

mgr inż. Daria Szymaniak  
Politechnika Poznańska  
Wydział Technologii Chemicznej

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

### **„Czwartorzędowe sole amoniowe jako auksyny”**

Promotor rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak

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 acetylocholinylowym. W reakcji metatezy wykorzystano chlorek acetylocholinylowy 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-metylofenoksyoctanowy (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 bisamoniowymi. 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 zsyntezowano 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 struktury zaprojektowanych związków. 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 kationu i anionu 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 postać jonową powoduje zmniejszenie jego stabilności chemicznej, jednak odpowiednie przechowywanie zapobiega degradacji cieczy jonowych. Syntezowane związki należy 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.

Ustalono 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 testowanych rozpuszczalnikach rozpuszczalność syntezowanych związków jest zróżnicowana i uzależniona 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 acetylocholinylu zbadano gęstość, lepkość oraz współczynnik refrakcji w zakresie temperaturowym od 20 do 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 herbicydami lud odżywkami dostępnymi w handlu. Aktywność auksynową zbadano 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-tryptofanów tetraalkiloamoniowych są skuteczniejsze niż powszechnie aplikowane pożywki już w stężeniu – 0,5 ppm substancji aktywnej.

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

30.05.22 *Daria Szymaniak*  
data i podpis autora