



POLITECHNIKA POZNAŃSKA
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej



ROZPRAWA DOKTORSKA

**Czwartorzędowe sole amoniowe
jako auksyny**

Daria Szymaniak

Praca doktorska została wykonana pod kierunkiem
prof. dr. hab. inż. Juliusza Pernaka

Poznań 2022

*Składam serdeczne podziękowania
Promotorowi niniejszej rozprawy doktorskiej
Panu Profesorowi Juliuszowi Pernakowi
za gotowość do dzielenia się wiedzą i cenne rady
udzielone podczas realizacji założeń
niniejszej pracy.*

*Za owocną współpracę naukową dziękuję
Pracownikom Instytutu Ochrony Roślin –
Państwowego Instytutu Badawczego w Poznaniu:*

*Panu prof. dr. hab. Tadeuszowi Praczykowi,
i Pani dr hab. Katarzynie Marcinkowskiej*

*oraz Panu dr. hab. Tomaszowi Kleiberowi, prof. UPP
pracownikowi Uniwersytetu Przyrodniczego
w Poznaniu.*

*Podziękowania składam również wszystkim członkom
zespołu badawczego Pana Profesora Juliusza Pernaka*

w szczególności

Pani dr hab. inż. Katarzynie Maternie, prof. PP

Panu dr. hab. inż. Michałowi Niemczakowi

i Panu dr inż. Filipowi Walkiewiczowi

*oraz Koleżankom i Kolegom z którymi miałam
przyjemność współpracować w ciągu ostatnich lat.*

*Niniejszą rozprawę doktorską dedykuję
mojemu Mężowi Michałowi,
moim Rodzicom – Marzenie i Marcinowi
oraz wszystkim najbliższym, którzy ani razu nie zwątpili,
że uda mi się osiągnąć założone cele.*

*W zasadzie chemik wierzy w istnienie nowej substancji
dopiero po obejrzeniu jej, dotknięciu, zważeniu
i przeanalizowaniu, potraktowaniu kwasami,
zamknięciu w pojemniku i określeniu jej masy atomowej.*

Maria Skłodowska-Curie

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	9
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	10
2.1. Auksyny	10
2.1.1. Auksyny naturalne	11
2.1.2. Auksyny jako środki ochrony roślin	14
2.2. Czwartorzędowe sole amoniowe i ciecze jonowe	18
2.2.1. Czwartorzędowe sole amoniowe i bis-amoniowe oraz ich aktywność biologiczna	18
2.2.2. Monomeryczne i dimeryczne ciecze jonowe oraz ich właściwości biologiczne ...	21
2.3. Auksyny w syntezie cieczy jonowych	30
3. CEL PRACY	36
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	37
4.1. Przygotowanie substratów	37
4.1.1. Oczyszczanie kwasów organicznych.....	37
4.1.2. Synteza soli potasowych kwasów organicznych	37
4.1.3. Synteza dibromków bis-amoniowych	38
4.2. Metody syntez czwartorzędowych soli amoniowych i cieczy jonowych	38
4.2.1. Synteza cieczy jonowych z kationem acetylocholino	38
4.2.2. Synteza podwójnych cieczy jonowych z anionem <i>trans</i> -cynamonianowym lub L-tryptofanianowym.....	39
4.2.3. Synteza L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych	39
4.3. Analiza uzyskanych produktów	40
4.3.1. Optymalizacja reakcji czwartorzędowania.....	40
4.3.2. Potwierdzenie budowy chemicznej otrzymanych związków	40
4.3.3. Temperatura topnienia	41
4.3.4. Przemiany fazowe	41
4.3.5. Stabilność termiczna	42
4.3.6. Stabilność chemiczna	42
4.3.7. Lepkość	42
4.3.8. Gęstość	43
4.3.9. Współczynnik załamania światła	43
4.3.10. Rozpuszczalność w wybranych rozpuszczalnikach	43

4.3.11. Właściwości powierzchniowe	44
4.3.12. Aktywność herbicydowa	45
4.3.13. Wpływ na wzrost i rozwój roślin uprawnych.....	47
5. OMÓWIENIE WYNIKÓW.....	50
5.1. Ciecze jonowe z kationem acetylocholinyl	50
5.1.1. Synteza cieczy jonowych z kationem acetylocholinyl.....	50
5.1.2. Analiza termiczna	53
5.1.3. Lepkość, gęstość, współczynnik refrakcji.....	54
5.1.4. Rozpuszczalność	57
5.1.5. Aktywność powierzchniowa	58
5.1.6. Aktywność herbicydowa	59
5.2. Podwójne ciecze jonowe z anionem <i>trans</i>-cynamonianowym lub L-tryptofanianowym.....	61
5.2.1. Dibromki bis-amoniowe	61
5.2.1.1. Synteza dibromków bis-amoniowych.....	61
5.2.1.2. Aktywność powierzchniowa	63
5.2.2. Podwójne ciecze jonowe z anionem <i>trans</i> -cynamonianowym i MCPA	64
5.2.2.1. Synteza.....	64
5.2.2.2. Analiza termiczna.....	66
5.2.2.3. Test rozpuszczalności.....	67
5.2.2.4. Aktywność powierzchniowa	69
5.2.2.5. Aktywność chwastobójcza	72
5.2.3. Podwójne ciecze jonowe z anionem L-tryptofanianowym i MCPA.....	75
5.2.3.1. Synteza.....	75
5.2.3.2. Analiza termiczna.....	78
5.2.3.3. Stabilność chemiczna.....	80
5.2.3.4. Rozpuszczalność.....	82
5.2.3.5. Aktywność powierzchniowa	84
5.2.3.6. Aktywność chwastobójcza	86
5.3. Aminokwasowe ciecze jonowe z anionem L-tryptofanianowym.....	88
5.3.1. Synteza.....	88
5.3.2. Analiza termiczna.....	91
5.3.3. Stabilność chemiczna	92

5.3.4. Rozpuszczalność.....	94
5.3.5. Aktywność powierzchniowa	95
5.3.6. Aktywność biologiczna.....	99
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	103
7. LITERATURA	109
8. STRESZCZENIE	124
9. ABSTRACT	128
10. AKTYWNOŚĆ NAUKOWA.....	132

1. WPROWADZENIE

Powszechnie występującym problemem w agrotechnice jest zjawisko zaburzenia wzrostu i rozwoju roślin oraz ekspansja roślin niepożądanych na danym areale. Zjawiska te spowodowane są reakcjami biochemicznymi zachodzącymi pomiędzy narządami roślin a substancjami chemicznymi pobieranymi ze środowiska naturalnego. W zależności czy pobierane mikroelementy są korzystne czy nie, rośliny rozwijają się prawidłowo, zbyt szybko lub zbyt wolno. W celu kompensacji problemu nieregularnego rozwoju roślin stosuje się odpowiednie środki chemiczne regulujące ich wzrost i rozwój. Obecnie dostępnych jest wiele środków ochrony roślin różniących się między sobą substancją aktywną, mechanizmem działania, dawką skuteczną, a także szkodliwością dla środowiska naturalnego. Większość z dostępnych chemikaliów charakteryzuje się jednak dużą szkodliwością dla ekosystemu oraz organizmów stałocieplnych. Z tego względu na całym świecie grupy badawcze nieustannie opracowują nowe środki ochrony roślin o niskim wskaźniku szkodliwości, spełniających zasady zielonej chemii. Do innowacyjnych związków chemicznych możemy zaliczyć sole amoniowe i ich szczególny przypadek – ciecze jonowe, które charakteryzują się projektowalnością i niemal nieograniczoną możliwością łączenia kationów i anionów o ściśle dobranej charakterystyce fizykochemicznej i aplikacyjnej. Największym zainteresowaniem grup badawczych zajmujących się bio-substancjami są ciecze jonowe 3. generacji, zawierającymi w swojej strukturze substancje pochodzenia naturalnego, które są lepiej przyswajane przez rośliny niż substancje syntetyczne, co umożliwia zaklasyfikowanie ich do alternatywnych środków chemicznych dla konwencjonalnych nawozów, pożywek i środków ochrony roślin.

Najpopularniejszą grupą związków stosowanych w syntezie soli amoniowych pochodzenia naturalnego są regulatory wzrostu roślin, do których możemy zaliczyć między innymi acetylocholinę występującą w pokrzywach, kwas *trans*-cynamonowy obecny w korze drzew balsamicznych, czy L-tryptofan będący prekursorem kwasu indolilo-3-octowego (IAA) – najpowszechniej występującej w roślinach auksyny. Wymienione związki charakteryzują się nie tylko wysoką aktywnością biologiczną w niskich stężeniach, ale także biozgodnością i szeroką dostępnością, dzięki czemu mogą być stosowane zarówno na skalę laboratoryjną jak i przemysłową.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. AUKSYNY

Auksyny definiuje się jako substancje chemiczne zaliczane do grupy hormonów wzrostu, które wpływają na procesy wzrostu i rozwoju roślin. Historię auksyn zapoczątkował w 1880 roku Ch. Darwin, który zaobserwował, że wierzchołek koleoptyli Avena (pierwszy liść siewki trawy) jest tkanką przyczyniającą się do pobierania światła i konwertowania go na sygnał transportowany do dolnej części rośliny, która ulegała zginaniu w kierunku źródła światła. Darwin odciął czubek testowanej rośliny i umieścił pozostałość w wodzie kierując na nią jednokierunkowe światło. Roślina jednak nie uległa wygięciu, co jednoznacznie wskazywało na to, że czubek rośliny odgrywa znaczącą rolę w rozwoju rośliny.^{1,2}

Na przestrzeni lat badania kontynuowano zmieniając warunki, w których sprawdzano behawioryzm koleoptyli, jednak przełomowe wydarzenie miało miejsce dopiero w 1926 roku. F. Went opracował metodę izolowania substancji promującej wzrost roślin poprzez odcięcie czubków koleoptyli i umieszczeniu ich na bloczkach agaru, a następnie na odciętych łodygach. Bloczki agaru nasączone auksyną spowodowały wznowienie wzrostu odciętych łodyg. Kolejne ważne wydarzenie miało miejsce w 1928 roku, kiedy F. Went opracował metodę ilościowego oznaczania hormonu wzrostu roślin. Jego eksperyment zwany „testem Avena” polegał na umieszczeniu bloczku agaru zawierającego badaną substancję po jednej stronie odciętych końcówek koleoptyli i pomiarze krzywizny, która powstała na skutek wygięcia się rośliny w kierunku bloczku agaru. Jego wyniki sugerowały, że krzywizny łodyg były proporcjonalne do ilości substancji wzrostowej w agarze.³

Musiało jednak upłynąć 9 lat, kiedy zidentyfikowano budowę chemiczną substancji aplikowanej w bloczkach agaru, którą była najważniejsza naturalna auksyna – kwas indolilo-3-octowy (IAA).⁴ Podczas kolejnych licznych badań nad auksynami i ich rolą w roślinach, oprócz IAA, odkryto inne auksyny pochodzenia naturalnego, co zapoczątkowało badania nad ich szlakami biosyntezy, właściwościami, aktywnością i synergią z IAA, a także modyfikację strukturalną, w konsekwencji, której uzyskując auksyny syntetyczne.

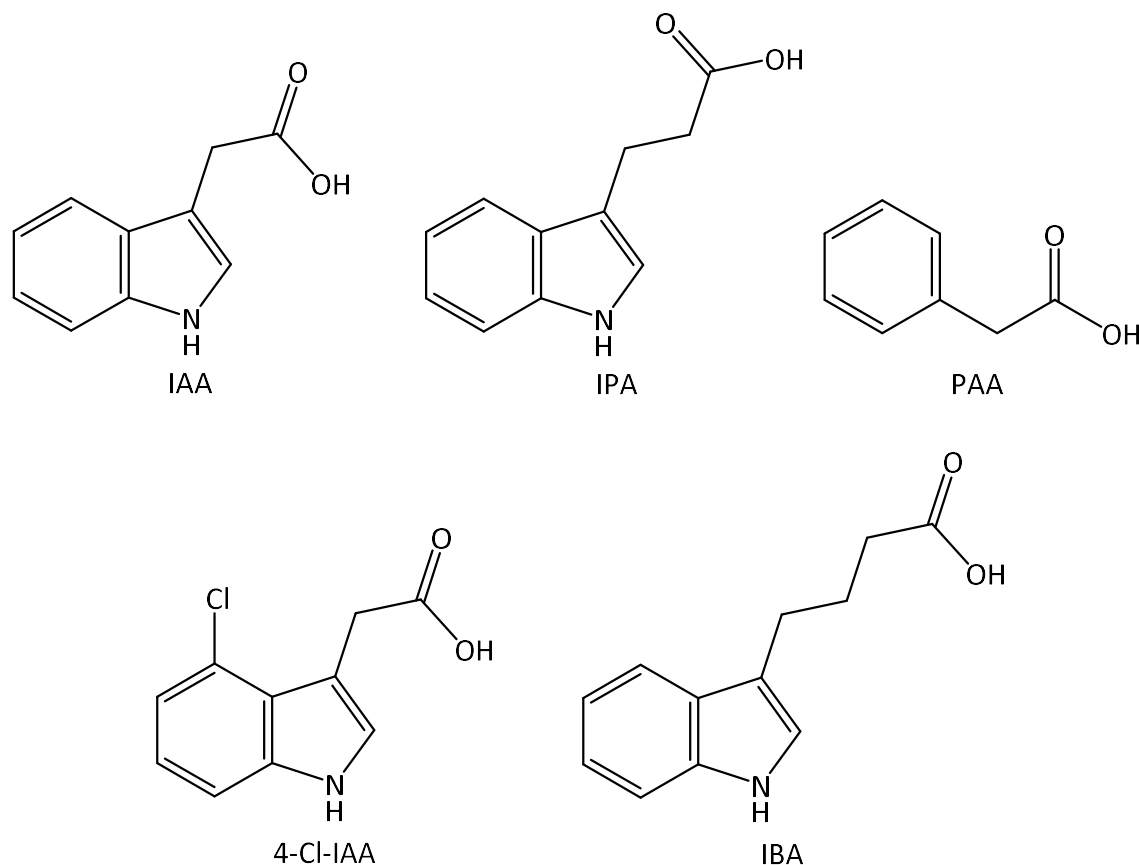
2.1.1. Auksyny naturalne

Auksyny pochodzenia naturalnego występują w każdej roślinie i odgrywają wiodącą rolę w mechanizmach podziału komórek, wzrostu, rozwoju i starzenia owoców, pędów i korzeni.

Do auksyn pochodzenia naturalnego możemy zaliczyć przede wszystkim:

- kwas indolilo-3-octowy (IAA),
- kwas indolilo-3-pirogronowy (IPA),
- kwas fenylloctowy (PAA),
- kwas 4-chloroindolilo-3-octowy (4-Cl-IAA),
- kwas indolilo-3-maśtowy (IBA).⁵

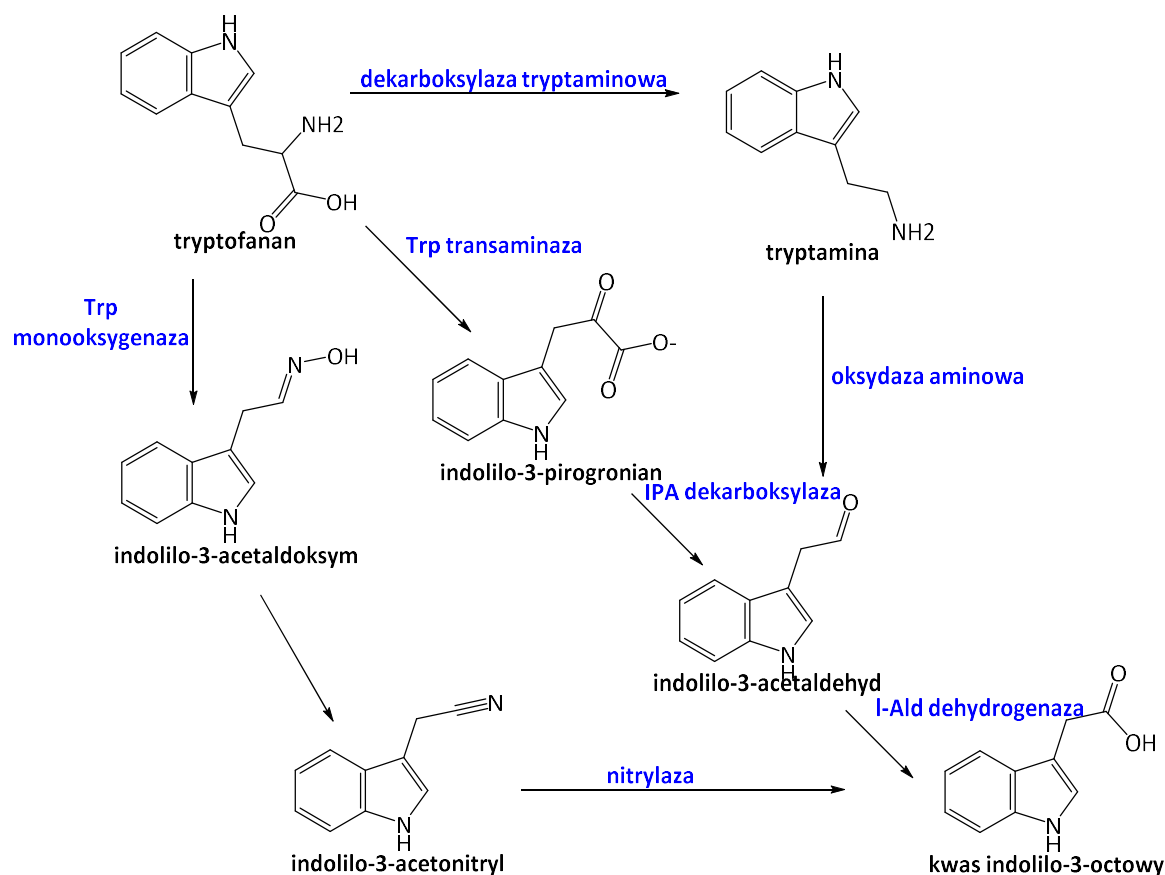
Struktury auksyn pochodzenia naturalnego przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Struktury auksyn pochodzenia naturalnego

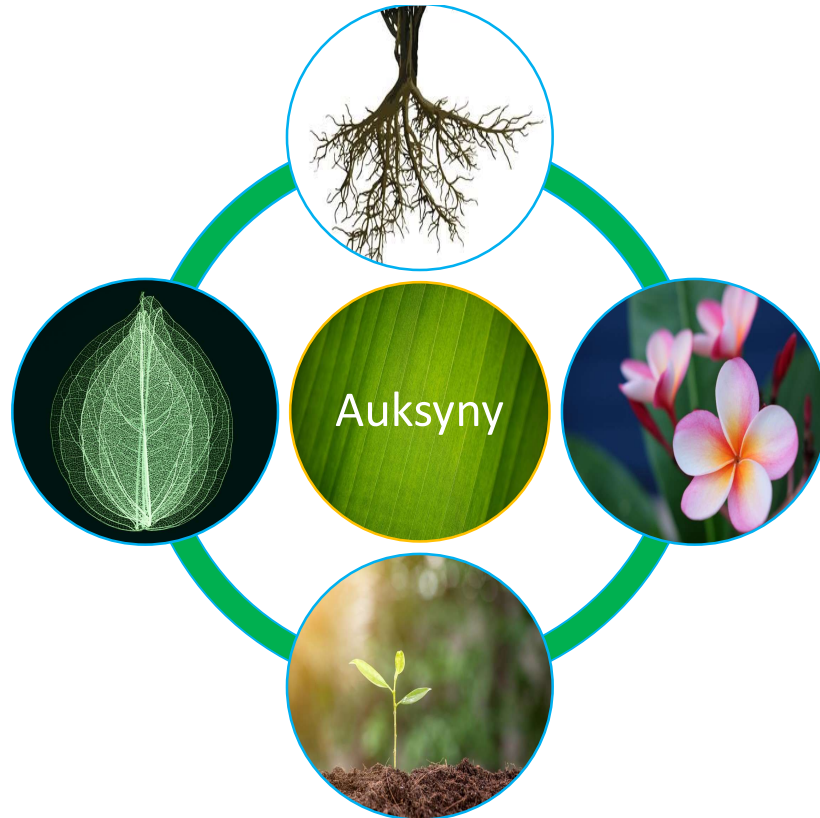
Najbardziej powszechną i najlepiej poznaną auksyną jest IAA, która może być wytwarzana przez organizmy poprzez mechanizmy zależne lub niezależne od tryptofanu (TRP).^{6,7} W procesie niezależnym od TRP prawdopodobnym prekursorem jest fosforan

indolilo-3-glicerolu lub indol. Biosynteza auksyny zależna od tryptofanu może zachodzić na drodze czterech niezależnych przemian, w których kluczowymi produktami pośrednimi są kwas indolilo-3-pirogronowy, indolilo-3-acetaldoxym, indolilo-3-acetamid i tryptamina, co przedstawiono na rysunku 2.^{8,9}



Rysunek 2. Biosynteza IAA

IAA może być syntezowany w liścieniach, liściach i korzeniach, przy czym młode rozwijające się liście mają największą zdolność do jego tworzenia.¹⁰ Synteza IAA z tryptofanu jest niezbędna w roślinach do embriogenezy, wzrostu sadzonek, rozwoju i trwałości kwiatów, tworzenia się formacji naczyniowej i innych procesów rozwojowych, co potwierdzają liczne badania.¹¹ Na rysunku 3 przedstawiono graficznie wpływ auksyn na poszczególne aspekty rozwoju roślin.



Rysunek 3. Wpływ auksyn na rozwój korzeni, kwitnienie, wzrost i układ naczyniowy roślin

Auksyny mogą w roślinie występować jako IAA, ale także jako koniugaty estrowe z cukrami, amidowe z aminokwasami oraz koniugaty IAA z peptydami, które zazwyczaj nie wykazują aktywności biologicznej. Niektóre koniugaty mogą być z powrotem konwertowane do wolnego IAA na drodze reakcji hydrolizy lub ulegać inaktywacji, dzięki czemu możliwe jest transportowanie hormonów w roślinie oraz regulowanie poziomu wolnego IAA.¹² Powszechnie przyjmuje się, że mechanizm działania IAA polega na regulacji morfogenezy roślin poprzez powstające specyficzne tkankowe gradienty stężeń, które powstają w wyniku procesów biosyntezy, koniugacji i degradacji auksyny oraz jej dystrybucji międzykomórkowej i wewnątrzkomórkowej.⁵

Oprócz znanych auksyn pochodzenia naturalnego, istnieją także związki organiczne występujące w roślinach o podobnej aktywności. Przykładowym związkiem wpływającym na wzrost roślin, ale nie będącym auksyną jest kwas *trans*-cynamonowy, który występuje w cynamonie, maśle shea oraz balsamie peruwiańskim.¹³ W środowisku naturalnym jest substancją pośredniczącą w biosyntezie związków fenylopropanoidowych, które wpływają na mechanizmy obronne, pigmentacyjne

i przekazywanie sygnałów w procesie odporności rośliny na wirusy i bakterie.¹⁴ Pochodne kwasu cynamonowego wykazują szeroki zakres aktywności biologicznej: właściwości auksynowe,¹⁵ przeciwbakteryjne,¹⁶ przeciwutleniające¹⁷ czy przeciwgrzybicze.¹⁸ Najbardziej aktywnymi pochodnymi kwasu cynamonowego są jego estry, występujące między innymi w propolisie.

Innym przykładem substancji pochodzenia naturalnego działającego jak hormon wzrostu roślin jest acetylocholina, która reguluje ruchy morfogenetyczne komórek, a także ich proliferację, wzrost i zróżnicowanie.¹⁹ Acetylocholina syntezowana jest głównie w młodych liściach pokrzywy, groszku, szpinaku i słonecznika.²⁰

2.1.2. Auksyny jako środki ochrony roślin

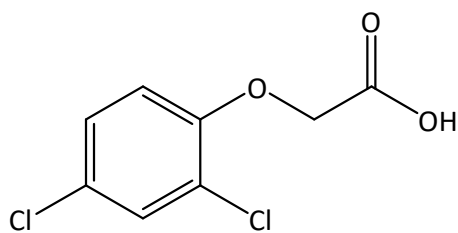
Na całym świecie zarówno w ogrodach, jak i na plantacjach zmagamy się z problemem zbyt małego rozwinięcia układu korzeni przybyszowych i bocznych, szybkim opadaniem owoców, liści i kwiatów, a także ryzykiem występowania chwastów, patogenów i szkodników zwierzęcych. Aby temu zapobiec stosuje się środki ochrony roślin w postaci fitohormonów, które definiuje się jako cząsteczki sygnałowe, pośredniczące w roślinach w regulacji i koordynacji metabolizmu, wzroście, morfogenezie oraz odpowiedzi na czynniki biotyczne i abiotyczne.²¹ Wywierają one wpływ poprzez interakcję z określonymi białkami komórkowymi w roślinie zwanymi receptorami.

Najważniejszą grupą fitohormonów są auksyny, do których zaliczamy przede wszystkim kwas indolo-3-octowy (IAA), oraz powiązane z nim cząsteczki endogenne, które działają w podobny sposób do IAA.²² IAA uważany jest za nadrzędny fitohormon, który wpływa na każdy aspekt wzrostu i rozwoju roślin w złożonej sieci interakcji z innymi hormonami.²³ Auksyny regulują podział i wydłużanie komórek, procesy rozwojowe, w tym różnicowanie tkanki naczyniowej i merystemu kwiatowego, inicjację liści, a także filotaksję, starzenie i tworzenie korzeni. Już w latach 40. laboratoria akademickie i przemysłowe były w stanie zsyntezować szereg pochodnych IAA, w tym kwas 1-naftalenoctowy (1-NAA), kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy (MCPA) i kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D).²⁴ Auksyny te uzyskane na drodze syntezy działają tak

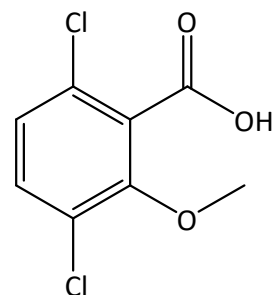
samo jak auksyna naturalna - IAA, jednak dłużej i silniej, co wynika z ich większej stabilności w roślinach.

Naturalne auksyny, takie jak IAA, ulegają szybkiej inaktywacji poprzez sprzężanie i degradację na wielu szlakach metabolicznych w roślinie.²² Istnieje prawidłowość, że gdy auksyny są obecne w roślinie w niskim stężeniu działają stymulująco na wzrost i procesy rozwojowe, jednak wraz ze wzrostem ich stężenia, szlak metaboliczny ulega zaburzeniu, co powoduje śmiertelne uszkodzenia roślin. W konsekwencji modyfikacja budowy chemicznej auksyn zyskała duże zainteresowanie w środowisku naukowym i przemysłowym w perspektywie ich powszechnej aplikacji.²⁵

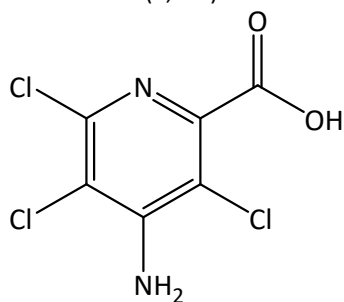
Auksyny syntetyczne są stosowane nie tylko w agrotechnice jako regulatory wzrostu roślin, ale także jako składniki pożywek w kulturach tkankowych i mikrorozmnażaniu roślin oraz herbicydy do zwalczania niepożądanego roślinności.²⁶ Wraz z wprowadzeniem 2,4-D i MCPA na rynek światowy po II wojnie światowej, regulatory wzrostu i syntetyczne auksyny herbicydowe (ang. *synthetic auxin herbicides*, SAHs) rozpoczęły nową erę zwalczania chwastów we współczesnym rolnictwie. Wykazują one nie tylko działanie selektywne, ale także preferencyjnie przeciwko chwastom dwuliściennym w uprawach polowych. Kolejnymi auksynami uzyskanymi syntetycznie o działaniu fitotoksycznym były herbicydy wpływające na podział komórek (mitozę) i inhibitory fotosyntezy (pochodne mocznika).²⁷ Na przestrzeni lat otrzymano syntetycznie i wprowadzono na rynek wiele herbicydów auksynowych o zróżnicowanej budowie chemicznej i selektywności. Obecnie do powszechnie znanych SAHs zaliczamy: fenoksykarboksylany, benzoesany, pirydynokarboksylany, pirydyloksykarboksylany, chinolinokarboksylany, pirymidynokarboksylany i arylpikoliniany, które przedstawiono w tabeli 1 wraz z rokiem wprowadzenia ich na rynek. Na rysunku 4 przedstawiono wzory strukturalne wybranych auksyn syntetycznych.²⁸



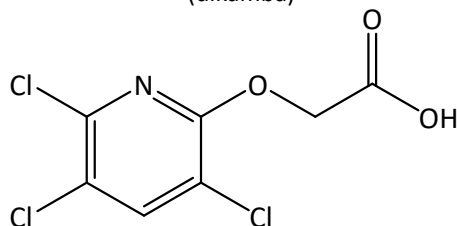
kwasy 2,4-dichlorofenoksyoctowy
(2,4-D)



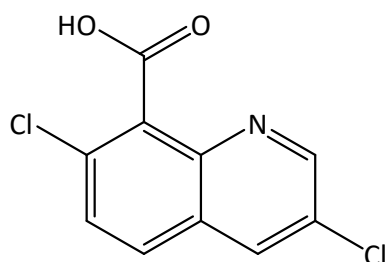
kwasy 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy
(dikamba)



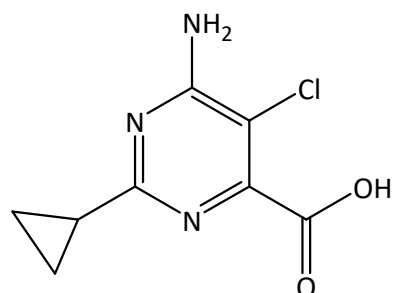
kwasy 4-amino-3,5,6-trichloro-2-pirydynokarboksyłowy
(pikloram)



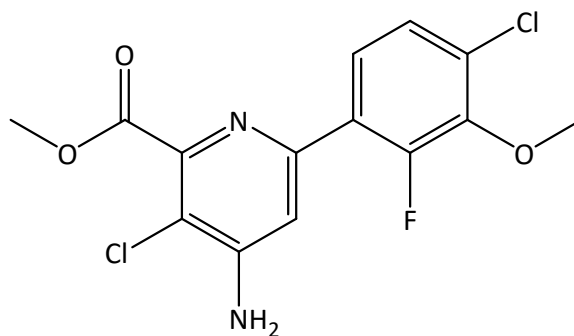
kwasy [(3,5,6-trichloro-2-pirydino)oksy]octowy
(triklopyr)



kwasy 3,7-dichlorochinolino-8-karboksyłowy
(chinochlorak)



kwasy 6-amino-5-chloro-2-cyklopropylo-
pirydyno-4-karboksyłowy
(aminocyklopirachlor)



4-amino-3-chloro-6-(4-chloro-2-fluoro-3-metoksyfenylo)pirydyno-2-karboksyłan metylu
(halauksyfen metylu)

Rysunek 4. Wzory wybranych auksyn syntetycznych

Tabela 1. Auksyny syntetyczne

Klasa	Herbicyd	Rok wprowadzenia do handlu
fenoksykarboksylany	2,4-D	1945
	2,4-DB	1944
	MCPA	1950
	MCPB	1960
benzoesany	dichloroprop	1961
	dikamba	1963
pirydynokarboksylany	pikloram	1963
	chlopyralid	1977
	aminopirialid	2005
pirydyloksykarboksylany	triklopyr	1979
	fluroksypyr	1985
chinolinokarboksylany	chinochlorak	1989
	chinmerak	1993
pirymidynokarboksylany	aminocyklopirachlor	2010
arylopikoliniany	halauksyfen metylu	2015
	florpiraksifen-benzylowy	2018

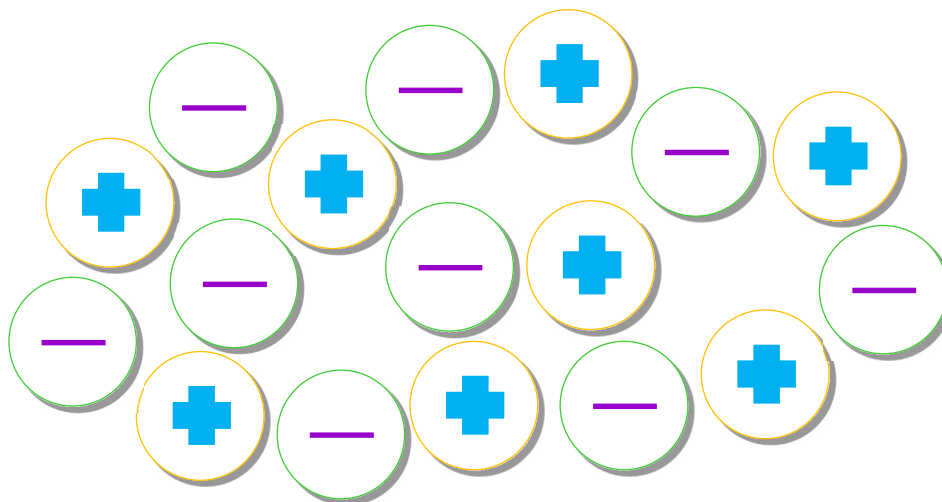
Selektywność omawianej grupy auksyn zależy od metabolizmu herbicydów do cząsteczek niefitotoksycznych i wrażliwości rośliny na aplikowany związek, które są zróżnicowane dla roślin jedno- i dwuliściennych.²⁴ Aktywność auksyn jest silnie uzależniona od ich budowy chemicznej, a konkretniej od ładunku ujemnego zlokalizowanego na zdysocjowanej grupie karboksylowej, która jest oddalona od słabszego ładunku dodatniego znajdującego się na płaskim pierścieniu aromatycznym.²⁹ Herbicydy auksynowe wywołują deformację roślin i zahamowanie ich wzrostu, który promowany jest przez IAA, co można w łatwy sposób zaobserwować w roślinach transgenicznych stale nadprodukujących duże ilości IAA. Zjawisko to zostało opisane jako przedawkowanie auksyn lub jako efekt ponad optymalnych endogennych stężeń auksyn, które prowadzą do braku równowagi w homeostazie i interakcji z innymi hormonami w tkance.^{24,30} Poznany mechanizm działania auksyn jest istotny z uwagi na to, że od czasu wprowadzenia do obrotu 2,4-D w 1945 roku, aż 41 gatunków chwastów wykształciło odporność na ten herbicyd.^{31,32}

Obecnie chwasty są głównym problemem w produkcji roślin uprawnych, ponieważ mogą obniżyć plony o 34%.³³ Istnieje więc duża potrzeba poszukiwania

nowych formuł chwastobójczych, które są skuteczniejsze od tych już poznanych i aplikowanych w rolnictwie i ogrodnictwie.

2.2. CZWARTORZĘDOWE SOLE AMONIOWE I CIECZE JONOWE

Czwartorzędowe sole amoniowe (ang. *quaternary ammonium salts*, QAS) i ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs) klasyfikuje się jako związki o budowie jonowej, zbudowane z kationu organicznego i anionu organicznego lub nieorganicznego. Cechą różniącą dwie grupy związków jest ich temperatura topnienia. Do czwartorzędowych soli amoniowych klasyfikuje się sole organiczne o nieograniczonej temperaturze topnienia. Ciecze jonowe natomiast są szczególnym przypadkiem QAS charakteryzujące się temperaturą topnienia niższą od 100°C. Podgrupą ILs są związki będące cieczami w temperaturze 25°C i nazywane są niskotemperaturowymi cieczami jonowymi (ang. *room temperature ionic liquids*, RTILs).^{34–38} Rysunek 5 przedstawia budowę cieczy jonowej.

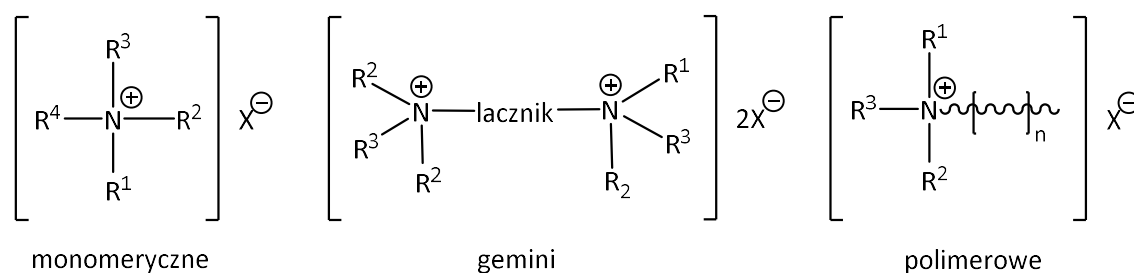


Rysunek 5. Graficzne przedstawienie budowy cieczy jonowej

2.2.1. Czwartorzędowe sole amoniowe i bis-amoniowe oraz ich aktywność biologiczna

Czwartorzędowe sole amoniowe (QAS) definiowane są jako sole zbudowane z czterech grup organicznych przyłączonych do czwartorzędowego atomu azotu za pomocą wiązań kowalencyjnych. Jako pierwszy otrzymał je Nikolai Menschutkin w 1890 roku, dzięki czemu reakcja alkilowania trzeciorzędowej aminy została nazwana od

nazwiska tego rosyjskiego naukowca.³⁹ Kolejne doniesienia literaturowe dotyczące QAS odnotowano w 1916 roku, kiedy grupa badawcza Jacobs'a i Heidelberger'a odkryła właściwości bakteriobójcze, które jednak nie spotkały się z zainteresowaniem innych naukowców.⁴⁰ Przełomowym wydarzeniem w historii QAS było odkrycie przez Domagk'a w 1935 roku właściwości bakteriobójczych, dzięki czemu środowisko naukowe oficjalnie uznało czwartorzędowe halogenki amoniowe za środki biobójcze.⁴¹ Od tego momentu powstało kilka generacji QAS zróżnicowanych pod względem budowy chemicznej i właściwości fizykochemicznych. Najbardziej ogólny podział tych związków rozróżnia QAS monomeryczne, dimeryczne (gemini) i polimerowe, których struktury przedstawiono na rysunku 6.⁴²



Rysunek 6. Podział QAS ze względu na budowę

W alifatycznych solach amoniowych do centralnego atomu azotu przyłączone są podstawniki alkilowe lub alkiloarylowe. W przypadku soli amoniowych o budowie heterocyklicznej czwartorzędowy atom azotu znajduje się w pierścieniu pirydyniowym, imidazoliowym, benzoimidazoliowym, chinolinowym, piperidyniowym, morfoliniowym czy benzoimidazoliowym.⁴² QAS gemini zbudowane są z dwóch czwartorzędowych atomu azotu połączonych ze sobą łącznikiem alkilowym. Natomiast polimerowe QAS charakteryzują się dużą masą cząsteczkową i składają się z wielokrotnie powtórzonych podstawników zwanych merami.⁴³

Czwartorzędowe sole amoniowe ze względu na swoją zróżnicowaną budowę wykazują szerokie spektrum właściwości, które wykorzystywane są w wielu dziedzinach, m. in. jako dodatki do zmiękczaczy tkanin, środki antyelektrostatyczne, środki ochrony drewna.³⁶ Najszerzej opisana jest jednak ich wysoka aktywność biologiczna, m. in. bakteriostatyczna,⁴⁴ fungistatyczna,⁴⁵ wirusobójcza.⁴⁶

W ujęciu molekularnym mechanizm działania QAS obejmuje asocjację dodatnio naładowanego atomu azotu z kwasami fosfolipidowymi znajdującymi się w błonie komórkowej. Następnie hydrofobowy podstawnik QAS penetruje rdzeń błony hydrofobowej, co powoduje wzrost ciśnienia powierzchniowego i przejście membrany ze stanu ciekłego w ciekłokrystaliczny. Błona komórkowa traci funkcje osmoregulacyjne i fizjologiczne, hydrofobowość rdzenia błony jest zmniejszona, a fosfolipidy, które są podstawowymi elementami budulcowymi błony, mają tendencję do tworzenia układów heksagonalnych. Ten przebieg aktywności biologicznej QAS występuje, gdy stężenie biocydu jest w przybliżeniu równe minimalnemu stężeniu hamującemu. Przy wyższych stężeniach tworzą się agregaty, które rozpuszczają hydrofobowe elementy membranowe.⁴⁷

Wykazano również, że aktywność QAS jest ściśle związana z długością hydrofobowego łańcucha alkilowego oraz wielkością hydrofilowej części związku. Zwykle największą aktywność biobójczą wykazują QAS o łańcuchach alkilowych zawierających od 10 do 12 atomów węgla, natomiast wydłużanie i zmniejszanie długości łańcucha alkilowego osłabia działanie przeciwdrobnoustrojowe.⁴⁸ Dostępna literatura wskazuje, że największą aktywność biobójczą wobec bakterii Gram-dodatnich i drożdży wykazują QAS z podstawnikami alkilowymi o 12–14 atomach węgla, a QAS o dłuższych podstawnikach alkilowych (14–16 atomów węgla) są biobójcze wobec bakterii Gram-ujemnych.⁴⁹ Aplikowane QAS są aktywne tylko wtedy, gdy mogą przejść przez zewnętrzne warstwy komórki, których struktura i skład sprawiają, że działa jak bariera.⁵⁰

QAS wykazują również aktywność biologiczną przeciwko patogenom grzybowym, jednak tej aktywności nie można opisać za pomocą tego samego mechanizmu, co przeciwko bakteriom. Badania aktywności bromku heksadecylotrimetyloamoniowego wskazują, że kluczowym procesem w zjawisku działania przeciwgrzybiczego jest odwrócenie rozkładu ładunków na powierzchni komórki, gdzie ładunek ujemny zostaje zastąpiony ładunkiem dodatnim. Podczas zamiany nie dochodzi do naruszenia błony komórkowej, co ułatwia penetrację cząsteczki QAS przez ścianę komórkową.⁵¹ W ostatnich latach, właściwości biobójcze i hamujące wobec grzybów nitkowatych i drożdży, w tym *Aspergillus ochraceus*, *Candida krusei*,

Candida parapsilosis, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Fusarium spp.*, *Cladosporium spp.* zostały szeroko zbadane.⁵²

Sole amoniowe gemini wykazują szersze spektrum działania biobójczego niż monomeryczne QAS.⁵³ Przykładowo dla bromku dodecylotrimetyloamoniowego i jego odpowiednika gemini zaobserwowano, że wartość minimalnego stężenia hamującego wzrost bakterii soli gemini było 70 razy mniejsze niż w przypadku monomerycznej QAS względem *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*.⁵⁴ Poza doskonałymi właściwościami biobójczymi, sole gemini wykazują również lepsze właściwości powierzchniowe niż monomeryczne QAS, co znacząco wpływa na właściwości biologiczne.⁵⁵ Udowodniono, że sole gemini posiadające od 10 do 12 atomów węgla w podstawnikach alkilowych wykazują największą aktywność biobójczą wobec bakterii i patogenów grzybowych, a jednocześnie najlepsze parametry aktywności powierzchniowej. Wydłużenie lub skrócenie podstawników spowodowało zmniejszenie aktywności biologicznej.⁵⁶ Na aktywność biobójczą soli gemini oprócz podstawników alkilowych, znaczący wpływ ma także długość i charakter łącznika w kationie oraz budowa przeciwjonów.⁵⁷ W literaturze wykazano, że aniony bromkowe wprowadzone do struktury soli wykazują większą aktywność biobójczą niż chlorki o analogicznej budowie chemicznej kationu.^{56,58}

Na podstawie doniesień literaturowych można wnioskować, że aktywność biologiczną determinuje budowa chemiczna aplikowanej soli.

