	98,2	b. dobra
81	90,5	100,0	b. dobra	98,2	99,4	b. dobra
82	84,6	100,0	b. dobra	100,0	100,0	b. dobra
83	40,7	83,5	dobra	6,0	-46,0	brak
84	19,0	64,6	średnia	37,7	60,7	średnia
85	44,4	94,4	dobra	22,9	51,8	średnia
86	17,3	61,7	średnia	-13,9	38,3	słaba
stand. ^c	92,4	100,0	b. dobra	94,2	100,0	b. dobra

X. Dorobek naukowy

Publikacje

- B. Markiewicz, <u>B. Łęgosz</u>, R. Kordala-Markiewicz, F. Walkiewicz, R. Gwiazdowski, K. Kubiak, T. Praczyk, *Przem. Chem.*, 2013, 92, 1636-1639
- J. Pernak, B. Markiewicz, <u>B. Łęgosz</u>, F. Walkiewicz, R. Gwiazdowski, T. Praczyk; *RSC Advances*, 2015, 13, 9695-9702
- J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, F. Walkiewicz, T. Klejdysz, A. Borkowski, Ł. Chrzanowski; *RSC Advances*, 2015, 80, 65471-65480
- 4. <u>B. Łęgosz</u>, A. Biedziak, T. Klejdysz, J. Pernak; Eur. J. Chem., 2016, 7, 217-224
- 5. T. Klejdysz, <u>B. Łęgosz</u>, D. Czuryszkiewicz, K. Czerniak, J. Pernak; *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, 4, 6543-6550

Patenty przyznane

- 1. J. Pernak, B. Markiewicz, <u>B. Łęgosz</u>, T. Praczyk, R. Gwiazdowski, K. Kubiak; *Sole propikonazolu oraz sposób ich wytwarzania*; PL 219914, 31.07.2015
- J. Pernak, B. Markiewicz, <u>B. Łęgosz</u>, T. Praczyk, R. Gwiazdowski, K. Kubiak; Sole tebukonazolu oraz sposób ich wytwarzania; PL 220854, 29.01.2016

Zgłoszenia patentowe

- 1. J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, R. Alaborski, R. Gwiazdowski, T. Praczyk; *Nowe czwartorzędowe alkoksymetylowe chlorki tebukonazolu, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako inhibitory wzrostu grzybni*, P. 410319, 1.12.2014
- J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, R. Alaborski, K. Kubiak, T. Praczyk; Nowe czwartorzędowe alkoksymetylowe chlorki propikonazolu, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako inhibitory wzrostu grzybni, P. 410320, 1.12.2014
- J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, R. Alaborski, A. Bednarek-Bartch, K. Marcinkowska, T. Praczyk; Nowe czwartorzędowe sole alkoksymetylotebukonazolu z anionem 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako dwufunkcyjne środki ochrony roślin, P.413925, 11.09.2015
- 4. J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, J. Nawracała, K. Kubiak, K. Marcinkowska, T. Praczyk; *Nowe czwartorzędowe sole alkoksymetylopropikonazolu z anionem 3,6-dichloro-2-*

metoksybenzoesanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako dwufunkcyjne środki ochrony roślin, P.416244, 23.02.2016

- J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, A. Kledecka, D. Czuryszkiewicz, M. Kot, T. Praczyk; *Protonowe sole flutriafolu, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako fungicydy*, P.413371, 31.07.2015
- J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, T. Klejdysz, T. Praczyk; Amoniowe ciecze jonowe z anionem pochodzenia naturalnego, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe, P.412559, 1.06.2015
- J. Pernak, T. Klejdysz, D. Czuryszkiewicz, <u>B. Łęgosz</u>; Czwartorzędowe abietyniany tertraalkiloamoniowe, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych, P.415152, 7.12.2015
- J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, T. Klejdysz, D. Czuryszkiewicz; *Czwartorzędowe* abietyniany 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych, P.416216, 23.02.2016
- 9. J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, A. Sznajdrowska; *Czwartorzędowe glukoniany* tertraalkiloamoniowe, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki powierzchniowo czynne, P.415067, 4.12.2015
- 10. J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, T. Klejdysz, D. Czuryszkiewicz; Czwartorzędowe abietyniany amoniowe z kationem 1-alkilo-1-metylopirolidyniowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych, P. 417294, 24.05.2016
- 11. J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, A. Biedziak, K. Marcinkowska, T. Praczyk; *Czwartorzędowe* sole choliny z anionem pochodzenia naturalnego, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako adiuwanty środków ochrony roślin, P.418006, 20.07.2016