2.2.2. Monomeryczne i dimeryczne ciecze jonowe oraz ich właściwości biologiczne

Szczególnym przypadkiem QAS są ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs), które definiowane są jako sole jonowe o temperaturze topnienia niższej od 100°C. Historia ILs rozpoczęła się pod koniec XIX wieku, kiedy chemicy po raz pierwszy otrzymali czwartorzędową sól amoniową w postaci „czerwonego oleju”, który stanowił oddzielną fazę w produkcie uzyskanym w wyniku reakcji Friedla-Craftsa. Jednak pierwsze badania wpisujące się w tematykę ILs opublikowano dopiero w 1888 roku, których autorem był Gabriel. Opisał on azotan etyloaminy topiący się w przedziale temperaturowym 52-55°C, a więc będący cieczą w temperaturze nieprzekraczającej temperatury wrzenia wody. W literaturze naukowej po raz pierwszy sformułowanie *ionic liquids* pojawiło się później

– w 1936 roku. Wcześniej grupę tych związków nazywano stopionymi jonami (ang. *ionic melts*), stopionymi solami (ang. *molten salts*), czy płynami jonowymi (ang. *ionic fluids*).⁵⁹ Po tym kluczowym wydarzeniu, w literaturze naukowej do dnia dzisiejszego publikowane są nowe ILs o całkowicie nowych właściwościach fizykochemicznych i aplikacyjnych. Na przestrzeni lat potwierdzono, że ILs są wykorzystywane w syntezie chemicznej i katalizie, elektrochemii, ekstrakcji, konwersji biomasy, produkcji i przetwarzaniu paliw, rozwoju ciekłych kryształów, czy jako środki obniżające napięcie powierzchniowe.^{60–65} Prowadząc badania dotyczące cieczy jonowych odkryto także właściwości biologiczne, do których możemy zaliczyć aktywność przeciwdrobnoustrojową, fungicydową, deterentną, herbicydową, czy regulującą wzrost roślin.⁶⁶ Ze względu na szeroki wachlarz właściwości i zastosowania ILs, podzielono je na 3 generacje w zależności od rodzaju właściwości. Do 1. generacji ILs możemy zaliczyć związki o zaprojektowanych właściwościach fizycznych, np. temperatura topnienia, gęstość, lepkość, hydrofobowość. Generacja 2. to grupa związków posiadających określone właściwości chemiczne oraz wybraną charakterystykę fizyczną. Natomiast do 3. generacji zaliczamy związki o określonej aktywności biologicznej i wybranych właściwościach fizykochemicznych.⁶⁷

Właściwości biologiczne ILs są w ostatnich latach jednym z głównych przedmiotów zainteresowań grup badawczych, co może wynikać z ciągłego poszukiwania alternatywnych środków o właściwościach użytkowych stosowanych na szeroką skalę w przemyśle agrochemicznym, czy farmaceutycznym.

Pierwsze doniesienie literaturowe dotyczące ILs o właściwościach antybakteryjnych miało miejsce w 2003 roku, kiedy opisano wpływ długości łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym. Syntezowane ILs z długimi podstawnikami alifatycznymi charakteryzowały się wysoką aktywnością bakteriobójczą, która uległa znacznemu zmniejszeniu dla ILs z podstawnikiem propoksymetylowym, butoksymetylowym i pentyloksymetylowym.⁶⁸

W podobnym eksperymencie oszacowano aktywność bakteriobójczą i grzybobójczą chiralnych cieczy jonowych z kationem trialkilo[(1R,2S,5R)-(-)-mentoksymetylo]amoniowym poprzez wyznaczenie minimalnego stężenia hamującego wzrost bakterii i grzybów oraz minimalnego stężenia bakteriobójczego i grzybobójczego.

Badanie wykazało, że uzyskane chlorki amoniowe zawierające podstawniki od pentylowego do undecylowego charakteryzowały się najwyższą aktywnością biologiczną. Chlorki z krótszymi i dłuższymi podstawnikami alkilowymi miały ograniczoną skuteczność biobójczą.⁶⁹ Wysoka aktywność biologiczna prawdopodobnie uzależniona jest od interakcji między IL a błoną komórkową, przez co ILs z długimi podstawnikami alkilowymi są bardziej skuteczne.⁷⁰

Podobne zależności zaobserwowano dla ILs gromi, gdzie właściwości przeciwdrobnoustrojowe są silnie skorelowane z długością podstawników w kationie. Przykładowo dla ILs bis(trifluorometylosulfonylo)imidowych z podstawnikiem alkoksymetylowym aktywność biobójcza wzrastała wraz z wydłużeniem łańcucha węglowego, od podstawnika heksylowego do dodecylowego.⁷¹ Zależność wpisuje się w hipotezę badawczą dostępną w literaturze opisującą, że optymalną długością łańcuchów alkilowych jest podstawnik od decylowego do dodecylowego. Niemniej jednak, w niektórych seriach związków wyniki są odwrotne – związki z krótszymi podstawnikami wykazują większą aktywność. Obserwacja sugeruje, że optymalna długość łańcucha jest specyficzna dla każdego szeregu homologicznego i jest powiązana z innymi fragmentami cząsteczki.⁴³ Spadek aktywności biobójczej dla związków z podstawnikami dłuższymi od optymalnych opisywany jest terminem „cut off”, które dotyczy ILs i surfaktantów kationowych.⁷²

W innych doniesieniach literaturowych zbadano wpływ budowy chemicznej anionu w ILs. Badania wykazały, że aktywność przeciwdrobnoustrojową determinują podstawniki alkilowe w kationie, a budowa anionu nie ma znaczącego wpływu. W badaniach przeprowadzonych na ILs o różnych anionach zaobserwowano, że aktywność biologiczna dla analogów z różnymi anionami kształtuje się na tym samym poziomie. Zwiększenie aktywności przeciwdrobnoustrojowej wynikała tylko z modyfikacji kationu.⁷³ Jedynym parametrem wpływającym na właściwości biobójcze może być rozpuszczalność ILs, która jest ściśle uzależniona od anionów. Z tego względu powszechnie w badaniach biologicznych stosowane są halogenki amoniowe, które wykazują większe powinowactwo do wody niż ILs z tym samym kationem i anionem organicznym.⁷⁰

Ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne ILs mogą być również zaprojektowane do pełnienia roli jako środki grzybobójcze, które mogą być wykorzystane jako środki fungicydowe aplikowane na arealach uprawnych.

Koncepcję cieczy jonowych o aktywności fungicydowej jako pierwszy opracował Davies, stosując podstawiony łańcuchami alkilowymi mikonazol jako źródło kationu oraz jony PF_6^- jako aniony. Davies wyselekcjonował mikonazol nieprzypadkowo, ponieważ związek ten znany jest jako substancja aktywna wykorzystywana w leczeniu infekcji grzybiczych występujących na skórze lub błonie śluzowej człowieka.⁷⁴ Kolejne badania nad przeciwgrzybiczymi ILs dotyczyły pochodnych imidazolu z anionem mleczanowym, które testowane na grzybach z gatunku *Candida albicans* oraz *Rhodotorula rubra*.⁷⁵

Inne badania nad solami jonowymi o właściwościach fungicydowych dotyczyły: 3-fenylalkilowych oraz 3-fenoksyalkilo-1-butyloimidazoliowych ILs, które charakteryzowały się dobrą aktywnością wobec *Candida albicans*.^{75,76} Ciekawym przykładem są grzyby ze szczepu *Aspergillus*, wobec których ILs z kationem 3-metylo-1-alkiloksykarbonylometyloimidazoliowym, 1-alkiloksykarbonylometylopirydyniowym oraz chiralne ciecze jonowe na bazie imidazolu zawierające estry L-, D- i DL-aminokwasów nie wykazywały aktywności. Na podstawie tych eksperymentów, można wnioskować, że wyższą aktywnością grzybobójczą charakteryzują się ILs z długimi podstawnikami alkilowymi od 10 do 14 atomów węgla, zastosowanie krótszych podstawników powoduje zmniejszenie aktywności biologicznej.⁷⁶⁻⁷⁸

Właściwości fungistatyczne wykazują także fosfoniowe ciecze jonowe, które wykazują podobne zależności pomiędzy budową chemiczną ILs a ich aktywnością biologiczną. Na aktywność biobójczą duży wpływ ma długość łańcucha alkilowego i gęstość ładunku dodatniego kationów, w których wyższa gęstość ładunku lub umiarkowana długość łańcucha alkilowego skutkuje lepszą aktywnością przeciwdrobnoustrojową. Doniesienia literaturowe wskazują, że najwyższą aktywnością biologiczną charakteryzują się ILs z podstawnikiem dodecylovym lub tetradecylovym. Zastosowanie krótszych lub dłuższych łańcuchów węglowych powoduje zmniejszenie aktywności ILs. Z kolei aniony, w tym halogenkowe, organiczne i nieorganiczne, zwykle są wykorzystywane do modyfikacji właściwości fizykochemicznych i odgrywają znaczącą rolę w projektowaniu wielofunkcyjnych ILs.⁷⁹

Inicjatorem badań nad fungicydowymi ILS o zastosowaniu w rolnictwie była Bica, która w 2011 roku otrzymała pochodne tiabendazolu i enilkonazolu, które stanowią substancję aktywną w obecnie stosowanych fungicydach aplikowanych w uprawie ziemniaków. Otrzymane sole wykazywały wyższą aktywność niż środki komercyjne wobec *F. sambucinum*, *F. coeruleum*, *Phytophthora erythroseptica*, *Phoma exigua* oraz *Phoma foveata*, co przyczyniło się do rozwoju badań nad fungicydowymi cieczami jonowymi wykorzystywanymi w agrochemii.⁸⁰

Znane są także ILS zawierające w swojej strukturze anion teofiliny, która w środowisku naturalnym chroni liście herbaty przed wirusami i owadami. Z uwagi na te właściwości, autorzy badań połączyli teofilinę z kationami amoniowymi i piperydyniowymi, otrzymując ILS. Aktywność uzyskanych związków przetestowali na grzybach gatunku *Fusarium culmorum*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Microdochium nivale*, i *Botrytis cinerea*. Analiza wyników wykazała, że syntezowane sole charakteryzują się wysoką skutecznością unieszkodliwiania agrofagów.⁸¹

Podobne badania wykonano dla ILS zbudowanych z kationu *N*-alkilotebukonazoliowego i *N*-alkilopropikonazoliowego. Uzyskane związki poddano badaniom fungicydowym względem *Fusarium culmorum*, *Microdochium nivale*, *Sclerotinia sclerotiorum* i *Botrytis cinerea*, stosując jako odnośniki fungicydy handlowe zawierające jako substancję aktywną tebukonazol lub propikonazol. Analiza wyników potwierdziła, że przeprowadzenie znanych fungicydów w ILS spowodowało uzyskanie nowych triazolowych środków grzybobójczych o podobnej lub wyższej skuteczności co znane fungicydy.⁸²

ILS gemini, podobnie jak ich monomeryczne analogi, przy odpowiednio zaprojektowanej budowie chemicznej wykazują właściwości fungicydowe. Przykładowo połączenie kationu bis-amoniowego z anionem tebukonazoliowym i herbicydowym umożliwia uzyskanie związków o wysokiej skuteczności grzybobójczej i chwastobójczej, która wzrasta wraz z wydłużeniem łącznika w kationie. Dodatkowo aplikacja ILS gemini umożliwia zastosowanie mniejszej dawki związku niż środka handlowego bez utraty skuteczności biobójczej.⁸³

ILS mogą być także stosowane jako deterenty pokarmowe (antyfidanty), czyli substancje częściowo lub całkowicie hamujące żerowanie owadów obecnych

m. in. w silosach magazynujących zboże. Antyfidanty są zwykle nietoksyczne wobec owadów, a ich sposób działania polega na zahamowaniu żerowania i w efekcie śmierć głodową owadów. Pierwsze doniesienie literaturowe dotyczące ILs o aktywności deterentnej pojawiły się w 2007 roku i dotyczyły pochodnych acesulfamu. Badania przeprowadzono na osobnikach dorosłych i larwach *Tribolium confusum* osobnikach dorosłych *Sitophilus granarius* oraz larwach *Trogoderma granarium*. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów wykazały ich wysoką aktywność, w niektórych przypadkach porównywalną do azadirachtyny – substancji odniesienia.⁸⁴ Kolejne badania także dotyczyły amoniowych ILs z anionem z grupy syntetycznych słodzików: sacharyny czy cyklaminianu, które wykazywały wysoką efektywność odstraszenia owadów żerujących i rozmnażających się na zebranych plonach.^{41,85–88}

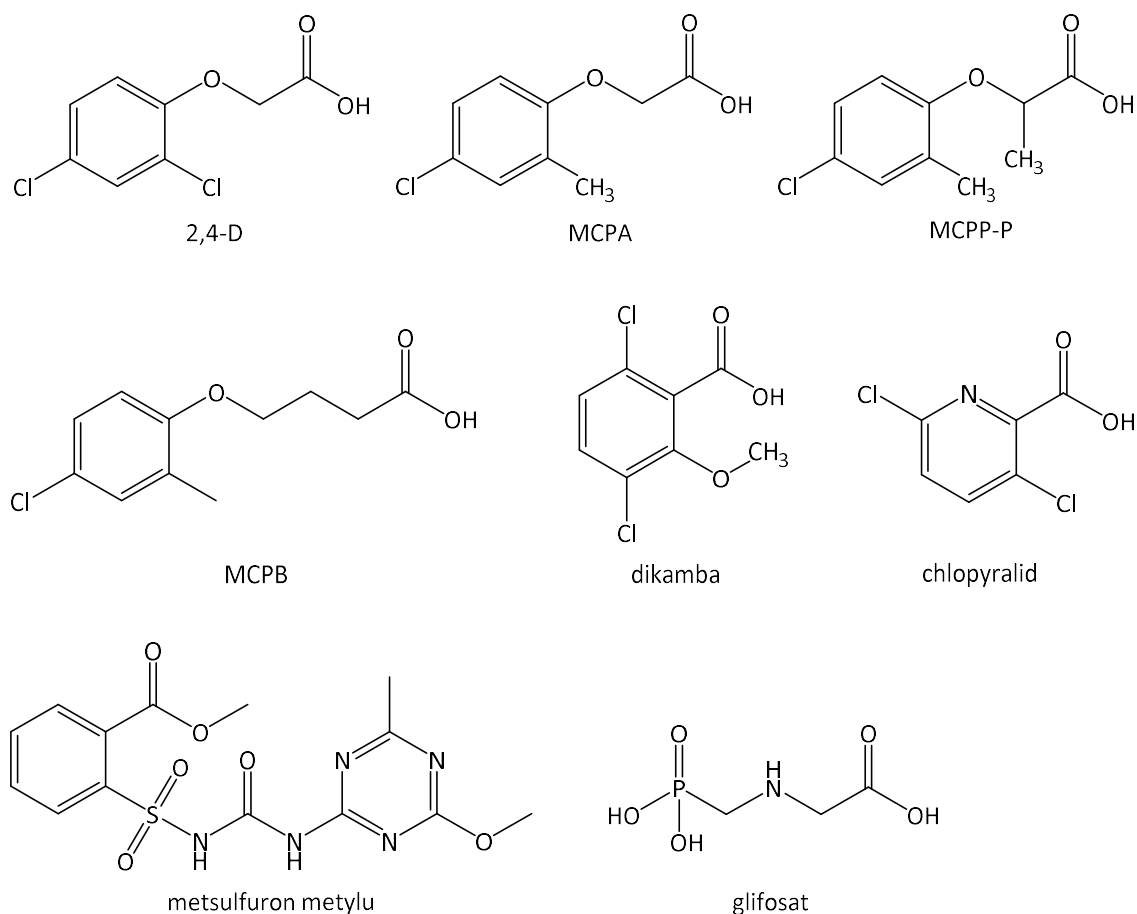
Oprócz pochodnych słodzików, znane są także pochodne kwasu: pelargonianowego, propionowego, mlekowego oraz sole teofiliny, które wykazują aktywność deterentną, co stanowi obiecującą perspektywę w stosowaniu środków niskotoksycznych i przyjaznych dla środowiska i konsumentów żywności.^{81,85,86,89}

Szeroko opisanymi właściwościami biologicznymi ILs jest także ich aktywność chwastobójcza, która bardzo często przewyższa skuteczność środków handlowych zawierających w swoim składzie tę samą substancję aktywną. Koncepcja herbicydowych cieczy jonowych (ang. *herbicidal ionic liquids*, HILs) powstała w 2011 roku i miała na celu rozwiązanie problemów z aplikowanymi herbicydami handlowymi, które mogą ulegać utlenieniu, wymywaniu, akumulacji w glebie, przedostawaniu się do wód gruntowych, jezior, innych areałów uprawnych nie poddanych opryskom, przez co stanowią niebezpieczeństwo dla środowiska naturalnego i organizmów stałocieplnych.⁹⁰ Pierwsze herbicydy stosowane w rolnictwie zawierały w swoim składzie kwas siarkowy(VI), chloran(V) sodu, tlenek arsenu(III), metaarsenian sodu, oleje naftowe, siarczan(VI) żelaza i miedzi oraz metaboran sodu, które były na ogół trudne w aplikacji lub toksyczne, nie wykazywały selektywności oraz były fitotoksyczne dla upraw.⁹¹ Herbicydy stanowiły najszybciej rozwijającą się częścią przemysłu pestycydów. W rezultacie powstało wiele formuł chemicznych różniących się między sobą sposobem działania, selektywnością, skutecznością i przede wszystkim toksycznością i biodegradowalnością. Obecnie jednak największym problemem w przemyśle rolniczym i ogrodniczym jest nabranie odporności

przez chwasty na stosowane herbicydy. W ciągu ostatnich dwóch dekad odkryto stosunkowo niewiele herbicydów o nowych mechanizmach działania, dlatego stworzenie nowych herbicydów pozostaje nadrzędnym celem w badaniach w agrochemii.⁹²

HILs to stosunkowo nowe podejście do znanych związków bioaktywnych polegające na doborze jonów o odpowiedniej aktywności biologicznej i właściwościach fizykochemicznych. HILs w przeciwieństwie do herbicydów komercyjnych charakteryzują się znikomą lotnością, co eliminuje ryzyko przedostawania się oparów na inne arealy uprawne, minimalizując prawdopodobieństwo zanieczyszczenia środowiska naturalnego i zniszczenia sąsiadujących upraw roślin dwuliściennych. Dodatkową zaletą HILs jest wyższa aktywność chwastobójcza w porównaniu do herbicydów handlowych, co umożliwia ich aplikację w mniejszych dawkach.⁶⁶

Większość opisywanych HILs zawiera w swojej strukturze chemicznej jony znanych herbicydów, które stanowią substancję aktywną w środkach handlowych. Połączenie jonów herbicydowych z przeciwjonami o odmiennej charakterystyce fizykochemicznej lub aplikacyjnej umożliwia uzyskanie związków bardziej przyjaznych dla środowiska naturalnego o ściśle zaprojektowanej aktywności biologicznej. W doniesieniach literaturowych można znaleźć opis HILs zawierających w swojej strukturze aniony kwasu: 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D), 4-chloro-2-metylofenoksyocowego (MCPA), 3-(4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCP), 4-(4-chloro-2-metylofenoksy)butanowy (MCPB), 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy (dikamba), 3,6-dichloro-3-pirydynokarboksylowy (chllopyralid), metsulfuron metylu, glifosat,⁶⁶ których struktury przedstawiono na rysunku 7.



Rysunek 7. Kwasy wykorzystywane w syntezie HILs

Znane są także dwufunkcyjne HILs będące przykładem związków, których aktywność biologiczna pochodzi zarówno od anionu, jak i kationu. Przekształcenie MCPA i chlorku 2-chloroetylotrimetyloamoniowego w IL umożliwiło uzyskanie produktu o właściwościach zarówno chwastobójczych pochodzenia anionowego, jak i regulujących wzrost roślin pochodzenia kationowego.⁹³ Podobne badania dotyczyły połączenia dikamby działającej jako herbicyd z tropiną charakteryzującą się właściwościami regulacyjnymi wzrost i rozwój roślin.⁹⁴

Podwójne herbicydowe ciecze jonowe (ang. *double salt herbicidal ionic liquids*, DSHILs) są szczególnym przykładem ILs, których aktywność pochodzi od więcej niż jednego jonu. W ich przypadku kation amoniowy jest połączony z dwoma anionami w stałej proporcji, tworząc DSHILs. Zaprojektowane w ten sposób związki charakteryzują się aktywnością chwastobójczą pochodzącą od obu anionów oraz właściwościami fizykochemicznymi zapewnianymi przez kation. Najbardziej zaawansowaną strategią syntezy DSHILs jest połączenie dwóch anionów o aktywności biologicznej z kationem bis-

amoniowym zawierającym dwa czwartorzędowe atomy azotu. Takie związki mogą zawierać jeden anion o właściwościach chwastobójczych i inny pochodzenia naturalnego, co prowadzi do unikalnych właściwości fizykochemicznych i biologicznych.^{95,96}

Oprócz zastosowania ILS jako środki chwastobójcze, możliwe jest także wykorzystanie ich jako promotory wzrostu i rozwoju roślin, działających podobnie jak naturalne hormony roślinne. Pierwsze doniesienia literaturowe opisujące działanie ILS jako auksyny opublikowano w 2020 roku i jest to całkowicie nowe podejście do tematyki ILS wykorzystywanych w agrochemii. W badaniach wykorzystano cholinę oraz auksynę naturalnie występującą w roślinach – kwas indolilo-3-masłowy (IBA). Otrzymane ILS przetestowano na sałacie uprawianej hydroponicznie. Analiza wyników potwierdziła wysoką skuteczność w promowaniu wzrostu roślin, a także wzbogaceniu ich składu mikroelementów.⁹⁷

Kolejne badania dotyczyły pochodnych chininy – naturalnego alkaloidu chinowca oraz kwasu indolilo-3-octowego (IAA). Analiza wpływu otrzymanych związków na wzrost i rozwój testowanych roślin wykazała, że ciecze jonowe z anionami IAA wykazywały korzystny wpływ na wzrost i rozwój roślin już w stężeniu 5 ppm, który zależał od długości podstawnika alkilowego w kationie chininy oraz jego chiralności. Połączenie anionu IAA i kationu 1-alkilochininy korzystnie wpłynęło także na skład mikroelementów zawartych w liściach testowanej sałaty.⁹⁸

ILs charakteryzują się szerokim wachlarzem zastosowania jako substancje aktywne biologiczne, co przedstawiono graficznie na rysunku 8.



Rysunek 8. Zastosowanie ILs jako substancje o aktywności biologicznej

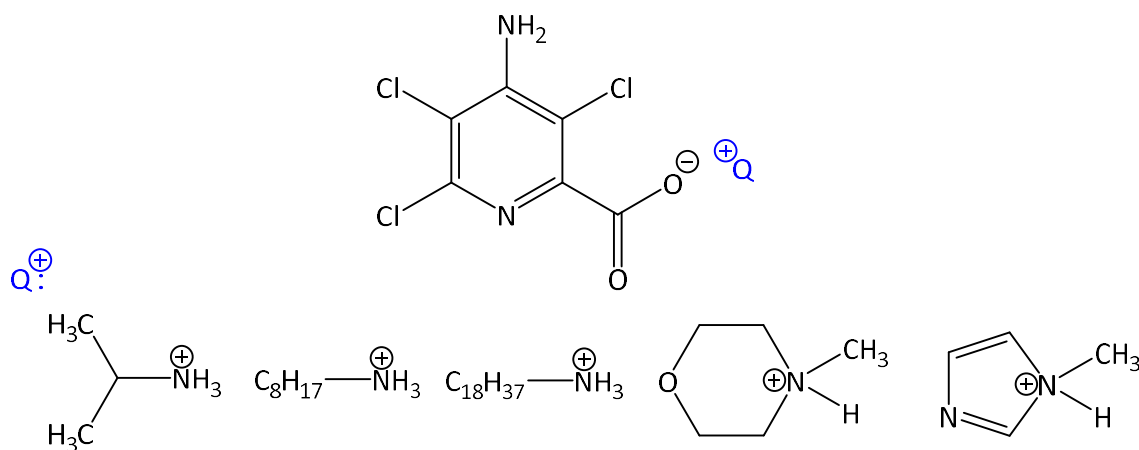
Szereg możliwości aplikacyjnych ILs stanowi o ich atrakcyjności w przemyśle agrochemicznym.

2.3. AUKSYNY W SYNTEZIE CIECZY JONOWYCH

Auksyny zarówno pochodzenia naturalnego jak i syntetycznego są wykorzystywane w syntezie ILs o agrochemicznych właściwościach aplikacyjnych. Cechą charakterystyczną auksyn jest ich wysoka aktywność biologiczna w niskich stężeniach, co jest wysoce korzystne ze względów środowiskowych i ekonomicznych. Auksyny naturalne są mniej powszechnie stosowane ze względu na ich mniejszą stabilność chemiczną. Jednak zarówno auksyny naturalne jak i syntetyczne działają w podobny i określony sposób. Regulacja wzrostu roślin jest zjawiskiem interaktywnym, w którym hormony roślinne działają synergistycznie lub antagonistycznie względem siebie, co wpływa na równowagę między czynnikami pobudzającymi i hamującymi wzrost i rozwój roślin. Zakłócenie równowagi w homeostazie hormonalnej powoduje fitotoksyczne zaburzenie wzrostu i rozwoju rośliny.²⁶ W zależności od pożądanego skutku aplikowanej QAS lub IL, dobiera się odpowiednią auksynę, jej dawkę oraz odpowiedni przeciwjon/ przeciwjony modyfikujące właściwości fizykochemiczne lub aplikacyjne.

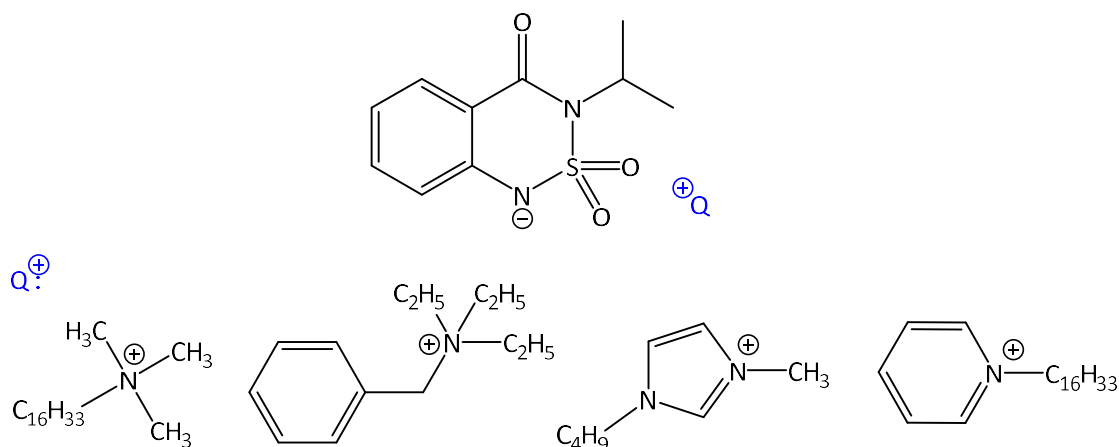
Auksyny syntetyczne wykorzystywane w syntezie ILs są najczęściej substancjami aktywnymi herbicydów powszechnie stosowanych do oprysku na polach uprawnych i plantacjach. Najobszerniej opisane są badania dotyczące auksyn syntetycznych takich jak: 2,4-D, chlopyralid, dikamba, glifosat, metsulfuron metylowy, MCPA, MCPB i MCPP.^{99,100} Związki te są powszechnie wykorzystywane jako substancje aktywne w herbicydach handlowych w postaci soli nieorganicznych (sodowych, potasowych lub amonowych) oraz estrów.¹⁰¹ Związki te wykorzystuje się także w syntezie HILs ze względu na ich wysoką aktywność biologiczną, którą można zwiększyć poprzez odpowiednią modyfikację budowy chemicznej, a także polepszyć ich charakterystykę fizykochemiczną. Najnowsze badania nad ILs dotyczą również zupełnie odmiennych struktur chemicznych, m. in. pikloramu, benzatonu, bromoksynilu, czy fomesafenu.

Pikloram (kwas 4-amino-3,5,6-trichloro-2-pirydynokarboksylowy) jest auksyną syntetyczną stosowaną jako herbicyd, który często wykrywany jest w środowisku wodnym ze względu na jego wysoki potencjał wymywania i niską adsorpcję przez glebę. W celu zmniejszenia jego negatywnego oddziaływania na środowisko podjęto badania nad przeprowadzeniem pikloramu w HILs. Jako źródło kationu wytypowano izopropylaminy, oktyloaminy, oktadecylaminy, 1-metyloimidazol i 4-metylo-morfolinę. Wzór ogólny opisanych HILs przedstawiono na rysunku 9. W porównaniu z obecnie stosowanym pikloramem w postaci soli potasowych, syntezowane HILs charakteryzowały się wyższą aktywnością chwastobójczą względem chwastów szerokolistnych, przy zastosowaniu niższej dawki. HILs oparte na pikloramie mogą zmniejszać jego negatywny wpływ na środowisko wodne i być w przyszłości stosowane jako alternatywa dla komercyjnych preparatów chwastobójczych na bazie pikloramu.¹⁰²



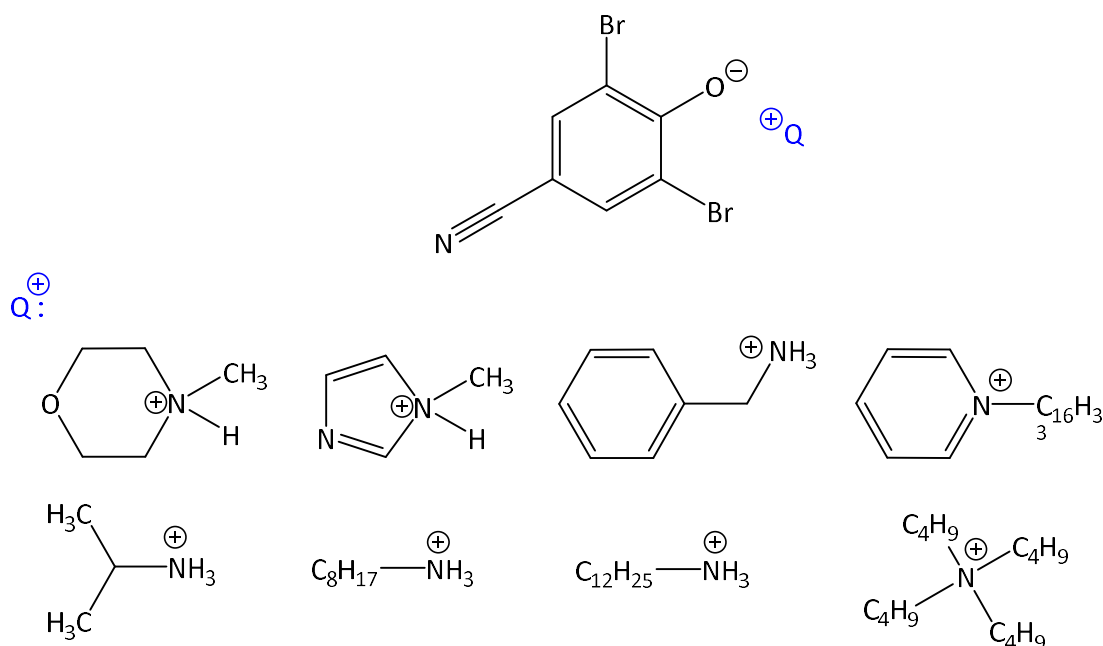
Rysunek 9. Wzór ogólny pochodnych pikloramu

Kolejnym ciekawym związkiem jest bentazon (3-izopropyl-1H-2,1,3-benzotiadiazyno-4(3H)-on-2,2-ditlenek), który jest jednym z najczęściej stosowanych herbicydów do zwalczania turzycy i chwastów szerokolistnych. Ze względu na dużą mobilność w glebie, bentazon jest często znajdowany wśród zanieczyszczeń wykrywanych w wodach powierzchniowych i gruntowych, co stanowi potencjalne zagrożenie dla organizmów wodnych. W doniesieniach literaturowych opisano syntezę HILs z anionem bentazonu oraz kationami tetraalkiloamoniowymi, których wzór ogólny przedstawiono na rysunku 10. Autorzy zaobserwowali typowe zjawisko dla ILs dotyczące rozpuszczalności związków w wodzie, która zmniejszała się wraz ze wzrostem długości podstawników alkilowych w kationie. W porównaniu z solą sodową bentazonu stosowaną jako substancja aktywna w środkach handlowych, HILs wykazywały wyższą zdolność adsorpcji, słabszą mobilność w glebie, wyższą aktywność powierzchniową i chwastobójczą. Dzięki wysokiej aktywności herbicydowej oraz korzystnie zmodyfikowanym właściwościom fizykochemicznym, opisane HILs mogą w przyszłości zastąpić herbicydy na bazie bentazonu, które będą charakteryzować się mniejszym ryzykiem akumulacji w środowisku naturalnym.¹⁰³



Rysunek 10. ILs z anionem bantazonu

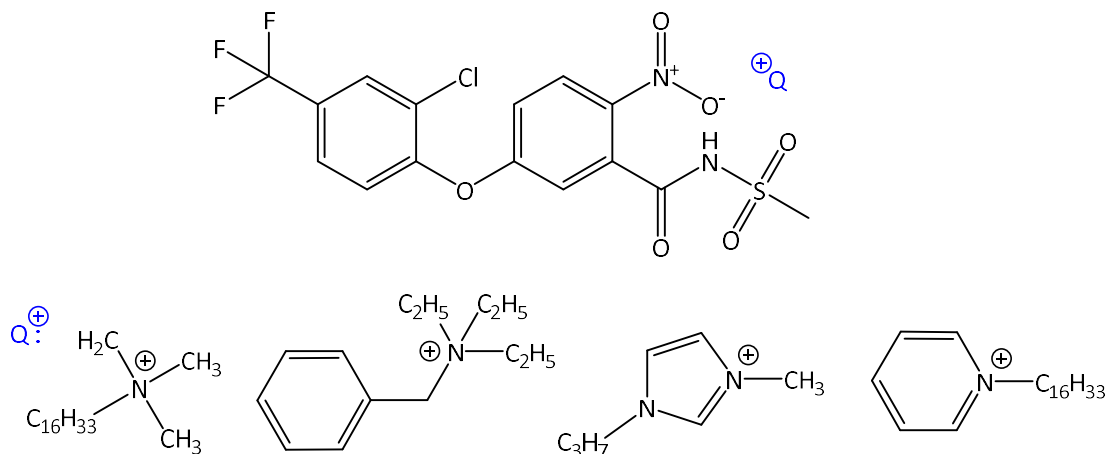
W 1963 roku odkryto bromoksynil (3,5-dibromo-4-hydroksybenzonitryl), który nie jest jednak powszechnie stosowany ze względu na swoją wysoką prężność par ($6,3 \cdot 10^{-3}$ w 25°C), powodującą wyparowanie około 33% bromoksynilu w ciągu 48 godzin. Opary bromoksynilu są toksyczne dla organizmów znajdujących się w pobliżu oprysków, w tym ludzi. Badania dowodzą, że czas przebywania bromoksynilu w organizmie człowieka jest dłuższy niż w przypadku herbicydów z grupy fenoksykwasów (2,4-D, MCPA). Dlatego podjęto badania nad stworzeniu nowej formy bromoksynilu, aby przezwyciężyć te wady i zmniejszyć dawkę aplikacyjną oraz negatywny wpływ bromoksynilu na środowisko i ludzi. W przeprowadzonych badaniach dotyczących syntezy pochodnych bromoksynilu wykorzystano kationy morfoliniowe, imidazoliowe, pirydyniowe, benzytowe i amoniowe. Wzór ogólny opisanych związków przedstawiono na rysunku 11. Przeprowadzenie bromoksynilu do postaci HILs wpłynęło korzystnie na parametry fizykochemiczne, takie jak: rozpuszczalność, współczynnik podziału oktanol-woda, aktywność powierzchniowa, prężność par. Eksperymenty szklarniowe przeprowadzone na szarłacie szorstkim potwierdziły wysoką aktywność chwastobójczą testowanych HILs. Omawiane HILs mogą więc stanowić alternatywę dla obecnie aplikowanych form bromoksynilu. Niekorzystny wpływ bromoksynilu i jego pochodnych na środowisko i ludzi spowodowany sphywaniem, wymywaniem, unoszeniem się oparów i koniecznością stosowania wyższych dawek może zostać zmniejszony stosując strategię HILs.¹⁰⁴



Rysunek 11. ILs z anionem bromoksynilu

Fomesafen (5-[2-chloro-4-(trifluorometylo)fenoksy]-*N*-(metylosulfonyl)-2-nitrobenzamid) jest pochodną eteru difenyłowego i jest szeroko stosowany na polach soi do zwalczania chwastów szerokolistnych. Związek ten jest herbicydem kontaktowym, stosowanym dolistnie, sprzedawanym w postaci soli sodowej, która ze względu na swój anionowy charakter i dobrą rozpuszczalność w wodzie wykazuje dużą mobilność w glebie i potencjał wmywania. Stosowanie soli fomesafenu jest jednak mało efektywne, ponieważ jest on podatny na wyflukiwanie i spływanie, co stanowi potencjalne zagrożenie dla środowiska wodnego. Zmniejszenie dawki i stężenia środków zawierających fomesafen zredukowałoby ryzyko zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gruntowych. Z tego względu podjęto badania nad opracowaniem HILs zawierających fomesafen o mniejszej szkodliwości dla środowiska naturalnego. Autorzy badań otrzymali sole fomesafenu z kationem heksadecylo-trimetyloamoniowym, benzylotrietyloamoniowym, heksadecylopirydyniowym oraz 1-butylo-3-metyloimidazoliowym, których wzory ogólne przedstawiono na rysunku 12. W porównaniu z solą sodową fomesafenu, uzyskane HILs wykazywały wyższą aktywność chwastobójczą ze względu na dobrą lipofilowość i niskie napięcie powierzchniowe. HILs o niskiej rozpuszczalności w wodzie i dobrej zdolności adsorpcji w glebie stanowią mniejsze zagrożenie dla organizmów wodnych niż sól sodowa fomesafenu. Konwersja

fomesafenu do postaci jonowej i połączenie z kationami amoniowymi spowodowało zwiększenie aktywności chwastobójczej fomesafenu oraz zmniejszenie jego negatywnego wpływu na środowisko wodne.¹⁰⁵



Rysunek 12. ILs z anionem fomesafenu

W przypadku auksyn naturalnych i ich wykorzystaniu w syntezie ILs, został opisany tylko kwas indolilo-3-octowy, kwas indolilo-3-masłowy, o których wspomniano w poprzednim rozdziale niniejszej rozprawy doktorskiej. Jest to całkowicie nowe podejście do ILs, które wydaje się być ciekawą perspektywą opracowywania nowych środków pochodzenia naturalnego, którą warto w przyszłości kontynuować.

3. CEL PRACY

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza nowych czwartorzędowych soli amoniowych oraz podwójnych cieczy jonowych zawierających aniony pochodzenia naturalnego i/lub syntetycznego o aktywności auksynowej. Pierwszy etap zaplanowanych badań polegać będzie na przeprowadzeniu szeregu reakcji wymiany i czwartorzędowania w celu uzyskania 4 szeregów homologicznych nowych czwartorzędowych soli amoniowych i cieczy jonowych. Jonami determinującymi aktywność biologiczną będzie kation acetylocholino oraz aniony: 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy (MCPA), (R)-2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCP-P), 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy (dikamby), 2,4-dichlorofenoksyocanowy (2,4-D), 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowy (2,4-DP), jodosulfuronu metylosodowego (ISM), pelargonianowy, *trans*-cynamonianowy i L-tryptofanianowy.

Struktury chemiczne otrzymanych soli amoniowych i cieczy jonowych zostaną sprawdzone metodami protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego, spektroskopii w podczerwieni oraz chromatografii HPLC. Dla reakcji czwartorzędowania przeprowadzone zostaną również oceny optymalnego czasu prowadzenia reakcji analizą widm spektroskopii w podczerwieni odzwierciedlających stopień przereagowania substratów *in situ*.

Kolejnym etapem prac będzie analiza właściwości fizykochemicznych uzyskanych produktów: temperatur przemian fazowych, stabilności termicznej i chemicznej oraz rozpuszczalności w wodzie i popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Dla niskotemperaturowych cieczy jonowych zostaną sprawdzone także gęstość, lepkość i współczynnik załamania światła. W przypadku cieczy jonowych dobrze rozpuszczalnych w wodzie zostanie zbadana ich aktywność powierzchniowa w roztworach wodnych.

Ostatnim etapem pracy będą badania sprawdzające właściwości aplikacyjne otrzymanych produktów, które zostaną wykonane we współpracy z Instytutem Ochrony Roślin – Państwowym Instytutem Badawczym w Poznaniu (badania aktywności chwastobójczej) oraz z Wydziałem Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu (analiza wpływu na wzrost, plon i skład chemiczny roślin uprawnych).

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Zestawienie odczynników chemicznych użytych w trakcie badań znajduje się w aneksie (tabela T1–T5).

4.1. PRZYGOTOWANIE SUBSTRATÓW

4.1.1. Oczyszczanie kwasów organicznych

Kwasy organiczne o czystości niższej niż 95% poddano oczyszczaniu za pomocą rekrytalizacji z gorącego rozpuszczalnika.

Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA) w ilości odpowiadającej 0,05 mola umieszczono w kolbie, a następnie wprowadzono toluen. Mieszaninę ogrzano do 100°C i intensywnie mieszano przez 30 minut. Następnie roztwór ochłodzono i poddano filtracji próżniowej. Uzyskany osad, węgiel aktywny oraz toluen umieszczono w kolbie i ponownie ogrzano do temperatury 100°C, intensywnie mieszając. Otrzymaną zawiesinę poddano filtracji próżniowej na gorąco i ostudzono do wytrącenia kryształów. Oczyszczony kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy odsączono i suszono w temperaturze 60°C pod obniżonym ciśnieniem przez 24 godziny.

Kwas (R)-2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCP-P) w ilości 0,05 mola umieszczono w kolbie o pojemności 250 cm³, następnie dodano mieszaninę dwóch rozpuszczalników – ksylenu i oktana w stosunku objętościowym 1:1. Mieszaninę ogrzewano intensywnie mieszając do momentu całkowitego rozpuszczenia się substancji stałej. Następnie roztwór poddano filtracji próżniowej i ochłodzono w celu wytrącenia się kryształów. Oczyszczony MCP-P odsączono i suszono w temperaturze 80°C przez 36 godzin pod obniżonym ciśnieniem.

4.1.2. Synteza soli potasowych kwasów organicznych

0,05 Mola odpowiedniego kwasu - MCPA, MCP-P, kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego (dikamby), kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D), kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowego (2,4-DP), kwasu pelargonowego i kwasu *trans*-cynamonowego umieszczono w kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm³

wyposażonej w mieszadło magnetyczne i rozpuszczono w 40 cm³ bezwodnego metanolu. Następnie dodano stechiometryczną ilość metanolowego roztworu wodorotlenku potasu. Układ intensywnie mieszano przez 30 minut, po czym odparowano rozpuszczalnik za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Powstały produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 24 godziny.

4.1.3. Synteza dibromków bis-amoniowych

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm³ umieszczono 0,05 mol odpowiedniej alkilodimetyloaminy zawierającej od 8 do 16 atomów węgla w podstawniku alkilowym, którą rozpuszczono w 80 cm³ acetonitrylu. Następnie do roztworu dodano w stosunku stechiometrycznym 2:1 odpowiedni dibromoalkan zawierający od 6 do 12 atomów węgla. Układ reakcyjny umieszczono pod chłodnicą powietrzną i ogrzewano do 80°C, intensywnie mieszając. Reakcję prowadzono przez 48 godzin. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i poddano filtracji próżniowej. Otrzymany osad przemyto trzykrotnie 20 cm³ octanu etylu. Otrzymany dibromek bis-amoniowy suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C przez 48 godzin.

4.2. METODY SYNTEZ CZWARTORZĘDOWYCH SOLI AMONIOWYCH I CIECZY JONOWYCH

Wykaz kationów i anionów obecnych w otrzymanych produktach jonowych wraz z ich nomenklaturą systematyczną wg IUPAC zamieszczono w aneksie (tabela T6 i T7).

4.2.1. Synteza cieczy jonowych z kationem acetylocholinylu

W reaktorze o pojemności 250 cm³ zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,05 mol jodosulfuronu metylosodowego lub odpowiednią sól potasową kwasu herbicydowego (MCPA, MCPP-P, dikamby, 2,5-D, 2,4-DP, kwasu pelargonowego) i rozpuszczono w 80 cm³ bezwodnego metanolu. Do roztworu dodano chlorek acetylocholinylu z 10% nadmiarem stechiometrycznym. Reakcję prowadzono w temperaturze 60°C przez 30 minut. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono, sączono próżniowo i odparowano rozpuszczalnik przy użyciu wyparki próżniowej. Otrzymany produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C przez 24 godziny.

4.2.2. Synteza podwójnych cieczy jonowych z anionem *trans*-cynamonianowym lub L-tryptofanianowym

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm³ wprowadzono 0,025 mol odpowiedniego dibromku bis-amoniowego, który rozpuszczono w 50 cm³ bezwodnego metanolu. Następnie do uzyskanego roztworu dodano alkaliczną żywicę jonowymienną Dowex™ Monosphere™ 550A (OH) w ilości 18 cm³. Układ mieszano przez 1 godzinę, po czym oddzielono żywicę, a do przesączu zawierającego odpowiedni diwodorotlenek bis-amoniowy dodano kwas *trans*-cynamonowy lub L-tryptofan oraz MCPA w ilości stechiometrycznej. Reakcję prowadzono przez 30 minut, po czym odparowano metanol za pomocą wyparki rotacyjnej. Otrzymany produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C przez 72 godziny. Sole z anionem L-tryptofanianowym przechowywano w eksykatorze próżniowym z blokadą promieni UV nad czynnikiem suszącym P₄O₁₀.

4.2.3. Synteza L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych

W reaktorze o pojemności 100 cm³ wyposażonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,025 mol halogenku tetraalkiloamoniowego, który następnie rozpuszczano w 50 cm³ bezwodnego metanolu. Do roztworu dodano 18 cm³ alkalicznej żywicy jonowymiennej Dowex™ Monosphere™ 550A (OH) i intensywnie mieszano przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Następnie żywicę z zaadsorbowanymi jonami halogenkowymi odfiltrowano pod obniżonym ciśnieniem, przemywając 30 cm³ porcjami metanolu. Do uzyskanego roztworu wodorotlenku tetraalkiloamoniowego dodano stechiometryczną ilość L-tryptofanu. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze otoczenia intensywnie mieszając. Następnie rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki rotacyjnej, a uzyskany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 48 godzin. Otrzymane L-tryptofaniany tetraalkiloamoniowe przechowywano w eksykatorze zapewniającym brak kontaktu ze światłem i powietrzem nad czynnikiem absorbującym wilgoć - P₄O₁₀.

4.3. ANALIZA UZYSKANYCH PRODUKTÓW

4.3.1. Optymalizacja reakcji czwartorzędowania

Optymalizację prowadzono w reaktorze półautomatycznym EasyMax™ 102 sprzężonym ze spektrometrem FT-IR ReactIR™ 15, wyposażonym w sondę DST Series AgX Fiber Conduit z diamentowym sensorem DiComp (METTLER TOLEDO), dzięki której możliwe było pobieranie widm FT-IR *in situ*. Analizowany zakres widm wynosił od 3000 do 650 cm⁻¹. Reakcje czwartorzędowania przeprowadzono w sposób analogiczny do metodyki opisanej w punkcie 4.1.3 i całkowitym czasem procesu 48 godzin.

Dialkilodimetyloaminę rozpuszczoną w bezwodnym acetonitrylu umieszczono w naczyniu reakcyjnym o pojemności 100 cm³ wyposażonym w czujnik temperatury, mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i sondę spektrometru. Roztwór intensywnie mieszano do momentu ustabilizowania się temperatury. Rejestrację widma rozpoczęto w chwili wprowadzenia do układu podgrzanego do zaplanowanej temperatury dibromoalkanu, rozpuszczonego w tym samym rozpuszczalniku. Uzyskane dane przetworzono w programie iC IR® 4.0: automatycznie znormalizowano linię bazową w oparciu o współczynnik korelacji Pearsona, po czym zdeterminowano intensywność wszystkich widm od intensywności pasma pochodzącego od acetonitrylu, które znajdowało się przy 1040 cm⁻¹. W oparciu o analizę zmiany absorbancji przy długości fali w zakresie 2800-3000 cm⁻¹, pochodzącej od łańcucha alifatycznego kationu bis-amoniowego określono korzystny czas prowadzenia reakcji czwartorzędowania, w którym stopień przereagowania wynosił 98%.

4.3.2. Potwierdzenie budowy chemicznej otrzymanych związków

Widma NMR pozyskano z użyciem spektrometru Mercury 300 (Varian Inc.) o częstotliwości generowania widm równej 300 MHz dla widm protonowych i 75 MHz dla widm węglowych lub spektrometru VNMR-S 400 MHz (Varian Inc.) o częstotliwości generowania widm równej 400 MHz dla widm protonowych i 100 MHz dla widm węglowych. Substancją użytą w roli wzorca wewnętrznego był tetrametylosilan (TMS). Substancje analizowane były w postaci roztworów w deuterowanym metanolu lub

wodzie. Natomiast analizę elementarną (CHN) wykonano przy użyciu aparatu Elementar Analyzer Vario EL III.

Badania z użyciem aparatów Mercury 300, VNMR-S 400 MHz oraz Elementar Analyzer Vario EL III wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej na Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Widma FT-IR wykonano za pomocą półautomatycznego systemu EasyMax 102 połączonego ze spektrometrem ReactIR 15 z sondą i detektorem MCT oraz 9,5 mm sondą AgX z końcówką diamentową (system Mettler Toledo). Widma wykonano w zakresie od 640 do 3000 cm^{-1} z wysoką rozdzielczością.

Analizy HPLC przeprowadzono za pomocą chromatografu cieczowego Dionex UltiMate 3000 wyposażonego w detektor UV-DAD pracujący przy długości fali 280 nm. Jako kolumnę zastosowano Thermo Scientific Hypersil Gold C18 150 mm/4,6 mm o wielkości cząstek stacjonarnych 5 μm . Faza ruchoma była gradientową mieszaniną 0,1 M mrówczanu amonu, 10% v/v kwasu mrówkowego i acetonitrylu w stosunku 99:1:0 w 0 min, 25:1:74 w 15 min i 99:1:0 w 20 min poniżej 1 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ prędkości przepływu. Czas analizy wynosił 20 minut, a objętość wstrzyknięcia wynosiła 0,02 cm^3 . Stężenia określono na podstawie krzywej kalibracyjnej w zakresie 10 – 500 ppm.

Badania za pomocą aparatu Dionex UltiMate 3000 wykonano w ramach współpracy z producentem nawozów rolniczych - Przedsiębiorstwem Produkcyjno-Consultingowym ADOB Sp. z o.o. Sp. k.

4.3.3. Temperatura topnienia

Badania wykonano za pomocą aparatu MP90 Melting Point System (METTLER TOLEDO). Próbkę analizowanej substancji umieszczono w jednostronnie otwartej szklanej kapilarze, starannie ubijając w celu pozbycia się powietrza. Następnie kapilary umieszczono w komórce pomiarowej aparatu i ogrzewano od temperatury 25 do 270°C z szybkością 2,0°C·min⁻¹.

4.3.4. Przemiany fazowe

Przemiany fazowe uzyskanych produktów scharakteryzowano na podstawie wyników analizy skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. *differential scanning*

calorimetry, DSC). Analizy te wykonano za pomocą aparatu Star^e DSC1 (METTLER TOLEDO) wyposażonego w intracooler i dopływ gazu inertnego (azotu). Do tyglik aluminiowych naważono od 4,5 do 7,0 mg analizowanego związku, po czym ogrzewano próbkę od 25°C do 120°C, następnie ochładzano do -100°C i ponownie ogrzewano do 120°C. Szybkość zmiany temperatury układu wynosiła 10°C/min.

4.3.5. Stabilność termiczna

Za pomocą analizy termogravimetrycznej (TG) wyznaczono stabilność termiczną syntezowanych soli amoniowych. Pomiary wykonano za pomocą aparatu Star^e TGA/DSC 1 (METTLER TOLEDO). Próbki badanych związków o masach od 2,0 do 5,0 mg umieszczono w tyglikach aluminiowych i ogrzewano w atmosferze azotu od 25 do 450°C ze stałą szybkością ogrzewania równą 10°C. W oparciu o analizę uzyskanych wyników przy użyciu dedykowanego oprogramowania wyznaczono temperatury rozkładu 5% i 50% masy analizowanej próbki (oznaczenia T_{5%} oraz T_{50%}).

4.3.6. Stabilność chemiczna

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ odważono 0,1 g badanej próbki, którą następnie rozpuszczono w 50 cm³ wody destylowanej. Roztwór ogrzewano w temperaturze 80°C przez 48 godzin. Następnie rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki próżniowej. Otrzymane związki suszono w suszarce próżniowej w 60°C przez 24 godziny. Zmiany w strukturze badanych związków określono na podstawie analizy porównawczej widm NMR dla próbki przechowywanej w eksykatorze próżniowym i próbki poddanej warunkom stresowym.

4.3.7. Lepkość

Lepkość dynamiczną w temperaturze 20°C określano za pomocą reometru RC30-CPS (RheoTec Messtechnik GmbH) wyposażonego w termostatowaną płytę grzewczą i element pomiarowy w kształcie stożka (C50-2). Zmierzone parametry przez reometr transferowane były automatycznie do podłączonego komputera z dedykowanym oprogramowaniem Rheo3000 v1.2.1315.1. Przed pomiarem urządzenie kalibrowano za pomocą wzorca, który zgodnie z certyfikatem Głównego Urzędu Miar charakteryzował

się lepkością równą 15,664 Pa·s w temperaturze 20°C. Analizy prowadzono na próbkach o objętości od 1,5 do 2,0 cm³ w zakresie temperaturowym 20-90°C.

4.3.8. Gęstość

Dla uzyskanych niskotemperaturowych cieczy jonowych przeprowadzono analizę gęstości za pomocą gęstościomierza DDM2911 (Rudolph Research Analytical) wykonującego pomiar metodami oscylacyjnymi. Dokładność użytego aparatu dla pojedynczego pomiaru gęstości wynosiła $2 \cdot 10^{-5}$ g·cm⁻³. Aparat przed serią pomiarów kalibrowano stosując jako odnośnik wodę dwukrotnie destylowaną oraz powietrze. Pomiar wykonywano w zakresie temperatur od 20 do 90°C, kontrolowanym przez moduł Peltiera. Dla każdego związku pomiar był automatycznie wykonywany pięciokrotnie, z którego oprogramowanie urządzenia obliczało średnią arytmetyczną i odchylenie standardowe. Po analizie każdego związku komórka pomiarowa aparatu była dokładnie przepłukiwana metanolem i acetonem oraz przedmuchiwana strumieniem powietrza.

4.3.9. Współczynnik załamania światła

Dla wszystkich czwartorzędowych soli amoniowych występujących w fazie ciekłej w temperaturze 25°C określono współczynnik załamania światła jako parametr charakterystyczny. Badanie wykonano za pomocą refraktometru J357 (Rudolph Research Analytical) wyposażonego w moduł Peltiera automatycznie regulujący temperaturę komórki pomiarowej z dokładnością do 0,02°C. Dokładność aparatu dla pojedynczego pomiaru wynosiła $5 \cdot 10^{-5}$. Kalibracja aparatu odbywała się automatycznie z użyciem wody dwukrotnie destylowanej jako substancji referencyjnej. Pomiar współczynnika załamania światła przeprowadzono w zakresie temperatur od 20 do 90°C. Dla każdego związku pomiar wykonywano pięciokrotnie, a następnie wyznaczano średnią arytmetyczną z uzyskanych wyników.

4.3.10. Rozpuszczalność w wybranych rozpuszczalnikach

Dla wszystkich syntezowanych związków amoniowych wyznaczono rozpuszczalność w 10 popularnych rozpuszczalnikach, które uszeregowano według

malejącej wartości wskaźnika polarności według skali Snyder'a: woda (9,0), metanol (6,6), DMSO (6,5), acetonitryl (6,2), aceton (5,1), 2-propanol (4,3), octan etylu (4,3), chloroform (4,1), toluen (2,3) i heksan (0,0). Analizę wykonano według metodyki opisanej w literaturze.¹⁰⁶ W fiolce odważono 0,1 g (z dokładnością do 0,0001 g) badanego związku. Do każdej z próbek dodawano za pomocą pipety automatycznej po 1 cm³ rozpuszczalnika, jednocześnie energicznie mieszając. Następnie sprawdzano klarowność roztworu. Gdy substancja nie uległa rozpuszczeniu, roztwór był niejednorodny, mętny lub zawierał osad na dnie dozowano kolejną porcję rozpuszczalnika i powtarzano całą procedurę. Za dobrą rozpuszczalność uznawano, gdy testowany związek rozpuścił się w 1 cm³ rozpuszczalnika (rozpuszczalność ponad 10% m/v), ograniczoną rozpuszczalność – gdy związek rozpuścił się w 3 cm³ rozpuszczalnika (rozpuszczalność w zakresie od 3,3% do 10% m/v), oraz brak rozpuszczalności – gdy próbka, pomimo wprowadzenia 3 cm³ rozpuszczalnika, nie uległa rozpuszczeniu (rozpuszczalność poniżej 3,3% m/v).

4.3.11. Właściwości powierzchniowe

Pomiary napięć powierzchniowych przeprowadzono w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Napięcia powierzchniowe wodnych roztworów czwartorzędowych soli amoniowych określono za pomocą goniometru DSA 100E Analyser (Krüss GmbH, o dokładności $\pm 0,01 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) sprzężonego z oprogramowaniem Krüss Advance 1.6.2.0 w temperaturze 25°C. Pomiary napięcia powierzchniowego wykonano za pomocą metody wiszącej kropli, która polega na wytworzeniu symetrycznej kropli roztworu wodnego na końcu odpowiednio wyprofilowanej igły strzykawkowej, uzyskaniu obrazu kropli przez kamerę aparatu i automatycznej analizie kształtu kropli w oparciu o równanie Younga-Laplace'a. W analizach używano wody dwukrotnie destylowanej, którą przygotowano za pomocą aparatu HLP Smart 1000 (Hydrolab).

Pomiary napięcia powierzchniowego wykonano dla roztworów wodnych testowanych związków o stężeniu 10^{-2} M oraz roztworów otrzymanych metodą seryjnych rozcieńczeń. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyznaczenie zależności między zmierzonym napięciem powierzchniowym, a logarytmem stężeń badanych związków,

zwaną izotermą napięcia powierzchniowego. Jeśli w przebiegu izotermy występowało przegięcie wskazujące na wysycenie powierzchni międzyfazowej surfaktantem i początek tworzenia się miceli, wyznaczono wartość krytycznego stężenia micelizacji (ang. *critical micelle concentration*, CMC) metodą regresji liniowej. Wartość CMC przyjęto za stężenie odpowiadające punktowi przecięcia dwóch stycznych do uzyskanej izotermy napięcia powierzchniowego. Z przebiegu izotermy napięcia powierzchniowego obliczono również wartość równowagowego napięcia powierzchniowego w momencie tworzenia się miceli (γ_{CMC}) oraz zdolność surfaktantu do obniżania napięcia powierzchniowego wyrażaną poprzez parametr pC_{20} . Wartość tego parametru oznacza ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia surfaktantu związku potrzebnego do obniżenia napięcia powierzchniowego wody o $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ w ośrodku powietrze/woda.

Pomiary kąta zwilżania przeprowadzono w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Zwilżalność powierzchni hydrofobowej badano w temperaturze 25°C , wykorzystując metodę siedzącej kropli. Metoda ta polegała na uformowaniu kropli na powierzchni hydrofobowej (parafiny), digitalizacji jej obrazu za pomocą kamery i automatycznej analizy rzeczywistego kształtu kropli i linii styku. Kształt kropli dostosowano do modelu matematycznego używanego do obliczania kąta kontaktu. Najdokładniejszą metodą obliczenia tej wartości jest równanie Younga-Laplace'a, w którym analizuje się cały kontur kropli. Po udanym dopasowaniu równania Younga-Laplace'a kąt zwilżania określano jako nachylenie linii konturu w trójfazowym punkcie kontaktowym (ciało stałe-ciecz i ciecz-powietrze). Stężenie roztworu wodnego użytego do analiz było równe CMC danego związku (tak wyznaczony kąt zwilżania był charakterystycznym parametrem dla danej substancji).

4.3.12. Aktywność herbicydowa

Dla związków zawierających anion herbicydowy (MCPA, MCPP-P, dikamby, 2,4-D, 2,4-DP, kwasu pelargonowego i jodusulfuronu metylowego) wykonano badania aktywności herbicydowej. Analizy zostały wykonane we współpracy z Instytutem Ochrony Roślin – Państwowym Instytutem Badawczym w Poznaniu. Do doświadczeń wytypowano 2 chwasty powszechnie występujące na polach uprawnych: komosę białą (*Chenopodium album* L.) i samosiewy rzepaku (*Brassica napus* L.). W doniczkach

o pojemności 500 cm³ napełnionych glebą wysiano nasiona chwastów, następnie przykryto je równą warstwą 1 cm gleby. Doniczki umieszczono w szklarni o stałych warunkach temperaturowych (20 ±2°C) i wilgotności powietrza (60%). Czas ekspozycji roślin na światło wynosił 16 godzin na dobę. Po wykiełkowaniu roślin i wytworzeniu pierwszych liści ograniczono liczbę roślin w każdej doniczce do 5. Po osiągnięciu 4 fazy rozwoju roślin, chwasty opryskano odpowiednim roztworem. Do zabiegu zastosowano opryskiwacz kabinowy z rozpylaczem TeeJet VP 110/02 (TeeJet Technologies), który przemieszczał się nad opryskiwanymi chwastami ze stałą prędkością równą 3,1 m·s⁻¹. Dysza była umiejscowiona w odległości 40 cm od wierzchołków roślin, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 0,2 MPa, wydatek cieczy użytkowej podczas zabiegu wynosił 200 dm³ w przeliczeniu na 1 ha. Po upływie 3 tygodni rośliny ścięto na wysokości 2 mm od powierzchni gleby i określono ich sumaryczną masę z dokładnością do 0,01 g, oddzielnie dla każdej doniczki. Badanie wykonano w 4 powtórzeniach w układzie losowym. Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu do obiektu kontrolnego (rośliny nieopryskiwane badanymi związkami). Wartość redukcji świeżej masy roślin podano w skali procentowej. Wynik przedstawiono w postaci średniej arytmetycznej dla wszystkich powtórzeń, a następnie wyznaczono średni błąd średniej SEM według wzoru

$$SEM = \frac{\sigma}{n^{0,5}}$$

w którym σ to odchylenie standardowe, n – liczba powtórzeń eksperymentu.

W przeprowadzonych badaniach szklarniowych zastosowano niższe dawki herbicydów od tych podanych przez producentów w celu zaobserwowania różnic w uzyskanych wynikach. W tabeli 2 przedstawiono zastosowane dawki oraz herbicydy komercyjne zastosowane jako substancje odniesienia.

Tabela 2. Dawki oraz środki chwastobójcze zastosowane w badaniach szklarniowych

Anion	Zastosowana dawka [g·ha ⁻¹]	Nazwa herbicydu	Substancja aktywna
MCPA	400	Chwastox Extra 300 SL	sole sodowo-potasowe MCPA
MCPP-P	400	Chwastox Extra 300 SL	sole sodowo-potasowe MCPA
2,4-D	400	Aminopielik Standard 300 SL	sól dimetyloamoninowa 2,4-D
2,4-DP	400	Aminopielik Standard 300 SL	sól dimetyloamoninowa 2,4-D
dikamba	200	Dikamba 480 SL	sól dimetyloaminowa dikamby
kwask pelargonowy	3000	VVH 86086 Devient Beloukha	kwask pelargonowy
jodosulfuron metylowy	7,5	Huzar 05 WG	sól sodowa jodosulfuronu metylowego

4.3.13. Wpływ na wzrost i rozwój roślin uprawnych

Badania wpływu wodnych roztworów soli amoniowych z anionem L-tryptofanianowym na wzrost, plon i skład chemiczny roślin uprawnych zostały wykonane we współpracy z Wydziałem Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Badania prowadzono w okresie od kwietnia do czerwca 2020 roku w kontrolowanej komorze wzrostu. Celem badania była ocena wpływu syntezowanych soli na wzrost i rozwój modelowej rośliny – sałaty *Lactuca sativa* L. „Zeralda” w uprawie hydroponicznej.

W pierwszym etapie doświadczenia wykonano robocze roztwory wodne testowanych związków o stężeniu 0,25 mg·dm⁻³ w przeliczeniu na masę substancji czynnej (anionu L-tryptofanianowego). Uzyskane roztwory rozcieńczono standardową odżywką zawierającą w swoim składzie takie mikroelementy jak (mg·dm⁻³): N-NH₄ <10, N-NO₃ 150, P-PO₄ 50, K 150, Ca 150, Mg 50, Fe 3,00, Mn 0,5, Zn 0,44, Cu 0,03, B 0,011. Uzyskane roztwory wykazywały odczyn kwasowy (pH 5,5)

i przewodnictwo elektryczne na poziomie $1,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Do przygotowania pożywki użyto następujących nawozów: saletra potasowa (13% N-NO₃, 38,2% K), saletra wapniowa (14,7% N-NO₃, 18,5% Ca), fosforan(V) monopotasu (22,3% P, 28,2% K), siarczan(VI) potasu (44,8% K, 17% S), siarczan(VI) magnezu (9,9% Mg, 13% S), Librel FeDP7 (7% Fe), siarczan(VI) manganu (32,3% Mn), siarczan(VI) miedzi (25,6% Cu), boraks (11,3% B) i molibdenian(VI) sodu (39,6% Mo). Do regulacji pH zastosowano kwas azotowy(V) (38%). Po rozcieńczeniu stężenie aplikacyjne anionu L-tryptofanianowego w roztworach pożywki roboczej wynosiło $0,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, które wyznaczono eksperymentalnie.

Po przygotowaniu roztworów wełnę mineralną stosowaną jako podłoże w uprawie hydroponicznej moczo w roztworze standardowej pożywki przez 48 godzin. Następnie nasiona rośliny testowej wysiano do doniczek napełnionych wcześniej przygotowaną wełną i przeprowadzono kiełkowanie w komorze wzrostu. Uzyskane sadzonki w fazie 4-5 liści umieszczono w blokach wełny mineralnej Grodan o wymiarach $100\times 100\times 65 \text{ mm}$. Następnie rośliny umieszczono w pojemnikach z polietylenu o objętości $3,45 \text{ dm}^3$ napełnionych roztworami wodnymi testowanych związków, tworząc pasywny system hydroponiczny. Roztwór uzupełniano w pojemnikach w zależności od zapotrzebowania roślin.

Doświadczenie wykonano w 6 powtórzeniach w układzie całkowicie losowym. Podczas eksperymentu utrzymywano stabilne warunki środowiskowe: temperatura $16,5^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$, wilgotność względna od 70 do 80%, oświetlenie 14 godzin na dobę za pomocą świetlówek o fotosyntetycznej gęstości strumienia fotonów od 195 do 205 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Po zakończeniu eksperymentu w celu oznaczenia zawartości mikroelementów i makroelementów, ścięto nadziemne części roślin i poddano suszeniu w temperaturze 45°C i czasie 48 godzin do uzyskania stabilnej masy. Wysuszone liście rozdrobniono i poddano kolejnemu suszeniu w temperaturze 105°C i czasie 1 godziny.

W celu oznaczenia w roślinach zawartości azotu, fosforu, potasu, wapnia, magnezu i sodu przeprowadzono mineralizację w stężonym kwasie siarkowym(VI). Natomiast do analizy zawartości żelaza, manganu, cynku i miedzi rozdrobnione liście poddano mineralizacji w mieszaninie kwasu azotowego(V) i kwasu chlorowego(VII)

w stosunku objętościowym 3:1. Poszczególne mikroelementy oznaczono za pomocą metod:

- azot - metoda Kjeldahla z użyciem aparatu Parnas-Wagnera,
- fosfor - kolorymetrycznie z użyciem molibdenianu(VI) amonu,
- potas, wapń, magnez, sód, żelazo, mangan, cynk, miedź - absorpcyjna spektroskopia atomowa (Carl Zeiss, Jena).

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW

5.1. CIECZE JONOWE Z KATIONEM ACETYLOCHOLINY

5.1.1. Synteza cieczy jonowych z kationem acetylocholinyl

Przed przystąpieniem do syntez cieczy jonowych z kationem acetylocholinyl oczyszczono 2 kwasy herbicydowe będące ich substratami – kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA) oraz kwas (*R*)-2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy (MCPP-P) o czystości technicznej, według metody opisanej w rozdziale 4.1.1. Pozostałe kwasy o aktywności chwastobójczej - kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego (dikamba), kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), kwas 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowy (2,4-DP) oraz kwas pelargonowy (Pel) charakteryzowały się wysoką czystością (99%) i zostały użyte bez dodatkowego oczyszczania. Rezultaty oczyszczania MCPA i MCPP-P przedstawiono w tabeli 3.

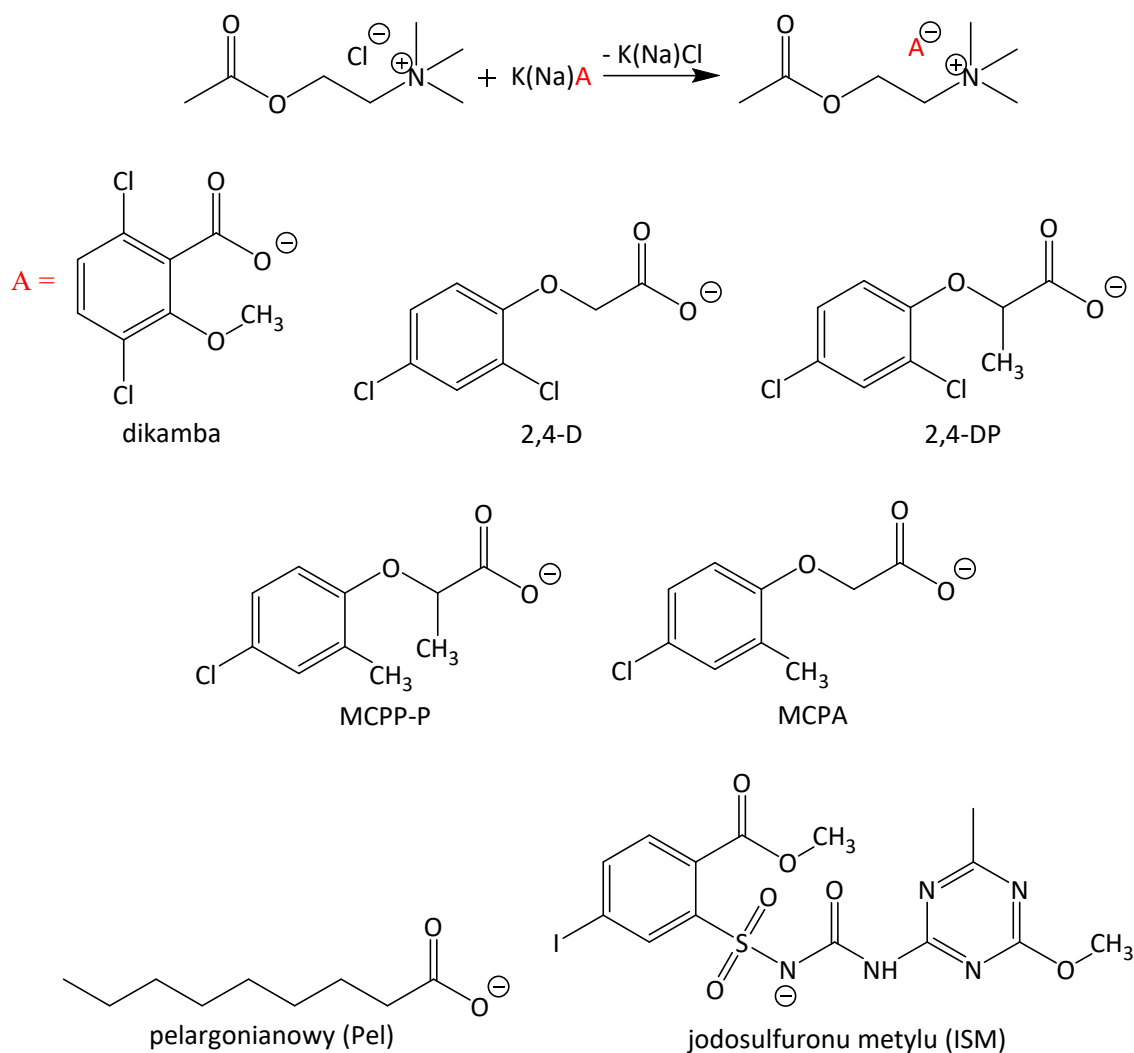
Tabela 3. Rekrytalizacja kwasów herbicydowych

Kwas	Wydajność [%]	Temperatura topnienia [°C]	
		przed oczyszczaniem	po oczyszczaniu
MCPA	87%	109–114	117–118
MCPP-P	82%	89–95	97–99

Kwasy o aktywności chwastobójczej początkowo miały postać brązowych proszków o szerokim zakresie temperatury topnienia. Po przeprowadzeniu oczyszczania, kwasy miały postać białych krystalicznych igieł o ostrej temperaturze topnienia, co wskazuje na zwiększenie czystości reagentów.

W kolejnym etapie kwasy herbicydowe poddano reakcji neutralizacji zgodnie z metodą opisaną w rozdziale 4.1.2, otrzymując sole potasowe, które następnie użyto w syntezie cieczy jonowych z kationem acetylocholinyl.

W wyniku reakcji metatezy otrzymano 7 nowych cieczy jonowych, w której substratami były sole potasowe lub sodowa kwasów o aktywności chwastobójczej oraz acetylocholina. Metodę syntezy opisano w punkcie 4.2.1. Schemat ogólny reakcji przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 13. Synteza cieczy jonowych z kationem acetylocholinyl

Sposób otrzymywania cieczy jonowych zdeteminowany był charakterem chemicznym acetylocholinyl, która ulega rozkładowi w środowisku zasadowym do cholinyl i kwasu octowego. Wykorzystanie reakcji wymiany jonowej pozwoliło na otrzymanie soli o zaprojektowanej budowie chemicznej bez ryzyka degradacji produktu. Produktem ubocznym reakcji była sól nieorganiczna, którą usunięto z układu za pomocą ługowania bezwodnym acetonitrylem. Wydajności syntez przeprowadzonych według opracowanej metody, jak również charakterystykę uzyskanych związków przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Otrzymane ciecze jonowe z kationem acetylocholinylowym

IL	Anion	Wydajność [%]	Postać w 25°C	Temperatura topnienia [°C]
1	dikamba	97	ciecz	<25
2	2,4-D	88	ciało stałe	95-97
3	2,4-DP	98	ciecz	<25
4	MCPPP-P	95	ciecz	<25
5	MCPA	99	ciało stałe	90-91
6	Pel	97	ciecz	<25
7	ISM	96	ciało stałe	74-76

Syntezywane ciecze jonowe otrzymano z wysokimi wydajnościami mieszczącymi się w zakresie od 88 do 99%. Wydajności reakcji były zróżnicowane, jednak nie odnotowano jednoznacznego wpływu budowy chemicznej anionu na jej zmianę. Straty produktu głównego były związane z oczyszczaniem uzyskanych cieczy jonowych z soli nieorganicznych poprzez ługowanie. Postać uzyskanych związków w temperaturze 25°C była zróżnicowana w zależności od budowy chemicznej anionu. Związki **1**, **3**, **4**, **6** były cieczami, co pozwala zaklasyfikować je do grupy niskotemperaturowych cieczy jonowych (ang. *room temperature ionic liquids*, RTILs).¹⁰⁷ Z kolei związki **2**, **5**, **7** miały postać amorficznych ciał stałych o ostrych temperaturach topnienia nieprzekraczających 100°C, co pozwala zaliczyć je do grupy cieczy jonowych (ang. *ionic liquids*, ILs).

Struktury uzyskanych cieczy jonowych zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C NMR. Przykładowe widma dla ILs **4** przedstawiono w aneksie na rysunku R8 i R9. Na uzyskanych widmach zaobserwowano wszystkie pasma charakterystyczne zarówno dla kationu acetylocholinylowego jak i anionów herbicydowych. Na widmach protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego charakterystyczne sygnały pochodzące od kationu acetylocholinylowego znajdują się przy około 3,50 ppm ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$), 4,0 i 4,5 ppm (CH_2CH_2). Dla wprowadzonych do struktury ILs anionów herbicydowych pasma charakterystyczne na widmach ^1H NMR znajdują się przy wartości około 3,80 ppm (anion dikamby, CH_3OPh), 4,95 ppm (anion 2,4-D, $\text{PhOCH}_2\text{COO}^-$), 1,61 ppm (anion 2,4-DP, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_3$), 2,24 ppm (anion MCPPP-P, CH_3Ph), 4,97 ppm (anion MCPA, PhOCH_2), 2,16-1,59 ppm (anion Pel, $(\text{CH}_2)_7$), 7,92 ppm (anion ISM, NH).

W analogiczny sposób przeanalizowano sygnały charakterystyczne obecne na widmach węglowych ^{13}C NMR. Przesunięcia chemiczne pochodzące od kationu acetylocholinę znajdują się przy około 55 ppm ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$), 69 i 57 ppm (CH_2CH_2). Dla anionów o aktywności chwastobójczej sygnały charakterystyczne na widmach węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego znajdują się przy wartości około 61 ppm (anion dikamby, CH_3OPh), 77 ppm (anion 2,4-D, $\text{PhOCH}_2\text{COO}^-$), 19 ppm (anion 2,4-DP, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_3$), 17 ppm (anion MCPP-P, CH_3Ph), 76 ppm (anion MCPA, PhOCH_2), 39-23 ppm (anion Pel, $(\text{CH}_2)_7$), 158 ppm (anion ISM, NHC=O). Wszystkie wskazane przesunięcia chemiczne z widm ^1H i ^{13}C NMR stanowią potwierdzenie, że zaprojektowana metodyka syntez skutkuje wymianą anionu potasowego lub sodowego na odpowiedni anion kwasu. Opisy widm NMR wszystkich otrzymanych związków zestawiono w aneksie (strony A20–A22).

5.1.2. Analiza termiczna

Rezultaty analizy skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz analizy termograwimetrycznej (TG) dla cieczy jonowych zawierających kation acetylocholinę oraz dla chlorku acetylocholinę i kwasów herbicydowych zestawiono w tabeli 5. Dla wszystkich otrzymanych ILs odnotowano temperaturę zeszklenia, które zawierały się w szerokim zakresie od -11°C dla **5** do 26°C dla **7**. Wyjątek stanowiła IL **6** z anionem pelargonianowym, która nie ulegała zeszkleniu i krystalizacji. Na podstawie analizy otrzymanych wyników można zauważyć, że wprowadzenie grupy metylowej do pierścienia aromatycznego anionu spowodowało spadek temperatur zeszklenia dla ILs **3**, **4** i **2**, **5**. Zjawisko odwrotne obserwuje się po wprowadzeniu podstawnika metylowego do grupy estrowej, w wyniku, którego temperatura zeszklenia wzrosła (ILs **2**, **3** i **4**, **5**). Temperaturę krystalizacji zarejestrowano tylko dla IL **5** (58°C). Porównując temperatury przemian fazowych otrzymanych ILs z substratami wyjściowymi – chlorkiem acetylocholinę i kwasami herbicydowymi, zaobserwowano, że przeprowadzenie ich w postać jonową znacząco zmieniło ich właściwości termiczne. Syntezowane ILs **2**, **5** i **7** charakteryzują się niższymi temperaturami topnienia i krystalizacji i w przeciwieństwie do swoich prekursorów, ulegają zeszkleniu.

Analiza stabilności termicznej otrzymanych ILs potwierdziła ich wysoką stabilność przekraczającą 177°C , która wzrastała w kolejności IL **1** < **6** < **4** < **5** < **3** < **2** < **7**. Zależność można wytłumaczyć wzrostem nukleofilowości anionów w poszczególnych ILs, przy którym stabilność

termiczna obniża się z 189°C dla **2** do 177°C dla **7**. Wszystkie ILs ulegały rozkładowi w podobnym zakresie temperaturowym, zbliżonym do temperatury rozkładu 5% masy próbki chlorku acetylocholin, co może wskazywać na to, że rozkład ILs jest zapoczątkowany degradacją kationu acetylocholin. Stabilność termiczna wyjściowych kwasów herbicydowych jest bardzo zróżnicowana, m. in. $T_{5\%}$ dla kwasu pelargonowego to 119°C, a dla jodosulfuronu metylosodowego 208°C. Analizując wyniki termogravimetryczne można zauważyć, że wprowadzenie kationu acetylocholin do anionów z grupy fenoksykwasów (ILs **2-5**) zwiększył stabilność termiczną o 4-12%, a do anionu pelargonianowego (**6**) o 37%. Efekt odwrotny odnotowano dla ILs **1** i **7**, gdzie wprowadzenie kationu acetylocholin spowodowało obniżenie stabilności termicznej odpowiednio o 13 i 18%.

Tabela 5. Wyniki analizy termicznej otrzymanych cieczy jonowych

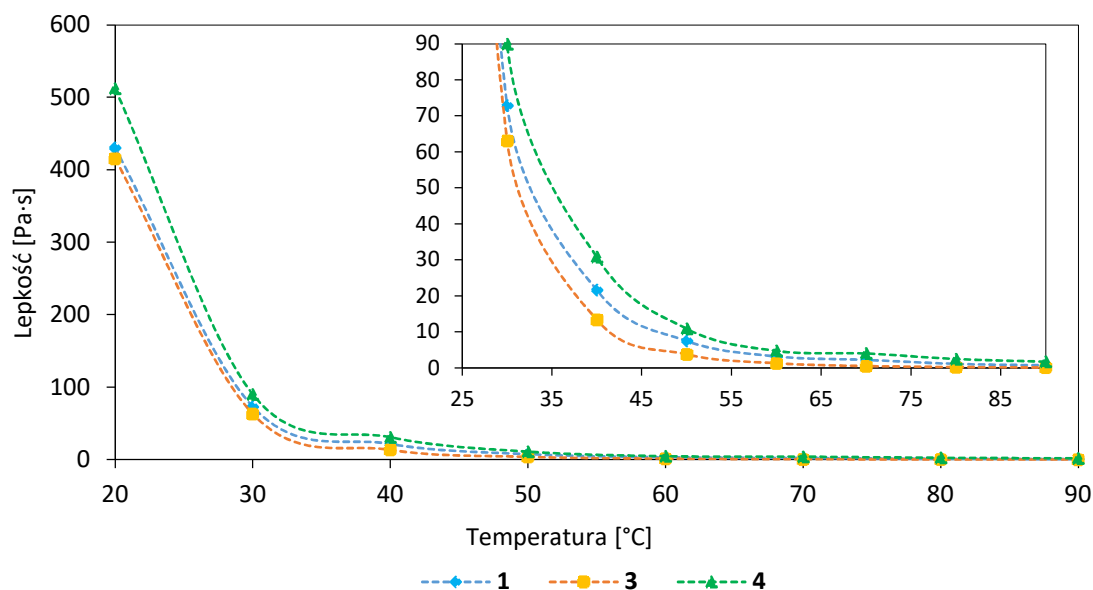
IL	T_g^a [°C]	T_c^b [°C]	$T_{5\%}^c$ [°C]	$T_{50\%}^d$ [°C]
1	-5	-	178	204
2	-3	-	189	218
3	-2	-	184	216
4	-4	-	180	214
5	-11	58	183	215
6	-	-	188	211
7	26	-	177	244
ACh	-	78	180	237
Dicamba	-	102	201	239
2,4-D	-	128	181	229
2,4-DP	-	67	166	215
MCPP-P	-	-	159	204
MCPA	-	114	170	216
PeIH	-	-13; 6	119	161
ISMNa	139	-	208	393

^a temperatura zeszklenia; ^b temperatura krystalizacji; ^c temperatura rozkładu 5% próbki; ^d temperatura rozkładu 50% próbki

5.1.3. Lepkość, gęstość, współczynnik refrakcji

Dla niskotemperaturowych cieczy jonowych **1**, **3**, **4** wykonano badania podstawowych właściwości fizykochemicznych – gęstości, współczynnika refrakcji oraz lepkości. W przypadku **6** z anionem pelargonianowym wysoka lepkość uniemożliwiła analizę badanych parametrów. Analizy właściwości fizykochemicznych przeprowadzono w przedziale temperaturowym od 20 do 90°C.

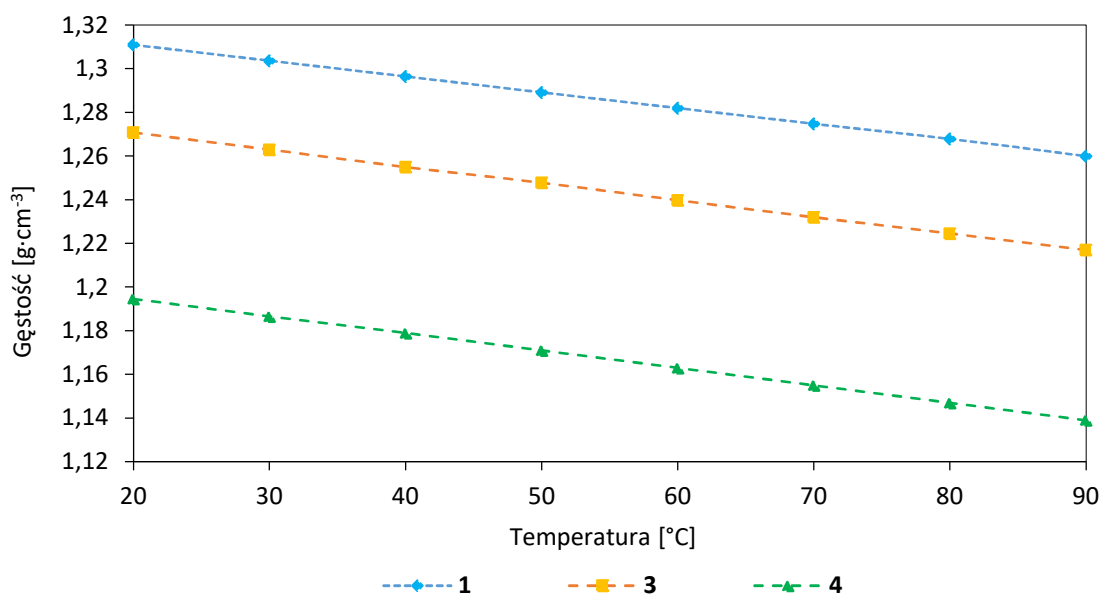
Zależność lepkości **1**, **3**, **4** od temperatury przedstawiono na rysunku 14 i tabeli T8 w aneksie.