Wystąpienia konferencyjne w formie komunikatów

- B. Markiewicz, <u>B. Łęgosz</u>, R. Kordala, F. Walkiewicz, R. Gwiazdowski, K. Kubiak, T. Praczyk; *Czwartorzędowe sole tebukonazolu i propikonazolu*; VIII Sympozjum nt. Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania, 1-3 lipca 2013, Poznań
- 2. <u>B. Łęgosz</u>, T. Klejdysz, A. Sznajdrowska, A. Kurzawska, J. Pernak; *Ciecze jonowe z anionem pochodzenia naturalnego jako deterenty pokarmowe szkodników*

magazynowych; 58. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Gdańsku, 21-25 września 2015, Gdańsk

 B. Łęgosz, D. Czuryszkiewicz, T. Klejdysz; Właściwości deterentne cieczy jonowych z anionem abietynianowym, IX Sympozjum nt. Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania, 27-29 czerwca 2016, Poznań

Wystąpienia konferencyjne w formie plakatu

- B. Markiewicz, <u>B. Łęgosz</u>, J. Pernak; *Ciecze jonowe o działaniu grzybobójczym*, 7 Kongres Technologii Chemicznej, Kraków, 8-12 lipca 2012
- B. Markiewicz, <u>B. Łęgosz</u>, R. Gwiazdowski, K.Kubiak; *Protonowe sole tebukonazolu*, VIII Sympozjum nt. Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania, Poznań, 1-3 lipca 2013
- B. Markiewicz, <u>B. Łęgosz</u>, R. Gwiazdowski, K. Kubiak; *Protonowe sole propikonazolu*, VIII Sympozjum nt. Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania, Poznań, 1-3 lipca 2013
- <u>B. Łęgosz</u>, B. Markiewicz, J. Pernak; *Azoliowe ciecze jonowe*, 56. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego "Chemia – tradycja i nowe wyzwania", Siedlce, 16-20 września 2013
- <u>B. Łęgosz</u>, B. Markiewicz, R. Alaborski, F. Walkiewicz, R. Gwiazdowski, T. Praczyk, J. Pernak; *Grzybobójcze ciecze jonowe z kationem propikonazolu*, 57. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa, 14-18 września 2014
- <u>B. Łęgosz</u>, B. Markiewicz, R.Alaborski, F. Walkiewicz, R.Gwiazdowski, T. Praczyk, J. Pernak; *Grzybobójcze ciecze jonowe z kationem tebukonazolu*, 57. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa, 14-18 września 2014
- B. Łęgosz, B.Kowalczyk; Protonowe ciecze jonowe z anionem pochodzenia naturalnego, 57. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa, 14-18 września 2014

- <u>B. Łęgosz</u>, D. Czuryszkiewicz, *Czwartorzędowe abietyniany amoniowe*,
 8. Kongres Technologii Chemicznej, Rzeszów, 30 sierpnia 4 września 2015
- <u>B. Łęgosz</u>, A.Kledecka, *Protonowe sole flutriafolu*, 8. Kongres Technologii Chemicznej, Rzeszów, 30 sierpnia – 4 września 2015
- <u>B. Łęgosz</u>, R. Alaborski, R. Gwiazdowski, *Dwufunkcyjne ciecze jonowe* z kationem grzybobójczym, 58. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Gdańsku, Gdańsk, 21-25 września 2015
- D. Czuryszkiewicz, J. Pernak, <u>B. Łęgosz</u>, M. Kot, *Czwartorzędowe sole amoniowe flutriafolu o właściwościach grzybobójczych*, 58. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Gdańsku, Gdańsk, 21-25 września 2015
- B. Łęgosz, A. Sznajdrowska, A. Kurzawska-Klimek, K. Materna, Aktywność powierzchniowa amoniowych cieczy jonowych z anionem pochodzenia naturalnego, 58. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Gdańsku, Gdańsk, 21-25 września 2015
- D. Czuryszkiewicz, <u>B. Łęgosz</u>, *Czwartorzędowe sole 1-alkilonikotynamidowe kwasu cynamonowego*, 59. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Poznaniu, Poznań, 19-23 września 2016
- D. Czuryszkiewicz, <u>B. Łęgosz</u>, *Czwartorzędowe sole 1-alkilonikotynamidowe kwasu glukonowego*, 59. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Poznaniu, Poznań, 19-23 września 2016
- 15. <u>B. Łęgosz</u>, A. Biedziak, J. Pernak, *Pochodne oleju rycynowego z kationem tetraalkiloamoniowym*, 59. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Poznaniu, Poznań, 19-23 września 2016
- 16. <u>B. Łęgosz</u>, A. Biedziak, J. Pernak, *Aktywność powierzchniowa cieczy jonowych zawierających kation choliny i anion pochodzenia naturalnego*, 59. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Poznaniu, Poznań, 19-23 września 2016














































