Rysunek 14. Wpływ temperatury na lepkość RTIL **1**, **3** i **4**

Na podstawie uzyskanych pomiarów odnotowano wykładniczy spadek lepkości wraz ze wzrostem temperatury, co jest charakterystyczne dla ILs i zostało wielokrotnie opisane w literaturze.¹⁰⁸ W temperaturze 20°C wartości lepkości wahały się od 511,9 Pa·s (**4**) do 415,1 Pa·s (**3**). Wysokie wartości lepkości, przekraczające 400 Pa·s, mogą wynikać z obecności w kationie dodatkowej grupy karboksylowej, która jest zdolna do tworzenia silnych wiązań wodorowych.⁹⁶ RTIL **2** i **4** mają podobne struktury chemiczne, różniące się między sobą jednym podstawnikiem w pierścieniu aromatycznym. Wprowadzenie chloru w miejsce grupy metylowej spowodowało zwiększenie lepkości o 20%, co może wynikać z własności, że atomy chloru wykazują silniejsze oddziaływania jon-jon w porównaniu z grupą metylową.¹⁰⁹ Ponadto obecność podstawnika halogenowego w pierścieniu aromatycznym może powodować powstawanie większej liczby wiązań wodorowych, co również powoduje wzrost lepkości.¹¹⁰

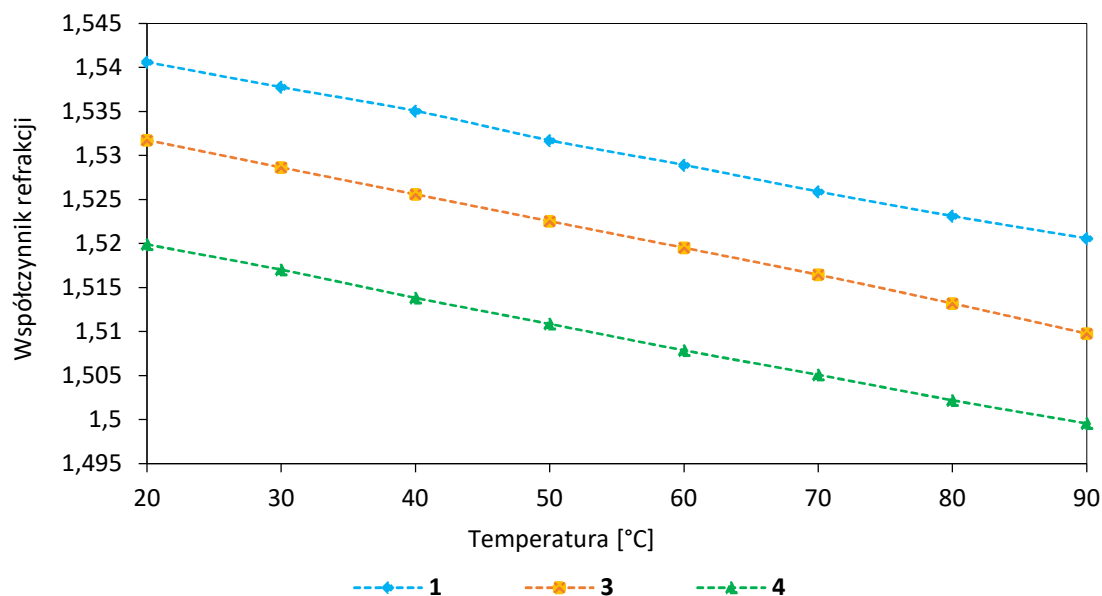
Zmierzone wartości gęstości dla badanych RTILs w badanym przedziale temperaturowym zestawiono w aneksie (tabela T9 i T10). Na rysunku 15 przedstawiono liniową zależność gęstości od temperatury dla badanych cieczy jonowych, która jest cechą charakterystyczną dla ILs. Zjawisko to może być spowodowane dużą różnicą pomiędzy ich zakresem temperatur pracy a temperaturą krytyczną.^{111,112}



Rysunek 15. Wpływ temperatury na gęstość RTIL **1**, **3** i **4**

Gęstość badanych RTILs w 20°C wahała się od 1,31 g·cm⁻³ dla **4** do 1,94 g·cm⁻³ dla **1**. W temperaturze 90°C wartość gęstości była najniższą dla **4** (1,14 g·cm⁻³), a najwyższą dla **1** (1,26 g·cm⁻³). Badane związki mają gęstość większą niż woda w temperaturze 20°C, która wahała się od 30% dla **4** do nawet 95% dla **1**. Duże różnice gęstości badanych RTILs mogą wynikać ze stopnia uporządkowania ich w przestrzeni. RTIL **1** zajmuje najmniej miejsca, co skutkuje najwyższymi wartościami gęstości. RTIL **4** ma najniższą gęstość spośród wszystkich porównywanych RTILs ze względu na obecność grupy metylowej przyłączonej do pierścienia aromatycznego, co powoduje problemy z odpowiednim ułożeniem w przestrzeni. Atom chloru w anionie może powodować wzrost symetrii cząsteczki i oddziaływania jon-jon, co prowadzi do zmniejszenia objętości molowej RTILs. Uzyskane wyniki potwierdziły obserwacje opisane w literaturze, że ILs na bazie dikamby charakteryzowały się wyższymi wartościami gęstości w porównaniu z fenoksykwasami.^{110,113,114} Podgrzanie próbek do 90°C spowodowało zmniejszenie gęstości o około 0,12 g·cm⁻³ dla wszystkich badanych RTILs.

Uzyskane pomiary współczynnika refrakcji (RI) dla **1**, **3** i **4** przedstawiono na rysunku 16 i tabeli T11-T12 w aneksie.



Rysunek 16. Wpływ temperatury na współczynnik refrakcji RTIL 1, 3 i 4

Analiza uzyskanych wyników wykazała, że RI zależy od budowy chemicznej kationów i anionów RTILs, co opisano także w literaturze.¹¹⁵ RI dla 1, 3, 4 w 20°C wahał się od 1,519 dla 4 do 1,541 dla 1. Zmierzone współczynniki załamania RTILs 1, 3, 4 są skorelowane z ich gęstością, co opisane jest także w literaturze.¹¹⁶ Współczynnik refrakcji rośnie wraz ze wzrostem upakowania cząsteczek, a więc ze wzrostem gęstości.¹¹⁷ Podobnie jak w przypadku pomiaru gęstości, wzrost temperatury powodował liniowy spadek współczynników załamania światła i zależał od budowy chemicznej anionu.

5.1.4. Rozpuszczalność

Rozpuszczalność uzyskanych cieczy jonowych z kationem acetylocholinę zbadano w wodzie oraz 9 popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Wyniki testu przedstawiono w tabeli 6, w której rozpuszczalniki uszeregowano według malejącej polarności.

Wszystkie otrzymane cieczy jonowe były nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach o najniższym wskaźniku polarności wg Snyder'a i aprotonowości, takich jak heksan i toluen. Wyjątek stanowi chloroform, w którym większość ILs były rozpuszczalne, co może wynikać z jego dużej gęstości oraz zdolności donora do tworzenia wiązań wodorowych z substancją rozpuszczoną. Syntezowane ILs wykazywały wysokie powinowactwo do krótkołańcuchowych alkoholi – metanolu i 2-propanolu. Wyjątek stanowiła IL 6 i 7 z anionem sulfonilomocznika i kwasu pelargonowego.

Tabela 6. Rozpuszczalność cieczy jonowych z kationem acetylocholiną

IL	woda	metanol	DMSO	acetonitryl	aceton	2-propanol	octan etylu	chloroform	toluen	heksan
	9,0 ^a	6,6	6,5	6,2	5,1	4,3	4,3	4,1	2,3	0,0
ACh	+	+	±	-	-	+	-	+	-	-
1	±	+	+	-	+	+	-	±	-	-
2	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-
3	-	+	-	+	+	±	+	+	-	-
4	-	+	±	+	+	±	+	+	-	-
5	+	+	+	±	±	+	-	+	-	-
6	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
7	+	+	+	±	+	-	-	±	-	-

^a wskaźnik polarności wg Snyder'a; + - bardzo dobra rozpuszczalność; ± - dobra rozpuszczalność; - - brak rozpuszczalności

Wprowadzenie kationu acetylocholinę do anionu dikamby korzystnie wpłynęło na rozpuszczalność w toluenie i octanie etylu w porównaniu do wyjściowego kwasu. Wpływ grupy acetylowej obecnej w acetylocholinie można zaobserwować także na przykładzie **2**. W literaturze odnotowano, że IL z anionem 2,4-D i kationem choliną jest rozpuszczalna w wodzie, acetonitrylu i acetonie, podczas gdy IL z tym samym anionem i kationem acetylocholinę wykazuje mniejsze powinowactwo do tych rozpuszczalników. Wprowadzenie hydrofilowego kationu acetylocholinę do struktury ILs **5**, **6** i **7** powoduje zwiększenie rozpuszczalności w wodzie w porównaniu z wyjściowymi kwasami herbicydowymi. Odnotowano także, że obecność grupy metylowej w podstawniku przyłączonym bezpośrednio do pierścienia aromatycznego w **3** i **4** zwiększa rozpuszczalność tych związków w octanie etylu. Uniwersalnym rozpuszczalnikiem dla wszystkich syntezowanych ILs był metanol, a rozpuszczalność w pozostałych rozpuszczalnikach organicznych uzależniona jest od budowy chemicznej anionu.

5.1.5. Aktywność powierzchniowa

W celu określenia wpływu aktywności powierzchniowej syntezowanych cieczy jonowych na właściwości aplikacyjne zmierzono napięcie powierzchniowe oraz kąt zwilżania roztworów wodnych badanych związków wykorzystanych w badaniach biologicznych w układzie woda:etanol (1:1). Wybór medium uwarunkowany był ograniczoną

rozpuszczalnością w wodzie otrzymanych ILs. W tabeli 7 zestawiono wartości badanych parametrów.

Tabela 7. Analiza powierzchniowa cieczy jonowych z kationem acetylocholinylu

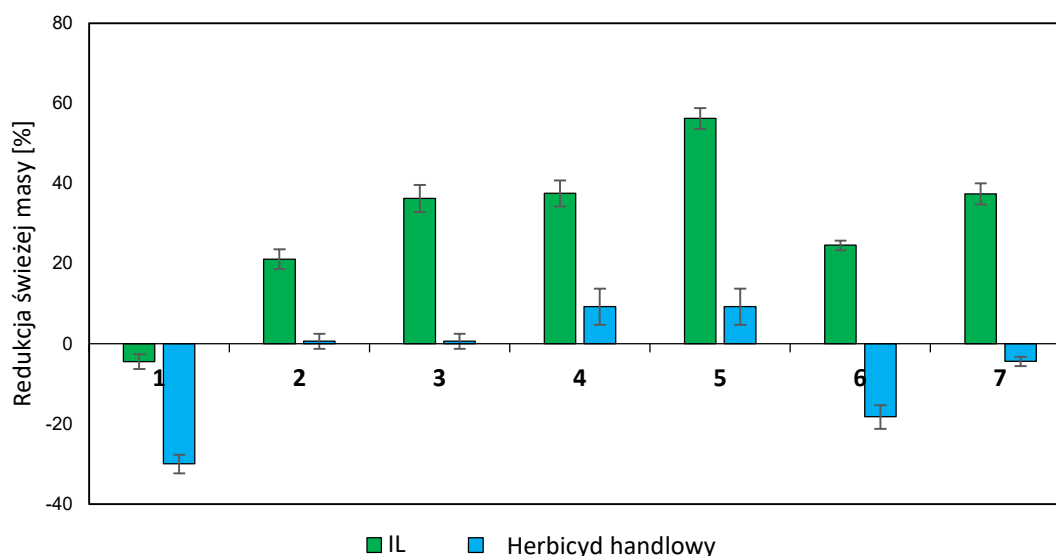
IL	γ [mN·m ⁻¹]	CA [°]
1	34	58
2	33	64
3	33	67
4	33	62
5	33	66
6	27	54
7	34	64

Należy zauważyć, że głównym czynnikiem wpływającym na amfifilowość badanych ILs jest kation acetylocholinylu, który determinuje aktywność powierzchniową oraz kąt zwilżania, co potwierdzają także doniesienia literaturowe opisujące, że poprzez dobór kationu możliwa jest redukcja γ i CA. Taka kombinacja jest wysoce korzystna przy opracowywaniu nowych formuł aplikacyjnych, ponieważ nie ma potrzeby wprowadzania dodatków obniżających napięcie powierzchniowe, które są często szkodliwe dla środowiska naturalnego. Wartości napięcia powierzchniowego dla wszystkich syntezowanych ILs wynosiły około 33 mN·m⁻¹, co może być spowodowane obecnością etanolu w układzie, który może znacząco obniżać napięcie powierzchniowe. Wyjątek stanowiła **6**, której γ było równe 27 mN·m⁻¹. Taka różnica najprawdopodobniej wynika z budowy chemicznej anionu pelargonianowego, który zawiera długi łańcuch węglowy dodatkowo obniżający napięcie powierzchniowe. Wartości kątów zwilżania ILs na powierzchni parafiny imitującej powierzchnię liścia były do siebie zbliżone, nie zaobserwowano wyraźnej korelacji tego parametru z rodzajem wprowadzonego anionu herbicydowego. Największym CA charakteryzowała się **3** (67°), a najmniejszym **6** (54°). Porównując kąt zwilżania parafiny dla czystej wody, który wynosi około 110°, można wnioskować, że otrzymane ILs zachowują się jak ciecze częściowo zwilżające powierzchnię, ponieważ CA zawiera się w zakresie 0° < CA < 90°.

5.1.6. Aktywność herbicydowa

W toku badań przeprowadzono badania szklarniowe sprawdzające aktywność herbicydową otrzymanych ILs **1-7** na powszechnie występującym w Polsce chwacie –

samosiewach rzepaku, zgodnie z metodyką opisaną w podpunkcie 4.3.12. Substancjami odniesienia były środki komercyjne zawierające tą samą substancję aktywną co syntezowane związki. W przeprowadzonym doświadczeniu związki **1-7** rozpuszczono w mieszaninie woda-etanol, co było zdeterminowane ograniczonym powinowactwem uzyskanych produktów do wody. Wyniki eksperymentu przedstawiono na rysunku 17 oraz tabelarycznie w aneksie (tabela T13).



Rysunek 17. Aktywność herbicydowa ILs **1-7** wobec samosiewów rzepaku

Analizując uzyskane wyniki można zauważyć, że wszystkie badane ILs wykazywały wysoką aktywność chwastobójczą wobec rzepaku, która była wyrażona jako redukcja świeżej masy roślin w ściśle dobranym stadium wzrostu roślin. Średnie wartości redukcji świeżej masy odnotowane dla testowanych ILs przewyższały skuteczność komercyjnych analogów od około 20% dla **2** do 47% dla **4**. Największą różnicę zaobserwowano dla pelargonianu acetylocholin (**6**), który wykazywał 25-krotnie wyższą aktywność chwastobójczą w porównaniu do jego analogu opisanego w literaturze – pelargonianu choliny.¹¹³ Wprowadzenie grupy estrowej do kationu choliny zwiększyło w znacznym stopniu aktywność biologiczną ILs. IL **1** z anionem dikamby wykazywała ujemną redukcję świeżej masy, co wskazuje na to, że IL nie działała fitotoksycznie – jest auksyną wspomagającą wzrost rośliny. Środek referencyjny także działał jako auksyna, jednak jego aktywność promująca wzrost chwastu była wyższa o 26% niż dla **1**. Połączenie kationu acetylocholin z anionem dikamby miało więc korzystny wpływ, ponieważ zmniejszył się efekt wspomaganie wzrostu rzepaku.

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że kation wprowadzony do struktury ILs ma znaczący wpływ na aktywność biologiczną HILs, co można zaobserwować także na przykładzie testowanych ILs **2-5** z anionami pochodzącymi od fenoksykwasów. ILs **2-5** wykazały niemal 5-krotnie wyższą aktywność chwastobójczą od swoich odpowiednika handlowego (Chwastox Extra 300SL), który zawierał w swojej formule tylko MCPA. Porównując **4** i **5** odpowiednio z anionem MCPP-P i MCPA odnotowano, że aktywność chwastobójcza dla **4** jest o około 20% niższa, co wynika z opisanej już w literaturze niższej aktywności herbicydowej kwasu MCPP-P w porównaniu do MCPA.¹¹⁸ Dla IL z anionem sulfonylomocznika (**7**) odnotowano aktywność chwastobójczą na poziomie 37%, w przeciwieństwie do jego analogu komercyjnego, który wykazywał działanie auksynowe, a nie fitotoksyczne wobec testowanych roślin. Dodatkową zaletą syntezowanych ILs jest możliwość stosowania ich w znacząco mniejszych dawkach w porównaniu do handlowych herbicydów. Połączenie kationu acetylocholinę z anionami kwasów herbicydowych nie tylko wpłynęło korzystnie na skuteczność redukcji świeżej masy roślin, ale także przyczyniło się do zmniejszenia ilości wprowadzanych chemikaliów do środowiska naturalnego. Można więc wnioskować, że uzyskane pochodne acetylocholinę wpisują się w zasady zielonej chemii, co obecnie jest wysoce pożądane ze względu na wzrastającą świadomość społeczeństwa dotyczącą ekologii i dbania o środowisko naturalne. Syntezowane ILs **1-7** można zaklasyfikować do grupy HILs z anionem pochodzenia naturalnego.

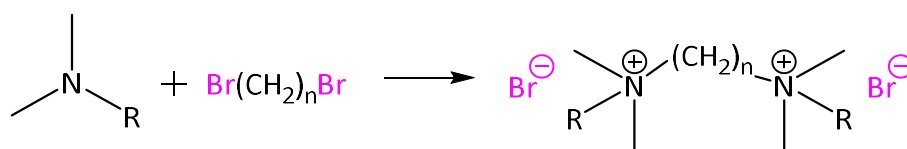
5.2. PODWÓJNE CIECZE JONOWE Z ANIONEM *TRANS*-CYNAMONIANOWYM LUB L-TRYPTOFANIANOWYM

5.2.1. Dibromki bis-amoniowe

5.2.1.1. Synteza dibromków bis-amoniowych

Koncepcja syntezy dibromków bis-amoniowych powstała w połowie XX wieku. Metod ich otrzymywania jest dużo, różniących się od siebie zastosowanym rozpuszczalnikiem, temperaturą prowadzenia reakcji oraz stosunkiem molowym reagentów. W toku badań otrzymano 15 dibromków bis-amoniowych stosując zoptymalizowaną reakcję Menshutkina w środowisku bezwodnego acetonitrylu. W reakcji czwartorzędowania jako substraty zastosowano alkilodimetyloaminę o długości podstawników alkilowych od oktylowego do heksadecylowego oraz czynniki czwartorzędujące – 1,6-dibromoheksan lub 1,8-dibromooktan

lub 1,12-dibromododekan. Reakcję przeprowadzono zgodnie z metodą opisaną w punkcie 4.1.3, której schemat przedstawiono na rysunku 18.



Rysunek 18. Reakcja otrzymywania dibromków bis-amoniowych

Dibromki bis-amoniowe **8-22** otrzymano z wysokimi wydajnościami przekraczającymi 95% w postaci białych proszków o temperaturach topnienia zawierających się w zakresie od 110°C dla **21** do 227°C dla **10**. Syntezowane dibromki bis-amoniowe zestawiono w tabeli 8 z podaniem zmierzonych i literaturowych temperatur topnienia.¹¹⁹⁻¹²²

Tabela 8. Syntezowane dibromki bis-amoniowe

Dibromek	-(CH ₂) _n -	R	Wydajność [%]	T _m ^a [°C]	T _m ^b [°C]
8	-(CH ₂) ₆ -	C ₈ H ₁₇	97	203-205	202-203 ¹¹⁹
9	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₀ H ₂₁	99	215-217	214-215 ¹²²
10	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₂ H ₂₅	98	225-227	225-226 ¹²¹
11	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₄ H ₂₉	99	220-222	223-224 ¹²⁰
12	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₆ H ₃₃	97	218-120	220-221 ¹²⁰
13	-(CH ₂) ₈ -	C ₈ H ₁₇	98	116-118	-
14	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₀ H ₂₁	97	114-117	113-116 ¹²²
15	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₂ H ₂₅	96	195-198	-
16	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₄ H ₂₉	99	125-127	-
17	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₆ H ₃₃	97	136-140	-
18	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₈ H ₁₇	98	113-115	-
19	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₀ H ₂₁	97	181-184	180-182 ¹²²
20	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₂ H ₂₅	96	135-137	135-136 ¹²¹
21	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₄ H ₂₉	97	108-110	-
22	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₆ H ₃₃	95	110-112	-

^a – zmierzona temperatura topnienia, ^b – temperatura topnienia podana w literaturze

Zmierzone temperatury różnią się od literaturowych o około 2°C, co potwierdza strukturę otrzymanych halogenków. Analizując temperatury topnienia otrzymanych dibromków zauważono, że wraz z wydłużeniem mostka łączącego dwa dodatnio naładowane atomy azotu -(CH₂)_n-, temperatura topnienia spadła o 25-87°C, co znajduje potwierdzenie w literaturze.¹²³ Halogenki bis-amoniowe opisywane są jako substancje o wysokiej aktywności powierzchniowej, która może być wykorzystana w dalszej syntezie ILs o określonych właściwościach aplikacyjnych. W celu uzyskania wysokiej amfifilowości podwójnych cieczy

jonowych (ang. *double salt ionic liquids*, DSILs, w toku badań zaplanowano reakcje wymiany pomiędzy syntezowanymi dibromkami a kwasami organicznymi o aktywności regulującej wzrost roślin oraz ocenę wpływu interakcji anionów wprowadzonych do struktury kationu bis-amoniowego dla dwóch syntezowanych szeregów homologicznych – DSILs z anionem *trans*-cynamonianowym i MCPA oraz L-tryptofanianowym i MCPA.

5.2.1.2. Aktywność powierzchniowa

Badania aktywności powierzchniowej i kąta zwilżania wykonano dla dibromków bis-amoniowych (**8-22**) w zakresie stężeń 10^{-11} – 1 mol·cm⁻³. Wyznaczone CMC, napięcie powierzchniowe w punkcie CMC oraz kąt zwilżania zestawiono w tabeli 9, a wykreślone izotermy przedstawiono w aneksie (rysunek R1-R3).

Tabela 9. Aktywność powierzchniowa i kąty zwilżania bromków bis-amoniowych **8-22**

Dibromek bis-amoniowy	CMC [mmol·cm ⁻³]	γ_{CMC} [mN·m ⁻¹]	CA [°]
8	22,38	37,16	57
9	4,01	35,64	57
10	0,76	36,52	62
11	0,77	37,99	63
12	11,09	40,16	94
13	17,61	37,17	67
14	3,85	36,13	67
15	0,98	36,57	66
16	0,98	36,49	62
17	3,67	36,80	82
18	6,72	34,11	56
19	1,09	38,38	55
20	0,98	36,50	55
21	0,84	37,99	55
22	-	-	86

Wraz ze wzrostem stężenia dibromków bis-amoniowych w roztworach wodnych napięcie powierzchniowe ulegało zmniejszeniu aż do osiągnięcia γ_{CMC} w zakresie 34,11-40,16 mN·m⁻¹, przy którym osiągnęło stałą wartość. Efektywność obniżania napięcia powierzchniowego była zbliżona dla wszystkich przeanalizowanych dibromków, niezależnie od długości łącznika bądź podstawników alkilowych. Według doniesień literaturowych wartości CMC dla związków z anionami halogenkowymi są zazwyczaj do siebie zbliżone.¹²⁴ Wydłużenie części hydrofobowej kationu bis-amoniowego obniża CMC, jednak zbyt duża

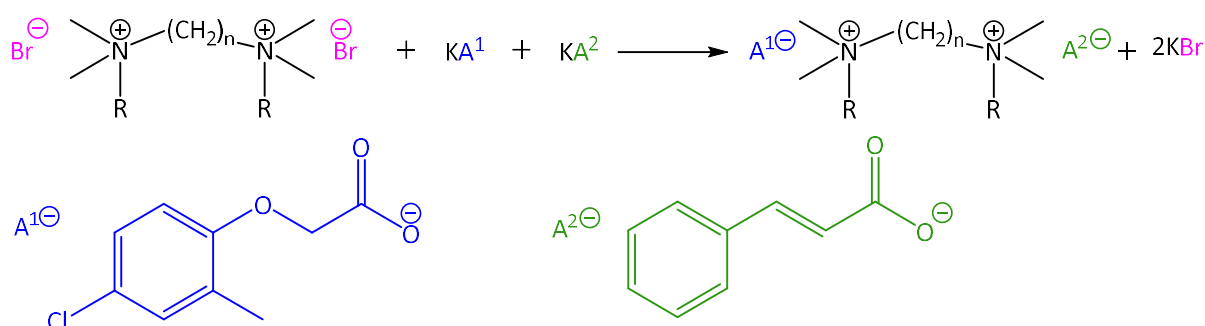
grupa hydrofobowa może powodować wzrost CMC, co również zaobserwowano w przeprowadzonych eksperymentach.^{125,126} Dla dibromków bis-amoniowych z podstawnikiem oktylowym i heksadecylowym obserwuje się znacznie wyższe wartości CMC. Dla pozostałych dibromków wartości CMC są na podobnym poziomie. Dla **22** nie określono aktywności powierzchniowej ze względu na ograniczoną rozpuszczalność w wodzie w badanym zakresie stężeń.

Analizując kąty zwilżania dla dibromków **8-22** zaobserwowano zwiększanie się kąta wraz z wydłużeniem podstawników alkilowych. CA dla **8-12** wzrósł odpowiednio z 57 do 94°, dla **13-17** z 67 do 82°, a dla **18-22** z 56 do 86°, co świadczy o zwiększaniu się właściwości hydrofobowych.

5.2.2. Podwójne ciecze jonowe z anionem *trans*-cynamonianowym i MCPA

5.2.2.1. Synteza

W wyniku reakcji wymiany jonowej między solami potasowymi kwasu *trans*-cynamonowego i MCPA otrzymanymi zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 4.2.2. a syntezowanymi dibromkami **8-22** otrzymano DSILs. W celu analizy wpływu anionów na właściwości fizykochemiczne i aplikacyjne, syntezowano także ILs z dwoma anionami MCPA. Reakcję wymiany prowadzono w temperaturze 25°C w środowisku wodnym w stosunku stechiometrycznym reagentów 1:1:1 dla DSILs **23-37** oraz 1:2 dla DSIL **38**. Schemat ogólny reakcji otrzymywania DSILs **23-38** przedstawiono na rysunku 19.



Rysunek 19. Reakcja otrzymywania DSILs z anionem *trans*-cynamonianowym i MCPA

Otrzymane DSILs nie wykazywały powinowactwa do rozpuszczalników najczęściej wykorzystywanych do odmywania soli nieorganicznych, np. acetonu i 2-propanolu. Z tego względu do oczyszczania syntezowanych DSILs zastosowano metodę ekstrakcji

rozpuszczalnikowej w układzie chloroform-woda. Metoda pozwoliła na efektywne oczyszczenie produktów z bromku potasu, który rozpuszczał się w fazie wodnej, a DSILs w fazie chloroformowej. Wszystkie otrzymane związki były ciałami stałymi w temperaturze pokojowej. Wydajności reakcji mieściły się w zakresie od 95 do 99%. Otrzymane DSILs z anionami MCPA i *trans*-cynamonianowym (CINN) **23-37** oraz IL z dwoma anionami MCPA **38** przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10 Otrzymane DSILs **23-38** i ich analiza termiczna

DSILs	-(CH ₂) _n -	R	Wydajność [%]	Stosunek molowy anionów MCPA:CINN	T _g ^a [°C]	T _c ^b [°C]	T _m ^c [°C]	T _{5%} ^d [°C]	T _{50%} ^e [°C]
23	-(CH ₂) ₆ -	C ₈ H ₁₇	97	0.97:1	-13	-	-	194	226
24	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₀ H ₂₁	97	0.95:1	-10	-	-	195	242
25	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₂ H ₂₅	96	0.98:1	-	39	35	190	223
26	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₄ H ₂₉	99	1:1	-25	35	29	196	268
27	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₆ H ₃₃	97	0.97:1	-	24	11	198	303
28	-(CH ₂) ₈ -	C ₈ H ₁₇	99	0.98:1	-11	7	50	197	275
29	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₀ H ₂₁	95	1:1	-15	26	64	193	250
30	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₂ H ₂₅	98	1:0.95	-27	-	-	192	260
31	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₄ H ₂₉	98	0.99:1	-24	-	-	193	277
32	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₆ H ₃₃	98	1:0.98	-	24	93	192	286
33	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₈ H ₁₇	96	1:0.95	-9	26	60	192	250
34	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₀ H ₂₁	96	1:0.96	-13	44	-	191	267
35	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₂ H ₂₅	96	1:0.94	-8	24	79	191	276
36	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₄ H ₂₉	95	1:0.94	-29	64	80	190	299
37	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₆ H ₃₃	95	1:0.94	-32	11	42	193	307
38	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₀ H ₂₁	98	2:0	-19	-	52	206	330

^a – temperatura zeszklenia; ^b – temperatura krystalizacji; ^c – temperatura topnienia; ^d – temperatura rozkładu 5% masy próbki; ^e – temperatura rozkładu 50% masy próbki

Struktury syntezowanych DSILs potwierdzono za pomocą techniki spektroskopii protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Przykładowe widma dla DSIL **23** zamieszczono w aneksie (rysunek R10 i R11). Na widmach ¹H NMR wszystkich syntezowanych DSILs (**23-37**), obserwuje się sygnały rezonansowe pochodzące zarówno od kationu jak i obu anionów. Przesunięcia chemiczne charakterystyczne dla MCPA odnotowano przy około wartości σ [ppm] = 2,25 (od grupy CH₃ przyłączonej do pierścienia aromatycznego) oraz 4,40 (od grupy CH₂-COO⁻). O obecności anionu CINN świadczą sygnały pochodzące od protonów w ugrupowaniu olefinowym (ok. 6,5 i 7,4 ppm). Analizując widmo ¹³C NMR obserwuje się dwa sygnały charakterystyczne dla grup karboksylowych znajdujące się przy

około 176 ppm od anionu MCPA oraz przy około 175 ppm od anionu CINN. Sygnał rezonansowy przy około 16 ppm potwierdza obecność grupy metylowej przyłączonej do pierścienia aromatycznego w anionie MCPA. W przypadku **38** z dwoma anionami MCPA, na widmie ^{13}C NMR obserwuje się wszystkie sygnały rezonansowe pochodzące od kationu bis-amoniowego i anionów MCPA. Z kolei na widmie ^1H NMR obserwuje się podwojoną integrację korelującą z ilością protonów w anionie MCPA. Opis widm NMR wszystkich otrzymanych DSILs przedstawiono w aneksie na stronach A22-A28.

Dodatkowo dla wszystkich otrzymanych DSILs **23-37** wykonano analizę chromatograficzną HPLC, która pozwoliła obliczyć stosunek molowy anionów, a tym samym w pełni potwierdzić budowę chemiczną otrzymanych związków. Wszystkie uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 10, natomiast przykładowy chromatogram HPLC zamieszczono w aneksie (rysunek R17). Wykonane badania i obliczenia potwierdziły, że oba aniony występują w ilościach równomolowych. Obserwowane odchylenia na poziomie 1-6% są obserwowane w analizie HPLC i wynikają z niewielkich zmian warunków podczas wykonywania badań, co wpływa na wyniki pomiaru.

Spektroskopia NMR oraz analiza HPLC w pełni potwierdziła struktury syntezowanych DSILs.

5.2.2.2. Analiza termiczna

Dla wszystkich otrzymanych DSILs sprawdzono stabilność termiczną za pomocą analizy termogravimetrycznej (TG) oraz wyznaczono temperatury charakterystycznych przemian fazowych wykorzystując skaningową kalorymetrię różnicową (DSC). Wyniki zestawiono w tabeli 10. Na podstawie analizy pomiarów temperatur topnienia związków **23-38** odnotowano, że wszystkie są cieciami w temperaturze poniżej 100°C, co pozwala zaklasyfikować je do grupy DSILs, a **38** do grupy IL. Analizując kolejną charakterystyczną temperaturę przemian fazowych – temperaturę zeszklenia, dla wszystkich DSILs odnotowano niskie temperatury zeszklenia, zawierające się w przedziale od -32°C dla **37** do -8°C dla **35**. Temperatura zeszklenia zarejestrowana dla **38** oscylowała wokół -19°C, co wskazuje na to, że za niskie temperatury zeszklenia w znacznym stopniu odpowiada kation bis-amoniowy, zawierający długie podstawniki alkilowe, pomiędzy którymi dochodzi do wzajemnych oddziaływań. Zgłębiając analizę, zaobserwowano trend malejącej T_g wraz z wydłużeniem podstawnika alkilowego w kationie bis-amoniowym w następującej kolejności: **23,28,33** <

24,29,34,38 < **25,30,35** < **26,31,36** < **27,32,37**. W przypadku dwóch DSILs (**27,32**) z podstawnikiem heksadecylowym nie odnotowano temperatury zeszklenia, a dla **37** T_g była najniższa (-32°C). Obserwacje zależności temperatury zeszklenia od długości łańcuchów węglowych w strukturze substancji chemicznej znajduje potwierdzenie także w literaturze.¹²⁰ W przypadku analizy pomiarów temperatury krystalizacji, nie zaobserwowano jednoznacznego trendu. Temperatury krystalizacji odnotowano dla jedenastu z szesnastu DSILs (**25–29, 32–37**) i zawierały się one w zakresie od 7°C dla **28** do 64°C dla **36**.

Analiza termogravimetryczna wykazała, że syntezowane DSILs nie ulegają rozkładowi w temperaturze poniżej 190°C , a rozkład 5% masy próbki mieści się w wąskim przedziale temperaturowym od 190°C dla **36** do 204°C dla **38**. Ponadto, $T_{5\%}$ zmniejsza się wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego do podstawnika dodecylowego, dla którego wartości są najniższe, a następnie $T_{5\%}$ zwiększa się. Podobną zależność zaobserwowano dla pomiarów temperatury rozkładu 50% masy próbki.

Porównując wyniki uzyskane dla DSILs z kationem dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowym) (**34, 38**) można wnioskować, że anion CINN obniża stabilność termiczną ($T_{5\%}$). IL **38** z dwoma anionami MCPA wykazuje wyższą stabilność termiczną od **34** o 15°C . Podobną zależność opisano także w doniesieniach literaturowych.¹²⁷ Można więc postawić hipotezę, że stabilność termiczna otrzymanych DSILs w znacznym stopniu determinują aniony, w tym przypadku anion *trans*-cynamonianowy.

5.2.2.3. Test rozpuszczalności

Badanie rozpuszczalności syntezowanych DSILs **23–38** przeprowadzono w dziesięciu popularnych rozpuszczalnikach organicznych uszeregowanych zgodnie z malejącymi wartościami wskaźnika polarności według Snyder'a w temperaturze 25°C . Wyniki badań przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Rozpuszczalność DSILs 23-38

DSIL	woda	metanol	DMSO	acetonitryl	aceton	2-propanol	octan etylu	chloroform	toluen	heksan
	9,0 ^a 1,17 ^b	6,6 0,93	6,5 0,00	6,2 0,19	5,4 0,08	4,3 0,76	4,3 0,00	4,1 0,20	2,3 0,00	0,0 0,00
23	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-
24	+	+	-	-	-	+/-	-	+	-	-
25	+/-	+	-	-	-	+/-	-	+	-	-
26	+/-	+	-	-	+	-	-	+	-	-
27	+/-	+	-	-	+	-	-	+	-	-
28	+	+	+/-	-	-	-	-	+	-	-
29	+/-	+	+/-	-	-	+	-	+	-	-
30	+/-	+	-	-	-	+/-	-	+	-	-
31	+/-	+	-	-	+	+/-	-	+	-	-
32	+/-	+	-	-	+	+/-	-	+	-	-
33	+/-	+	-	-	-	-	-	+	-	-
34	+/-	+	+/-	-	+	+/-	-	+	-	-
35	+/-	+	+/-	-	+	+	-	+	-	-
36	+/-	+	+/-	-	+/-	+/-	-	+	-	-
37	+/-	+	+/-	-	-	+/-	-	+	-	-
38	+/-	+	+	+	+	+/-	-	+	-	-

^a – wskaźnik Snyder'a, ^b – parametr solwatochromowy Kamleta-Tafta (α), + - bardzo dobra rozpuszczalność, +/- - dobra rozpuszczalność, - - ograniczona rozpuszczalność

Rozpuszczalność substancji chemicznych w rozpuszczalnikach jest parametrem charakterystycznym dla danego związku lub grupy związków, uzależnionym od polarności, protonowości i zdolności tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy substancją rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem.¹²⁸ Dla wszystkich DSILs odnotowano brak powinowactwa do rozpuszczalników o indeksie Snyder'a niższym od 4,3 takich jak: octan etylu, toluen czy heksan. Wyjątkiem jest chloroform, w którym wszystkie DSILs są rozpuszczalne, co może wynikać z jego wskaźnika solwatochromowego, tzw. parametru Kamleta-Tafta, opisującego zdolność donorową rozpuszczalnika do tworzenia wiązań wodorowych z substancją rozpuszczoną. Analizując rozpuszczalność DSILs biorąc jako kryterium parametr α , można zaobserwować, że w rozpuszczalnikach polarnych aprotynowych o słabej zdolności donorowej ($\alpha < 0,2$), rozpuszczalność DSILs jest zróżnicowana i zależy od budowy kationu bis-amoniowego. Ze względu na spodziewane właściwości aplikacyjne oraz aspekty środowiskowe

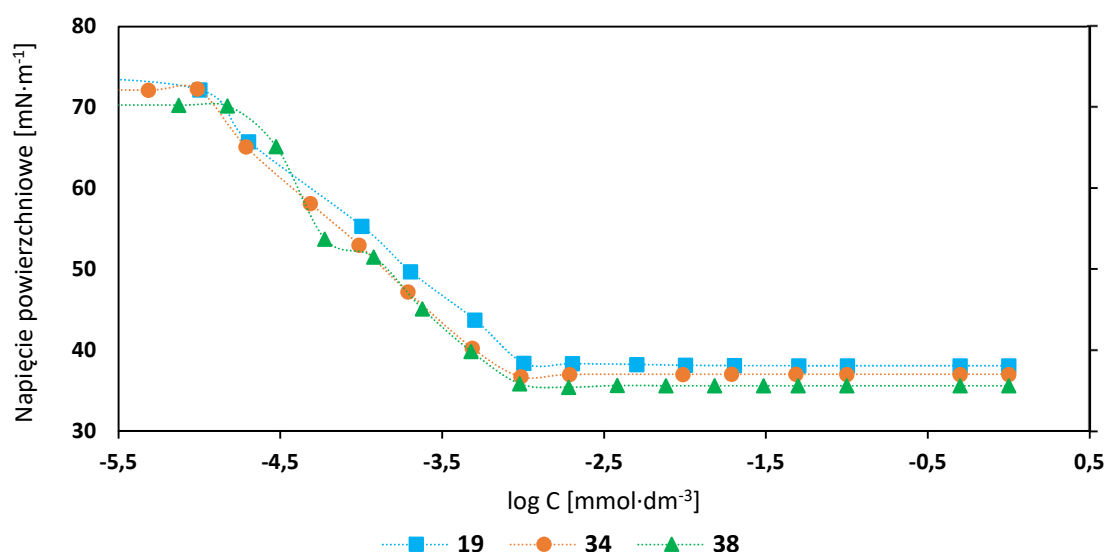
najważniejszą obserwacją przeprowadzonego eksperymentu jest bardzo dobra rozpuszczalność DSILs w wodzie i metanolu, które klasyfikuje się jako rozpuszczalniki protonowe polarne. Porównując rozpuszczalność donorów anionów - kwasu *trans*-cynamonowego i MCPA w wodzie odnotowano, że jest ona ograniczona i wynosi odpowiednio $400 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $725 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.^{129,130} Przeprowadzenie ich do postaci jonowej i połączenie z kationem bis-amoniowym zwiększyło powinowactwo do wody 460-krotnie w przypadku MCPA i 2,5-krotnie w przypadku kwasu *trans*-cynamonowego. Ponadto anion *trans*-cynamonianowy ma korzystny wpływ na powinowactwo syntezowanych soli bis-amoniowych do wody o około 30% w porównaniu do soli bis-amoniowych o podobnych strukturach, w których jonami ujemnymi są tylko aniony MCPA (**34** i **38**), co opisano także w literaturze.¹³¹

5.2.2.4. Aktywność powierzchniowa

W celu scharakteryzowania aktywności powierzchniowej i właściwości zwilżających syntezowanych DSILs zbadano wpływ anionów organicznych na aktywność powierzchniową wybranego kationu bis-amoniowego. Dodatkowo wyznaczono napięcie powierzchniowe i kąt zwilżania dla roztworów wodnych DSILs o stężeniu $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, które aplikowano w badaniach szklarniowych. Uzyskane rezultaty porównano z wynikami otrzymanymi dla dibromków bis-amoniowych (**8-22**) w celu określenia wpływu wymiany anionów na wybrane parametry określające aktywność powierzchniową. Wymiana anionów bromkowych w **19** na aniony MCPA i CINN (**34**) i dwóch anionów MCPA (**38**) spowodowała obniżenie wartości CMC o odpowiednio $0,33 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $0,37 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. W przypadku parametru pC_{20} różnica wartości pomiędzy dibromkiem **19** a DSILs **34** i **38** wyniosła 0,15. Wprowadzenie anionów kwasów organicznych spowodowała obniżenie napięcia powierzchniowego, co świadczy o tym, że struktury jonów nieaktywnych powierzchniowo mają duży wpływ na zdolność DSILs do obniżania napięcia powierzchniowego. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 12 i rysunku 20.

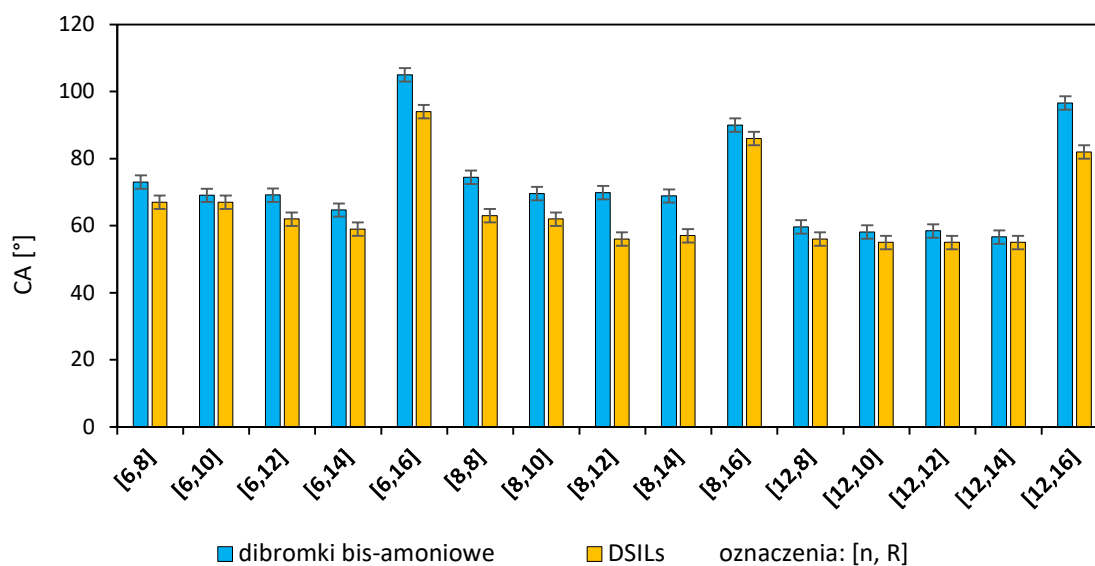
Tabela 12. Aktywność powierzchniowa DSILs **34** i **38** oraz dibromku **19**

Związek	CMC [mmol·dm ⁻³]	γ_{CMC} [mN·m ⁻¹]	pC_{20}
19	1,09	38,38	3,82
34	0,76	36,81	3,97
38	0,72	35,77	3,97



Rysunek 20. Wykres zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu stężenia dla wodnych roztworów **19**, **34**, **38** w temperaturze 25°C

Napięcie powierzchniowe roztworów wodnych DSILs o stężeniu 10^{-3} mol·dm⁻³ aplikowanych w badaniach szklarniowych znajduje się za punktem CMC, czyli można uznać je za stałe. Z tego powodu w przeprowadzonym eksperymencie dla roztworów wodnych DSILs o właściwościach aplikacyjnych wyznaczono tylko napięcie powierzchniowe i kąty zwilżania. Wyniki porównano z pomiarami wykonanymi dla wodnych roztworów dibromków **8-22** o takim samym stężeniu (10^{-3} mol·dm⁻³), które przedstawiono w tabeli 13 i rysunku 21.



Rysunek 21. Porównanie kątów zwilżania DSILs **23-37** z dibromkami bis-amoniowymi **8-22** o stężeniu 10^{-3} mol·dm⁻³

Tabela 13. Napięcie powierzchniowe i kąty zwilżania dla dibromków bis-amoniowych **8-22** i DSILs **23-37** o stężeniu 10^{-3} mol·dm⁻³

Dibromek	DSIL	-(CH ₂) _n -	R	Dibromek		DSIL	
				Napięcie powierzchniowe [mN·m ⁻¹]	CA [°]	Napięcie powierzchniowe [mN·m ⁻¹]	CA [°]
8	23	-(CH ₂) ₆ -	C ₈ H ₁₇	42,38	73	35,24	67
9	24	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₀ H ₂₁	35,62	69	32,20	67
10	25	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₂ H ₂₅	36,88	69	33,18	62
11	26	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₄ H ₂₉	37,99	65	33,19	59
12	27	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₆ H ₃₃	40,16	105	33,04	94
13	28	-(CH ₂) ₈ -	C ₈ H ₁₇	39,45	74	34,39	63
14	29	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₀ H ₂₁	35,36	70	33,20	62
15	30	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₂ H ₂₅	36,20	70	33,50	56
16	31	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₄ H ₂₉	36,45	69	34,09	56
17	32	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₆ H ₃₃	36,79	90	33,83	86
18	33	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₈ H ₁₇	38,95	60	36,84	56
19	34	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₀ H ₂₁	38,12	58	36,58	55
20	35	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₂ H ₂₅	36,52	58	32,72	55
21	36	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₄ H ₂₉	37,99	57	32,76	55
22	37	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₆ H ₃₃	45,54	97	33,88	82

Wyznaczone napięcia powierzchniowe mieściły się w zakresie od 32,20 do 36,84 mN·m⁻¹. Analogiczne napięcia powierzchniowe wykazują sole bis-amoniowe o bardziej skomplikowanej strukturze kationu z ugrupowaniami hydroksylowymi i anionami halogenkowymi.^{132,133} Wprowadzenie do struktury DSILs anionów MCPA i CINN umożliwiło uzyskanie napięcia powierzchniowego na tym samym poziomie co opisane halogenki bez skomplikowanej modyfikacji kationu. Porównując wyniki dla syntezowanych dibromków **8-22** i DSILs odnotowano zmniejszenie napięcia powierzchniowego nawet o 12 mN·m⁻¹. Wbrew przekonaniom, że w środkach kationowo czynnych aniony zapewniają tylko odpowiednią rozpuszczalność i agregację w wodzie, udowodniono, że aktywność powierzchniową soli bis-amoniowych można modyfikować poprzez dobór odpowiednich przeciwjonów.¹²⁹

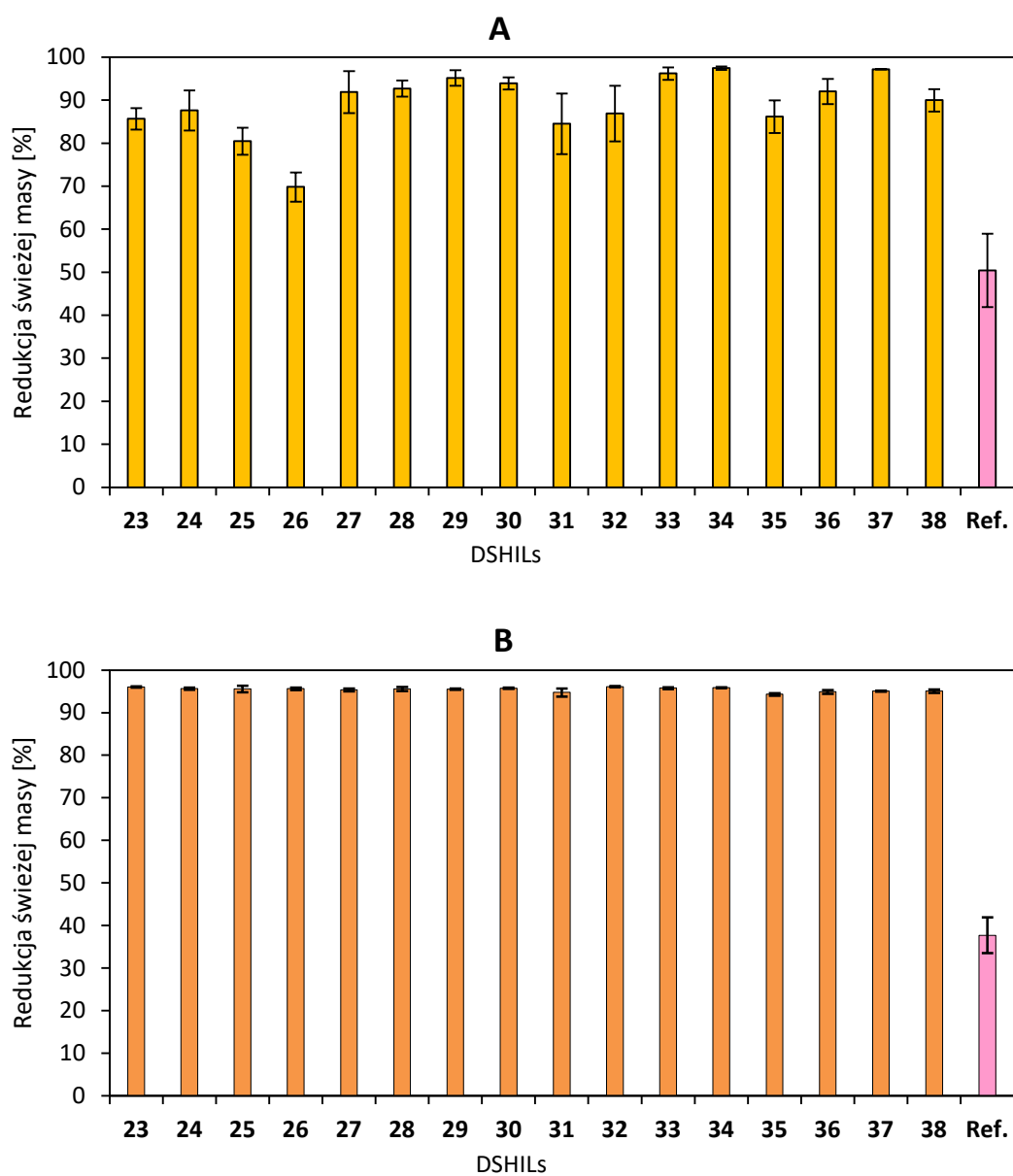
Kolejna analiza dotyczyła kątów zwilżania DSILs, które zmierzono na powierzchni parafiny, która imitowała hydrofobową powierzchnię liścia. O wartości kątów zwilżania, podobnie jak opisano w doniesieniach literaturowych decyduje długość łącznika i podstawnika alkilowego w kationie bis-amoniowym.^{96,134,135} Uzyskane dane liczbowe zestawiono w tabeli 13. Wydłużenie długości podstawnika alkilowego w kationie spowodowało spadek kąta zwilżania z 67° do 59° dla **23-26**, z 63° do 56° dla **28-31** i z 56° do 55° dla **33-36**. Wyjątek

stanowiły DSILs z podstawnikiem heksadecylowym (**27**, **32**, **37**) o CA przekraczających 82°, które wykazywały najgorszą zwilżalność powierzchni parafiny. Najmniejsze kąty zwilżania wykazywały DSILs z łącznikiem dodecylowym (**33-37**). W przypadku łącznika zaobserwowano, że wraz z jego wydłużeniem hydrofilowość DSILs ulega zwiększeniu.

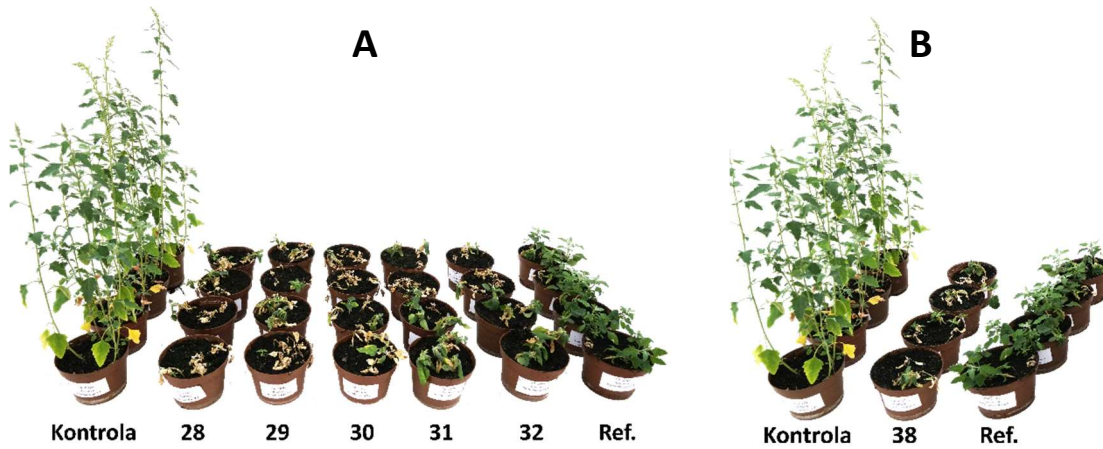
5.2.2.5. Aktywność chwastobójcza

Aktywność herbicydową syntezowanych DSILs zbadano za pomocą eksperymentów szklarniowych, wykorzystując jako rośliny testowe powszechnie występujące chwasty: komosę białą (*Chenopodium album* L) i samosiewy rzepaku (*Brassica napus* L). Wyniki badań dla **23-38** przedstawiono na rysunku 22 odpowiednio dla komosy białej (**A**) i rzepaku (**B**) oraz tabelarycznie w aneksie (tabela T14). Podczas wykonywania badań zaobserwowano typowe objawy uszkodzeń roślin opryskiwanych środkami herbicydowymi zawierającymi w swojej formule pochodne fenoksy kwasów, tzn. deformacje liści i pędów, chlorozę, a w końcowym etapie nekrozę. Obserwacje udokumentowano na rysunku 23.

Badania szklarniowe wykazały, że zsyntezowane DSILs charakteryzowały się wyższą skutecznością chwastobójczą w porównaniu do herbicydu komercyjnego Chwastox 300SL, zawierającego w swoim składzie MCPA w postaci soli potasowej i sodowej. Wprowadzenie do struktury kationu bis-amoniowego oprócz anionu MCPA, anionu *trans*-cynamonianowego wpłynęło korzystnie na aktywność biologiczną, ponieważ oba aniony hamują wzrost komórek roślinnych.^{18,26} Potwierdza to fakt, że **38** zawierająca w swojej strukturze dwa aniony MCPA wykazywała niższą aktywność herbicydową od DSIL z tym samym kationem bis-amoniowym, ale z anionami MCPA i CINN (**34**). W przeprowadzonych badaniach odnotowano 3-krotnie wyższą redukcję świeżej masy rzepaku wszystkich aplikowanych DSILs w porównaniu z herbicydem komercyjnym. W przypadku komosy białej skuteczność syntezowanych DSILs przewyższała skuteczność Chwastox 300SL o około 40%, a rzepaku o ponad 95%. Uzyskane wyniki pozwoliły zaklasyfikować DSILs (**23-38**) jako nowe podwójne herbicydowe ciecze jonowe – DSHILs.

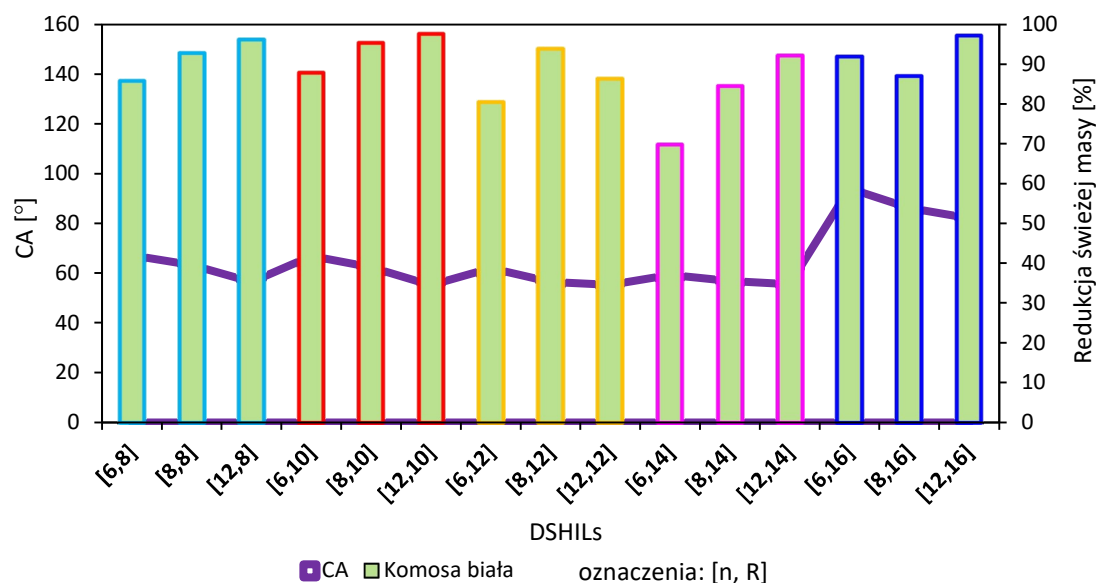


Rysunek 22. Aktywność chwastobójcza DSHILs 23-38 względem komosy białej (A) i rzepaku (B)



Rysunek 23. Wpływ DSHILs 28-32 (A) i 38 (B) na kondycję komosy białej

Ważnym aspektem podczas stosowania środków herbicydowych jest ich zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego wody. W środkach komercyjnych do roztworów substancji aktywnych wprowadzane są dodatki obniżające napięcie powierzchniowe, tzw. adjuwanty. Wprowadzając do struktury DSILs kation amfifilowy możemy zaniechać dodawania adjuwantów bez ryzyka zwiększenia hydrofobowości aplikowanych roztworów chwastobójczych.^{96,134,136,137} Z tego względu przeanalizowano wpływ kąta zwilżania roztworów wodnych DSHILs na aktywność chwastobójczą wobec komosy białej. Analizę przeprowadzono na przykładzie komosy białej ze względu na to, że jej wrażliwość na poszczególne DSILs była zróżnicowana, co umożliwiła obserwację korelacji pomiędzy kątem zwilżania a redukcją świeżej masy rośliny (rysunek 24). Dla syntezowanych DSHILs zawierających w kationie podstawnik oktylowy, decylowy oraz tetradecylowy odnotowano, że wydłużanie łącznika w kationie bis-amoniowym koresponduje z większą zwilżalnością powierzchni hydrofobowej, co wpływa korzystnie na aktywność chwastobójczą. W przypadku DSHILs z podstawnikiem dodecyłowym i heksadecylowym kąt zwilżania również malał wraz ze wzrostem długości łącznika, jednak nie odnotowano prostej zależności względem aktywności herbicydowej.



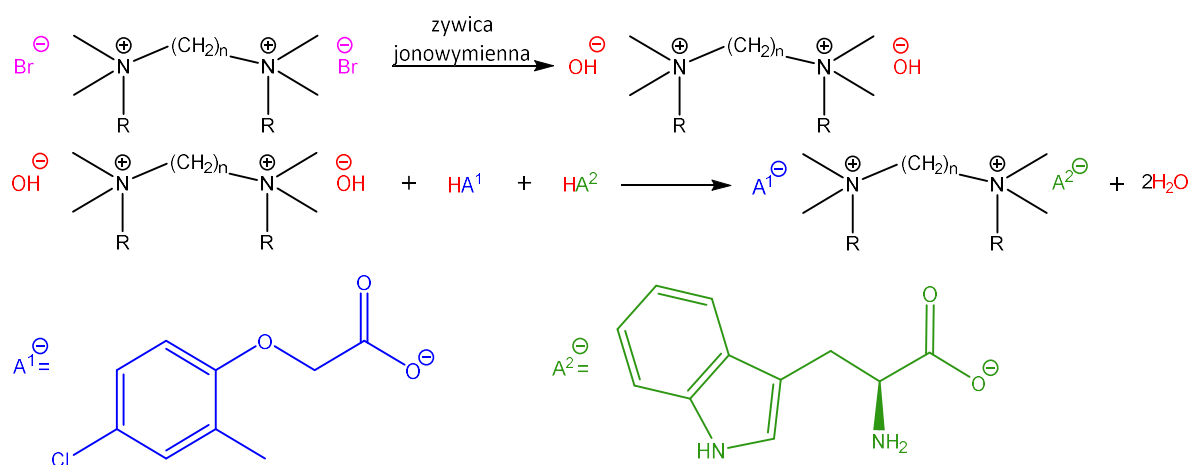
Rysunek 24. Wpływ kątów zwilżania wodnych roztworów DSHILs **23-37** na aktywność chwastobójczą wobec komosy białej

Otrzymane DSHILs wykazują dobrą zwilżalność powierzchni hydrofobowej imitującej liście oraz wysoką skuteczność chwastobójczą przy zastosowaniu mniejszej dawki od środków chwastobójczych dostępnych w handlu bez dodatku adjuwantów. Połączenie kationu bis-amoniowego z anionami CINN i MCPA umożliwia uzyskanie herbicydów o pożądanym parametrach fizykochemicznych.

5.2.3. Podwójne ciecze jonowe z anionem L-tryptofanianowym i MCPA

5.2.3.1. Synteza

DSILs z anionem L-tryptofanianowym (TRP) i MCPA przedstawione w tabeli 14 zostały otrzymane w procesie dwuetapowym z wysokimi wydajnościami przekraczającymi 95%. W pierwszym etapie syntezy aniony halogenkowe dibromków bis-amoniowych otrzymanych zgodnie z metodą opisaną w punkcie 4.1.3 zostały wymienione na aniony wodorotlenkowe przy użyciu alkalicznej żywicy jonowymiennej w środowisku bezwodnego metanolu. W drugim etapie w temperaturze 25°C przeprowadzono reakcję kwasowo-zasadową pomiędzy wodorotlenkami bis-amoniowymi a TRP i MCPA w stosunku stechiometrycznym 1:1:1 lub pomiędzy wodorotlenkami bis-amoniowymi i TRP w stosunku stechiometrycznym 1:2. Przebieg reakcji przedstawiono na rysunku 25.



Rysunek 25. Schemat ogólnej reakcji otrzymywania DSILs **39–54**

Zawartość anionów bromkowych sprawdzono za pomocą analizy jakościowej używając roztworu wodnego AgNO₃. Test wykazał wynik negatywny, nie wytrącił się osad świadczący o obecności bromków w uzyskanych produktach. Wszystkie otrzymane DSILs były związkami nieopisanymi dotąd w literaturze. W temperaturze 25°C miały postać cieczy o wysokiej lepkości. Wymiana anionów bromkowych na aniony organiczne obniżyła temperatury topnienia o około 100–270°C w porównaniu z ich prekursorami.

Tabela 14. Otrzymane DSILs **39–54** i ich analiza termiczna

DSILs	-(CH ₂) _n -	R	Wyd. [%]	Stosunek molowy MCPA:TRP	T _g ^a [°C]	T _c ^b [°C]	T _m ^c [°C]	T _{5%} ^d [°C]	T _{50%} ^e [°C]
39	-(CH ₂) ₆ -	C ₈ H ₁₇	97	1 : 0,94	18	-	-	139	241
40	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₀ H ₂₁	97	1 : 0,93	24	-	-	147	258
41	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₂ H ₂₅	96	1 : 1,01	23	-	-	159	272
42	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₄ H ₂₉	99	1 : 1,01	11	-	-	162	288
43	-(CH ₂) ₆ -	C ₁₆ H ₃₃	97	1 : 1,03	17	33	79	160	289
44	-(CH ₂) ₈ -	C ₈ H ₁₇	99	1 : 0,95	8	-	-	136	250
45	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₀ H ₂₁	95	1 : 0,97	15	-	-	132	266
46	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₂ H ₂₅	98	1 : 1,05	21	-	-	129	279
47	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₄ H ₂₉	98	1 : 0,93	11	-	-	142	299
48	-(CH ₂) ₈ -	C ₁₆ H ₃₃	98	1 : 0,95	14	-	-	147	315
49	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₈ H ₁₇	96	1 : 0,95	11	-	-	136	276
50	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₀ H ₂₁	96	1 : 0,93	3	-	-	134	284
51	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₂ H ₂₅	96	1 : 0,93	2	-	-	135	293
52	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₄ H ₂₉	95	1 : 0,93	15	-	-	142	325
53	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₆ H ₃₃	95	1 : 0,96	10	-	-	131	328
54	-(CH ₂) ₁₂ -	C ₁₀ H ₂₁	98	0 : 2	16	-	-	152	315

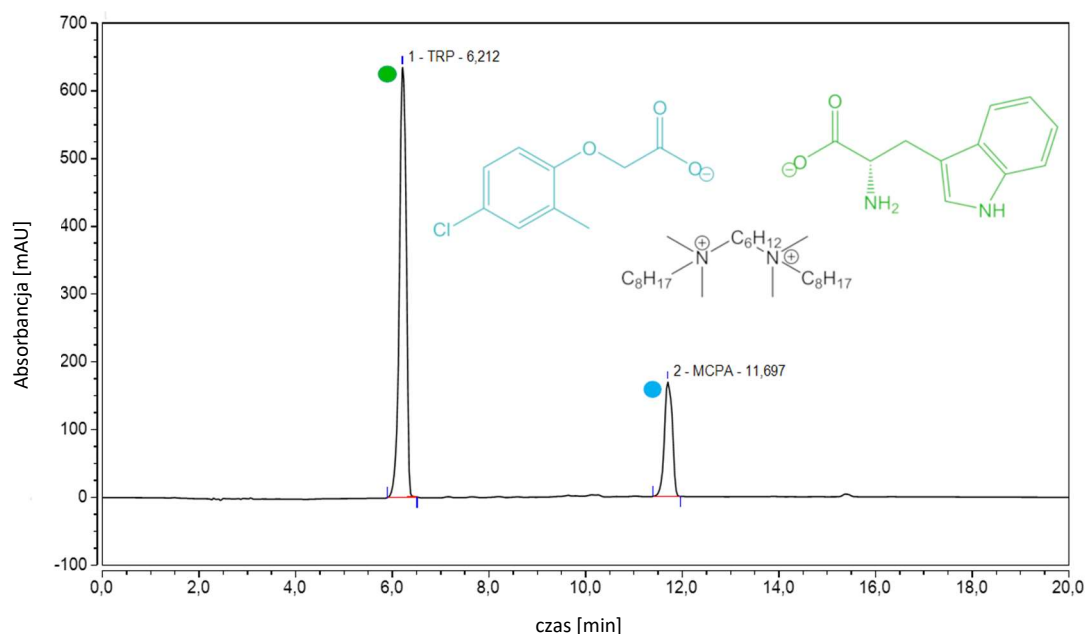
^a – temperatura zeszklenia; ^b – temperatura krystalizacji; ^c – temperatura topnienia; ^d – temperatura rozkładu 5% masy próbki; ^e – temperatura rozkładu 50% masy próbki

Struktury otrzymanych DSILs **39-54** potwierdzono za pomocą spektroskopii NMR i FT-IR. Przykładowe widma przedstawiono w aneksie (rysunki R12-14) oraz dokładny opis na stronach A28-A36. Na widmach ^1H NMR zaobserwowano przesunięcia chemiczne pochodzące zarówno od kationu bis-amoniowego jak i obu anionów. Charakterystyczne sygnały dla anionu TRP odnotowano przy około 3,65 ppm (CH-NH_2) i 7,18 ppm pochodzący od grupy CH w pierścieniu pirolowym. W przypadku MCPA charakterystyczne sygnały rezonansowe wystąpiły przy 2,25 ppm (od grupy CH_3 w pierścieniu aromatycznym) i 4,40 ppm (od grupy $\text{CH}_2\text{-COO}^-$). Z kolei sygnały rezonansowe przy około 1,70-0,90 ppm potwierdzają obecność długich łańcuchów alkilowych w kationie bis-amoniowym.

Natomiast na widmach ^{13}C NMR zaobserwowano dwa sygnały charakterystyczne dla grup karboksylowych, zlokalizowane przy 180 ppm od anionu TRP i około 176 ppm dla anionu MCPA. Przesunięcie chemiczne przy około 16 ppm potwierdzają obecność grupy metylowej przyłączonej do pierścienia aromatycznego w anionie MCPA. Dla kationu bis-amoniowego charakterystyczny sygnały rezonansowe znajdują się w zakresie od 31 do 14 ppm.

Z kolei na widmach FT-IR charakterystyczne sygnały dla anionu TRP odnotowano dla wartości V_{max} [cm^{-1}]: 650 (pierścień benzyłowy), 745 (CH_2 , drgania deformacyjne), 880 (pierścień aromatyczny z podstawnikami w pozycji 1,4), 997 (grupa C-N, drgania rozciągające), 1097 (grupa aryłowa), 1140 (C-C, drgania rozciągające), 1230 (CH_2 drgania wachlarzowe), 1400 (-C=O , drgania rozciągające), 1460 (-COO- , drgania rozciągające) i 1560 (C=O , drgania rozciągające). Obecność anionu MCPA potwierdziły sygnały o wartościach V_{max} [cm^{-1}]: 721 (Cl-C, drgania rozciągające), 800 (pierścień aromatyczny z podstawnikami w pozycji 1,2), 900 (pierścień aromatyczny z podstawnikami w pozycji 1,1), 1240 (=C-O-C , drgania rozciągające) i 1500 (-COO- , drgania rozciągające). Po analizie widm FT-IR DSIL **54** zaobserwowano wszystkie sygnały charakterystyczne dla anionu TRP. Sygnały charakterystyczne dla grup alifatycznych R w kationach bis-amoniowych odnotowano w zakresie 2850–3000 cm^{-1} .

W celu potwierdzenia występowania anionów TRP i MCPA w ilości równomolowej (**39-53**) wykonano analizę ilościową techniką HPLC, której parametry opisano w punkcie 4.3. Zastosowanie chromatografii par jonowych umożliwiło rozdzielenie i oznaczenie ilościowe obu anionów. Czasy retencji wynosiły odpowiednio 6,2 i 11,7 minuty dla anionów TRP i MCPA. Przykładowy chromatogram przedstawiono na rysunku 26 oraz w aneksie (rysunek R18).



Rysunek 26. Chromatogram HPLC DSIL 39

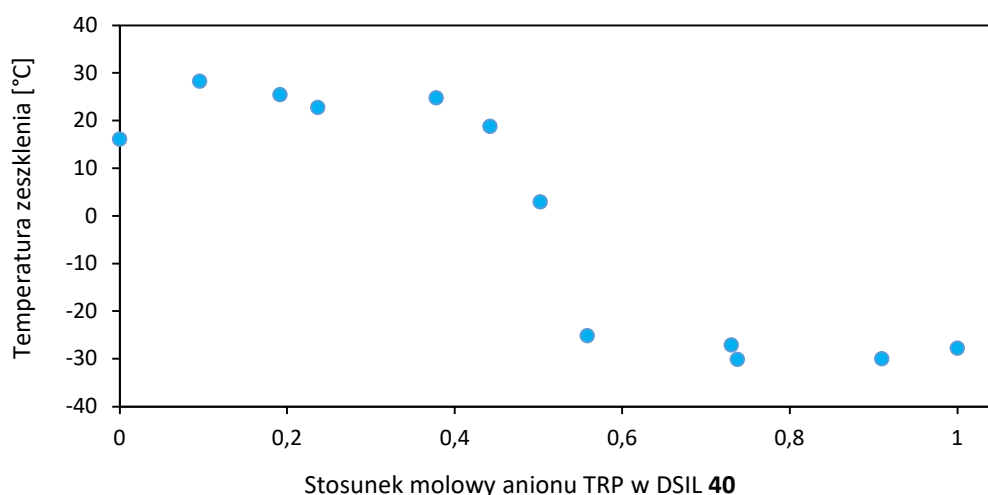
Zmierzone czasy retencji odpowiadały czasom retencji wzorców (TRP, MCPA). Na podstawie krzywych kalibracyjnych obliczono stosunek molowy anionów zestawiono w tabeli 14. Dokonana analiza potwierdziła obecność obu anionów w ilościach równomolowych. Obserwowane odchylenia nie przekraczały błędu pomiaru. Zastosowane techniki spektroskopowe oraz chromatografia cieczowa w pełni potwierdziły budowę chemiczną syntezowanych DSILs.

5.2.3.2. Analiza termiczna

W doniesieniach literaturowych dotyczących związków bis-kationowych szeroko opisywany jest wpływ kationu (imidazoliowego, amoniowego lub fosfoniowego) oraz długości łącznika alkilowego na właściwości termiczne.^{138–140} Natomiast w przypadku wpływu budowy chemicznej anionów w solach bis-kationowych na właściwości termiczne autorzy większości publikacji opisują, że zamiana anionów halogenkowych lub nieorganicznych na aniony organiczne o bardziej skomplikowanej budowie chemicznej ma znikomy wpływ na właściwości termiczne soli.^{95,96} Wyniki badań dotyczących DSILs 39-53 z anionem MCPA i TRP, w których aniony występują w ilościach równomolowych wykazują odmienne właściwości w porównaniu do tych opisanych już w literaturze. Dla wszystkich syntezowanych DSILs (tabela 14) odnotowano tylko jedną temperaturę charakterystyczną – temperaturę zeszklenia, co

sugeruje, że inkorporacja badanego układu anionowego zredukowała do minimum porządek molekularny badanych DSILs. Według danych literaturowych najprawdopodobniej najbardziej uporządkowany w przestrzeni układ występuje w bis-kationie z dwoma anionami bromkowymi, co determinuje występowanie pozostałych przemian fazowych – topnienia i krystalizacji.¹³⁹ Dla **39-53** nie zaobserwowano prostej zależności pomiędzy budową kationu bis-amoniowego a temperaturą zeszklenia. W przypadku DSILs **39-43** z łącznikiem $-(CH_2)_6-$, temperatura zeszklenia (T_g) była na podobnym poziomie wartości i mieściła się w zakresie od 17 do 24°C. Tylko dla **42** temperatura zeszklenia wynosiła 11°C. Podobną tendencję zaobserwowano dla **44-48**, które wykazywały T_g na poziomie 8, 15 i 14°C odpowiednio dla DSIL **44**, **45** i **48**. W przypadku DSIL **46** z podstawnikiem dodecylovym w kationie, zaobserwowano T_g sięgającą 21°C. Analizując wyniki dla **49-53** z najdłuższymi łącznikami alkilowymi $-(CH_2)_{12}-$, zaobserwowano, że **51** i **52** charakteryzują się najniższymi T_g na poziomie odpowiednio 3 i 2°C. W przypadku **49** i **53** ze skrajnymi podstawnikami alkilowymi w omawianej grupie, zeszklenie było wyższe i sięgało około 10°C. Wyjątek stanowiła **43**, dla której odnotowano dwie dodatkowe przemiany fazowe - krystalizację w 33°C i topnienie w temperaturze 79°C. Występowanie temperatury zeszklenia dla wszystkich syntezowanych DSILs **39-53** wskazuje na amorficzny charakter otrzymanych związków.

Ze względu na wcześniejsze potwierdzenie występowania anionów TRP i MCPA w stosunku równomolowym, zbadano szczegółowy wpływ stosunku molowego anionu TRP w **40**, co przedstawiono na rysunku 27. Wykreślona krzywa ma kształt litery „s”, co jest często obserwowanym zjawiskiem dla układów polimerowych. Występowanie w otrzymanych DSILs donorów wiązań wodorowych (grupy NH i NH₂), akceptorów (grupy karbonylowej i eterowej) oraz pierścieni aromatycznych w anionach MCPA i TRP oraz charakter krzywej wskazuje na złożone oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe.



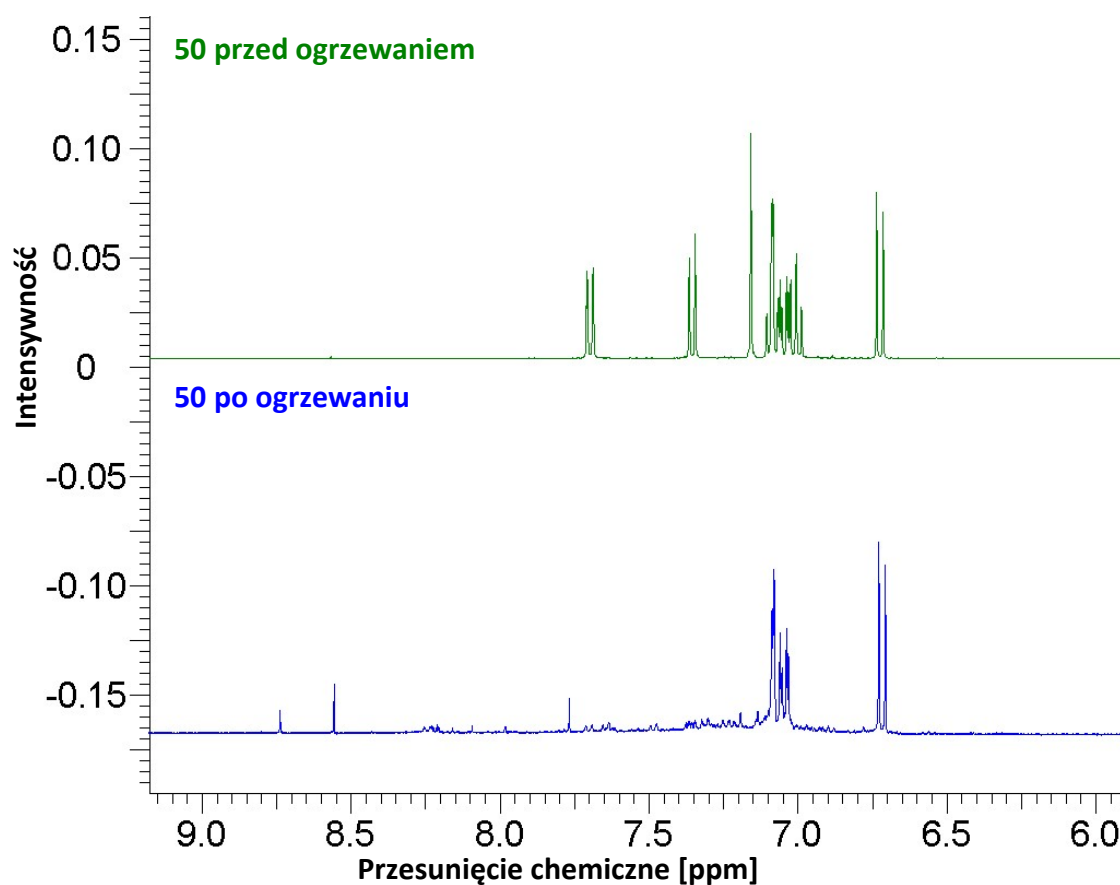
Rysunek 27. Wpływ stosunku molowego anionu TRP na temperaturę zeszklenia DSIL 40

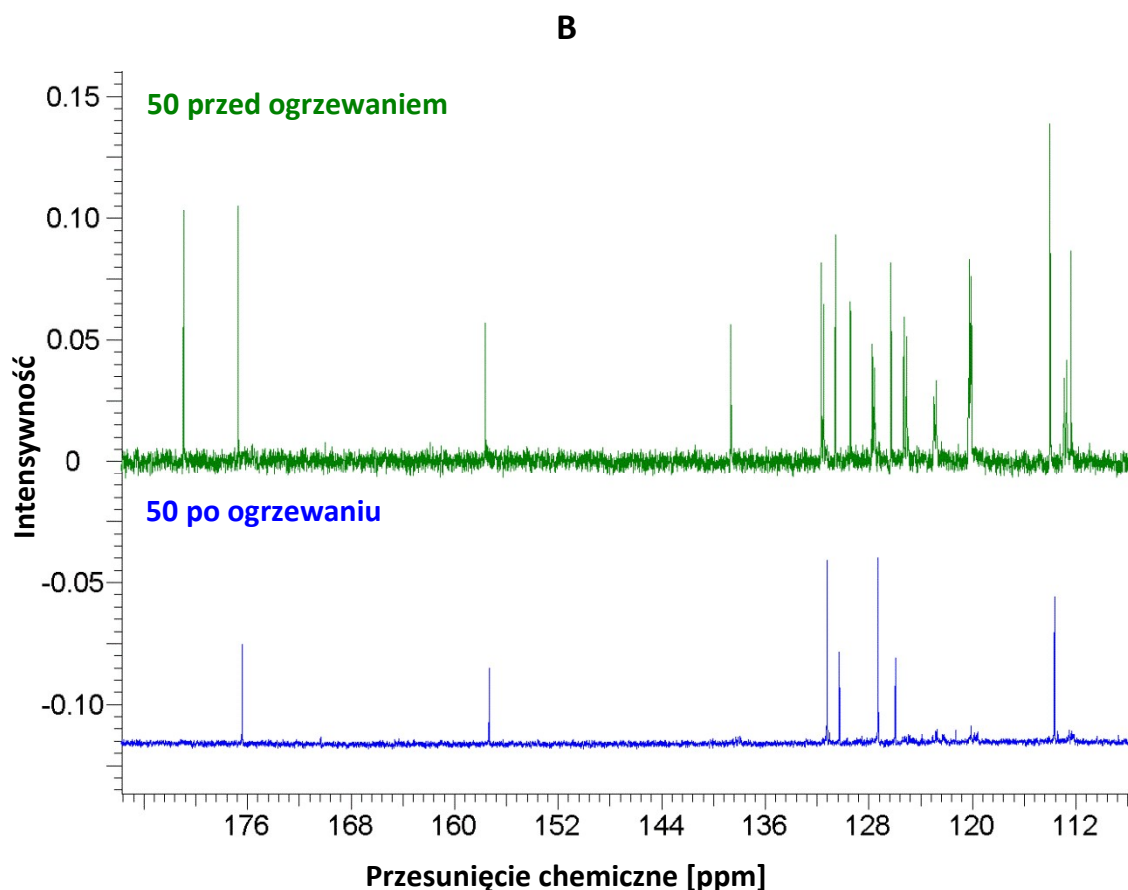
Analiza termogravimetryczna wykazała, że syntezowane DSILs są stabilne termicznie poniżej temperatury 131°C. W przypadku **39–43** rozkład ($T_{5\%}$) mieścił się w zakresie temperatur od 139 do 160°C. Wydłużenie łącznika do ośmiu atomów węgla w **44–48** spowodowało zmniejszenie stabilności termicznej do zakresu od 129°C (**46**) do 147°C (**48**). Dalsze wydłużenie łącznika w kationie dla DSILs **49–53** nie spowodowało znaczących różnic pod względem stabilności termicznej, przy czym rozkład zachodził w temperaturze 131°C dla **53** i 142°C dla **52**. Porównując wartości $T_{5\%}$ dla DSILs z tym kationem dodecylometylo-1,12-bis(dodecyldimetyloamoniowym), ale różną konfiguracją anionów MCPA i TRP (**38**, **50** i **54**) zaobserwowano, że **50** z anionem MCPA i TRP charakteryzuje się niższą stabilnością termiczną od swoich analogów odpowiednio o 72°C i 18°C. Porównując wyniki dla **38** zawierającą w swojej strukturze dwa aniony MCPA i **54** z dwoma anionami TRP, można zaobserwować, że **38** uległa rozkładowi termicznemu w temperaturze 206°C, a **54** w 152°C, co wskazuje na to, że aniony MCPA determinują wyższą stabilność termiczną kationu bis-amoniowego.

5.2.3.3. Stabilność chemiczna

Stabilność chemiczną syntezowanych DSILs oceniono na przykładzie roztworu wodnego **50**, który podgrzewano w temperaturze 80°C, po czym odparowano wodę, wysuszono uzyskany produkt i wykonano analizę widm NMR DSIL przed i po ogrzewaniu. Na widmie ^1H NMR **50** po podgrzaniu zaobserwowano zmniejszenie się integracji i natężenia sygnału o 20–80% oraz przesunięcie sygnałów rezonansowych o około 1,5 ppm. Natomiast analiza widm ^{13}C NMR **50** po podgrzaniu wykazała zanik sygnałów pochodzących od atomów

węgla w pierścieniu indolowym (σ [ppm] = 138,68, 129,43, 125,30, 120,80, 120,10 i 112,39) oraz atomu węgla w grupie karboksylowej (σ = 180,94 ppm). Zaobserwowane różnice wyraźnie wskazują na zmianę struktury chemicznej **50** po podgrzaniu. Porównanie widm NMR DSIL **50** i produktów jego degradacji pokazano na rysunkach 28A i 28B.

A



Rysunek 28 Porównanie widm ^1H NMR (A) i ^{13}C NMR (B) dla 50 przed i po ogrzewaniu

Na podstawie analizy wyników można wnioskować, że konwersja L-tryptofanu do jonu zmniejszyła jego stabilność chemiczną.

5.2.3.4. Rozpuszczalność

Dla wszystkich syntezowanych DSILs wykonano test rozpuszczalności w dziesięciu najpopularniejszych rozpuszczalnikach organicznych, które uszeregowano w porządku malejących wartości indeksu polarności według skali Snyder'a. Wyniki testu przedstawiono w tabeli 15. Testowane DSILs **39–53** były nierozpuszczalne w słabo polarnych i apolarnych rozpuszczalnikach, takich jak octan etylu, toluen czy heksan. Wyjątkiem był chloroform, w którym rozpuszczalne były wszystkie DSILs pomimo jego niskiej polarności i aprotonowości, co może wynikać z jego zdolności donorowych do tworzenia wiązań wodorowych z badanymi związkami.¹²⁸ Uniwersalnym rozpuszczalnikiem dla **39–53** były rozpuszczalniki o dużej polarności. Wyjątkiem był dimetylosulfotlenek, w którym rozpuszczalność malała wraz z wydłużeniem podstawnika alkilowego w kationie bis-amoniowym.

Tabela 15. Rozpuszczalność DSILs 39-54 w temperaturze 25°C

DSIL	woda	metanol	DMSO	acetonitryl	aceton	2-propanol	octan etylu	chloroform	toluen	heksan
	9,0 ^a	6,6	6,5	6,2	5,4	4,3	4,3	4,1	2,3	0,0
39	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
40	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
41	+	+	+/-	-	+/-	+/-	-	+	-	-
42	+	+	+/-	-	+/-	+/-	-	+	-	-
43	+	+	-	-	+/-	+/-	-	+	-	-
44	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
45	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
46	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
47	+	+	+/-	-	+	+	-	+	-	-
48	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-
49	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
50	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
51	+	+	+/-	-	+	+	-	+	-	-
52	+	+	+/-	-	+	+	-	+	-	-
53	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-
54	-	+	+	-	+	+	-	+	-	-

^a – wskaźnik polarności Snyder’a, “+” – bardzo dobra rozpuszczalność, “+/-” – dobra rozpuszczalność, “-” – brak rozpuszczalności

Porównując uzyskane wyniki z DSILs **23-38** można wnioskować, że wprowadzenie anionu L-tryptofanianowego zwiększyło rozpuszczalność wszystkich DSILs w badanych rozpuszczalnikach. Rozpuszczalność donorów anionów: L-tryptofanu i MCPA w wodzie jest ograniczona i wynosi odpowiednio 11 i 725 mg·dm⁻³.^{130,141} Konwersja i połączenie L-tryptofanu i MCPA w postać jonową spowodowały ponad 100-krotną poprawę ich rozpuszczalności w wodzie. W przypadku DSILs zawierających dwa aniony o takiej samej budowie chemicznej (**38** i **54**) zaobserwowano zmniejszenie ich rozpuszczalności w wodzie w porównaniu z ich prekursorem - dibromkiem **19**, co związane jest z większym udziałem molowym anionu, który miał ograniczoną rozpuszczalność w wodzie.

5.2.3.5. Aktywność powierzchniowa

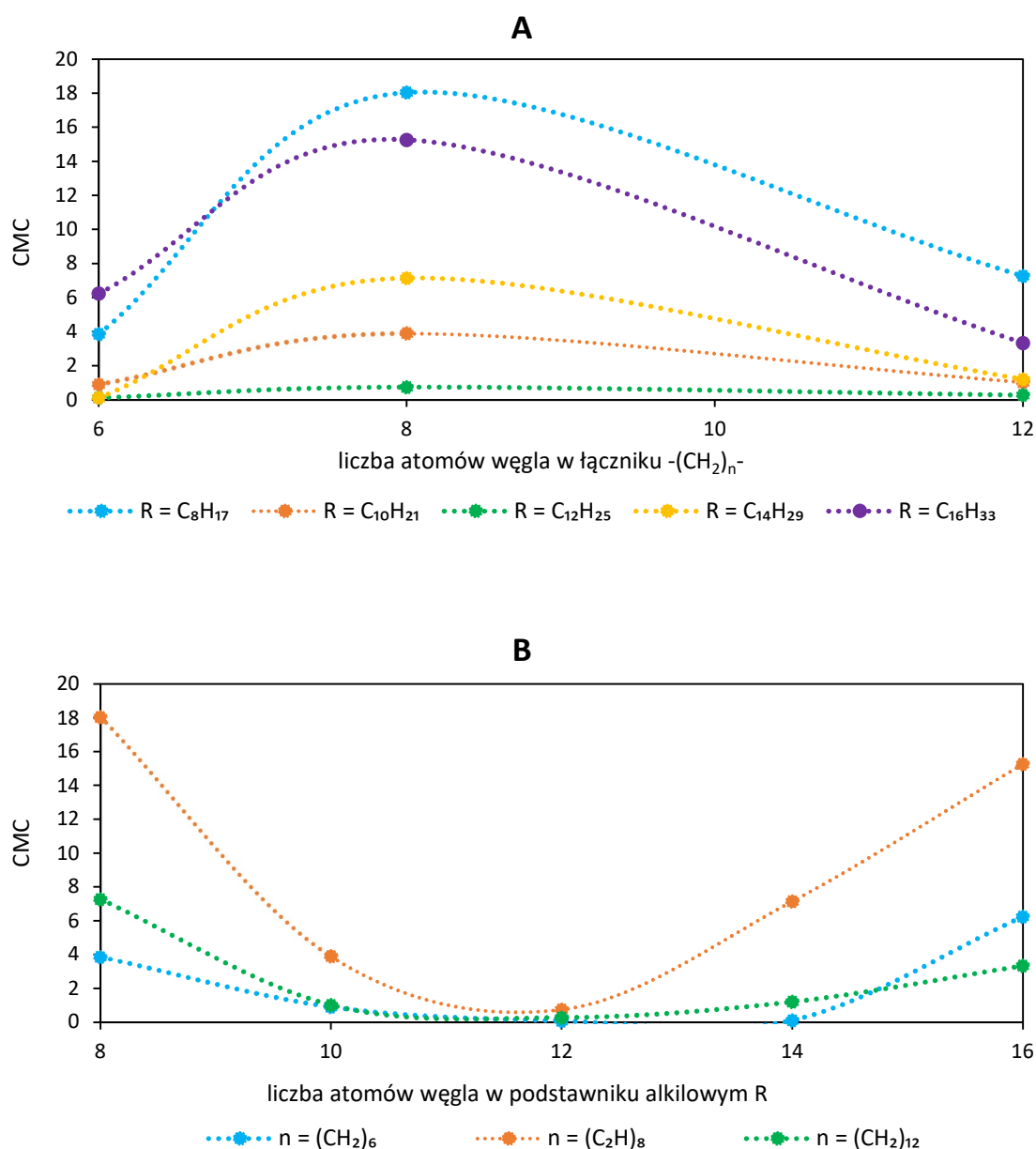
Aktywność powierzchniową określono dla wodnych roztworów DSILs **39–53** w zakresie stężeń $5 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ mol·dm⁻³ w temperaturze 25°C. Oceniono następujące parametry aktywności powierzchniowej: krytyczne stężenie micelizacji (CMC), napięcie powierzchniowe w punkcie CMC (γ_{CMC}), efektywność adsorpcji powierzchniowej na granicy faz powietrze-woda (ρC_{20}) oraz kąt zwilżania (CA). Wyniki przedstawiono w tabeli 16, natomiast uzyskane izotermy załączono w aneksie (rysunek R4-R6).

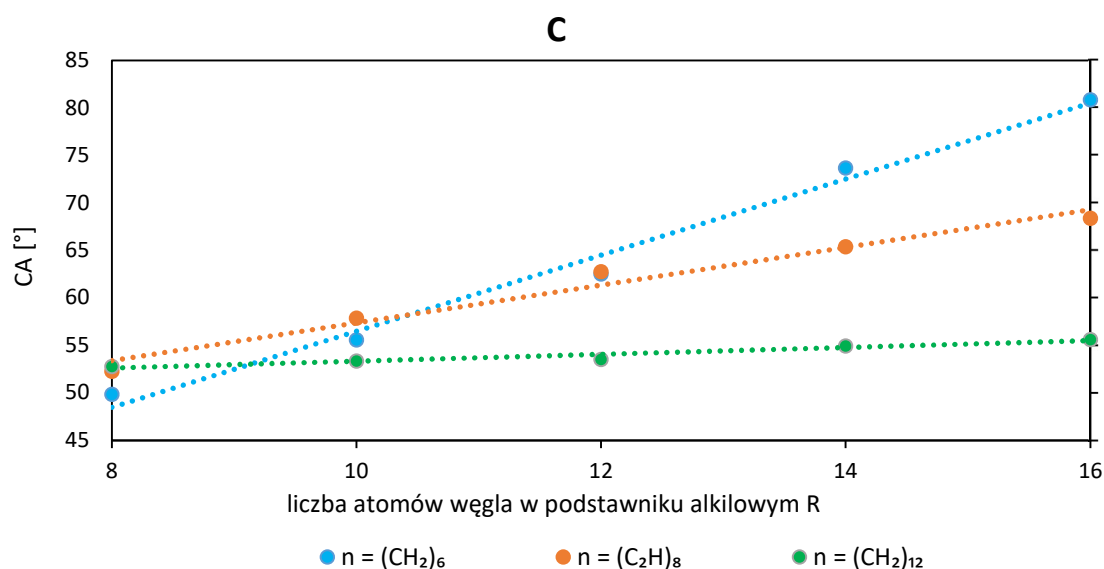
Tabela 16. Aktywność powierzchniowa i kąt zwilżania wodnych roztworów DSILs **39-53** w temperaturze 25°C

DSIL	CMC [mmol·L ⁻¹]	γ_{CMC} [mN·m ⁻¹]	ρC_{20}	CA [°]
39	3,87	36,49	3,21	50
40	0,91	36,58	3,85	56
41	0,08	38,44	4,36	63
42	0,12	34,87	4,51	74
43	6,25	42,39	3,23	81
44	18,04	32,57	3,31	52
45	3,88	36,94	3,63	58
46	0,75	36,85	3,95	63
47	7,15	35,63	3,84	65
48	15,27	32,51	2,99	68
49	7,27	36,44	3,49	53
50	1,02	36,35	5,04	53
51	0,28	36,21	4,76	54
52	1,21	34,34	6,04	55
53	3,34	34,52	3,15	56

Wyznaczone napięcie powierzchniowe dla **39-53** w punkcie CMC wahało się od 33 do 43 mN·m⁻¹, natomiast wartość CMC wahała się od 18 do 0,9 mmol·dm⁻³. Najniższe CMC wystąpiło dla **41**, **46** i **51** z podstawnikami dodecylowymi. Analizując wyniki dla całego szeregu homologicznego zaobserwowano, że CMC wzrastał wraz z wydłużeniem łącznika w kationie bis-amoniowym od heksyloвого do oktylowego, a następnie ulegał zmniejszeniu się, co przedstawiono graficznie na rysunku 29A. Analizując wpływ podstawników alkilowych zauważono, że parametr CMC malał wraz z wydłużeniem od podstawnika oktylowego do dodecylowego, a następnie wzrastał od podstawnika dodecylowego do heksadecylowego (rysunek 29B).

W przypadku CA odnotowano liniowy wzrost wraz z wydłużeniem podstawnika alkilowego w kationie bis-amoniowym (rysunek 29C), co może wynikać z oddziaływań hydrofobowych między długimi łańcuchami węglowymi.^{142,143} Wydłużenie podstawnika alkilowego powodowało wzrost kąta zwilżania z 50 do 81° dla **39-43**, od 52 do 68° dla **44-48** i od 52 do 56° dla **49-53**. DSILs z łącznikiem dodecylovym (**49-53**) charakteryzowały się największą zwilżalnością powierzchni hydrofobowej. W przypadku analizy budowy łącznika w kationie, zaobserwowano, że zwilżalność DSILs rosta wraz z ich wydłużeniem.





Rysunek 29. Wpływ budowy kationów bis-amoniowych na parametr CMC i kąt zwilżania

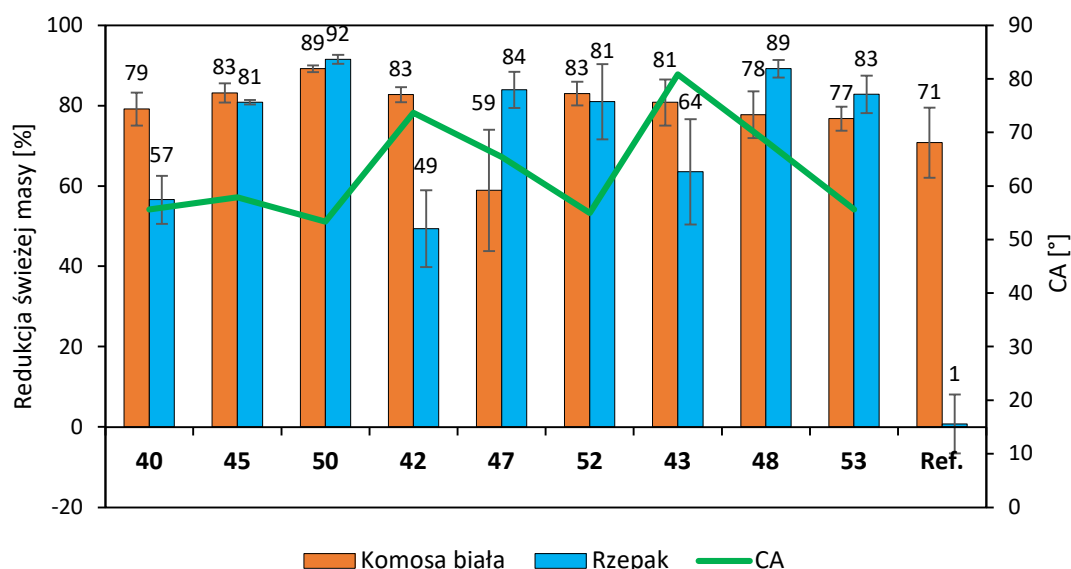
Na podstawie uzyskanych wyników i dokonanej analizy, można wnioskować, że uzyskane DSILs są związkami aktywnymi powierzchniowo, co korzystnie wpływa na właściwości aplikacyjne – absorpcję substancji aktywnych przez hydrofobową powierzchnię liści.

5.2.3.6. Aktywność chwastobójcza

Aktywność chwastobójczą otrzymanych DSILs określono na podstawie badań szklarniowych z wykorzystaniem powszechnie występujących chwastów z Polsce: komosy białej (*Chenopodium album* L.) i samosiewów rzepaku (*Brassica napus* L.). Wyniki badań dla DSILs **40**, **42**, **43**, **45**, **47**, **48**, **50**, **52** i **53** przedstawiono na rysunku 30 oraz w aneksie (tabela T15). Test szklarniowy potwierdził, że większość zsyntezowanych DSILs wykazuje wyższą skuteczność chwastobójczą niż komercyjny herbicyd zawierający MCPA w postaci soli potasowej i sodowej. Obserwowane objawy uszkodzenia roślin opryskiwanych testowanymi DSILs były typowe dla herbicydów z grupy pochodnych fenoksykwasów, tj. zaobserwowano deformację liści i pędów, chlorozę i nekrozę w końcowej fazie,¹⁴⁴ co przedstawiono na rysunku 31. Największą różnicę odnotowano dla rzepaku, wobec którego DSILs okazały się skuteczniejsze od herbicydów handlowych o ponad 49%. Zastosowanie dwóch różnych anionów w syntezie DSILs było czynnikiem, który przyczynił się do wysokiej aktywności biologicznej, ponieważ zarówno anion MCPA, jak i anion TRP hamują wzrost komórek roślinnych w odpowiednich dawkach.^{90,145} Na podstawie przeprowadzonej analizy zauważono, że połączenie anionu pochodzenia naturalnego o działaniu pobudzającym wzrost i rozwój

roślin (TRP) z anionem syntetycznej auksyny (MCPA) oraz kationem amfifilowym pozwoliło na zwiększenie aktywności chwastobójczej. We wszystkich przypadkach aplikacja DSILs spowodowała nawet sześciokrotnie większą redukcję świeżej masy rzepaku w porównaniu z substancją referencyjną. W przypadku komosy białej skuteczność wszystkich DSILs była wyższa o 6–19% niż herbicydu handlowego. Wyjątkiem była **47**, której skuteczność była na poziomie 59%.

Aktywność biologiczna związków chemicznych jest w dużej mierze związana z aktywnością powierzchniową i kątem zwilżania.¹⁴³ Wpływ kąta zwilżania syntezowanych DSILs na redukcję świeżej masy badanych roślin przedstawiono na rysunku 30. Zaobserwowano, że wraz ze zmniejszaniem się kąta zwilżania, aktywność chwastobójcza wzrastała wraz z wydłużeniem łącznika w kationie. Otrzymane DSILs wykazywały dobrą zwilżalność powierzchni hydrofobowej parafiny imitującej powierzchnię liścia oraz wysoką aktywność chwastobójczą wobec testowanych chwastów. Dodatkową zaletą otrzymanych DSILs jest ich zastosowanie w mniejszych dawkach niż środki komercyjne przy zachowaniu wysokiej wydajności.



Rysunek 30. Wpływ kątów zwilżania testowanych wodnych roztworów DSILs **40–53** na aktywność chwastobójczą



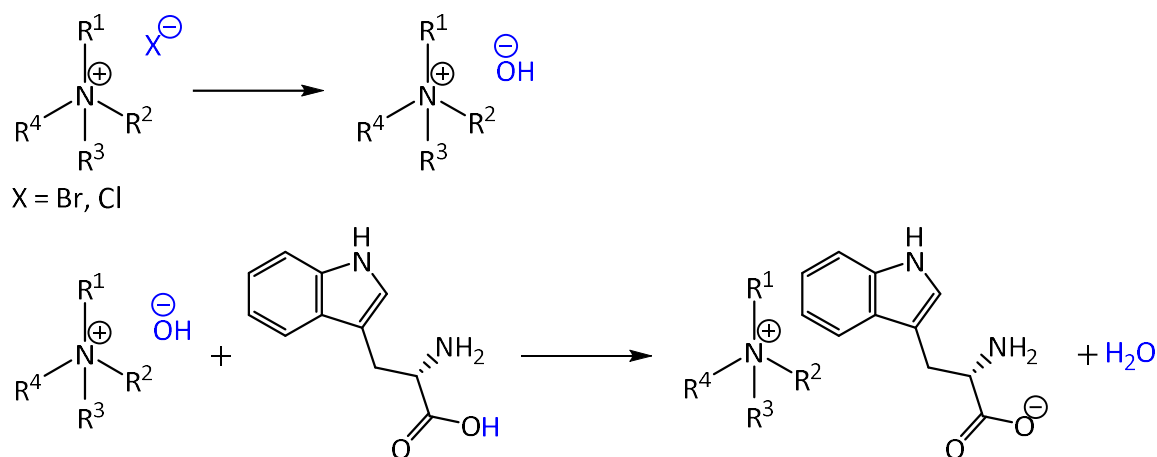
Rysunek 31. Wpływ testowanych DSHILs na kondycję komosy białej

Modyfikacja L-tryptofanu i MCPA oraz ich połączenie z kationem o charakterze amfifilowym pozwoliły uzyskać nowe skuteczne herbicydowe podwójne ciecze jonowe - DSHILs.

5.3. AMINOKWASOWE CIECZE JONOWE Z ANIONEM L-TRYPTOFANIANOWYM

5.3.1. Synteza

Sole z anionem L-tryptofanianowym otrzymano w wyniku reakcji dwuetapowej (rysunek 32). W pierwszym etapie przeprowadzono reakcję wymiany anionu halogenkowego soli tetraalkiloamonowej na anion wodorotlenkowy. Proces przeprowadzono w bezwodnym metanolu z użyciem alkalicznej żywicy jonowymiennej w temperaturze 25°C. W drugim etapie w reaktorze Easy-Max™ przeprowadzono reakcję kwas-zasada pomiędzy wodorotlenkami tetraalkiloamonowymi a L-tryptofanem w stosunku stechiometrycznym 1:1. Reaktor wykorzystano do optymalizacji czasu i temperatury reakcji, co było wysoce istotnie ze względu na wrażliwość otrzymanych związków na wysokie temperatury, ekspozycję na światło i kontakt z powietrzem. Optymalne warunki przeprowadzonych reakcji to czas 30-40 minut i temperatura 25°C. Podczas prowadzenia reakcji ważne było również szybkie odparowanie rozpuszczalnika i wyeliminowanie kontaktu produktów z tlenem, ponieważ mogą one ulegać reakcji utlenienia. Wydajności przeprowadzonych syntez wahały się od 95 do 99%. Metodę przeprowadzonych syntez determinowała charakterystyka L-tryptofanu, który jest rozpuszczalny tylko w metanolu lub wodzie w środowisku kwaśnym i zasadowym.



Rysunek 32. Schemat ogólny otrzymywania ILs z anionem L-tryptofanianowym

Głównymi źródłami kationów w syntezie były dostępne w handlu czwartorzędowe halogenki amoniowe. Pierwszą grupą prekursorów były chlorki lub bromki zawierające kation amoniowy podstawiony czterema grupami *N*-alkilowymi o tej samej długości: tetrametyloamoniowa (**55**), tetraetyloamoniowa (**56**), tetrapropiloamoniowa (**57**), tetrabutylamoniowa (**58**), tetrapentylamoniowa (**59**), tetraheksylamoniowa (**60**), tetraheptylamoniowa (**61**) i tetraoktylamoniowa (**62**). Druga grupa obejmowała prekursorzy zawierające kation z grupami benzyłowymi, hydroksyetyłowymi lub długołańcuchowymi podstawnikami alkilowymi (np. benzylodimetylo(2-hydroksyetylo)amoniowy, benzylodimetyloheksadecylamoniowy, didecyldimetyloamoniowy lub dokozylotrimetyloamoniowy).

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano 18 produktów, które przedstawiono w tabeli 17. Otrzymane L-tryptofaniany są związkami nieopisanymi dotąd w literaturze, z wyjątkiem **56**, **58**, **63**.^{146–148} Związki o łańcuchach alkilowych zawierających 1-4, 7, 14 lub 18-22 atomów węgla w kationach (**55-58**, **61**, **69**, **71** i **72**) lub z grupami benzyłowymi (**64**) były ciałami stałymi w 25°C. Dziewięć pozostałych otrzymanych ILs (**59**, **60**, **62**, **63**, **65-68** i **70**) miały postać wosków. Większość otrzymanych związków charakteryzowała się temperaturą topnienia niższą od 100°C, co umożliwia zaklasyfikowanie ich do grupy aminokwasowych cieczy jonowych (ang. *amino acid ionic liquids*, AAILs). Wyjątkiem był L-tryptofanian **55**, **58** i **72**, które były ciałami stałymi o temperaturach topnienia odpowiednio 133-137 °C, 126-128 °C i 123-125 °C. Związki te należą do grupy QAS. Syntezowane produkty w kontakcie z powietrzem ciemnieją aż do uzyskania brązowej barwy, co wskazuje na niską stabilność chemiczną, która związana jest z dużą podatnością

tryptofanu na degradację oksydacyjną i ekspozycję na światło.¹⁴⁹ Rozpuszczenie związków w wodzie spowalnia ten proces nawet o kilka tygodni, jednak najlepszą opracowaną eksperymentalnie metodą zapobiegania rozkładowi otrzymanych L-tryptofanów tetraalkiloamoniowych było przechowywanie ich w eksykatorze próżniowym wykonanego z bursztynowego poliwęglanu o właściwościach blokujących promieniowanie UV nad czynnikiem suszącym P₄O₁₀ w temperaturze 20°C.

Tabela 17. Syntezowane L-tryptofaniany

AAIL	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Wydajność [%]	T _g ^a [°C]	T _m ^b [°C]	T _{5%} ^c [°C]
55	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	99	-	133-137	211
56	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	97	33	84-87	206
57	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	98	41	81-83	191
58	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	97	22	126-128 ^d	184 ^e
59	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	96	10	-	190
60	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	99	1	-	186
61	C ₇ H ₁₅	C ₇ H ₁₅	C ₇ H ₁₅	C ₇ H ₁₅	98	32	81-83	179
62	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	96	9	-	192
63	C ₂ H ₄ OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	96	-10 ^f	-	190
64	CH ₂ Ph	CH ₃	CH ₃	CH ₃	95	37	54-56	169
65	CH ₂ Ph	C ₂ H ₄ OH	CH ₃	CH ₃	97	8	-	177
66	CH ₂ Ph	C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	CH ₃	98	13	-	165
67	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	CH ₃	99	4	-	176
68	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	97	-8	-	187
69	C ₁₄ H ₂₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	97	16	97-99	170
70	C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	95	10	-	178
71	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	98	35	89-91	185
72	C ₂₂ H ₄₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	97	-	123-125	146
TRP	-	-	-	-	-	-	286	227

^a – temperatura zeszklenia, ^b – temperatura topnienia, ^c – temperatura rozkładu 5% masy próbki, ^d temperatura topnienia podana w literaturze 129,6°C¹⁴⁷, ^e literaturowa temperatura rozkładu 5% masy próbki, 181,7°C¹⁴⁷, ^f literaturowa temperatura zeszklenia -12°C¹⁴⁹

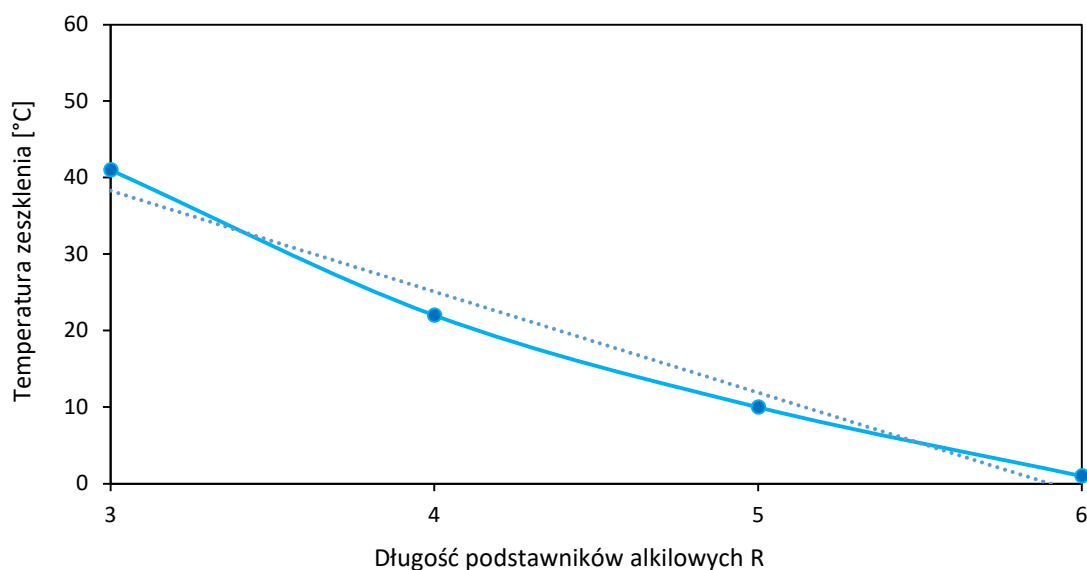
Struktury wszystkich zsyntezowanych związków potwierdzono za pomocą widm ¹H i ¹³C NMR. Na widmach ¹H NMR zaobserwowano przesunięcia chemiczne pochodzące zarówno od kationów tetraalkiloamoniowych jak i anionu L-tryptofanianowego (TRP). Charakterystyczne sygnały na widmie ¹H NMR dla anionu TRP odnotowano przy około 3,60 ppm (CH-NH₂), 7,00 ppm pochodzący od grupy CH w pierścieniu pirolowym oraz 3,01 i 3,02 ppm pochodzące od protonów w ugrupowaniu -CH₂-CHNH₂. Dla kationów

amoniowych charakterystyczne sygnały dla podstawników alkilowych znajdowały się w zakresie poniżej 3 ppm. W przypadku widm ^{13}C NMR przesunięcia chemiczne charakterystyczne dla anionu TRP znajdowały się przy 185 ppm pochodzące od grupy karboksylowej oraz w przedziale 139-113 ppm pochodzące od pierścienia benzyłowego i pirolowego. Przesunięcia około wartości 30 i 57 ppm odpowiadały atomom węgla w ugrupowaniu CH_2CHNH_2 . Sygnały charakterystyczne dla kationów amoniowych najczęściej znajdowały się w zakresie 32-15 ppm. Przykładowe widma syntezowanych soli przedstawiono w aneksie na rysunku R15-R16, z kolei opisy widm NMR wszystkich soli na stronach A37-A43.

5.3.2. Analiza termiczna

Wyniki analizy termogravimetrycznej i różnicowej kalorymetrii skaningowej uzyskane dla zsyntezowanych AAILs i QAS przedstawiono w tabeli 17.

Analiza wyników wykazała, że na temperaturę zeszklenia istotny wpływ ma struktura i symetria kationów amoniowych, co potwierdzają także doniesienia literaturowe.¹⁵⁰ Zależność tą odnotowano dla związków **55-72**. W przypadku L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych **57-60** zaobserwowano liniowy spadek temperatury zeszklenia wraz z wydłużeniem podstawników alkilowych, co przedstawiono graficznie na rysunku 33.



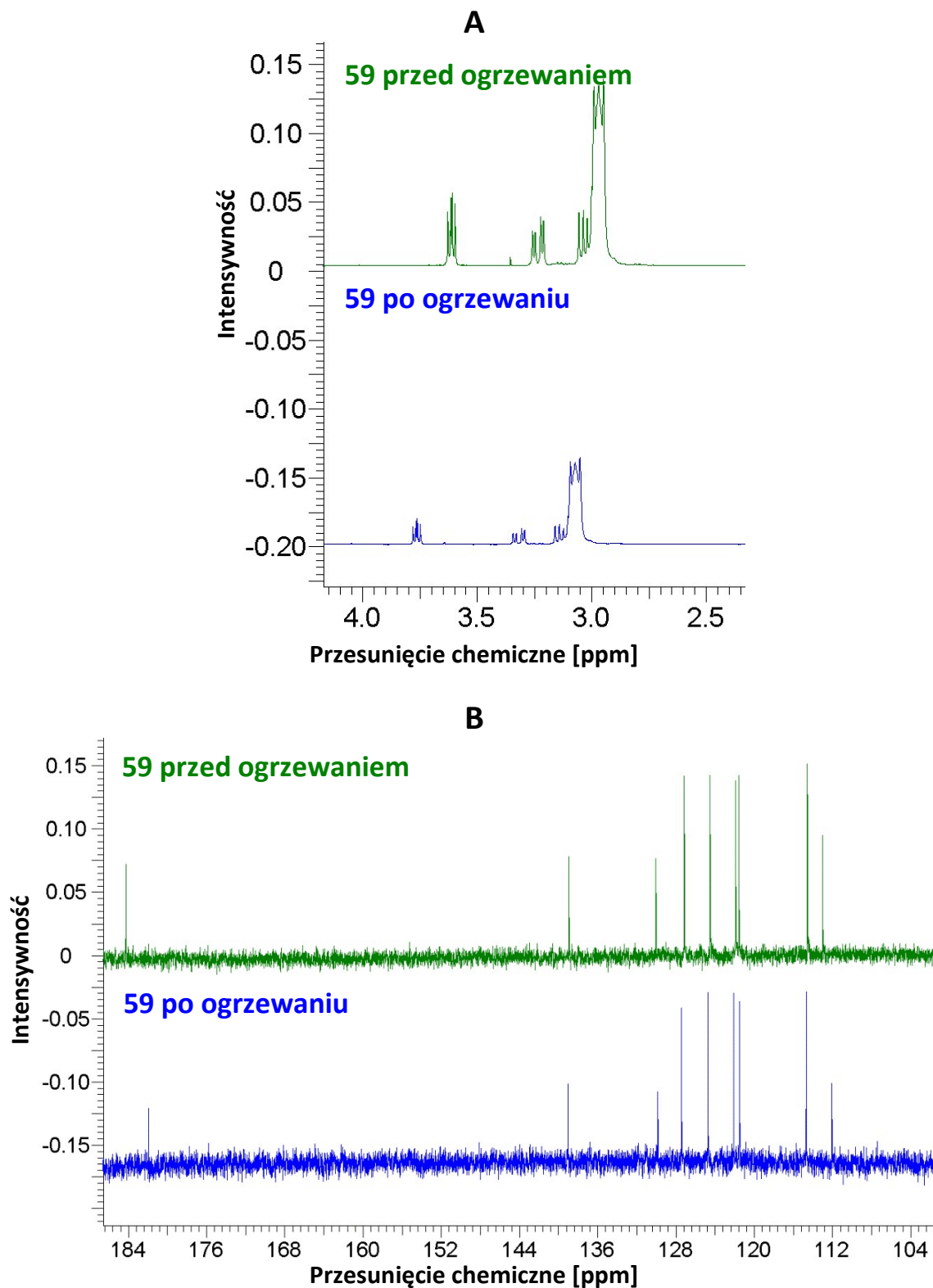
Rysunek 33. Zależność pomiędzy długością podstawników alkilowych w kationie tetraalkiloamoniowym L-tryptofanianów **57-60** a temperaturą zeszklenia

Porównując AAIL **64** i **65**, zaobserwowano, że wprowadzenie grupy hydroksylowej do kationu amoniowego spowodowało spadek temperatury zeszklenia o ponad 28°C. Dla produktów z ugrupowaniem benzylovym temperatura zeszklenia spadała wraz ze wzrostem hydrofilowości podstawników alkilowych w kationie amoniowym w następującej kolejności: metylowy (**64**) > heksadecylowy (**66**) > hydroksyetylowy (**63**). Jedynie L-tryptofaniany z kationami o najmniejszej (**55**) i największej (**72**) masie cząsteczkowej nie wykazywały temperatur zeszklenia. Wyniki analizy termogravimetrycznej wykazały, że badane AAILs i QAS były stabilne termicznie do 146°C. Związki symetryczne (**55-62**) były bardziej stabilne od asymetrycznych (**63-72**) o około 10°C. Zaobserwowano także wpływ wielkości kationu amoniowego na stabilność termiczną - im mniejsza masa cząsteczkowa produktu, tym wyższa stabilność termiczna związku, co znajduje potwierdzenie także w literaturze.¹⁴⁶ Najwyższą stabilność termiczną (211°C) wykazał QAS z kationem tetrametyloamoniowym (**55**), natomiast najniższą (146°C) AAIL **72** z najdłuższym podstawnikiem alkilowym (dokozylovym). Dla L-tryptofanianów **55-61** zaobserwowano tendencję spadkową wraz z wydłużaniem łańcuchów alkilowych w kationie tetraalkiloamoniowym. Wprowadzenie podstawnika benzylovego do kationu (**64-66**) spowodowało spadek stabilności termicznej o około 20°C w porównaniu z innymi AAILs i QAS. Przekształcenie L-tryptofanu w AAILs lub QAS spowodowało obniżenie temperatury topnienia o ponad 150°C i wzrost stabilności termicznej o 16-81°C.

5.3.3. Stabilność chemiczna

Badanie stabilności chemicznej wykonano dla L-tryptofanu oraz AAIL **59**. Związki poddano warunkom stresowym (temperatura 60°C, dostęp tlenu i światła), a następnie wykonano analizę porównawczą widm ¹H i ¹³C NMR. Porównanie widm L-tryptofanu poddanego warunkom stresowym oraz przechowywanego w zalecanych warunkach przez producenta wykazało, że jest on stabilny chemicznie, ponieważ nie zaobserwowano różnic pomiędzy analizowanymi widmami. W przypadku L-tryptofaniana **59** na widmach NMR zaobserwowano zmianę przesunięć chemicznych, co wskazuje na ograniczoną stabilność chemiczną tego związku. Na widmie ¹H NMR AAIL **59** poddanej warunkom stresowym, odnotowano spadek integracji i intensywności sygnałów o ponad 20% oraz przesunięcia sygnałów rezonansowych na widmach ¹H i ¹³C NMR odpowiednio o około

0,1 ppm i 1 ppm. Zaobserwowane różnice wyraźnie wskazują na zmianę budowy chemicznej **59**. Porównanie widm ^1H NMR AAIL **59** i produktów degradacji przedstawiono na rysunku 34A i 34B.



Rysunek 34. Porównanie widm ^1H NMR (A) i ^{13}C NMR (B) AAIL **59** przed i po ogrzewaniu

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że konwersja L-tryptofanu do postaci jonowej zmniejszyła jego stabilność chemiczną.

5.3.4. Rozpuszczalność

Test rozpuszczalności przeprowadzono w dziesięciu popularnych rozpuszczalnikach organicznych, które uporządkowano wraz z malejącym wskaźnikiem polarności według skali Snyder'a. Wyniki przedstawiono w tabeli 18. Analiza wyników potwierdziła wpływ budowy chemicznej kationów amoniowych na rozpuszczalność otrzymanych AAILs i QAS. Wszystkie otrzymane związki były rozpuszczalne w wodzie, metanolu, DMSO i acetonie. Wyjątek stanowił L-tryptofanian tetrametyloamoniowy (**55**), który jako jedyny związek nie wykazywał powinowactwa do DMSO. W przypadku produktów **55-62** z symetrycznymi podstawnikami alkilowymi w kationie odnotowano, że wydłużenie podstawników alkilowych zmniejsza maksymalną rozpuszczalność w wodzie. Dla L-tryptofanianów z podstawnikami benzyłowymi (**64-66**) zaobserwowano spadek rozpuszczalności w wodzie po wprowadzeniu do kationu amoniowego podstawnika hydroksyetylowego lub heksadecylowego. L-Tryptofanian didecyldimetyloamoniowy (**67**) wykazuje rozpuszczalność w największej ilości testowanych rozpuszczalników spośród związków z co najmniej dwoma długimi podstawnikami alkilowymi w kationie (**67-72**). Niektóre z otrzymanych związków (**58, 59 i 68-72**) były gorzej rozpuszczalne w 2-propanolu lub acetonie niż inne (**55-57 i 60-67**), co prawdopodobnie wynika z interakcji między rozpuszczalnikiem a podstawnikami alkilowymi.¹⁵¹ Wszystkie związki nie wykazywały powinowactwa do octanu etylu i heksanu. Analizując rozpuszczalność dla **55-72** w chloroformie, odnotowano, że są w nim rozpuszczalne tylko związki z najdłuższymi podstawnikami alkilowymi (**67-72**). Zjawisko to może być związane z hydrofobowością produktów, która zmniejsza się wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego w kationie amoniowym, co opisano także w literaturze.¹⁵²

Tabela 18. Rozpuszczalność L-tryptofanów 55-72 i TRP

AAIL	woda	metanol	DMSO	acetonitryl	aceton	2-propanol	octan etylu	chloroform	toluen	heksan
	9,0 ^a	6,6	6,5	6,2	5,4	4,3	4,3	4,1	2,3	0,0
55	+	+	-	-	+	±	-	-	-	-
56	+	+	±	-	+	±	-	-	-	-
57	+	+	±	-	+	±	-	-	-	-
58	+	+	+	±	+	+	-	-	-	-
59	+	+	+	±	+	+	-	-	-	-
60	+	+	±	-	+	±	-	-	-	-
61	+	+	±	-	+	±	-	-	-	-
62	+	+	±	-	+	±	-	-	-	-
63	+	+	±	-	+	±	-	-	-	-
64	+	+	±	-	+	±	-	-	-	-
65	+	+	±	-	+	±	-	-	-	-
66	+	+	±	-	+	±	-	-	-	-
67	+	+	±	-	±	±	-	±	±	-
68	+	+	±	-	+	+	-	+	-	-
69	+	+	±	-	+	+	-	+	-	-
70	+	+	±	-	+	+	-	+	-	-
71	+	+	±	-	+	+	-	+	-	-
72	+	+	±	-	+	+	-	+	-	-
TRP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a – wskaźnik polarności Snyder'a, "+" – bardzo dobra rozpuszczalność, "+/-" – dobra rozpuszczalność, "-" – brak rozpuszczalności

Wprowadzenie kationu tetraalkiloamoniumowego do struktury L-tryptofanu spowodowało wzrost jego rozpuszczalności w wodzie, metanolu, acetonie i 2-propanolu. Według literatury tylko bardzo małe ilości L-tryptofanu rozpuszczają się w wodzie (11 g·dm⁻³), gorącym alkoholu, rozcieńczonym kwasie i roztworach wodorotlenków.¹⁴¹

5.3.5. Aktywność powierzchniowa

Dla syntezowanych związków **66-72** wyznaczono parametry opisujące aktywność powierzchniową: krytyczne stężenie micelizacji (CMC), napięcie powierzchniowe w punkcie CMC (γ_{CMC}), kąt zwilżania (CA) oraz efektywność adsorpcji powierzchniowej na granicy faz powietrze-woda (pC_{20}), co przedstawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Parametry aktywności powierzchniowej i kąty zwilżania ILs **66-72**.

AAIL	CMC [mmol·dm ⁻³]	γ_{CMC} [mN·m ⁻¹]	pC₂₀	CA [°]
66	0,10	37,2	4,57	66
67	0,36	27,4	4,37	43
68	1,07	37,7	3,37	70
69	0,84	37,8	3,52	73
70	0,40	41,6	3,93	74
71	0,29	40,5	4,08	76
72	0,07	44,5	4,34	92

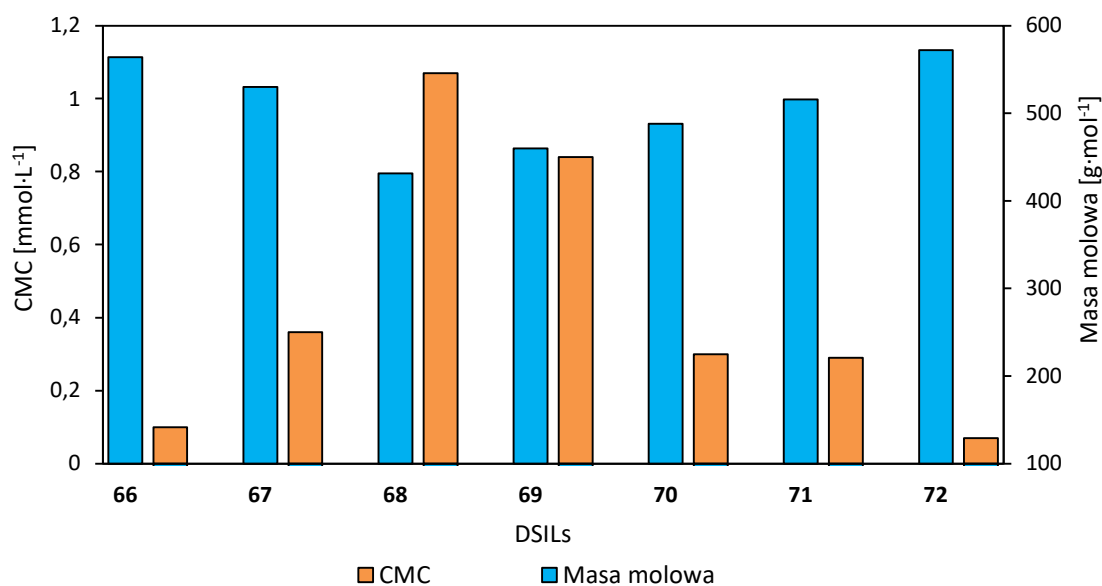
Analiza właściwości powierzchniowo czynnych wykazała liczne zależności wynikające ze struktury otrzymanych AAILs i QAS. Wszystkie analizowane związki obniżały napięcie powierzchniowe wody, ale tylko L-tryptofaniany **66-72** tworzyły micelle w środowisku wodnym, dzięki czemu możliwe było wyznaczenie dla nich CMC. Uzyskane izotermy przedstawiono w aneksie na rysunku R7. Z tego względu dla pozostałych AAILs i QAS **55-65** wyznaczono napięcie powierzchniowe i kąty zwilżania przy maksymalnym stężeniu w wodzie, co przedstawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Napięcie powierzchniowe i kąty zwilżania AAILs **55-72**

AAIL	Maksymalna rozpuszczalność w wodzie [g·dm ⁻³]	γ [mN·m ⁻¹]	CA [°]
55	500,0	40,47	86 ± 2
56	500,0	40,81	80 ± 1
57	500,0	51,73	71 ± 2
58	45,5	36,73	72 ± 3
59	31,3	39,58	66 ± 2
60	0,1	59,75	83 ± 1
61	0,3	39,49	65 ± 2
62	0,1	42,33	94 ± 3
63	1923,1	54,36	95 ± 1
64	1375,0	39,67	78 ± 2
65	1000,0	38,03	82 ± 2
66	250,0	36,71	66 ± 3
67	1000,0	27,47	43 ± 3
68	555,6	36,96	70 ± 1
69	555,6	38,02	73 ± 1
70	416,7	40,3	74 ± 2
71	555,6	39,75	76 ± 2
72	555,6	42,99	92 ± 3

Dla L-tryptofanianów **55-62** zaobserwowano, że wraz z wydłużeniem podstawników alkilowych w kationie, rozpuszczalność produktów w wodzie zmniejszyła się, ale zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego nie uległa zmianie. Związki **55-62** zmniejszały napięcie powierzchniowe wody do około $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Wyjątkiem były AAILs **57** i **60**, które zmniejszały napięcie powierzchniowe odpowiednio do $57,73$ i $59,75 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Aktywność powierzchniowa i kąt zwilżania zależały również od wielkości hydrofilowych i hydrofobowych części produktów, co zaobserwowano analizując wyniki otrzymane dla AAILs **64-66**. Wprowadzenie do struktury L-tryptofianu benzylotrimetyloamoniowego (**64**) grupy hydrofilowej (CH_2OH) (**65**) spowodowało zmniejszenie napięcia powierzchniowego o $1,64 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ i zwiększenie kąta zwilżania o 4° , z kolei wprowadzenie podstawnika hydrofobowego ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}$) w **66** spowodowało zmniejszenie napięcia powierzchniowego o $3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ i kąta zwilżania o 12° . Dla wodnych roztworów L-tryptofanianów **66-72** wykonano pełną analizę aktywności powierzchniowej w zakresie stężeń $5\cdot 10^{-3}$ - $2\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Analiza wyników potwierdziła, że na badane parametry aktywności powierzchniowej ma wpływ budowa związku.¹⁵³ Wpływ budowy kationu amoniowego można zaobserwować porównując wyniki dla AAIL **66** i **67**. Obecność dwóch podstawników decylowych w **67** powoduje zwiększenie CMC w porównaniu do AAIL **66**, która miała tylko jeden długi łańcuch alkilowy w kationie. Istotną rolę odgrywa także długość podstawnika alkilowego, którego wydłużenie powodowało obniżenie CMC. Przykładowo wpływ długości łańcucha dla **68-72** można zapisać: **68** < **69** < **70** < **71** < **72**, a krytyczne stężenia miceli wynosiły $1,07 > 0,84 > 0,40 > 0,29 > 0,07 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Analogiczna zależność jest opisana w literaturze dla herbicydowych cieczy jonowych (HILs).^{154,155} Można także zaobserwować, że CMC zmniejszało się wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej uzyskanych L-tryptofanianów. Wyniki potwierdziły, że masa cząsteczkowa ma istotny wpływ na aktywność powierzchniową, co opisano również w literaturze.¹⁵³

Dalsze rozpatrywanie uzyskanych wyników wykazało, że napięcie powierzchniowe wody obniżyło się w wodnych roztworach L-tryptofanianów **66-72** do zakresu od $27,4$ do $44,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (rysunek 35).

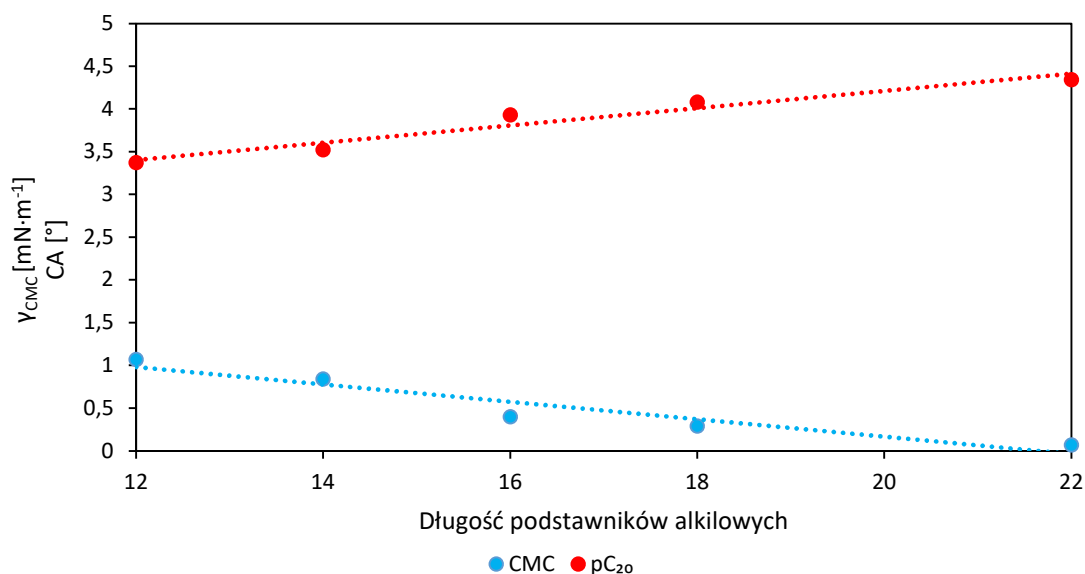


Rysunek 35. Korelacja pomiędzy masą molową i CMC L-tryptofanianów **66-72**

Wydłużenie łańcucha alkilowego w kationie amoniowym powodowało zmianę oddziaływania międzycząsteczkowego, co powodowało zwiększanie napięcia powierzchniowego: **68** (37,7) < **69** (37,8) < **70** (41,6) < **71** (40,4) < **72** (44,5). Ponadto dla AAIL **67** uzyskano najniższą wartość γ_{CMC} wynoszącą 27,4 mN·m⁻¹.¹³⁷ Podsumowując, wprowadzenie dodatkowego długiego podstawnika alkilowego do kationu didecyldimetyloamoniowego zwiększyło zdolność analizowanych związków do tworzenia agregatów w wodzie.

Wyznaczenie CA umożliwia określenie zwilżalności powierzchni hydrofobowej parafiny przez otrzymane AAILs i QAS. Badane produkty można zaklasyfikować do grupy związków częściowo zwilżających silnie hydrofobowe powierzchnie parafinowe, ponieważ kąty zwilżania zawierały się w przedziale od 43 do 95°. ¹³⁶ Wyniki wskazują, że zsyntezowane L-tryptofaniany pomimo podobnej struktury wykazują różne właściwości zwilżające. AAIL **67**, która zawiera dwa długie podstawniki alkilowe zamiast jednego, charakteryzowała się najmniejszym kątem zwilżania, natomiast L-tryptofanian **72** wykazuje najbardziej hydrofobowe właściwości (największe wartości kąta zwilżania). Stwierdzono, że wydłużanie podstawników alkilowych, powoduje zmniejszanie zdolności zwilżania powierzchni parafiny, a tym samym powoduje zwiększanie się hydrofobowości związków. Wydajność adsorpcji na granicy faz powietrze-woda, określana za pomocą parametru pC_{20} , wzrastała liniowo, a CMC malało liniowo wraz ze wzrostem liczby atomów węgla

w łańcuchu alkilowym. Zależność między parametrem pC_{20} , CMC i długością podstawnika alkilowego przedstawiono na rysunku 36, która jest zgodna z regułą Stauffa-Klevensa.¹⁵⁶

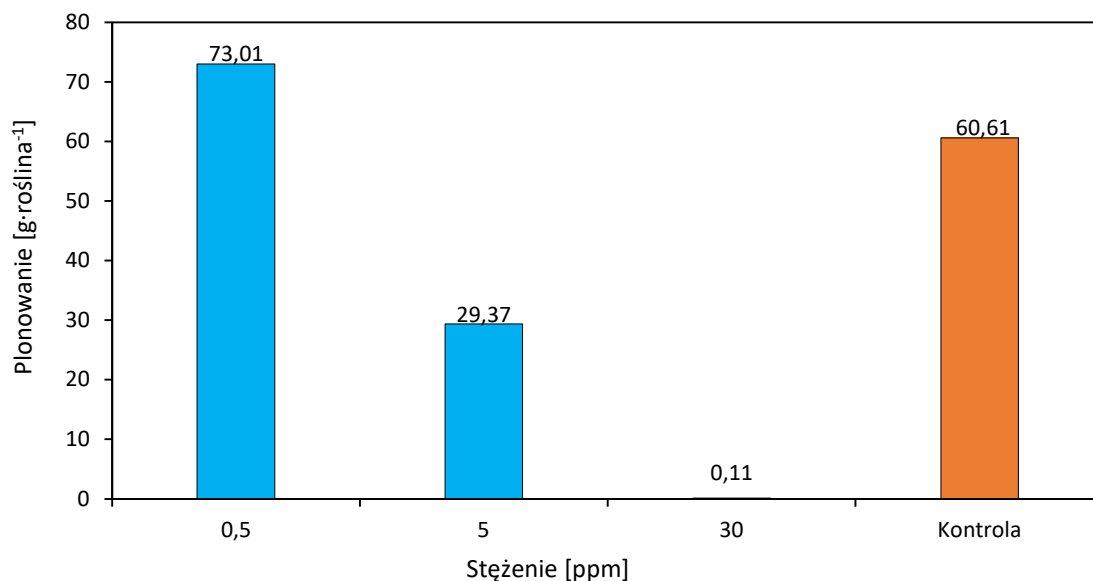


Rysunek 36. Wpływ długości łańcucha alkilowego w kationie związków **68-72** na CMC i pC_{20}

Ponadto, dzięki zwiększeniu długości łańcucha węglowego w kationie amoniowym, wartość pC_{20} wzrosło z 3,37 do 4,34. Zachowanie związków od **68** do **72** w środowisku wodnym jest typowe dla kationowych środków powierzchniowo czynnych, co umożliwia stosowanie ich jako adjuwantów.

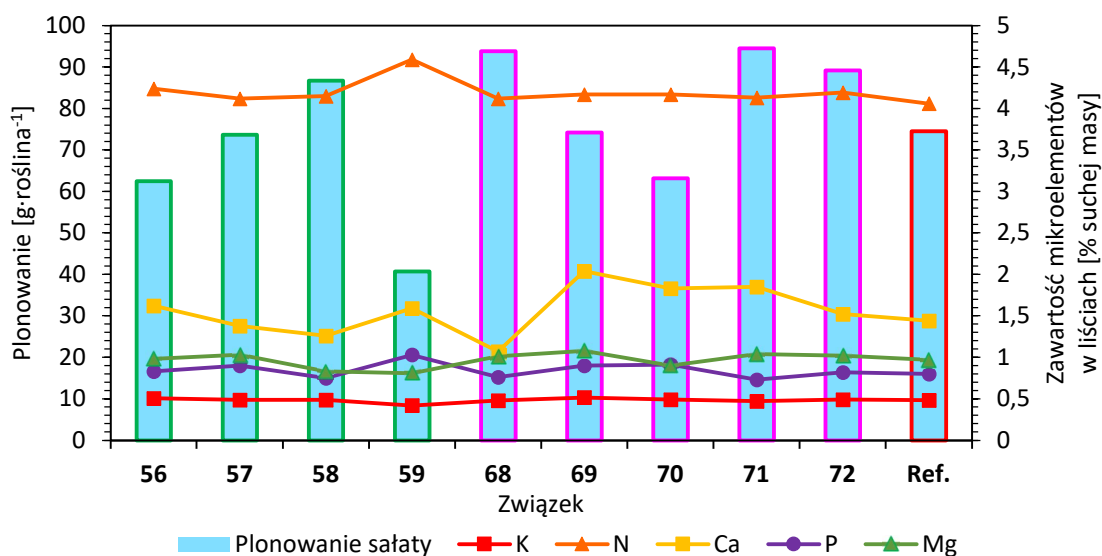
5.3.6. Aktywność biologiczna

Aktywność biologiczną otrzymanych AAILs i QAS określono wykonując testy biologiczne na sałacie gatunku *Lactuca sativa* L. uprawianej w podłożu hydroponicznym, zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 4.3.13. W pierwszym etapie określono optymalne stężenie zastosowanej substancji czynnej, co było bardzo ważne, ponieważ auksyny i ich prekursor (L-tryptofan) w niskich stężeniach mogą stymulować wzrost roślin, a w wysokich działać fitotoksycznie.^{30,157} Wyznaczając optymalne stężenie aplikowanych związków zastosowano trzy różne stężenia L-tryptofanianu tetradecylotrimetyloamoniowego (**69**) (0,5, 5 i 30 ppm składnika aktywnego). Kontrolę stanowił standardowy roztwór pożywki stosowany do roślin uprawianych hydroponicznie o składzie podanym w części eksperymentalnej. Wpływ stężenia AAIL **69** na plonowanie nadziemnych części testowanej sałaty przedstawiono na rysunku 37.



Rysunek 37. Wpływ stężenia AAIL 69 na aktywność biologiczną

Zwiększenie stężenia substancji aktywnej spowodowało zmniejszenie plonowania testowanej rośliny, czyli aplikowane roztwory miały zbyt duże stężenie i działały jak herbicyd, a nie auksyna. AAIL 69 o stężeniu 0,5 ppm substancji aktywnej, wykazywała ponad 10% wyższą aktywność w porównaniu do handlowej pożywki. Z tego względu w dalszym ciągu badań dla L-tryptofanianów 56-59 i 68-72, zastosowano stężenie substancji aktywnej 0,5 ppm. Wyniki przedstawiono na rysunku 38 oraz tabelarycznie w aneksie (tabela T16).



Rysunek 38. Wpływ otrzymanych AAILs i QAS na plonowanie sałaty oraz zawartość mikroelementów

Otrzymane L-tryptofaniany **58**, **68**, **71** i **72** zwiększyły plon sałaty o 12-20% w porównaniu z uzyskanym wynikiem dla roztworu referencyjnego. Aktywność biologiczna L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych (**56-59**) wzrastała wraz z wydłużaniem podstawników alkilowych w kationie. Wyjątkiem była AAIL **59**, dla której odnotowano najniższą aktywność biologiczną, co może mieć związek z cytotoksycznością podawaną jako parametr IC_{50} . Wartość stężenia hamowania (IC_{50}) definiuje się jako dawkę, która powoduje 50% spadek kiełkowania nasion, masy rośliny lub długości rośliny/korzenia. Zmniejszenie IC_{50} zmniejsza plon i rozwój roślin.¹⁵⁸ Dla kationów teraalkiloamoniowych parametr IC_{50} kształtuje się następująco: tetraetyloamoniowy < tetrabutylamoniowy < tetrapentylamoniowy o wartościach $197 < 19 < 1.8 \mu M$.¹⁵⁹

W przypadku L-tryptofanatów alkylotrimetyloamoniowych (**68-72**) zaobserwowano tendencję spadkową aktywności biologicznej wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego od dodecyłowego do heksadecylowego, a następnie jego wzrost, co również opisano w literaturze.⁷² Przekształcenie L-tryptofanu do postaci jonowej ustabilizowało i zwiększyło jego aktywność auksynową, którą określa się jako zróżnicowaną w zależności od gatunku rośliny.^{157,160-165} Zastosowanie L-tryptofanu w postaci kwasu w uprawie hydroponicznej sałaty dotychczas określano jako niekorzystną, co potwierdza potencjał aplikacyjny otrzymanych AAILs i QAS.¹⁶⁶ Dla AAILs **56-59** i **68-72** oznaczono stężenie makro- i mikroelementów zaabsorbowanych przez roślinę. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 38 oraz tabelarycznie w aneksie (tabela T17-T18).

Analizując uzyskane wyniki można zaobserwować, że badane związki w dużym stopniu modyfikowały skład chemiczny roślin. Największą zawartość azotu oznaczono dla związku o najmniejszej aktywności auksynowej, co jest zjawiskiem typowym dla związków o takiej aktywności biologicznej. Podobną zależność odnotowano dla fosforu, którego najniższą zawartość oznaczono dla AAIL **71** o najwyższej aktywności biologicznej. Zjawisko to można tłumaczyć pobieraniem składników pokarmowych przez rośliny, któremu nie towarzyszy równoczesny i proporcjonalny wzrost biomasy, a co za tym idzie, wzrost stężenia fosforu. Jednocześnie najniższą zawartość potasu stwierdzono w liściach testowanej sałaty, która najgorzej plonowała (**59**), co może wynikać z zaburzenia procesów indukowanych przez fosfor, do których należy udział w regulacji ciśnienia osmotycznego komórek, wpływ na ruchy aparatów szparkowych, regulację procesów

transpiracji i wymiany gazowej.¹⁶⁷ Analiza wyników wykazała również, że badane AAILs i QAS wykazują istotny wpływ na zawartość wapnia, przy braku takiego wpływu w przypadku magnezu, żelaza, manganu, miedzi czy sodu (w stosunku do kontroli). Uzyskane wyniki potwierdzają korzystny wpływ AAILs i QAS z anionami L-tryptofanianowymi na zawartość mikroelementów w sałacie, co potwierdzają doniesienie literaturowe, w których opisano wpływ tryptofanu na skład chemiczny roślin.¹⁶⁸ Zmiany plonów wynikały m.in. ze zmian zachodzących w procesach biochemicznych, o czym świadczą zmiany składu chemicznego części nadziemnych. Zastosowanie testowanych AAILs i QAS miało korzystny wpływ na plonowanie testowanej sałaty oraz zawartość składników odżywczych, co jest obiecującym wynikiem w perspektywie stosowania ich jako pożywki do roślin uprawnych.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

- W wyniku reakcji metatezy uzyskano 7 nowych cieczy jonowych z kationem acetylocholinylowym i anionem syntetycznych auksyn o aktywności chwastobójczej: kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego (dikamby), kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D), kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowego (2,4-DP), kwasu (*R*)-2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowego (MCP-P), kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA), kwasu pelargonowego (Pel) i jodosulfuronu metylosodowego (ISM). Związki z anionem 2,4-D, MCPA i ISM były ciałami stałymi o temperaturze topnienia nieprzekraczającej 100°C. Pozostałe sole w temperaturze 25°C były cieczami. Wydajności syntez przekraczały 88%.
- Opracowano i zoptymalizowano reakcje czwartorzędowania alkilodimetyloamin za pomocą dibromoalkanów, w wyniku których otrzymano 15 dibromków bis-amoniowych różniących się pomiędzy sobą długością mostka łączącego dwa czwartorzędowe atomy azotu oraz długością podstawników alkilowych. Uzyskane dibromki były białymi proszkami o ostrych temperaturach topnienia mieszczących się w zakresie 113-226°C. Odnotowano, że zmierzone temperatury topnienia dla uzyskanych dibromków pokrywają się z danymi literaturowymi, co potwierdza czystość otrzymanych soli. Wydajności reakcji przekraczały 95%.
- Opracowano 2 metody syntezy podwójnych cieczy jonowych: jednoetapową reakcją wymiany, w której aniony halogenkowe w dibromkach bis-amoniowych zostały wymienione na anion *trans*-cynamonianowy i kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA), oraz metodę dwuetapową, w której dibromki bis-amoniowe poddano alkalizacji za pomocą żywicy jonowymiennej, a następnie reakcji wymiany w stosunku stechiometrycznym 1:1:1 z L-tryptofanem i kwasem 4-chloro-2-metylofenoksyoctowym (MCPA). Zastosowanie obu metod umożliwiło otrzymanie czystych związków z wydajnościami przekraczającymi 95%. Otrzymano 16 podwójnych cieczy jonowych zawierających anion *trans*-cynamonianowy i 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy oraz 16 podwójnych cieczy jonowych z anionem

L-tryptofanianowym i 4-chloro-2-metylofenoksyooctanowym. Związki z anionem *trans*-cynamonianowym były w temperaturze 25°C ciałami stałymi, natomiast produkty z anionem L-tryptofanianowym były lepкими cieczami wrażliwymi na kontakt z tlenem obecnym w powietrzu. Z tego względu związki przechowywano w eksykatorze próżniowym blokującym światło UV na czynnikiem suszącym - P₄O₁₀.

- Opracowano wydajną metodykę syntezy L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych. Reakcje przebiegały dwuetapowo. W pierwszym etapie przeprowadzono reakcję alkalizacji halogenków amoniowych za pomocą żywicy jonowymiennej. Następnie jony hydroksylowe wymieniono na anion L-tryptofanu. Wydajności syntez przekraczały 95%. Otrzymano 18 L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych, z czego 8 ma budowę symetryczną, a pozostałe 10 asymetryczną. Związki z najkrótszym i najdłuższym podstawnikiem alkilowym były ciałami stałymi.
- Analiza widm spektroskopowych NMR oraz FT-IR potwierdziły budowę chemiczną syntezowanych związków. Za pomocą chromatografii HPLC dla podwójnych cieczy jonowych sprawdzono stosunek molowy jonów w strukturze produktów. Analiza wykazała obecność jonów w stosunku równomolowym.
- Zsyntezowane związki jonowe z kationem acetylocholinylowym charakteryzowały się temperaturą topnienia niższą niż 100°C, co pozwala na zaklasyfikowanie ich do grupy cieczy jonowych. Ponadto wszystkie związki ulegały zeszkleniu w zakresie temperaturowym od -11 do 26°C. Wyjątek stanowiła ciecz jonowa z anionem pelargonianowym, która jako jedyna nie zawierała w swojej strukturze pierścienia aromatycznego.
- Dla dwóch szeregów homologicznych podwójnych cieczy jonowych analiza DSC i TG potwierdziła, że otrzymane związki charakteryzowały się temperaturami topnienia niższymi niż 100°C, dlatego można je sklasyfikować jako ciecze jonowe. Związki charakteryzowały się także temperaturą zeszklenia i krystalizacji, która uzależniona była od budowy kationu bis-amoniowego. Temperatura rozkładu dla 5% masy próbki przekraczała 190°C w przypadku cieczy jonowej z anionem *trans*-

cynamonianowym, oraz 146°C dla związków z anionem L-tryptofanianowym. Anion L-tryptofanianowy znacząco zmniejszył stabilność termiczną uzyskanych związków.

- W przypadku L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych zaobserwowano temperaturę topnienia niższą od 100°C, co umożliwia zaliczenie ich do grupy cieczy jonowych. Wyjątek stanowiły 3 związki, które zaliczane są do czwartorzędowych soli amoniowych. Dla L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych zaobserwowano liniowy spadek temperatury zeszklenia wraz z wydłużeniem podstawników alkilowych, a wprowadzenie grupy hydroksylowej do kationu spowodowało obniżenie temperatury zeszklenia o ponad 29°C. Dla L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych odnotowano wysoką stabilność termiczną przekraczającą 146°C. L-Tryptofaniany o budowie symetrycznej były bardziej stabilne niż te o strukturze asymetrycznej o około 10°C.
- Dla związków zawierających w swojej strukturze anion L-tryptofanianowy zbadano stabilność chemiczną na podstawie analizy porównawczej widm NMR związków przechowywanych w optymalnych i bezpiecznych warunkach oraz poddanych warunkom stresowym. Badania wykazały zanik lub przesunięcie się pasm charakterystycznych dla anionu L-tryptofanianowego, co świadczy o zmianie budowy chemicznej związku w warunkach stresowych.
- Dla 3 niskotemperaturowych cieczy jonowych z kationem acetylocholinylowym zmierzona gęstość, lepkość i współczynnik refrakcji w zakresie temperaturowym 20-90°C miała charakter malejącej funkcji liniowej, opisującej zależność pomiędzy badanym parametrem a rosnącą temperaturą. Zależność jest charakterystyczna dla cieczy jonowych i świadczy o wysokiej czystości badanych związków.
- Większość otrzymanych cieczy jonowych i soli amoniowych była dobrze rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych o wysokiej lub średniej polarności (metanolu, DMSO, acetonie, 2-propanolu) oraz chloroformie. Największe różnice zaobserwowano w przypadku powinowactwa otrzymanych

związków do wody. Dla cieczy jonowych z kationem acetylocholinylu rozpuszczalność w wodzie była ograniczona i zależała od budowy chemicznej anionu. Dla szeregu homologicznego podwójnych cieczy jonowych z anionem *trans*-cynamonianowym rozpuszczalność była określona jako średnia, z kolei dla związków z anionem L-tryptofanianowym rozpuszczalność w wodzie była bardzo dobra. W przypadku L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych rozpuszczalność w wodzie była bardzo zróżnicowana, dlatego wyznaczono ich maksymalną rozpuszczalność. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału molowego kationu rozpuszczalność w wodzie maleje, co jest zjawiskiem typowym dla długołańcuchowych podstawników alkilowych.

- Ciecze jonowe z kationem acetylocholinylu charakteryzowały się napięciem powierzchniowym na poziomie około $33 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Badanie wykonano dla wodnych roztworów syntezowanych związków aplikowanych w badaniach szklarniowych. Napięcie powierzchniowe uzyskanych cieczy jonowych było mniejsze niż dla preparatów handlowych o około $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, co jest wysoce korzystne z uwagi na lepsze zwilżanie powierzchni hydrofobowych, w tym liści roślin.
- Dla dibromków bis-amoniowych oraz podwójnych cieczy jonowych z anionem *trans*-cynamonianowym zaobserwowano, że wprowadzenie anionów organicznych skutkowało obniżeniem CMC o około $0,3\text{-}0,4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, napięcia powierzchniowego o około $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ i wskaźnika pC_{20} o 0,15. Potwierdzono, że aktywność powierzchniową związków bis-amoniowych można modyfikować poprzez dobór odpowiednich przeciwjonów.
- W przypadku podwójnych cieczy jonowych z anionem L-tryptofanianowym zaobserwowano zależności pomiędzy budową chemiczną kationu bis-amoniowego a wskaźnikami opisującymi aktywność powierzchniową. Zależność pomiędzy długością łącznika i CMC albo długością podstawnika alkilowego i CMC miała kształt funkcji logarytmicznej. Z kolei zależność pomiędzy długością podstawnika alkilowego a kątem zwilżania wykazywała trend liniowy malejący wraz z wydłużeniem łańcucha węglowego.

- Dla L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych odnotowano, że wszystkie uzyskane związki wykazują zdolność do obniżania napięciowego wody, ale tylko te z najdłuższymi podstawnikami alkilowymi w kationie mogą ulegać micelizacji. Dla związków o mniej rozbudowanej budowie chemicznej wyznaczono napięcie powierzchniowe przy maksymalnym stężeniu w wodzie, które wynosiło około $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. W przypadku soli z długimi łańcuchami węglowymi odnotowano, że wskaźnik CMC maleje liniowo, a pC_{20} rośnie liniowo wraz ze wzrostem masy molowej związku. Ponadto wydłużenie podstawnika alkilowego w kationie amoniowym powoduje wzrost zwilżalności powierzchni hydrofobowej.
- Wszystkie amoniowe ciecze jonowe z kationem acetylocholinylowym i anionem syntetycznej auksyny wykazują wysoką aktywność chwastobójczą i można zaklasyfikować je do grupy herbicydowych cieczy jonowych. Wyjątek stanowiła ciecz jonowa z anionem dikamby, która działała stymulująco na wzrost testowanej komosy białej, podobnie jak jej analog handlowy.
- Podwójne ciecze jonowe z anionem *trans*-cynamonianowym i MCPA lub L-tryptofanianowym i MCPA wykazywały znacznie wyższą skuteczność herbicydową w porównaniu do preparatów dostępnych w handlu. Analizując wyniki dla pochodnych kwasu *trans*-cynamonowego, skuteczność redukcji świeżej masy komosy białej była wyższa niż herbicydu handlowego o ponad 30%. Z kolei skuteczność eliminacji rzepaku była bliska 100%. Dla pochodnych L-tryptofanu odnotowano, że wszystkie badane związki wykazywały wysoką aktywność chwastobójczą, w przypadku rzepaku redukcja świeżej masy była 6-krotnie wyższa od herbicydu komercyjnego, a dla komosy białej o 6-19%. Dodatkową zaletą obu zsyntezowanych szeregów homologicznych podwójnych cieczy jonowych jest ich zastosowanie w mniejszych dawkach niż środki komercyjne przy zachowaniu wysokiej wydajności. Modyfikacja kwasu *trans*-cynamonowego, L-tryptofanu i MCPA oraz ich połączenie z kationem bis-amoniowym pozwoliły na otrzymanie nowych skutecznych podwójnych herbicydowych cieczy jonowych.

- Zastosowane tetraalkiloamoniowe i dialkilodimetyloamoniowe ciecze jonowe z anionem L-tryptofanianowym wykazywały wyższą aktywność auksynową niż odżywki referencyjne. Po zastosowaniu testowanych związków biomasa sałaty wzrosła o około 12-20%. Dodatkowo zawartość składników odżywczych, czyli mikro- i makroelementów, sprawiła, że sałata stała się zdrowszym produktem spożywczym. Zastosowane związki pozytywnie wpłynęły na procesy biochemiczne zachodzące w roślinach, o czym świadczył zróżnicowany plon oraz skład chemiczny części nadziemnych. Przedstawione wyniki pokazują fundamentalny wpływ struktury zsyntezowanych związków na właściwości biologiczne i stanowią nowy wkład w rozwój bardziej efektywnych odżywek regulujących wzrost i rozwój roślin uprawnych.
- W toku realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej w wyniku wysoce efektywnych syntez uzyskano 15 dibromków bis-amoniowych i 57 nowych, aktywnych biologicznie soli o budowie jonowej z anionem naturalnej i/lub syntetycznej auksyny. Uzyskanie ciecze jonowe i czwartorzędowe sole amoniowe charakteryzują się korzystnymi z technologicznego punktu widzenia właściwościami fizykochemicznymi (niskie temperatury topnienia, wysoka stabilność temperaturowa, wysokie powinowactwo do rozpuszczalników polarnych, wysoka aktywność powierzchniowa) na drodze doboru odpowiedniego kationu i anionu.
- Wszystkie syntezowane związki charakteryzują się wysoką aktywnością auksynową - hamującą lub promującą wzrost roślin. Dodatkowo zaobserwowano, że wprowadzenie do struktury cieczy jonowych dwóch anionów o odmiennym sposobie działania na rośliny umożliwia uzyskanie ciekawych różnic w właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych, które zwiększają potencjał aplikacyjny nowych związków o budowie jonowej.

7. LITERATURA

- (1) Skůpa, P.; Opatrný, Z.; Petrůšek, J. Auxin Biology: Applications and the Mechanisms Behind. In *Plant Cell Monographs*; 2014; 22, 69–102. DOI:10.1007/978-3-642-41787-0_3.
- (2) Darwin, C.; Darwin, F. *The Power of Movement in Plants*; Cambridge University Press: Cambridge, 2009. DOI:10.1017/CBO9780511693670.
- (3) Went, F. On Growth-Accelerating Substances in the Coleoptile of *Avena Sativa*. *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen* **1926**, 30, 10–19.
- (4) Went, F. W.; Thimann, K. V. *Phytohormones*; The Macmillan Company, : New York, 1937. DOI:10.5962/bhl.title.5695.
- (5) Simon, S.; Petrůšek, J. Why Plants Need More than One Type of Auxin. *Plant Science* **2011**, 180 (3), 454–460. DOI:10.1016/j.plantsci.2010.12.007.
- (6) Ma, Q.; Grones, P.; Robert, S. Auxin Signaling: A Big Question to Be Addressed by Small Molecules. *Journal of Experimental Botany* **2018**, 69 (2), 313–328. DOI:10.1093/jxb/erx375.
- (7) Duca, D.; Lorv, J.; Patten, C. L.; Rose, D.; Glick, B. R. Indole-3-Acetic Acid in Plant–Microbe Interactions. *Antonie Van Leeuwenhoek* **2014**, 106 (1), 85–125. DOI:10.1007/s10482-013-0095-y.
- (8) Mano, Y.; Nemoto, K. The Pathway of Auxin Biosynthesis in Plants. *Journal of Experimental Botany* **2012**, 63 (8), 2853–2872. DOI:10.1093/jxb/ers091.
- (9) Mashiguchi, K.; Tanaka, K.; Sakai, T.; Sugawara, S.; Kawaide, H.; Natsume, M.; Hanada, A.; Yaeno, T.; Shirasu, K.; Yao, H.; McSteen, P.; Zhao, Y.; Hayashi, K.; Kamiya, Y.; Kasahara, H. The Main Auxin Biosynthesis Pathway in *Arabidopsis*. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, 108 (45), 18512–18517. DOI:10.1073/pnas.1108434108.
- (10) Ljung, K.; Hull, A. K.; Celenza, J.; Yamada, M.; Estelle, M.; Normanly, J.; Sandberg, G. Sites and Regulation of Auxin Biosynthesis in *Arabidopsis* Roots. *The Plant Cell* **2005**, 17 (4), 1090–1104. DOI:10.1105/tpc.104.029272.
- (11) Zhao, Y. Auxin Biosynthesis and Its Role in Plant Development. *Annual Review of Plant Biology* **2010**, 61 (1), 49–64. DOI:10.1146/annurev-arplant-042809-112308.
- (12) Ludwig-Müller, J. Auxin Conjugates: Their Role for Plant Development and in the Evolution of Land Plants. *Journal of Experimental Botany* **2011**, 62 (6), 1757–1773. DOI:10.1093/jxb/erq412.
- (13) Sharma, P. Cinnamic Acid Derivatives: A New Chapter of Various Pharmacological Activities. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **2011**, 3 (2), 403–423.

- (14) Gałązka, A. Przemiany Związków Fenolowych a Rola Amoniakolizy L-Fenyloalaninowej (PAL) w Indukcji Mechanizmów Obronnych Roślin. *Polish Journal of Agronomy* **2013**, *15*, 83–88.
- (15) Kurepa, J.; Smalle, J. A. *Trans*-Cinnamic Acid-Induced Leaf Expansion Involves an Auxin-Independent Component. *Communicative & Integrative Biology* **2019**, *12* (1), 82–85. DOI:10.1080/19420889.2019.1605814.
- (16) Narasimhan, B.; Belsare, D.; Pharande, D.; Mourya, V.; Dhake, A. Esters, Amides and Substituted Derivatives of Cinnamic Acid: Synthesis, Antimicrobial Activity and QSAR Investigations. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2004**, *39* (10), 827–834. DOI:10.1016/j.ejmech.2004.06.013.
- (17) Xu, F.; Zhang, S.; Shao, R.; Zhen, Y. Anticancer Activity of Sodium Caffeate and Its Mechanism1. *Acta Pharmacologica Sinica* **2005**, *26* (10), 1248–1252. DOI:10.1111/j.1745-7254.2005.00196.x.
- (18) Vishnoi, S.; Agrawal, V.; Kasana, V. K. Synthesis and Structure–Activity Relationships of Substituted Cinnamic Acids and Amide Analogues: A New Class of Herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2009**, *57* (8), 3261–3265. DOI:10.1021/jf8034385.
- (19) Bamel, K.; Gupta, S. C.; Gupta, R. Acetylcholine Causes Rooting in Leaf Explants of in Vitro Raised Tomato (*Lycopersicon Esculentum* Miller) Seedlings. *Life Sciences* **2007**, *80* (24–25), 2393–2396. DOI:10.1016/j.lfs.2007.01.039.
- (20) Smallman, B. N.; Maneckjee, A. The Synthesis of Acetylcholine by Plants. *Biochemical Journal* **1981**, *194* (1), 361–364. DOI:10.1042/bj1940361.
- (21) Davies, P. J. *Plant Hormones: Physiology, Biochemistry and Molecular Biology*, 1st ed.; Davies, P. J., Ed.; Springer, 1995.
- (22) Woodward, A. W. Auxin: Regulation, Action, and Interaction. *Annals of Botany* **2005**, *95* (5), 707–735. DOI:10.1093/aob/mci083.
- (23) Ross, J. J.; O’Neill, D. P.; Wolbang, C. M.; Symons, G. M.; Reid, J. B. Auxin-Gibberellin Interactions and Their Role in Plant Growth. *Journal of Plant Growth Regulation* **2001**, *20* (4), 346–353. DOI:10.1007/s003440010034.
- (24) Cobb, A. H.; Reade, J. P. H. Auxin-Type Herbicides. In *Herbicides and Plant Physiology*; Wiley-Blackwell: Oxford, UK, 2010; 133–156. DOI:10.1002/9781444327793.ch7.
- (25) Dayan, F. E.; Duke, S. O.; Grossmann, K. Herbicides as Probes in Plant Biology. *Weed Science* **2010**, *58* (3), 340–350. DOI:10.1614/WS-09-092.1.
- (26) Grossmann, K. Mediation of Herbicide Effects by Hormone Interactions. *Journal of Plant Growth Regulation* **2003**, *22* (1), 109–122. DOI:10.1007/s00344-003-0020-0.

- (27) Reade, J. P. H.; Cobb, A. H. Herbicides: Modes of Action and Metabolism. In *Weed Management Handbook*; Blackwell Science Ltd: Oxford, UK, 2007; 134–170. DOI:10.1002/9780470751039.ch8.
- (28) Busi, R.; Goggin, D. E.; Heap, I. M.; Horak, M. J.; Jugulam, M.; Masters, R. A.; Napier, R. M.; Riar, D. S.; Satchivi, N. M.; Torra, J.; Westra, P.; Wright, T. R. Weed Resistance to Synthetic Auxin Herbicides. *Pest Management Science* **2018**, *74* (10), 2265–2276. DOI:10.1002/ps.4823.
- (29) Farrimond, J. A.; Elliott, M. C.; Clack, D. W. Charge Separation as a Component of the Structural Requirements for Hormone Activity. *Nature* **1978**, *274*, 401–402. DOI:10.1038/274401a0.
- (30) Grossmann, K. Auxin Herbicides: Current Status of Mechanism and Mode of Action. *Pest Management Science* **2010**, *66* (2), 113–120. DOI:10.1002/ps.1860.
- (31) Quareshy, M.; Prusinska, J.; Li, J.; Napier, R. A Cheminformatics Review of Auxins as Herbicides. *Journal of Experimental Botany* **2018**, *69* (2), 265–275. DOI:10.1093/jxb/erx258.
- (32) Todd, O. E.; Figueiredo, M. R. A.; Morran, S.; Soni, N.; Preston, C.; Kubeš, M. F.; Napier, R.; Gaines, T. A. Synthetic Auxin Herbicides: Finding the Lock and Key to Weed Resistance. *Plant Science* **2020**, *300*, 110631. DOI:10.1016/j.plantsci.2020.110631.
- (33) Oerke, E.-C. Crop Losses to Pests. *The Journal of Agricultural Science* **2006**, *144* (1), 31–43. DOI:10.1017/S0021859605005708.
- (34) Wilkes, J. S.; Wasserscheid, P.; Welton, T. Introduction. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008; 1, 1–6. DOI:10.1002/9783527621194.ch1.
- (35) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley, 2007. DOI:10.1002/9783527621194.
- (36) Lipińska-Ojrzanowska, A.; Walusiak-Skorupa, J. Quaternary Ammonium Compounds – New Occupational Hazards. *Medycyna Pracy* **2014**, *65* (5), 675–682. DOI:10.13075/mp.5893.00056.
- (37) Ratti, R. Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis. *Advances in Chemistry* **2014**, *2014*, 1–16. DOI:10.1155/2014/729842.
- (38) Freemantle, M. *An Introduction to Ionic Liquids*; Royal Society of Chemistry, 2010.
- (39) Menshutkin, N. Über Die Affinitätskoeffizienten Der Alkylhaloide Und Der Amine. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1890**, *6U* (1), 41–57. DOI:10.1515/zpch-1890-0607.

- (40) Lawrence, Carl. A. *Surface-Active Quaternary Ammonium Germicides*, 1st ed.; Academic Press, 1950. DOI:10.1016/C2013-0-12522-6.
- (41) Hough-Troutman, W. L.; Smiglak, M.; Griffin, S.; Matthew Reichert, W.; Mirska, I.; Jodynis-Liebert, J.; Adamska, T.; Nawrot, J.; Stasiewicz, M.; Rogers, R. D.; Pernak, J. Ionic Liquids with Dual Biological Function: Sweet and Anti-Microbial, Hydrophobic Quaternary Ammonium-Based Salts. *New Journal of Chemistry* **2009**, 33 (1), 26–33. DOI:10.1039/B813213P.
- (42) Kwaśniewska, D.; Chen, Y.-L.; Wieczorek, D. Biological Activity of Quaternary Ammonium Salts and Their Derivatives. *Pathogens* **2020**, 9 (6), 459. DOI:10.3390/pathogens9060459.
- (43) Vereshchagin, A. N.; Frolov, N. A.; Egorova, K. S.; Seitkhalieva, M. M.; Ananikov, V. P. Quaternary Ammonium Compounds (QACs) and Ionic Liquids (ILs) as Biocides: From Simple Antiseptics to Tunable Antimicrobials. *International Journal of Molecular Sciences* **2021**, 22 (13), 6793. DOI:10.3390/ijms22136793.
- (44) Cole, E. C.; Addison, R. M.; Rubino, J. R.; Leese, K. E.; Dulaney, P. D.; Newell, M. S.; Wilkins, J.; Gaber, D. J.; Wineinger, T.; Criger, D. A. Investigation of Antibiotic and Antibacterial Agent Cross-Resistance in Target Bacteria from Homes of Antibacterial Product Users and Nonusers. *Journal of Applied Microbiology* **2003**, 95 (4), 664–676. DOI:10.1046/j.1365-2672.2003.02022.x.
- (45) Gerba, C. P. Quaternary Ammonium Biocides: Efficacy in Application. *Applied and Environmental Microbiology* **2015**, 81 (2), 464–469. DOI:10.1128/AEM.02633-14.
- (46) Sokolova, A. S.; Yarovaya, O. I.; Baranova, D. V.; Galochkina, A. V.; Shtro, A. A.; Kireeva, M. V.; Borisevich, S. S.; Gatilov, Y. V.; Zarubaev, V. V.; Salakhutdinov, N. F. Quaternary Ammonium Salts Based on (-)-Borneol as Effective Inhibitors of Influenza Virus. *Archives of Virology* **2021**, 166 (7), 1965–1976. DOI:10.1007/s00705-021-05102-1.
- (47) Gilbert, P.; Moore, L. E. Cationic Antiseptics: Diversity of Action under a Common Epithet. *Journal of Applied Microbiology* **2005**, 99 (4), 703–715. DOI:10.1111/j.1365-2672.2005.02664.x.
- (48) Obłąk, E.; Gamian, A. The Biological Activity of Quaternary Ammonium Salts (QASs). *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej* **2010**, 64, 201–211.
- (49) Buffet-Bataillon, S.; Tattevin, P.; Bonnaure-Mallet, M.; Jolivet-Gougeon, A. Emergence of Resistance to Antibacterial Agents: The Role of Quaternary Ammonium Compounds—a Critical Review. *International Journal of Antimicrobial Agents* **2012**, 39 (5), 381–389. DOI:10.1016/j.ijantimicag.2012.01.011.
- (50) Bragg, R.; Jansen, A.; Coetzee, M.; van der Westhuizen, W.; Boucher, C. Bacterial Resistance to Quaternary Ammonium Compounds (QAC) Disinfectants. In

- Advances in Experimental Medicine and Biology*; 2014; 808, 1–13. DOI:10.1007/978-81-322-1774-9_1.
- (51) Vieira, D. B. Cationic Lipids and Surfactants as Antifungal Agents: Mode of Action. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* **2006**, 58 (4), 760–767. DOI:10.1093/jac/dkl312.
- (52) Fait, M. E.; Bakas, L.; Garrote, G. L.; Morcelle, S. R.; Saparrat, M. C. N. Cationic Surfactants as Antifungal Agents. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2019**, 103 (1), 97–112. DOI:10.1007/s00253-018-9467-6.
- (53) Menger, F. M.; Keiper, J. S. Gemini Surfactants. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39 (11), 1906–1920. DOI:10.1002/1521-3773(20000602)39:11<1906::AID-ANIE1906>3.0.CO;2-Q.
- (54) Koziróg, A.; Brycki, B. Monomeric and Gemini Surfactants as Antimicrobial Agents - Influence on Environmental and Reference Strains. *Acta Biochimica Polonica* **2015**, 62 (4), 879–883. DOI:10.18388/abp.2015_1150.
- (55) Kwaśniewska, D.; Staszak, K.; Wiczorek, D.; Zieliński, R. Synthesis and Interfacial Activity of Novel Heterogemini Sulfobetaines in Aqueous Solution. *Journal of Surfactants and Detergents* **2015**, 18 (3), 477–486. DOI:10.1007/s11743-014-1663-5.
- (56) Koziróg, A.; Kręgiel, D.; Brycki, B. Action of Monomeric/Gemini Surfactants on Free Cells and Biofilm of *Asaia Lannensis*. *Molecules* **2017**, 22 (11), 2036. DOI:10.3390/molecules22112036.
- (57) Vereshchagin, A. N.; Frolov, N. A.; Konyuhova, V. Yu.; Dorofeeva, E. O.; Hansford, K. A.; Egorov, M. P. Synthesis and Biological Evaluation of Novel Bis-Quaternary Ammonium Compounds with p-Terphenyl Spacer. *Mendeleev Communications* **2020**, 30 (4), 424–426. DOI:10.1016/j.mencom.2020.07.006.
- (58) Obłak, E.; Piecuch, A.; Guz-Regner, K.; Dworniczek, E. Antibacterial Activity of Gemini Quaternary Ammonium Salts. *FEMS Microbiology Letters* **2014**, 350, 190–198.
- (59) Welton, T. Ionic Liquids: A Brief History. *Biophysical Reviews* **2018**, 10 (3), 691–706. DOI:10.1007/s12551-018-0419-2.
- (60) Pârvulescu, V. I.; Hardacre, C. Catalysis in Ionic Liquids. *Chemical Reviews* **2007**, 107 (6), 2615–2665. DOI:10.1021/cr050948h.
- (61) van Rantwijk, F.; Sheldon, R. A. Biocatalysis in Ionic Liquids. *Chemical Reviews* **2007**, 107 (6), 2757–2785. DOI:10.1021/cr050946x.
- (62) Plechkova, N.; Seddon, K. R. Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 123–150. DOI:10.1039/B006677J.

- (63) Weingärtner, H. Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (4), 654–670. DOI:10.1002/anie.200604951.
- (64) Hallett, J. P.; Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chemical Reviews* **2011**, *111* (5), 3508–3576. DOI:10.1021/cr1003248.
- (65) Domańska, U.; Wiśniewska, A.; Dąbrowski, Z.; Więckowski, M. Ionic Liquids as Efficient Extractants for Quercetin from Red Onion (*Allium Cepa* L.). *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling* **2018**, *7*, 21–38. DOI:10.6000/1929-5030.2018.07.04.
- (66) Zając, A.; Kukawka, R.; Pawłowska-Zygarowicz, A.; Stolarska, O.; Śmiglak, M. Ionic Liquids as Bioactive Chemical Tools for Use in Agriculture and the Preservation of Agricultural Products. *Green Chemistry* **2018**, *20* (21), 4764–4789. DOI:10.1039/C8GC01424H.
- (67) Pernak, J.; Rzemieniecki, T.; Materna, K. O Cieczach Jonowych „w Pigułce” (Historia, Właściwości i Rozwój). *Chemik* **2016**, *70*, 471–475.
- (68) Pernak, J.; Sobaszekiewicz, K.; Mirska, I. Anti-Microbial Activities of Ionic Liquids. *Green Chemistry* **2003**, *5* (1), 52–56. DOI:10.1039/b207543c.
- (69) Pernak, J.; Feder-Kubis, J. Synthesis and Properties of Chiral Ammonium-Based Ionic Liquids. *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11* (15), 4441–4449. DOI:10.1002/chem.200500026.
- (70) Egorova, K. S.; Gordeev, E. G.; Ananikov, V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (10), 7132–7189. DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00562.
- (71) Feder-Kubis, J.; Wnętrzak, A.; Suchodolski, J.; Tomasz Mitkowski, P.; Krasowska, A. Imidazolium Room-Temperature Ionic Liquids with Alkoxyethyl Substituent: A Quest for Improved Microbiological Selectivity. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *442*, 136062. DOI:10.1016/j.cej.2022.136062.
- (72) Łuczak, J.; Jungnickel, C.; Łącka, I.; Stolte, S.; Hupka, J. Antimicrobial and Surface Activity of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Derivatives. *Green Chemistry* **2010**, *12* (4), 593–601. DOI:10.1039/b921805j.
- (73) Docherty, K. M.; Kulpa, Jr., C. F. Toxicity and Antimicrobial Activity of Imidazolium and Pyridinium Ionic Liquids. *Green Chemistry* **2005**, *7*, 185–189. DOI:10.1039/b419172b.
- (74) Davis, J. H.; Forrester, K. J.; Merrigan, T. Novel Organic Ionic Liquids (OILs) Incorporating Cations Derived from the Antifungal Drug Miconazole. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39* (49), 8955–8958. DOI:10.1016/S0040-4039(98)02070-X.

- (75) Pernak, J.; Goc, I.; Mirska, I. Anti-Microbial Activities of Protic Ionic Liquids with Lactate Anion. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 323–329. DOI:10.1039/b404625k.
- (76) Ranjan, P.; Kitawat, B. S.; Singh, M. 1-Butylimidazole-Derived Ionic Liquids: Synthesis, Characterisation and Evaluation of Their Antibacterial, Antifungal and Anticancer Activities. *RSC Advances* **2014**, *4*, 53634–53644. DOI:10.1039/C4RA08370A.
- (77) Garcia, M. T.; Ribosa, I.; Perez, L.; Manresa, A.; Comelles, F. Aggregation Behavior and Antimicrobial Activity of Ester-Functionalized Imidazolium- and Pyridinium-Based Ionic Liquids in Aqueous Solution. *Langmuir* **2013**, *29* (8), 2536–2545. DOI:10.1021/la304752e.
- (78) Coleman, D.; Špulák, M.; Garcia, M. T.; Gathergood, N. Antimicrobial Toxicity Studies of Ionic Liquids Leading to a ‘Hit’ MRSA Selective Antibacterial Imidazolium Salt. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 1350–1356. DOI:10.1039/c2gc16090k.
- (79) Li, Q.; Hu, Y.; Zhang, B. Phosphonium-Based Ionic Liquids as Antifungal Agents for Conservation of Heritage Sandstone. *RSC Advances* **2022**, *12* (4), 1922–1931. DOI:10.1039/D1RA09169G.
- (80) Bica, K.; Cooke, L. R.; Nugent, P.; Rijkssen, C.; Rogers, R. D. Toxic on Purpose: Ionic Liquid Fungicides as Combinatorial Crop Protecting Agents. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 2344–2346. DOI:10.1039/c1gc15170c.
- (81) Markiewicz, B.; Sznajdrowska, A.; Chrzanowski, Ł.; Ławniczak, Ł.; Zgoła-Grześkowiak, A.; Kubiak, K.; Nawrot, J.; Pernak, J. Ionic Liquids with a Theophyllinate Anion. *New Journal of Chemistry* **2014**, *38*, 3146–3153. DOI:10.1039/C4NJ00463A.
- (82) Pernak, J.; Markiewicz, B.; Łęgosz, B.; Walkiewicz, F.; Gwiazdowski, R.; Praczyk, T. Known Triazole Fungicides – a New Trick. *RSC Advances* **2015**, *5* (13), 9695–9702. DOI:10.1039/C4RA12160K.
- (83) Czerniak, K.; Gwiazdowski, R.; Marcinkowska, K.; Pernak, J. Dicationic Triazolium Fungicidal Ionic Liquids with Herbicidal Properties. *Chemical Papers* **2020**, *74* (1), 261–271. DOI:10.1007/s11696-019-00875-x.
- (84) Pernak, J.; Syguda, A.; Mirska, I.; Pernak, A.; Nawrot, J.; Prączyńska, A.; Griffin, S. T.; Rogers, R. D. Choline-Derivative-Based Ionic Liquids. *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13* (24), 6817–6827. DOI:10.1002/chem.200700285.
- (85) Łęgosz, B.; Biedziak, A.; Klejdysz, T.; Pernak, J. Quaternary Ammonium Nonanoate-Based Ionic Liquids as Chemicals for Crop Protection. *European Journal of Chemistry* **2016**, *7* (2), 217–224. DOI:10.5155/eurjchem.7.2.217-224.1428.

- (86) Pernak, J.; Nawrot, J.; Kot, M.; Markiewicz, B.; Niemczak, M. Ionic Liquids Based Stored Product Insect Antifeedants. *RSC Advances* **2013**, *3* (47), 25019–25029. DOI:10.1039/c3ra41716f.
- (87) Carter, E. B.; Culver, S. L.; Fox, P. A.; Goode, R. D.; Ntai, I.; Tickell, M. D.; Traylor, R. K.; Hoffman, N. W.; Davis, Jr., J. H. Sweet Success: Ionic Liquids Derived from Non-Nutritive Sweeteners. *Chemical Communications* **2004**, *2004*, 630–631. DOI:10.1039/b313068a.
- (88) Pernak, J.; Wasiński, K.; Praczyk, T.; Nawrot, J.; Cieniecka-Rostlonkiewicz, A.; Walkiewicz, F.; Materna, K. Sweet Ionic Liquids-Cyclamates: Synthesis, Properties, and Application as Feeding Deterrents. *Science China Chemistry* **2012**, *55* (8), 1532–1541. DOI:10.1007/s11426-012-4631-9.
- (89) Cybulski, J.; Wiśniewska, A.; Kulig-Adamiak, A.; Lewicka, L.; Cieniecka-Rostlonkiewicz, A.; Kita, K.; Fojutowski, A.; Nawrot, J.; Materna, K.; Pernak, J. Long-Alkyl-Chain Quaternary Ammonium Lactate Based Ionic Liquids. *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14* (30), 9305–9311. DOI:10.1002/chem.200800973.
- (90) Pernak, J.; Syguda, A.; Janiszewska, D.; Materna, K.; Praczyk, T. Ionic Liquids with Herbicidal Anions. *Tetrahedron* **2011**, *67* (26), 4838–4844. DOI:10.1016/j.tet.2011.05.016.
- (91) Gupta, P. K. Toxicity of Herbicides. In *Veterinary Toxicology*; Elsevier, 2012; 631–652. DOI:10.1016/B978-0-12-385926-6.00065-X.
- (92) Qu, R.; He, B.; Yang, J.; Lin, H.; Yang, W.; Wu, Q.; Li, Q. X.; Yang, G. Where Are the New Herbicides? *Pest Management Science* **2021**, *77* (6), 2620–2625. DOI:10.1002/ps.6285.
- (93) Pernak, J.; Niemczak, M.; Zakrocka, K.; Praczyk, T. Herbicidal Ionic Liquid with Dual-Function. *Tetrahedron* **2013**, *69* (38), 8132–8136. DOI:10.1016/j.tet.2013.07.053.
- (94) Parus, A.; Wilms, W.; Verkhovetska, V.; Framski, G.; Woźniak-Karczewska, M.; Syguda, A.; Strzemiecka, B.; Borkowski, A.; Ławniczak, Ł.; Chrzanowski, Ł. Transformation of Herbicides into Dual Function Quaternary Tropinium Salts. *New Journal of Chemistry* **2020**, *44* (21), 8869–8877. DOI:10.1039/D0NJ01597K.
- (95) Choudhary, H.; Pernak, J.; Shamshina, J. L.; Niemczak, M.; Giszter, R.; Chrzanowski, Ł.; Praczyk, T.; Marcinkowska, K.; Cojocar, O. A.; Rogers, R. D. Two Herbicides in a Single Compound: Double Salt Herbicidal Ionic Liquids Exemplified with Glyphosate, Dicamba, and MCPA. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5* (7), 6261–6273. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b01224.
- (96) Niemczak, M.; Rzemieniecki, T.; Biedziak, A.; Marcinkowska, K.; Pernak, J. Synthesis and Structure–Property Relationships in Herbicidal Ionic Liquids and

- Their Double Salts. *Chempluschem* **2018**, *83* (6), 529–541. DOI:10.1002/cplu.201800251.
- (97) Kaczmarek, D. K.; Kleiber, T.; Wenping, L.; Niemczak, M.; Chrzanowski, Ł.; Pernak, J. Transformation of Indole-3-Butyric Acid into Ionic Liquids as a Sustainable Strategy Leading to Highly Efficient Plant Growth Stimulators. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8* (3), 1591–1598. DOI:10.1021/acssuschemeng.9b06378.
- (98) Rzemieniecki, T.; Kleiber, T.; Pernak, J. Naturally Based Ionic Liquids with Indole-3-Acetate Anions and Cations Derived from Cinchona Alkaloids. *RSC Advances* **2021**, *11* (44), 27530–27540. DOI:10.1039/D1RA04805H.
- (99) Cojocar, O. A.; Shamshina, J. L.; Gurau, G.; Syguda, A.; Praczyk, T.; Pernak, J.; Rogers, R. D. Ionic Liquid Forms of the Herbicide Dicamba with Increased Efficacy and Reduced Volatility. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 2110–2120. DOI:10.1039/c3gc37143c.
- (100) Pernak, J.; Niemczak, M.; Materna, K.; Marcinkowska, K.; Praczyk, T. Ionic Liquids as Herbicides and Plant Growth Regulators. *Tetrahedron* **2013**, *69* (23), 4665–4669. DOI:10.1016/j.tet.2013.03.097.
- (101) Syguda, A.; Wojcieszak, M.; Materna, K.; Woźniak-Karczewska, M.; Parus, A.; Ławniczak, Ł.; Chrzanowski, Ł. Double-Action Herbicidal Ionic Liquids Based on Dicamba Esterquats with 4-CPA, 2,4-D, MCPA, MCPP, and Clopyralid Anions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8* (38), 14584–14594. DOI:10.1021/acssuschemeng.0c05603.
- (102) Tang, G.; Wang, B.; Ding, G.; Zhang, W.; Liang, Y.; Fan, C.; Dong, H.; Yang, J.; Kong, D.; Cao, Y. Developing Ionic Liquid Forms of Picloram with Reduced Negative Effects on the Aquatic Environment. *Science of The Total Environment* **2018**, *616–617*, 128–134. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.10.288.
- (103) Wang, B.; Ding, G.; Zhu, J.; Zhang, W.; Guo, M.; Geng, Q.; Guo, D.; Cao, Y. Development of Novel Ionic Liquids Based on Bentazone. *Tetrahedron* **2015**, *71* (41), 7860–7864. DOI:10.1016/j.tet.2015.08.029.
- (104) Tang, G.; Liu, Y.; Ding, G.; Zhang, W.; Liang, Y.; Fan, C.; Dong, H.; Yang, J.; Kong, D.; Cao, Y. Ionic Liquids Based on Bromoxynil for Reducing Adverse Impacts on the Environment and Human Health. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (16), 8650–8655. DOI:10.1039/C7NJ01694H.
- (105) Ding, G.; Liu, Y.; Wang, B.; Punyapitak, D.; Guo, M.; Duan, Y.; Li, J.; Cao, Y. Preparation and Characterization of Fomesafen Ionic Liquids for Reducing the Risk to the Aquatic Environment. *New Journal of Chemistry* **2014**, *38*, 5590–5596. DOI:10.1039/C4NJ01186D.
- (106) Vogel, A. I. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th ed.; Wiley, 1984.

- (107) Kordala-Markiewicz, R.; Rodak, H.; Markiewicz, B.; Walkiewicz, F.; Sznajdrowska, A.; Materna, K.; Marcinkowska, K.; Praczyk, T.; Pernak, J. Phenoxy Herbicidal Ammonium Ionic Liquids. *Tetrahedron* **2014**, *70* (32), 4784–4789. DOI:10.1016/j.tet.2014.05.041.
- (108) Yu, G.; Zhao, D.; Wen, L.; Yang, S.; Chen, X. Viscosity of Ionic Liquids: Database, Observation, and Quantitative Structure-Property Relationship Analysis. *AIChE Journal* **2012**, *58* (9), 2885–2899. DOI:10.1002/aic.12786.
- (109) Kulkarni, P. S.; Branco, L. C.; Crespo, J. G.; Nunes, M. C.; Raymundo, A.; Afonso, C. A. M. Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations. *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13* (30), 8478–8488. DOI:10.1002/chem.200700965.
- (110) Górska, B.; Timperman, L.; Anouti, M.; Pernak, J.; Béguin, F. Physicochemical and Electrochemical Properties of a New Series of Protic Ionic Liquids with N-Chloroalkyl Functionalized Cations. *RSC Advances* **2016**, *6* (60), 55144–55158. DOI:10.1039/C6RA12152G.
- (111) Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A. A. H.; Majer, V. Density and Viscosity of Several Pure and Water-Saturated Ionic Liquids. *Green Chem.* **2006**, *8* (2), 172–180. DOI:10.1039/B513231B.
- (112) Tariq, M.; Forte, P. A. S.; Gomes, M. F. C.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N. Densities and Refractive Indices of Imidazolium- and Phosphonium-Based Ionic Liquids: Effect of Temperature, Alkyl Chain Length, and Anion. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41* (6), 790–798. DOI:10.1016/j.jct.2009.01.012.
- (113) Pernak, J.; Czerniak, K.; Niemczak, M.; Ławniczak, Ł.; Kaczmarek, D. K.; Borkowski, A.; Praczyk, T. Bioherbicidal Ionic Liquids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6* (2), 2741–2750. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b04382.
- (114) Handy, S. *Progress and Developments in Ionic Liquids*; Handy, S., Ed.; InTech, 2017. DOI:10.5772/62621.
- (115) Seki, S.; Tsuzuki, S.; Hayamizu, K.; Umabayashi, Y.; Serizawa, N.; Takei, K.; Miyashiro, H. Comprehensive Refractive Index Property for Room-Temperature Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57* (8), 2211–2216. DOI:10.1021/je201289w.
- (116) Fröba, A. P.; Kremer, H.; Leipertz, A. Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (39), 12420–12430. DOI:10.1021/jp804319a.
- (117) Almeida, H. F. D.; Lopes-da-Silva, J. A.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. Surface Tension and Refractive Index of Pure and Water-Saturated

- Tetradecyltrihexylphosphonium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *57*, 372–379. DOI:10.1016/j.jct.2012.09.004.
- (118) Pernak, J.; Giszter, R.; Biedziak, A.; Niemczak, M.; Olszewski, R.; Marcinkowska, K.; Praczyk, T. Alkyl(C16, C18, C22)Trimethylammonium-Based Herbicidal Ionic Liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2017**, *65* (2), 260–269. DOI:10.1021/acs.jafc.6b04528.
- (119) Sidenko, Z. S.; Limanov, V. E.; Skvortsova, E. K.; Dziomko, V. M. Synthesis and Antibacterial Activity of Several Bisammonium Compounds. *Pharmaceutical Chemistry Journal* **1968**, *2* (5), 247–250. DOI:10.1007/BF00760603.
- (120) Lacko, I.; Devinsky, F.; Mlynarcik, D.; Krasnec, L. Diammoniumsallye I. Synthese Und Antimikrobielle Wirkung Der Derivate von 1, 6-Hexandiamin Und 1,4-Diazabicyklo-[2.2.2]-Oktan. *Acta Facultatis Pharmaceuticae Universitatis Comenianae* **1977**, *30*, 109–125.
- (121) Esen, I.; Yolacan, C.; Aydogan, F. Long Chain Dicationic Phase Transfer Catalysts in the Condensation Reactions of Aromatic Aldehydes in Water Under Ultrasonic Effect. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2010**, *31* (8), 2289–2292. DOI:10.5012/bkcs.2010.31.8.2289.
- (122) Imam, T.; Devinsky, F.; Lacko, I.; Mlynarcik, D.; Krasnec, L. Preparation and Antimicrobial Activity of Some New Bisquaternary Ammonium Salts. *Pharmazie* **1983**, *38* (5), 308–310.
- (123) Kaczmarek, D. K.; Czerniak, K.; Klejdysz, T. Dicationic Ionic Liquids as New Feeding Deterrents. *Chemical Papers* **2018**, *72* (10), 2457–2466. DOI:10.1007/s11696-018-0495-6.
- (124) Gunnarsson, G.; Joensson, B.; Wennerstroem, H. Surfactant Association into Micelles. An Electrostatic Approach. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84* (23), 3114–3121. DOI:10.1021/j100460a029.
- (125) Kronberg, B.; Holmberg, K.; Lindman, B. *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2014. DOI:10.1002/9781118695968.
- (126) Rosen, M. J.; Kunjappu, J. T. *Surfactants and Interfacial Phenomena*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, USA, 2012. DOI:10.1002/9781118228920.
- (127) Niemczak, M.; Giszter, R.; Czerniak, K.; Marcinkowska, K.; Walkiewicz, F. Bis(Ammonium) Ionic Liquids with Herbicidal Anions. *RSC Advances* **2015**, *5* (20), 15487–15493. DOI:10.1039/c4ra16151c.
- (128) Marcus, Y. The Effectiveness of Solvents as Hydrogen Bond Donors. *Journal of Solution Chemistry* **1991**, *20* (9), 929–944. DOI:10.1007/BF01074953.

- (129) Wishart, D. S.; Feunang, Y. D.; Marcu, A.; Guo, A. C.; Liang, K.; Vázquez-Fresno, R.; Sajed, T.; Johnson, D.; Li, C.; Karu, N.; Sayeeda, Z.; Lo, E.; Assempour, N.; Berjanskii, M.; Singhal, S.; Arndt, D.; Liang, Y.; Badran, H.; Grant, J.; Serra-Cayuela, A.; Liu, Y.; Mandal, R.; Neveu, V.; Pon, A.; Knox, C.; Wilson, M.; Manach, C.; Scalbert, A. HMDB 4.0: The Human Metabolome Database for 2018. *Nucleic Acids Research* **2018**, *46* (D1). DOI:10.1093/nar/gkx1089.
- (130) Gimeno, O.; Plucinski, P.; Kolaczowski, S. T.; Rivas, F. J.; Alvarez, P. M. Removal of the Herbicide MCPA by Commercial Activated Carbons: Equilibrium, Kinetics, and Reversibility. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42* (5), 1076–1086. DOI:10.1021/ie020424x.
- (131) Kaczmarek, D.; Giszter, R.; Marcinkowska, K. Herbicidal Ionic Liquids with Bisammonium Cations. *Chemik* **2016**, *70*, 541–548.
- (132) Chlebicki, J.; Węgrzyńska, J.; Wilk, K. A. Surface-Active, Micellar, and Antielectrostatic Properties of Bis-Ammonium Salts. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *323* (2), 2110–2120. DOI:10.1016/j.jcis.2008.04.011.
- (133) Węgrzyńska, J.; Chlebicki, J. Preparation, Surface-Active and Antielectrostatic Properties of Multiple Quaternary Ammonium Salts. *Journal of Surfactants and Detergents* **2006**, *9* (3), 221–226. DOI:10.1007/s11743-006-5000-5.
- (134) Niemczak, M.; Chrzanowski, Ł.; Praczyk, T.; Pernak, J. Biodegradable Herbicidal Ionic Liquids Based on Synthetic Auxins and Analogues of Betaine. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (16), 8066–8077. DOI:10.1039/C7NJ01474K.
- (135) Marcinkowska, K.; Praczyk, T.; Łęgosz, B.; Biedziak, A.; Pernak, J. Bio-Ionic Liquids as Adjuvants for Sulfonylurea Herbicides. *Weed Science* **2018**, *66* (3), 404–414. DOI:10.1017/wsc.2017.85.
- (136) Kaczmarek, D. K.; Rzemieniecki, T.; Marcinkowska, K.; Pernak, J. Synthesis, Properties and Adjuvant Activity of Docusate-Based Ionic Liquids in Pesticide Formulations. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, *78*, 440–447. DOI:10.1016/j.jiec.2019.05.023.
- (137) Pernak, J.; Niemczak, M.; Materna, K.; Żelechowski, K.; Marcinkowska, K.; Praczyk, T. Synthesis, Properties and Evaluation of Biological Activity of Herbicidal Ionic Liquids with 4-(4-Chloro-2-Methylphenoxy)Butanoate Anion. *RSC Advances* **2016**, *6* (9), 7330–7338. DOI:10.1039/C5RA23997D.
- (138) Anderson, J. L.; Ding, R.; Ellern, A.; Armstrong, D. W. Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (2), 593–604. DOI:10.1021/ja046521u.
- (139) Fernandes, R. M. F.; Wang, Y.; Tavares, P. B.; Nunes, S. C. C.; Pais, A. A. C. C.; Marques, E. F. Critical Role of the Spacer Length of Gemini Surfactants on the Formation of Ionic Liquid Crystals and Thermotropic Behavior. *The Journal of*

- Physical Chemistry B* **2017**, *121* (46), 10583–10592. DOI:10.1021/acs.jpcc.7b08618.
- (140) Hemp, S. T.; Hudson, A. G.; Allen, M. H.; Pole, S. S.; Moore, R. B.; Long, T. E. Solution Properties and Electrospinning of Phosphonium Gemini Surfactants. *Soft Matter* **2014**, *10*, 3970–3977. DOI:10.1039/C4SM00271G.
- (141) James, E. F. R.; Prasad, A. B. Martindale: The Extra Pharmacopeia, 28th Ed. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1984**, *73* (6), 713–864. DOI:10.1002/jps.2600730653.
- (142) Fu, S. Q.; Guo, J. W.; Zhong, X.; Yang, Z.; Lai, X. F. Synthesis, Physicochemical Property and Antibacterial Activity of Gemini Quaternary Ammonium Salts with a Rigid Spacer. *RSC Advances* **2016**, *6* (20), 16507–16515. DOI:10.1039/C5RA22368G.
- (143) Pernak, J.; Czerniak, K.; Biedziak, A.; Marcinkowska, K.; Praczyk, T.; Erfurt, K.; Chrobok, A. Herbicidal Ionic Liquids Derived from Renewable Sources. *RSC Advances* **2016**, *6* (58), 52781–52789. DOI:10.1039/C6RA06703D.
- (144) Bondada, B. R. Anomalies in Structure, Growth Characteristics, and Nutritional Composition as Induced by 2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid Drift Phytotoxicity in Grapevine Leaves and Clusters. *Journal of the American Society for Horticultural Science* **2011**, *136* (3), 165–176. DOI:10.21273/JASHS.136.3.165.
- (145) Fernández-Aparicio, M.; Bernard, A.; Falchetto, L.; Marget, P.; Chauvel, B.; Steinberg, C.; Morris, C. E.; Gibot-Leclerc, S.; Boari, A.; Vurro, M.; Bohan, D. A.; Sands, D. C.; Reboud, X. Investigation of Amino Acids As Herbicides for Control of Orobanche Minor Parasitism in Red Clover. *Frontiers in Plant Science* **2017**, *8*, 842. DOI:10.3389/fpls.2017.00842.
- (146) Ossowicz, P.; Janus, E.; Szady-Chełmieniecka, A.; Rozwadowski, Z. Influence of Modification of the Amino Acids Ionic Liquids on Their Physico-Chemical Properties: Ionic Liquids versus Ionic Liquids-Supported Schiff Bases. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *224*, 211–218. DOI:10.1016/j.molliq.2016.09.111.
- (147) Niederer, D. A.; Kapron, J. T.; Vederas, J. C. Amination with N-Benzyloxycarbonyl-3-Phenylloxaziridine as a Route to Sensitive Chiral α -Hydrazino Acids: Synthesis of l-Hydrazino Serine. *Tetrahedron Letters* **1993**, *34* (43), 6859–6862. DOI:10.1016/S0040-4039(00)91814-8.
- (148) Liu, Q.-P.; Hou, X.-D.; Li, N.; Zong, M.-H. Ionic Liquids from Renewable Biomaterials: Synthesis, Characterization and Application in the Pretreatment of Biomass. *Green Chemistry* **2012**, *14* (2), 304–307. DOI:10.1039/C2GC16128A.
- (149) Bellmaine, S.; Schnellbaecher, A.; Zimmer, A. Reactivity and Degradation Products of Tryptophan in Solution and Proteins. *Free Radical Biology and Medicine* **2020**, *160*, 696–718. DOI:10.1016/j.freeradbiomed.2020.09.002.

- (150) Ossowicz, P.; Kleboko, J.; Roman, B.; Janus, E.; Rozwadowski, Z. The Relationship between the Structure and Properties of Amino Acid Ionic Liquids. *Molecules* **2019**, *24* (18), 3252. DOI:10.3390/molecules24183252.
- (151) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Solvent Nanostructure, the Solvophobic Effect and Amphiphile Self-Assembly in Ionic Liquids. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 1096–1120. DOI:10.1039/C2CS35339C.
- (152) Kaczmarek, D. K.; Kleiber, T.; Wenping, L.; Niemczak, M.; Chrzanowski, Ł.; Pernak, J. Transformation of Indole-3-Butyric Acid into Ionic Liquids as a Sustainable Strategy Leading to Highly Efficient Plant Growth Stimulators. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8* (3), 1591–1598. DOI:10.1021/acssuschemeng.9b06378.
- (153) Jungnickel, C.; Łuczak, J.; Ranke, J.; Fernández, J. F.; Müller, A.; Thöming, J. Micelle Formation of Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *316* (1–3), 278–284. DOI:10.1016/j.colsurfa.2007.09.020.
- (154) Wang, W.; Liang, Y.; Yang, J.; Tang, G.; Zhou, Z.; Tang, R.; Dong, H.; Li, J.; Cao, Y. Ionic Liquid Forms of Mesotrione with Enhanced Stability and Reduced Leaching Risk. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7* (19), 16620–16628. DOI:10.1021/acssuschemeng.9b03948.
- (155) Klevens, H. B. Structure and Aggregation in Dilute Solution of Surface Active Agents. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1953**, *30*, 74–80. DOI:10.1007/BF02635002.
- (156) Jordan, D.; Tan, E.; Hegh, D. Synthesis, Characterization and Conductivity of Quaternary Nitrogen Surfactants Modified by the Addition of a Hydroxymethyl Substructure on the Head Group. *Journal of Surfactants and Detergents* **2012**, *15* (5), 587–592. DOI:10.1007/s11743-012-1360-1.
- (157) Parvez, M. A.; Muhammad, F.; Ahmad, M. Effect of Auxin Precursor (L-Tryptophan) on the Growth and Yield of Tomato (*Lycopersicon Esculentum*). *Pakistan Journal of Biological Sciences* **2000**, *3* (7), 1154–1155. DOI:10.3923/pjbs.2000.1154.1155.
- (158) Hoyerova, K.; Hosek, P.; Quareshy, M.; Li, J.; Klima, P.; Kubes, M.; Yemm, A. A.; Neve, P.; Tripathi, A.; Bennett, M. J.; Napier, R. M. Auxin Molecular Field Maps Define AUX1 Selectivity: Many Auxin Herbicides Are Not Substrates. *New Phytologist* **2018**, *217* (4), 1625–1639. DOI:10.1111/nph.14950.
- (159) Keller, T.; Elfeber, M.; Gorboulev, V.; Reiländer, H.; Koepsell, H. Purification and Functional Reconstitution of the Rat Organic Cation Transporter OCT1. *Biochemistry* **2005**, *44* (36), 12253–12263. DOI:10.1021/bi050676c.

- (160) Hussein, M. M.; Faham, S. Y.; Alva, A. K. Role of Foliar Application of Nicotinic Acid and Tryptophan on Onion Plants Response to Salinity Stress. *Journal of Agricultural Science* **2014**, *6*, 41–51. DOI:10.5539/jas.v6n8p41.
- (161) Pillitteri, L. J.; Bertling, I.; Khuong, T.; Chao, C. T.; Lovatt, C. J. Foliar-Applied Tryptophan Increases Total Yield and Fruit Size of Navel Orange and Clementine Mandarin. *Acta Horticulturae* **2010**, 729–736. DOI:10.17660/ActaHortic.2010.884.99.
- (162) Nishanthi, S.; Sutharsan, S. Effect of Integrated Use of L-Tryptophan and Chemical Fertilizer on Growth and Yield Performances of Radish (*Rhaphanus Sativus* L.). *AGRIEAST: Journal of Agricultural Sciences* **2018**, *11*, 27–33. DOI:10.4038/agrieast.v11i2.37.
- (163) Ahmad Zahi, Z.; Ateeq ur R, M.; Arshad, M. Improving Crop Yields by the Application of an Auxin Precursor L-Tryptophan. *Pakistan Journal of Biological Sciences* **1999**, *3* (1), 133–135. DOI:10.3923/pjbs.2000.133.135.
- (164) El-Shiaty, O. H.; El-Sharabasy, S. F.; El-Kareim, A. H. A. Effect of Some Amino Acids and Biotin on Callus and Proliferation of Date Palm (*Phoenix Dactylifera* L.) Sewy Cultivar. *The Arab Journal of Biothechnology* **2004**, *7*, 265–272.
- (165) Marathe, R. J.; Phatake, Y. B.; Shaikh, A. C.; Shinde, B. P.; Gajbhiye, M. H. Effect of IAA Produced by *Pseudomonas Aeruginosa* 6a (Bc4) on Seed Germination and Plant Growth of Glycin Max. *Journal of Experimental Biology and Agricultural Sciences* **2017**, *5*, (3), 351–358. DOI:10.18006/2017.5(3).351.358.
- (166) Khan, S.; Yu, H.; Li, Q.; Gao, Y.; Sallam, B. N.; Wang, H.; Liu, P.; Jiang, W. Exogenous Application of Amino Acids Improves the Growth and Yield of Lettuce by Enhancing Photosynthetic Assimilation and Nutrient Availability. *Agronomy* **2019**, *9* (5), 266. DOI:10.3390/agronomy9050266.
- (167) Jeschke, W. D. Effects of Transpiration on Potassium and Sodium Fluxes in Root Cells and the Regulation of Ion Distribution Between Roots and Shoots of Barley Seedlings. *Journal of Plant Physiology* **1984**, *117* (3), 267–285. DOI:10.1016/S0176-1617(84)80009-7.
- (168) Manal, F. M.; Thalooh, A. T.; Essa, R. E. Y.; Mirvat E. Gomarh. The Stimulatory Effects of Tryptophan and Yeast on Yield and Nutrient Status of Wheat Plants (*Triticum Aestivum*) Grown in Newly Reclaimed Soil. *Middle East Journal of Agriculture Research* **2018**, *7* (1), 27–33.

8. STRESZCZENIE

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie efektywnej metodyki syntezy i oczyszczania amoniowych i bis-amoniowych (podwójnych) cieczy jonowych zawierających anion pochodzenia naturalnego o aktywności auksynowej, określenie ich podstawowych właściwości fizykochemicznych oraz aktywności biologicznej.

Część literaturowa pracy opisuje auksyny pochodzenia naturalnego i syntetycznego oraz wykorzystanie ich jako środki ochrony roślin. Opisano także czwartorzędowe sole amoniowe oraz pojedyncze i podwójne cieczy jonowe należące do III generacji soli jonowych, które oprócz zaprojektowanych właściwości fizykochemicznych charakteryzują się wysoką aktywnością biologiczną, która może być wykorzystana w postaci gotowego produktu. Opisano również auksyny naturalne i syntetyczne wykorzystywane w syntezie cieczy jonowych o właściwościach aplikacyjnych.

W części doświadczalnej scharakteryzowano metodykę syntezy cieczy jonowych z kationem acetylocholinylu. W reakcji metatezy wykorzystano chlorek acetylocholinylu oraz halogenki kwasów o aktywności chwastobójczej. W wyniku reakcji metatezy wymieniono aniony halogenkowe na następujące aniony herbicydowe: dichloro-2-metoksybenzoesowy (dikamby), 2,4-dichlorofenoksyoctanowy (2,4-D), 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowy (2,4-DP), (*R*)-2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy (MCP-P), 4-chloro-2-metylofenoksy-octanowy (MCPA), pelargonianowy, jodosulfuronu metylowego (ISM). Ponadto opisano warunki reakcji czwartorzędowania alkilodimetyloaminy za pomocą dibromoalkanów oraz otrzymywania dwóch szeregów homologicznych podwójnych cieczy jonowych. Pierwszy szereg homologiczny zbudowany był z kationu bis-amoniowego oraz anionów *trans*-cynamonianowego i MCPA, drugi z kationu bis-amoniowego i anionów *L*-tryptofanianowego i MCPA. Synteza pierwszego szeregu polegała na przeprowadzeniu reakcji wymiany pomiędzy solami potasowymi kwasu *trans*-cynamonowego i MCPA a dibromkami bis-amoniowymi. Synteza drugiej serii związków przebiegała dwuetapowo: wymieniono aniony bromkowe za pomocą alkalicznej żywicy jonowymiennej, a następnie

przeprowadzono reakcję wymiany za pomocą L-tryptofanu i MCPA. Kolejną grupą związków jaką zsyntezowano były symetryczne i asymetryczne L-tryptofaniany tetraalkiloamoniowe, które uzyskano w wyniku reakcji alkalizacji halogenków tetraalkiloamoniowych za pomocą żywicy jonowymiennej, a następnie reakcji wymiany pomiędzy uzyskanym wodorotlenkiem amoniowym a L-tryptofanem.

Sumarycznie uzyskano 15 dibromków bis-amoniowych różniących się pomiędzy sobą długością mostków łączących dwa czwartorzędowe atomy azotu i długością podstawników alkilowych oraz 57 nowych soli o budowie jonowej. Analiza temperatur topnienia pozwoliła na zaklasyfikowanie 54 soli do grupy cieczy jonowych i 3 do grupy czwartorzędowych soli amoniowych.

Na podstawie analizy spektroskopii w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdzono, że struktury uzyskanych związków są zgodne z budową chemiczną soli wcześniej zaprojektowanych. Analiza widm spektroskopowych umożliwiła zaobserwowanie wpływu budowy chemicznej jonów na przesunięcia chemiczne i integrację. Dodatkowo dla podwójnych cieczy jonowych dzięki współpracy z Przedsiębiorstwem Produkcyjno-Consultingowym ADOB Sp. z o.o. Sp. k. za pomocą chromatografii cieczowej HPLC sprawdzono udział molowy anionów w strukturze otrzymanych cieczy jonowych. Chromatografia HPLC potwierdziła stosunek równomolowy jonów w strukturach uzyskanych produktów.

Dla wszystkich otrzymanych związków przeanalizowano ich stabilność termiczną oraz temperatury przemian fazowych. W celu określenia tych właściwości wyznaczono takie parametry jak: temperaturę rozkładu 5% masy odważonej próbki, temperaturę rozkładu połowy masy próbki, temperaturę topnienia, temperaturę zeszklenia i temperaturę krystalizacji. Na podstawie analizy wyników wnioskuje się, że syntezowane związki z anionami kwasów herbicydowych i kwasu *trans*-cynamonianowego są stabilne do temperatury 177°C, natomiast wprowadzenie anionu L-tryptofanianowego powoduje zmniejszenie stabilności syntezowanych cieczy jonowych do temperatury 129°C. Analizując temperatury przemian fazowych odnotowano, że większość uzyskanych związków wykazuje temperaturę zeszklenia, natomiast pozostałe przejścia fazowe uzależnione są od budowy jonów.

Stabilność chemiczną sprawdzono dla związków zawierających w swojej strukturze anion L-tryptofanianowy oraz ich prekursora – L-tryptofanu. Test polegał na porównaniu widm NMR związków przechowywanych w warunkach dla nich bezpiecznych i związków poddanych warunkom stresowym (podwyższona temperatura, ekspozycja na światło, kontakt z powietrzem). Eksperyment wykazał, że przeprowadzenie L-tryptofanu w postaci jonowej powoduje zmniejszenie jego stabilności chemicznej, jednak odpowiednie przechowywanie zapobiega degradacji cieczy jonowych. W tym celu należy związki przechowywać w eksykatorze próżniowym blokującym promieniowanie UV i dostęp tlenu oraz nad czynnikiem pochłaniającym wilgoć. Związki tryptofanu są wrażliwe na kontakt z powietrzem, które inicjuje reakcję utlenienia.

W pracy przeanalizowano także rozpuszczalność syntezowanych soli w dziesięciu popularnych rozpuszczalnikach organicznych o zróżnicowanej polarności, protonowości i możliwością tworzenia wiązań wodorowych. Zaobserwowano, że uniwersalnym rozpuszczalnikiem dla wszystkich uzyskanych związków jest metanol, chloroform i 2-propanol. Rozpuszczalność w wodzie jest dla niektórych soli ograniczona, z tego względu zbadano ich maksymalną rozpuszczalność w wodzie. W pozostałych rozpuszczalnikach powinowactwo jest zróżnicowane i uzależnione zarówno od budowy chemicznej kationu jak i anionu.

Ze względu na przewidywane właściwości aplikacyjne syntezowanych związków, wykonano badania aktywności powierzchniowej i zwilżalności powierzchni hydrofobowej parafiny imitującej powierzchnię liści. Badania wykazały, że wszystkie związki wykazują właściwości amfifilowe, co korzystnie wpływa na wchłanianie substancji aktywnej przez rośliny. W przypadku podwójnych cieczy jonowych odnotowano, że na parametry powierzchniowe ma wpływ nie tylko łącznik w kationie bis-amoniowym, ale także podstawnik alkilowy.

Dla niskotemperaturowych cieczy jonowych z kationem acetylocholinylowym zbadano gęstość, lepkość oraz współczynnik refrakcji w zakresie temperaturowym 20-90°C. Dla zbadanych parametrów zależność parametrów fizykochemicznego od temperatury miała postać funkcji prostoliniowej, co jest charakterystyczne dla cieczy jonowych i świadczy o wysokiej czystości uzyskanych związków i braku związków lotnych.

W końcowym etapie badań zbadano aktywność auksynową badanych cieczy jonowych i soli amoniowych. W zależności od obecnego w soli anionu/anionów sprawdzono ich aktywność herbicydową lub wspomagającą wzrost roślin uprawnych i wpływ na ich skład chemiczny. Wyniki badań porównano z układem odniesienia. Eksperymenty zrealizowano we współpracy z Instytutem Ochrony Roślin – Państwowym Instytutem Badawczym w Poznaniu oraz z Wydziałem Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Analiza wyników potwierdziła wysoką aktywność chwastobójczą otrzymanych związków przy zastosowaniu mniejszych dawek substancji aktywnej niż w środkach handlowych. W przypadku eksperymentów dotyczących promowania wzrostu i rozwoju roślin zaobserwowano, że roztwory wodne syntezowanych L-tryptofanianów tetraalkiloamoniowych są skuteczniejsze niż powszechnie aplikowane pożywki już w stężeniu – 0,5 ppm substancji aktywnej.

W świetle analizowanych eksperymentów można wnioskować, że połączenie wydajnej syntezy z korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi i biologicznymi uzyskanych związków może stanowić o wysokim potencjale aplikacyjnym soli amoniowych wykorzystywanym w agrochemii.

9. ABSTRACT

The main goal of this dissertation was to develop an effective methodology for the synthesis and purification of ammonium and bis-ammonium (double salt) ionic liquids containing anion of natural origin with auxin activity as well as to determine their basic physicochemical properties and biological activity.

The literature part of the dissertation describes auxins of natural and synthetic origin and their use as plant protection agents. Additionally, quaternary ammonium salts as well as monomeric and dimeric ionic liquids belonging to the third generation of ionic liquids have also been described. Apart from the designed physicochemical properties, they are characterized by a high biological activity that can be used in the form of a finished product. This chapter also describes natural and synthetic auxins used in the synthesis of ionic liquids with application properties.

In the experimental part, the methodology of synthesis of ionic liquids with the acetylcholine cation was characterized. In the metathesis reaction, acetylcholine chloride and acid halides with herbicidal activity, were used. As a result of the metathesis reaction, the halide anions were exchanged for the following herbicidal anions: dichloro-2-methoxybenzoate (dicamba), 2,4-dichlorophenoxyacetate (2,4-D), 2-(2,4-dichlorophenoxy)propionate (2,4-DP), (R)-2-(4-chloro-2-methylphenoxy)propionate (MCP-P), 4-chloro-2-methylphenoxyacetate (MCPA), pelargonate, iodosulfuron-methyl (ISM).

Moreover, the reaction conditions for the quaternization of dibromoalkanes with alkyldimethylamine and the preparation of two homologous series of double salt ionic liquids are described. The first homologous series was composed of the bis-ammonium cation and the *trans*-cinnamate and MCPA anions, and the second - the bis-ammonium cation and the L-tryptophanate and MCPA anions. The first series of syntheses involved an exchange reaction between potassium salts of *trans*-cinnamic acid and MCPA and bis-ammonium dibromides. The synthesis of the second series of compounds was carried out in two stages: bromide anions were exchanged with an alkaline ion exchange resin, and then the exchange reaction was performed with L-tryptophan and MCPA. Another group of compounds were symmetrical and asymmetric tetraalkylammonium

L-tryptophanates, which were obtained as a result of the alkalization of tetraalkylammonium halides with an ion exchange resin, followed by the exchange reaction between the obtained ammonium hydroxide and L-tryptophan.

A total, 15 bis-ammonium dibromides differing in the length of the spacer connecting two quaternary nitrogen atoms and the length of the alkyl substituents, as well as 57 new salts with ionic structure, were obtained. The analysis of the melting points allowed to classify 54 salts to the group of ionic liquids and 3 to the group of quaternary ammonium salts.

On the basis of the analysis of spectra of Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance, it was confirmed that the structures of the obtained compounds are in accordance with the assumptions made during the design stage. The analysis of the results made it possible to observe the influence of the chemical structure of ions on chemical shifts and integration. Additionally, for double salt ionic liquids, thanks to the cooperation with Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB Sp. z o.o. Sp. k. the molar ratio of anions in the structure of the obtained ionic liquids was investigated by high-performance liquid chromatography (HPLC). HPLC chromatography confirmed the equimolar ratio of ions in the structures of the products obtained

For all of the obtained compounds, thermal stability and temperature of phase transformations were analysed. In order to determine these properties, the following parameters were determined: decomposition temperature of 5% sample, decomposition temperature of 50% sample, melting point, glass transition temperature and temperature of crystallization. Based on the analysis of the results, it is concluded that the compounds synthesized with the anions of herbicidal acids and *trans*-cinnamic acid are stable up to 177 °C, while the introduction of the L-tryptophanate anion reduces the stability of the synthesized ionic liquids to 129 °C. While analysing the temperature of phase transitions, it was noted that most of the obtained compounds had a glass transition temperature, while the remaining phase transitions were dependent on the structure of ions.

Chemical stability was tested for compounds containing in their structure the L-tryptophanate anion and their precursor - L-tryptophan. The test consisted in comparing NMR spectra of compounds stored in optimal conditions and compounds

subjected to extreme conditions (increased temperature, exposure to light, contact with air). The experiment showed that the conversion of L-tryptophan to the ionic form reduces its chemical stability but proper storage prevents the degradation of the ionic liquids. For this purpose, the compounds should be stored in a vacuum desiccator, blocking UV radiation and oxygen, and above the drying agent. Compounds of tryptophan are sensitive to contact with air which initiates the oxidation reaction.

The research also analysed the solubility of the synthesized salts in ten popular organic solvents with different polarity, protonity and the possibility of forming hydrogen bonds. It was observed that methanol, chloroform, and 2-propanol were the universal solvents for all obtained compounds. Water solubility is limited for some salts and therefore maximum water solubility was tested. In other solvents, the affinity varies and depends both on the structure of the cation and anion.

Due to the expected application properties of the synthesized salts, tests were carried out on the surface activity and wettability of the hydrophobic paraffin surface imitating the surface of the leaves. The examined compounds showed that all of them exhibit amphiphilic properties, which positively influences the absorption of the active substance by plants. In the case of double salts ionic liquids, it has been noted that the surface parameters are influenced not only by the spacer in the bis-ammonium cation but also by the alkyl substituent.

In the case of room temperature ionic liquids with the acetylcholine cation, density, viscosity, and refractive index were examined in the temperature range from 20 to 90 °C. For the tested parameters, the dependence of the physicochemical parameters on the temperature was in the form of a rectilinear function, which is characteristic for ionic liquids and proves the high purity of the compounds obtained and the absence of volatile compounds.

In the final stage of the research the auxin activity of the tested ionic liquids and ammonium salts was examined. Depending on the anion / anions present in the salt, their herbicidal activity or the activity promoting the growth of crops as well as their influence on their chemical composition were investigated. The test results were compared with the reference substance. The experiments were carried out in cooperation with the Institute of Plant Protection – National Research Institute in

Poznan and the Faculty of Horticulture and Landscape Architecture of the Poznan University of Life Sciences. The analysis of the results confirmed the high herbicidal activity of the salt, using lower doses of the active substance than in the commercial product. In the case of experiments aimed at promoting plant growth and development it was observed that aqueous solutions of the synthesized tetraalkylammonium L-tryptophanates are more effective than the commonly used nutrients at a concentration of 0.5 ppm of the active substance.

In the light of the analysed experiments, it can be concluded that the combination of efficient synthesis with favourable physicochemical and biological properties of the obtained compounds may constitute a high application potential of ammonium salts used in agrochemistry.

10. AKTYWNOŚĆ NAUKOWA

Szczegółowy wykaz aktywności naukowej zestawiono w aneksie (strony A55–A67).

Lp.	Rodzaj aktywności naukowej	Ilość
1.	Publikacje w czasopismach naukowych z wyznaczonym IF z bazy JCR (lista A)	6
2.	Pozostałe publikacje w czasopismach naukowych z bazy JCR (lista B) i rozdziały w recenzowanych monografiach naukowych	26
3.	Polskie patenty	8
4.	Zgłoszenia patentowe w oczekiwaniu na decyzję	8
5.	Komunikaty ustne na konferencjach międzynarodowych	1
6.	Komunikaty ustne na konferencjach krajowych	20
7.	Postery na konferencjach międzynarodowych	14
8.	Postery na konferencjach krajowych	37
9.	Kierowanie projektami badawczymi	1
10.	Uczestnictwo w projektach badawczych (wykonawca/stypendysta)	3

Lp.	Wskaźnik bibliometryczny	Wartość
1.	Sumaryczny współczynnik IF	18,639
2.	Średni współczynnik IF	3,1065
3.	Liczba cytowań	42 (Scopus)



Diaamentowy
Grant



Niniejsza praca doktorska została częściowo zrealizowana
w ramach finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
projektu badawczego Diaamentowy Grant (DI2016 018446)
pt. *Ciecze jonowe pochodzenia naturalnego z anionem tryptofanu*
w latach 2017–2019.